

**T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIRMIZI PUL BİBERDEKİ (*Capsicum annuum* L.) KAROTENOİD
PİGMENTLERİN SICAKLIK VE NEM ETKİSİYLE DEĞİŞİMİ**

AYBEGÜM AKDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

2007

**KIRMIZI PUL BİBERDEKİ (*Capsicum annuum* L.) KAROTENOİD
PİGMENTLERİN SICAKLIK VE NEM ETKİSİYLE DEĞİŞİMİ**

Aybegüm AKDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 2005.02. 0121.025 Proje numarasıyla, Akdeniz Üniversitesi Bilimsel Araştırma
Projeleri Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir.

2007

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KIRMIZI PUL BİBERDEKİ (*Capsicum annuum* L.) KAROTENOİD
PİGMENTLERİN SICAKLIK VE NEM ETKİSİYLE DEĞİŞİMİ**

AYBEGÜM AKDOĞAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GIDA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez tarihinde aşağıdaki jüri tarafından () not takdir edilerek
Oybirliği/Oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR (Danışman)

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Yrd. Doç. Dr. Ayhan TOPUZ

ÖZ

KIRMIZI PUL BİBERDEKİ (*Capsicum annuum* L.) KAROTENOİD PİGMENTLERİN SICAKLIK ve NEM ETKİSİYLE DEĞİŞİMİ

Aybegüm AKDOĞAN

Danışman: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2007, 155 sayfa

Bu çalışmada üç farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin, ekstrakte olabilen renk bileşenlerinin değişimi incelenmiştir. Bu amaçla kırmızı pul biber örnekleri 30°C, 50°C ve 70°C’de ve üç farklı su aktivitesinde (0.5, 0.6 ve 0.7) farklı sürelerde depolanmıştır. Depolama süresince belirli aralıklarda alınan kırmızı pul biber örneklerinde ekstrakte olabilen kırmızı ve sarı karotenoid miktarları ve bunların toplamından elde edilen toplam karotenoid miktarları belirlenmiştir. Aynı zaman aralıklarında örneklerin görünür renk değerleri de (L, a, b) ölçülerek iki ayrı yöntem arasındaki korelasyon belirlenmiştir. Ayrıca toplam karotenoid miktarının ve görünür renk değerlerinin depolama süresi, su aktivitesi ve sıcaklık etkisiyle değişiminin kinetiği incelenmiştir.

Araştırmada kullanılan kırmızı pul biber örneğinin nem, yağ, ham protein, selüloz, toplam kül, asitte çözünmeyen kül ve tuz içerikleri sırasıyla %13.56, %14.72, %4.12, %15.12, %14.36, %0.04 ve %9.89 olarak belirlenmiştir.

Araştırma sonuçlarına göre kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen başlangıç toplam karotenoid miktarı 2716.1-2724.1 mg/kg arasında değişmiştir. Depolama süresince sıcaklık artışına ve su aktivitesindeki azalmaya bağlı olarak toplam karotenoid miktarının önemli ölçüde azaldığı gözlenmiştir. Eşit depolama süreleri karşılaştırıldığında, 70°C’de depolanan örneklerin %25.73 azalma ile en yüksek oranda karotenoid kaybına uğradığı saptanmıştır. Ayrıca 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin ekstrakte olabilen toplam karotenoid içeriğinin 0.6 ve 0.7 su aktivitesinde depolanan örneklerden önemli ölçüde düşük olduğu belirlenmiştir. Kırmızı pul biber örneklerinin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarı depolama süresine

bağlı olarak da önemli ölçüde azalmıştır. Depolama başlangıcında 2720.4 mg/kg olan karotenoid miktarı, depolama sonunda 2171.5 mg/kg'a kadar düşmüştür.

Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen başlangıç toplam kırmızı karotenoid fraksiyonu 1819.0-1837.6 mg/kg arasında değişmiştir. 30°C'de depolanan örneklerin ekstrakte olabilen toplam kırmızı karotenoid miktarının 1024 saat sonra ortalama %15.94 oranında azalarak yaklaşık 1532 mg/kg düzeyine düştüğü, 50°C'de depolanan örneklerin 832 saat sonra %34.21 oranında azalarak 1200 mg/kg'a ve 70°C'de depolanan örneklerin ise 512 saat sonra %35.75 oranında azalarak 1176 mg/kg'a düştüğü gözlenmiştir. Su aktivitesindeki azalmaya bağlı olarak da kırmızı karotenoid miktarı önemli ölçüde azalmış ve 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin ortalama en düşük ekstrakte olabilen kırmızı karotenoid miktarına sahip olduğu görülmüştür. Kırmızı pul biber örneklerinin ekstrakte olabilen toplam kırmızı karotenoid miktarı, depolama süresince de azalmış ve başlangıçta 1829.8 mg/kg olarak belirlenen miktar depolama sonunda 1368.5 mg/kg düzeyine kadar düşmüştür.

Kırmızı pul biber örneklerinde ekstrakte olabilen sarı karotenoid fraksiyonu ise depolama başlangıcında 883.4-902.1 mg/kg olarak saptanmıştır. 30°C ve 70°C'de depolanan örneklerin ortalama ekstrakte olabilen sarı pigment miktarı sırasıyla, 928.0 mg/kg ve 921.5 mg/kg olup, başlangıç değerlerinden yüksek bulunmuştur. Buna karşılık, 50°C'de depolanan örneklerin ekstrakte olabilir sarı karotenoid miktarı ortalaması 854.6 mg/kg olmuş ve diğer sıcaklıklarda depolanan örneklerden farklı olarak başlangıç miktarına göre azalış göstermiştir. Yüksek sıcaklıklarda (50°C ve 70°C'de) su aktivitesi azaldıkça ekstrakte olabilen toplam sarı karotenoid degradasyonu artmıştır. 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin toplam ekstrakte olabilen sarı karotenoid miktarı diğer örneklerden önemli derecede düşük bulunmuştur.

Depolama sıcaklığına bağlı olarak kırmızı pul biberin Hunter Lab görünür renk değerlerinde de önemli farklılıklar gözlenmiştir. Depolama sıcaklığı ve su aktivitesi arttıkça örneklerin L, a ve b değerleri azalmıştır. 30°C'de ve 0.5 su aktivitesinde depolanan örneklerin en yüksek L, a, b değerlerine sahip olduğu gözlenmiştir. Kırmızı pul biberlerin görünür renk değerleri depolama süresine bağlı olarak da önemli düzeyde azalmıştır. Ekstrakte olabilen karotenoidlerle görünür renk değerleri arasındaki korelasyonlar nispeten (≤ 0.775) düşük bulunmuştur. Dolayısıyla görünür renk değerleri dikkate alındığında, pul biberde özellikle

yüksek sıcaklık ve su aktivitesinde gözlenen renk kararmasının başlıca nedeninin karotenoidlerin parçalanması olmadığı anlaşılmıştır.

Depolama süresince toplam karotenoid miktarının ve görünür renk değerlerinin başlangıçta hızlı, devam eden depolama sürelerinde ise giderek yavaşlayan hızda azaldığı görülmüştür. Kırmızı biberin toplam karotenoid miktarı ile görünür renk değerlerinin zamana bağlı değişimine ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Deneysel verilerin 1. dereceden tepkime kinetiğine uyumlu olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre farklı su aktivitesine sahip tüm örneklerde depolama sıcaklığı arttıkça tepkime hız sabitinin de üssel olarak attığı görülmüştür. Farklı su aktivitelerine sahip kırmızı pul biber örneklerinde toplam karotenoid degradasyonuna ait aktivasyon enerjilerinin su aktivitesi arttıkça azaldığı saptanmıştır. Bu nedenle, düşük su aktivitesine sahip örneklerin toplam karotenoid içeriğinin sıcaklık değişiminden daha çok etkilendiği tespit edilmiştir. Ekstrakte olabilen toplam karotenoid pigment degradasyonunun aktivasyon enerjisinin, görünür renge ait parametrelerin aktivasyon enerjilerinden daha düşük olduğu belirlenmiş, dolayısıyla görünür renge ait değerlerin sıcaklık değişimine karşı daha hassas olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Toplam karotenoid degradasyonunda su aktivitesi arttıkça Q_{10} değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklarda ve farklı su aktivitelerinde depolanan kırmızı pul biberin toplam karotenoid değişimine ait Z değerlerinin 19.19 ile 39.17 arasında değiştiği saptanmıştır. Toplam karotenoid ve görünür renk parametrelerinde sıcaklık arttıkça $t_{1/2}$ değerlerinin belirgin bir şekilde azalış gösterdiği tespit edilmiştir.

Araştırma sonuçları, kırmızı pul biberin karakteristik rengini veren karotenoidlerin depolama koşullarından önemli derecede etkilendiğini, dolayısıyla ürünün daha kaliteli bir şekilde muhafaza edilebilmesi için kontrollü şartlarda depolamanın gerekliliğini göstermiştir.

ANAHTAR KELİMELE: Kırmızı pul biber, karotenoidler, depolama, sıcaklık, su aktivitesi, kinetik

JÜRİ: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR (Danışman)

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Yrd. Doç. Dr. Ayhan TOPUZ

ABSTRACT

CHANGES IN CAROTENOID PIGMENTS IN PAPRIKA (*Capsicum annuum* L.) INFLUENCED BY TEMPERATURE AND MOISTURE CONTENT

Aybegüm AKDOĞAN

Adviser: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR

M.Sc. Thesis in Food Engineering

June 2007, 155 pages

In this study, the change of the extractable color compounds of the paprika, stored at three different temperatures and water activities was investigated. Therefore, paprika samples were stored at 30°C, 50°C and 70°C and three different water activities (0.5, 0.6 ve 0.7). Throughout the storage period, the amounts of extractable red and yellow carotenoid fractions and overall carotenoid content calculated by adding these two fractions were determined in certain time intervals. The visual colour values (L, a, b) of the paprika samples was also measured in the same time intervals and the correlation in two different color measurement methods was determined. In addition, the kinetics of the change in the amount of total carotenoid and visual colour values were investigated.

The moisture, fat, crude protein, crude fibre, total ash, acid insoluble ash and salt contents of the paprika sample were determined as 13.56%, 14.72%, 4.12%, 15.12%, 14.36%, 0.04% and 9.89%, respectively.

According to the results of the research, total extractable carotenoid content of the paprika was initially between 2716.1-2724.1 mg/kg. During storage, a considerable decrease was observed in the total carotenoid content with the increase in temperature and the decrease in water activity. When comparing the equal storage periods, the samples stored at 70°C had the highest rate of carotenoid lost with the value of 25.73% decrease. In addition, the samples stored at water activity of 0.5 was found to have significantly lower total extractable carotenoid content than the samples stored at water activities of 0.6 and 0.7. The total

extractable carotenoid contents of the paprika samples also considerably decreased with the increase in storage period. Indeed, the initial carotenoid content of 2720.4 mg/kg lowered to 2171.6 mg/kg at the end of the storage.

The initial total red carotenoid fraction of the paprika ranged between 1819.0-1837.6 mg/kg. It was observed that, the total carotenoid contents of the samples stored for 1024 h at 30°C, 832 h at 50°C and 512 h 70°C decreased to 1532, 1200 and 1176 mg/kg, equivalent to 15.94, 34.21 and 35.75 % decrease respectively for each storage condition. There was a decrease in the amount of red carotenoid with the decrease of the water activity and the samples stored at a water activity of 0.5 had the lowest content of the total extractable red carotenoid. In addition, depending upon the storage period, the amount of the total extractable red carotenoid decreased and the initial determined value of 1829.767 mg/kg lowered to a level of 1368.475 mg/kg.

The initial amount of the total yellow carotenoid fraction of the paprika was determined as between 883.4-902.1 mg/kg. The extractable yellow pigment contents of the samples stored at 30 and 70°C respectively were 928.008 and 921.467 mg/kg which were found to be higher than their initial levels. On the other hand, the average extractable yellow pigment content of the samples stored at 50°C was 854.617 mg/kg which was found to be lower than its initial level unlike the samples stored at the other temperatures. Degradation of the total extractable yellow carotenoid increased by decreasing of the water activity at high temperatures (50 and 70°C). The total extractable yellow carotenoid content of the samples having 0.5 water activity was significantly lower than the other samples.

Significant differences were observed in the Hunter Lab apparent color values of the paprika depending upon the storage temperature. L, a, and b values of the samples decreased with the increase in both storage temperature and water activity. It was observed that, the samples stored at 30°C and a 0.5 water activity had the highest L, a and b values. The visual color values of the paprika decreased to an extend depending on the storage period. The correlations between the extractable carotenoid and the visual color values were found to be relatively low. Therefore, it was understood that degradation of the carotenoid is not the only

reason for browning of paprika of the color of the paprika observed especially at high temperatures and water activities.

Throughout the storage period, the content of the total carotenoid and visual color values decreased rapidly at the beginning. These values continued to decrease gradually with slow rate in further storage periods. Kinetic parameters of the change of total carotenoid and visual color values of the paprika were calculated as a function of time. It was observed that these experimental data partially fitted to first order reaction kinetics. According to the results, the reaction rate constant of the samples at different water activities increased exponentially with the storage temperature. Activation energies (E_a) for degradation of the total carotenoid in paprika samples decreased with the increase of water activity. Hence, it was determined that the total carotenoid content of the samples with low water activity was much more affected by temperature variations. Activation energy for degradation of the total extractable carotenoid was found to be lower than the activation energies of the visual colour parameters and it has been consequently realized that the visual colour values were much more sensitive to change in temperatures. Temperature quotient (Q_{10}) values for the total carotenoid degradation decreased by increasing of water activity. Z values for the total carotenoid change of the paprika stored at different temperatures and water activities was ranged between 19.19 and 39.17. It was additionally determined that $t_{1/2}$ values for both total carotenoid and visual colour parameters markedly decreased with the increase in temperature.

The results showed that carotenoid which give typical color of the paprika are significantly affected by storage conditions. Thus, controlled conditions should be settled in order to keep the better quality storage of the product.

KEYWORDS: Paprika, carotenoid, storage, temperature, water activity, kinetics

COMMITTEE: Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR (Adviser)

Prof. Dr. Erol AYRANCI

Asst. Prof. Dr. Ayhan TOPUZ

ÖNSÖZ

Taze ve kurutulmuş olarak geniş bir kullanım alanına sahip olan biber, gerek dünyada ve gerekse Türkiye’de büyük ölçüde üretilmektedir. Kırmızı biberden üretilen kırmızı pul ve toz biber, çok eski zamanlardan beri renk ve lezzet (acılık) verme özelliği nedeniyle yaygın olarak tüketilen, ticarete önemli yeri olan baharatlardan biridir. Ülkemizde, Maraş biberi olarak tanınan kırmızı pul biber bu amaçla en yaygın kullanılan baharattır.

Kırmızı pul biberin en önemli kalite kriteri olan renk, kırmızı biberde bulunan ve ona özgü karakteristik koyu kırmızı rengini veren karotenoid bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Kırmızı pul biber içerdiği bu renk ve acılık bileşenleri ile ilave edildikleri gıdaya renk ve lezzet vererek, gıdanın tercih edilebilirliğini artırır ve onları daha çekici hale getirirler. Doğal ortamlarında oldukça stabil olan bu renk bileşenleri dokunun hasar görmesiyle, çoklu konjuge çift bağ yapıları ile oksidasyona ve izomerizasyona duyarlı hale gelirler ve bu reaksiyonlar sonucu zamanla renk kaybına uğrarlar. Bu çalışmada, kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam, kırmızı ve sarı karotenoid pigmentleri ve görünür renk özellikleri (L, a, b, ΔE) üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin etkisi belirlenmiştir. Renge ait bu özellikler arasındaki korelasyon saptanıp, kırmızı biberin toplam karotenoid miktarı ve görünür renk değerlerinin depolama süresince sıcaklık ve su aktivitesiyle değişim kinetiği modellenmiştir. Bu çalışmada elde edilen bulguların gıda bilimi ve endüstrisi çalışanlarına ve konu ile ilgilenenlere faydalı olmasını dilerim.

Bu araştırmanın gerçekleştirilmesinde beni yönlendiren, her türlü imkanı sağlayan, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım, Prof. Dr. Feramuz ÖZDEMİR’e, beni bu çalışmaya teşvik eden ve gerek analiz aşamasında gerekse analizlerin değerlendirilmesi aşamasında engin bilgilerinden yararlandığım Yrd. Doç. Dr. Ayhan TOPUZ’a, yine tezin her aşamasında tecrübelerinden yararlandığım, hiçbir konuda yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Hilal ŞAHİN’e, çalışma süresince desteklerini daima hissettiğim ve her türlü yardıma koşan Arş. Gör. Fundagül EREM, Cüneyt DİNÇER ve Mehmet TORUN’a, mesefelerce uzaktan moral desteğini esirgemeyen sevgili arkadaşlarımla Duygu YILDIRIM ve Zeki ACAR’a, sevgi ve şevkatleri ile her an yanımda hissettiğim ve bu tezin yazım aşamasında moral kaynağım olan aileme, özellikle yardımlarından ötürü ablam Gökçen AKDOĞAN’a, teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZ.....	i
ABSTRACT.....	iv
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xii
1.GİRİŞ.....	1
2.KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI.....	4
2.1. Karotenoidler	10
2.1.1. Karotenoidlerin kimyasal yapısı.....	12
2.1.2. Karotenoidlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	18
2.1.2.1. Çözünürlük.....	18
2.1.2.2. Işık absorpsiyonu.....	18
2.1.2.3. Karotenoidlerin renk oluşumu üzerine etkileri.....	28
2.1.2.4. Karotenoidlerin provitamin A özelliği.....	29
2.1.2.5. Karotenoidlerin antioksidant özellikleri.....	30
2.1.2.6. Karotenoidlerin stabilizasyonu.....	33
2.1.4. Kırmızıbiber karotenoidleri ve bu karotenoidlerin değişimi.....	40
2.1.5. Gıdalardaki renk maddelerinin değişim kinetiği.....	53
3. MATERYAL ve METOT.....	58
3.1. Materyal.....	58
3.2. Metot.....	58
3.2.1. Kimyasal kompozisyon analizleri.....	58
3.2.1.1. Toplam kuru madde tayini.....	58
3.2.1.2. Yağ miktarının belirlenmesi.....	58
3.2.1.3. Kül miktarının belirlenmesi.....	59
3.2.1.4. Asitte çözünmeyen kül miktarının belirlenmesi.....	59
3.2.1.5. Tuz miktarının belirlenmesi.....	59
3.2.1.6. Ham protein tayini.....	60
3.2.1.7. Ham lif tayini.....	61
3.2.1.8. Mineral kompozisyonunun belirlenmesi.....	61
3.2.2. Kırmızı pul biberin su aktivitesinin ayarlanması.....	62
3.2.3. Kırmızı pul biberlerin depolanması.....	62
3.2.4. Kırmızı pul biberlerden örnek alma.....	63
3.2.5. Ekstrakte olabilen renk indeksinin belirlenmesi.....	63
3.2.6. Hunter Lab ile renk ölçümü.....	64
3.2.7. Kırmızı biberin renk değişim kinetiğinin modellenmesi.....	65
3.3. İstatistik.....	67
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	68
4.1. Kırmızı Pul Biberin Bazı Kimyasal Özelliklerine Ait Analiz Sonuçları.....	68
4.2. Kırmızı Pul Biberin Toplam Karotenoid Miktarı Üzerine Sıcaklık, Su Aktivitesi ve Depolama Süresinin Etkisi.....	70
4.3. Kırmızı Pul Biberin Kırmızı Karotenoid Bileşikleri Üzerine Sıcaklık, Su Aktivitesi ve Depolama Süresinin Etkisi.....	78
4.4. Kırmızı Pul Biberin Sarı Karotenoid Bileşikleri Üzerine Sıcaklık, Su	86

Aktivitesi ve Depolama Süresinin Etkisi.....	
4.5. Kırmızı Pul Biberin Görünür Renk Değerlerinin Sıcaklık, Su Aktivitesi ve Depolama Süresiyle Değişimi.....	94
4.5.1. Kırmızı pul biberin L değeri üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin etkisi.....	94
4.5.2. Kırmızı pul biberin a değeri üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin etkisi.....	100
4.5.3. Kırmızı pul biberin b değeri üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin etkisi.....	108
4.5.4. Kırmızı pul biberin toplam renk değişimi (ΔE değeri) üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve sürenin etkisi.....	114
4.6. Ekstrakte Olabilen Karotenoid Pigmentlerle Görünür Renk Bileşenlerinin Korelasyonu.....	121
4.7. Toplam Karotenoid Miktarı ile Görünür Renk Değerlerinin Değişim Kinetiği..	125
5. SONUÇ.....	134
6. KAYNAKLAR.....	138
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

cm	Santimetre
dk	Dakika
g	Gram
ha	Hektar
kg	Kilogram
kGy	Kilogray
mg	Miligram
ml	Mililitre
M	Molarite
a _w	Su aktivitesi
E _a	Aktivasyon enerjisi
k	Reaksiyon hız sabiti
t _{1/2}	Yarı ömür
L	Aydınlık/Parlaklık
a	Kırmızılık Değeri
b	SarılıkDeğeri
ΔE	Toplam renk değişimi
Q ₁₀	Reaksiyonda sıcaklığın 10°C artması halinde reaksiyon hızının kaç kat arttığını gösteren sıcaklık bağımlılık parametresi

Kısaltmalar

ASTA	American Baharat Ticaret Birliği
F	F Değeri
K.O	Kareler Ortalaması
S.D	Serbestlik Derecesi
SE	Standart Hata
X	Ortalama Değer

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Biberin belli başlı kısımları.....	5
Şekil 2.2	<i>Capsicum annuum</i> L. türüne ait toz ve pul biber.....	8
Şekil 2.3.	Güneşte kurutularak üretilen kırmızı pul biberin işlem akış şeması.....	9
Şekil 2.4.	İzopren ünitesi.....	12
Şekil 2.5.	Karotenoid biyosentez aşamaları ve karotenoid transformasyonları	13
Şekil 2.6.	Gıdalarda yaygın olarak bulunan bazı karotenlerin yapısı ve özellikleri.....	16
Şekil 2.7.	Gıdalarda yaygın olarak bulunan bazı ksantofillerin yapısı ve özellikleri.....	17
Şekil 2.8.	Likopen, γ -karoten , β -karoten ve α -karotenin petrol eterinde görünür absorpsiyon spektrumu.....	22
Şekil 2.9.	ζ -karoten, fitofluen ve fitoenin fotodiod array spektrumu.....	23
Şekil 2.10.	All-trans likopen, 15-cis-likopen ve 13-cis-likopenin fotodiod array spektrumu.....	25
Şekil 2.11.	Spektral yapının anlaşılması için %III/II'nin hesaplanması.....	26
Şekil 2.12.	Karotenoid degradasyonunun muhtemel oluşumu.....	34
Şekil 2.13.	All- <i>Trans</i> - β -karotenin degradasyonu.....	35
Şekil 2.14.	Kapsantin ve kapsorubinin yapısal formülleri.....	40
Şekil 2.15.	<i>Capsicum annuum</i> meyvelerinde karotenoid biyosentezi.....	42
Şekil 4.1.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin toplam karotenoid miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	72
Şekil 4. 2.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarının sıcaklık etkisiyle değişimi.....	77
Şekil 4.3.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarının su aktivitesiyle değişimi.....	77
Şekil 4.4.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	80
Şekil 4.5.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının sıcaklık etkisiyle değişimi.....	85
Şekil 4.6.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının su aktivitesiyle değişimi.....	85
Şekil 4.7.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin toplam sarı karotenoid bileşik miktarının depolama süresince değişimi.....	88
Şekil 4.8.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam sarı karotenoid bileşik miktarının sıcaklık etkisiyle değişimi.....	91
Şekil 4.9.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam sarı karotenoid bileşik miktarının su aktivitesiyle değişimi.....	93
Şekil 4.10.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin L değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	96
Şekil 4.11.	Kırmızı pul biberin L değerinin sıcaklık etkisiyle	

	değişimi.....	99
Şekil 4.12.	Kırmızı pul biberin L değerinin su aktivitesiyle değişimi.....	99
Şekil 4.13.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin a değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	103
Şekil 4.14.	Kırmızı pul biberin a değerinin sıcaklık etkisiyle değişimi.....	105
Şekil 4.15.	Kırmızı pul biberin a değerinin su aktivitesiyle değişimi.....	107
Şekil 4.16.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin b değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	110
Şekil 4.17.	Kırmızı pul biberin b değerinin sıcaklık etkisiyle değişimi.....	113
Şekil 4.18.	Kırmızı pul biberin b değerinin su aktivesi etkisiyle değişimi.....	113
Şekil 4.19.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin ΔE değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	117
Şekil 4.20.	Kırmızı pul biberin ΔE değerinin sıcaklık etkisiyle değişimi.....	120
Şekil 4.21.	Kırmızı pul biberin ΔE değerinin su aktivitesiyle değişimi.....	121
Şekil 4.22.	Toplam karotenoid (TK), L, a, b, $L \times a \times b$ ve ΔE değerlerinin aktivasyon enerjileri.....	129

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1.	Dünya biber üretimi ve önemli üretici ülkeler	6
Çizelge 2.2.	Ülkemizde üretilen biberin üretim alanı, üretim miktarı ve verimi.....	7
Çizelge 2.3.	Türkiyenin biber ihracatı ve ihracat değeri.....	7
Çizelge 2.4.	Karotenoidlerin sınıflandırılması.....	14
Çizelge 2.5.	Gıdalarda yaygın olarak bulunan karotenoidlerinin morötesi ve görülebilir absorpsiyon dataları.....	19
Çizelge 2.6.	Gıdalarda yaygın olarak bulunan karotenoidlerin absorpsiyon katsayısı ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$).....	27
Çizelge 2.7.	Taze kırmızı biberin karotenoid kompozisyonu ve bu kompozisyonun fırında ve güneşte kurutma esnasında değişimi...	44
Çizelge 3.1.	Depolama süresince örnek alma aralıkları.....	66
Çizelge 4.1.	Kırmızı pul biberin bazı kimyasal özellikleri.....	68
Çizelge 4.2.	Kırmızı pul biberin mineral madde kompozisyonu.....	70
Çizelge 4.3.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin toplam karotenoid miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	71
Çizelge 4.4.	Kırmızı pul biberin toplam karotenoid miktarlarına ait varyans analiz sonuçları.....	74
Çizelge 4.5.	Kırmızı pul biberin toplam karotenoid miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	75
Çizelge 4.6.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	76
Çizelge 4.7.	Kırmızı pul biberin toplam kırmızı karotenoid bileşiklerine ait varyans analiz sonuçları.....	82
Çizelge 4.8.	Kırmızı pul biberin toplam kırmızı karotenoid bileşikleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları...	84
Çizelge 4.9.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin toplam sarı karotenoid miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi.....	87
Çizelge 4.10.	Kırmızı pul biberin toplam sarı karotenoid bileşiklerine ait varyans analiz sonuçları.....	90
Çizelge 4.11.	Kırmızı pul biberin sarı karotenoidlerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	92
Çizelge 4.12.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin L değerinin depolama süresince değişimi.....	95
Çizelge 4.13.	Kırmızı pul biberin L değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	97
Çizelge 4.14.	Kırmızı pul biberin L değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	98
Çizelge 4.15.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin a değerinin depolama süresince değişimi.....	102
Çizelge 4.16.	Kırmızı pul biberin a değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	104
Çizelge 4.17.	Kırmızı pul biberin a değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu	

	Karşılaştırma Testi sonuçları.....	106
Çizelge 4.18.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin b değerinin depolama süresince değişimi.....	109
Çizelge 4.19.	Kırmızı pul biberin b değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	111
Çizelge 4.20.	Kırmızı pul biberin b değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	112
Çizelge 4.21.	Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin ΔE değerinin depolama süresince değişimi	116
Çizelge 4.22.	Kırmızı pul biberin ΔE değerlerine ait varyans analiz sonuçları.....	118
Çizelge 4.23.	Kırmızı pul biberin ΔE ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları.....	119
Çizelge 4.24.	Üç farklı sıcaklıkta ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid pigment miktarının korelasyonu.....	123
Çizelge 4.25.	Üç farklı sıcaklıkta depolanan 0.5 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarının korelasyonu.....	123
Çizelge 4.26.	Üç farklı sıcaklıkta depolanan 0.6 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarının korelasyonu.....	124
Çizelge 4.27.	Üç farklı sıcaklıkta depolanan 0.7 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarının korelasyonu.....	124
Çizelge 4.28.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait kinetik parametreler.....	127
Çizelge 4.29.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait Q_{10} değerleri.....	130
Çizelge 4.30.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait Z değerleri.....	132
Çizelge 4.31.	Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait $t_{1/2}$ değerleri.....	133

1. GİRİŞ

Gıda olarak tüketilen ve/veya baharat olarak kullanılan biber, *Dicotyledonae* sınıfının, *Tubiflorae* takımının, *Solanaceae* familyasına dahil, botanik adı *Capsicum annuum L.* olan, subtropik ve tropik ülkelerde açıkta ve örtü altında yetiştiriciliği yapılan tek veya iki yıllık olan bir kültür bitkisinin meyvesidir (Doğar 1999, Erdoğan 2000, Duman 2001, Conforti vd 2007). Biber, taze olarak yaygın bir şekilde tüketildiği gibi, salça, sos, turşu, oleorezin, konserve ve baharat olarak önemli miktarlarda tüketilmektedir (Duman vd 2002, Doymaz ve Pala 2002). Kırmızı biber daha çok kurutulmuş, toz ve pul biber halinde kullanılmaktadır. Bu ürünler, ilave edildikleri gıdalara özel bir lezzet ve renk katarlar.

Dünya genelinde baharatlar içerisinde en çok üretilen kırmızı biber, ülkemiz tarımı ve ekonomisi açısından da önemli bir yere sahiptir. Kırmızı biber iç pazar için gerekli olduğu kadar, ihracat açısından da ekonomik öneme sahiptir. Nitekim, Türkiye biber üretiminde Çin ve Meksika'dan sonra 1.7 milyon ton ile dünya ülkeleri arasında 3. sırada yer almaktadır (Anonymous 2007). Ülkemizde, 2005 verilerine göre 40.000 ton pul ve toz kırmızı biber üretilmiştir.

Gıdanın rengi tüketiciyi etkileyen en önemli faktörlerden birisidir (Giusti ve Wrolstad 2003, Baker ve Günther 2004) ve ürünün üretildiği hammaddenin nitelikleri, uygulanan üretim teknolojisi, depolanma koşul ve süresi gibi değişik açılardan gıdanın kalitesi hakkında ipuçları verebilmektedir (Bloukas vd 1999, Helal vd 2000, Kırca 2004). Gıda ürünlerinin içerdiği pigmentler o gıda ile ilgili karakteristik kalite kriterlerinden biri olduğu için, tüketici bir gıda maddesini satın alırken o gıda maddesinin kendine özgü rengini görmek ister (Atlı 1998). Gıda maddelerini çekici hale getirmek için renk maddeleri yüzyıllardır pek çok gıdaya ilave edilir (Özcan ve Akgül 1995, Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Baker ve Günther 2004, Çakmakçı ve Çelik 2004). Tüketicilerin artan sağlık bilinci, yaşam tarzı, alım gücüne bağlı olarak doğal renk maddelerinin, dolayısıyla pigmentlerden birisi olan karotenoidlerin gıdalarda kullanımı giderek daha çok tercih edilmektedir (Uylaşer 2000, Uquiche vd 2004).

Gıdalarda doğal renklendirici olarak kullanılan kırmızı biber, kırmızı biber ekstraktı ve kırmızı toz/pul biber zengin bir karotenoid kaynağıdır ve kırmızı biberin en önemli kalite kriteri renktir. Kırmızı biberin kendine özgü kırmızı rengi meyvenin olgunlaşması süresince sentezlenen karotenoid bileşiklerden kaynaklanmaktadır. Karotenoidlerin rengi yapılarındaki konjuge çift bağların varlığından kaynaklanmaktadır ve (Liu vd 2000, Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Stahl ve Sies 2005) molekülde bulunan konjuge çift bağ sayısının artması rengin daha kırmızı olmasını sağlamaktadır. Kırmızı biber provitamin A özelliğine sahip karotenoidleri de (β -karoten ve β -kriptoksantin) içerdiğinden beslenme açısından da son derece önemlidir (Perez-Galvez vd 2005).

Son yıllarda yapılmış olan bazı araştırmalar, kırmızı biberin ayrıca, güçlü bir antioksidan aktiviteye sahip olduğunu ve bu yönüyle sağlık açısından önemli bir gıda maddesi olduğunu ortaya koymuştur. Kırmızı biberin bu özelliği ile pek çok hastalığı önleyici rolü olduğu bildirilmiştir (Maoka vd 2001a, b, Seppanen ve Csallany 2002).

Kırmızı biberde bulunan karotenoidler genellikle yağda çözünen bileşiklerdir. Karotenoidler doğal olarak yağ asitleriyle esterleşmiş halde bulunurlar ve bu yapıları nedeniyle daha stabil olup (Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1994a, Minguez-Mosquera ve Perez-Galvez 1998, Jaren-Galan ve Minguez-Mosquera 1999a, Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera 2005, Collera-Zuniga vd 2005), oksidasyona ve izomerizasyona karşı dirençlidir. Ancak, karotenoidler, doğal ortamları zarar gördüğünde ya da doğal ortam dışında bulunmaları halinde izomerizasyon ve oksidasyona karşı daha hassas hale gelirler (Von Elbe ve Schwartz 1996, Rodrigues vd 1998, Rodriguez-Amaya 1999, 2001, Cemeroğlu vd 2001). Oksidatif degradasyon karotenoid kaybının en önemli nedenidir. Oksidatif degradasyonun oluşabilmesi için oksijen ve aktivasyon enerjisine ihtiyaç vardır. Bu enerji ısı veya ışık şeklinde olup, oksidasyon reaksiyonlarını ayrıca pH, su aktivitesi, metal iyonları, katalaz, peroksidaz ve lipoksigenaz gibi bazı enzimlerinde de etkilediği bildirilmektedir (Von Elbe ve Schwartz 1996, Rodriguez-Amaya 1999, Cemeroğlu vd 2001, Yemiş 2001, Ergüneş ve Tarhan 2006, Koca vd 2007). Araştırma konusu olan kırmızı biber (Maraş biberi) toz ve pul bibere işleme sırasında, özellikle kurutma ve öğütme

gibi aşamalarda ve daha sonraki depolama süresince meydana gelen oksidasyon nedeniyle karakteristik koyu kırmızı rengini kaybetmekte, renk açılmakta ve sonuç olarak kalite kaybına uğramaktadır (Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1994b, Osuna-García vd 1997, Uylaşer 2000, Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera 2001).

Ticari kalitesi daha çok rengiyle belirlenen kırmızı biberin içerdiği karotenoidlerin oksidasyonu sadece kırmızı biberin renk verme gücünün azalmasına değil, aynı zamanda provitamin-A ve antioksidan aktivitesinin azalmasına da neden olduğundan ciddi bir problemdir (Von Elbe ve Schwarts 1996). Bu nedenle kırmızı biberin karotenoid bileşiklerini korumak, uygun işleme teknolojisi ve depolama koşullarını belirlemek son derece önemlidir.

Bu araştırmada üç farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örnekleri üç farklı sıcaklıkta depolanarak içerdiği toplam karotenoid miktarı ve görünür renk değerleri analiz edilmiş, renge ait bu özelliklerin depolama süresince değişimi incelenmiştir. Bu özellikler arasındaki korelasyonlar hesaplanarak görünür renk ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarı arasındaki ilişki belirlenmiştir. Ayrıca kırmızı pul biberin kendine özgü koyu kırmızı rengini veren toplam karotenoid bileşikleri ile görünür renk değerlerinin depolama süresine bağlı değişim kinetiği incelenmiş ve karotenoidlerin degradasyonu üzerine sıcaklık ve su aktivitesinin etkisi araştırılmıştır.

2. KURAMSAL BİLGİLER ve KAYNAK TARAMALARI

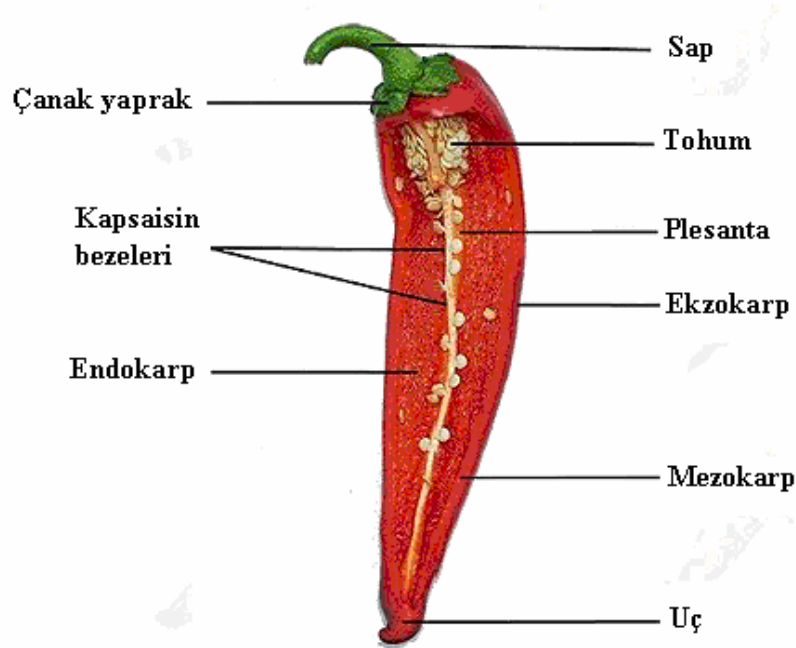
Biber, *Dicotyledonae* sınıfının, *Tubiflorae* takımının, *Solanaceae* familyasına dahil, botanik adı *Capsicum annuum* L. olan, subtropik ve tropik ülkelerde açıkta ve örtü altında yetiştiriciliği yapılan tek veya iki yıllık önemli bir kültür bitkisidir (Doğar 1999, Erdoğan 2000, Duman 2001, Conforti vd 2007). Taze haldeyken sofralık olarak çeşitli yemek ve salataların hazırlanmasında kullanılan biberin önemli bir kısmı, başta baharat olmak üzere salça, turşu, sos, oleorezin, hazır çorba ve konserve üretiminde kullanılmaktadır. Taze ve baharat olarak hemen her ülkede önem arz eden kırmızı biber, gıda endüstrisi için de çok önemli bir hammaddedir (Duman vd 2002, Doymaz ve Pala 2002).

Biberin anavatanı tropik Amerika'dır. Amerika'nın keşfinden önce diğer kıtalarda bilinmezken, ufak acı biberler Christopher Colombus tarafından 1493 yılında Avrupa'ya getirilmiş ve Avrupa'da hızla popüler hale gelmiştir (Klieber 2000, Duman vd 2002, Collera-Zuniga vd 2005). Biber Amerika'dan ilk olarak İspanya'ya daha sonra, 1548 yılında İngiltere'ye ve 1578 yılında orta ve diğer Avrupa ülkelerine girmiştir. Osmanlı imparatorluğu döneminde özellikle 16.yy içerisinde orta Avrupa ülkeleri ile kurulan sıkı ilişkiler nedeni ile biber ilk önce İstanbul'a getirilmiş, daha sonra diğer bölgelerimize yayılmıştır. 17.yy'da Portekizliler tarafından Güney-Doğu Asya'ya ve Afrika'nın tropik ve subtropik bölgelerine götürülmüş, baharat elde etmek amacıyla yetiştirilmiştir. Biberin büyük ölçüde yetiştirilmesi ve baharat olarak ticarete yer edinmesi 19. yy başlangıcına rastlamaktadır (Duman 2001, Yemiş vd 2004).

Biber, tek veya iki yıllık bitkilerin meyveleridir. Gövdesi dik ve dallanmış, kök sistemi zayıf ve yüzlek gelişen bir bitkidir. Yapraklar düz ve tüysüz, uzun saplı, ucu uzun ve sivridir. Çiçekler pedisellat, kaliks çok kısa dişli, korolla beyaz, bazen yeşilimsi veya erguvani lekeli. Meyveler 1-25 cm boyunda olup, uzun, ince, konik sivri uçlu; kısa, ince, küt uçlu; kısa enli, konik veya yuvarlak uçlu; uzun, enli, küt uçlu gibi değişik şekillerde olabilir (Govindarajan 1985, Beis 1990, Akgül 1993).

Biberlerin rengi, şekli, iriliği ve acılığı çeşitlere göre büyük farklılık arz eder. Olgunlaşmamış meyvelerde renk; koyu yeşil, açık yeşil, sarı yeşil ve sarı olabilir. Olgunlaşma evrelerine ve çeşide bağlı olarak renk kırmızı, koyu kırmızı, kahverengi ve bazen siyaha dönmektedir (Simonne vd 1997, Abak vd 2000, Collera-Zuniga vd 2005). Bazı çeşitlerde morumsu renk de görülebilir. Olgun meyvelerin rengi genellikle kırmızıdır. Fakat süs biberleri, sos biberleri, bazı iri meyveli Avrupa, Amerika çeşitlerinde, olgun meyve rengi sarı veya turuncu da olabilmektedir. Meyvenin alt kısmında pek çok yassı tohum bulunur. Tohumların 1000 tane ağırlığı 5-6 g civarındadır. Tohumlar normal saklama koşullarında canlılıklarını 2-3 yıl sürdürebilir. Kuru ve serin koşullarda muhafaza edilmeleri durumunda canlılık süresi 4-5 yıla kadar çıkabilir (Abak vd 2000).

Biber perikarp (meyve), tohum ve sap (Şekil 2.1) olmak üzere üç ana kısımdan oluşmaktadır (Anonymous 2007a). Perikarp pürüzsüz, parlak ve tam olgunlaştığında genellikle kırmızı renkli iken, perikarp içinde yüksek oranda bulunan tohum ise, pürüzsüz olup sarı renktedir ve plasentanın merkezine tutunmuştur (Govindarajan 1985).



Şekil 2.1. Biberin belli başlı kısımları

Toprak, iklim, yetiştirme koşulları, doğal seleksiyon veya dölleme gibi etkenler karakteristik biber türlerinin ortaya çıkmasında önemli rol oynamıştır. Böylece şekil, büyüklük, renk, acılık ve aroma özellikleri farklı türler oluşmuştur (Govindarajan 1985).

Capsicum cinsine ait 30'a yakın tür bulunduğu belirtilmekte, ancak kültür bitkisi olarak üretilen *Capsicum annuum*, *Capsicum frutescens*, *Capsicum chinense*, *Capsicum pendulum*, *Capsicum baccatum* ve *Capsicum pubescens* türleri üzerinde durulmaktadır. Bu biberler yabancı dillerde capsicum, chili, chile, chilli, cherry, bell, aji, paprika, piquin, cayenne gibi değişik isimlere sahiptir. Dünya genelinde olduğu gibi, ülkemizde de *Capsicum annuum* en çok yetiştirilen biber türüdür (Bosland 1992, Kang vd 2001, Topuz 2002, Yemiş vd 2004, Lannes vd 2007).

Geniş bir kullanım alanına sahip olan biber gerek dünyada ve gerekse Türkiye'de büyük ölçüde üretilmektedir (Akbay vd 2005, Ellialtıoğlu vd 2001). Nitekim 2004 yılı dünya üretimi 24.7 milyon tona ulaşmıştır. Biber üretimi en fazla olan ülkeler arasında 12 milyon ton ile Çin ilk sırayı alırken, Meksika 1,9 milyon ton ile ikinci, Türkiye 1,7 milyon ton ile üçüncü sırada yer almaktadır. Biber üretimi bakımından önemli diğer ülkeler arasında İspanya, ABD ve Nijerya (Çizelge 2.1) sayılabilir (Duman vd 2002, Karagül vd 2005, Anonymous 2007).

Çizelge 2.1. Dünya biber üretimi ve önemli üretici ülkeler (Anonymous 2007)

Ülkeler	Üretim (1000 ton)	Oran(%)
Çin	12.031	48.64
Meksika	1.900	7.68
Türkiye	1.700	6.87
İspanya	1.006	4.07
ABD	978	3.95
Nijerya	720	2.91
Diğerleri	6.400	25.87
Toplam	24.735	100.00

Çizelge 2.2’ de ülkemizde üretilen biberin yıllara göre üretim alanı, üretim miktarı ve verimi, Çizelge 2.3’de ihracat miktarı ve değeri görülmektedir (Anonymous 2007).

Çizelge 2.2. Türkiyede üretilen biberin üretim alanı, üretim miktarı ve verimi (Anonymous 2007)

Yıllar	Üretim Alanı (ha)	Üretim(1000 ton)	Verim(kg/ha)
1961	20.900	240	11.483
1965	23.700	273	11.519
1970	26.000	307	11.808
1975	31.000	375	12.097
1980	41.000	580	14.146
1985	50.000	725	14.500
1990	48.695	900	18.482
1995	57.000	1.080	18.947
2000	75.000	1.480	19.733
2001	78.000	1.569	20.000
2002	87.500	1.750	20.000
2003	88.000	1.790	20.341
2004	88.000	1.700	19.318

Çizelge 2.3. Türkiye’nin taze biber ihracatı ve ihracat değeri (Anonymous 2007)

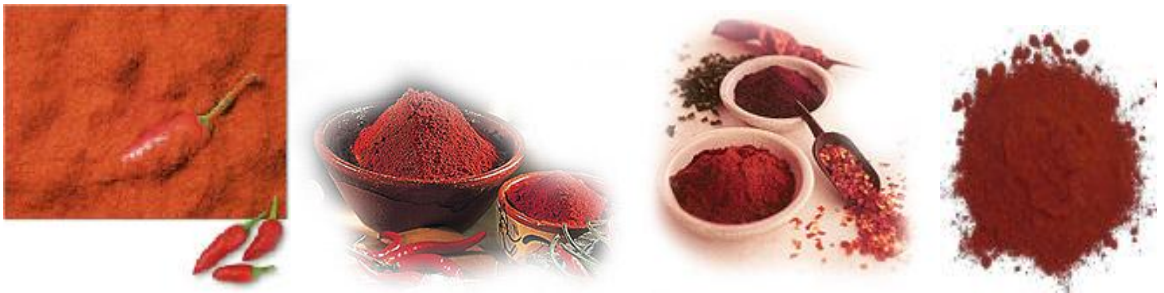
Yıllar	Miktar(1000 ton)	Değer(bin US \$)
1970	0.130	10
1975	0.134	75
1980	0.41	325
1985	10	4.263
1990	24	16.072
1995	30	23.276
2000	32	20.313
2001	40	19.652
2002	50	24.675
2003	43	34.900
2004	51	46.196

Türkiye’de istediği ekolojik koşulları bulan biber ülkemizin birçok bölgesinde kendisine yetiştirilme alanları bulabilmiş, öyle ki bazı yörelerde yetiştirilen genotipler yetiştiriciliğinin yapıldığı bölge ile tamamen özdeşleşerek o bölgenin adı ile anılır olmuştur. Bunlara, “Karaisalı Salçalık”, “Kahramanmaraş Pul Biberi”, “Çanakkale ve Bursa Salçalık”

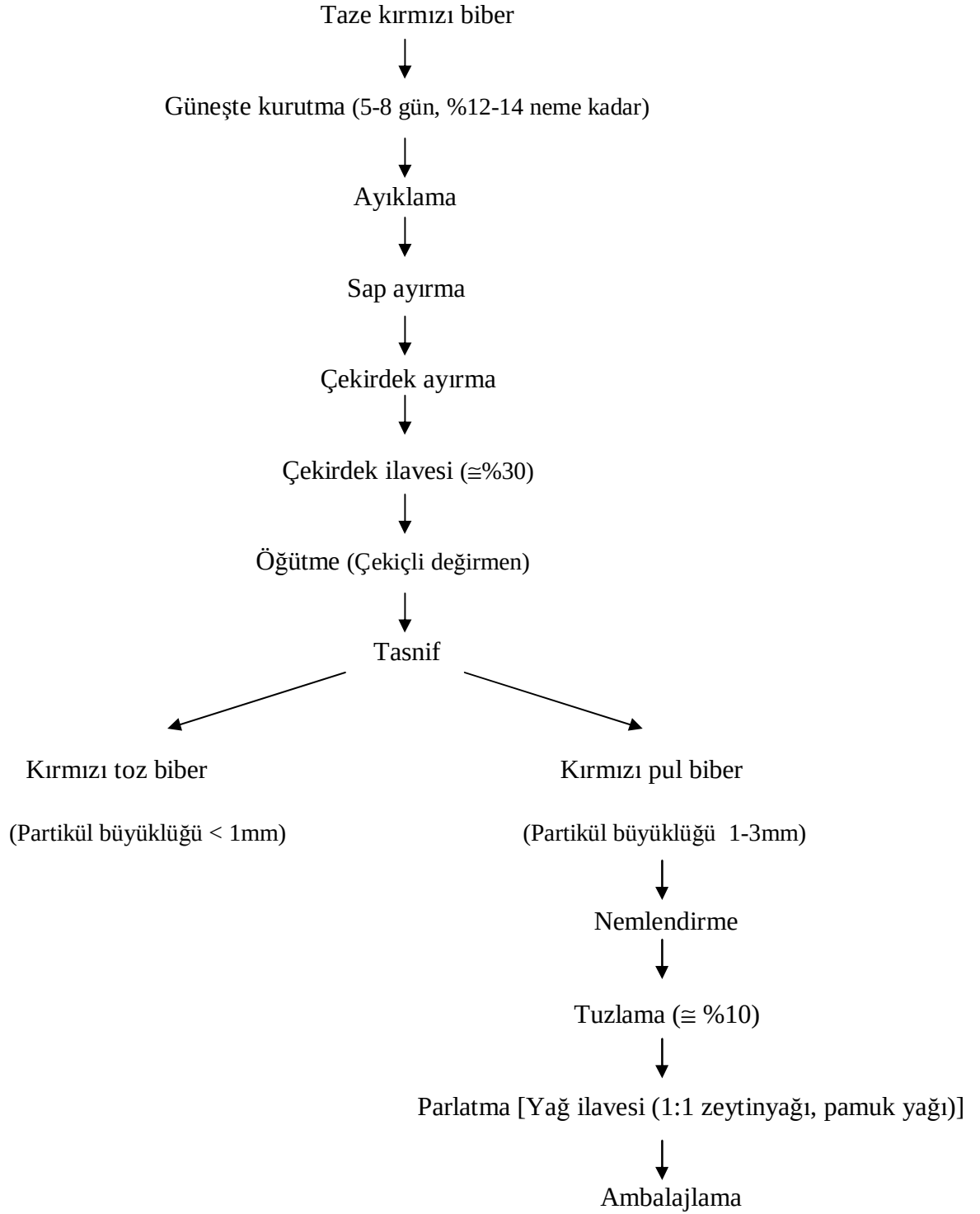
olarak bilinen karışık popülasyonları örnek gösterebiliriz. Ayrıca, Şanlıurfa ilinin değişik bölgelerinde yetiştirilen ve bir kısmı közlenerek yerel olarak tüketilen, önemli kısmı ise kurutularak kendine özgü değerlendirme şekli ile “isot” adıyla pazarlanan, yöreye özgü karışık popülasyon bulunmaktadır (Karagül vd 2005).

Ülkemiz açısından kendi adıyla anılan Kahramanmaraş kırmızı biberi'nin özel bir yeri ve konumu vardır. Kahramanmaraş'ın kendine has toprak ve mikro klima gibi ekolojik özellikleri, çok iyi bir renk yanında, mükemmel bir lezzet, aroma, acılık ve iyi bir baharat kalitesini ortaya çıkarmaktadır (Elmas 1996, Duman 2001). Nitekim 2005 yılında Türkiye’de 40.000 ton pul ve toz biber üretilmiştir. Bunun 18.000 tonu Kahramanmaraş'ta gerçekleştirilmiştir (Anonim 2007).

Türk Standartları Enstitüsü'nün (Anonim 2001) tanımına göre; kırmızı pul biber *Capsicum annuum* türüne giren kültür bitkilerinin tam olgunlaşmış acı meyvelerinin iyice kurutulup, saplı veya sapı alındıktan sonra çekirdekli veya çekirdeksiz yarı öğütülerek pul haline getirilmiş, belli oranda yemeklik sıvı yağ ve tuz ile karıştırılıp nemlendirilmiş halidir (Şekil 2.2). Şekil 2.3’de güneşte kurutularak üretilen kırmızı pul biberin genel olarak üretim akış şeması verilmiştir (Topuz 2002).



Şekil 2.2. *Capsicum annuum* L. türüne ait toz ve pul biber



Şekil 2.3. Güneşte kurutularak üretilen kırmızı pul biberin işlem akış şeması
(Topuz 2002)

Kırmızı pul ve toz biber (Şekil 2.2) yemeklerde kullanımının yanı sıra sucuk, pastırma ve çiğ köfte gibi geleneksel et ürünlerinin üretiminde, salata sosu, diğer sos ve salça endüstrisinde, mısır ve patates cipsi üretiminde de kullanılmaktadır (Heperkan ve Ermiş 2002).

Gıdalarda doğal renklendirici olarak kullanılan kırmızı biberin en önemli kalite kriteri renktir. Olgun biberlerin rengi ihtiva ettiği karotenoid pigmentlerden ileri gelmektedir. Kırmızı pul biberdeki karotenoid pigmentlere değinmeden önce bu araştırmanın da konusunu oluşturması bakımından genel olarak karotenoid pigmentlerden, karotenoid pigmentlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinden söz edilecektir.

2.1. Karotenoidler

Gıdaların rengi, tüketiciyi etkileyen en önemli faktörlerden birisidir ve gıdanın kabul edilebilirliğinde önemli rol oynar (Giusti ve Wrolstad 2003, Baker ve Günther 2004, Gonçaves vd 2007). Renk, gıdaların duyularımızla fark edilen ilk özelliklerinden biri olduğundan, tüketiciler bir gıda ürününün kalitesini ilk olarak onun rengiyle değerlendirirler (Giusti ve Wrolstad 2003).

Gıdalarda rengin önemi, sadece tüketiciyi etkilemekten kaynaklanmamaktadır. Bir gıdanın rengi aynı zamanda o gıdanın kokusu, lezzeti ve tekstürü gibi özelliklerinin algılanmasında da etkili olmaktadır. Ayrıca renk gıdanın üretildiği hammaddenin nitelikleri, uygulanan üretim teknolojisi, depolanma koşul ve süresi gibi değişik faktörler hakkında da ipuçları verebilmektedir. Diğer taraftan bazı renk maddelerinin, insan sağlığı için önemli bileşikler arasında yer alması, gıdaların renklerinin önem ve anlamını daha da artırmaktadır (Bloukas vd 1999, Helal vd 2000, Kırca 2004, Gonçaves vd 2007).

Gıda ürünlerinin içerdiği pigmentler o gıda ile ilgili karakteristik kalite kriteri olduğu için, tüketici bir gıda maddesini satın alırken o gıda maddesinin kendine özgü rengini

görmek ister. Çünkü ürüne ait olduğunu bildiği renkten sapmalar, tüketicinin ürünün bozuk ya da farklı işlemlere tabi tutulmuş olduğunu düşünmesine neden olmaktadır (Atlı 1998).

Yaşayan organizmalardaki pek çok pigment (karotenoidler, klorofiller, antosiyaninler, betalainler) onların değişik renklerinden sorumludur. Karotenoidler doğal pigmentler içinde en yaygın bulunan, oldukça önemli bir gruptur (Atlı 1998, Oliver ve Palou 2000). Karotenoidler hemen hemen tüm yüksek bitkilerde, pek çok mikroorganizmada, kırmızı ve yeşil alglerde, fotosentetik bakterilerde, mantarlarda ve hayvanlar aleminin bütün familyalarında değişik miktarlarda bulunan, onlara sarı-kırmızı tondaki doğal renklerini veren pigmentlerdir (Kacar vd 2002, Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004).

Doğadaki çiçek, yaprak, meyve ve sebzelerin kırmızı ve turuncu renkleri ve kuşların renkli tüyleri karotenoidlerden ileri gelmektedir (Beis 1990). Havuç, domates, kırmızı biber gibi sebzelerle, kayısı, şeftali, portakal gibi meyvelerin veya yumurta sarısının kendine özgü değişik renkleri de karotenoidlerden kaynaklanmaktadır (Cemeroğlu vd 2001).

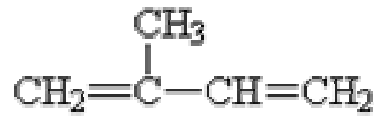
Bakteri, alg, mantar ve yeşil bitkilerce sentezlenen karotenoid pigmentler hayvansal dokulara yemler aracılığıyla taşınır ve orada modifiye edilerek depolanır (Acar vd 1998, Atlı 1998).

Doğada geniş bir şekilde yayılmış olan bu doğal pigmentlerin, dünyada yıllık üretiminin 100 milyon ton olduğu tahmin edilmektedir (Von Elbe ve Schwarts 1996, Rodriguez-Amaya 1997). Bu pigmentlerin biyosentezinin çok büyük bir kısmı okyanus algleri tarafından gerçekleştirilmektedir. Gelişmiş bitkilerde, kloroplastlarda bulunan karotenoidler genellikle daha baskın olan klorofil pigmentleri tarafından maskelenirler. Bitki gelişim süresince sonbaharda kloroplast bozunduğunda, sarı-turuncu renkli karotenoidler açığa çıkar (Von Elbe ve Schwarts 1996, Haila 1999, Stahl ve Sies 2005). Ispanak başta olmak üzere birçok yeşil sebzede de karotenoidler bulunmasına karşın, klorofilin maskeleymesi nedeniyle bunların sarı-kırmızı rengi fark edilememektedir (Cemeroğlu vd 2001).

Karotenoidler kimya, biyokimya, biyoloji, gıda bilimi ve teknolojisi, tıp, eczacılık ve beslenmeyi içeren çeşitli alanlardan araştırmacıların ilgisini uzun zamandır çekmekte ve yoğun bir şekilde araştırılmaya devam edilmektedir (Rodriguez-Amaya 1997, Liu vd 2000). Von Elbe ve Schwarts (1996)'nin bildirdiğine göre, Peto vd 1981'de yüksek karotenoid içerikli meyve ve sebzelerin tüketimiyle insanlarda görülen spesifik bazı kanserlerin oluşumunun azalması arasındaki ilişkiye ait epidemiyolojik bulguları nedeniyle, bu pigmentlerin yapıları ile ilgilenmişlerdir. Karotenoidlerin başta akciğerde olmak üzere kanseri önlemede etkili olduğuna ilişkin güçlü kanıtlar bulunmaktadır (Atlı 1998, Uylaşer 2000, Chen ve Djuric 2001, Handelman 2001, Su vd 2002). Son yıllarda araştırmalar, diyetlerde işleme ile oluşan *cis* izomerik karotenoidler ve onların fizyolojik önemleri üzerine odaklanmıştır. Bulgular karotenoidlerle ilgili araştırmalarının önemli derecede artmasını teşvik etmiştir (Von Elbe ve Schwarts 1996).

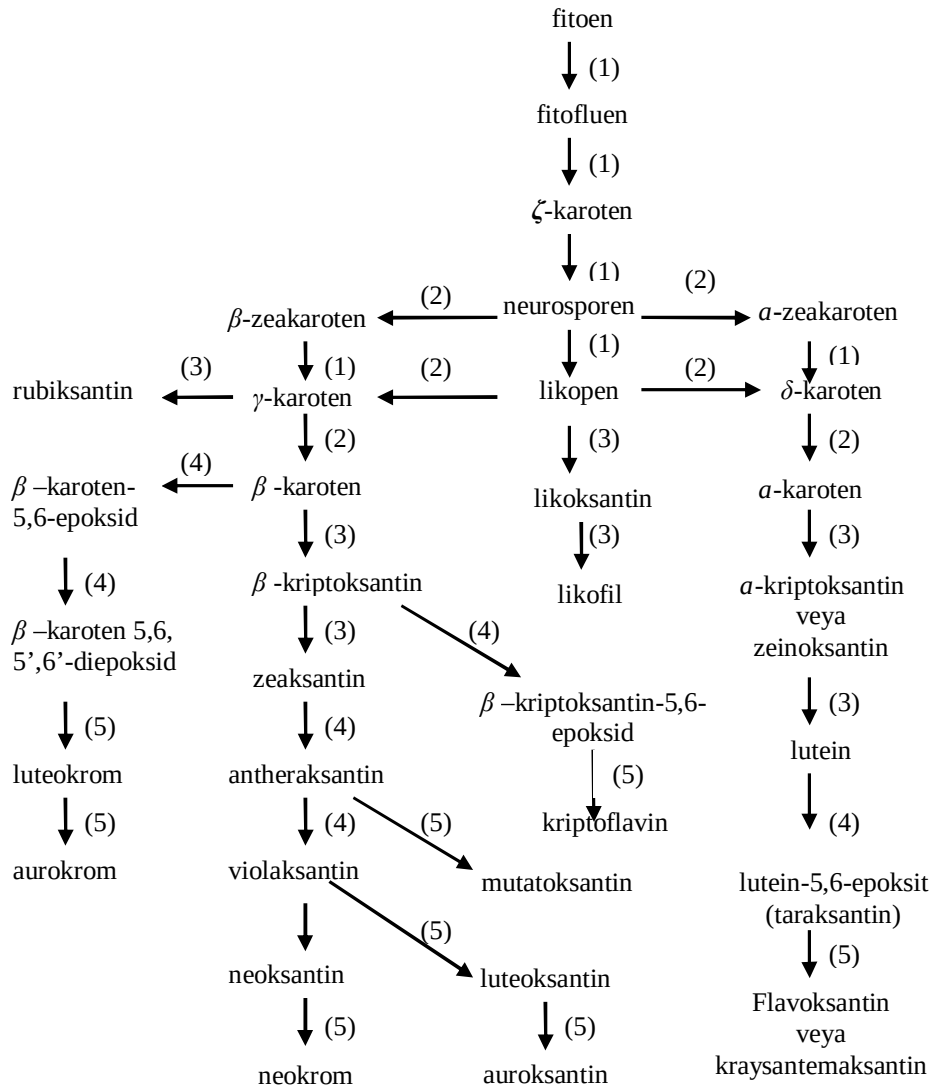
2.1.1. Karotenoidlerin kimyasal yapısı

Karotenoidler birbiri ardına dizilmiş izoprenoid birimlerden oluşmuştur. Karotenoidlerin genel yapısı, 5 karbonlu sekiz izoprenoid ünitesinin (Şekil 2.4) yan yana dizilmesiyle 40 karbonlu bir merkezi iskeletten oluşur (Rodriguez-Amaya 1997, Acar 1998, Cemeroğlu vd 2001, Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004, Faulks ve Southon 2005).



Şekil 2.4. İzopren ünitesi

Karotenoidlerin biyosentezinden önce oluşan bu 5 karbonlu primer yapı peşpeşe birleşerek, sırayla C₁₀, C₁₅ ve C₂₀ bileşiklerini oluşturur. C₂₀ bileşiklerinin dimerizasyonu ile fitoen oluşur, ki fitoen oluşan ilk 40 karbonlu karotenoiddir (Rodriguez-Amaya 2001). Diğer karotenoidler bu 40 karbonlu temel yapıdan türetilmiştir (Von Elbe ve Schwarts 1996). Bunu takip eden transformasyonlar şematik olarak Şekil 2.5'de gösterilmiştir (Rodriguez-Amaya 2001).



Şekil 2.5. Karotenoid biyosentez aşamaları ve karotenoid transformasyonları

Reaksiyonlar: 1)Desaturasyon 2) Siklizasyon 3) Hidroksilasyon
4) Epoksidasyon 5) Epoksidfuranoksidle yeniden düzenlenme

Şekil 2.5’de birbiri ardına gelen her bir karotenoidin çift bağ sayısı artmaktadır. Fitoen 3 konjuge çift bağ içerirken, fitofluen 5, ζ-karoten 7, neurosporen 9 ve likopen 11 konjuge çift bağ içerir. Bir veya iki molekülün ucunun siklizasyonu ile biyosentezik yol kollarına ayrılır, monosiklik β-zeakaroten ve γ-karoten ile bisiklik β-karoten bir yanda, monosiklik

α -zeakaroten ve δ -karoten ile bisiklik α -karoten diğer yanda oluşur. Hidroksilasyon; γ -karotenden rubiksanin(monohidroksi), likopenden ise likoksantin (monohidroksi) ve likofilin (dihidroksi) oluşmasına yol açar. Hidroksil grupların β -karotene girmesiyle β -kriptoksantin (monohidroksi) ve zeaksantin (dihidroksi) oluşur. α -karotenin benzer modifikasyonları ile monohidroksi α -kriptoksantin veya zeinoksantin ve dihidroksi lutein oluşur. β -karoten, β -kriptoksantin, zeaksantin ve luteinin epoksidasyonu ile çok sayıda epoksi karotenoid oluşmuştur (Rodriguez-Amaya 2001).

Kısaca, iskelet hidrojenasyon, dehidrojenasyon, siklizasyon, izomerizasyon, epoksidasyon, çift bağ taşınımı, zincir kısalması veya genişlemesi, yeniden düzenleme veya bu işlemlerin kombinasyonları gibi farklı usullerle modifiye olup, çok çeşitli yapılar ortaya çıkabilir. Yaklaşık 60 farklı uç grup ve 600'den fazla değişik yapıda karotenoid bilinmektedir (Francis 1985, Rodriguez-Amaya 1997, Acar 1998, Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004). Geometrik izomerler olan *cis* ve *trans* formlar göz önüne alındığında, çok daha fazla konfigürasyonun olması mümkündür (Von Elbe ve Schwarts 1996).

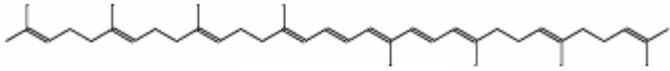
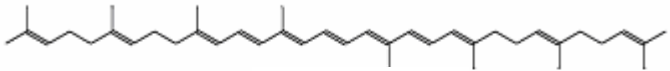
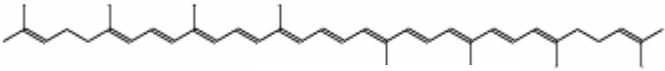
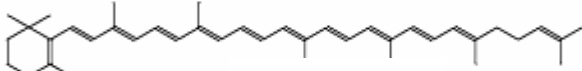
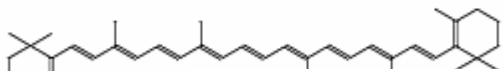
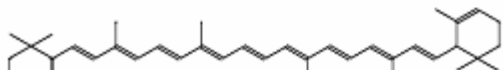
Krosetin ve biksin hariç, doğal olarak meydana gelen karotenoidler tetraterpenoid yapıdadır. Bu pigmentler hidrokarbon, alkol, aldehit ya da asit olabilirler. Çizelge 2.4'de karotenoidlerin genel olarak sınıflandırılması gösterilmiştir (Uylaşer 2000).

Çizelge 2.4. Karotenoidlerin sınıflandırılması (Uylaşer 2000)

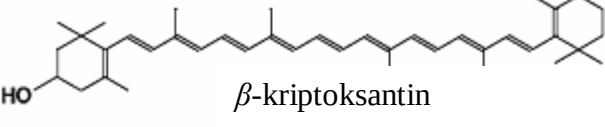
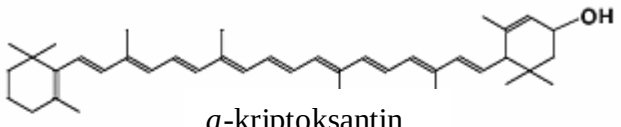
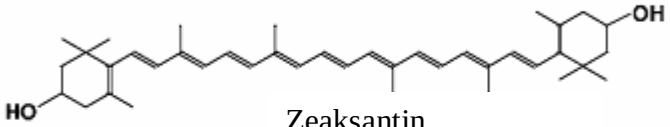
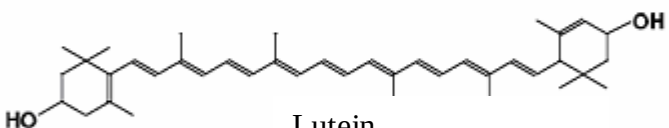
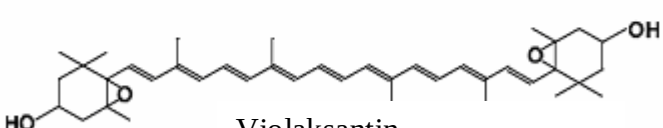
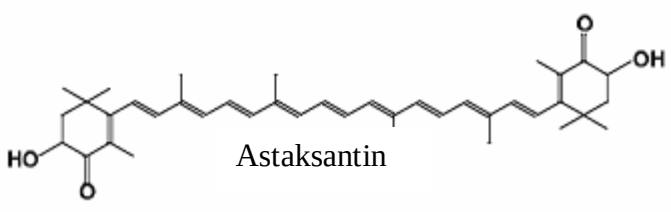
Karotenoid Hidrokarbonlar	Karotenoid Alkoller (Ksantofiller)	Karotenoid Ketonlar	Karotenoid Asitler
α - Karoten	Kriptoksantin	Rodoksantin	Biksin
β - Karoten	Zeaksantin	Astasin	Krosetin
γ - Karoten	Lutein	Kapsantin	
δ - Karoten	Flavoksantin	Fukoksantin	
Likopen	Violaksantin		

Karotenoidlerin sınıflandırılmasında yaygın olarak iki yöntem kullanılır. Bunlardan ilki ve daha yaygın olanı karotenoidleri, karoten ve ksantofil olmak üzere iki gruba ayırır. Karotenler yapılarında C ve H içeren hidrokarbonlar olup, uç gruplarının dizaynına göre alfa, beta, gama, epsilon gibi ön ekler alır. β - karoten ile α - , γ -, δ - izomerleri ve likopen bu grup içerisinde yer almaktadır. Ksantofiller ise C ve H'e ilaveten hidroksil, metoksil, karboksil, keto ya da epoksi gruplar şeklinde O içeren karoten türevleridir. Karotenoidlerin büyük bölümünü oluşturan ksantofillere örnek olarak kantaksantin, zeaksantin, α ve β -kriptoksantin, astaksantin, lutein ve kapsantin verilebilir (Francis 1985, Von Elbe ve Schwarts 1996, Acar 1998, Oliver ve Palou 2000, Uylaşer 2000, Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004, Stahl ve Sies 2005).

İkinci yöntemde ise karotenoidler izoprenoid yapının ucunda bulunan R ve R' iyonon halkalarına göre asiklik (likopen), monosiklik (γ - karoten) ve bisiklik (α ve β -karoten) olmak üzere 3 gruba ayrılır (Uylaşer 2000, Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004). Şekil 2.6'da gıdalarda yaygın olarak bulunan bazı karotenlerin Şekil 2.7'de ise, ksantofillerin kimyasal yapısı, karakteristik özelliği ve renkleri verilmiştir (Rodriguez-Amaya 1997).

Yapısı	Özelliği
 Fitofluen	asiklik, renksiz
 ζ-karoten	asiklik, açık sarı
 Likopen	asiklik, kırmızı
 γ-karoten	monosiklik, kırmızı-turuncu
 β-karoten	bisiklik, turuncu
 α-karoten	Bisiklik, sarı

Şekil 2.6. Gıdalarda yaygın olarak bulunan bazı karotenlerin yapısı ve özellikleri

Yapısı	Özelliği	Oksijen fonksiyonu
 β-kriptoksantin	bisiklik, turuncu	1 hidroksi- grup
 α-kriptoksantin	bisiklik, sarı	1 hidroksi- grup
 Zeaxantin	bisiklik, sarı- turuncu	2 hidroksi- grup
 Lutein	bisiklik, sarı	2 hidroksi- grup
 Violaksantin	bisiklik, sarı	2 hidroksi- grup 2 epoksi-grup
 Astaksantin	bisiklik, kırmızı	2 hidroksi- grup 2 keto-grup

Şekil 2.7. Gıdalarda yaygın olarak bulunan bazı ksantofillerin yapısı ve özellikleri

2.1.2. Karotenoidlerin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri

Karotenoidlerin bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin iyi anlaşılması, karotenoid analizlerinde güvenilirlik ve kolaylık sağlar.

2.1.2.1. Çözünürlük

Karotenoidler genellikle lipofilik bileşiklerdir (Von Elbe ve Schwartz 1996). Suda çözünmez, aseton, alkol, etil eter, kloroform ve etil asetat gibi organik çözücülerde çözünürler (Von Elbe ve Schwartz 1996, Ötleş ve Atlı 1997, Oliver ve Palou 2000, Kiss vd 2000). Karotenler petrol eteri, hekzan ve toluende, ksantofiller ise en iyi metanol ve etanolda çözünür. Kristal haldeki karotenoidlerin yukarıda sayılan çözücülerde zor çözündüğü fakat benzen ve diklorometanda daha iyi çözündüğü bildirilmiştir (Rodriguez-Amaya 2001).

2.1.2.2. Işık absorpsiyonu

Karotenoidlerin ayırt edici yapısal özelliği, çiftli ve tekli C-C bağlarını değişik miktarda içeren konjuge çift bağ yapısıdır. Kromofor (renk veren) diye bilinen molekülün bir parçası, karotenoidlerin görünür bölgede ışığı absorbe etme yeteneğinden sorumludur, bu da onlara çekici renklerini verir, saptanma ve ölçümlerinin temelini oluşturan görülebilir absorpsiyon spektrumlarını sağlar (Rodriguez-Amaya 1997, 2001, Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004). Renk, araştırmacıların karotenoid analizlerinin farklı basamaklarını izlenmesini mümkün kılar. Analiz sırasında herhangi bir zamanda renk değişimi veya azalmasının olması, hemen yapısal modifikasyon veya degradasyona dair bir işaret verir. Renk, kolon kromatografisinde karotenoidlerin ayrılmasının görülebilir takibine izin verir ve en çok bu sebeple karotenoidlerin ölçümleri için bu klasik teknikler hala kullanılmaktadır (Rodriguez-Amaya 1997, 2001).

Karotenoidlerin kimyasal özellikleri üzerinde yapılan pek çok çalışma, bu bileşiklerin yapısal olarak belirlenmesinde yardımcı reaksiyonları kapsamaktadır. Özenle seçilmiş bazı kimyasal testler, spektroskopik olarak belirlenen yapıyla ilgili sonuçları doğrulama açısından yararlıdır ve genellikle fonksiyonel grupların sayısının ve tipinin tanımlanması ve ayrılmasında en can alıcı noktadır (Atlı 1998).

Morötesi ve görülebilir spektrum, karotenoidlerin tanımlanması için ilk tanılama aracıdır. Karotenoidler görünür bölgede 400-500 nm dalga boyunda maksimum soğurma verirler ve bu nedenle de gıdalarda sarı-turuncu-kırmızı renkten sorumludurlar (Atlı 1998, Haila 1999). Maksimum absorpsiyon dalga boyu ($\lambda_{\max}$) ve spektrumun şekli, renk veren maddenin karakteristiklerindendir. Spektrum-yapı ilişkisi yaygın olarak tartışılmaktadır (Oliver ve Palou 2000). Britton (1995) tarafından belirlendiği rapor edilen, karotenoidlerin farklı solventlerdeki maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri Çizelge 2.5’de görülmektedir (Rodriguez-Amaya 2001)

Çizelge 2.5. Gıdalarda yaygın olarak bulunan karotenoidlerinin morötesi ve görülebilir absorpsiyon dataları (Rodriguez-Amaya 2001)

Karotenoid	Solvent	$\lambda_{\max}$, nm ^a			%III/II ^b
Antheraksantin	Kloroform	430	456	484	
	Etanol	422	444	472	55
	Hekzan, petrol eteri	422	445	472	60
Astaksantin	Aseton		480		0
	Benzen, kloroform		485		0
	Etanol		478		0
	Petrol eteri		468		0
Auroksantin	Aseton	381	402	427	101
	Kloroform	385	413	438	
	Etanol, petrol eteri	380	400	425	102
Biksin	Kloroform	433	470	502	
	Etanol	429	457	484	
	Petrol eteri	432	456	490	
Kantaksantin	Kloroform		482		0
	Etanol		474		0
	Petrol eteri		466		0

Çizelde 2.5'in devamı

Karotenoid	Solvent	$\lambda_{\max}$, nm ^a		%III/II ^b	
Kapsantin	Etanol		476		
	Petrol eteri	(450)	475	505	
Kapsorubin	Petrol eteri	(455)	479	510	
α -Karoten	Aseton	424	448	476	55
	Kloroform	433	457	484	
	Etanol	423	444	473	
β -Karoten	Hekzan, petrol eteri	422	445	473	55
	Aseton	(429)	452	478	15
	Kloroform	(435)	461	485	
	Etanol	(425)	450	478	25
	Hekzan, petrol eteri	(425)	450	477	25
β -Karoten-5,6-epoksid	Etanol	423	445	474	
β -Karoten-5,8-epoksid	Etanol	407	428	452	
β -Karoten-5,6,5',6'-diepoksid	Etanol	417	440	468	
β -Karoten-5,8,5',6'-diepoksid	Etanol	388	400	425	
δ -Karoten	Kloroform	440	470	503	
	Petrol eteri	431	456	489	85
γ -Karoten	Aseton	439	461	491	
	Kloroform	446	475	509	
	Etanol	440	460	489	35
	Hekzan, petrol eteri	437	462	494	40
ζ -Karoten	Etanol	377	399	425	
	Hekzan, petrol eteri	378	400	425	103
Krosetin	Kloroform	413	435	462	
	Etanol	401	423	447	
	Petrol eteri	400	422	450	
α -Kriptoksantin/ Zeinoksantin	Kloroform	435	459	487	
	Etanol	423	446	473	60
	Hekzan	421	445	475	60
β -Kriptoksantin	Kloroform	(435)	459	485	
	Etanol	(428)	450	478	27
	Petrol eteri	(425)	449	476	25
Ekhinonen	Aseton		460		0
	Kloroform		471		
	Etanol		461		0
	Petrol eteri		458	(482)	

Çizelde 2.5'in devamı

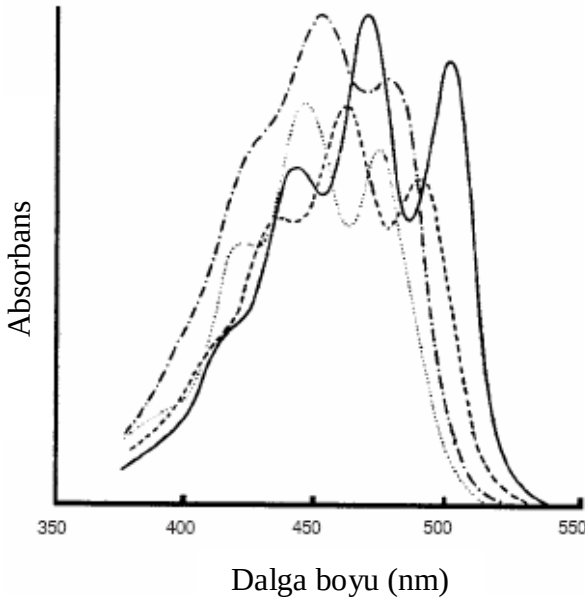
Karotenoid	Solvent	$\lambda_{\max}$, nm ^a			%III/II ^b
Lutein	Kloroform	435	458	485	
	Etanol	422	445	474	60
	Petrol eteri	421	445	474	60
Lutein-5,6-epoksid	Kloroform	433	453	483	
	Etanol	420	441	470	85
	Hekzan, petrol eteri	420	440	470	85
Likopen	Aseton	448	474	505	
	Kloroform	458	484	518	
	Etanol	446	472	503	65
	Petrol eteri	444	470	502	65
Mutatoksantin	Kloroform		437	468	
	Etanol	409	427	457	50
	Petrol eteri	407	426	456	45
Neoksantin	Aseton	416	440	470	85
	Kloroform	423	448	476	
	Etanol	415	439	467	80
	Petrol eteri	416	438	467	87
Neurosporen	Kloroform	424	451	480	
	Etanol, hekzan	416	440	470	
	Petrol eteri	414	439	467	100
Fitoen	Hekzan, petrol eteri	(276)	286	(297)	10
Fitofluen	Hekzan, petrol eteri	331	348	367	90
Rubiksantin	Kloroform	439	474	509	
	Etanol	433	463	496	40
	Petrol eteri	434	460	490	
Violaksantin	Kloroform	426	449	478	
	Etanol	419	440	470	95
	Petrol eteri	416	440	465	98
α -Zeakaroten	Hekzan	398	421	449	
β -Zeakaroten	Etanol, hekzan, petrol eteri	406	428	454	
Zeaksantin	Aseton	(430)	452	479	
	Kloroform	(433)	462	493	
	Etanol	(428)	450	478	26
	Petrol eteri	(424)	449	476	25

^a Parantezler omuzu gösterir.

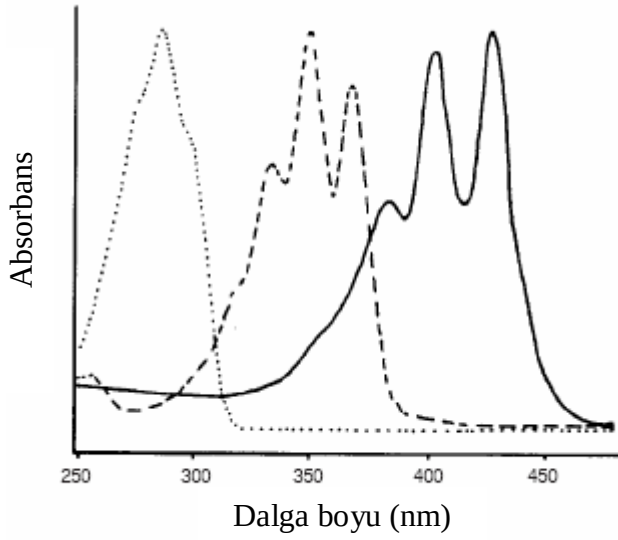
^b En yüksek dalga boyundaki absorbands pikinin yükseltisinin(III), ortadaki absorbsiyon pikinin yükseltisine(II) oranıdır. İki pik yükseltisi taban çizgisine (baseline) göre minimum olduğunda, oran 100'e kadar artar.

Pek çok karotenoid en çok 3 dalga boyunda absorblanır ve 3 spektrum piki (Şekil 2.8) ile sonuçlanır. Konjuge çift bağ sayısı fazla olan karotenoid bileşik daha koyu renge ve yüksek absorbsiyon dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle, 11 konjuge çift bağ ile doymamış asiklik yapıda olan likopen kırmızıdır ve en uzun dalga boylarında (444, 470 ve 502 nm) absorblanır. ζ -karoten açık sarı renktedir, asiklik yapıdadır, spektrumu iyi tanımlı 3 pike sahiptir fakat bu dalga boyları (378, 400 ve 425 nm) likopeninkilerden çok düşüktür (Şekil 2.9), bu da onun 7 çift bağlı konjuge yapısı ile uyumludur (Rodriguez-Amaya 2001).

Karotenoid biyosentezinde fitoen (3 konjuge çift bağ) ve fitofluen (5 konjuge çift bağ) isimli iki karotenoid ζ – karotenden önce gelirler, renksizdirler ve sırasıyla en çok 276, 286, 297 nm ve 331, 348, 367 nm de absorblanırlar (Şekil 2.9). Spektral yapının alanı fitoenden ζ – karotene doğru artar, sonra renkli maddeler yayılış gösterdikçe alan tekrar küçülür. Neurosporen, ζ – karoten ile likopen arasında (9 konjuge çift bağlı) bulunan ara ürün olup, maximum absorbsiyonunu 414, 439 ve 467 nm de gösterir (Rodriguez-Amaya 2001).



Şekil 2.8. Likopen(—), γ -karoten(----), β -karoten(-.-.-) ve α -karotenin(.....) petrol eterinde görünür absorbsiyon spektrumu



Şekil 2.9. ̐-karoten(—), fitofluen(----) ve fitoenin(.....) fotodiod array spektrumu
(Mobil faz: asetonitril-etil asetat-metanol 85:10:5)

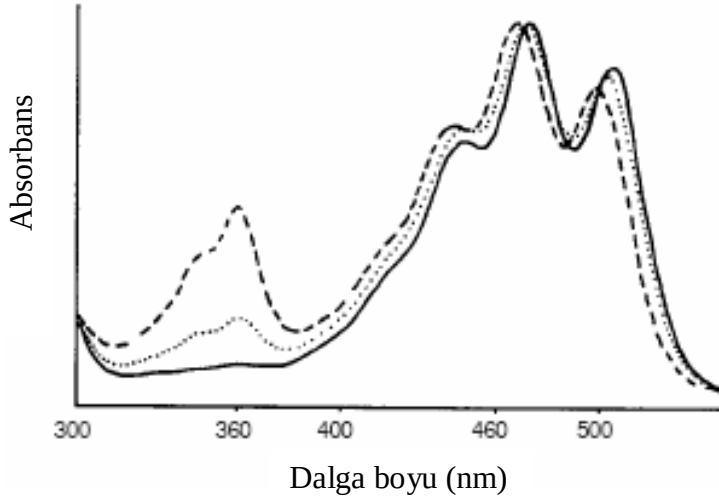
Halka çift bağındaki π elektronların zincirdekilerden ayrı bir düzleme çıkartılmasıyla, siklasyon halkasının 5. karbonundaki metil grubu ile polien zincirinin 8. karbonundaki hidrojen atomu arasında sterik engel oluşur. Bunun sonucunda, hipsokromik kayma (λ_{max} 'ın daha düşük dalga boylarına yer değiştirmesi), hipokromik etki (absorbansın azalması) ve düzenli yapının kaybedilmesi (piklerin daha az tanımlandığı spektrum) gibi sonuçlar gözlenir. Dolayısıyla, bisiklik *b*-karoten, likopenle aynı sayıda konjuge çift bağa sahip olmasına rağmen, sarı-turuncu renkte olup, 450 ve 477 nm dalga boylarında maksimum absorbans(λ_{max}) verir. 425 nm'de ise omuz şeklinde bir büküm oluşturur. Monosiklik *g*-karoten, kırmızı-turuncu renkte olup, λ_{max} ve şekil olarak likopen ve β -karoten arasında ortada bir spektrum sergilemektedir ki, bu durum *g*-karoten'in diğer iki karoten arasında bir yapıda olduğunu yansıtmaktadır. α -karotenin ϵ halkasındaki çift bağ, 10 konjuge çift bağdan (9 tane polien zincirinde ve 1 tane halkada) ayrılmış olmasıyla, konjugasyonun dışındadır. Dolayısıyla bu karotenoid açık sarı renktedir ve absorpsiyon spektrumu *b*-karoten'inkilerden kısmen daha kısa dalga boylarında (422, 445 ve 473 nm) λ_{max} ile ayırt edilmektedir (Rodriguez-Amaya 2001).

Kromoforla birleşmemiş (konjuge olmamış) ayrı karbonil grubu spektrumu değiştirmezken, konjuge çift bağ serileriyle birleşmiş karbonil grubu kromoforun kapsamını genişletir. Bu durum batokromik kayma (daha yüksek dalga boylarına yer değiştirme) ile sonuçlanır ve ince spektral yapı kaybolur. Nitekim, 3 maksimum pikli yapı, tek geniş bir büküm ile yer değiştirir. Bu büküm ekhinenon için 482'nm de omuz oluşturup 458 nm λ_{max} ile simetrik değilken, kantaksantin (kırmızı-turuncu) için ise 466 nm olup, (Bkz Çizelge 2.5) λ_{max} ile simetrik (Rodriguez-Amaya 2001).

Hidroksi ve metoksi grupların karotenoid molekülüne dahil olması kromoforu etkilemez. Bu nedenle bu grupların absorpsiyon spektrumu üzerinde neredeyse hiç etkisi bulunmaz (Rodriguez-Amaya 2001, Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera 2005). Dolayısıyla, lutein, zeinoksantin, ve α -kriptoksantin spektrumu α -karotenin spektrumuna benzer. β -kriptoksantin ve zeaksantin spektrumları da β -karotenin spektrumu ile aynıdır (Rodriguez-Amaya 2001).

Kromoforun çift bağlarının *cis*-izomerizasyonu çok az renk kaybına, küçük bir hipsokromik kaymaya (genellikle *mono-cis* için 2-6 nm) ve hipokromik etkiye neden olduğundan *cis* pikleri ultraviyole bölgede veya ona yakın bir bölgede (Şekil 2.10) görünür. *Cis* çift bağ molekülün merkezine yaklaştıkça *cis* spektrumunun alanı artar. Bu nedenle, *cis* çift bağ molekülün merkezinde olan 15-*cis* izomerinin spektrum alanı daha büyüktür (Rodriguez-Amaya 2001).

Sıklık karotenoidlerin, 5,6 monoepoksidlerinde ve 5,6,5',6'-diepoksidlerinde halka yapıda sırayla bir ve iki kayıp çift bağları vardır. Bu yüzden maximum absorpsiyon dalga boyları sırasıyla 5 ve 10 nm daha düşüktür ve renkleri daha açıktır. 5,6-epoksidler 5,8-epoksida dönüştüğünde, polien zincirindeki çift bağlardan biri daha kaybolur. Bu nedenle 5,8-monoepoksid ve 5,8,5',8'-diepoksidlerin maximum dalga boyları sırayla 20-25 ve 50 nm düşer (Bkz Çizelge 2.5). Sadece polien zincirinin konjuge çift bağları kaldığından, asiklik karotenoidler gibi olurlar ve spektral yapının derecesi artar (Rodriguez-Amaya 2001).

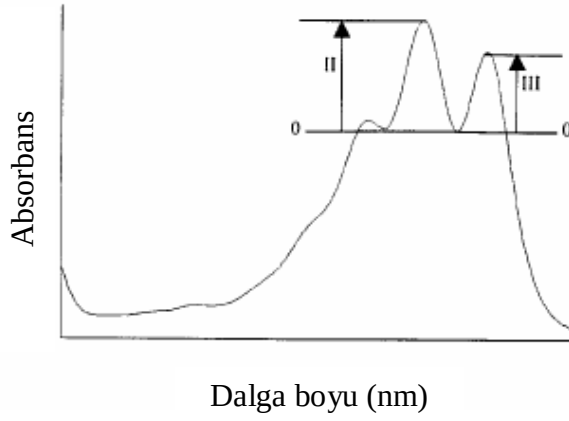


Şekil 2.10. All-trans likopen (—), 15-cis-likopen (----) ve 13-cis-likopenin (.....) fotodiod array spektrumu(Mobil faz: asetonitril-etil asetat-metanol 85:10:5)

Karotenoidlerin absorpsiyon spektrumları kullanılan çözücülere önemli derecede bağlıdır (Bkz Çizelge 2.5). Hekzan ve petrol eterine göre $\lambda_{\max}$ değeri, dietil eter, metanol, etanol, ve asetonitrilde hemen hemen aynıdır, asetonda 2-6 nm, kloroformda 10-20 nm, diklorametanda 10-20 nm ve toluende 18-24 nm yükselir (Kiss vd 2000).

Spektral yapı hakkında bilgi vermek için, $\lambda_{\max}$ değerleri ile beraber %III/II de (Şekil 2.11) verilebilir. %III/II, en yüksek dalga boyundaki absorbans pikinin yükseltisinin (şekilde III ile gösterilen), ortadaki absorpsiyon pikinin yükseltisine (şekilde II ile gösterilen) oranıdır. İki pik yükseltisi taban çizgisine (baseline) göre minimum olduğunda, oran 100'e kadar artar. Bazı durumlarda ζ -karotende olduğu gibi (Bkz Çizelge 2.5) III, II'den daha büyük olduğundan %III/II değeri 100'den çok az büyük olabilir (Rodriguez-Amaya 2001).

Kantaksantin ve echinenon gibi konjuge ketokarotenoidler, tek ve geniş bir maximum spektrumdan ibaret olduğundan, spektrum yapısını tanımlayıcı bir faktöre sahip değildir bu nedenle, %III/II değeri sıfırdır (Rodriguez-Amaya 2001).



Şekil 2.11. Spektral yapının anlaşılması için %III/II'nin hesaplanması($\%III/II = III / II \times 100$)

Karotenoidlerin absorpsiyon katsayısı ($A_{1cm}^{1\%}$; 1cm ışık yoluna sahip spektrofotometre kuvetinde bulunan %1'lik çözeltinin verilen dalga boyundaki absorbansı) konsantrasyonun hesaplanmasında kullanılır, farklı çözücülerde önemli derecede (Çizelge 2.6) değişir (Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Rodriguez-Amaya 2001).

Karotenoid çözeltilerinin absorbans-konsantrasyon ilişkisi Lamber-Beer yasasına uyar. Bu sayede karotenoidlerin miktarı spektrofotometrik absorbans ölçümü ile belirlenebilir (Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001). Bu belirleme doğru absorpsiyon katsayısının elde edilebilmesine bağlıdır ki bunu sağlamak zordur. Bu metot genellikle 0.001mg hassasiyetle 1-2 mg gibi küçük miktarda karotenoid tartılmasını gerektirir. Doğru ve hassas bir teraziye gereksinim vardır ve karotenoidler kontaminantlardan arındırılmış olmalıdır. Ayrıca karotenoidlerin çözeltide tamamen çözünmesi gerekmektedir. Bu nedenle bazı yayınlanmış değerler önemli düzeyde hata içerebilir ve bu değerlerin Çizelge 2.6'daki değerlerle tutarsız olduğu fark edilebilir. Çünkü yazarlar aynı çözücüdeki bazı karotenoidler için farklı katsayılar seçerler, sadece bu bile, analitik sonuçlardaki varyasyonların açıklayıcı nedeni olabilir. Kolon kromatografisi ve HPLC yöntemlerinin doğruluğu için absorpsiyon katsayısı yeniden gözden geçirilmelidir (Rodriguez-Amaya 2001).

Çizelge 2.6. Gıdalarda yaygın olarak bulunan karotenoidlerin absorbsiyon katsayısı ($A_{1\text{cm}}^{1\%}$)

Karotenoid	Solvent	λ_{max}	$A_{1\text{cm}}^{1\%}$
Antheraksantin	Etanol	446	2350
Astaksantin	Hekzan	470	2100
Auroksantin	Etanol	400	1850
Biksin	Petrol eteri	456	4200
Kantaksantin	Petrol eteri	466	2200
Kapsantin	Benzen	483	2072
Kapsorubin	Benzen	489	2200
<i>a</i> -Karoten	Petrol eteri	444	2800
	Hekzan	445	2710
<i>b</i> -Karoten	Petrol eteri	450	2592
	Etanol	450	2620
	Kloroform	465	2396
<i>b</i> -Karoten-5,6-epoksid	Hekzan	444	2590
<i>b</i> -Karoten-5,6,5',6'-diepoksid	Hekzan	440	2690
δ -Karoten	Petrol eteri	456	3290
γ -Karoten	Petrol eteri	462	3100
	Hekzan	462	2760
ζ -Karoten	Hekzan	400	2555
Krosetin	Petrol eteri	422	4320
<i>a</i> -Kriptoksantin/Zeinoksantin	Hekzan	445	2636
<i>b</i> -Kriptoksantin	Petrol eteri	449	2386
	Hekzan	450	2460
Echinenon	Petrol eteri	458	2158
Lutein	Etanol	445	2550
	Dietil eter	445	2480
	Dietil eter	445	2600
Lutein-5,6-epoksid	Etanol	441	2400
	Etanol	441	2800
Likopen	Petrol eteri	470	3450
Likoksantin	Aseton	474	3080
Mutatokrom	Dietil eter	428	2260
Neoksantin	Etanol	438	2470
	Etanol	439	2243
Neurosporen	Hekzan	440	2918
Fitoen	Petrol eteri	286	1250
Fitofluen	Petrol eteri	348	1350
	Hekzan	348	1577
Rubiksantin	Petrol eteri	460	2750
Violaksantin	Etanol	440	2550
	Aseton	442	2400
<i>a</i> -Zeakaroten	Petrol eteri	421	2450
	Hekzan	421	1850
<i>b</i> - Zeakaroten	Petrol eteri	428	2520
	Hekzan	427	1940
Zeaksantin	Petrol eteri	449	2348
	Etanol	450	2480
	Etanol	450	2540
	Aseton	452	2340

2.1.2.3. Karotenoidlerin renk oluşumu üzerine etkileri

Karotenoidlerin rengi yapılarındaki konjuge çift bağların varlığından kaynaklanmaktadır (Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Liu vd 2000, Stahl ve Sies 2005). Fark edilebilir sarı rengin meydana gelmesi için en az 7 konjuge çift bağa (açık sarı renkte olan ζ -karotende olduğu gibi) gereksinim olmaktadır. 5 konjuge çift bağ içeren fitoflavin renksizdir. Molekülde konjuge çift bağ sayısının daha fazla bulunması rengin daha kırmızı olmasını sağlamaktadır, bu nedenle 11 konjuge çift bağ içeren likopen kırmızıdır. Siklizasyon bazı engellemelere sebep olur, bu nedenle γ -karoten likopenle aynı sayıda (11) konjuge çift bağ içerdikleri halde turuncu-kırmızı renktedir. Bu çift bağların her biri *cis* ya da *trans* şeklinde olabilir. Gıdalardaki karotenoidler genellikle *all-trans* tiptedirler, ancak bazen mono-*cis* ya da di-*cis* bileşikler meydana gelmektedir. *All-trans* bileşikler en koyu renge sahiptirler, *cis* bağ sayısının artması rengin aşamalı olarak açılması ile sonuçlanmaktadır. Kısacası, gıdaların renk tonu ve yoğunluğu içerdikleri karotenoidlere, bunların konsantrasyonuna ve fiziksel hallerine bağlıdır (Rodriguez-Amaya 1997, Uylaşer 2000 Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001).

Hayvanlar karotenoid pigmentleri, karotenoid içeren bitki kaynaklarını tüketerek alırlar. Örneğin karotenoid içeren deniz bitkilerinin alımı ile oluşan astaksantin varlığı, somon balık etine pembe rengini verir. Bitkilerde ve hayvanlarda bulunan bazı karotenoidlerin proteinlerle ilişkili veya bağlı olduğu da bilinir. Kırmızı renkli astaksantin pigmenti karides ve istakoz dış iskeletinde proteinlerle kompleks oluşturduğunda mavi renkli olur. Isıtma ile meydana gelen denatürasyonla, normal olarak proteinlere bağlı olan karotenoid pigment serbest hale geçer, pigmentin görülebilir ve spektroskopik özellikleri değişir. Bu nedenle renk maviden kırmızıya dönüşür. Karotenoid-protein komplekslerine istakoz yumurtasında bulunan yeşil renkli karotenoid olan ovoverdin örnek verilebilir. Karotenoid-klorofil-protein kompleksleri bitkilerde kloroplastlarda yer alır. Nadir olarak bulunan karotenoid glikosidaz yapısı bakteriler ve diğer mikroorganizmalarda bulunur. Safranda bulunan krosetin, bitkilerde bulunan karotenoid glikosidaz yapısına bir örnektir (Von Elbe ve Schwartz 1996, Rodriguez-Amaya 1997, Acar 1998, Uylaşer 2000).

Karotenoidler, hayvan yemlerine ilave edildiklerinde ya deri gibi vücut dokusuna ya da süt, yumurta, tereyağı ve peynir gibi hayvansal ürünlere renk vermektedirler (Ötleş ve Atlı 1997, Uylaşer 2000).

Gıda renk maddeleri olarak kullanılan doğal renk pigmentlerinden bazıları; anotto, kırmızı biber, safran, domates ve havuç ekstraktları gibi doğal karotenoid kaynaklarıdır (Ötleş ve Atlı 1997).

Bitki dokularında en yaygın bulunan karotenoid β -karoten olup, bu karotenoidin hem doğal hem de sentetik formları gıda ürünlerine renklendirici olarakta ilave edilebilir. Doğal ekstraktlar zamanla yerlerini yapay yolla elde edilen β -karoten, β -apo-8-karotenol ve kantaksantin (4,4-di-keto- β -karoten) olarak isimlendirilen sentetik karotenoidlere bırakmışlardır. β -karoten ve β -apo-8-karotenol sarı ve portakal renginin istendiği ürünlerde, kantaksantin ise kırmızı rengin istendiği ürünlerde kullanılmaktadır. Bu üç yapay karotenoid insanlar tarafından tüketilen gıdalara doğrudan ilave edilebilmektedir (Ötleş ve Atlı 1997, Uylaşer 2000).

Yapay karotenoidlerin fiyatlarının ucuz, kimyasal olarak saf, renklerinin homojen ve güçlü olması gibi bazı önemli avantajları bulunmaktadır (Uylaşer 2000).

2.1.2.4. Karotenoidlerin provitamin-A özelliği

Karotenoidlerin en önemli fonksiyonlarından biri, hayvansal organizmalarda provitamin A aktivitesi gösterme yetenekleridir (Oliver vd 1998, Uylaşer 2000, Perez-Galvez vd 2005, Collera-Zuniga vd 2005). Hemen bütün hayvan türleri bitkisel karotenoidleri enzimatik olarak A vitaminine dönüştürme yeteneğindedirler. Bugüne kadar yapılan çalışmalar, 600'den fazla karotenoidin bulunduğunu ve bunlardan yaklaşık 60 tanesinin de A vitamininin ön maddesi olduğunu göstermektedir. A vitamini, ön maddesi olmadan vücut tarafından sentezlenemediğinden insanlar ve tüm memeli hayvanlar için dışardan alınması zorunlu bir vitamindir (Ötleş ve Atlı 1997, Rodriguez-Amaya 1997, Uylaşer 2000).

Karotenoidlerin provitamin A aktivitesine sahip olabilmeleri için öncelikle yapılarında β -iyonon halkasının ve bu halkada da polien zincirinin bulunması gerekmektedir. Bu nedenle, yalnızca bazı karotenoidler vitamin aktivitesine sahiptirler (Von Elbe ve Schwarts 1996, Uylaşer 2000, Cemeroğlu vd 2001, Stahl ve Sies 2005). Hidrokarbon karotenoidler, ksantofillere göre daha fazla provitamin A aktivitesi göstermektedir (Baysal ve Ersus 1999). Karotenoidler içerisinde en yüksek provitamin A aktivitesini, iki β -iyonon halkasına sahip olan β -karoten gösterir. Provitamin aktiviteli diğer bütün karotenoidler (α -karoten, γ -karoten, β -zeakroten, β -karotenin 5,8-mono-epoksidleri, kriptoksantin ve monoepoksidleri ve β -apokarotenal) ise yalnızca bir β -iyonon halkasına sahiptirler ve bu yüzden provitamin A aktiviteleri β -karotenin yarısı kadardır. Yapılarında β -iyonon halkası olmaması nedeniyle likopen gibi çok sayıdaki karotenoid bileşik provitamin-A niteliğine sahip değildir (Rodriguez-Amaya 1997, Shi vd 1999, Uylaşer 2000, Stahl ve Sies 2005). Bu nedenle bir gıdanın içerdiği toplam karotenoid madde miktarı, onun vitamin-A aktivitesinin bir ölçüsü olmamaktadır. Toplam karotenoid içeriğinin A vitamini eşdeğerini saptayabilmek için, provitamin-A niteliğinde olanların miktar ve tiplerinin bilinmesi gerekmektedir. Çünkü bir provitamin A'nın hangi formda olduğu, onun A vitamini aktivitesinin düzeyini belirleyici temel bir faktördür. Örneğin β -karotenin ve diğer karotenlerin *cis* formlarının vitamin-A potansiyelleri, bunların *all-trans* formlarının potansiyellerinden daha düşüktür. Bu nedenle, bir gıdanın toplam provitamin-A içeriği kadar, bunların formları da, vitamin A eşdeğerinin belirlenmesinde önemli bulunmaktadır (Cemeroğlu vd 2001).

2.1.2.5. Karotenoidlerin antioksidan özellikleri

İnsanların sağlıklı ve uzun bir yaşam sürmesi üzerine beslenmenin etkisinin kesin bir şekilde ortaya konulmasından sonra, gelişmiş ülkelerde özellikle son yıllarda doğal antioksidan tüketimi üzerinde çok durulmaya başlanmıştır (Poyrazoğlu ve Velioğlu 2005).

Son yıllarda yapılmış olan araştırmalar, bazı karotenoidlerin A-vitamininin ön maddesi (provitamin) özelliği taşımasının ötesinde, hücreler arası boşlukta iletişimi geliştirme, bağışıklık sistemini güçlendirme ve antioksidan aktivite gösterme gibi sağlık için önemli

diğer bazı özelliklerini de ortaya koymuştur (Subagio ve Morita 2001, Joos vd 2004, Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera 2005, Koca vd 2007). Epidemiyolojik kanıtlar, karotenoidlerce zengin meyve ve sebzelerin tüketimi ile kardiovasküler hastalıklar, sinir bozukluğu hastalıkları, yaşa bağlı makular dejenerasyon, katarakt ve bazı kanser türleri riskinin azalmasının ilişkili olduğunu göstermektedir. Bu nedenle potansiyel koruyucu maddeler olan karotenoidlerin popülaritesi giderek artmaktadır (Liu vd 2000, Chen ve Djuric 2001, Maoka vd 2001a, Su vd 2002, Seppanen ve Csallany 2002, 2003, Baker ve Günther 2004, Stahl ve Sies 2005, Krinsky ve Johnson 2005, Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera 2005).

Karotenoid bileşikler, moleküler yapılarında bulunan konjuge çift bağ sayesinde antioksidan özellik göstererek, serbest radikal reaksiyonlarının oluşmasını önler ve/veya üretilen serbest radikalleri ya da reaktif oksijen ürünlerini baskılayarak, dokuları oksidatif ve fotooksidatif hasara karşı korur (Baysal ve Ersus 1999, Murakami 2000, Liu vd 2000, Dembinska-Kiec 2005). Çeşitli araştırmalar karotenoidlerin antioksidan etkilerinin konjuge çift bağ sayısına, polien zincirinin yapısına ve fonksiyonel gruplara bağlı olduğunu bildirmektedir (Maoka vd 2001a, Seppanen ve Csallany 2002, Tsao ve Deng 2004, Dembinska-Kiec 2005).

Karotenoidler, pek çok etki mekanizması ile kanseri önleme yeteneği gösterebilirler. Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucu karotenoidlerin antioksidan özelliklerinin, DNA'ya zarar veren ve kanserin başlangıç aşamasında etkili olan serbest radikallerin etkisini yok ettiği ve böylelikle bu bileşenlerin kanser hücrelerinin oluşumuna neden olan zincir reaksiyonlarının meydana gelmesini önlediği anlaşılmıştır (Ötleş ve Atlı 1997, Uylaşer 2000). Invitro ve invivo modeller, β -karotenin serbest radikallerin DNA üzerinde oluşturduğu hasara karşı koruyucu etkisini ortaya koymuştur (Dembinska-Kiec 2005).

Yapılan çalışmalar, pek çok gıdada bulunan β -karoten, likopen, lutein, α -karoten, β -kriptoksantin ve zeaksantin gibi belli başlı karotenoidlerin oluşumunu tamamlayıp depolandığı organlarda antikarsinojen olarak etkili olduklarını göstermektedir. Buradan da

anlaşılabacağı üzere, β -karoten gibi provitamin A aktivitesi gösteren karotenoidlerin yanında likopen, kantaksantin, lutein, astaksantin, fukoksantin, gibi provitamin A aktivitesi göstermeyen karotenoidlerin de antioksidatif özellikleri dolayısıyla kanser oluşumunu engelleme etkisi vardır (Atlı 1998, Chen ve Djuric 2001, Maoka vd 2001a, Seppanen ve Csallany 2002, Baker ve Günther 2004, Dembinska-Kiec 2005).

Akciğer kanseri nedeniyle görülen ölümlerin, tükettikleri gıdalarıyla düşük miktarda β -karoten alan kişilerde daha fazla olduğu bildirilmektedir (Baysal ve Ersus 1999). Yapılan bir çalışma sonucu, likopen veya β -kriptoksantin akciğer kanseri üzerinde pek fazla etkilerinin olmadığı, ancak β -karoten, α -karoten ve luteinin yüksek dozda alımı ile akciğer kanserine yakalanma riskinin oldukça düştüğü saptanmıştır (Ötleş ve Atlı 1997, Handelman 2001).

Serumda düşük miktarda bulunan β -karotenin, karaciğer kanserine yakalanma riskini artırdığını, karotence zengin yeşil ve sarı sebzelerin tüketiminin ise bu riski azalttığını belirtilmektedir (Uylaşer 2000).

Karotenoidlerin, özellikle β -karotenin yüksek oranda alınması ile ağız kanseri riskinin, düşük oranda alınmasına oranla 1/3 kadar azaldığı, β -karotenin kandaki oranı yüksek olduğunda rahim, göğüs, cilt ve mide kanseri riskini düşürdüğü bildirilmektedir (Ötleş ve Atlı 1997). Elmacı ve Altuğ(1999)'un bildirdiğine göre, ABD'de 25.000 yetişkinden alınan kan örneklerinin dondurularak saklandığı çalışmada, 15 yıllık gözlem sonucunda 28 kişide ağız kanseri saptanmış, kan örneklerinde yapılan analizlerde kansere yakalananların kanlarındaki karotenoid düzeyinin diğerlerine göre düşük olduğu belirlenmiştir.

β -karoten ve kantaksantin, UV-ışınlarına maruz kalan kişilerde tümör oluşmasını engellediği bildirilmiştir (Baysal ve Ersus 1999, Baker ve Günther 2004).

Yapılan bir araştırmada kapsantin ve kapsorubinin insanlar tarafından iyi absorbe edildiği, ve bu karotenoidlerin anti-tümör ve anti-kanserojenik etkilerinin olduğu rapor edilmiştir (Maoka vd 2001b, Seppanen ve Csallany 2002).

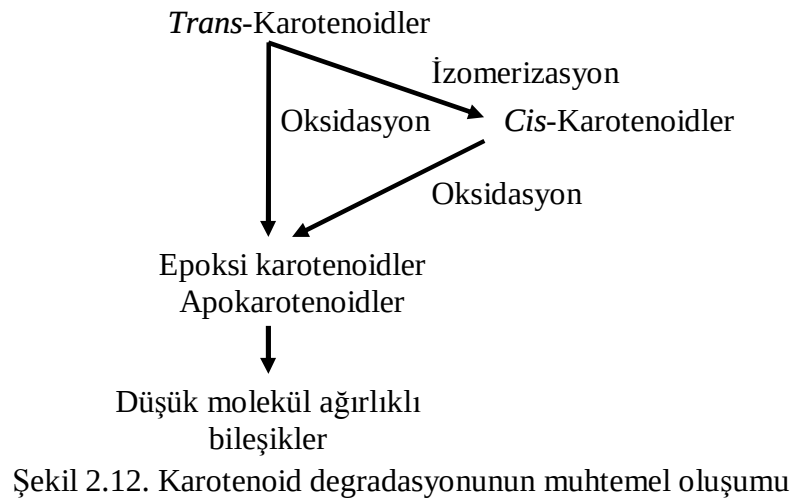
2.1.2.6. Karotenoidlerin stabilizasyonu

Karotenoidler çift bağ içeren bileşikler olduğundan, yüksek derecedeki doymamışlıkları onları oksidasyona ve izomerizasyona duyarlı kılmaktadır. Bir çözeltideki karotenoidlerin oksidasyona ve izomerizasyona eğilimi ile, canlı dokudaki karotenoidlerin eğiliminin çok farklı olduğu bilinmektedir. Karotenoidler kendi doğal çevrelerinde, yani canlı dokularda bazı koruyucuların bulunması ve hücre geçirgenliğinin çok sınırlı olması nedeniyle oksidasyona ve izomerizasyona karşı çok dirençlidir (Von Elbe ve Schwartz 1996, Rodrigues vd 1998, Rodriguez-Amaya 1999, Cemeroğlu vd 2001, Rodriguez-Amaya 2001). Fakat dokunun fiziksel zarar görmesi, karotenoidlerin ekstrakte edilmesi, saflaştırılması karotenoidlerin izomerizasyona ve oksidasyona hassasiyetlerini artırır. Ayrıca, karotenoidlerin organik çözücülerde depolanması da bozulmayı hızlandırır (Von Elbe ve Schwartz 1996, Ramesh vd 2001, Rodriguez-Amaya 2001, Collera-Zuniga vd 2005). Isı, ışık, asit, uzun süre yüzey aktif maddelerle temas etme, organik çözücülerle ekstrakte olma, çözeltinin özellikle iyot varlığında ışıklandırılması yaygın konfigürasyonları *trans* formda olan karotenoidlerin izomerizasyonunu teşvik ederek *cis* forma dönüştürür. Bu, bazı renk kayıpları ve provitamin A aktivitesinde kayıplara neden olur (Von Elbe ve Schwartz 1996, Acar 1998, Rodriguez-Amaya 1999, Oliver ve Palou 2000, Rodriguez-Amaya 2001).

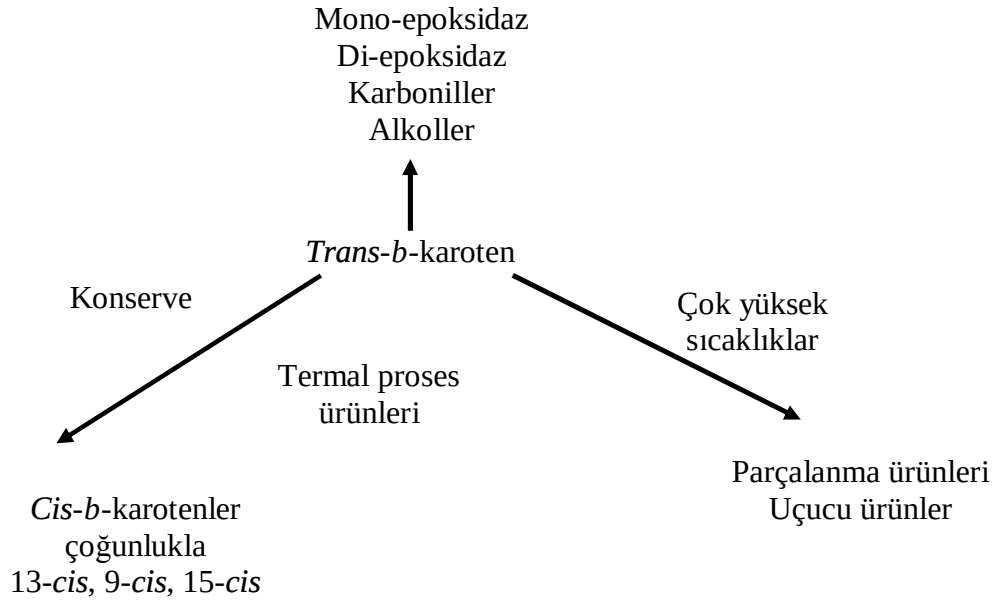
Oksidatif degradasyon karotenoid kaybının en önemli nedenidir, oksijen varlığına ve degradasyon reaksiyonunun meydana gelmesi için gerekli enerjinin sağlanmasına bağlıdır. Bu enerji ısı veya ışık şeklinde olup, oksidasyon reaksiyonlarını pH, su aktivitesi, metal iyonları ve katalaz, peroksidaz veya lipoksigenaz gibi bazı enzim aktivitelerinin de etkilediği bildirilmektedir (Von Elbe ve Schwartz 1996, Rodriguez-Amaya 1999, Cemeroğlu vd 2001, Yemiş 2001, Ergüneş ve Tarhan 2006, Koca vd 2007). Karotenoidler

gıdaların işlenmesi ve depolanması sırasında ısıya karşı dayanıklıdır ve bu dayanım oksijen içermeyen gıdalarda çok daha fazladır. Ancak çok yüksek sıcaklık derecelerinde uzun süreli ısı işlem uygulandığında karotenoidlerin yapıları bozulur ve renk açılmaları görülür. Karotenoidlerin oksidasyona karşı hassasiyeti farklılık gösterir. Aynı proses ve depolama koşullarında bile farklı gıdalardaki karotenoidlerin stabiliteleri farklıdır. Her bir karotenoid bileşenin oksidasyona karşı duyarlılığı, içinde bulunduğu koşullara oldukça bağlıdır. Karoten, likopene göre yüksek sıcaklıklara daha dayanıklıdır. ζ – karoten, lutein ve violaksantin ise çok kararsız olduğu belirtilmiştir (Von Elbe ve Schwartz 1996, Rodriguez-Amaya 2001, Rodriguez-Amaya ve Kimura 2004, Collera-Zuniga vd 2005). Bu nedenle, gıdaların prosesi ve hazırlanması sırasında karotenoidin korunması için gerekli optimum koşullar gıdadan gıdaya değişir.

Karotenoidlerin yapıları üzerinde yapılan ilk çalışmalarda kromik asit ve permanganat kullanılarak meydana getirilen kısmi bozulma ile önemli bilgiler elde edilmiştir. Karotenoidlerin kademeli degradasyonu sonucu oluşan apokarotenaller ve ketonik ürünler gibi bozulma ürünlerinin izolasyonu gerçekleştirilebilmiştir (Atlı 1998). Şekil 2.12’de de görüldüğü gibi oksidasyonun başlangıç basamağında epoksitler ve apokarotenoidler görülür. Sonraki parçalanma aşamasında yağ asidi oksidasyonunda oluşan ürünlere benzer düşük molekül ağırlıklı bileşenler hasıl olur. Bu nedenle, önemli derecede biyolojik aktivite ve toplam renk kaybı finalde olur (Rodriguez-Amaya 1999, 2001).



Karotenoidlerin çoklu doymamış yapıları nedeniyle, degradasyon ürünleri çok komplekstir. Bu ürünler en iyi *b*-karotende açıklanabilmektedir. Şekil 2.13'de *b*-karotenin oksidasyon ve sıcaklık uygulamaları süresince oluşan çeşitli degradasyon ürünleri gösterilmiştir. Oksidasyon süresince, başlangıçta epoksidaz ve karbonil bileşenler oluşmuş, oksidasyonun ilerlemesiyle, epoksi-*b*-iyononu içeren kısa zincirli mono ve di oksijenli bileşenler meydana gelmiştir. Zincir boyunca farklı yerlerde oksidatif bölünme gerçekleşirken epoksidaz genellikle son halka içinde meydana gelir. Provitamin A karotenoidleri için, halka içinde epoksid oluşumu provitamin A aktivitesinin kaybı ile sonuçlanmaktadır. *b*-karotenin oksidatif yıkımı, sülfid ve metal iyonları varlığında şiddetlenir (Von Elbe ve Schwartz 1996).



Şekil 2.13. All-*Trans-b*-karotenin degradasyonu

Enzimatik aktivite, özellikle lipoksigenaz, karotenoid pigmentlerin oksidatif degradasyonunu hızlandırır. Bu, dolaylı mekanizmalarla meydana gelir. Lipoksigenaz öncelikle peroksidaz üretmek için doymamış ve çoklu doymamış yağ asitlerinin oksidasyonunu katalizler ve bunlar karotenoidlerle kolayca reaksiyona girerler. Aslında bu çift reaksiyon planı yeterince etkilidir. Karotenoid renginin kaybı ve çözeltideki absorbans

azalması lipoksigenaz aktivitesinin analiz edilmesinde kullanılır (Von Elbe ve Schwartz 1996).

Karotenoidlerin degradasyonu üzerine en etkili faktörlerden biri sıcaklıktır. Örneğin havuçların kurutulmasında daha ılımlı sıcaklığın uygulandığı vakumda kurutmada, karotenoidlerde %54 kayıp görülmüşken, daha yüksek sıcaklığın hakim olduğu mikrodalgada kurutmada bu oran %63'e yükselmiştir. Aynı şekilde patateslerin konserveye işlenmesinde %20, kurutulmasında %21, fırında Al-folyo içinde pişirilmesinde ise %31 düzeyinde karotenoid kaybı saptanmıştır. Ayrıca işleme sırasında uygulanan yüksek sıcaklık karotenoidlerin sadece degradasyonunu hızlandırmamakta, aynı zamanda vitamin-A aktivite düzeyleri yüksek olan karotenoidlerin, aktivitesi daha düşük izomerlerine dönüşmesine de yol açmaktadır (Cemeroğlu vd 2001).

Yapılan bir çalışmada, lutein ve *b*-karoten konsantrasyonu bakımından taze sebze ve bu sebzelerle yapılan çorba arasında önemli bir fark olmadığı bulunmuştur. Bu nedenle, sebzelerde bulunan lutein ve *b*-karotenin pişirme sırasında stabil olduğu saptanmıştır. Diğer bir çalışmada bazı sarı/turuncu sebzeler üzerine çeşitli pişirme ve proses metotlarının etkisini incelemişler, ısıtma uygulaması sonucunda *a*- ve *β*-karoten gibi hidrokarbonların yıkımının %8-10 civarında olduğunu rapor etmişlerdir. Yeşil fasulyede farklı pişirme koşullarında (mikrodalgada 4 dk, 9 dk haşlama, 1 saat haşlama) lutein, *a*- ve *β*-karoten ısıya oldukça dirençli olduğu, 1 saat haşlanan yeşil fasulyede lutein, *a*- ve *β*-karoten düzeyinin değişmeden kaldığı saptanmıştır. Diğer bazı pişirme tekniklerinin (mikrodalgada, kaynatarak, buharda buğulayarak ve kısık ateşte pişirme) yeşil sebze ve domatesteki karotenoid miktarı üzerinde etkili olduğu ve farklı ısıtma uygulamaları süresince lutein, *α*-karoten, *β*-karoten, likopen, fitoflavin ve fitoenin karotenoid epoksitlerine nazaran daha az kaybolduğu saptanmıştır (Su vd 2002).

Tayland'da 55 sebze ve meyve ile yapılan bir çalışmada ise pişirme, kızartma, fermentasyon, güneşte kurutma, güneşte kurutma sonrası pişirme işlemleri uygulanmış ve bu işlemler sonucunda A vitamini aktivitesinde ortalama olarak sırasıyla %14, 24, 29, 44 ve

60 kayıp belirlenmiştir. A vitamini içeriğinin uygulanacak herhangi bir işlem sırasında sıcaklık ve ısıtma süresi arttıkça azaldığı vurgulanmaktadır (Atlı 1998).

Kırmızı greyfurt suyunda, termal pastörizasyon koşullarının (85-95°C) pigment kaybı üzerine etkisinin çok şiddetli olmadığı saptanmıştır. Özellikle iki major karotenoid olan β -karoten ve likopenin termal pastörizasyon sonrası azalışı önemli ($P<0.05$) bulunmamıştır (Lee ve Coates 1999).

Lee ve Coates'in (2003) yapmış olduğu bir çalışmada, Valencia portakal suyunun pastörizasyonundan kaynaklanan renk ve karotenoid pigment değişimi incelenmiştir. Genel olarak 90°C'de 30 saniye pastörize edilen portakal suyunun toplam karotenoid bileşimindeki kayıp istatistiksel olarak önemli ($p<0.05$) bulunmuştur. Isının karotenoid pigment bileşimi üzerine olumsuz etkisi, özellikle 5,6 epoksid karotenoidler olan violaksantin'de %46.4, antheraksantin'de %24.8 ve *cis* violaksantin'de %19.7 oranında azalmalarla tespit edilmiştir. Pastörize portakal suyunda violaksantin ve antheraksantin pigmentlerinde görülen azalma ile, lutein major bileşen haline gelmiş zeaksantin onu izlemiştir. Termal pastörizasyon sonrasında 5,8 epoksidleri olan luteoksantin ve mutatoksanin'in miktarının hafif artışı gözlenmiştir. 5,6 epoksidlerin azalışı ile 5,8 epoksidlerinin oransal artışı Valencia portakal suyunun hazırlanması ve toz halinde depolanması sırasında da saptanmıştır. Violaksantin en kararsız karotenoid olup kolayca izomerleri olan luteoksantin ve auroksantine dönüşmüştür. 5,6 epoksid karotenoidlerinin izomerizasyonu sonucu oluşan 5,8 epoksidlerinin pastörizasyon sonucu oluşan daha parlak ve daha dolgun renkten sorumlu olduğu düşünülmüştür.

Portakal suyunda provitamin A aktivitesi gösteren karotenoidlerin(β -karoten, α -karoten, β -kriptoksantin) ısıtma işlemi sırasında %36'dan daha fazla kayba uğradığı ve bu kaybın ksantofillerle karşılaştırıldığında nispeten daha az olduğu saptanmıştır (Lessin vd 1997, Lee ve Coates 2003).

Çınar (2004), portakal kabuğu, tatlı patates ve havuçtan ekstrakte edilip dondurarak kurutulan karotenoidlerin farklı sıcaklıklardaki depolama stabilitesinin, doğrudan depolanan karotenoidlerden yüksek olduğunu belirlemiştir.

Tang ve Chen (2000) havuç pulp artığındaki karotenoidleri püskürterek kurutma yöntemi ile toz haline getirmiş, artan süre ve sıcaklık ile toplam karotenoid miktarında azalmalar saptamışlardır. Bu probleme çözüm için, dondurarak kurutma yöntemini seçmişlerdir. Dondurarak kurutma işlemi ile yapılan karotenoid tozunun stabilitesini 4, 25, 45°C’de karanlıkta veya 25°C’de ışıktaki depolayarak çeşitli karotenoid bileşiklerini analiz etmişlerdir. Sonuçlar, *trans* formu, α -karoten, β -karoten ve luteinin artan depolama sıcaklığı ve aydınlatma ile azaldığını, major izomerleri olan 13-*cis*- α -karoten, 13-*cis*- β -karoten ve 13-*cis*-luteinin karanlıkta depolama ile meydana geldiğini, 9-*cis*- α -karoten, 9-*cis*- β -karoten ve 9-*cis*-luteinin meydana gelişinin aydınlatma ile kolaylaştığını, 13,15-di-*cis*- β -karoten gibi di-*cis* izomerlerinin yüksek depolama sıcaklığı ve aydınlatma ile oluştuğunu göstermiştir. Aynı zamanda artan depolama sıcaklığı ve aydınlatma ile havuç karoten tozunun renginde azalma belirlenmiştir.

Karotenoidlerce zengin birçok üründe depolama sıcaklık derecesi de karotenoid kaybı üzerine oldukça etkilidir. Nitekim 26° C’de 1 yıl depolanmış konserve kayısı ve şeftalilerde β -karoten miktarında %10-15’lere varan bir kayıp ortaya çıktığı, buna karşın bu ürünlerin 10° C’de depolanması durumunda β -karoten kaybının her iki üründe de yalnızca %5-6 düzeyinde gerçekleştiği saptanmıştır. Ancak her üründe depolama sıcaklık derecesinin karotenoid kaybı üzerindeki etkisi bu düzeyde değildir. Konserveye işlenmiş eriklerde, 10-26°C’ler arasındaki sıcaklıklarda 1 yıl depolamanın β -karoten miktarında neredeyse hiçbir kayba neden olmadığı ileri sürülmüştür (Cemeroğlu vd 2001).

Karotenoidlerin degradasyonunu hızlandıran diğer bir etken ise ışıktır. Cemeroğlu vd’nin (2001) bildirdiğine göre, Bolin ve Stafford (1974)’un yaptığı çalışmada güneşte kurutulan kayısılarda, yapay koşullardaki kurutmaya göre daha fazla karotenoid kaybı saptanmıştır. Diğer bir çalışmada, havuç suyu ışıktaki ve karanlıkta değişik sıcaklıklarda depolanmış,

havuç suyunda lutein, β -karoten, α -karoten ve A vitamini miktarının artan depolama sıcaklığı ile azaldığı, ışıktaki depolamanın karanlıkta depolamadan daha çok tahrip edici olduğu bildirilmiştir. Işıktaki depolamada 9-*cis* karotenoid izomerleri major bileşikler oluştururken, karanlıkta depolamada 13-*cis* karotenoid izomerleri daha fazla görülmüştür (Chen vd 1996).

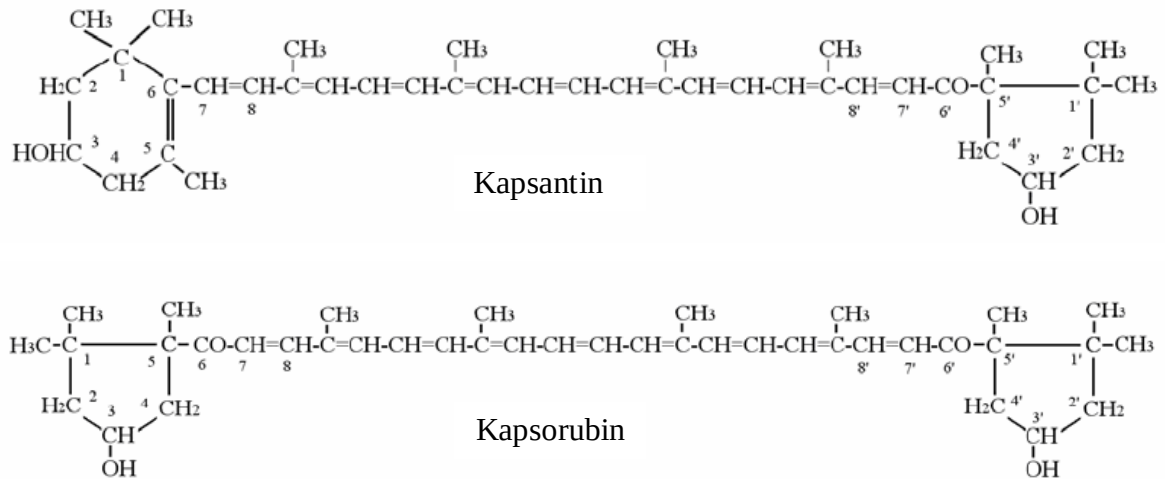
Karotenoidler bitki dokusu içerisinde doğal olarak korunmaktadırlar fakat gıdalara uygulanan temel işlemlerde karotenoid kayıpları kaçınılmazdır. Ancak, aynı işleme ve depolama koşullarında her bir karotenoidin stabilitesi gıdadan gıdaya değişmektedir. Bu yüzden optimum işleme ve depolama koşulları her gıda için farklı olabilir. İşleme ve depolama sırasındaki karotenoid kaybının en önemli nedeni oksidasyondur. Gıdaların işlenmesi ve depolanması ile ilişkili karotenoid kayıpları üzerine pek çok araştırma yapılmıştır. Ancak elde edilen sonuçlar bazen çelişkili ve yorumlanması güç olabilmektedir. Bunun nedenleri: (a) işleme ve depolama koşulları her zaman tam olarak tanımlanmamış veya kısmen tanımlanmıştır, (b) farklı gıdalar farklı işlemlere tabi tutulmaktadır ve işleme yöntemlerini karşılaştırmak güçtür, (c) aynı işleme metodunda farklı parametreler kullanılmaktadır (süre, sıcaklık gibi) ve (d) kayıpları hesaplamada tek bir metod kullanılmamakta ya da deneme hataları belirtilmemektedir. Bunlara ilaveten, analiz süresince ve/veya analiz öncesi depolama süresince karotenoidlerin izomerizasyon veya oksidasyonunun önlenmesine dikkat edilmeli, sonuçlar yanlışlıkla işleme veya depolamaya atfedilmemelidir. Bununla beraber, sonuçlardaki bazı deneysel yetersizlik ve zıtlıklara rağmen bazı neticelere varılabilir (Rodriguez-Amaya 1997).

Özellikle bazı kuru gıdalarda üretim ve depolama sırasında yaygın olarak meydana gelen önemli bir kimyasal değişim de enzimatik olmayan esmerleşmedir. Maillard ve askorbik asit oksidasyonu enzimatik olmayan temel esmerleşme reaksiyonları olup, gıdanın kalitesi açısından oldukça önemlidir. Özellikle önemli miktarda şeker, aminoasit ve askorbik asit içeren gıdalarda görülen bu reaksiyonlar sonucu kahverengi pigmentler, 5-hidroksimetilfurfural (HMF) ve diğer bazı ürünler oluşur. Kurutma sırasında gıdalardaki pek çok esmerleşme oluşumu Maillard reaksiyonu nedeniyle olmaktadır. Esmerleşme

ürünün karakteristiklerine ve depolama koşullarına bağlı olarak uzun depolama süresince de meydana gelebilmektedir (Lee vd 1991, Bozkurt ve Erkmen 2004, Koca vd 2007).

2.1.4. Kırmızı biber karotenoidleri ve bu karotenoidlerin değişimi

Gıdalarda doğal renklendirici olarak kullanılan kırmızı biber, kırmızı biber ekstraktı (oleorezin) ve kırmızı pul biber zengin bir karotenoid kaynağıdır ve bu ürünlerin en önemli kalite kriterleri renktir (Osuna-Garcia vd 1997, Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Hornero-Mendez vd 2002, Ittah vd 1993). Kırmızı biberin rengini ketokarotenoidlerden kapsantin, kapsorubin ve kapsantin 5,6 epoksit; ksantofillerden β -kriptoksantin, zeaksantin, violaksantin ve kapsolutein; karotenlerden de β -karotenin oluşturduğu bildirilmektedir (Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1994a, Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Ahmed vd 2002a). Kapsantin, kapsorubin, kapsantin 5,6-epoksit *Capsicum* cinsine özgü olup, biberin toplam karotenoidlerinin %70-80'ini oluştururlar (Osuna-Garcia vd 1997, Jaren-Galan ve Minguez-Mosquera 1999a) ve kırmızı biberin özgün kırmızı renginden sorumludurlar (Goda vd 1997, Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera 2001, Maoka vd 2001a, Ahmed vd 2002a, Hornero-Mendez vd 2002, Topuz ve Özdemir 2003, Uquiche vd 2004, Collera-Zuniga vd 2005, Conforti vd 2007). Kapsantin ve kapsorubinin yapısal formülleri Şekil 2.14' de verilmiştir (Yemiş 2001).

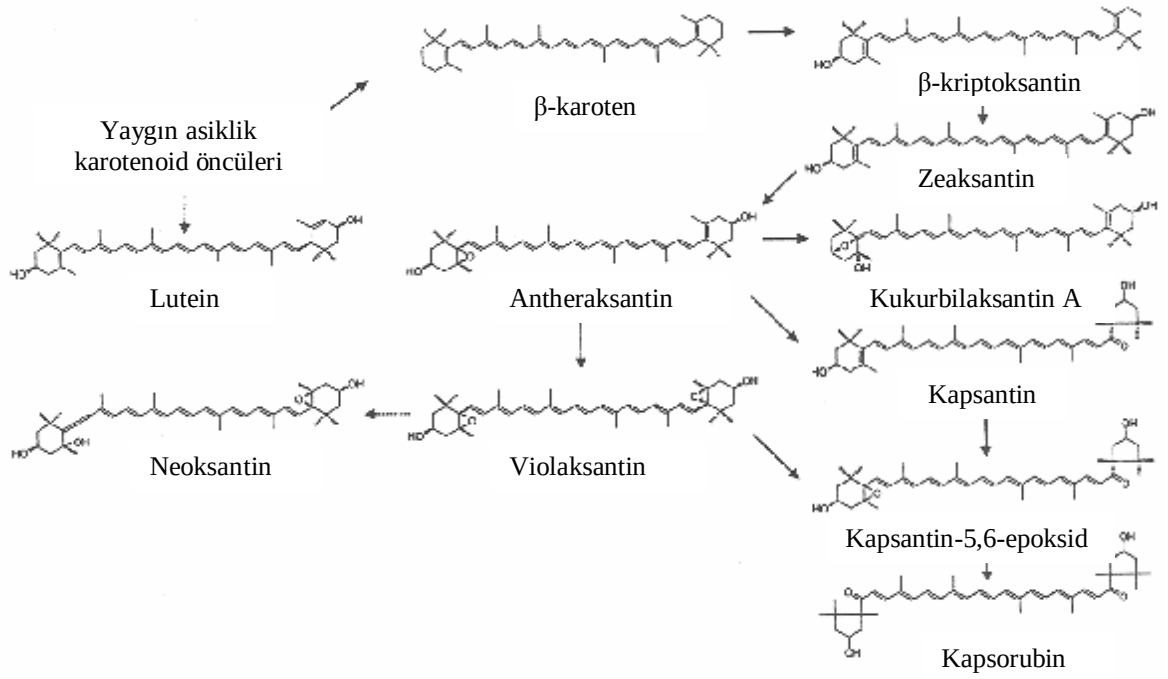


Şekil 2.14. Kapsantin ve kapsorubinin yapısal formülleri

Biberde bulunan bütün karotenoid pigmentler farklı son gruplu (β, κ, ϵ , 3-hidroksi 5,6-epoksid) 9 konjuge çift bağ içeren 40 karbonlu izoprenoidlerden oluşur. Zincirin sonundaki gruplar her bir pigmentin kromofor özelliklerini değiştirir ve kırmızı veya sarı olmak üzere iki izokromik sınıfa ayırır. Kapsantin, kapsantin 5,6-epoksid ve kapsorubinin kırmızı, zeaksantin, violaksantin, antheraksantin, β -kriptoksantin, β -karoten ve kukurbiksantin ise sarı renk veren karotenoidlerdir (Ittah vd 1993, Hornero-Mendez vd 2002, Garcia vd 2007).

Kırmızı biberin karotenoid miktarı tür, çeşit, olgunluk ve yetiştirme koşulları gibi faktörlere bağlı olarak değişir. Çeşitler arasında bileşenlerin oranlarında olduğu gibi toplam pigment içeriğinde de geniş bir varyasyon vardır (Reeves 1987). Meyvenin olgunlaşmasıyla devam eden karotenoid senteziyle karotenoid profili değişir ve *Capsicum* cinsine özgü karakteristik ve yaygın olmayan kırmızı biber karotenoidleri oluşur. Olgun olmayan yeşil meyvelerdeki tipik karotenoidler kloroplast içeren dokularda bulunur. Lutein major pigmenttir (%45-55) bunu sırasıyla violaksantin (%15-20), β -karoten (%15-20), neoksantin (%12-15) ve antheraksantin (%4-6) izler. Sarı izokromik fraksiyona ait karoten ve ksantofiller (β -karoten, β -kriptoksantin, zeaksantin, antheraksantin ve violaksantin) kırmızı pigmentlerin biyosentezinde öncül bileşenlerdir. Kapsantin ve kapsorubin meyveler olgunlaştıkça görülür. *Capsicum annuum* karotenoid biyosentez şeması Şekil 2.15'de verilmiştir. Yapılan çalışmalarda kapsantinin olgun biberlerde major karotenoid olduğu görülmüştür (Hornero-Mendez vd 2002, Garcia vd 2007, Lannes vd 2007).

Yapılan bir çalışmada, biberlerin olgunlaşması sırasında klorofil, lutein ve neoksantin pigmentleri kaybolurken, β -karoten ve violaksantin konsantrasyonlarının arttığı, zeaksantin, kapsantin, kapsorubin, β -kriptoksantin ve kapsoluteinin oluştuğu saptanmıştır. Kırmızı renk pigmentlerinin sentez mekanizmasında, β -karoten, β -kriptoksantin ve violaksantin ara ürünler olarak ortaya çıktığını ileri sürülmüştür (Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1994b).



Şekil 2.15. *Capsicum annum* meyvelerinde karotenoid biyosentezi

Kırmızı biberdeki pigmentler yağda çözünen bileşiklerdir. Bu bileşikler doğal olarak yağ asitleriyle esterleşmiş halde bulunurlar ve bu yapıları nedeniyle termo ve foto oksidasyona karşı daha stabildirler. Esterleşme pigmentlerin renk şiddetini değiştirmemektedir, ancak polarite gibi fizikokimyasal özelliklerini etkilemektedir. Kısa zincirli yağ asitleri ile esterleşmiş olan karotenoidler, uzun zincirli yağ asiti esterlerine göre daha stabildirler (Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1994a, Goda vd 1997, Minguez-Mosquera ve Perez-Galvez 1998, Jaren-Galan ve Minguez-Mosquera 1999a, Topuz 2002, Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera 2005, Collera-Zuniga vd 2005). Ayrıca esterleşme molekülün çevresini değiştirdiğinden bileşiğin kimyasal aktivitesi yağ asitinin çeşidine bağlı olarak değişebilir. Bağlı olan doymuş ve doymamış yağ asitleri karotenoidlerin antioksidan işlevini etkiler, ksantofillerle esterleşmiş çoklu doymamış yağ asitleri antioksidan potansiyelini düşürebilir (Perez-Galvez ve Minguez -Mosquera 2005).

Proses sırasında bibere uygulanan endüstriyel işlemlerle karotenoid fraksiyonlarının bir kısmı parçalanır. Güneş altında uzun süre kurutma, işleme sırasındaki mekanik kurutucuların yüksek sıcaklığı, öğütme koşulları, depolama sıcaklığı ve nemi gibi faktörlerin etkisiyle oluşan oksidasyondan dolayı renk bozulmasına uğrayabilmektedirler (Yemiş 2001, Topuz ve Özdemir 2003).

Biber karotenoidlerinin sıcaklıkla ilişkisi üzerine yapılan bir çalışmada, kırmızı biberin toplam karotenoid miktarı kaybının kurutma sıcaklığının yükselmesiyle arttığı, ayrıca 60°C'nin altındaki sıcaklıklarda sarı, üzerindeki sıcaklıklarda ise kırmızı pigmentlerin bozulmasının hızlandığı bildirilmiştir (Jaren-Galan ve Minguez-Mosquera 1999a).

Perez-Galvez vd'nin (2000a) yapmış oldukları bir çalışmada, 6 ticari oleorezin örneğindeki karotenoid pigmentin sarı ve kırmızı izokromik fraksiyonlarının degradasyon kinetiğini saptamak için oleorezinler termal degradasyona tabi tutulmuş, her bir oleorezinin farklı stabilite gösterdiği saptanmıştır. Bununla beraber, tüm oleorezinler içinde , kırmızı pigment fraksiyonunun sarılardan daha yüksek oranda degrade olduğu belirlenmiştir.

Doymamışlık derecesi farklı yağların kuru biberlerle farklı oranlardaki (%20 ve %40) karışımında, karotenoid pigmentlerin yapısı ve degradasyonu arasındaki ilişki araştırılmış, biberde bulunan karotenoidlerin oksidasyon stabilitelerinin birbirinden oldukça farklı olduğu saptanmıştır. Sarı renk veren ksantofiller ve β -karotenin oksidasyon hızı çok yüksek iken, ketokarotenoidlerden olan kırmızı renkli kapsantin ve kapsorubin oksidasyona karşı daha stabil olduğu ve biberde yüksek oranda bulunan kapsantin oksidasyona en dayanıklı pigment olduğu belirlenmiştir. Oksidasyon hızının yüksek ya da düşük olmasının reaksiyonu stabilize eden radikallere yani, fonksiyonel gruplara bağlı olduğu bildirilmiştir (Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera 2001).

Rames vd (2001), depolanma sırasındaki karotenoid stabilitesinin, kurutma koşullarına bağlı olduğunu, kurutma sıcaklığının artıkcı degradasyon hızının artıgını rapor etmişlerdir.

Düşük sıcaklığın kullanıldığı kurutma sistemlerinde %85-88 nem içeriğine sahip biberlerden üretilen kuru ürünün karotenoid içeriğinin, başlangıçtaki meyvenin karotenoid miktarına eşit veya daha yüksek olduğu saptanmıştır. Bu yüksek nem seviyesi meyvenin uzun süre metabolik aktivitesinin devam etmesine, sarı ve kırmızı pigmentlerin artmasına ve her iki pigmentin biosentetik proseslerdeki fonksiyonlarına izin verir. Kuru meyvenin öğütülmesi süresince, çekiç değirmende oluşan ısı kırmızı fraksiyonları etkilemezken, sarı fraksiyonların degradasyonuna neden olmuştur (Minguez-Mosquera vd 2000).

Topuz ve Özdemir (2003) de farklı kurutma yöntemlerinin kırmızı pul biber karotenoidleri üzerine etkisini belirlemişlerdir. Bu çalışma sonuçları Çizelge 2.7’da verilmiştir.

Çizelge 2.7. Taze kırmızı biberin karotenoid kompozisyonu ve bu kompozisyonun fırında ve güneşte kurutma esnasında değişimi

Karotenoid Bileşikler	Taze kırmızı biber	Güneşte kurutulmuş pul biber	Kayıp (%)	Fırında kurutulmuş pul biber	Kayıp (%)
Kapsanthin	4005.8	818.12	79.58	571.57	85.73
Kapsorubin	381.6	67.92	82.20	62.54	83.61
Violaksantin	392.2	65.19	83.38	50.95	87.01
Kapsolutein	550.1	86.40	84.29	61.14	88.89
Zeaksantin	1022.8	191.35	81.29	127.62	87.52
β -Karotene	359.6	60.35	83.21	54.47	84.85
β -Kriptoksantin	430.4	59.83	86.10	50.10	88.36
Kırmızı pigmentler	4387.4	886.04	79.80	634.11	85.55
Sarı pigmentler	2755.1	463.12	83.19	344.28	87.50
Toplam karotenoid	7142.5	1349.16	81.11	978.39	86.30

Yapılan bir çalışmada *Capsicum annuum* türüne ait *Bola* çeşiti kırmızı biber iki farklı kurutma yöntemi (fırında sıcak hava ile hızlı kurutma ve tütsülü yavaş kurutma) ile kurutulmuştur. Kurutma öncesi ve sonrası temel karotenoidlerin miktarları belirlenmiştir. Tütsülü yavaş kurutmanın bazı pigmentlerin konsantrasyonunun artmasına neden olduğu,

bunun da pigment sentezinin yansması olarak yorumlanabileceği bildirilmiştir. Sıcak hava ile hızlı kurutma prosesinde ise , hiç bir pigment konsantrasyonunda artış olmamış aksine sadece azalış kaydedilmiştir. Buradan kurutma prosesi önemi açıkça ortaya koyulmuş, kullanılan sıcaklık ve süreye bağlı olarak, ya bazı pigmentlerin konsantrasyonunun arttığı ya da degradasyon nedeniyle azaldığı bildirilmiştir (Minquez-Mosquera vd 1994).

Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez (1997) biber işlem basamaklarından kurutma ve öğütmenin karotenoid kompozisyonuna etkisini araştırmışlar, öğütme işleminin daha çok karotenoid kaybına neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Kurutma prosesinin son üründe neden olduğunu etkinin, kullanılan biber çeşiti ve meyvenin olgunluk aşamasına önemli derecede bağlı olduğunu bildirmişlerdir. *Capsicum annuum*'da bulunan provitamin A aktivitesine sahip β -karoten, β -kriptoksantin ve kriptokapsinin proses süresince sırasıyla, %67.3-82.2, %59.2-78.9 ve %54.1-58.1 oranında degrade olduğunu saptamışlardır. Araştırmacılar ayrıca öğütme sırasında biber çekirdeği ilavesinin toplam karotenoid kaybını %20 oranında düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Bu düşüşün daha az karotenoid içeren çekirdeğin, biberdeki karotenoid konsantrasyonunu seyreltmesinden kaynaklandığını ifade etmişlerdir.

Öğütme işleminin pigment stabilitesi üzerine etkisinin incelendiği bir araştırmada, sarı pigmentlerin kırmızı pigmentlerden daha fazla miktarda degrade olduğu görülmüştür. Beta-karoten en duyarlı pigment olup bunu beta-kriptoksantin ve zeaksantin izlemiştir. İşleme sırasında beta-karoten ve beta-kriptoksantin içeren sarı pigmentlerin parçalanması daha fazla olduğundan provitamin A kaybının da buna bağlı olarak fazla olacağı görülmüştür. Kırmızı pigmentler içerisinde kapsantin ve kapsorubin en stabil bileşikler olup aynı stabiliteye sahip oldukları tespit edilmiştir. Sonuç olarak kırmızı pigmentlerin sarı pigmentlerden daha stabil olduğu belirlenmiştir (Minquez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1994a).

Klieber ve Bagnato (1999) üç çeşit kırmızı biberi iki farklı öğütme yöntemiyle (çekimli değirmen ve plakalı öğütücü), 100:10, 100:45 ve 100:60 g kuru meyve eti/g kuru çekirdek

oranlarında biber çekirdeği ilavesi yaparak ve biber çekirdeği ilave etmeden kırmızı toz bibere işlemişlerdir. Bunlara ilaveten E vitamini veya biber çekirdeği yağı katkılı, çekirdek ilavesiz kırmızı toz biber de üretmişlerdir. Ayrıca herhangi bir katkılama yapılmadan üretilen kırmızı toz biberleri azot gazı altında depolamışlardır. Araştırmacılar elde ettikleri kırmızı toz biberleri karanlıkta, 37°C’de renk özelliği bakımından hızlandırılmış raf ömrü testine tabi tutmuşlardır. Kalite ekstrakte olabilir renk, görünür renk ve duyu analizlerle saptanmıştır. Araştırma sonuçları; öğütme metodunun renk stabilitesini etkilemediğini, çekirdek ilavesinin renk kaybı oranını azalttığını, fakat biberin kendine has kırmızı rengini açtığı için toplam raf ömrünü azalttığını, çekirdek yağı ilavesinin ransit tada neden olduğunu ve renk kaybını azaltmadığını, E vitamini ilavesinin raf ömrünü arttırdığını göstermiştir. %45’in üzerinde çekirdek ilavesinin ise kırmızı toz biberin raf ömrünü düşürdüğü tespit edilmiştir. Bu sonuçlara ilaveten renk bakımından en kaliteli ürün azot gazı altında depolama ile sağlanmıştır.

Karotenoidlerin degradasyonunu hızlandıran diğer bir etken ise ışıktır. Yapılan bir çalışmada, kırmızı biberin en önemli renk bileşeni olan kapsantin ve kapsantin esterlerinin ışıktan etkilenme durumu araştırılmıştır. Bu çalışmada serbest ve esterleşmiş kapsantin 4000 lüks ışığa maruz bırakılmış, serbest haldeki kapsantin uygulama başlangıcından itibaren bozulma gösterirken, esterleşmiş kapsantinde ancak birkaç hafta sonra bozulma saptanmıştır (Goda vd 1997).

Lipoksigenaz enziminin katalizlediği enzimatik reaksiyonun biber karotenoidleri üzerine etkisi ile ilgili bir model çalışmada, meyvedekine benzer oranda enzim ve pigment eklenmiş, 20°C’de 24 saat süren reaksiyon sonunda örneklerde, karotenoidlerin %30’unun bozulduğu belirlenmiştir. Bu kaybın %2.5’inin pigmentlerin otooksidasyonu, %4.5’inin doymuş koşullarda linoleik asitin neden olduğu oksidasyonla, %22’sinin doğrudan enzim katalizi nedeniyle olduğu saptanmıştır. Deneme sıcaklığında enzim subsrata doymuş koşullarda reaksiyona girdiğinde, pigment yıkımının maximum düzeye çıkabildiği görülmüştür. Model sistemlerde lipoksigenaz enziminin pigment yıkımına güçlü bir şekilde neden olduğu, gerçekte yani canlı hücrede ise, bazı çeşitlerde hasat sonrası %40’lara varan

karotenoid kaybının nedeninin meyvenin olgunlaşma aşamasında lipoksigenaz aktivitesinin neredeyse sabitlenmesi ile açıklanabileceği bildirilmiştir (Jaren-Galan ve Minguez-Mosguera 1999b).

Orak'ın (1999) yapmış olduğu araştırmada, tatlı kırmızı Keşan ve acı kırmızı Urfa biberlerine farklı sürelerde mikrodalga ısıtma, farklı sıcaklık ve sürelerde su ile haşlama şeklinde 12 farklı ön işlem uygulanmış ve -40°C'de dondurularak, 10 ay süreyle -20 ± 2°C'de depolanmıştır. Depolanma süresince ön işlemlerin ve depolama süresinin biberler üzerine etkisi ve çeşitler arası farklılık saptanmaya çalışılmıştır. Antioksidan etkiye sahip kapsaisin içeriği yüksek olan Urfa biberlerinde renk bileşenlerinin de daha az kayba uğradığı saptanmıştır. 10 aylık depolama sonunda Keşan biberlerinin toplam karotenoid madde içeriğinde %7.66, kapsantin içeriğinde %5.9 kayıp olduğu bulunmuştur. Urfa biberlerinde ise karotenoid madde içeriğindeki kayıp %5.10, kapsantin içeriğindeki kayıp %3.29 olarak belirlenmiştir. Su ile haşlama işlemleri ile meydana gelen karotenoid kaybı incelendiğinde, Keşan biberlerinde 65°C'de 120 saniye haşlama işlemi ile %0.79, 240 saniye haşlama ile %1.98, 75°C'de 120 saniye haşlama ile %1.98 240 saniye haşlama ile %4.77, 85°C'de 120 saniye haşlama işlemi ile %5.56, 240 saniye haşlama süresi ile %7.94 oranında; Urfa biberlerinde ise bu değerlerin sırasıyla %1.0, %2.02, %2.52, %4.52, %6.03, %9.05 oranında olduğu belirlenmiştir. Su ile haşlama işleminde artan sıcaklık derecesinden çok, aynı sıcaklıkta artan süre ile karotenoid bileşik kaybının daha fazla olduğu görülmüştür. Su ile haşlama işlemlerinde ticari olarak uygulanan 85°C'de 5 dk haşlama ile önemli ölçüde kayıpların meydana geldiği saptanmıştır. 75 °C'de 240 saniye haşlama işleminden daha yüksek sıcaklık ve sürelerde haşlanan biberlerin karotenoid madde kaybının, haşlanmamış biberlere göre daha fazla olduğu görülmüştür. Bunun dışındaki tüm uygulamalarda depolama süresi sonunda karotenoid madde kaybı haşlanmamış biberlerde belirlenen değerden daha düşük bulunmuştur. Kapsantin karotene göre daha stabil olduğu saptanmıştır. Kırmızı biberlerde en önemli kalite kriteri olan karoten ve kapsantin lipoksigenaz enzimine hassas renk bileşenleri olup, bu enzim tarafından oksidasyona uğradığında renk ağarmasının meydana geldiği görülmüştür. Depolama süresince karotenoidlerde meydana gelen kayıpların uygulamalarda lipoksigenaz enzim aktivitesinin

azalmasına paralel olarak azaldığı, bu nedenle %100 lipoksigenaz aktivitesine sahip olan haşlanmamış biber örneklerinde toplam karotenoid madde içeriğinin en düşük olarak tespit edildiği bildirilmiştir. Lipoksigenaz enziminin indikatör olarak alındığı uygulamalarda, karoten içeriğinde haşlanmamışlara göre kayıp oranı çok daha düşük bulunmuştur. Peroksidaz enziminin tamamıyla inaktif hale getirildiği uygulamalar indikatör alınırca, biberlerin toplam karotenoid madde içeriğinin haşlanmamışlara göre daha düşük olacağı ortaya koyulmuştur.

Işınlama uygulamalarının kırmızı biberin renk özelliklerine etkisini incelemek amacıyla ASTA metodunu kullanılarak ekstrakte olabilir renk, CIELab renk aralığını kullanılarak görünür renk analiz edilmiştir. Sonuçlar ışınlanmış (ışınlama dozları 0-12,5 kGy arasında) ve ışınlanmamış örneklerin renk özellikleri arasında önemli farklılık olmadığını göstermiştir. Böylece, ışınlamanın kırmızı biberin renk özelliklerinde küçük değişiklikler yaparak mikrobiyal yükü minimuma indiren bir uygulama olduğu sonucuna varılmıştır (Nieto-Sandoval vd 2000).

Işınlamanın kırmızı pul biber karotenoidleri üzerine etkisi Topuz ve Özdemir (2003) tarafından da araştırılmıştır. Bu çalışmada, 10 kGy doza kadar yapılan ışınlama uygulamasının karotenoid parçalanması üzerine etkisinin depolama süresinden daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Chatterjee vd'nin (1999) yapmış olduğu çalışmada, 3 farklı türdeki kuru kırmızı biberde depolama zamanı ve ışınlama dozuna bağlı renk değişimi araştırılmıştır. Işınlanmış ve ışınlanmamış örneklerde depolama süresi ilerledikçe depolama süresine bağlı olarak renk değerinde önemli ($p<0.05$) bir azalış gözlenmiştir. 12 ay içinde örnekler ASTA yöntemine göre analiz edilmiş, renk değişimi %17-25 oranında olmuştur. 1, 5, 10 kGy dozdaki ışınlamanın 12 ay depolama süresince renk değeri üzerine önemli ($p>0.05$) bir etkisi olmamıştır. Zamana bağlı renk değeri kaybı ışınlanmamış örneklerdekine benzer olmuştur. Yine Chatterjee vd (1999)'nin bildirdiğine göre, Munasiri vd (1987)'de kırmızı toz biberi 10 kGy dozunda ışınlanmış ve 8 ay depoladıktan sonra benzer sonuçlar elde ederken,

Zachariev vd 1991’de ise etilen oksit ve 10 kGy dozda gama ışınlama ile iki farklı sterilizasyon yöntemini karşılaştırmış, depolama süresine bağlı olarak her bir karotenoid komponentte güçlü bir azalma görüldüğünü ve bu azalmanın her iki sanitasyon uygulamasından da fazla olduğunu rapor etmişlerdir.

Morais vd (2001), karotenoid pigmentlerin bozulma hızının; depolama süresi, oksijen ve ışık varlığına bağlı olduğunu, oksijenin etkisinin en düşük iken, depolama süresinin en etkili faktör olduğunu saptamışlardır. Sonuçlar sadece bozulma hızının değil, bozulan maddenin çeşidinin de birden fazla depolama parametresine (depolama süresi, ışık ve oksijen varlığı gibi) bağlı olduğunu göstermiştir.

Cserhati vd (2001) de pigment stabilitesi üzerine en fazla etkiyi depolama süresinin gösterdiğini bildirmişlerdir.

Depolama sırasında kırmızı pul biber karotenoidlerin oksidatif degradasyonunu önlemek için ilave edilen doğal ve sentetik antioksidan ilavesinin etkisi karşılaştırılmış, 4 ay sonra oda sıcaklığında depolanan kırmızı pul biberin kontrol grubu, ekstrakte olabilir rengini %63 oranında kaybederken, δ - tokoferol katkılı örneklerde kayıp %32, etoksiquinin katkılı örneklerde ise %6 oranında olduğu saptanmıştır (Osuna-Garcia vd 1997).

Toz biberde depolama sırasında görülen renk degradasyonuna biber çeşiti, nem içeriği, hasatta olgunluk dönemi ve öğütmeden önceki kuru meyvenin kalitesi etki eder. Biber tohumları antioksidan etki içerdiğinden, toz bibere ilave edilmesiyle karotenoidlerin degradasyonuna engel olabilir. Üstelik tohum yağı öğütmeden sonra yayılarak biber partiküllerini çevreler, böylece pigmentler oksitleyici ajanlardan korunur ve ürünün dış görünümü iyileşir. Yapılan bir çalışmada, toz biberin depolama süresince renk degradasyonunu kontrol etmek için farklı oranlarda öğütülmüş tohum ilave edilmiştir. 5 aydan daha fazla depolanmış işlenmiş ve kontrol grubu örnekler arasında renk kaybı farklı bulunmamıştır. Fakat 7 ayın sonunda tohumlu biber örneklerinin tohumuz biberlerden daha az renk kaybettiği gözlenmiştir. Bir diğer çalışmada da saf perikarpın başlangıçtaki

pigment içeriğinin %40'ını kaybettiği, %60 tohum içeren örneklerde ise bu kaybın %20 olduğu bildirilmiştir (Rodrigues vd 1998). Markus vd (1999) de tohumların da perikarp ile öğütülmesiyle, depolanma süresince biberin renk stabilitesinin arttığını saptamışlardır. Ancak bazı çalışmalarda ise, biber tohumlarının farklı tipte yağ asidi içerdiği ve bu yağ asitlerinin öğütülmüş kırmızı biberin renk bozulmasını ilerlettiği saptanmıştır. Depolamanın sonlarına doğru tohumlardan lipoksigenaz ve hidroperoksidaz gibi lipid oksidasyon enzimlerinin ortaya çıkıp, renk kaybına katkıda bulunduğu da bildirilmiştir (Rodrigues vd 1998).

2.1.5. Gıdalardaki renk maddelerinin değişim kinetiği

Gıdalarda gelişen reaksiyonları izleyerek, kalitedeki değişimleri inceleyen araştırmacılar, elde ettikleri deneysel verileri tarif etmek için uygun bir matematiksel modelden yararlanmayı en doğru yol olarak görmektedirler. Kimyasal değişmelerin açıklanmasında en yaygın olarak yararlanılan yöntem, ulaşılmış deneysel verilerin uygun bir reaksiyon derecesine göre yorumlanmasıdır (Özkan ve Cemeroğlu 2005). Reaksiyon derecesi, hız sabiti ve aktivasyon enerjisini içeren kinetik parametreler gıdanın kalitesinin tahmin edilmesi için gereklidir (Koca vd 2007). Gıdalarda gelişen reaksiyonların hemen tamamına yakını birinci derece kinetik modele, çok az bir kısmı ise, sıfırıncı veya ikinci derece kinetik modele uygun olarak gelişmektedir (Özkan ve Cemeroğlu 2005). Gıdalarda renk degradasyon kinetiği oldukça kompleks olup, degradasyonun saptanmasında deneysel model tekniklerine ihtiyaç vardır. Pek çok araştırmacı (Carbonell vd 1986, Minguez-Mosquera ve Jaren-Galan 1995, Barreiro vd 1997, Avila ve Silva 1999, Perez-Galvez vd 2000b, Shin vd 2001, Ahmed vd 2002a,b,c, Perez-Galvez vd 2005, Jaya ve Das 2005, Martins vd 2005, Ismail ve Revathi 2006, Koca vd 2007) meyve ve sebzelerin işlenmesinde muhtemel renk degradasyon kinetiğini araştırmaktadır.

Barreiro vd (1997) çift konsantre domates ezmesinin 70-100°C arasında ısıtılma süresince renk değişim kinetiğini incelemişlerdir. Renge ait L, a, b değerlerini ölçmüşler ve bu değerlerden toplam renk değişimi (ΔE), doygunluk indeksi ($SI=(a^2+b^2)^{0.5}$), a/b oranını

hesaplamışlardır. Toplam renk değişimi (ΔE) sıfırcı dereceden reaksiyon modeli izlerken, renge ait diğer tüm değerlerin 1. dereceden reaksiyon modelini izlediğini saptamışlardır. L değeri ısıtma işleminin ilk 20 dakikasında hızlı bir şekilde azalırken daha sonra reaksiyon hızı azalmış, bu azalışın iki aşamasında E_a değeri sırasıyla 11.5 ve 5.73 kcal mol iken, $\ln k_0$ ise 11.3 ve 1.28 dk⁻¹ olarak belirlenmiştir. b değerinin sıcaklığa karşı (E_a 20.5 kcal mol ve $\ln k_0$ 22.2 dk⁻¹) a değeri (E_a 9.79 kcal mol ve $\ln k_0$ 9.10 dk⁻¹) ve renge ait diğer özelliklere göre daha hassas olduğu belirlenmiştir. a/b oranı L değeri azalışının ikinci yarısı hariç, diğer renk parametrelerinden daha az (E_a 6.86 kcal mol ve $\ln k_0$ 5.20 dk⁻¹) değişime uğramıştır. Bu nedenle a/b oranının, ısıtmaya karşı diğer parametrelerden daha az hassas olduğu belirlenmiştir. Toplam renk değişiminin (ΔE) E_a 10.2 kcal mol ve $\ln k_0$ değeri 12.9 dk⁻¹ iken, doygunluk indeksinin (SI), değerleri sırasıyla 10.1 kcal mol ve 9.28 dk⁻¹ olarak saptanmıştır. Bu parametrelerin çift konsantre edilmiş domates ezmesinin ısıtma prosesi süresince renk değişimini tahmin etmeyi sağladığı sonucuna ulaşılmıştır.

Jaya ve Das (2005) mango pulpuna belirli oranlarda gliserol monostearat, trikalsiyum fosfat ve maltodekstrin ilave ederek vakumda kurutma yöntemiyle ürettikleri mango tozunu, alüminyum folyo kaplı torbalarda %90 bağıl nemli 38±2°C sıcaklıktaki hızlandırılmış depolama koşullarında depolamışlardır. Depolama süresince mango tozunun renk değişiminin 1.dereceden reaksiyon kinetiği modelini izlediği, reaksiyon hız sabitinin 0.038 gün⁻¹, raf ömrünün ise 105 gün olduğu saptanmıştır.

Dutta vd (2005), haşlanmamış ve % 1 NaCl solüsyonunda iki dk haşlanmış balkabağı püresini 60-100°C sıcaklıkta 0-2 saat ısıtma işlemine tabi tutmuşlar, beta-karoten ve görünür renk değerlerinin degradasyon kinetiğini incelemişlerdir. Beta-karoten ve görünür renk degradasyonunun 1.dereceden reaksiyon kinetiğine uyumlu olduğunu belirlemişlerdir. Beta karotenin aktivasyon enerjisi 27.27 kJ/mol bulunurken, görünür renge ait $L_{a/b}$ ve ΔE değerlerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla, 33.68 ve 30.39 kJ/mol olarak bulunmuştur. Görünür renge ait değerlerin aktivasyon enerjilerinin daha yüksek olması, bu değerlerin degradasyonunun sıcaklık değişiminden beta-karoten degradasyonundan daha çok etkilendiğinin bir göstergesi olduğu bildirilmiştir.

Avila ve Silva (1999) optimum ısıtma işlemi saptamak amacıyla, şeftali püresini 110 ve 135°C arasında ısıtarak L, a, b değerlerini ölçmüşler, şeftali püresinin renk değişimi değerlendirilmesinde bu değerlerden La/b ve toplam renk değişimi (ΔE) değerlerini kullanılmışlardır. Tek aşamalı doğrusal olmayan regresyon ile tüm veriler Arrhenius model kullanılarak hesaplanmıştır. L ve b değerlerinin 1.dereceden reaksiyon modelini izledikleri aktivasyon enerjilerinin sırasıyla, 107 ± 7 ve 109 ± 9 kJ/mol olarak saptandığını, a, La/b ve toplam renk değişiminin aktivasyon enerjilerinin sırasıyla 106 ± 13 , 106 ± 10 ve 119 ± 9 kJ/mol bulunduğunu bildirmişlerdir.

Ahmed ve Shivhare (2001), ısıtma işlem süresince soğan ezmesinin renk değişiminin, 1.dereceden reaksiyon kinetiği modelini izlediğini saptamışlardır. Görünür renk değerlerinin kombinasyonu olan La/b değerinin 1.dereceden renk degradasyonuna en iyi uyum gösterdiğini ve renk değişimini yeterince tanımladığını belirlemişlerdir. Paketleme materyali ve depolama koşullarının soğan ezmesi rengi üzerine önemli ($p < 0.05$) derecede etkili olduğunu saptamışlardır. Soğan ezmesi yüksek yoğunluklu polietilen torba, cam ve pet şişede 5 ve 25°C’de depolanmış, renk değişimi en az 5°C’de depolanan yüksek yoğunluklu polietilen torba ile paketlenen örneklerde görülürken, en çok 25°C’de cam şişede depolanan örneklerde görülmüştür. Depolama sıcaklığı arttıkça reaksiyon hız sabitinin de belirgin bir şekilde arttığını saptamışlardır.

Ahmed vd (2002c), ıspanak, hardal, çemen karışımı pürelerin 75 ve 115°C sıcaklıkları arasında renk degradasyon kinetiğini incelemişlerdir. Görünür yeşil renk (-a) ve toplam renk ($L \times (-a) \times b$) değişimlerinin 1.dereceden reaksiyon kinetiğine uyumlu olduğunu, saptamışlardır. Isıtma işlem süresince görünür yeşil rengin aktivasyon enerjisinin sürekli olarak toplam renk değerinin aktivasyon enerjisinden yüksek bulunduğunu bildirmişler, hardal yapraklarının en yüksek aktivasyon enerjisine sahip olduğundan sıcaklığa karşı daha hassas olduğu sonucuna varmışlardır.

Koca vd (2007), haşlanarak ve haşlanmadan kurutulmuş 27, 37, 47, and 57°C sıcaklıkta depolanan havuç dilimlerindeki karotenoid degradasyonu ve görünür renk kaybını depolama süresince araştırmışlardır. β -karoten degradasyonunun ve görünür renk kaybının 1.dereceden reaksiyona uyumlu olduğunu saptamışlardır. Görünür renk kaybı ve β -karoten degradasyonu arasında haşlanmış ($r=0.878-0.971$, $p<0.05$) ve haşlanmamış örneklerde ($r = 0.903-0.998$, $p<0.05$) önemli bir ilişkinin bulunduğunu bildirmişlerdir. β -karoten degradasyonunun haşlanmış örneklerde 15.8 ± 0.81 kcal mol⁻¹, haşlanmamış örneklerde ise 9.3 ± 2.07 kcal mol⁻¹ aktivasyon enerjisine sahip olduğunu belirlemişlerdir. Görünür renk kaybının aktivasyon enerjisini a ve b değerlerini esas alınarak saptamışlar, bu değerler haşlanmış örnekler için sırasıyla, 15.7 ± 2.81 kcal mol⁻¹ ve 21.7 ± 4.13 kcal mol⁻¹ iken haşlanmamış örneklerde 10.5 ± 0.62 kcal mol⁻¹ve 14.7 ± 1.30 kcal mol⁻¹ olarak saptanmıştır. Kurutulmuş havuçların enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunu da araştırmışlar, bu reaksiyonun sıfıncı derece kinetik modele uyduğunu bildirmişlerdir. Enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonunun aktivasyon enerjisi haşlanmış örneklerde 25.3 ± 2.30 kcal mol⁻¹, haşlanmamış örneklerde 25.9 ± 2.61 kcal mol⁻¹ olarak saptanıp, haşlanmış ve haşlanmamış örneklerde benzer olduğunu sonucuna ulaşılmıştır.

Prachayawarakorn vd (2004), bağıl nem ve sıcaklığın sarımsak dilimlerinin renk değişimi üzerine etkisini araştırmışlardır. L, a, b renk parametreleri kullanılarak 20, 37, 50°C sıcaklık % 30, %70 ve %90 bağıl nem koşullarında sarımsak dilimlerinin renk değişimini saptamışlardır. Deneysel bulgularla, sıcaklık ve bağıl nemin kırmızılık, sarılık ve parlaklık değerlerini oldukça etkilediğini ortaya koymuşlardır.

Bazı araştırmacılar da kırmızı biber ve kırmızı biber ürünlerinin işleme ve depolama süresince renk degradasyonu üzerine yoğunlaşmışlardır (Carbonell vd 1986, Minguez-Mosquera ve Jaren-Galan 1995, Perez-Galvez vd 2000b, Shin vd 2001, Ahmed vd 2002b, de Guevara vd 2002, Perez-Galvez vd 2005, Ismail ve Revathi 2006).

Yemiş'in (2001) bildirdiğine göre, Lee ve Kim (1989) kırmızı biber kurutulması süresince enzimatik olmayan kararma ve karotenoid parçalanmasının fonksiyonel ilişkilerini, gerçek kurutma deneylerinde nem-sıcaklık-kalite değişkenlerini içeren bir

dinamik test ile belirlemişlerdir. Karotenoid parçalanmasının 1. dereceden, enzimatik olmayan kararmanın 0. dereceden reaksiyon verdiğini kabul edip, sıcaklık ve nem içeriklerine göre hız sabitlerini saptamışlardır. Karotenoid parçalanmasının hız sabitinin, yüksek sıcaklık ve nemde yüksek olduğu anlaşılmıştır. Karotenoid yıkımının aktivasyon enerjisi (E_a) 7.7-27.4 kcal/mol iken, enzimatik olmayan kararmanın aktivasyon enerjisinin (E_a) 7.5-20.2 kcal/mol olduğu ve yüksek nemde yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir.

Sıcaklık artışının, doğal ortamın ve ışık varlığının reaksiyon kinetiğine etkisini belirlemek amacıyla planlanmış bir çalışmada β -karoten, kapsantin ve kapsantin diester kullanılarak karotenoidlerin bozunması incelenmiştir. Bu çalışmada bozunma reaksiyonu susuz ortamda sıfıncı derece kinetik modele uyarken, sulu ortamda 1.dereceden kinetik modele uymuştur. Işık ve sıcaklık reaksiyonun gerçekleşme şeklini değiştirmeksizin, reaksiyonu hızlandırmıştır. Her bir reaksiyonun termodinamik parametreleri (aktivasyon enerjisi, aktivasyon entalpisi) ortam koşullarına bağlı olarak farklı olmuştur. Karotenoid degradasyonunun ilk basamağında renk açılması olmuş, bu koşullara bağlı olmaksızın tüm pigment fraksiyonlarında görülmüştür. Renk açılma reaksiyonunun oluşumu ve kinetiği, pigmentlerin doğal yapısından ve ortam koşullarından güçlü bir şekilde etkilenmiştir (Minguez-Mosquera ve Jaren-Galan 1995).

Kapsantin parçalanma kinetiğini belirlemek amacıyla, seyreltilmiş paprika suyu 80, 90 ve 100°C de 0, 2, 4, 8 ve 16 dk tutularak ısıtılmıştır. Her örnekte miktarı belirlenen kapsantin parçalanma kinetiği, temel reaksiyon hız modelleri ve bunların karakök alınmış pseudo modifiyesini (MRBP-) içeren reaksiyon modellerinde çalışılmıştır. MRBP-1.dereceden reaksiyon hız modelinin bu çalışmaya uygun model olduğu kanıtlanmıştır. Modifiye edilmiş 1. dereceden hız modelinin $Q(10)$ ($PQ(10)$) değerinin 1.045 ve tahmin edilen yarılanma ömrünün (kapsantin 2,850 mg/L) 80,90 ve 100°C de sırasıyla 27.47, 21.23, 15.23 dk olduğu bildirilmiştir (Shin vd 2001).

Yapılan bir çalışmada kurutulmuş biberler, biber tohumu ve yüksek miktarda oleik asit içeren ayçiçeği tohumu ile %20, 30 ve 40 oranında karıştırılmış, çoklu doymamış (biber tohumu) ve tekli doymamış yapının (ayçiçeği tohumu) karotenoidlerin termal degradasyonu

üzerine etkisi incelenmiştir. Kinetik çalışma sonucunda her iki karışımın (tüm oranlarının) karotenoid degradasyonunun 1.dereceden matematiksel modele uyumlu olduğu görülmüştür. Öğütülmüş biberin başlangıç renklendirme gücünün %50'sini kaybettiği araştırmada, kinetik sabiti k değeri her koşulda yüksek oranda biber ve ayçiçeği karışımının karotenoid fraksiyonlarının stabilitesini artırdığını göstermektedir. Oksidasyona karşı daha stabil olan lipid ortamın (ayçiçeği tohumu ile karışım) ürünün yararlanılma süresini uzattığı, böylece kuru biberin öğütülmesiyle elde edilen paprikanın ayçiçeği tohumu ile karıştırıldığında uzun raf ömrüne sahip bir ürün sağlandığı, biberin kendi doğal lipid bileşiminin de karotenoid degradasyonunu geciktirdiği bildirilmiştir (Perez-Galvez vd 2000b).

Farklı sıcaklık ve bağıl nem derecesinde depolanan paprikanın renk stabilitesi üzerine iki doğal antioksidan olan biberiye ve tokoferol ekstraktları ilavesinin etkileri ve birlikte kullanıldıklarında herhangi bir sinerjist etkilerinin olup olmadığı incelenmiştir. Antioksidanların renk stabilitesi üzerine tüm deneme koşullarında belirgin koruyucu etkiye sahip olduğu, 25 ve 40°C arasındaki sıcaklıklarda sinerjist etkilerinin açık olduğu saptanmıştır. Antioksidanların tek tek veya beraber etkilerinin en fazla depolama sıcaklığına bağlı olduğu bildirilmiştir. Depolama koşullarının çoğu için renk kaybına ait deneysel verilerin en iyi ikinci dereceden kinetik modele uyduğu rapor edilmiştir (de Guevara vd 2002).

Perez-Galvez vd (2005), β -karoten ve β -kriptoksantin, 4 farklı oleorezinde 110, 120 ve 130°C'de degradasyon hızını incelemişler ve her bir oleorezinin oksidatif stabilitesinin farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Ham materyele (kırmızı biber) uygulanan farklı işleme koşullarının son ürününün oksidatif stabilitesini etkileyebileceği düşünülmüştür. Her bir oleorezinde β -karoten ve β -kriptoksantin degradasyon hız sabiti çalışılan üç sıcaklıkta da benzerlik göstermiş, 4 oleorezin çeşidinde de tüm sıcaklıklarda β -karoten degradasyonu β -kriptoksantininden önemli derecede ($p<0.05$) yüksek bulunmuştur. all-trans β -karotenin izomerizasyonu termal degradasyonla birlikte meydana geldiğinden, β -karotenin degradasyon hızının daha yüksek bulunduğu ve β -kriptoksantin izomerlerine

rastlanmadığı bildirilmiştir. Toplam β -karoten (all-trans- β -karoten ve cis- β -karoten) ve β -kriptoksantin degradasyonunun 1.dereceden kinetik modele uyum sağladığı saptanmıştır.

Carbonell vd (1986) farklı sıcaklıklarda depolanan kırmızı biberin depolama süresince renk degradasyonunu araştırmışlar, bu degradasyonun tüm sıcaklıklarda 1.dereceden reaksiyon kinetiği modeline uyumlu olduğunu saptamışlardır. -25 ile 37°C arası sıcaklıklarda depolanan örneklerin renginde 15°C’de ani bir değişimin olduğunu gözlemlemişlerdir. 15°C’nin üzerinde her 10°C sıcaklık artışıyla, renk degradasyon hızı (Q_{10}) 2.82 kez artarken, 15°C’nin altında ise Q_{10} değeri yalnızca 1.62 bulunmuştur. Bu araştırmacılar ayrıca öğütülmemiş kuru biberle öğütülmüş kuru biberin depolama süresince renk degradasyonunu da karşılaştırmışlardır. 15 °C’de depolanan öğütülmüş biberle 25 °C’de depolanan öğütülmemiş biberin renginin depolama süresince hemen hemen aynı düzeyde degrade olduğu saptanmıştır. 15 °C’de depolanan öğütülmüş biberin raf ömrünün 408 gün olup, 25 °C’de depolanan öğütülmüş biberin raf ömründen (119 gün) 3.42 kat fazla oluşu öğütme prosesinin önemini açığa çıkarmıştır.

Ahmed vd (2002a), kırmızı biber püresini 60, 70, 80 ve 90°C de ısıtıp, 5, 25 ve 37°C’de depolanma süresinde karotenoid pigmentlerin degradasyon kinetiğini incelemişlerdir. Taze kırmızı biberlerin L, a, b değerleri sırasıyla 29.7, 37.1 ve 18.1 bulunmuş, bu renk değerleri depolama süresince olduğu kadar ısıtma süresince de azalmıştır. Biberin görünür rengini temsil eden ($Lxaxb$) ve toplam renk farkı (ΔE) degradasyonu 1.dereceden reaksiyon kinetiği modelini izlemiştir, aktivasyon enerjileri sırasıyla 24.8 ve 24.2 kJ/mol bulunmuştur. Sıcaklık arttıkça degradasyon hızının belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Sonuçlar ($Lxaxb$) ve toplam renk farkı (ΔE) değerlerinin biber püresinin termal prosesi süresinde termal degradasyonunu yeterince tanımladığını göstermiştir. Üretilen biber püresi 5, 25 ve 37°C’de depolanmış, depolama sıcaklığı arttıkça karotenoidlerin oksidasyonu nedeniyle renk değerlerinin daha hızlı azaldığı saptanmıştır. Depolama süresince ($Lxaxb$) ve (ΔE)’nin aktivasyon enerjisi 24.1 ve 25.0 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Bu araştırmada farklı koşul ve sũrelerde depolanan kırmızı pul biberin toplam kırmızı ve sarı karotenoid bileşiklerinde gũrũlen bozulma incelenmiş, sonuçlar istatistik yũntemler kullanılarak değerlendirilmiştir. Ȗrneklerde gũrũnũr renk değerleri de depolama sũresince Ȗlũlerek bu değerlerle pigmentlerin bozunumu arasındaki korelasyon saptanmıştır. Ayrıca toplam karotenoid pigment ve gũrũnũr renk parametrelerinin değişimin kinetiği incelenmiştir.

,

3. MATERYAL ve METOT

3.1. Materyal

Araştırmada kullanılan kırmızı pul biber örnekleri, Antalya’da baharat ticareti ile uğraşan ticari bir firmadan temin edilmiştir. Bu pul biberler ülkemizde Maraş biberi olarak bilinen (*Capsicum annuum* L.) biberden elde edilmiş olup ve yurt çapında satışa sunulmaktadır. Araştırmada yaklaşık 20kg kırmızı pul biber kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Kimyasal kompozisyon analizleri

Kırmızı pul biberin, kompozisyonunu belirlemek amacıyla örneklerde yağ, protein, ham lif, kül, asitte çözünmeyen kül, tuz ve mineral madde tayini yapılmıştır. Örnekler analize alınmadan önce iyice karıştırılmış, homojen örnek alımına dikkat edilmiştir. Analizler dört paralelli olarak yürütülmüştür. Sonuçlar paralellerin ortalaması olarak ifade edilmiştir.

3.2. 1.1. Toplam kuru madde tayini

Toplam kuru madde ölçümü üç farklı su aktivitesine ayarlanmış örneklerde yapılmıştır. Su aktivitesi dengeye gelmiş örneklerden 10’ar g alınarak, 70°C’deki etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Etüvden alınan örnekler desikatörde soğutulup tartılarak örneklerin % nem miktarı belirlenmiştir (Anonim 1983).

3.2.1.2. Yağ miktarının belirlenmesi

Soxhlet ekstraksiyon kartuşuna 10 ± 0.001 g biber örneği tartılmıştır. Örneğin yağı, Soxhlet ekstraksiyon düzeneğinde petrol eterinin 9 döngü yaptırılması ile alınmıştır. Darası alınmış şilifli balona alınan yağın içindeki petrol eteri döner buharlaştırıcıda ayrıldıktan sonra, içinde bulunan yağ 103°C’deki etüvde 2 saat süre ile kurutulmuştur. Elde edilen tartım sonuçlarından % yağ miktarı hesaplanmıştır (Anonim 1983).

3.2.1.3. Kül miktarının belirlenmesi

Sabit tartıma getirildikten sonra darası alınmış porselen krozelere $5\pm0.001\text{g}$ örnek tartılmış, kül fırınında 525°C 'de tamamen yakılmıştır. Kül fırınından çıkarılan krozeler desikatörde soğutulduktan sonra tartılmıştır. Geride kalan kül ağırlığının kırmızı pul biber ağırlığına oranlanması ile kül miktarı belirlenmiştir (Anonim 1983).

3.2.1.4. Asitte çözünmeyen kül miktarının belirlenmesi

Kül miktarı analizinde elde edilen külün üzerine 25ml 5M HCl eklenmiş sıcak tabla üzerinde 10 dk ısıtılmıştır. Bu çözelti külsüz filtre kağıdından (Whatman 42) süzildükten sonra saf su ile nötralize olana kadar yıkanmıştır. Geri kalan kül filtre kağıdı ile birlikte tekrar kül fırınında (525°C) yakıldıktan sonra desikatörde soğutulularak tartılmıştır. Elde edilen tartım sonucu numune ağırlığına oranlanarak asitte çözünmeyen kül miktarı belirlenmiştir (Anonim 1983).

3.2.1.5. Tuz miktarının belirlenmesi

Kırmızı pul biberin tuz miktarı Mohr Metodu ile belirlenmiştir. Bunun için $5\pm0.001\text{g}$ örnek 50ml saf su ile homojenizatörde homojenize edildikten sonra 100ml'lik ölçülü balona alınmış ve balon saf su ile çizgisine tamamlanmıştır. Karışım çalkalandıktan sonra filtre kağıdı (Whatman 42) ile süzölmüş, 25ml süzöntü üzerine 100ml saf su eklendikten sonra 0.1M NaOH ile nötralize edilmiştir. Bu çözelti üzerine 2ml %5'lik potasyum kromat eklendikten sonra 0.1M gümüş nitrat çözeltisi ile titre edilmiş sabit kırmızı renk oluştuğu anda titrasyona son verilmiştir. Örneklerin tuz miktarı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Cemeroğlu 1992).

$$\text{Tuz miktarı (\%)} = \frac{V.F.E.100}{M}$$

V: Harcanan 0.1M AgNO_3 çözeltisinin hacmi (ml)

F: Titrasyonda kullanılan AgNO_3 çözeltisinin faktörü

E: 0,005844 (1ml 0.1M AgNO₃, 0,005844g NaCl'e eşdeğerdir)

M: Titrasyonda kullanılan örneğin miktarı (g)

3.2.1.6. Ham protein tayini

Kjeldahl tüplerine 1±0.001g olarak tartılan biber örnekleri üzerine 10ml derişik sülfürik asit ve katalizör tablet ilave edilmiştir. Tüpler yakma ünitesine yerleştirilip, 100°C'den başlamak üzere sıcaklık kademeli olarak 400°C'ye kadar artırılmış, örnekler berraklaşınca kadar yakma işlemine devam edilmiştir. Yakma işleminden sonra soğutulan tüplerdeki örnekler üzerine 50ml saf su ilave edilmiş ve distilasyon ünitesine yerleştirilmiştir. Burada örnek üzerine 75ml %40'lık NaOH ilave edilerek cihaz 5 dk süreyle çalıştırılmış ve distilatın 25ml indikatörlü %2'lik borik asit (1L %2'lik borik asit çözeltisine 20ml bromkrezol yeşili(%1'lik) ve 14ml metil kırmızısı (%1'lik) ilave edilmiştir) içeren erlenmayerde toplanması sağlanmıştır. Toplanan distilat 0.1M HCl ile titre edilmiş ve örnekteki toplam azot miktarı aşağıdaki formüle göre belirlenmiştir.

$$\%Azot = \frac{(V_h - V_k) \times 0.0014 \times 100}{m}$$

V_h = Analiz edilen örnek için harcanan HCl hacmi (ml)

V_k = Kör için harcanan HCl hacmi (ml)

m = Tartılan madde miktarı

Bulunan azot değeri çevirme faktörü 6.25 ile çarpılarak ham protein miktarı kuru madde üzerinden % olarak hesaplanmıştır (AOAC 1990).

$$\% \text{ Toplam Azotlu Madde} = 6.25 \times \%Azot$$

3.2.1.7. Ham lif tayini

Örneklerin ham lif içeriğini belirlemek için 1 ± 0.001 g numune 250ml'lik balon içerisine tartılmış, üzerine 25ml asit çözeltisi (70ml %70'lik asetik asit, 5ml derişik nitrik asit ve 2g triklor asetik asit) ilave edilmiştir. Geri soğutucu altında 30 dk kaynatıldıktan sonra soğutulmuştur. Ardından kurutulup darası alınmış filtre kağıdından (Whatman 41) süzölmüş ve kap içeriğı 80-90°C' deki sıcak suyla yıkanarak aktarılmıştır. Filtre kağıdındaki örnek filtrat nötral bir reaksiyon verinceye kadar önce sıcak saf su, ardından aseton ve dietil eter ile yıkanmıştır. Filtre kağıdı 130°C'deki etüvde kurutulup desikatörde soğutulularak tartılmış ve sonuç kuru madde üzerinden % olarak ifade edilmiştir (Anonim 1983).

3.2.1.8. Mineral kompozisyonunun belirlenmesi

Kırmızı biber örneklerinin mineral madde kompozisyonunu belirlemek için, 100ml'lik erlen içerisine tartılan 4 ± 0.001 g örnek 15ml nitrik asit ve perklorik asit karışımı (4:1) ile berraklaşınca kadar çeker ocak içinde bulunan sıcak tabla üzerinde yakılmıştır. Yanma sırasında asitin uçmaması için erlenlerin ağzına 4ml'lik huni koyulmuştur. Yanmanın sonuçlandığı erlen içindeki sarı dumanların yerini beyaz dumanların almasıyla anlaşılmıştır. Daha sonra elde edilen berrak çözelti sıcak su ile 100ml'lik balon jojeye alınmış, balon çizgisine tamamlandıktan sonra filtre kağıdından (Whatman 42) süzölmüştür. Süzöntünün absorbansı her bir mineral madde (K,Ca, Mg, Na, Fe, Zn, Mn ve Cu) için Varian Spectra A-550 model Atomik Absorbsiyon Spektrofotometresi'nde kullanıcı klavuzuna (Anonymous 1989) göre okunmuştur. Okunan elementlerin standartları ile oluşturulan kurve yardımıyla konsantrasyonları hesaplanmıştır. Fosfor miktarı ise aynı ekstraktın Barton çözeltisi (%5 amonyum molibdat ve %0.25'lik amonyum metavanadat çözeltilerinin karışımı (1:1)) ile renklendirildikten sonra spektrofotometrede (Shimadzu UV 160) 430 nm dalga boyunda absorbansının okunması ve okunan absorbansın standart KH_2PO_4 çözeltilerinin absorbansına oranlanması ile belirlenmiştir (Kaçar ve Kovancı 1982).

3.2.2. Kırmızı pul biberin su aktivitesinin ayarlanması

Araştırmada kırmızı pul biber örneklerinin 3 farklı sıcaklık (30°C, 50°C ve 70°C) ve 3 farklı su aktivitesinde (0.5, 0.6, 0.7 a_w) muhafaza edilmesi planlanmıştır. Buna bağlı olarak öncelikle satın alınmış olan kırmızı pul biberin tamamı homojen bir örnek elde etmek için iyice karıştırılmıştır. Daha sonra homojen hale getirilmiş biberin su aktivitesi (a_w) derhal Testo-650 su aktivitesi ölçüm cihazı ile ölçülmüştür . Hiçbir ön işlem uygulanmayan birinci grup pul biber her kavanoza 265g olacak şekilde 6 kavanoza koyulmuş, kavanozun kapakları hermetik olarak kapatılmıştır. Yapılan ön deneme sonuçları dikkate alınarak kırmızı pul biberin su aktivitesini yaklaşık 0.10 artırmak (nemlendirme) için 1800g örnek tartılıp, üzerine 150ml saf su pülverize edilmiş, iyice karıştırılmış ve her kavanoza (6 kavanoz) 265g olacak şekilde koyulup kapağı hermetik olarak kapatılmıştır. Su aktivitesi yaklaşık 0.10 daha düşük (kurutma) olan kırmızı pul biber hazırlamak için ise, 2590g pul biber tartılıp 70°C’de yarım saat arayla karıştırılarak 3 saat etüvde tutulmuştur. Yine her kavanoza (6 kavanoz) 265g olacak şekilde koyulup, kapağı hermetik olarak kapatılmıştır. Nem dengesinin oluşması için her gün günde 5 kez kavanozlar aynı şekilde karıştırılıp oda sıcaklığında bekletilmiştir. Üçüncü gün sonunda her bir kavanozdaki kırmızı pul biberlerin su aktivitesi kontrol edilmiş ve dengenin oluştuğu saptanmıştır.

3.2.3. Kırmızı pul biberlerin depolanması

Farklı su aktivitesine sahip örnekler (0.5-0.6-0.7) üç farklı sıcaklık derecesine ayarlanmış (30-50-70°C) etüvlere yukarıda hazırlandığı şekilde kapalı cam kavanozlar içerisinde yerleştirilmiştir. Etüvlerin her birine, farklı su aktivitesine sahip biber örneklerini içeren ikişer kavanoz olmak üzere toplam altı kavanoz yerleştirilmiştir. Depolama süresince belirli aralıklarla su aktivitesi değerleri kontrol edilmiştir.

3.2.4. Kırmızı pul biberlerden örnek alma

Farklı sıcaklık derecesindeki etüvlerde bulunan farklı su aktivitelerine sahip cam kavanozlarda depolanan kırmızı pul biberlerden, kilitli poşetlere aşağıda verilen aralıklarda yaklaşık 7g örnek alınmış, örnekler analiz edilinceye kadar -18°C’de derin dondurucuda bekletilmiştir. Örnek alma aralıkları Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Depolama süresince örnek alma aralıkları*

Örnek Sayısı	Depolama Sıcaklıkları		
	30°C	50°C	70°C
1	0. saat	0. saat	0. saat
2	2. saat	2. saat	2. saat
3	4. saat	4. saat	4. saat
4	8. saat	8. saat	8. saat
5	16. saat	16. saat	16. saat
6	32. saat	32. saat	32. saat
7	64. saat	64. saat	64. saat
8	128. saat	128. saat	128. saat
9	192. saat	192. saat	192. saat
10	256. saat	256. saat	256. saat
11	320. saat	320. saat	320. saat
12	384. saat	384. saat	384. saat
13	448. saat	448. saat	448. saat
14	512. saat	512. saat	512. saat
15	576. saat	576. saat	
16	640. saat	640. saat	
17	704. saat	704. saat	
18	768. saat	768. saat	
19	832. saat	832. saat	
20	896. saat		
21	960. saat		
22	1024. saat		

* Belirtilen zamanlarda üç farklı su aktivitesine sahip biberlerden örnek alınmıştır.

3.2.5. Ekstrakte olabilen renk indeksinin belirlenmesi

Kırmızı pul biberin sarı ve kırmızı pigmentlerinin ekstrakte olabilen renk indeksi ölçümleri, Hornero-Mendez ve Minguez-Mosquera (2001) tarafından uygulanan spektrofotometrik yöntemin ekstraksiyon koşulları modifiye edilerek yapılmıştır. Kilitli

poşetlere Çizelge 3.1’de belirtilen zaman aralıkları ile alınan ve -18°C ‘de depolanan örnekler, oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiş (yaklaşık 15 dk) ve 2 ± 0.0001 g örnek tartılmıştır. Tartılan bu örnekler homojenizatörde 30ml aseton ile 3 kez 2’şer dk 19.000 devir/dk. homojenize edilip, 100ml’lik amber renkli balon jojelere koyulmuş çizgiye kadar asetonla tamamlanmıştır. Her bir balon joje aynı şekilde 3 kez karıştırılmıştır. Toplam renk indeksi spektrofotometrenin hassas ölçüm aralığından yüksek çıktığı için ekstrakte edilen örneklerde seyreltme (1:7) yapılmıştır. Bunun için, ekstrakte edilen örnekten 2.5ml alınıp santrifüj tüpüne koyulmuş üzerine 15ml aseton ilave edilerek 6000 devirde 15 °C’de 10 dk santrifüj edilmiştir. Toplam sarı ve kırmızı pigment miktarının hesaplanması için, spektrofotometrede aynı anda 472 ve 508 nm dalga boylarında yapılan ölçümler sonucunda elde edilen absorbans değerleri aşağıdaki formüllerde yerine konulmuştur. Bulunan C^R ve C^Y değerleri seyreltme faktörleri ile çarpılıp, tartım ağırlığına bölünmüş, karotenoid miktarı kuru ağırlık üzerinden mg/kg olarak verilmiştir. Elde edilen sarı ve kırmızı pigment miktarları toplanarak toplam karotenoid miktarı saptanmıştır.

$$C^R = \frac{A_{508} \times 2144.0 - A_{472} \times 403.3}{270.9} \text{ (mg/ml)}$$

$$C^Y = \frac{A_{472} \times 1724.3 - A_{508} \times 2450.1}{270.9} \text{ (mg/ml)}$$

3.2.6. Hunter Lab ile renk ölçümü

Belirli zaman aralıklarıyla alınan örneklerin Hunter L, a, b renk değerleri, Minolta CR-A 502 cihazını kullanılarak ölçülmüştür. Ölçümlere başlamadan önce cihaz kalibrasyon plakası ile (Y=94.0, x= 0.3160, y= 0.3323) kalibre edilmiştir. Kırmızı pul biberin renk değerlerinin ölçümü için, cihazın örnek kabı pul biberle yaklaşık 2cm yüksekliğinde doldurulmuş ve ölçümler her örnek için 3 ayrı noktadan 4’er kez yapılmıştır. Hunter kolorimetresinin L değeri (aydınlık, parlaklık) 0-100 arasında siyahtan beyaza kadar değişen renk aralığında olup, 0 siyahı 100 ise beyazı, kırmızılık değeri olarak bilinen “a” -

60 ile +60 arasında değişen bir değer olup, negatif değerler yeşil, pozitif değerler ise kırmızı rengi, sarılık değeri olarak bilinen “b” ise -60 ile +60 arasında değişen bir değer olup, negatif değerler mavi, pozitif değerler ise sarı rengi ifade eder. Kırmızı pul biberin görünür renginin saptanmasında önemli bir parametre olan ve toplam renk değişimi olarak bilinen ΔE ; L, a ve b değerleri kullanılarak aşağıda verilen formülle hesaplanmıştır.

$$\Delta E = \sqrt{(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2}$$

3.2.7. Kırmızı biberin renk değişim kinetiğinin modellenmesi

Kırmızı biberin toplam karotenoid ve görünür renk parametrelerinden L, a, b, $L \times a \times b$, ΔE değerlerinin sıcaklık ve su aktivitesi faktörleri dikkate alınarak zamana göre değişimi modellenmiştir. Farklı biber ürünlerindeki karotenoid ve renk değişimlerinin birinci dereceden tepkime kinetiğine uyumlu olduğu bildirilmektedir (Carbonell vd 1986, Perez-Galvez vd 2000b, Ahmed vd 2002a,b, Perez-Galvez vd 2005, Ismail ve Revathi 2006) 1.dereceden tepkime kinetiği;

$$C = C_0 \exp(-k.t) \quad (1)$$

eşitliği (Eşitlik 1) ile temsil edilmektedir. Burada C, reaksiyon süresince değişen karotenoid (mg/kg) veya renk parametrelerini, C_0 karotenoidin (mg/kg) veya renk parametrelerinin başlangıç miktarını, t depolama süresini (saat), k reaksiyon hız sabitini (saat^{-1}) ifade eder.

Uzun tepkime süresi sonunda hala önemli düzeyde karotenoid veya renk değeri tespit edilmesi halinde dönüşüm kinetiği modeli kullanılabilir (Levenspiel 1974, Zimerri ve Tong 1999, Martin ve Silva 2002) 1.dereceden dönüşüm kinetiği modeli,

$$\frac{C - C_\infty}{C_0 - C_\infty} = \exp(-k.t) \quad (2)$$

eşitliği (Eşitlik 2) şeklinde düzenlenmiştir.

Burada C_{∞} sonsuz depolama süresindeki karotenoid miktarını (mg/kg) veya renk değerini ifade eder. Bu eşitlikten elde edilen hız sabitinin sıcaklıkla değişimi ise Arrhenius eşitliği (Eşitlik 3) ile modellenmiştir.

$$k = k_{\text{ref}} \cdot \exp \left[\frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right) \right] \quad (3)$$

Burada, E_a aktivasyon enerjisi (J/mol), R ideal gaz sabiti (8.314 J/mol K), T sıcaklık (K), T_{ref} referans sıcaklığı (K), k_{ref} referans sıcaklıktaki reaksiyon hız sabitidir.

Reaksiyonda sıcaklığın 10°C artması halinde reaksiyon hızının kaç kat arttığını gösteren diğer sıcaklık bağımlılık parametresi Q_{10} değeridir. Bu değer,

$$Q_{10} = \left(\frac{k_2}{k_1} \right)^{\frac{10}{(T_2 - T_1)}} \quad (4)$$

eşitliği (Eşitlik 4) ile hesaplanmıştır. Eşitlikte k_1 ve k_2 , sırasıyla T_1 ve T_2 sıcaklıklarındaki hız sabitleridir.

Bir bileşiğin sabit bir sıcaklıkta desimal parçalanma süresinin 10 misli kısılması için bu sabit sıcaklığın ne kadar artırılması gerektiğini ifade eden Z değeri ise,

$$Z = \frac{10}{\log Q_{10}} \quad (5)$$

eşitliği (Eşitlik 5) ile saptanmıştır.

Birinci mertebeden değişime uğrayan bir bileşiğin başlangıç derişiminin yarısına inmesi için geçen süre olarak tanımlanan yarı ömür ($t_{1/2}$),

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (6)$$

eşitliği (Eşitlik 6) ile hesaplanmıştır (Özkan ve Cemeroğlu 2005).

3.9. İstatistik

Deneme faktöriyel düzende tesadüf parselleri deneme desenine göre düzenlenmiştir. Araştırmada uygulamalar iki tekerrürlü, analizler iki paralelli yapılmıştır. Paralel analiz sonuçlarının ortalamaları SAS bilgisayar programında Varyans Analizine tabi tutulmuş, önemli çıkan uygulamalar Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi ile değerlendirilmiştir. Ekstrakte olabilen karotenoid pigment miktarı ile görünür renk değerleri arasındaki korelasyon MİNİTAB bilgisayar programından yararlanılarak yapılmıştır

Ayrıca paralelli ölçüm sonuçlarının ortalamalarından, 1. dereceden dönüşüm kinetiği (Eşitlik 2) ve Arrhenius (Eşitlik 3) eşitlikleri birlikte kullanılarak, doğrusal olmayan regresyon analizi PROC NLIN (Marquard metot) ile C_{∞} , k , E_a kinetik parametreleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar R^2 değerini de veren PROC MODEL ile teyit edilmiştir. Tüm hesaplamalar SAS istatistik programı ile yapılmıştır.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kırmızı Pul Biberin Bazı Kimyasal Özelliklerine Ait Analiz Sonuçları

Kırmızı pul biberin protein, yağ, selüloz, toplam kül, asitte çözünmeyen kül ve tuz içeriklerine ait analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1’de görüldüğü gibi kırmızı pul biber örneklerine ait ham protein oranı %4.121 olarak tespit edilmiştir. Kırmızı pul biberin protein miktarı biberin çeşidi, yetiştirilme koşulları, olgunluk düzeyi gibi pek çok faktörün etkisiyle değişebileceği gibi, kırmızı pul biber üretimi sırasında bibere ilave edilen biber tohumu oranına da bağlı olarak değişebilir. Yapılan araştırmalarda biber çekirdeğinin protein içeriği bakımından zengin olduğu saptanmıştır (Beis 1990, Vladova vd 2001, El-Adawy ve Taha 2001).

Kırmızı pul biberin yağ miktarı %14.72 olarak belirlenmiş olup, bu değer kırmızı pul biberde beklenen yağ oranının üzerindedir. Bir sebze olan kırmızı biber yüksek miktarda yağ içermez. Buna rağmen örnekte tespit edilen yüksek yağ miktarı işleme esnasında ilave edilen bitkisel yağ ve biber tohumundan kaynaklanmaktadır. Daha önceki bölümlerde anlatıldığı gibi (Bkz. Şekil 2.3) ülkemizde kırmızı pul biber üretiminde bibere bitkisel yağ ve tohum katılmaktadır. İlave edilen bitkisel yağ tek bir çeşit yağ olabileceği gibi değişik yağların farklı oranlarda karışımı da olabilir. Biber tohumunun yağ içeriği bakımından zengin olduğu bilinmektedir (Beis 1990, Akgül 1993, El-Adawy ve Taha 2001, Yemiş 2001). Elmas’ın (1996) bildirdiğine göre, Günay (1992) tohumda yağ miktarının %25-30

Çizelge 4.1. Kırmızı pul biberin bazı kimyasal özellikleri ($X \pm SE$, N=4)

Bileşim (%)	Kırmızı pul biber
Ham Protein	4.121 $\pm$ 0.294
Ham Yağ	14.72 $\pm$ 0.264
Ham Lif	15.12 $\pm$ 0.642
Toplam Kül	14.36 $\pm$ 0.214
Asitte Çözünmeyen Kül	0.042 $\pm$ 0.002
Tuz	9.893 $\pm$ 0.068
Nem	13.56 $\pm$ 0.015

oranında olduğunu tespit etmiştir. Akgül (1993)'ün bildirdiğine göre kırmızı biber içerdiği tohum miktarına bağlı olarak %4-16 oranında ham yağ içermektedir. Kırmızı pul biber üretiminde işletmeler ilave etikleri bitkisel yağ ve tohum miktarını kendi istek ve deneyimlerine göre ayarlarlar. Bu konuda bağlayıcı bir zorunluluk yoktur. Bu da kırmızı pul biberin yağ oranının farklılıklar göstermesine neden olabilmektedir.

Kırmızı pul biber örneklerine ait ham selüloz miktarı %15.12 olarak saptanmıştır. Kırmızı pul biberin selüloz içeriği üzerine biber türünün, olgunluk aşamasının, hasat sonrası depolama koşullarının, kurutma yöntemi ve süresinin, ayrıca kırmızı pul biber üretim aşamalarının önemli etkisi vardır. Yine pul biberin selüloz içeriği üzerine tohum içeriğinin de etkisi olacağı açıktır. Topuz (2002)'un bildirdiğine göre, Priya-Sethu vd (1996) *Capsicum annuum* meyvelerinde hasat sonrası depolama esnasında, selüloz enzimini de içeren glikanaz grubu enzimlerin etkisiyle selülozun parçalandığını saptamışlardır.

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi kırmızı pul biber örneğine ait kül içeriği %14.36 olarak belirlenmiştir. Mevcut kül miktarının büyük bir kısmı pul bibere işleme sırasında ilave edilen tuzdan (%9.89) kaynaklanmaktadır (Bkz. Şekil 2.3). TS (3706) standardına göre 1. sınıf pul biberin ağırlıkça en çok %15 kül, kuru maddenin ağırlıkça en çok %1 HCl'de çözünmeyen kül içermesi gerekmektedir (Anonim 2001). Araştırmada incelenen örneklerin asitte çözünmeyen kül miktarının %0.04 olduğu dikkate alındığında, bu özellikler bakımından 1.sınıf pul biber özelliği gösterdiği anlaşılmaktadır.

Kırmızı pul biber örneklerine ait külü oluşturan mineral madde kompozisyonu Çizelge 4.2.'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, toplam külün önemli bir kısmının Na ve K'dan ibaret olduğu anlaşılmaktadır. En yüksek düzeyde bulunan Na'un büyük bir kısmı kırmızı pul bibere üretim sırasında ilave edilen tuzdan kaynaklanmaktadır. Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi kırmızı pul biber Ca, P ve Mg mineralleri açısından da zengin bir üründür. El-Adawy (2001) da pul biberin önemli miktarlarda P, K, Mg, Mn ve Ca içerdiğini bildirmiştir.

Çizelge 4.2. Kırmızı pul biberin mineral madde kompozisyonu ($X \pm SE$ mg/kg, N=4)

Mineral madde	Mineral madde miktarı
Na	31783.7 $\pm$ 410.6
K	18392.8 $\pm$ 1031.8
Ca	2559.3 $\pm$ 105.1
P	2336.3 $\pm$ 26.4
Mg	1956.8 $\pm$ 53.5
Fe	137.9 $\pm$ 5.84
Cu	37.9 $\pm$ 1.84
Zn	28.0 $\pm$ 0.64
Mn	11.1 $\pm$ 0.25

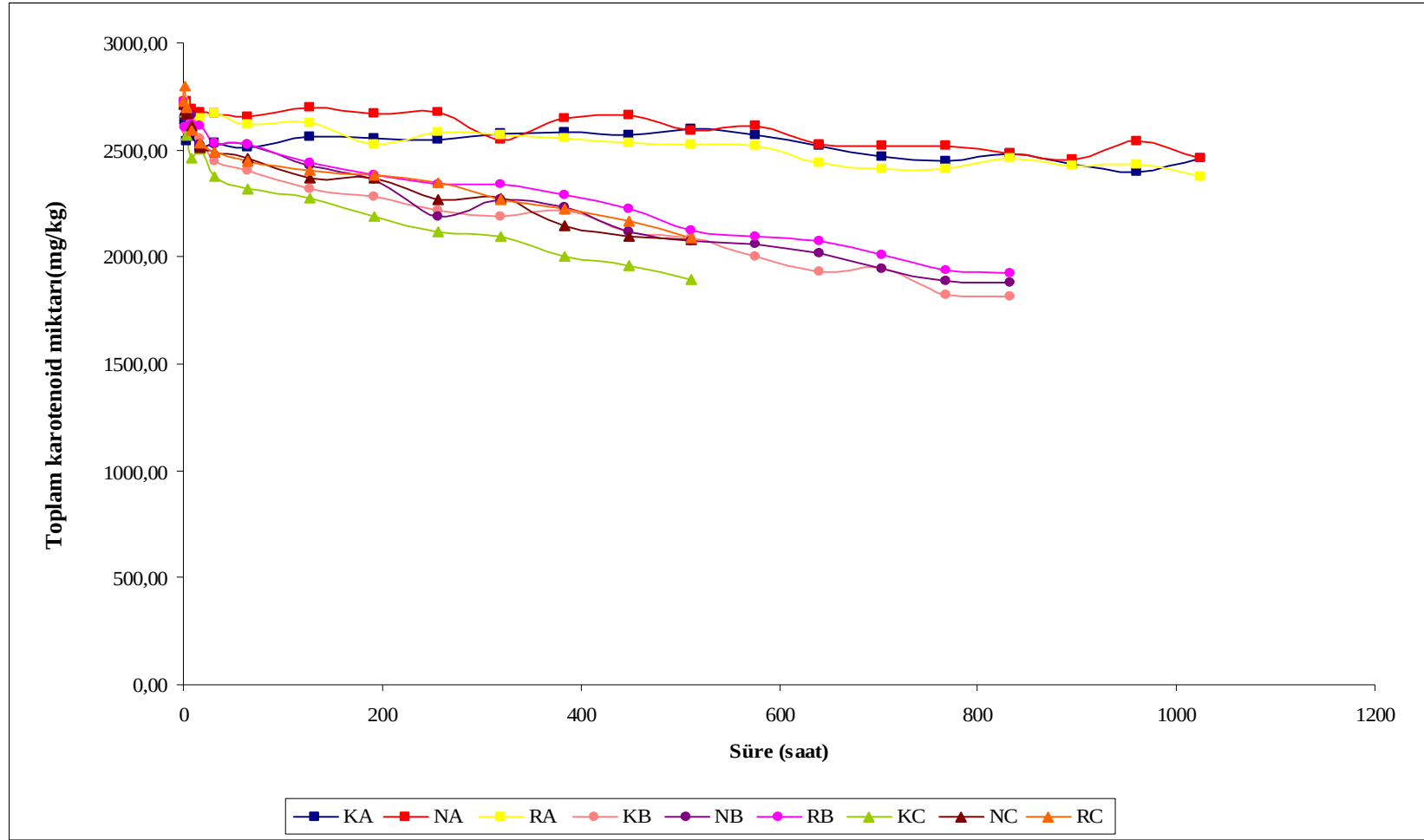
4.2. Kırmızı Pul Biberin Toplam Karotenoid Miktarı Üzerine Sıcaklık, Su Aktivitesi ve Depolama Süresinin Etkisi

Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biber örneklerinin toplam karotenoid miktarının depolama süresince değişimi Çizelge 4.3 ve Şekil 4.1’de verilmiştir.

Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen başlangıç toplam pigment miktarı 2716.1-2724.1 mg/kg arasında değişmiştir (Çizelge 4.3). Perez-Galvez vd (2004), HPLC kullanarak yaptıkları bir çalışmada, kırmızı pul biber üretiminde hammadde olarak kullanılan taze kırmızı biberde yaklaşık 4790 mg/kg pigment olduğunu saptamışlardır. Yemiş (2001) de farklı çözenler kullanarak ekstrakte ettiği Maraş biberi örneklerinde spektrofotometrik yöntemle belirlediği toplam karotenoid miktarının 4650-8260 mg/kg değerleri arasında değiştiğini bildirmiştir. Garcia vd (2007) ise farklı biber türlerinde saf perikarbin toplam pigment miktarının 2534-4107 mg/kg ve saf perikarba öğütülmüş çekirdek ilave ederek elde ettikleri pul biberin pigment miktarının da 1293-2330 mg/kg arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Topuz ve Özdemir (2003)’in yapmış oldukları çalışmada ise fırında ve güneşte kurutulan kırmızı biberden üretilen kırmızı pul biberin HPLC ile belirlenen toplam karotenoid pigment miktarı 978.4-1349.2 mg/kg arasında değişmiştir. Araştırmamızda kullanılan yöntemle daha önceden yapılmış bir çalışma bulunamadığından, ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarını aynı metotla karşılaştırmak mümkün olamamıştır.

Çizelge 4.3. Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin toplam karotenoid miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi (mg/kg KM) ($\bar{X} \pm \text{SE}$)

Süre	30 °C			50 °C			70 °C		
	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w
0	2721.1±0.00	2716.1±0.00	2724.1±0.00	2721.1±0.00	2716.1±0.00	2724.1±0.00	2721.1±0.00	2716.1±0.00	2724.1±0.00
2	2632.5±7.05	2705.3±17.0	2709.5±10.2	2607.7±47.5	2658.6±59.2	2604.4±46.4	2674.1±43.9	2687.6±31.2	2796.9±13.5
4	2542.3±5.10	2724.8±17.3	2668.1±21.6	2590.6±25.7	2682.9±3.00	2672.7±12.1	2569.9±4.55	2670.3±2.20	2699.5±9.20
8	2565.7±6.95	2692.4±8.30	2650.3±4.25	2627.2±5.30	2662.2±8.40	2617.5±16.1	2462.0±25.1	2613.7±9.65	2593.6±0.80
16	2513.2±1.75	2679.9±24.5	2651.3±12.6	2557.3±16.1	2526.0±63.6	2609.8±20.8	2508.1±4.30	2511.3±15.5	2533.0±8.00
32	2536.0±17.4	2670.9±6.15	2671.9±23.5	2446.2±9.70	2523.1±35.4	2535.9±21.9	2374.6±26.2	2489.7±6.50	2491.3±15.8
64	2514.3±2.70	2656.4±39.6	2622.0±23.0	2401.8±32.3	2525.6±58.9	2524.5±7.15	2317.2±16.0	2459.4±8.25	2448.4±2.00
128	2562.0±14.9	2701.4±18.1	2628.6±38.8	2321.4±21.7	2426.2±35.8	2441.0±19.8	2276.0±11.0	2367.3±4.80	2404.1±25.2
192	2552.5±9.70	2668.3±8.40	2529.5±11.8	2282.2±8.90	2364.1±17.0	2383.1±7.05	2187.8±49.4	2365.5±16.6	2384.0±19.9
256	2545.9±4.00	2675.0±30.1	2581.6±11.6	2214.3±38.4	2187.6±8.65	2341.6±18.8	2114.0±44.2	2266.3±20.2	2346.2±40.4
320	2575.0±7.70	2544.4±4.40	2568.3±6.85	2188.4±29.4	2269.9±41.0	2340.6±17.3	2095.5±36.4	2275.6±1.60	2266.8±4.65
384	2587.0±14.4	2646.0±14.1	2556.2±42.8	2218.9±13.7	2233.0±20.9	2289.1±15.8	2004.3±22.7	2143.1±10.8	2221.9±5.55
448	2567.3±22.7	2664.2±29.1	2537.0±13.3	2116.4±3.65	2117.7±16.6	2226.6±10.9	1959.9±19.3	2098.9±19.8	2165.3±3.85
512	2599.6±38.0	2591.5±6.40	2523.4±52.5	2089.0±3.20	2072.4±13.8	2121.3±15.7	1893.1±26.7	2080.0±6.15	2088.0±30.2
576	2571.9±14.0	2609.4±38.8	2517.0±15.8	2001.2±29.5	2058.5±11.4	2096.9±6.65			
640	2521.8±30.9	2524.9±2.35	2436.8±15.4	1934.0±28.0	2020.2±8.90	2074.4±21.9			
704	2472.0±18.7	2516.1±11.9	2411.3±5.80	1945.0±17.0	1946.8±14.7	2009.1±13.0			
768	2446.4±9.65	2518.1±7.75	2411.8±10.7	1825.8±20.1	1889.5±9.25	1938.1±15.0			
832	2483.6±29.8	2480.5±1.05	2460.9±19.9	1813.2±4.80	1880.3±11.2	1925.7±7.95			
896	2435.9±2.70	2454.4±3.75	2429.4±13.3						
960	2400.2±8.90	2540.0±27.3	2434.2±43.4						
1024	2459.8±5.10	2463.3±12.2	2372.3± 3.45						



A: 30°C B: 50 °C C: 70 °C K: 0.5a_w N: 0.6 a_w R: 0.7 a_w

Şekil 4.1. Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin toplam karotenoid miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi

Ancak mevcut literatürle karşılaştırıldığında elde edilen değerler, kırmızı pul biber toplam karotenoid içeriğinden yüksek, buna karşılık taze kırmızı biber toplam karotenoid miktarından düşük bulunmuştur. Değerlerin taze kırmızı biber değerlerinden düşük olmasının en önemli nedeni, kırmızı biberin pul bibere işlenmesi sırasında uygulanan farklı işlemlerin etkisidir. Örneklerin toplam karotenoid içeriğinin diğer biber örneklerinden farklılığı ise, hammadde çeşit ve olgunluk derecesinden kaynaklanabileceği gibi işleme farklılıklarından da kaynaklanabilir. Nitekim Minguez-Mosquera vd (1994)'nin yapmış olduğu bir çalışmada, kırmızı biber fırında sıcak hava ile hızlı bir şekilde ve tütsülü yavaş kurutma ile kurutulmuş, bu kuru biberlerin toplam karotenoid miktarı sırasıyla 2768 mg/kg ve 3588 mg/kg olarak bulunmuştur. Bununla birlikte elde edilen sonuçların karşılaştırılmasında araştırmalardaki metot farklılığının yaratacağı varyasyon da göz ardı edilmemelidir.

Çizelge 4.3. ve Şekil 4.1 incelendiğinde 30°C'de depolanan örneklerin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarının depolama süresine bağlı olarak, oldukça yavaş bir hızla azaldığı görülmektedir. 1024 saat sonra 30°C'de depolanan örneklerin ekstrakte olabilen toplam karotenoid kaybının ortalama %10.61 oranında olduğu hesaplanmıştır. 832 saat 50°C'de depolanan örneklerin ekstrakte olabilen toplam karotenoid kaybı ise %31.15'e ulaşmıştır. 50°C'de 512 saat depolanan kırmızı pul biber örneklerinde bu kayıp %23.02 olarak gerçekleşmiştir. 512 saat süre ile 70°C'de depolanan örneklerdeki %25.73 oranındaki kayıp göz önüne alındığında ekstrakte olabilen karotenoid kaybının artan depolama sıcaklığı ile arttığı saptanmıştır. Jaren-Galan ve Minguez-Mosquera (1999a) ve Cemeroğlu vd (2001) de sıcaklık artışının karotenoid degradasyonunu hızlandırdığını bildirmişlerdir. Nitekim 512 saatlik depolama süresi her 3 sıcaklık derecesinde ortaktır. Başlangıç karotenoid miktarları esas alınarak 30, 50 ve 70 °C sıcaklıklarda 512 saat depolanan örneklerdeki karotenoid kayıpları sırası ile %5.47, % 23.02 ve % 25.73 olarak gerçekleşmiştir. Ancak şurası gözden uzak tutulmamalıdır ki, 70°C'de 512 saat sonunda pul biber örnekleri hem karotenoid kaybı hem de diğer reaksiyonlar nedeni ile tamamen

siyahlaşmış, bu nedenle ölçümlere son verilmiştir. Bu durum sonraki bölümlerde tartışılacaktır.

Şekil 4.1’de sıcaklık artışının karotenoid degradasyonunu hızlandırdığı, bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda (50 ve 70°C’de) depolanan kırmızı pul biberlerde su aktivitesinin artmasıyla karotenoidlerin parçalanma hızının yavaşladığı görülmektedir.

Örneklerin ekstrakte olabilen toplam karotenoid değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.4’de verilmiştir. Varyans analizi sonuçları kırmızı pul biber örneklerinin toplam karotenoid miktarı üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin önemli ($p<0.01$) düzeyde etkisi olduğunu göstermiştir. Ayrıca örneklerin toplam karotenoid miktarı üzerine sıcaklık x su aktivitesi, sıcaklık x depolama süresi, su aktivitesi x depolama süresi ve sıcaklık x su aktivitesi x depolama süresi interaksiyonlarının da önemli ($p<0.01$) düzeyde etkili olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.4. Kırmızı pul biberin toplam karotenoid miktarlarına ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	KO	F
Sıcaklık (A)	2	2842835.76	3094.70**
Su Aktivitesi (B)	2	188496.03	205.20**
Depolama Süresi (C)	21	479072.35	521.52**
A x B	4	39642.89	43.16**
A x C	31	100456.45	109.36**
B x C	42	2753.82	3.00**
A x B x C	62	3646.93	3.97**
Hata	165	918.62	

(**) $P<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Kırmızı pul biber örneklerinin toplam karotenoid miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.5’de verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kırmızı pul biberin toplam karotenoid miktarı ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

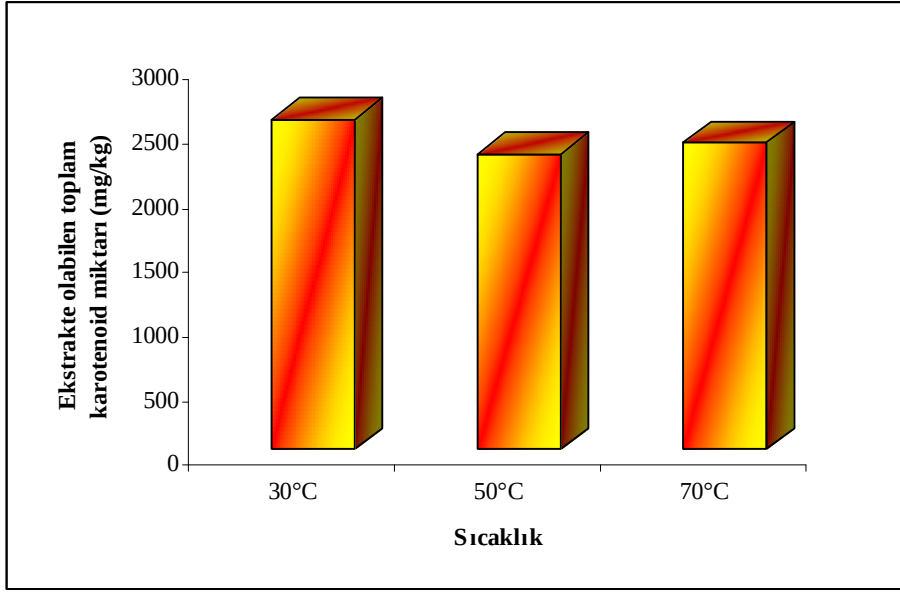
Sıcaklık	30°C	70°C	50°C			
	2565.8 ^a ±8.378 (N= 132)	2382.5 ^b ±25.80 (N= 84)	2300.7 ^c ±25.54 (N= 114)			
Su Aktivitesi	0.6	0.7	0.5			
	2453.6 ^a ±23.38 (N =110)	2449.7 ^a ±20.45 (N =110)	2379.4 ^b ±23.88 (N =110)			
Süre	0	2	4	8	16	32
	2720.4 ^a ±0.800 (N =18)	2675.2 ^b ±16.20 (N =18)	2646.8 ^c ±14.81 (N =18)	2609.4 ^d ±15.52 (N =18)	2565.5 ^e ±16.14 (N =18)	2526.6 ^f ±22.58 (N =18)
	64	128	960	896	1024	192
	2496.6 ^g ±24.93 (N =18)	2458.7 ^h ±33.17 (N =18)	2458.1 ^h ±29.81 (N =6)	2439.9 ^h ±5.963 (N =6)	2431.8 ^h ±19.17 (N =6)	2413.0 ⁱ ±33.94 (N =18)
	256	320	384	576	448	640
	2363.6 ^k ±45.03 (N =18)	2347.1 ^k ±40.44 (N =18)	2322.1 ^l ±50.90 (N =18)	2309.1 ^l ±78.63 (N =12)	2272.6 ^m ±57.33 (N =18)	2252.0 ^{mn} ±74.91 (N =12)
	512	704	832	768		
	2228.7 ^{no} ±61.17 (N =18)	2216.7 ^o ±76.25 (N =12)	2174.0 ^p ±91.42 (N =12)	2171.6 ^p ±87.72 (N =12)		

Değişik harfler ortalamaların p<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

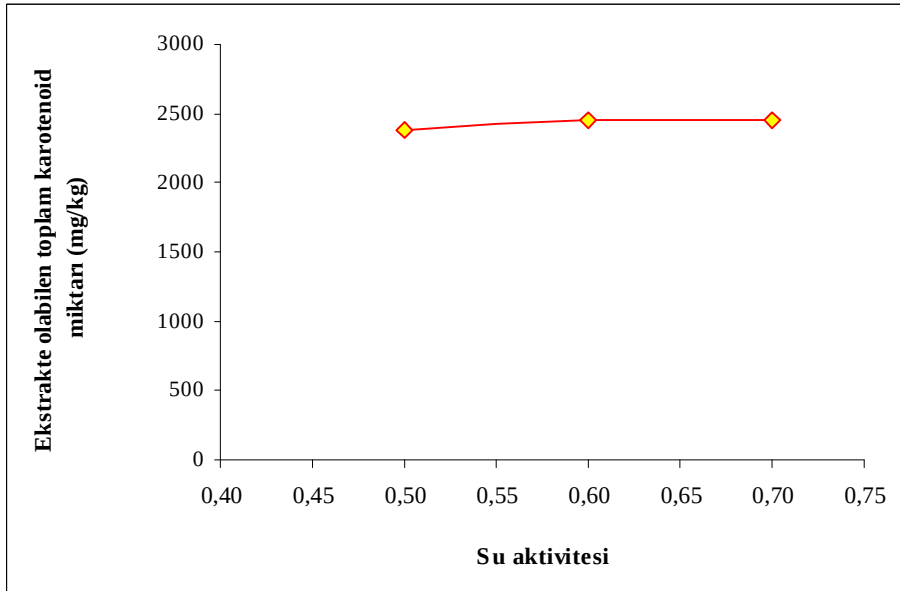
Çizelge 4.5 incelendiğinde, sıcaklık derecesine bağlı olarak toplam karotenoid miktarı ortalamaları arasında önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılık olduğu, 30°C’de depolanan kırmızı pul biberin toplam karotenoid miktarının (2565.8 mg/kg), gerek su aktivitesi gerekse depolama süresine bağlı olarak diğer sıcaklıklarda depolanan örneklerle kıyaslandığında oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarının büyükten küçüğe 30, 70 ve 50°C ‘de depolanma şeklinde sıralanması (Şekil 4.2), depolama süresi farklılığından kaynaklanabilir. Bu nedenle, 70°C’de 512 saat depolanma süresinde örneklerin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarı ortalaması (2382.5 mg/kg), 50°C’de 832 saat depolanan örneklerin ortalama miktarından (2300.7 mg/kg) yüksek bulunmuştur. Bu sonuç 50°C’de daha uzun süre depolanan örneklerde karotenoidlerin bozunumunun devam ettiğini, ancak sıcaklığa bağlı diğer bir kısım reaksiyonların gerçekleşmesinin daha yavaş olmasından görünür renk kaybının az olduğunu göstermektedir. Buradan yüksek sıcaklıklarda depolanan kırmızı pul biber renginin kararmasının nedeninin sadece karotenoid kaybı olmadığı anlaşılmaktadır.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre (Çizelge 4.5), farklı sıcaklık ve sürelerde 0.6 ve 0.7 su aktivitesine sahip örneklerin toplam karotenoid içeriği ortalamaları arasında önemli bir farklılık ($p>0.05$) gözlenmezken, 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin toplam karotenoid içeriği (2379.4 mg/kg) bu değerlerden önemli ölçüde ($p<0.05$) düşük bulunmuştur (Şekil 4.3). Bu durum artan su aktivitesine bağlı olarak oksidatif reaksiyonların azalması ile ilişkilendirilebilir. Nitekim, Carbonel vd (1986), artan nem içeriğinin biber partikülleri etrafında film oluşturarak kırmızı pul biberi oksijen ataklarına karşı koruduğunu bildirmişlerdir.

Kırmızı pul biber örneklerinin toplam karotenoid pigment miktarı depolama süresine bağlı olarak da önemli ($p<0.05$) düzeyde azalmıştır (Çizelge 4.5). Depolama başlangıcında 2720.4 mg/kg olan ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarı, depolama sonunda 2171.6 mg/kg’a kadar düşmüştür. Bu azalmanın karotenoid pigment oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.2. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarının sıcaklık etkisiyle değişimi



Şekil 4.3. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarının su aktivitesiyle değişimi

Hatırlanacağı gibi 30°C de depolanan örneklerde ölçümler 1024. saate kadar (yaklaşık 45 gün) devam ettirilirken 50°C de depolanan örnekler 832. saate (yaklaşık 35 gün) 70°C de depolanan örnekler ise 512. saate (yaklaşık 21 gün) kadar devam ettirilmiştir. Çizelge 4.5’de depolama süresine bağlı olarak toplam karotenoid miktarı ortalamalarına ait değerler incelendiğinde depolama süresine uyumlu bir azalış izlenmektedir. Ancak 128. saat ölçümlerine ait değerler ile 192. saat ölçüm değerleri arasına 960., 896. ve 1024. saat değerleri girmiştir. 128. saate ait toplam karotenoid miktarları ile 960. ve 896. saatlere ait değerler arasında istatistiksel olarak önemli ($p>0.05$) fark yoktur. Bu sonuçtan, düşük sıcaklıklarda kırmızı pul biber karotenoidlerinin daha iyi korunabildiği, yani karotenoid parçalanmasının daha yavaş gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Unutulmamalıdır ki 896., 960. ve 1024. saatlere ait ortalamalar sadece 30°C de depolanan örnekler için ortalamalardır. Sonuçları şöyle de ifade etmek mümkündür. 30°C’de yaklaşık 40 gün depolama ile kırmızı pul biberin karotenoid bileşiklerindeki azalma tüm sıcaklıklarda depolanan örneklerin 5. günündeki azalma kadardır. Araştırma sonuçları kırmızı pul biberde karotenoidlerin parçalanması üzerine depolama sıcaklık ve süresinin çok önemli etkisi olduğunu göstermektedir. 192. saatten sonra alınan örnekler için sonuçların ortalamaları da incelendiğinde ileri sürülen savların doğruluğu görülmektedir. Nitekim depolama süre ve sıcaklığının karotenoidler üzerine olumsuz etkisini gösteren bazı çalışmalar (Morais vd 2001, Topuz 2002) ile araştırma sonuçları uyum sağlamaktadır.

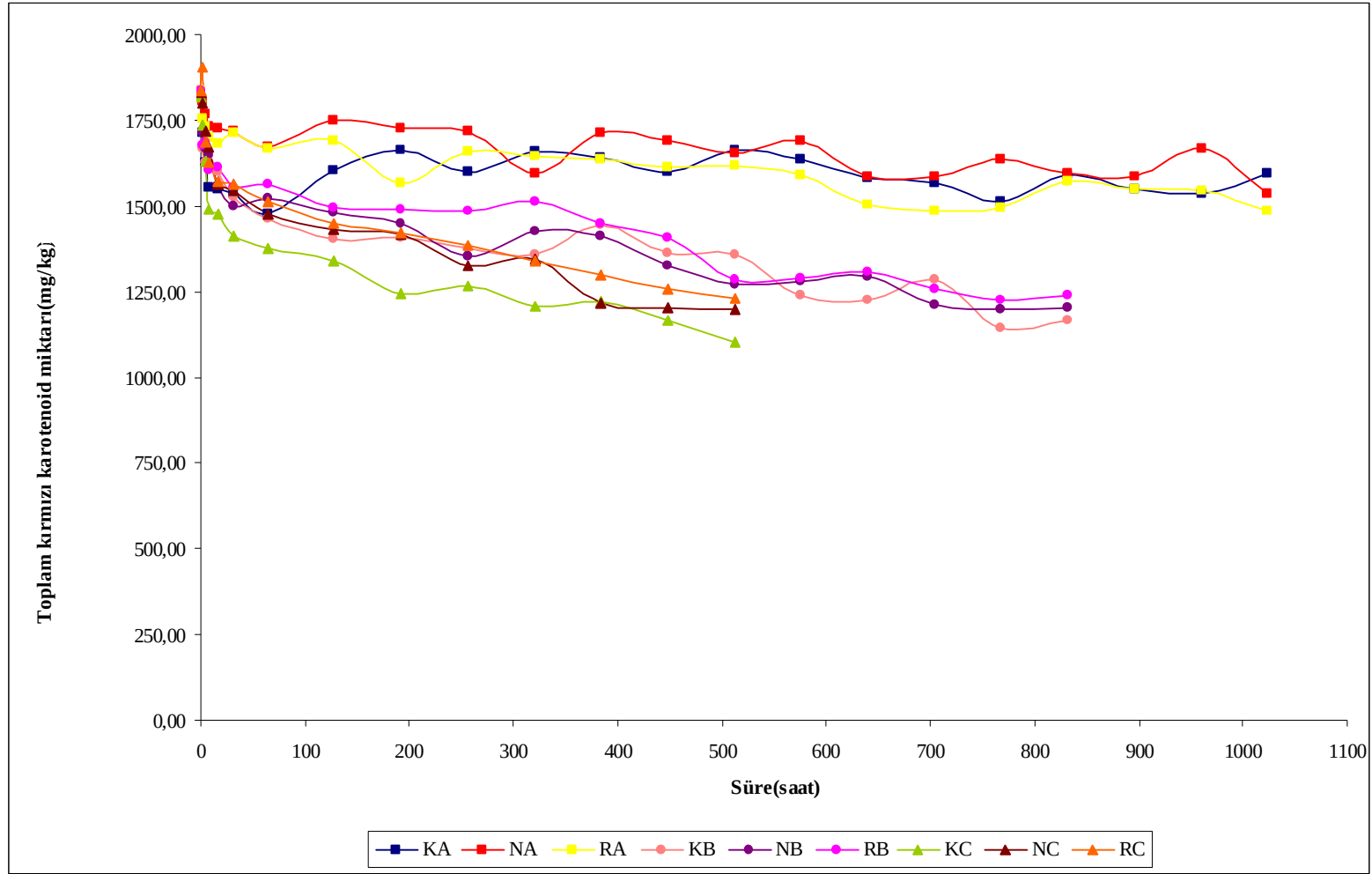
4.3. Kırmızı Pul Biberin Toplam Kırmızı Karotenoid Bileşikleri Üzerine Sıcaklık, Su Aktivitesi ve Depolama Süresinin Etkisi

Kırmızı pul biber örneklerinin toplam kırmızı karotenoid bileşiklerinin değişimi Çizelge 4.6’da ve ayrıca Şekil 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.6 incelendiğinde kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam kırmızı karotenoid bileşikleri başlangıç miktarının 1819.0-1837.6 mg/kg değerleri arasında değiştiği görülmektedir. Bu değerler, Garcia vd’nin (2007) kırmızı biberin farklı türlerinde HPLC ile

Çizelge 4.6. Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi (mg/kg KM) (X±SE)

Süre	30 °C			50 °C			70 °C		
	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w
0	1819.0±0.00	1832.7±0.00	1837.6±0.00	1819.0±0.00	1832.7±0.00	1837.6±0.00	1819.0±0.00	1832.7±0.00	1837.6±0.00
2	1715.3±12.6	1804.8±23.2	1756.1±9.35	1665.7±26.6	1714.2±42.8	1675.9±62.3	1735.4±34.7	1797.6±40.3	1903.9±9.85
4	1624.2±31.2	1767.8±17.7	1732.2±20.9	1625.2±19.0	1666.2±2.85	1685.8±19.6	1629.7±14.3	1716.3±30.7	1684.3±18.0
8	1554.2±2.50	1733.3±24.3	1701.0±7.85	1642.6±4.45	1649.1±2.00	1603.7±10.9	1491.6±9.10	1672.0±6.60	1626.0±1.40
16	1551.0±4.45	1725.7±27.0	1681.2±4.85	1599.7±6.15	1556.4±45.3	1614.8±32.3	1478.2±3.80	1563.6±19.1	1571.3±4.10
32	1534.4±19.7	1717.7±8.10	1712.7±18.6	1525.0±8.80	1498.3±16.4	1553.0±19.1	1411.9±25.3	1546.0±12.2	1562.5±0.65
64	1476.3±3.30	1671.6±40.0	1666.0±16.7	1461.8±43.8	1520.5±46.7	1564.8±14.5	1375.8±21.9	1477.6±16.7	1510.7±20.2
128	1601.8±22.3	1748.2±13.6	1689.8±51.8	1404.9±31.3	1482.0±41.5	1494.7±32.3	1340.9±8.05	1431.8±1.20	1448.2±22.7
192	1662.2±9.30	1725.4±18.9	1565.3±17.6	1406.9±11.6	1447.7±11.7	1487.8±13.2	1242.1±21.4	1415.2±14.9	1421.8±17.3
256	1600.6±5.90	1718.4±34.6	1656.3±23.1	1375.4±34.7	1352.7±6.10	1484.3±20.9	1265.3±17.2	1325.7±24.1	1385.2±22.2
320	1660.0±9.45	1595.5±20.1	1645.8±5.00	1359.8±33.2	1425.6±23.9	1514.5±18.8	1208.5±23.5	1345.8±5.25	1339.2±28.5
384	1638.1±14.9	1711.5±20.2	1635.4±50.6	1445.1±4.80	1411.6±40.7	1447.9±15.1	1223.1±25.9	1218.6±5.55	1300.1±6.20
448	1601.2±35.2	1689.9±27.9	1613.3±7.60	1363.2±23.9	1323.6±7.55	1407.2±8.35	1167.0±6.60	1201.5±22.0	1258.8±3.65
512	1662.1±48.4	1655.4±6.50	1615.4±48.4	1355.8±2.40	1269.3±19.2	1285.1±8.95	1102.1±7.55	1196.5±6.85	1229.1±19.9
576	1635.9±14.7	1689.0±37.2	1592.0±29.3	1239.1±3.15	1279.2±34.0	1287.6±10.9			
640	1579.8±26.0	1585.5±13.1	1504.3±3.65	1227.1±24.7	1292.8±5.30	1308.1±22.4			
704	1567.9±19.0	1587.3±15.5	1487.1±11.6	1285.9±9.45	1211.1±22.7	1258.7±33.1			
768	1511.4±0.25	1636.1±1.85	1496.5±14.6	1144.7±1.00	1196.1±4.85	1226.2±24.1			
832	1590.0±47.7	1596.0±4.15	1570.5±20.1	1168.3±21.8	1202.3±29.1	1241.3±12.6			
896	1547.8±0.05	1587.0±6.50	1548.9±21.7						
960	1534.4±2.00	1668.1±13.9	1544.1±51.6						
1024	1594.8±2.75	1534.2±0.45	1484.5±13.5						



A: 30°C B:50 °C C:70 °C K: 0.5a_w N: 0.6 a_w R:0.7 a_w

Şekil 4.4. Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi

saptadıkları 1851-2902 mg/kg arasında kırmızı karotenoid içerikleri ile uyumludur. Ancak, Perez-Galvez vd (2004) kırmızı biberin yaklaşık 4790 mg/kg, Yemiş (2001) ise Maraş biberinin 3980-6350 mg/kg kırmızı karotenoid içerdiğini bildirmiştir. Bu değerlerin elde ettiğimiz değerlerden yüksek olmasının esas nedeni, bu araştırmacıların örneklerinin taze kırmızı biber olmasıdır. Bilindiği gibi işlemeye bağlı olarak karotenoid bileşiklerde ciddi kayıplar söz konusudur. Kırmızı biberde pul bibere işlenme esnasında, yüksek kurutma sıcaklığı, öğütme koşulları, depolama sıcaklığı ve nemi gibi faktörlerin etkisiyle oluşan oksidasyondan dolayı renk bozunması meydana gelebilmektedir (Minguez-Mosquera vd 1994, Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1997, Jaren-Galan ve Minguez-Mosquera 1999a, Klieber ve Bagnato 1999, Minguez-Mosquera vd 2000, Yemiş 2001, Morais vd 2001). Nitekim Topuz ve Özdemir (2003), Maraş biberinin pul bibere işlenmesi sonucu toplam karotenoid miktarındaki kaybın %85' lere ulaşabildiğini bildirmektedirler.

Garcia vd (2007) farklı biber türlerine tohum ilave edilerek elde edilen kırmızı pul biber örneklerinin HPLC ile belirlenen kırmızı karotenoid miktarının 1293-2330 mg/kg arasında değiştiğini bildirirken, Topuz ve Özdemir (2003) kırmızı pul biberde bulunan toplam kırmızı pigment miktarının 634.11-886.04 mg/kg arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Araştırmada kullandığımız spektrofotometrik yöntemle daha önce yapılan bir çalışma bulunamadığından, toplam kırmızı karotenoid miktarını aynı metotla karşılaştırmak mümkün olmamıştır, ancak HPLC ile yapılan çalışmalarla karşılaştırıldığında değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.6 incelendiğinde 30°C'de depolanan örneklerin kırmızı karotenoid miktarının 1024 saat (yaklaşık 43 gün) sonra ortalama %15.94 oranında bozularak yaklaşık 1532 mg/kg düzeyine düştüğü, 50°C'de depolanan örneklerin 832 saat (yaklaşık 35 gün) sonra %34.21 oranında bozularak 1200 mg/kg, 70°C'de depolanan örneklerin ise 512 saat (yaklaşık 21 gün) sonra %35.75 oranında bozularak 1176 mg/kg düzeyine düştüğü görülmektedir. Sonuçlar sıcaklık arttıkça kırmızı renkli karotenoidlerin de bozunmasının daha hızlı gerçekleştiğini göstermektedir. Minguez-Mosquera ve Jaren-Galan(1995) da karotenoid degradasyonunun sıcaklık artışıyla hızlandığını bildirmişlerdir.

Örneklerin toplam kırmızı karotenoid bileşik değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir. Sonuçlara göre kırmızı pul biber örneklerinin kırmızı renkli karotenoid bileşikleri üzerine sıcaklık, su aktivitesi, depolama süresi gibi temel deneme faktörlerinin ve bunların tüm interaksiyonlarının $p<0.01$ seviyesinde önemli etkisinin olduğu belirlenmiştir.

Çizelge 4.7. Kırmızı pul biberin toplam kırmızı karotenoid bileşiklerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	KO	F
Sıcaklık (A)	2	1693796.43	1399.30 ^{**}
Su Aktivitesi (B)	2	102680.59	84.83 ^{**}
Depolama Süresi (C)	21	281443.01	232.51 ^{**}
A x B	4	30884.47	25.51 ^{**}
A x C	31	51599.67	42.63 ^{**}
B x C	42	3998.56	3.30 ^{**}
A x B x C	62	3300.81	2.73 ^{**}
Hata	165	1210.46	

(^{**}) $P<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Pul biber örneklerinin toplam kırmızı karotenoid bileşik ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.8’de verilmiştir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde, üç farklı su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biber örneklerinin toplam kırmızı karotenoid miktarı ortalamaları arasında, sıcaklık derecesine bağlı olarak önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılık olduğu görülmektedir. 30°C’de depolanan kırmızı pul biberin kırmızı karotenoid miktarı 1636.0 mg/kg olup, diğer sıcaklıklarda depolanan örnekler için değerlerden önemli ($p<0.05$) düzeyde yüksektir (Şekil 4.5). Sonuçlar örneklerin toplam karotenoid ortalamaları ile paralellik göstermektedir. Bu sonuçlar, kırmızı renkli karotenoid bileşiklerin parçalanması üzerine sıcaklığın çok önemli etkisinin olduğunu açıkça göstermektedir. Nitekim 70°C’de 21 gün, 50°C’de 35 gün ve 30°C’de 43 gün süre ile depolanan örneklerde ortalama kırmızı karotenoid miktarları sırası ile 1459.4, 1446.0 ve 1636.0mg/kg olarak belirlenmiştir. Sonuçlar 50°C’de depolanan pul biber örneklerinde kırmızı karotenoidlerin daha fazla parçalandığı düşüncesini vermektedir.

Ancak burada 70°C de depolanan örneklerin 50°C de depolanan örneklerden 14 gün daha az depolandığı unutulmamalıdır. Fakat elde edilen değerler kırmızı renkli karotenoidlerin parçalanma hızının bir sıcaklık eşiği olduğunu da düşündürmektedir. Çünkü 30°C ile 50°C arasında çok belirgin bir fark söz konusu iken bu fark, 50°C de depolanan örnekler ile 70°C de depolanan örnekler arasında bu derecede belirgin değildir. Özellikle 70°C de depolanan örneklerin hızla kararması ölçümleri sonlandırmamıza neden olmuştur. Bu ölçümler devam ettirilebilmiş olsaydı daha net sonuçlara ulaşmak mümkün olabilecekti. Çizelge 4.6'da 512. saate ait sonuçlar incelendiğinde depolama sıcaklığının kırmızı karotenoid fraksiyonları üzerine olan etkisi çok daha açık bir şekilde görülebilmektedir. Üstelik bu etki üç farklı su aktivitesine ait örneklerde benzeri sonuçlar göstermiştir. Depolama sıcaklık ve süresinin karotenoidlerin stabilitesi üzerine etkisini araştıran literatür sonuçları (Minguez-Mosguera ve Jaren-Galan 1995, Jaren-Galan ve Minguez-Mosguera 1999a, Chatterjee vd 1999, Morais vd 2001, Topuz 2002) ile araştırmamızda elde edilen sonuçlar birbirini destekler niteliktedir.

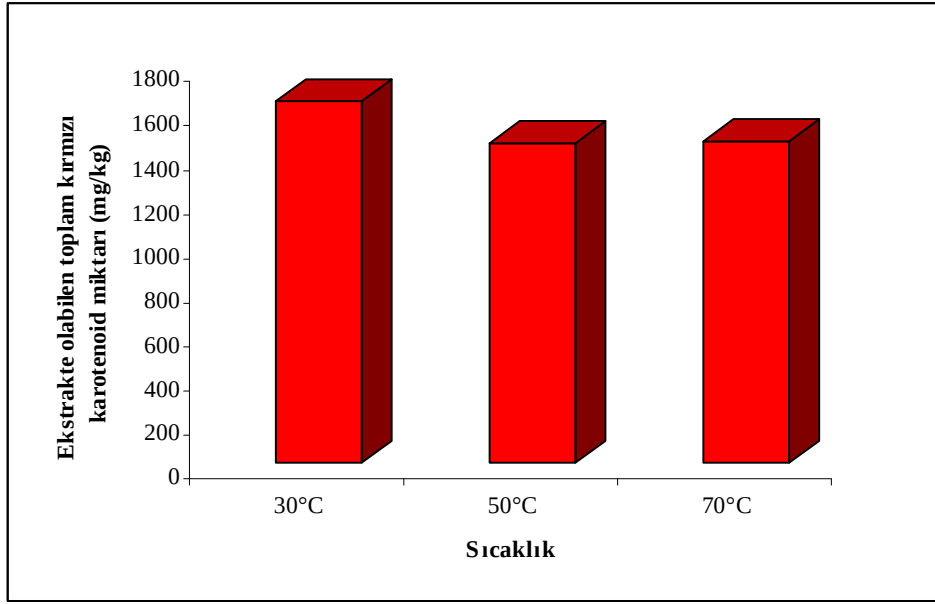
Çizelge 4.8'de, 0.6 ve 0.7 su aktivitesine sahip örneklerin toplam kırmızı karotenoid miktarı farkının istatistiksel olarak önemsiz ($p>0.05$) olduğu gözlenirken, 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin kırmızı karotenoid miktarı önemli derecede ($p<0.05$) farklılık göstermiştir (Şekil 4.6). Buradan artan su aktivitesiyle karotenoid pigment degradasyonunun azaldığı anlaşılmaktadır. Nitekim Klieber (2000) de nem içeriğinin düşük olmasının aşırı renk kaybıyla sonuçlandığını bildirmiştir.

Kırmızı pul biber örneklerinin toplam kırmızı karotenoid miktarı, depolama süresine bağlı olarak önemli ($p<0.05$) düzeyde azalmıştır. Başlangıçta 1829.8 mg/kg olarak belirlenen ekstrakte olabilen kırmızı karotenoid miktarı, %25.21 oranında degrade olarak 1368.5 mg/kg düzeyine kadar düşmüştür. Kırmızı karotenoid oksidasyonunun da toplam karotenoid oksidasyonunda olduğu gibi daha çok depolama süresine bağlı olduğu saptanmıştır. Nitekim Topuz ve Özdemir (2003) de kırmızı pul biberdeki karotenoid bileşik oksidasyonunun daha çok zamana bağlı bir fonksiyon olduğunu bildirmişlerdir.

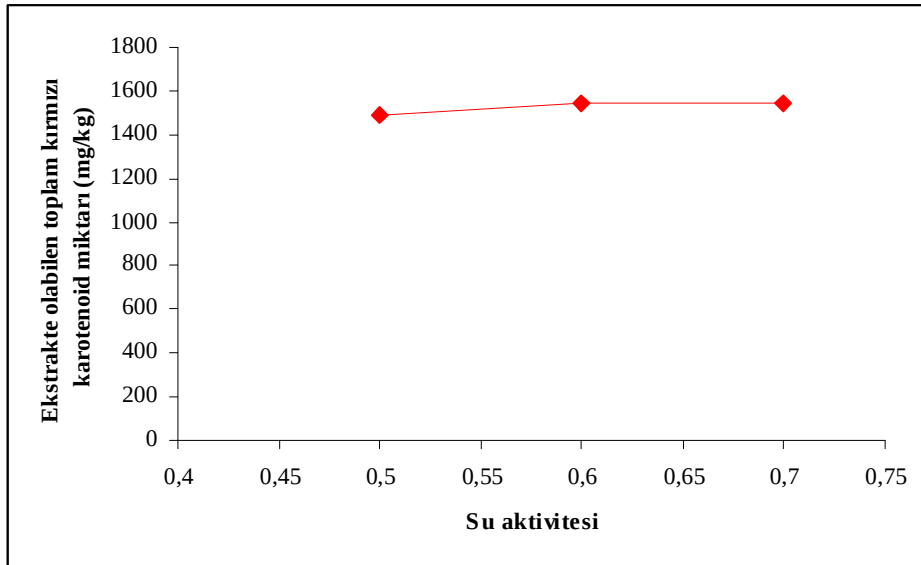
Çizelge 4.8. Kırmızı pul biberin toplam kırmızı karotenoid bileşikleri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Sıcaklık	30°C	70°C	50°C			
	1636.0 ^a ±7.898 (N= 132)	1459.4 ^b ±23.31 (N= 84)	1446.0 ^c ±16.73 (N=114)			
Su Aktivitesi	0.6	0.7	0.5			
	1546.4 ^a ±18.51 (N = 110)	1541.7 ^a ±16.22 (N = 110)	1488.2 ^b ±17.53 (N = 110)			
Süre	0	2	4	8	16	960
	1829.8 ^a ±1.909 (N=18)	1750.3 ^b ±21.81 (N=18)	1681.3 ^c ±12.67 (N=18)	1630.4 ^d ±17.06 (N=18)	1593.5 ^e ±17.68 (N=18)	1582.2 ^{ef} ±30.52 (N=6)
	32	896	1024	64	128	192
	1562.4 ^{fg} ±22.63 (N=18)	1561.2 ^{fg} ±10.04 (N=6)	1537.8 ^{gh} ±20.47 (N=6)	1525.0 ^h ±23.07 (N=18)	1515.8 ^h ±31.88 (N=18)	1486.0 ⁱ ±33.96 (N=18)
	256	320	576	384	640	448
	1462.6 ^j ±37.10 (N=18)	1454.9 ^j ±36.29 (N=18)	1453.8 ^j ±57.15 (N=12)	1447.9 ^j ±42.24 (N=18)	1416.2 ^k ±44.01 (N=12)	1402.8 ^{kl} ±43.85 (N=18)
	704	832	512	768		
	1399.6 ^{kl} ±46.38 (N=12)	1394.7 ^{klm} ±58.46 (N=12)	1374.5 ^{lm} ±49.30 (N=18)	1368.5 ^m ±56.31 (N=12)		

Değişik harfler ortalamaların p<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.5. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının sıcaklık etkisiyle değişimi



Şekil 4.6. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam kırmızı karotenoid bileşik miktarının su aktivitesiyle değişimi

Chatterjee vd (1999) de karotenoid degradasyonunun en fazla depolama süresine bağlı olarak gerçekleştiğini bildirmişlerdir.

Farklı sıcaklık ve sürelerde üç farklı su aktivitesine sahip pul biber örneklerinde depolama süresince görülen kırmızı renk bileşenlerindeki azalma toplam karotenoidlerdeki azalmadan farklı seyretmiştir. (Bkz Çizelge 4.6) Toplam karotenoid içinde sarı renkli karotenoidler de bulunmaktadır. Daha sonraki bölümlerde tartışılacağı üzere sarı renkli karotenoidlerin depolama süre, sıcaklık ve su aktivitesine bağlı reaksiyonları kırmızı renkli karotenoidlere göre farklı bir seyir izlemiştir. Araştırma sonuçları sarı renkli karotenoid bileşiklerin daha stabil olduğunu göstermiştir. Perez-Galvez vd (2000) de farklı oleorezin örneklerindeki kırmızı pigment fraksiyonunun sarılardan daha yüksek oranda degrade olduğunu saptamışlardır. Bu nedenle 30°C de depolanan örneklerin 896. saatteki toplam ekstrakte olabilen karotenoid miktarına ait ölçümleri, tüm sıcaklıklarda depolanan örneklerden 128. saatte alınan ölçümlerin toplam ekstrakte olabilen karotenoid miktarları ortalamasına tekabül etmiştir. Oysa kırmızı karotenoid fraksiyonları yüksek sıcaklıklarda daha hızlı parçalandığı için 30°C’de depolamada 896. saatte ulaşılan seviyeye, tüm sıcaklıklarda depolanan örneklerin ortalamasında 32. saatte ulaşılmıştır.

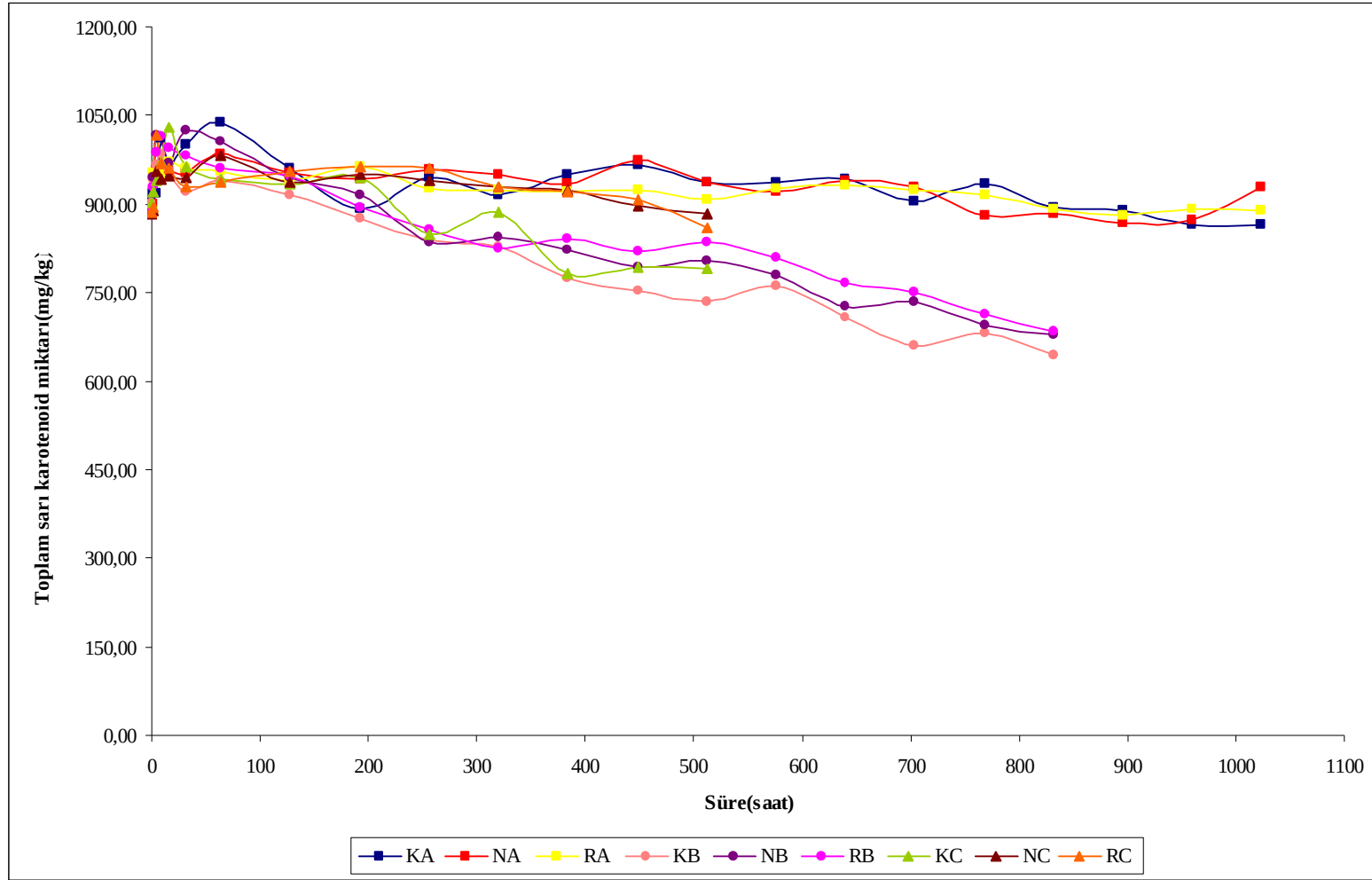
4.4. Kırmızı Pul Biberin Toplam Sarı Karotenoid Bileşikleri Üzerine Sıcaklık, Su Aktivitesi ve Depolama Süresinin Etkisi

Farklı sıcaklıklarda depolanan kırmızı pul biberin farklı su aktivitesi ve depolama süresine bağlı olarak toplam sarı karotenoid bileşikleri değişimi Çizelge 4.9’da ve Şekil 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.9 incelendiğinde farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinde ekstrakte olabilen toplam sarı karotenoid miktarının depolama başlangıcında 883.4-902.1 mg/kg olduğu görülmektedir. Perez-Galvez vd (2004) HPLC ile yaptıkları çalışmada kırmızı biberde 2292 mg/kg düzeyinde sarı karotenoid saptarken, Garcia vd (2007) farklı

Çizelge 4.9. Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin toplam sarı karotenoid bileşik miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi (mg/kg KM) ($\bar{X} \pm \text{SE}$)

Süre	30 °C			50 °C			70 °C		
	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w
0	902.10±0.00	883.40±0.00	886.50±0.00	902.10±0.00	883.40±0.00	886.50±0.00	902.10±0.00	883.40±0.00	886.50±0.00
2	917.25±19.6	900.55±40.2	953.45±0.85	942.00±20.9	944.45±16.5	928.50±15.9	920.20±27.7	890.00±9.10	893.05±3.65
4	918.10±36.3	956.90±0.40	935.95±0.75	965.35±6.75	1016.8±5.85	986.85±7.55	940.15±9.75	954.00±28.5	1015.3±8.75
8	1011.5±9.40	959.10±15.9	949.25±3.55	984.65±0.85	1013.1±6.40	1013.8±5.25	970.40±16.0	941.65±3.05	967.60±0.60
16	962.20±6.20	954.15±2.55	970.15±7.75	957.60±9.90	969.60±18.3	995.00±11.6	1029.9±8.10	947.70±3.60	961.70±12.1
32	1001.7±2.25	953.10±1.90	959.25±4.85	921.25±0.95	1024.9±19.1	982.90±2.80	962.75±0.85	943.65±5.65	928.75±16.4
64	1038.0±6.00	984.85±0.45	956.00±6.30	940.00±11.5	1005.2±12.2	959.70±7.30	941.45±5.85	981.80±8.40	937.75±18.2
128	960.20±7.40	953.20±4.50	938.80±13.1	916.60±9.50	944.20±5.70	946.30±12.5	935.15±2.85	935.55±3.55	955.95±2.55
192	890.35±16.4	942.95±10.5	964.15±5.75	875.35±2.65	916.40±5.30	895.25±6.15	945.65±28.0	950.35±1.65	962.20±37.2
256	945.25±1.95	956.60±8.60	925.30±11.5	838.85±3.65	834.85±14.8	857.25±2.05	848.75±27.0	940.55±3.95	961.10±18.2
320	915.10±1.80	948.85±15.7	922.45±11.9	828.60±3.80	844.30±17.1	826.05±1.55	887.05±3.25	929.85±3.65	927.55±23.9
384	948.90±0.50	934.50±6.10	920.80±7.80	773.75±8.85	821.40±19.9	841.20±0.60	781.20±3.20	924.55±5.25	921.80±0.70
448	966.15±12.6	974.35±1.15	923.65±5.65	753.15±20.3	794.15±9.05	819.40±2.50	793.00±12.7	897.35±2.15	906.50±7.50
512	937.50±10.4	936.10±12.9	907.95±4.15	733.20±5.60	803.15±5.35	836.20±6.70	791.05±19.1	883.45±13.1	858.95±10.4
576	936.00±0.70	920.35±1.65	924.95±13.5	762.10±26.3	779.25±22.7	809.30±4.20			
640	942.00±4.90	939.45±10.7	932.55±11.8	706.95±3.25	727.40±3.60	766.40±0.50			
704	904.20±0.30	928.75±3.55	924.25±5.75	659.10±7.40	735.60±8.00	750.40±20.1			
768	935.05±9.35	882.00±5.90	915.25±3.85	681.10±19.1	693.35±4.35	711.80±9.10			
832	893.60±18.0	884.50±5.20	890.40±0.20	645.00±16.9	677.95±18.0	684.40±4.60			
896	888.15±2.75	867.30±2.70	880.50±8.40						
960	865.85±10.9	871.85±13.4	890.05±8.25						
1024	865.00±2.40	929.15±11.8	887.75±10.1						



A: 30°C B: 50 °C C: 70 °C K: 0.5a_w N: 0.6 a_w R: 0.7 a_w

Şekil 4.7. Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin toplam sarı karotenoid bileşik miktarının depolama süresine bağlı olarak değişimi

türlerdeki kırmızı biberlerin 688-1432 mg/kg arasında sarı pigment içerdiğini bildirmişlerdir. Yemiş (2001) ise farklı bir spektrofotometrik yöntemle Maraş biberinin toplam ve kırmızı karotenoid içeriğini belirlemiş, bunların farkından elde edilen sarı karotenoid içeriği ortalama 670-910 mg/kg bulunmuştur. Kırmızı pul biber üretiminde, özellikle kurutma ve öğütme aşamasında taze biberde gerçekleşen karotenoid oksidasyonu düşünülürse, bu değerlerin elde ettiğimiz değerlere eşit veya biraz yüksek çıkması olası bir sonuçtur (Minguez-Mosquera ve Hornero-Mendez 1997, Rames vd 2001, Topuz 2002). Yine Garcia vd (2007) kırmızı pul biberde 466-785 mg/kg, Topuz ve Özdemir (2003) ise iki farklı yöntemle (fırında ve güneşte) kurutulan pul biberde sırasıyla, 344-463 mg/kg toplam sarı karotenoid bulunduğunu belirtmişlerdir. Bu değerlerle karşılaştırıldığında araştırmamızda saptadığımız değerin oldukça yüksek olduğu, bunun da çeşit ve işleme farklılığından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca, literatürde rapor edilen verilerin daha çok HPLC ile belirlenmesi tam olarak karşılaştırma yapamamamıza neden olmaktadır.

Genel olarak bakıldığında tüm sıcaklık ve su aktivitesi değerlerinde kırmızı pul biberlerin sarı karotenoidlerinin, depolamanın ilk saatlerinde başlangıç değerlerinden daha yüksek değerlere çıktığı, daha sonra da kısmen azalma eğilimine girdiği görülmektedir. Özellikle 30°C’de depolanan biberlerde oldukça fazla varyasyon gözlenmiş, depolama sonunda su aktivitesi düşük olan grup (0.5a_w) dışında diğer örneklerde başlangıç değerinin üzerinde sarı karotenoid içeriği tespit edilmiştir. 70°C’de depolanan örneklerde ise 0.7 su aktivitesinde % 3.11, 0.5 su aktivitesinde % 12.3 oranında sarı pigment kaybı gözlenirken, 0.6 su aktivitesinde ise kayıp saptanamamıştır. Bununla birlikte, 50°C’de depolanan örneklerde sarı karotenoid pigmentlerinin su aktivitesi azaldıkça (0.7, 0.6 ve 0.5 a_w) sırasıyla, %22.8, %23.3 ve %28.5 oranında azalış gösterdiği saptanmıştır.

Ekstrakte olabilen sarı pigmentlerde görülen bu varyasyonun depolama sırasında degradasyondan önce görülmeye başlayan ve depolama süresince de devam eden *trans* izomerlerin *cis* izomerlere dönüşümünden kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim, Von Elbe ve Schwartz (1996) izomerizasyonun renk açılmasına sebep olduğunu bildirmişlerdir.

Perez-Galvez ve Minguez-Mosquera (2001) da karotenoidlerin konjuge çift bağlarının doymasıyla rengin açıldığını bildirmektedirler. Bu nedenle yapmış olduğumuz araştırmada kırmızı pigmentlerin izomerizasyonu ile açılan renk spektrofotometrik yöntemle belirlenen absorban değerini etkileyebileceğinden, sarı karotenoid miktarının artmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.7’de farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin sarı karotenoid miktarının zamana bağlı değişimi görülmektedir. Şekilde de yüksek sıcaklıklarda (50 ve 70°C’de) su aktivitesinin azaldıkça sarı karotenoid degradasyonunun arttığı görülmektedir.

Örneklerin toplam sarı karotenoid bileşiklerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.10’da, Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları ise Çizelge 4.11’de verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre kırmızı pul biber örneklerinin sarı karotenoid bileşik miktarına, sıcaklık, su aktivitesi, depolama süresi ve tüm interaksiyonların etkisinin $p < 0.01$ seviyesinde önemli olduğu saptanmıştır.

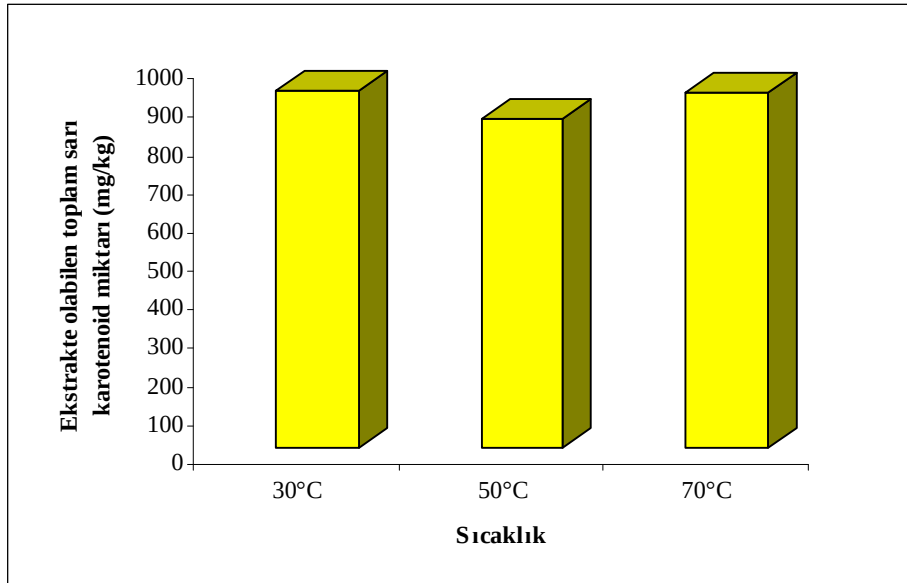
Çizelge 4.10. Kırmızı pul biberin toplam sarı karotenoid bileşiklerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	KO	F
Sıcaklık (A)	2	194454.25	363.26 ^{**}
Su Aktivitesi (B)	2	13753.79	25.69 ^{**}
Depolama Süresi (C)	21	49896.63	93.21 ^{**}
A x B	4	8035.48	15.01 ^{**}
A x C	31	15974.17	29.84 ^{**}
B x C	42	1432.42	2.68 ^{**}
A x B x C	62	1356.83	2.53 ^{**}
Hata	165	535.31	

(^{**}) $P < 0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları incelendiğinde, sıcaklık derecesine bağlı olarak sarı karotenoid miktarı ortalamaları arasında önemli ($p < 0.05$) düzeyde farklılık

olduğu görülmüştür (Şekil 4.8). 30°C ve 70°C’de depolanan kırmızı pul biberin ortalama sarı karotenoid miktarı sırasıyla, 928.01 mg/kg ve 921.47 mg/kg olup, başlangıç değerlerinden yüksektir. Bu sonuç daha öncede açıklandığı gibi *cis/trans* izomerizasyonundan kaynaklanabileceği gibi, kırmızı karotenoid pigmentlerin oksidasyonu ile renk açılma reaksiyonunun absorbansa yansımalarından da kaynaklanabilir. 50°C’de depolanan örneklerin sarı karotenoid miktarı ortalamaları 854.62 mg/kg olup, 30 ve 70°C’deki örneklerden farklı olarak başlangıç miktarına göre azalış göstermiştir. 50°C’de depolanan örneklerin sarı karotenoid miktarı ortalamalarının, 70°C’de depolanan örneklerden düşük olmasının örnek sayısının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca Jaren-Galan ve Minguez-Mosquera’nın (1999a), biber karotenoidlerinin sıcaklıkla ilişkisi üzerine yaptıkları bir çalışmada, 60°C’nin altındaki sıcaklıklarda sarı, üzerindeki sıcaklıklarda ise kırmızı pigmentlerin bozulmasının hızlandığı bildirilmesi, sarı karotenoidlerin degradasyonu için veya bahsedilen izomerizasyon için ideal sıcaklığın 50°C olabileceği düşüncesini de akla getirmektedir. Bu nedenle 50°C’de depolanan örneklerin sarı karotenoid miktarı 70°C’de depolanan örneklerden daha düşük bulunmuş olabilir.



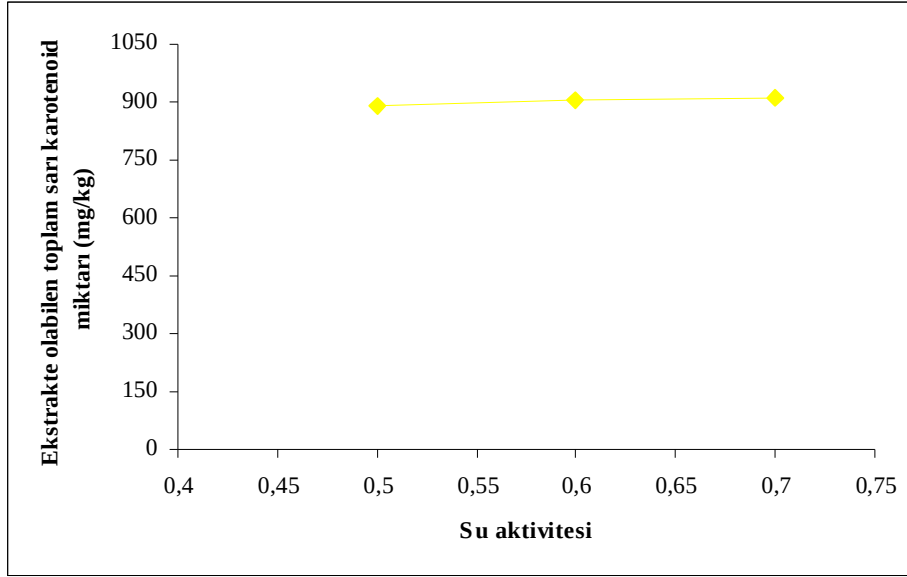
Şekil 4.8. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam sarı karotenoid bileşik miktarının sıcaklık etkisiyle değişimi

Çizelge 4.11. Kırmızı pul biberin toplam sarı karotenoidlerinin ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Sıcaklık	30°C	70°C	50°C			
	928.01 ^a ±3.756 (N=132)	921.47 ^b ±6.030 (N=84)	854.62 ^c ±10.16 (N=114)			
Su Aktivitesi	0.7	0.6	0.5			
	908.02 ^a ±6.641 (N=110)	905.06 ^a ±7.713 (N=110)	889.89 ^b ±8.865 (N=110)			
Süre	8	16	64	4	32	128
	979.00 ^a ±6.777 (N=18)	972.00 ^a ±6.318 (N=18)	971.63 ^a ±8.123 (N=18)	965.48 ^a ±8.843 (N=18)	964.24 ^a ±8.007 (N=18)	942.88 ^b ±3.583 (N=18)
	192	2	256	320	0	896
	926.96 ^{bc} ±9.451 (N=18)	921.05 ^c ±7.273 (N=18)	900.94 ^d ±12.84 (N=18)	892.20 ^{de} ±12.11 (N=18)	886.70 ^{def} ±2.514 (N=18)	878.65 ^{ef} ±4.531 (N=6)
	960	384	448	576	1024	512
	875.92 ^{ef} ±6.741 (N=6)	874.23 ^{efg} ±16.05 (N=18)	869.74 ^{igh} ±18.77 (N=18)	855.33 ^{gh} ±22.56 (N=12)	855.03 ^{gh} ±36.17 (N=6)	854.17 ^h ±16.17 (N=18)
	640	704	768	832		
	835.79 ⁱ ±31.35 (N=12)	817.05 ^j ±32.14 (N=12)	803.09 ^j ±33.05 (N=12)	779.31 ^k ±33.66 (N=12)		

Değişik harfler ortalamaların p<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.

Çizelge 4.11'e göre kırmızı pul biber örneklerinin 0.6 ve 0.7 su aktivitesinde sarı karotenoid miktarı ortalamaları sırasıyla 908.02 ve 905.06 mg/kg olup, aralarında önemli bir farklılık ($p>0.05$) gözlenmemiştir. 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin sarı karotenoid miktarı ortalaması 889.89 mg/kg olup 0.6 ve 0.7 su aktivitesine sahip örneklerden önemli derecede ($p<0.05$) düşük bulunmuştur (Şekil 4.9). Kırmızı renkli karotenoid bileşiklerde olduğu gibi sarı renkli karotenoidler de daha nemli ortamda daha stabil kalmışlardır.



Şekil 4.9. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam sarı karotenoid bileşik miktarının su aktivitesiyle değişimi

Kırmızı pul biber örneklerinin sarı karotenoid miktarı ortalamaları depolama süresine bağlı olarak önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılık göstermiştir (Bkz. Çizelge 4.11). Depolama süresince sarı pigment miktarı ortalamaları 979.00-779.31 mg/kg arasında değişmiştir. Depolama sırasında belirli sürelerde ve farklı sayıda alınan örneklerin sıralanışında varyasyonlar görülmüştür. Bu varyasyonların farklı sayıda örnek alımından ve özellikle ilk saatlerde alınan örneklerde sarı karotenoidlerin artma eğiliminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.5. Kırmızı Pul Biberin Görünür Renk Değerlerinin (L, a, b, DE) Sıcaklık, Su Aktivitesi ve Depolama Süresiyle Değişimi

4.5.1. Kırmızı pul biberin L değeri üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin etkisi

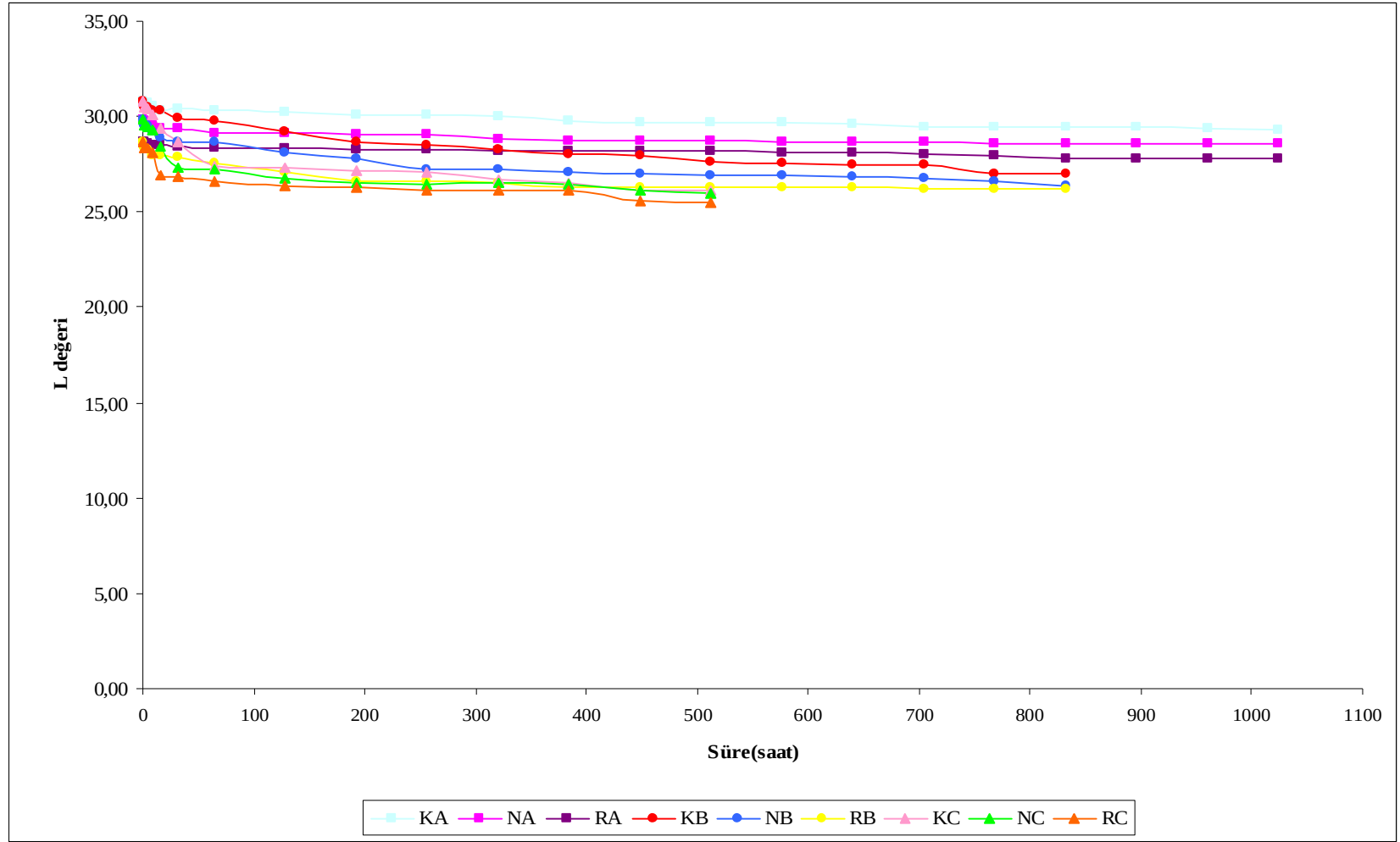
Farklı sıcaklıklarda depolanan kırmızı pul biberin su aktivitesi ve depolama süresine bağlı olarak L değerinin değişimi Çizelge 4.12’de verilmiştir. Çizelge incelendiğinde farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biberlerin başlangıç L değerlerinin, su aktivitesinin artışıyla bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda her üç sıcaklıkta su aktivitesinin artmasıyla depolama süresine bağlı olarak L değerinin azalışı arasında, ekstrakte olabilen karotenoidlerde de olduğu gibi ters ilişkinin bulunduğu saptanmıştır. 30°C’de depolanan örneklerde su aktivitesinin artışıyla L değerinin azalışının sırasıyla %4.91, %4.30 ve %3.22; 50°C’de %12.41, %11.81 ve %8.58; 70°C’de ise %15.31, %13.08 ve %11.00 oranında olduğu hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak L değerindeki azalmanın, 30°C’de ortalama %4.14 iken, 50°C’de %10.93, 70°C’de ise %13.13 oranında olduğu saptanmıştır.

Araştırmada kullanılan örneklerin başlangıç L değerlerinin su aktivitesine bağlı olarak 28.68-30.83 aralığında değiştiği görülmektedir. Doymaz ve Pala’nın (2002) kurutmadan önce bibere uygulanan bir takım solüsyonların kuru biberin rengine etkisini araştırdıkları çalışmalarında da kuru biberin L değerlerinin 21.83-31.12 arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Ergüneş ve Tarhan (2006) da benzer bir çalışmada, taze kırmızı biberin L değerinin 33.66 olduğunu, farklı çözeltilere daldırılarak kurutulan biberlerin L değerinin ise 26.70-36.35 arasında değiştiğini belirtmişlerdir.

Şekil 4.10’da da farklı sıcaklıklarda depolanan kırmızı pul biber örneklerinin su aktivitesi ve depolama süresine bağlı olarak L değerinin azalışı görülmektedir. Şekilden de L değerinin azalışının sıcaklıkla doğru su aktivitesiyle ters orantılı olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.12. Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin L değerinin depolama süresince değişimi (X±SE)

Süre	30 °C			50 °C			70 °C		
	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w
0	30.83 ± 0.00	29.88 ± 0.00	28.68 ± 0.00	30.83 ± 0.00	29.880 ± 0.00	28.68 ± 0.00	30.83 ± 0.00	29.88 ± 0.00	28.68 ± 0.00
2	30.67 ± 0.04	29.81 ± 0.05	28.65 ± 0.07	30.52 ± 0.01	29.505 ± 0.02	28.36 ± 0.03	30.49 ± 0.00	29.53 ± 0.03	28.38 ± 0.01
4	30.69 ± 0.00	29.62 ± 0.04	28.57 ± 0.05	30.49 ± 0.02	29.500 ± 0.00	28.30 ± 0.02	30.42 ± 0.04	29.46 ± 0.01	28.33 ± 0.01
8	30.59 ± 0.01	29.50 ± 0.02	28.54 ± 0.02	30.36 ± 0.03	29.185 ± 0.04	27.98 ± 0.02	30.12 ± 0.03	29.26 ± 0.10	28.09 ± 0.01
16	30.35 ± 0.02	29.37 ± 0.00	28.49 ± 0.03	30.32 ± 0.01	28.870 ± 0.02	27.95 ± 0.01	29.35 ± 0.00	28.42 ± 0.01	26.91 ± 0.01
32	30.38 ± 0.03	29.34 ± 0.01	28.44 ± 0.04	29.95 ± 0.04	28.675 ± 0.02	27.85 ± 0.01	28.68 ± 0.01	27.35 ± 0.03	26.85 ± 0.03
64	30.32 ± 0.04	29.18 ± 0.02	28.39 ± 0.04	29.78 ± 0.03	28.650 ± 0.02	27.54 ± 0.02	27.38 ± 0.02	27.23 ± 0.09	26.60 ± 0.02
128	30.22 ± 0.05	29.14 ± 0.04	28.35 ± 0.01	29.21 ± 0.00	28.135 ± 0.01	27.07 ± 0.01	27.30 ± 0.00	26.76 ± 0.00	26.38 ± 0.02
192	30.13 ± 0.04	29.08 ± 0.01	28.30 ± 0.02	28.69 ± 0.03	27.795 ± 0.01	26.63 ± 0.01	27.14 ± 0.02	26.53 ± 0.10	26.29 ± 0.02
256	30.07 ± 0.02	29.03 ± 0.00	28.26 ± 0.03	28.49 ± 0.03	27.265 ± 0.03	26.58 ± 0.02	27.10 ± 0.01	26.41 ± 0.04	26.14 ± 0.01
320	29.99 ± 0.03	28.83 ± 0.01	28.23 ± 0.01	28.27 ± 0.02	27.235 ± 0.02	26.53 ± 0.02	26.72 ± 0.01	26.52 ± 0.15	26.13 ± 0.01
384	29.80 ± 0.04	28.77 ± 0.01	28.19 ± 0.04	28.01 ± 0.04	27.080 ± 0.02	26.31 ± 0.01	26.53 ± 0.01	26.43 ± 0.02	26.12 ± 0.01
448	29.72 ± 0.01	28.75 ± 0.01	28.16 ± 0.01	27.94 ± 0.03	26.990 ± 0.02	26.29 ± 0.01	26.11 ± 0.01	26.10 ± 0.01	25.59 ± 0.01
512	29.73 ± 0.04	28.72 ± 0.05	28.18 ± 0.02	27.64 ± 0.04	26.940 ± 0.10	26.27 ± 0.01	26.11 ± 0.03	25.97 ± 0.03	25.53 ± 0.01
576	29.68 ± 0.03	28.70 ± 0.03	28.12 ± 0.00	27.56 ± 0.01	26.920 ± 0.01	26.28 ± 0.02			
640	29.58 ± 0.03	28.69 ± 0.05	28.08 ± 0.01	27.52 ± 0.02	26.805 ± 0.01	26.27 ± 0.00			
704	29.49 ± 0.02	28.63 ± 0.00	28.01 ± 0.03	27.45 ± 0.02	26.775 ± 0.02	26.23 ± 0.03			
768	29.45 ± 0.03	28.63 ± 0.05	27.92 ± 0.01	27.03 ± 0.02	26.615 ± 0.03	26.21 ± 0.01			
832	29.43 ± 0.03	28.60 ± 0.00	27.81 ± 0.01	27.01 ± 0.02	26.350 ± 0.00	26.22 ± 0.03			
896	29.43 ± 0.03	28.59 ± 0.04	27.78 ± 0.02						
960	29.36 ± 0.05	28.61 ± 0.01	27.76 ± 0.02						
1024	29.32 ± 0.01	28.60 ± 0.03	27.76 ± 0.08						



A: 30°C B: 50 °C C: 70 °C K: 0.5a_w N: 0.6 a_w R: 0.7 a_w

Şekil 4.10. Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin L değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi

Örneklerin L değerlerine ait varyans analiz sonuçları Çizelge 4.13’de verilmiştir. Bu sonuçlara göre kırmızı pul biber örneklerinin L değerine, tüm ana faktörlerin ve sıcaklık x su aktivitesi, sıcaklık x depolama süresi, su aktivitesi x depolama süresi ve sıcaklık x su aktivitesi x depolama süresi interaksiyonlarının $p<0.01$ seviyesinde önemli etkisinin olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.13. Kırmızı pul biberin L değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	KO	F
Sıcaklık (A)	2	88.8586	50662.30 ^{**}
Su Aktivitesi (B)	2	61.5123	35070.90 ^{**}
Depolama Süresi (C)	21	11.6223	6626.41 ^{**}
A x B	4	0.9858	562.03 ^{**}
A x C	31	2.0632	1176.34 ^{**}
B x C	42	0.2281	130.04 ^{**}
A x B x C	62	0.0769	43.85 ^{**}
Hata	165	0.0018	

(**) $P<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

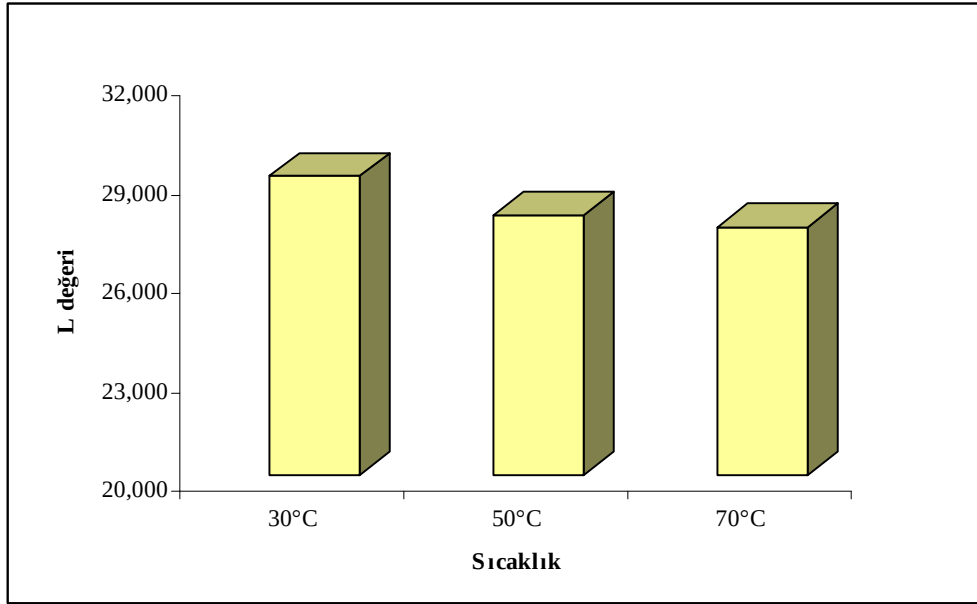
Çizelge 4.14’de kırmızı pul biber örneklerinin L değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları verilmiştir. Çizelge incelendiğinde sıcaklığa bağlı olarak kırmızı pul biberin L değerleri ortalamaları arasında önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılık olduğu, 30°C’de depolanan örneklerin en yüksek (29.06), 70°C’de depolanan örneklerin en düşük (27.53) L değeri ortalamasına sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.11). Böylece depolama sıcaklığı arttıkça L değerinin azaldığı saptanmıştır. Nitekim Ahmed vd (2002a) ve Doymaz ve Pala (2002) de sıcaklık arttıkça kırmızı biberin L değerinin azaldığını bildirmişlerdir.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları, farklı su aktivitelerine sahip kırmızı pul biber örneklerinin L değeri ortalamaları arasında önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılık olduğunu göstermektedir. 0.5 su aktivitesine sahip örnekler en yüksek ortalama gösterirken (29.10), 0.7 su aktivitesine sahip örnekler en düşük ortalamaya (27.46) sahip olmuştur (Şekil 4.12). Bu sonuçlar pul biberin su içeriği arttıkça daha hızlı bir şekilde karardığının

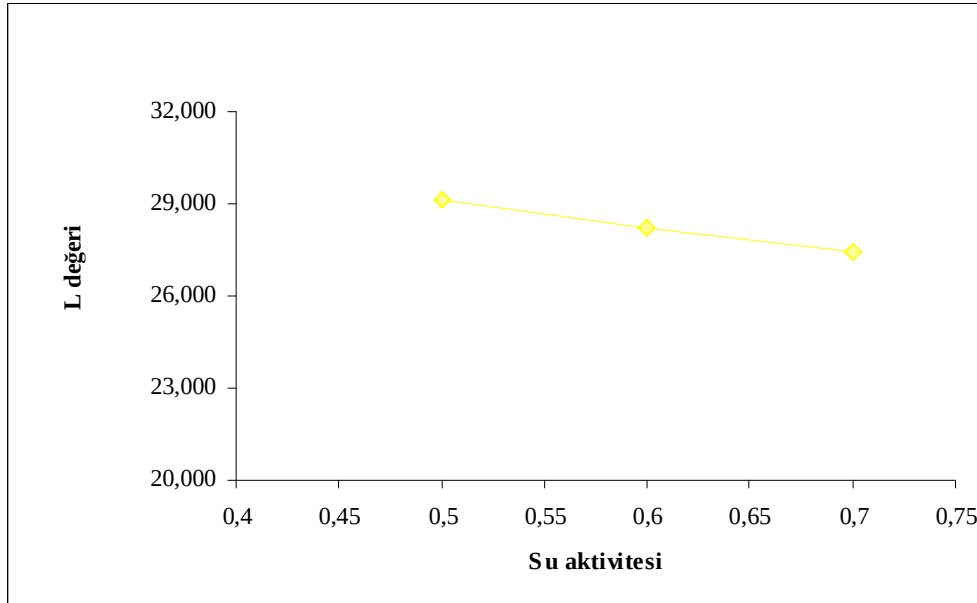
Çizelge 4.14. Kırmızı pul biberin L değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Sıcaklık	30°C	50°C	70°C			
	29.06 ^a ± 0.072 (N= 132)	27.89 ^b ± 0.124 (N= 114)	27.53 ^c ± 0.164 (N=84)			
Su Aktivitesi	0.5	0.6	0.7			
	29.10 ^a ± 0.134 (N = 110)	28.24 ^b ± 0.113 (N = 110)	27.46 ^c ± 0.093 (N = 110)			
Süre	0	2	4	8	16	32
	29.80 ^a ± 0.213 (N=18)	29.54 ^b ± 0.210 (N=18)	29.48 ^c ± 0.213 (N=18)	29.29 ^d ± 0.219 (N=18)	28.89 ^e ± 0.253 (N=18)	28.61 ^f ± 0.265 (N=18)
	896	960	1024	64	128	576
	28.60 ^{fg} ± 0.302 (N=6)	28.58 ^{gh} ± 0.292 (N=6)	28.56 ^h ± 0.286 (N=6)	28.34 ⁱ ± 0.286 (N=18)	28.06 ^j ± 0.294 (N=18)	27.88 ^k ± 0.338 (N=12)
	192	640	704	256	768	320
	27.84 ^l ± 0.300 (N=18)	27.82 ^l ± 0.336 (N=12)	27.76 ^m ± 0.331 (N=12)	27.70 ⁿ ± 0.305 (N=18)	27.64 ^o ± 0.346 (N=12)	27.60 ^p ± 0.297 (N=18)
	832	384	448	512		
	27.57 ^q ± 0.353 (N=12)	27.47 ^r ± 0.294 (N=18)	27.29 ^s ± 0.324 (N=18)	27.23 ^t ± 0.326 (N=18)		

Değişik harfler ortalamaların p<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir.



Şekil 4.11. Kırmızı pul biberin L değerinin sıcaklık etkisiyle değişimi



Şekil 4.12. Kırmızı pul biberin L değerinin su aktivitesiyle değişimi

bir göstergesidir. Ancak bu kararın karotenoid bileşiklerin parçalanması ile tam olarak ilişkili değildir.

Kırmızı pul biberlerin L değeri ortalamaları depolama süresine bağlı olarak da önemli düzeyde azalma göstermiştir. Depolamanın başında 29.80 olan L değeri, 27.23'a kadar düşmüştür. Meydana gelen bu azalmaya depolama süresince kırmızı pul biberde gerçekleşen oksidasyon ve Maillard reaksiyonlarının neden olabileceği düşünülmektedir. Maillard reaksiyonu ile meydana gelen esmerleşme sonucu biberin koyu kırmızı rengi, kahverengi-siyah rengine dönüşmektedir. Araştırmamızda özellikle 70°C'de depolanan kırmızı pul biberlerin renginde 128. saatten itibaren açıkça belirginleşen siyahımsı kahverengine dönüşümün Maillard reaksiyonu sonucu olduğu düşünülmektedir. 50°C'de depolanan kırmızı pul biberlerin rengi 70°C'ye nazaran daha yavaş bir hızla değişmiştir. Klieber (2000) kırmızı biberde sıcaklığın artmasıyla Maillard reaksiyonunun hızlandığını bildirmiştir. Dolayısıyla 128. saatte renk siyaha dönüşürken, ekstrakte olabilen karotenoid pigment miktarında gözlenen azalmanın ciddi boyutlarda olmayışı, bu keskin renk dönüşümünün Maillard reaksiyonundan kaynaklandığını destekler niteliktedir.

Çizelge 4.14 incelendiğinde depolama süresine bağlı olarak L değerleri ortalamaları arasında önemli ($p < 0.05$) düzeyde farklılık olduğu görülmektedir. Süreye bağlı olarak L değerinin azalmasında gözlenen varyasyonlar, örneklerin farklı sıcaklıklarda farklı sürelerde depolanmasından ve her sıcaklıkta aynı sayıda ölçüm yapılmamasının sonuçlara yansımalarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.5.2. Kırmızı pul biberin a değeri üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin etkisi

Farklı sıcaklık, su aktivitesi ve sürelerde depolanan pul biber örneklerine ait a değerleri Çizelge 4.15'de verilmiştir.

Çizelge 4.15 incelendiğinde, kırmızı pul biber örneklerinin a değerinin sıcaklığa, su aktivitesine ve depolama süresine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. L değerinde de olduğu gibi su aktivitesinin artmasıyla başlangıç a değerlerinin azaldığı ve bu değerlerinin 7.5-12.81 arasında değiştiği görülmektedir. Ergüneş ve Tarhan (2006), a değerini taze kırmızı biberde 37.79 bulurken, farklı çözeltilere daldırılarak kurutulan biberlerde bu değer 2.69-35.19 arasında değiştiğini saptamışlardır. Doymaz ve Pala'nın (2002) benzer bir çalışmada ise, kurutulan biberlerin a değerlerinin 8.18-23.04 arasında değiştiği bildirilmiştir. Bu değerlere bakıldığında kurutulduktan sonra pul bibere işlenen üründe tespit ettiğimiz değerlerin literatürle uyumlu olduğu görülmektedir.

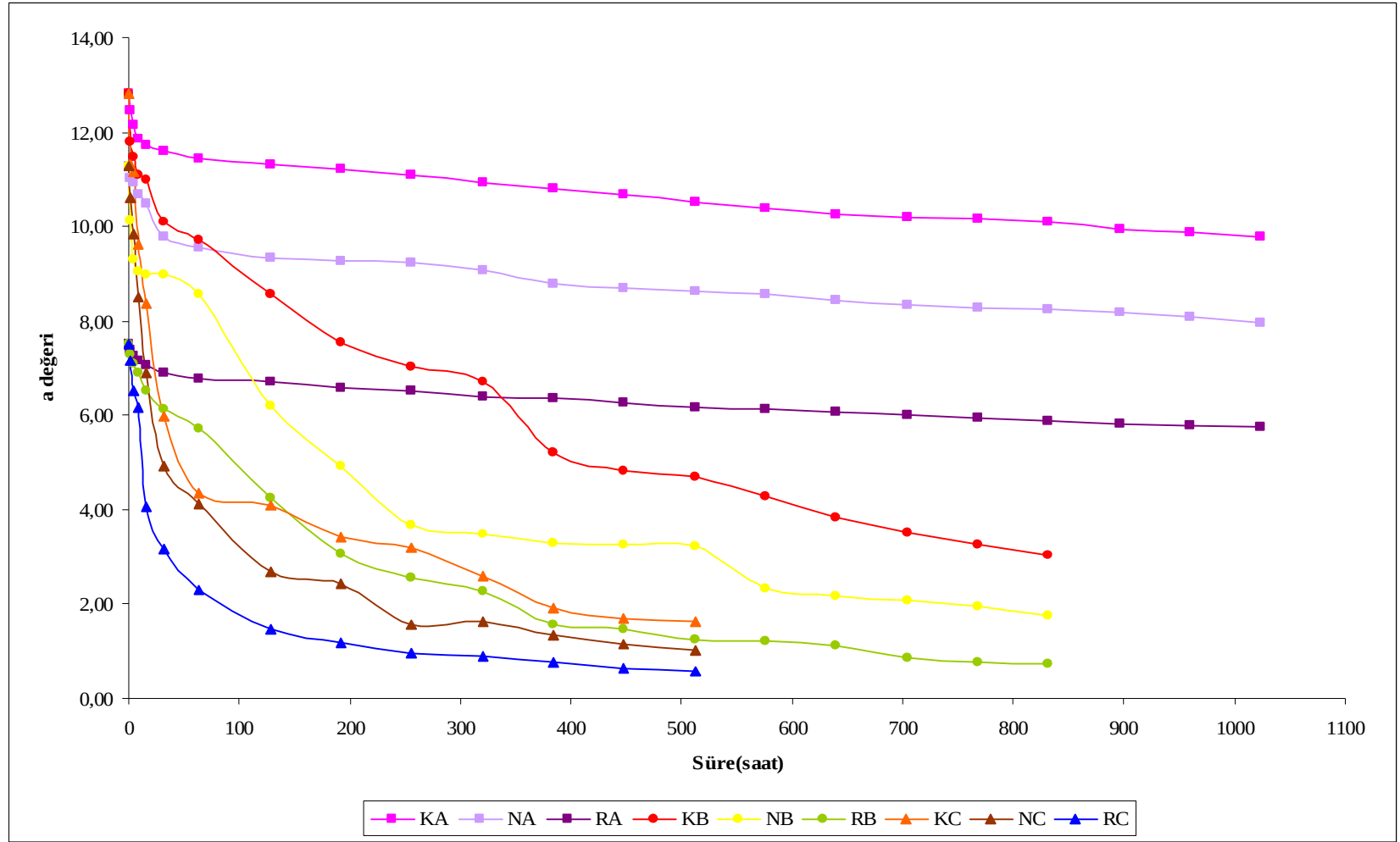
Çizelge 4.15'de sıcaklık arttıkça a değerinin hızla azaldığı görülmektedir. Doymaz ve Pala (2002) da kurutma sıcaklığı arttıkça a değerinin azaldığını bildirmişlerdir. 30°C'de a değerinin azalışı ortalama %25.46 iken, 50°C'de %83.72, 70°C'de ise %90.20 oranında olmuştur. 30°C'de depolanan örneklerin 1024 saat depolandıktan sonra ulaştığı ortalama a değerine, 50°C'de yaklaşık 64 saat sonra, 70°C'de ise 8-16. saatler arasında ulaşıldığı; 50°C'de 832 saat sonra ulaşılan ortalama a değerine ise 70°C'de yaklaşık 256 saat sonra ulaşıldığı görülmekte ve bu değerler sıcaklığın a değeri üzerine etkisini ortaya koymaktadır.

Şekil 4.13'de kırmızı pul biber örneklerinin a değerinin zamana bağlı azalışı görülmektedir. Burada da görüldüğü gibi 30°C'de depolanan örneklerin a değeri daha yavaş azalırken, sıcaklık arttıkça azalma da hızlanmaktadır. 50°C'de depolanan 0.7 su aktivitesine sahip örneklerin a değeri 512 saat depolama sonunda 70 °C'de depolanan 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin a değerinden daha düşük bulunmuş, kırmızı biberin a değerinin azalışında su aktivitesinin sıcaklıktan daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.

a değerinin kırmızılığın bir ölçüsü olduğu göz önüne alındığında farklı sıcaklık ve su aktivitesinde, farklı sürelerde depolanan pul biber örneklerinin görünür renk değişiminin a değeri ile en iyi şekilde takip edilebileceği anlaşılmaktadır. Ekstrakte edilebilir toplam kırmızı karotenoid sonuçları ile a değerlerini gerek ilgili çizelgelerde ve gerekse şekillerde

Çizelge 4.15. Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin a değerinin depolama süresince değişimi (X±SE)

Süre	30 °C			50 °C			70 °C		
	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w
0	12.81 ± 0.00	11.29 ± 0.00	7.500 ± 0.00	12.81 ± 0.00	11.29 ± 0.00	7.500 ± 0.00	12.81 ± 0.00	11.29 ± 0.00	7.500 ± 0.00
2	12.45 ± 0.02	11.02 ± 0.00	7.395 ± 0.02	11.78 ± 0.02	10.13 ± 0.03	7.290 ± 0.09	11.33 ± 0.02	10.60 ± 0.09	7.155 ± 0.01
4	12.16 ± 0.05	10.93 ± 0.02	7.265 ± 0.02	11.49 ± 0.03	9.305 ± 0.03	7.105 ± 0.01	11.16 ± 0.02	9.860 ± 0.26	6.520 ± 0.01
8	11.86 ± 0.02	10.69 ± 0.04	7.175 ± 0.01	11.10 ± 0.03	9.045 ± 0.03	6.910 ± 0.00	9.625 ± 0.04	8.495 ± 0.04	6.170 ± 0.00
16	11.73 ± 0.03	10.49 ± 0.09	7.055 ± 0.04	10.98 ± 0.01	8.985 ± 0.02	6.520 ± 0.02	8.360 ± 0.01	6.920 ± 0.04	4.045 ± 0.01
32	11.59 ± 0.02	9.770 ± 0.03	6.905 ± 0.03	10.10 ± 0.01	8.980 ± 0.01	6.130 ± 0.03	5.985 ± 0.01	4.910 ± 0.12	3.150 ± 0.03
64	11.44 ± 0.01	9.545 ± 0.02	6.785 ± 0.03	9.720 ± 0.02	8.560 ± 0.04	5.720 ± 0.04	4.345 ± 0.02	4.135 ± 0.01	2.300 ± 0.00
128	11.31 ± 0.03	9.340 ± 0.02	6.705 ± 0.01	8.565 ± 0.02	6.200 ± 0.01	4.240 ± 0.02	4.085 ± 0.04	2.695 ± 0.03	1.460 ± 0.02
192	11.22 ± 0.00	9.255 ± 0.06	6.600 ± 0.03	7.545 ± 0.02	4.935 ± 0.04	3.070 ± 0.00	3.410 ± 0.02	2.415 ± 0.03	1.175 ± 0.01
256	11.08 ± 0.03	9.230 ± 0.02	6.520 ± 0.01	7.030 ± 0.02	3.680 ± 0.02	2.560 ± 0.04	3.205 ± 0.03	1.575 ± 0.01	0.960 ± 0.00
320	10.94 ± 0.04	9.075 ± 0.01	6.405 ± 0.03	6.720 ± 0.02	3.470 ± 0.01	2.285 ± 0.02	2.590 ± 0.02	1.615 ± 0.01	0.885 ± 0.02
384	10.80 ± 0.02	8.775 ± 0.03	6.350 ± 0.02	5.220 ± 0.02	3.305 ± 0.01	1.565 ± 0.01	1.905 ± 0.01	1.335 ± 0.03	0.755 ± 0.02
448	10.69 ± 0.03	8.695 ± 0.01	6.270 ± 0.02	4.840 ± 0.01	3.265 ± 0.01	1.475 ± 0.01	1.685 ± 0.01	1.145 ± 0.03	0.655 ± 0.01
512	10.52 ± 0.02	8.630 ± 0.05	6.175 ± 0.02	4.695 ± 0.04	3.215 ± 0.06	1.250 ± 0.01	1.640 ± 0.03	1.025 ± 0.05	0.565 ± 0.01
576	10.38 ± 0.04	8.565 ± 0.03	6.130 ± 0.03	4.290 ± 0.02	2.340 ± 0.00	1.230 ± 0.00			
640	10.26 ± 0.01	8.445 ± 0.05	6.075 ± 0.03	3.820 ± 0.01	2.175 ± 0.02	1.115 ± 0.02			
704	10.20 ± 0.00	8.345 ± 0.01	6.005 ± 0.01	3.520 ± 0.03	2.090 ± 0.03	0.870 ± 0.02			
768	10.16 ± 0.02	8.290 ± 0.03	5.955 ± 0.04	3.260 ± 0.03	1.940 ± 0.03	0.770 ± 0.01			
832	10.10 ± 0.03	8.250 ± 0.00	5.875 ± 0.06	3.040 ± 0.00	1.750 ± 0.02	0.720 ± 0.00			
896	9.955 ± 0.03	8.185 ± 0.02	5.815 ± 0.01						
960	9.865 ± 0.03	8.075 ± 0.08	5.775 ± 0.02						
1024	9.795 ± 0.02	7.955 ± 0.01	5.755 ± 0.14						



A: 30°C B: 50 °C C: 70 °C K: 0.5a_w N: 0.6 a_w R: 0.7 a_w

Şekil 4.13. Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin a değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi

karşılaştırdığımızda biberde görülen renk değişimi ve kararmanın temel nedeninin karotenoidlerin parçalanması değil diğer esmerleşme reaksiyonları olduğu görülmektedir.

Kırmızı pul biber örneklerinin a değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.16’da, a değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.17’de verilmiştir.

Varyans analizi sonuçlarına göre, kırmızı pul biber örneklerinin a değerleri üzerine tüm varyasyon kaynaklarının ve bunların interaksiyonlarının etkisinin $p<0.01$ seviyesinde önemli olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.16. Kırmızı pul biberin a değerlerine ait varyans analiz sonuçları

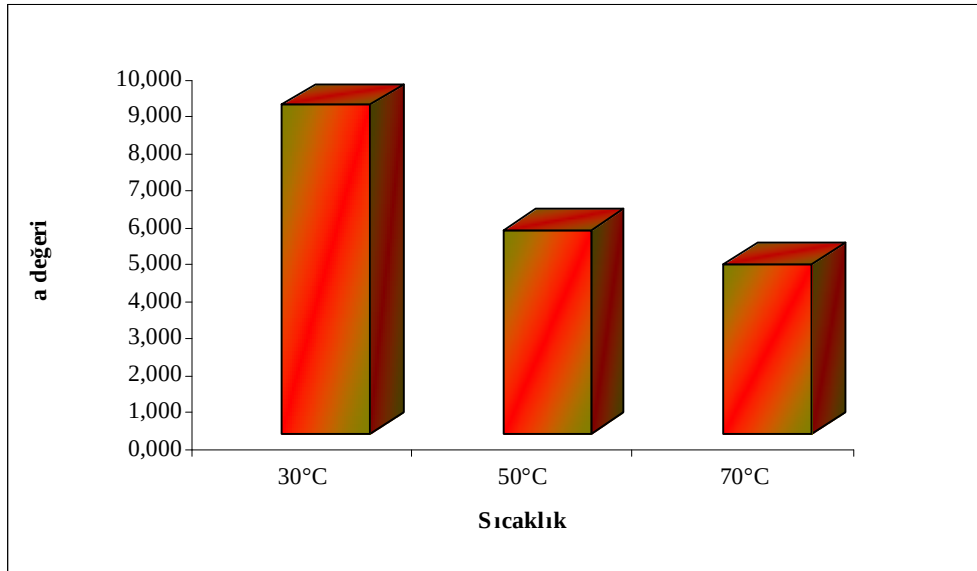
Varyasyon Kaynakları	SD	KO	F
Sıcaklık (A)	2	682.4507	272419.00**
Su Aktivitesi (B)	2	330.5564	131951.00**
Depolama Süresi (C)	21	74.3457	29677.10**
A x B	4	8.7321	3485.65**
A x C	31	15.9149	6352.87**
B x C	42	0.9444	377.00**
A x B x C	62	0.2907	116.03**
Hata	165	0.0025	

(**) $P<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Çizelge 4.17 incelendiğinde, sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresine bağlı olarak kırmızı pul biber örneklerinin a değeri ortalamaları arasında önemli ($p<0.05$) farklılıklar bulunmuştur. Duncan Çoklu karşılaştırma Testi sonuçları, 30°C’de depolanan kırmızı pul biber örneklerinin, en yüksek a değerlerine sahip olduğunu ve bu değerlerin diğer sıcaklıklarda depolanan örneklerin a değerlerinden önemli ($p<0.05$) derecede farklı olduğunu göstermektedir. Diğer sıcaklıklarda depolanan kırmızı pul biberlerin a değerlerinin büyükten küçüğe doğru sıralanışının da L değerlerinde olduğu gibi, 50 ve 70°C şeklinde olduğu belirlenmiştir. 50 ve 70°C’de depolanan örneklerin a değeri ortalamaları arasında da farklılık önemli ($p<0.05$) bulunmuştur (Şekil 4.14). Koca vd (2007) de

depolama sıcaklığı artıkça a değerinin azaldığını bildirmişlerdir. Meydana gelen bu azalmanın yüksek sıcaklıklarda karotenoid izomerizasyonu ve degradasyonunun artmasından olabileceği gibi, Maillard reaksiyonunun neden olduğu esmerleşmeden de kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.17 ayrıca farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin a değeri ortalamaları arasında önemli ($p < 0.05$) düzeyde farklılık olduğunu göstermektedir. 0.5 su aktivitesine sahip örnekler en yüksek ortalama gösterirken (8.435), 0.7 su aktivitesine sahip örnekler en düşük ortalama (4.620) sahip olmuştur (Şekil 4.15). Su aktivitesinin artmasıyla a değeri ortalamalarının azalması, başlangıç değerlerinde de (Çizelge 4.15) görülmüştür. Depolama süresince 30°C’de depolanan örneklerin a değerinde su aktivitesine bağlı olarak düzenli bir azalış görülmezken, 50 ve 70°C’de su aktivitesi arttıkça kırmızı pul biberin a değerinin azalışının hızlandığı tespit edilmiştir. 50°C’de 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin a değeri %76.27, 0.6 su aktivitesine sahip örneklerin a değeri %84.5, 0.7 su aktivitesine sahip örneklerin a değeri ise %90.4 oranında, 70°C’de depolanan örneklerin ise aynı sırayla %87.2, %90.92 ve %92.47 oranında azalış gösterdiği saptanmıştır.

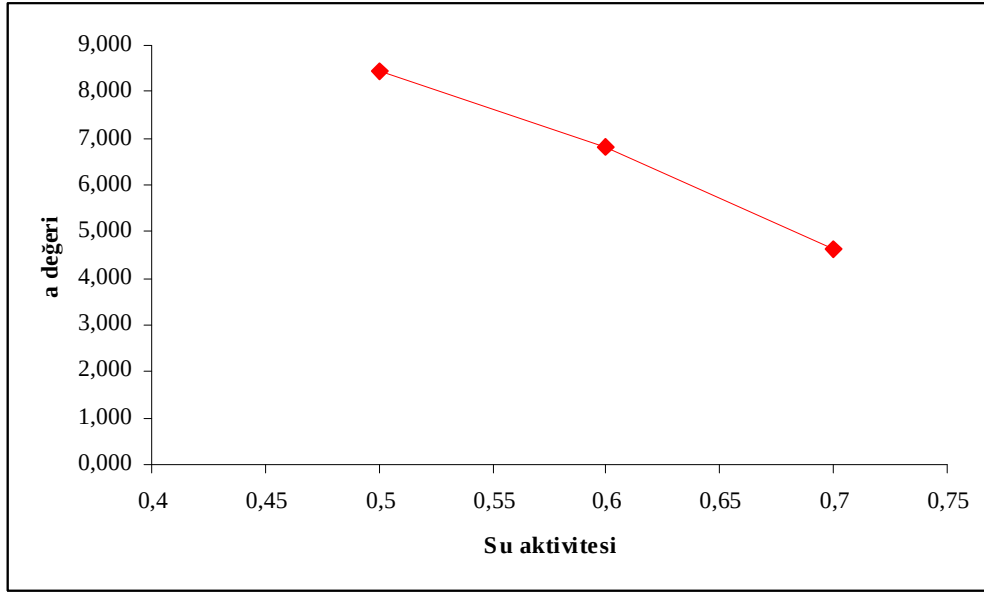


Şekil 4.14. Kırmızı pul biberin a değerinin sıcaklık etkisiyle değişimi

Çizelge 4.17. Kırmızı pul biberin kırmızı pigmentlerinin a değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Sıcaklık	30°C	50°C	70°C			
	8.888 ^a ± 0.177 (N= 132)	5.500 ^b ± 0.320 (N= 114)	4.606 ^c ± 0.395 (N=84)			
Su Aktivitesi	0.5	0.6	0.7			
	8.435 ^a ± 0.336 (N = 110)	6.827 ^b ± 0.323 (N = 110)	4.620 ^c ± 0.242 (N = 110)			
Süre	0	2	4	8	16	896
	10.53 ^a ± 0.542 (N=18)	9.905 ^b ± 0.475 (N=18)	9.531 ^c ± 0.482 (N=18)	9.006 ^d ± 0.455 (N=18)	8.342 ^e ± 0.565 (N=18)	7.985 ^f ± 0.759 (N=6)
	960	1024	32	64	128	192
	7.905 ^g ± 0.749 (N=6)	7.835 ^h ± 0.739 (N=6)	7.502 ⁱ ± 0.631 (N=18)	6.949 ^j ± 0.700 (N=18)	6.067 ^k ± 0.744 (N=18)	5.514 ^l ± 0.771 (N=18)
	576	640	704	256	768	832
	5.489 ^j ± 0.979 (N=12)	5.315 ^m ± 0.989 (N=12)	5.172 ⁿ ± 1.006 (N=12)	5.093 ^o ± 0.809 (N=18)	5.063 ^o ± 1.020 (N=12)	4.955 ^p ± 1.030 (N=12)
	320	384	448	512		
	4.887 ^q ± 0.811 (N=18)	4.445 ^r ± 0.819 (N=18)	4.302 ^s ± 0.822 (N=18)	4.191 ^t ± 0.821 (N=18)		

Değişik harfler ortalamaların p<0.05 seviyesinde farklı olduğunu gösterir



Şekil 4.15. Kırmızı pul biberin a değerinin su aktivitesiyle değişimi

Kırmızı pul biber örneklerinin a değerleri depolama süresine bağlı olarak da önemli ($p < 0.05$) düzeyde değişim göstermiştir (Çizelge 4.17). Depolama başlangıcında tüm örneklerin a değeri ortalaması 10.533 iken depolama sonunda 4.191'e kadar düşmüştür. Depolama süresine bağlı olarak a değerlerinde görülen azalmadaki varyasyonların, yine örnek alım sayısının farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nitekim tüm sıcaklıklarda depolanan örneklerden alınan ilk 512 saatte, süreye bağlı olarak a değerinin düzenli bir azalış göstermesi varyasyonun nedenini açıkça ortaya koymaktadır. Depolamanın ilk 16. saatinden sonra yalnızca 30°C'de depolanan farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biberlerden alınan 896, 960 ve 1024. saat örneklerinin gelmesi, düşük sıcaklıkta a değerinin çok yavaş bir hızla azaldığını da göstermektedir. Nitekim, Ahmed vd (2002a) depolama sıcaklığı artıkça karotenoidlerin oksidasyonu nedeniyle renk değerlerinin daha hızlı azaldığını saptamışlardır. Koca vd (2007) de depolama süresi ve sıcaklığının artışıyla, a değerlerinin azaldığını bildirmişlerdir.

4.5.3. Kırmızı Pul Biberin b değeri üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresinin etkisi

Farklı sıcaklık, su aktivitesi ve sürelerde depolanan pul biber örneklerine ait b değerleri Çizelge 4.18’de verilmiştir.

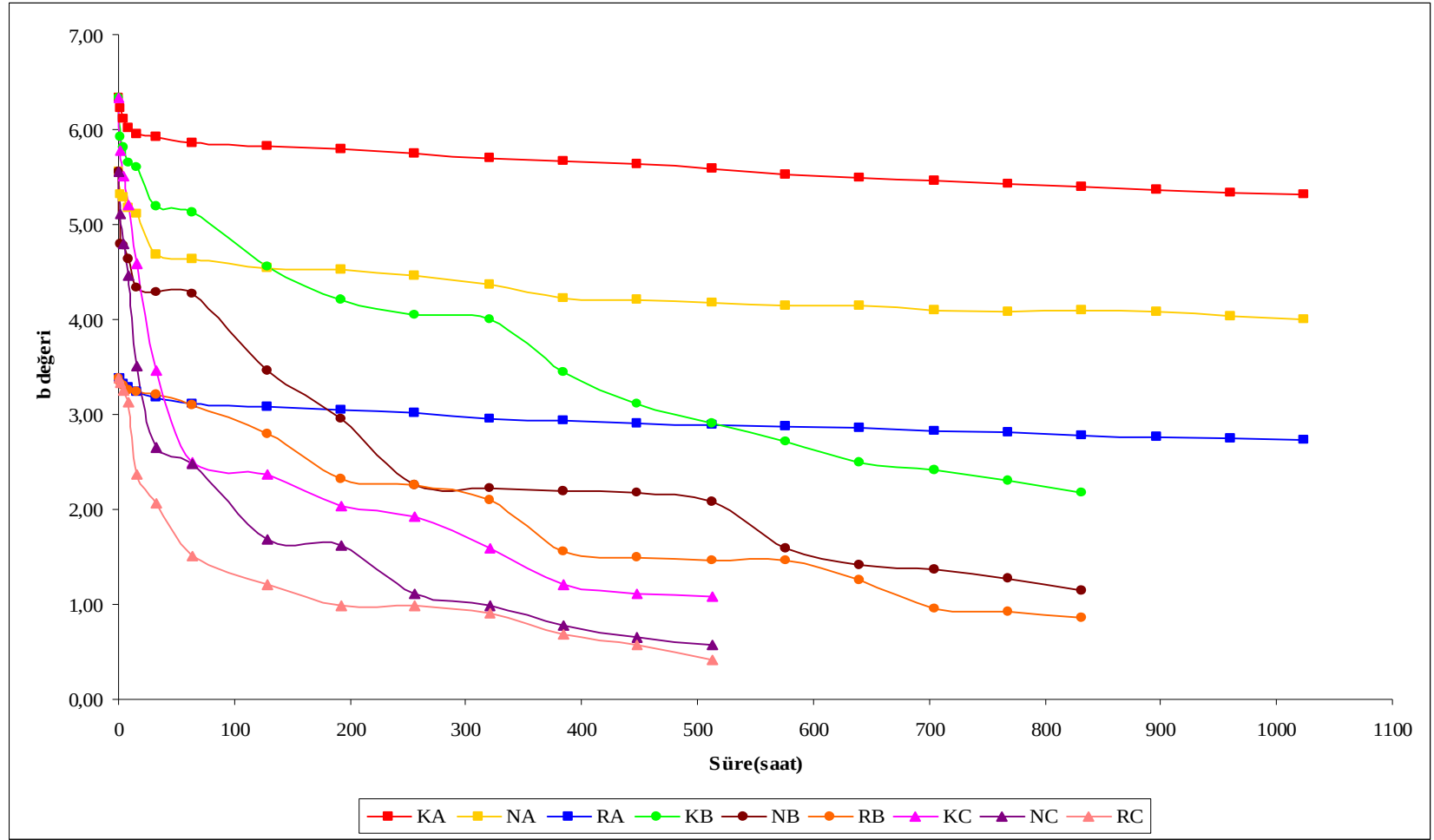
Çizelge 4.18 incelendiğinde, kırmızı pul biber örneklerinin L ve a değerleri gibi b değerinin başlangıç değerlerinin de su aktivitesinin artmasıyla azaldığı görülmektedir. Bu durumun örneğin içerdiği karotenoid maddelerin seyrelmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Örneklerin b değerleri 3.38-6.33 arasında değişmektedir. Ergüneş ve Tarhan (2006) taze kırmızı biberin b değerini 15.71 bulurken, farklı çözeltilere daldırılarak kurutulan biberlerin b değerlerinin -1.23 ile 26.60 arasında değiştiğini saptamışlardır. Doymaz ve Pala’nın (2002) benzer bir çalışmasında ise, kurutulan biberlerin b değerlerinin 3.33 ile 10.02 arasında değiştiği bildirilmiştir. Araştırmamızda ölçümünü gerçekleştirdiğimiz kırmızı pul biberin b değeri de bu değerler arasında olup, literatürle uyum göstermektedir.

Çizelge 4.18’de sıcaklık artışıyla b değeri azalışının hızlandığı tespit edilmiştir. 30°C’de b değerinin azalışı ortalama %21.12 iken, 50°C’de %73.22, 70°C’de ise %86.89 oranında olduğu hesaplanmıştır. Doymaz ve Pala (2002) da kurutma sıcaklığı arttıkça b değerinin daha fazla azaldığını rapor etmişlerdir. Ayrıca her üç sıcaklıkta 0.6 su aktivitesindeki pul biber örneklerinin b değerlerinin diğerlerine nazaran daha fazla azalış gösterdiği de saptanmıştır.

Şekil 4.16’da kırmızı pul biber örneklerinin b değerinin zamana bağlı azalışı görülmektedir. Burada da görüldüğü gibi depolama sıcaklığı arttıkça karotenoidlerin izomerizasyonu ve oksidasyonu artacağından örneklerin b değerinin azalışı artmıştır. Ancak su aktivitesinin artışıyla oksidasyon yavaşlarken, b değerinin azalışının artmasının enzimatik ve/veya enzimatik olmayan reaksiyonlardan kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 4.18. Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin b değerinin depolama süresince değişimi ($X \pm SE$)

Süre	30 °C			50 °C			70 °C		
	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w
0	6.330 ± 0.00	5.550 ± 0.00	3.380 ± 0.00	6.330 ± 0.00	5.550 ± 0.00	3.380 ± 0.00	6.330 ± 0.00	5.550 ± 0.00	3.380 ± 0.00
2	6.225 ± 0.04	5.325 ± 0.04	3.375 ± 0.01	5.920 ± 0.01	4.795 ± 0.03	3.340 ± 0.06	5.785 ± 0.01	5.115 ± 0.06	3.335 ± 0.03
4	6.115 ± 0.03	5.290 ± 0.02	3.315 ± 0.01	5.815 ± 0.01	4.780 ± 0.00	3.295 ± 0.02	5.510 ± 0.04	4.795 ± 0.10	3.255 ± 0.01
8	6.010 ± 0.01	5.175 ± 0.02	3.280 ± 0.01	5.650 ± 0.03	4.640 ± 0.00	3.250 ± 0.00	5.200 ± 0.00	4.460 ± 0.08	3.120 ± 0.01
16	5.960 ± 0.04	5.105 ± 0.01	3.235 ± 0.01	5.600 ± 0.01	4.335 ± 0.01	3.235 ± 0.02	4.585 ± 0.04	3.515 ± 0.01	2.360 ± 0.02
32	5.915 ± 0.01	4.690 ± 0.04	3.170 ± 0.02	5.190 ± 0.04	4.280 ± 0.01	3.200 ± 0.00	3.465 ± 0.01	2.645 ± 0.08	2.070 ± 0.02
64	5.860 ± 0.01	4.630 ± 0.00	3.115 ± 0.01	5.125 ± 0.05	4.270 ± 0.04	3.100 ± 0.02	2.500 ± 0.04	2.475 ± 0.04	1.505 ± 0.02
128	5.830 ± 0.02	4.545 ± 0.03	3.085 ± 0.02	4.550 ± 0.01	3.455 ± 0.04	2.795 ± 0.04	2.365 ± 0.03	1.680 ± 0.02	1.205 ± 0.02
192	5.790 ± 0.01	4.525 ± 0.04	3.045 ± 0.03	4.210 ± 0.01	2.955 ± 0.01	2.320 ± 0.04	2.025 ± 0.02	1.620 ± 0.05	0.990 ± 0.00
256	5.740 ± 0.02	4.465 ± 0.03	3.015 ± 0.01	4.055 ± 0.01	2.250 ± 0.03	2.260 ± 0.01	1.915 ± 0.04	1.110 ± 0.02	0.985 ± 0.02
320	5.705 ± 0.02	4.365 ± 0.02	2.960 ± 0.01	3.995 ± 0.02	2.220 ± 0.04	2.100 ± 0.02	1.580 ± 0.03	0.985 ± 0.03	0.905 ± 0.03
384	5.665 ± 0.02	4.230 ± 0.01	2.940 ± 0.02	3.445 ± 0.01	2.190 ± 0.01	1.560 ± 0.01	1.200 ± 0.03	0.775 ± 0.02	0.690 ± 0.01
448	5.635 ± 0.03	4.200 ± 0.02	2.900 ± 0.02	3.105 ± 0.03	2.175 ± 0.05	1.495 ± 0.02	1.105 ± 0.01	0.645 ± 0.01	0.570 ± 0.00
512	5.580 ± 0.04	4.180 ± 0.01	2.885 ± 0.02	2.910 ± 0.01	2.085 ± 0.05	1.465 ± 0.03	1.075 ± 0.03	0.575 ± 0.02	0.405 ± 0.02
576	5.525 ± 0.05	4.150 ± 0.01	2.870 ± 0.01	2.715 ± 0.01	1.580 ± 0.02	1.455 ± 0.01			
640	5.485 ± 0.01	4.135 ± 0.02	2.850 ± 0.01	2.485 ± 0.01	1.420 ± 0.02	1.255 ± 0.02			
704	5.460 ± 0.01	4.100 ± 0.01	2.825 ± 0.01	2.415 ± 0.02	1.365 ± 0.01	0.950 ± 0.01			
768	5.425 ± 0.02	4.085 ± 0.02	2.810 ± 0.03	2.295 ± 0.03	1.265 ± 0.03	0.920 ± 0.01			
832	5.400 ± 0.01	4.090 ± 0.01	2.775 ± 0.01	2.175 ± 0.01	1.140 ± 0.01	0.860 ± 0.00			
896	5.370 ± 0.02	4.075 ± 0.03	2.760 ± 0.01						
960	5.335 ± 0.01	4.030 ± 0.04	2.740 ± 0.02						
1024	5.310 ± 0.02	3.995 ± 0.03	2.730 ± 0.05						



A: 30°C B: 50 °C C: 70 °C K: 0.5a_w N: 0.6 a_w R: 0.7 a_w

Şekil 4.16. Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin b değerinin depolama süresine bağlı olarak değişimi

Örneklerin b değerlerine ait varyans analizi sonuçları Çizelge 4.19’da verilmiştir. Varyans analizi sonuçlarına göre kırmızı pul biberin b değerine tüm faktörlerin ve bunların interaksiyonlarının etkilerinin önemli ($p<0.01$) olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.19. Kırmızı pul biberin b değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	KO	F
Sıcaklık (A)	2	124.0454	105042.00**
Su Aktivitesi (B)	2	98.2137	83167.90**
Depolama Süresi (C)	21	13.5439	11469.00**
A x B	4	4.4058	3730.89**
A x C	31	3.2751	2773.37**
B x C	42	0.3456	292.61**
A x B x C	62	0.0940	79.60**
Hata	165	0.0012	

(**) $P<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

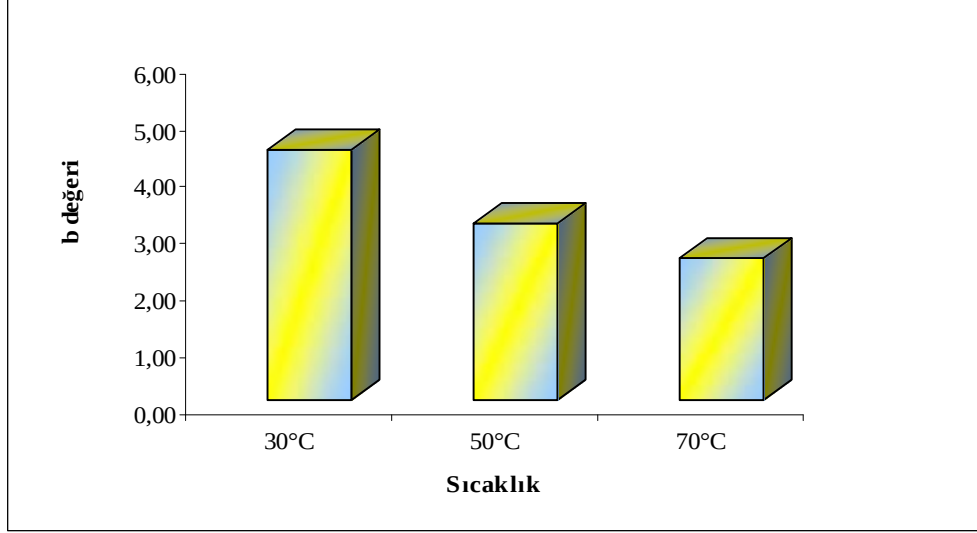
Kırmızı pul biber örneklerinin b değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.20’de verilmiştir. Çizelge 4.20 incelendiğinde, b değerinin sıcaklık, su aktivitesi ve depolama süresine bağlı olarak önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılık gösterdiği görülmektedir. Kırmızı pul biberin b değerinin hem sıcaklık hem de su aktivitesinin artışıyla ters orantılı olduğu anlaşılmıştır. Sıcaklık arttıkça kırmızı pul biberin b değeri ortalaması azalmış, 30°C’de depolanan kırmızı pul biber örnekleri 4.404 değeri ile en yüksek, 70°C’de depolanan kırmızı pul biber örnekleri 2.509 değeri ile en düşük ortalamaya sahip olmuştur (Şekil 4.17). Ahmed vd (2002a) ve Koca vd (2007), depolama sıcaklığı arttıkça b değerinin belirgin bir şekilde azaldığını bildirmişlerdir.

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları, farklı su aktivitelere sahip kırmızı pul biber örneklerinin b değeri ortalamaları arasında önemli ($p<0.05$) düzeyde farklılık olduğunu göstermektedir. 0.5 su aktivitesine sahip örnekler en yüksek ortalama değere sahipken (8.435), 0.7 su aktivitesine sahip örnekler en düşük ortalama değere (4.620) sahip olmuştur (Şekil 4.18). Su aktivitesinin artmasıyla b değeri ortalamalarının azalması, başlangıç değerlerinde de (Çizelge 4.18) görülmüştür. Her üç sıcaklıkta da 0.6 su

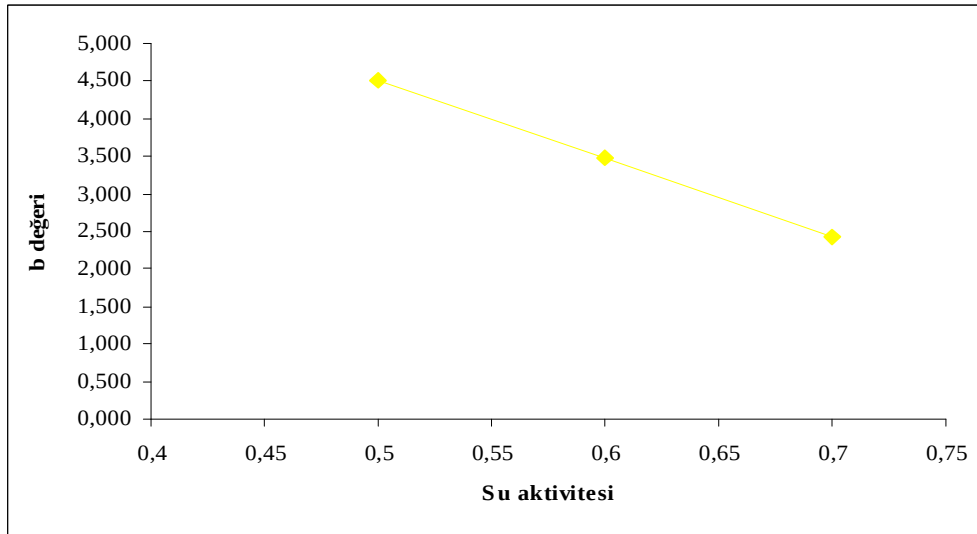
Çizelge 4.20. Kırmızı pul biberin b değeri ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

Sıcaklık	30°C	50°C	70°C			
	4.404 ^a ± 0.101 (N= 132)	3.105 ^b ± 0.138 (N= 114)	2.509 ^c ± 0.186 (N=84)			
Su Aktivitesi	0.5	0.6	0.7			
	4.514 ^a ± 0.155 (N = 110)	3.484 ^b ± 0.144 (N = 110)	2.419 ^c ± 0.089 (N = 110)			
Süre	0	2	4	8	16	896
	5.087 ^a ± 0.303 (N=18)	4.802 ^b ± 0.268 (N=18)	4.686 ^c ± 0.259 (N=18)	4.532 ^d ± 0.249 (N=18)	4.214 ^e ± 0.277 (N=18)	4.068 ^f ± 0.477 (N=6)
	960	1024	32	64	128	192
	4.035 ^g ± 0.474 (N=6)	4.012 ^g ± 0.471 (N=6)	3.847 ^h ± 0.287 (N=18)	3.620 ⁱ ± 0.326 (N=18)	3.279 ^j ± 0.340 (N=18)	3.053 ^k ± 0.352 (N=18)
	576	640	256	704	768	320
	3.049 ^k ± 0.430 (N=12)	2.938 ^l ± 0.448 (N=12)	2.866 ^m ± 0.366 (N=18)	2.853 ^m ± 0.467 (N=12)	2.800 ⁿ ± 0.472 (N=12)	2.757 ^o ± 0.375 (N=18)
	832	384	448	512		
	2.740 ⁰ ± 0.482 (N=12)	2.522 ^p ± 0.388 (N=18)	2.426 ^q ± 0.391 (N=18)	2.351 ^r ± 0.394 (N=18)		

aktivitesine sahip olan kırmızı pul biberlerin b değeri daha fazla azalış göstermesine rağmen, en düşük b değeri ortalamasının 0.7 su aktiviteli pul biberler olması, sıralamada başlangıç değerlerinin de etkisini ortaya koymaktadır. Depolama süresince farklı sıcaklıklarda depolanan örneklerin b değeri azalışı büyükten küçüğe doğru 0.6, 0.7 ve 0.5 su aktivitesine sahip örnekler olarak sıralanmıştır.



Şekil 4.17. Kırmızı pul biberin b değerinin sıcaklık etkisiyle değişimi



Şekil 4.18. Kırmızı pul biberin b değerinin su aktivitesi etkisiyle değişimi

Çizelge 4.20’de kırmızı pul biber örneklerinin b değerlerinin depolama süresine bağlı olarak önemli ($p<0.05$) düzeyde değişim gösterdiği görülmektedir. Depolama başlangıcında tüm örneklerin b değeri ortalaması 5.087 iken %53.78 oranında azalış gösterip, depolama sonunda 2.351’e kadar düşmüştür. Kırmızı pul biber örneklerinin a değerlerinde olduğu gibi, b değerlerinin azalışında da depolamanın ilk 16. saatinden sonra yalnızca 30°C’de depolanan farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biberlerden alınan 896, 960 ve 1024. saat örneklerinin b değerleri ortalamasının gelmesi, düşük sıcaklıkta b değerinin yavaş bir hızla azaldığını da göstermektedir. Koca vd (2007) de depolama süresi ve sıcaklığının artışıyla, b değerlerinin azaldığını bildirmiştir. Chutintrasti ve Noomhorm (2007) ise sıcaklık arttıkça sarılık kaybına yol açan karotenoid izomerizasyonunun hızlandırması nedeniyle b değerinin azalışının hızlandığını bildirmişlerdir.

4.5.4. Kırmızı pul biberin toplam renk değişimi (ΔE değeri) üzerine sıcaklık, su aktivitesi ve sürenin etkisi

Farklı sıcaklıklarda depolanan, farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin depolama süresince toplam renk değişimi (ΔE) Çizelge 4.21’de görülmektedir. ΔE değeri depolama süresince kırmızı pul biberlerin sıcaklık derecesine ve su aktivitesine bağlı olarak görünür renginde ortaya çıkan değişimin matematiksel bir ifadesidir. Çizelge 4.21 incelendiğinde ΔE değerinin, depolama süresine bağlı olarak kırmızı pul biberin renginin başlangıç renginden farklılığını yansıtacak şekilde, sürekli arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.21’de farklı su aktivitesine sahip olan ve farklı sıcaklıklarda depolanan kırmızı pul biber örneklerinin ΔE değerinin 2.085-13.22 arasında değiştiği görülmektedir. Kim vd (2002), bir örnekteki ΔE değerinin 0-0.5 arasında olduğunda fark edilemediğini, 0.5-1.5 olduğunda çok az bir farklılığın ayırt edilebileceğini, 1.5-3.0 arasında olduğunda renk farklılığının ayırt edilebileceğini, 3.0-6.0 arasında olduğunda farklılığın önemli olduğunu, 6.0-12.0 arasında olduğunda renk farklılığının oldukça önemli olduğunu, 12.0’ın üzerinde ise rengin farklı bir tonda görüldüğünü bildirmişlerdir. Bu durum araştırma sonucu kırmızı pul biber örneklerinin toplam renk değişimi değerinin, düşük sıcaklıklarda dahi

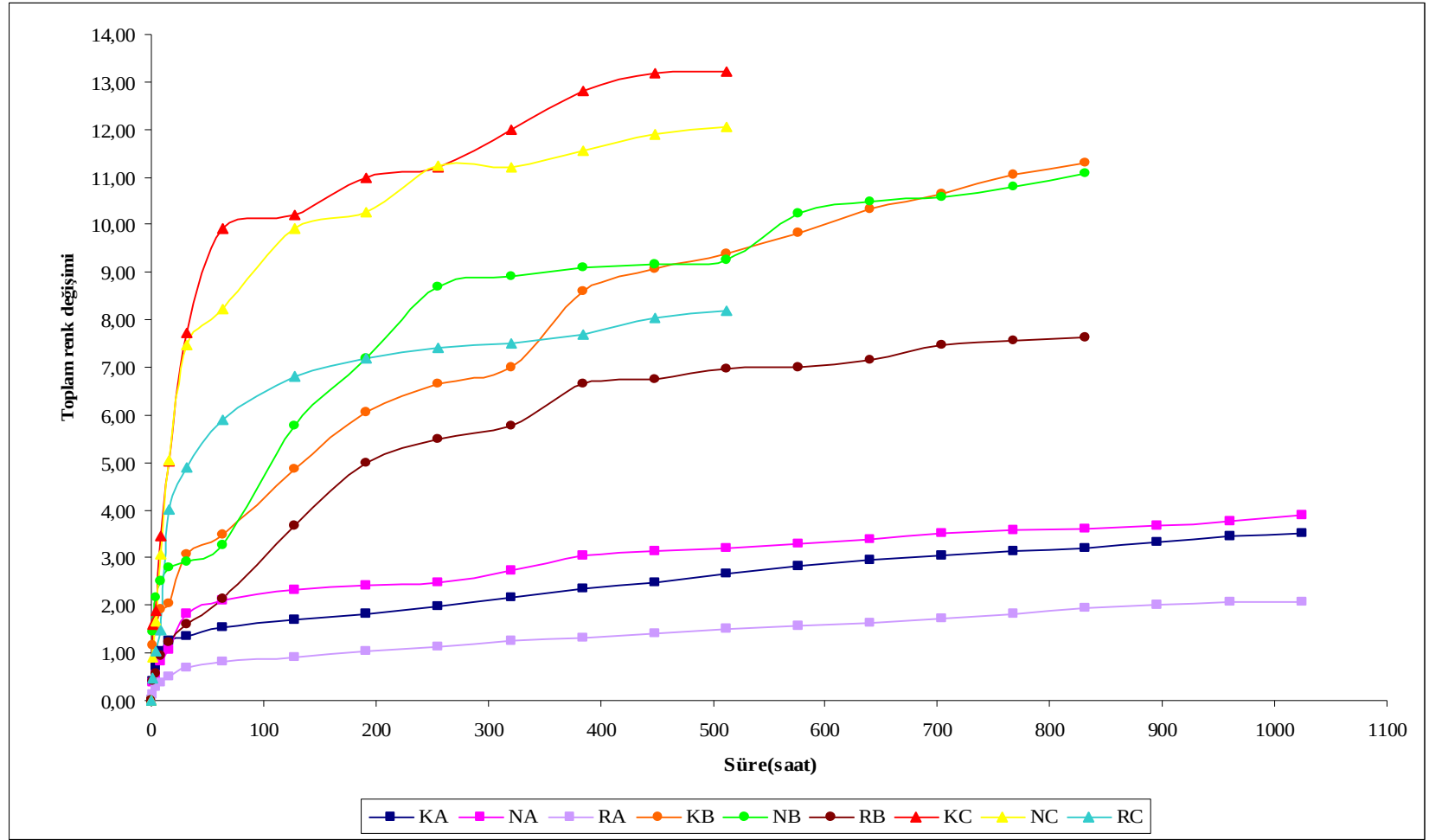
ayrıt edilebileceğini, yüksek sıcaklıklarda ise renk değişiminin oldukça önemli olduğunu ve hatta depolama sonunda pul biberin renginin farklı bir tonda görüldüğünü ortaya koymuştur. Nitekim ΔE değerleri çalışma süresince sıcaklığa ve depolama süresine bağlı olarak gözlemlenen renk değişimi takibini doğrular niteliktedir.

Çizelgede 30°C’de depolanan örneklerde ΔE değerinin artışı yavaş bir hızla gerçekleşirken, yüksek sıcaklıklarda ΔE değerinin daha hızlı arttığı açıkça görülmektedir. 30°C’de 1024 saat depolama sonucu görülen renk değişiminin 50°C’de yaklaşık 64. saatte, 70°C’de ise 8-16 saat arasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Nitekim Ahmed vd (2002a) de, depolama sıcaklığı artıkça karotenoidlerin oksidasyonu nedeniyle renk değerlerinin daha hızlı azaldığını, dolayısıyla ΔE değerinin hızla arttığını saptamışlardır. Çizelge 4.21 incelendiğinde ΔE değerinin, yüksek sıcaklıklarda (50 ve 70°C’de) su aktivitesinin artmasıyla daha az değişmesi, araştırmada kırmızı pul biberin farklı su aktivitelerine ayarlanmasından kaynaklanmaktadır. Nitekim ΔE değerinin, su aktivitesi düşük örneklerde yüksek, su aktivitesi yüksek örneklerde ise düşük olmasının, kırmızı pul biberde bulunan karotenoid pigmentlerin seyrelmesinden kaynaklandığını düşündürmektedir. Araştırma süresince öncelikle su aktivitesi yüksek örneklerde kahverengimsi siyah rengin gözlenmesi bu durumu doğrulamaktadır. ΔE değerinin sıcaklığa ve depolama süresine bağlı olarak, örneklerde meydana gelen karotenoid izomerizasyonu ve degradasyonu ile artabileceği gibi, Maillard ve askorbik asit oksidasyonu gibi enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları nedeniyle de artmış olabileceği dikkate alınmalıdır.

Şekil 4.19’da kırmızı pul biber örneklerinin depolama süresine bağlı olarak ΔE değerleri görülmektedir. Genel olarak sıcaklık ve depolama süresi ile toplam renk değeri arasında doğru orantı olduğu saptanmıştır. Toplam renk değişimine neden olduğu düşünülen reaksiyonların sıcaklık ve depolama süresine bağlı olarak arttığı düşünülürse, saptanan sonuçların beklenen doğrultuda gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.21. Farklı sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan kırmızı pul biberin ΔE değerinin depolama süresince değişimi ($X \pm SE$)

Süre	30 °C			50 °C			70 °C		
	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w	0.5 a _w	0.6a _w	0.7a _w
0	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00	0.000 ± 0.00
2	0.415 ± 0.03	0.365 ± 0.03	0.135 ± 0.01	1.155 ± 0.02	1.440 ± 0.03	0.400 ± 0.03	1.615 ± 0.02	0.895 ± 0.09	0.460 ± 0.00
4	0.705 ± 0.05	0.520 ± 0.04	0.275 ± 0.01	1.465 ± 0.02	2.165 ± 0.03	0.560 ± 0.02	1.895 ± 0.03	1.675 ± 0.27	1.050 ± 0.01
8	1.035 ± 0.02	0.815 ± 0.01	0.370 ± 0.00	1.905 ± 0.03	2.525 ± 0.04	0.930 ± 0.01	3.460 ± 0.03	3.070 ± 0.08	1.480 ± 0.01
16	1.245 ± 0.04	1.055 ± 0.07	0.510 ± 0.02	2.035 ± 0.02	2.795 ± 0.03	1.230 ± 0.01	5.010 ± 0.00	5.040 ± 0.04	4.015 ± 0.01
32	1.365 ± 0.03	1.830 ± 0.00	0.680 ± 0.03	3.070 ± 0.03	2.905 ± 0.01	1.615 ± 0.03	7.715 ± 0.01	7.460 ± 0.12	4.905 ± 0.05
64	1.545 ± 0.02	2.100 ± 0.01	0.820 ± 0.01	3.485 ± 0.02	3.255 ± 0.05	2.135 ± 0.03	9.920 ± 0.00	8.230 ± 0.02	5.905 ± 0.02
128	1.700 ± 0.02	2.315 ± 0.05	0.910 ± 0.01	4.880 ± 0.02	5.775 ± 0.03	3.685 ± 0.01	10.22 ± 0.04	9.930 ± 0.03	6.825 ± 0.02
192	1.820 ± 0.01	2.415 ± 0.07	1.035 ± 0.03	6.070 ± 0.03	7.175 ± 0.04	4.995 ± 0.01	10.99 ± 0.03	10.27 ± 0.03	7.175 ± 0.01
256	1.980 ± 0.04	2.480 ± 0.03	1.130 ± 0.00	6.640 ± 0.01	8.700 ± 0.04	5.490 ± 0.03	11.21 ± 0.03	11.24 ± 0.03	7.420 ± 0.00
320	2.155 ± 0.05	2.725 ± 0.01	1.260 ± 0.02	7.005 ± 0.02	8.905 ± 0.01	5.785 ± 0.02	12.00 ± 0.03	11.22 ± 0.06	7.510 ± 0.02
384	2.360 ± 0.03	3.050 ± 0.02	1.325 ± 0.01	8.600 ± 0.03	9.110 ± 0.00	6.650 ± 0.00	12.80 ± 0.02	11.57 ± 0.03	7.700 ± 0.02
448	2.490 ± 0.02	3.140 ± 0.01	1.425 ± 0.03	9.075 ± 0.01	9.175 ± 0.01	6.750 ± 0.01	13.17 ± 0.01	11.89 ± 0.03	8.025 ± 0.01
512	2.655 ± 0.02	3.215 ± 0.06	1.505 ± 0.02	9.370 ± 0.02	9.265 ± 0.10	6.970 ± 0.00	13.22 ± 0.04	12.06 ± 0.03	8.180 ± 0.01
576	2.815 ± 0.06	3.285 ± 0.01	1.565 ± 0.03	9.815 ± 0.03	10.24 ± 0.01	6.995 ± 0.01			
640	2.965 ± 0.01	3.395 ± 0.05	1.640 ± 0.01	10.33 ± 0.01	10.47 ± 0.02	7.150 ± 0.01			
704	3.060 ± 0.01	3.510 ± 0.01	1.730 ± 0.01	10.64 ± 0.04	10.58 ± 0.03	7.475 ± 0.03			
768	3.125 ± 0.04	3.570 ± 0.05	1.815 ± 0.04	11.05 ± 0.05	10.70 ± 0.03	7.580 ± 0.01			
832	3.195 ± 0.01	3.610 ± 0.01	1.945 ± 0.05	11.29 ± 0.01	11.09 ± 0.02	7.640 ± 0.01			
896	3.325 ± 0.05	3.670 ± 0.04	2.015 ± 0.01						
960	3.440 ± 0.04	3.780 ± 0.08	2.060 ± 0.03						
1024	3.525 ± 0.03	3.895 ± 0.03	2.085 ± 0.10						



A: 30°C B:50 °C C:70 °C K: 0.5a_w N: 0.6 a_w R:0.7 a_w

Şekil 4. 19. Farklı sıcaklık ve su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin toplam renk değişimi (ΔE) değerinin depolama süresince değişimi

Çizelge 4.22’de kırmızı pul biberin ΔE değerine ait varyans analizi sonuçları verilmiştir. Sonuçlara göre kırmızı pul biberin ΔE değerine, tüm ana faktörlerin etkisinin $p<0.01$ seviyesinde önemli olduğu görülmektedir. Ayrıca sıcaklık x su aktivitesi, sıcaklık x depolama süresi, su aktivitesi x depolama süresi ikili interaksiyonlarının ve sıcaklık x su aktivitesi x depolama süresi üçlü interaksiyonunun $p<0.01$ seviyesinde önemli etkisinin olduğu saptanmıştır.

Çizelge 4.22. Kırmızı pul biberin ΔE değerlerine ait varyans analiz sonuçları

Varyasyon Kaynakları	SD	KO	F
Sıcaklık (A)	2	896.0087	334521.00 ^{**}
Su Aktivitesi (B)	2	137.7591	51431.70 ^{**}
Süre (C)	21	99.2098	37039.50 ^{**}
A x B	4	12.7453	4758.39 ^{**}
A x C	31	20.9386	7817.33 ^{**}
B x C	42	1.4301	533.91 ^{**}
A x B x C	62	0.4117	153.71 ^{**}
Hata	165	0.0027	

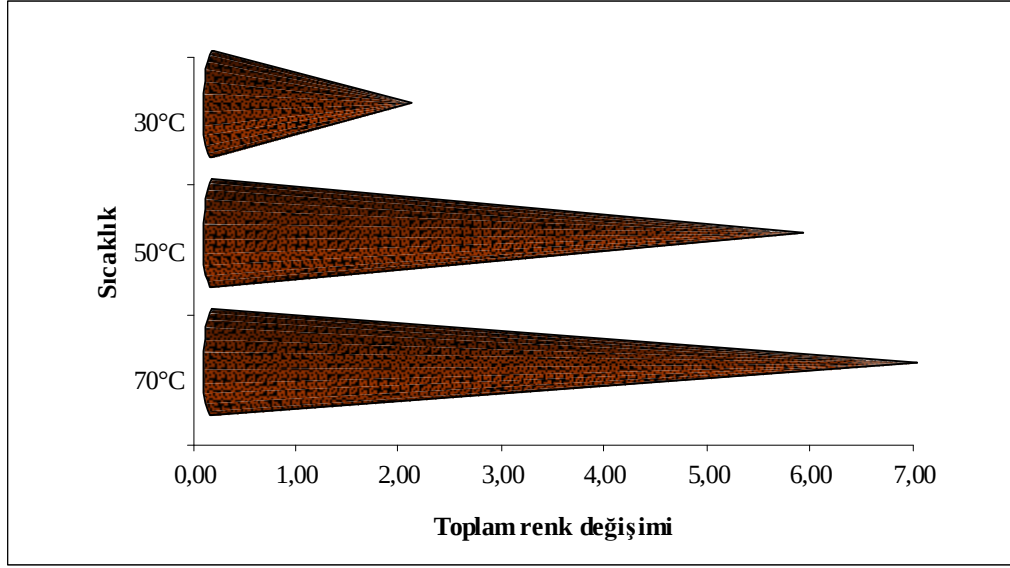
(^{**}) $P<0.01$ seviyesinde farklılık ifade eder.

Kırmızı pul biber örneklerinin ΔE değerine ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları Çizelge 4.23’de verilmiştir. Çizelge 4.23 incelendiğinde kırmızı pul biberin toplam renk değişiminin (ΔE) depolama sıcaklığına bağlı olarak önemli ($p<0.05$) ölçüde farklılık gösterdiği görülmektedir. Depolama sıcaklığının artmasıyla kırmızı pul biberin ΔE değerinin de belirgin bir şekilde arttığı görülmektedir (Şekil 4.20). 70°C’de 512 saat depolanan örneklerin toplam renk değişimi ortalaması, 30°C’de 1024 saat depolanan örneklerin toplam renk değişimi ortalamasından yaklaşık 3.5 kat, 50°C’de 832 saat depolanan örneklerin toplam renk değişimi ortalaması, 30°C’de 1024 saat depolanan örneklerin toplam renk değişimi ortalamasından yaklaşık 3 kat fazla bulunmuştur. Sıcaklığın artması karotenoidlerin izomerizasyonu ve degradasyonunu artırdığı gibi, enzimatik olmayan reaksiyonları da hızlandırdığı için sıcaklık artışıyla ΔE değerinin de artması beklenen bir sonuç olmaktadır. Nitekim Ahmed vd (2002a) de kırmızı biber salçası renginin depolama sıcaklığından önemli ($p<0.05$) derecede etkilendiğini saptanmış,

Çizelge 4.23. Kırmızı pul biberin ΔE ortalamalarına ait Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçları

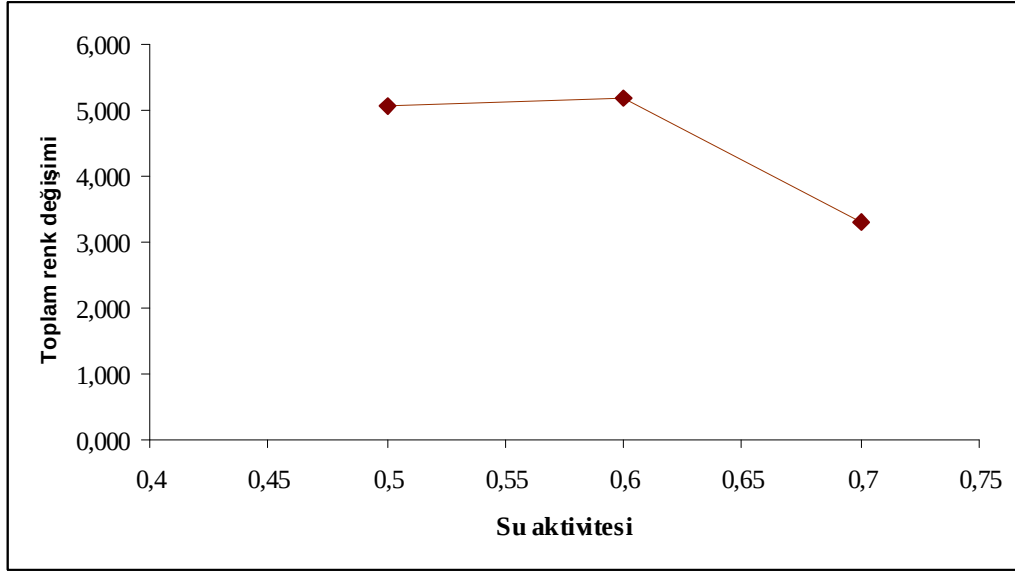
Sıcaklık	70°C	50°C	30°C			
	6.866 ^a ± 0.462 (N= 84)	5.759 ^b ± 0.336 (N= 114)	1.938 ^c ± 0.098 (N=144)			
Su Aktivitesi	0.6	0.5	0.7			
	5.193 ^a ± 0.370 (N = 110)	5.055 ^b ± 0.392 (N = 110)	3.289 ^c ± 0.273 (N = 110)			
Süre	512	448	384	320	832	768
	7.382 ^a ± 0.952 (N=18)	7.237 ^b ± 0.949 (N=18)	7.017 ^c ± 0.927 (N=18)	6.507 ^d ± 0.888 (N=18)	6.461 ^e ± 1.137 (N=12)	6.321 ^f ± 1.114 (N=12)
	256	704	640	576	192	128
	6.254 ^g ± 0.872 (N=18)	6.165 ^h ± 1.084 (N=12)	5.992 ⁱ ± 1.066 (N=12)	5.785 ^j ± 1.033 (N=12)	5.771 ^j ± 0.814 (N=18)	5.137 ^k ± 0.775 (N=18)
	64	32	1024	960	896	16
	4.155 ^l ± 0.725 (N=18)	3.505 ^m ± 0.599 (N=18)	3.168 ⁿ ± 0.350 (N=6)	3.093 ^o ± 0.334 (N=6)	3.003 ^p ± 0.319 (N=6)	2.548 ^q ± 0.401 (N=18)
	8	4	2	0		
	1.732 ^r ± 0.247 (N=18)	1.146 ^s ± 0.157 (N=18)	0.764 ^t ± 0.122 (N=18)	0.000 ^u ± 0.000 (N=18)		

düşük sıcaklıklarda (5°C) depolanma ile çok az bir renk değişimi görülürken, yüksek sıcaklıklarda depolamada (25 ve 37°C) renk degradasyonunun hızlı bir şekilde gerçekleştiğini ve bu renk kaybının depolama süresince karotenoid oksidasyonu sonucu olabileceğini bildirmişlerdir.



Şekil 4.20. Kırmızı pul biberin ΔE değerinin sıcaklık etkisiyle değişimi

Duncan Çoklu Karşılaştırma Testi sonuçlarına göre, kırmızı pul biber örneklerinin toplam renk değişimi (ΔE) su aktivitesine bağlı olarak önemli ($p < 0.05$) derecede farklılık göstermiştir (Şekil 4.21). Ekstrakte olabilen sarı ve kırmızı karotenoidler su aktivitesi attıkça degradasyondan korunurlarken, en yüksek toplam renk değişiminin 0.6 su aktivitesine sahip örneklerde görülmesi, enzimatik olmayan esmerleşme reaksiyonları için en uygun su aktivitesinin 0.6 olmasından kaynaklandığını düşündürmektedir. Araştırmada görsel olarak en hızlı renk değişimi 0.7 su aktivitesine sahip örneklerde görülürken, bu saptamanın toplam renk değişimi değeri olan ΔE değerine yansımaması, karotenoidlerin yüksek su aktivitesine sahip örneklerde seyrelmesinden kaynaklanabileceği tezini kuvvetlendirmektedir.



Şekil 4.21. Kırmızı pul biberin ΔE değerinin su aktivitesiyle değişimi

Çizelge 4.23 incelendiğinde kırmızı pul biber örneklerinin depolama süresine bağlı olarak önemli ($p < 0.05$) düzeyde renk değişimine uğradığı görülmektedir. Nitekim Ahmed vd (2002a) de kırmızı biber salçası renginin depolama süresine bağlı olarak önemli düzeyde değiştiğini bildirmişlerdir. Tüm sıcaklıklarda depolanan örneklerden alınan ilk 512 saat ölçümlerinde depolama süresine bağlı olarak toplam renk değişiminin giderek arttığı tespit edilmiştir. Ancak farklı sayıda örnek alımından kaynaklandığı düşünülen varyasyonlar renkle ilgili diğer ölçümlerde de olduğu gibi toplam renk değişimi değerlerinde de görülmüştür.

4.6. Ekstrakte Olabilen Karotenoid Pigmentlerle Görünür Renk Değerlerinin Korelasyonu

Araştırmamızda farklı sıcaklıklarda depolanan farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinin depolamaya bağlı olarak sarı, kırmızı ve dolayısıyla toplam karotenoid miktarı spektrofotometrik yöntemle belirlenmiş, ardından görünür renge ait değerleri saptanmıştır. Kırmızı biberin görünür renginin tespitinde kullanılan Hunter Lab renk ölçüm sistemi ile, gıdanın rengi ve renk değişimi hakkında da bilgi edinilmiştir. Bu konu ile ilgili

pek çok çalışmada ΔE ve $Lxaxb$ değerlerinin de kırmızı biber ve kırmızı biber ürünlerinin renk değişiminin izlenmesinde önemli parametreler oldukları bildirildiğinden (Barreiro vd 1997, Ahmed vd 2002a, Ahmed vd 2002c, Martin ve Silva 2002, Ahmed ve Ramaswamy 2005) L , a , b değerleri kullanılarak, ΔE ve $Lxaxb$ değerleri de hesaplanmıştır. Hunter Lab renk ölçüm sistemi, spektrofotometrik yöntemle göre daha ucuz, daha basit ve çabuk sonuç veren bir sistem olduğundan yaygın bir kullanım alanına sahiptir. Çalışmamızda bu pratik yöntemle spektrofotometrik yöntemin karşılaştırılması yapılmış, aralarındaki korelasyon belirlenmiştir. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen karotenoid pigment ve görünür renge ait bazı değerlerinin korelasyonu Çizelge 4.24’de verilmiştir.

Çizelge 4.24 incelendiğinde, 3 farklı su aktivitesine sahip 3 farklı sıcaklıkta depolanan kırmızı pul biberden belirli zaman aralıklarıyla alınan örneklerde, görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarı arasındaki korelasyonunun $p < 0.0001$ seviyesinde önemli olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.24’de L , a , b değerleri ile ekstrakte olabilen toplam , kırmızı ve sarı karotenoid pigment arasında pozitif bir ilişkinin bulunduğu görülmektedir. Yapılan pek çok çalışmada da pigment içeriğindeki artış ile a ve b ’nin pozitif korelasyon gösterdiği bildirilmektedir (Malcom vd 1987).

Toplam renk değişimi (ΔE) ile ekstrakte olabilen toplam ve kırmızı karotenoid pigmentler arasında negatif ve güçlü (sırasıyla -0.896 ve -0.907) bir ilişki, sarı pigmentler arasında ise kısmen daha zayıf bir ilişkinin (-0.593) bulunduğu görülmektedir. Bu nedenle toplam renk değişimi değerlerinden kırmızı renkli karotenoidlerin degradasyonunu tahmin etmek mümkündür.

Pul biberin toplam karotenoid miktarı ile kırmızı karotenoid miktarı arasında 0.962, sarı karotenoidleri ile 0.778 oranında pozitif güçlü bir ilişkinin bulunduğunu söylemek mümkündür.

Çizelge 4.24. Üç farklı sıcaklıkta (30, 50, 70°C) ve su aktivitesinde (0.5, 0.6, 0.7) depolanan kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid pigment miktarının korelasyonu

	Toplam karotenoid	Kırmızı karotenoid	Sarı karotenoid	L	a	b	Lxaxb	ΔE
Toplam karotenoid	1.000							
Kırmızı karotenoid	0.962*	1.000						
Sarı karotenoid	0.778*	0.576*	1.000					
L	0.721*	0.734*	0.467*	1.000				
a	0.764*	0.775*	0.502*	0.987*	1.000			
b	0.696*	0.710*	0.447*	0.981*	0.986*	1.000		
Lxaxb	0.656*	0.667*	0.427*	0.961*	0.959*	0.970*	1.000	
ΔE	-0.896*	-0.907*	-0.593*	-0.747*	-0.782*	-0.718*	-0.680*	1.000

*p< 0.0001 seviyesinde önem arzeder.

Çizelge 4.25. Üç farklı sıcaklıkta (30, 50, 70°C) depolanan 0.5 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarının korelasyonu

	Toplam karotenoid	Kırmızı karotenoid	Sarı karotenoid	L	a	b	Lxaxb	ΔE
Toplam karotenoid	1.000							
Kırmızı karotenoid	0.957*	1.000						
Sarı karotenoid	0.814*	0.611*	1.000					
L	0.932*	0.927*	0.689*	1.000				
a	0.940*	0.939*	0.688*	0.989*	1.000			
b	0.923*	0.931*	0.659*	0.983*	0.995*	1.000		
Lxaxb	0.930*	0.937*	0.664*	0.976*	0.990*	0.975*	1.000	
ΔE	-0.938*	-0.938*	-0.685*	-0.991*	-1.000*	-0.996*	-0.988*	1.000

*p< 0.0001 seviyesinde önem arzeder.

Çizelge 4.26. Üç farklı sıcaklıkta (30, 50, 70°C) depolanan 0.6 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarının korelasyonu

	Toplam karotenoid	Kırmızı karotenoid	Sarı karotenoid	L	a	b	Lxaxb	ΔE
Toplam karotenoid	1.000							
Kırmızı karotenoid	0.965*	1.000						
Sarı karotenoid	0.753*	0.554*	1.000					
L	0.912*	0.950*	0.512*	1.000				
a	0.922*	0.952*	0.537*	0.991*	1.000			
b	0.918*	0.953*	0.524*	0.993*	0.996*	1.000		
Lxaxb	0.899*	0.942*	0.489*	0.978*	0.981*	0.974*	1.000	
ΔE	-0.921*	-0.953*	-0.533*	-0.994*	-1.000*	-0.997*	-0.981*	1.000

* p< 0.0001 seviyesinde önem arzeder.

Çizelge 4.27. Üç farklı sıcaklıkta (30, 50, 70°C) depolanan 0.7 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberin görünür renk değerleri ile ekstrakte olabilen karotenoid miktarının korelasyonu

	Toplam karotenoid	Kırmızı karotenoid	Sarı karotenoid	L	a	b	Lxaxb	ΔE
Toplam karotenoid	1.000							
Kırmızı karotenoid	0.963*	1.000						
Sarı karotenoid	0.751*	0.545*	1.000					
L	0.869*	0.896*	0.508*	1.000				
a	0.885*	0.895*	0.561*	0.986*	1.000			
b	0.878*	0.894*	0.543*	0.953*	0.973*	1.000		
Lxaxb	0.885*	0.902*	0.543*	0.983*	0.991*	0.959*	1.000	
ΔE	-0.885*	-0.899*	-0.553*	-0.989*	-1.000*	-0.977*	-0.991*	1.000

* p< 0.0001 seviyesinde önem arzeder.

Kırmızılık (a) ve sarılık (b) değerleri ile parlaklık(L) değerleri arasında da güçlü, pozitif (sırasıyla 0.987 ve 0.981) bir ilişkinin bulunduğu saptanmıştır. Ahmed vd (2002a) de a ve b değerlerinin değişimi ile L değeri değişiminin ilişkili olduğunu bildirmişlerdir.

Çizelge 4.25, 4.26 ve 4.27’de ise farklı su aktivitelerine sahip pul biber örneklerinin kendi içinde görünür renk parametreleri ile ekstrakte olabilen karotenoidler arasındaki ilişki verilmiştir. Bu çizelgelerde özellikle 0.5 ve 0.6 su aktivitesindeki örneklerde toplam ve kırmızı karotenoid pigmentlerle L, a, b değerleri arasında güçlü bir pozitif ilişkinin bulunduğu görülmektedir.

Çizelgeler incelendiğinde sarılık(b) değeri ile ekstrakte olabilen sarı karotenoid pigmentlerden çok toplam ve kırmızı karotenoidler arasında daha güçlü bir ilişkinin bulunduğu belirlenmiştir.

Tüm su aktivitelerinde $L \times a \times b$ değeri ile ΔE değeri arasında yine güçlü negatif bir etkinin bulunduğu saptanmıştır.

Araştırmamızın materyalini oluşturan kırmızı pul biberin, kırmızı biber plesantasına ilaveten biber çekirdeğini de içermesinin, elde edilen korelasyonların düşük bulunmasına neden olduğu düşünülmektedir. Nitekim, Malcom vd’nin (1987) bildirdiğine göre, Nagle ve arkadaşları (1979) bütün biberde bulunan korelasyon katsayılarının saflaştırılmış (yalnızca plesanta) olanlarla aynı trendi gösterdiğini fakat korelasyonun daha düşük olduğunu belirlemişlerdir.

4.7. Toplam Karotenoid Miktarı ile Görünür Renk Değerlerinin Değişim Kinetiği

Kırmızı biberin karakteristik rengini veren kırmızı ve sarı karotenoid pigmentlerin toplamının ve görünür rengi temsil eden bazı parametreler (L, a, b) ile bunların kombinasyonlarının ($L \times a \times b$) depolama süresince başlangıçta hızlı, devam eden depolama sürelerinde ise giderek yavaşlayan hızda azaldığı, toplam renk değişiminin (ΔE) ise depolama süresince önce hızlı sonra yavaşlayan hızla arttığı tespit edilmiştir.

Bu azalış ve artışların depolama sıcaklığı ve ürünün su aktivitesine göre değişimi önemli ($p<0.01$) bulunmuştur. Kırmızı pul biberin toplam karotenoidleri ile görünür renk parametrelerinin zamana bağlı değişimine ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Benzer çalışmalarda (Avila ve Silva 1999, Ochoa vd 2001, Ahmed vd 2002a, b, Ahmed vd 2004, Ahmed ve Ramaswamy 2005, Dutta vd 2005, Ismail ve Revathi 2006) genel olarak ısıtılma işlem ve depolama koşullarında gıda maddelerinin karotenoid ve renk değişiminin 1. dereceden dönüşüm kinetiğine daha uyumlu olduğu bildirildiğinden, bu çalışmada da kinetik parametreler 1.dereceden dönüşüm kinetiği modeline Arrhenius eşitliği katılarak tek aşamalı doğrusal olmayan regresyon analizi ile hesaplanmıştır. Tek aşamalı doğrusal olmayan regresyon yöntemi hesaplamalarında serbestlik derecesinin arttığı ve güven aralıklarının daraldığı bildirilmektedir (Arabshahi ve Lund 1985).

Farklı su aktivitesine sahip örneklerin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerleri için hesaplanan kinetik parametreler Çizelge 4.28’de verilmiştir.

Elde edilen sonuçlara ait R^2 ve standart hata değerleri deneysel verilerin 1. dereceden tepkime kinetiğine uyumlu kabul edilebileceğini göstermektedir. Bu değerlerden sadece ekstrakte olabilen toplam karotenoid verilerinin uygulanan modele uygunluğu kısmen düşük bulunmuştur. Analiz örneklerinin doğası gereği yeterince homojen olmayışının modele uyumluluk açısından olumsuz etki göstermiş olduğu, bu nedenle bu durumdan etkilenmesi en çok muhtemel olan ekstrakte olabilen toplam karotenoid degradasyonuna ait R^2 değerinin daha düşük olmasına neden olduğu düşünülmektedir.

Belirlenen sıcaklıklarda su aktivitesine bağlı toplam karotenoid degradasyonunun hız sabitleri değişimi incelendiğinde en düşük tepkime hız sabitinin 30°C’de 0.6 su aktivitesine sahip örneklerde, 50 ve 70°C’de ise 0.7 su aktivitesine sahip örneklerde olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle düşük sıcaklıklarda depolamada 0.6 su aktivitesi değerinin kırmızı biberin karotenoidlerinin daha stabil kalması bakımından kritik bir değer olduğunu düşündürmektedir.

Çizelge 4.28. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait kinetik parametreler ($X \pm SE$)

a_w	Kinetik parametreler	Toplam karotenoid	L değeri	a değeri	b değeri	$Lxaxb$	ΔE değeri
0.5	C_∞	2003.0 ± 36.00	26.80 ± 0.101	2.883 ± 0.239	1.652 ± 0.117	240.3 ± 54.15	11.66 ± 0.283
	k_{30}	0.000637 ± 0.000105	0.000524 ± 0.000043	0.000410 ± 0.000040	0.000258 ± 0.000029	0.000701 ± 0.000065	0.000403 ± 0.000039
	k_{50}	0.00440 ± 0.000676	0.00374 ± 0.000271	0.00418 ± 0.000314	0.00292 ± 0.000206	0.00774 ± 0.000688	0.00395 ± 0.000292
	k_{70}	0.0243 ± 0.00587	0.0212 ± 0.00240	0.0325 ± 0.00383	0.0249 ± 0.00275	0.0647 ± 0.00932	0.0297 ± 0.00344
	E_a	78.7 ± 6.1	80.0 ± 3.0	94.5 ± 3.4	98.8 ± 3.7	97.8 ± 3.7	93.0 ± 3.4
	R^2	0.82	0.96	0.96	0.96	0.94	0.96
0.6	C_∞	2102.9 ± 34.83	26.55 ± 0.0910	1.837 ± 0.233	1.201 ± 0.131	125.5 ± 50.70	10.88 ± 0.268
	k_{30}	0.000629 ± 0.000114	0.000693 ± 0.000067	0.000578 ± 0.000052	0.000599 ± 0.000064	0.00117 ± 0.000124	0.000590 ± 0.000054
	k_{50}	0.00411 ± 0.000695	0.00560 ± 0.000511	0.00504 ± 0.000405	0.00483 ± 0.000465	0.0109 ± 0.00125	0.00531 ± 0.000433
	k_{70}	0.0216 ± 0.00572	0.0355 ± 0.00518	0.0342 ± 0.00436	0.0306 ± 0.00467	0.0786 ± 0.0147	0.0370 ± 0.00480
	E_a	76.5 ± 6.7	85.1 ± 3.7	88.2 ± 3.4	85.1 ± 4.0	90955.4 ± 4534.3	89.5 ± 3.4
	R^2	0.84	0.93	0.95	0.93	0.88	0.95
0.7	C_∞	2105.8 ± 41.92	26.14 ± 0.062	0.846 ± 0.103	0.722 ± 0.057	26.77 ± 10.89	7.567 ± 0.123
	k_{30}	0.000970 ± 0.000150	0.000527 ± 0.000054	0.000411 ± 0.000027	0.000320 ± 0.000025	0.000677 ± 0.000040	0.000417 ± 0.000029
	k_{50}	0.00338 ± 0.000591	0.00645 ± 0.000563	0.00470 ± 0.000239	0.00267 ± 0.000151	0.00692 ± 0.000387	0.00465 ± 0.000247
	k_{70}	0.0102 ± 0.00258	0.0590 ± 0.00823	0.0405 ± 0.00324	0.0174 ± 0.00154	0.0539 ± 0.00486	0.0392 ± 0.00326
	E_a	50.9 ± 5.3	102.0 ± 3.8	99.3 ± 2.3	86.4 ± 2.7	94.7 ± 2.3	98.2 ± 2.4
	R^2	0.84	0.95	0.98	0.98	0.98	0.98

Reaksiyon hız sabiti (k) ve aktivasyon enerjisinin(E_a) birimi sırasıyla saat^{-1} ve kJ/mol 'dür.

L değerine ait tepkime hız sabitleri incelendiğinde, tüm sıcaklıklarda en düşük tepkime hız sabitlerinin 0.5 su aktivitesine sahip örneklerde tespit edildiği, 50 ve 70°C’de su aktivitesi arttıkça tepkime hız sabitinin de arttığı görülmektedir. Bu durum karotenoid degradasyonu yanı sıra, renk bozunmasına neden olan diğer reaksiyonlar açısından su aktivitesinin önemini ortaya koymaktadır.

a değerine ait hız sabitlerinin de 0.5 su aktivitesine sahip örneklerde en düşük olduğu belirlenirken, 30 ve 50°C’de 0.6, 70°C’de ise 0.7 su aktivitesine sahip örneklerde reaksiyon hız sabitleri en yüksek bulunmuştur.

b değerinde en düşük hız sabiti, 30°C’de 0.5 su aktivitesine sahip örneklerde saptanırken, 50 ve 70°C’de 0.7 su aktivitesine sahip örneklerde saptanmıştır. Tüm sıcaklıklarda b değerinin en yüksek hız sabitleri 0.6 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberlerde görülmüştür.

Lxaxb değerinde de degradasyon reaksiyonu 0.6 su aktivitesine sahip örneklerde belirgin bir şekilde hızlanmış, araştırmada en yüksek reaksiyon hız sabitine bu değerde ulaşılmıştır.

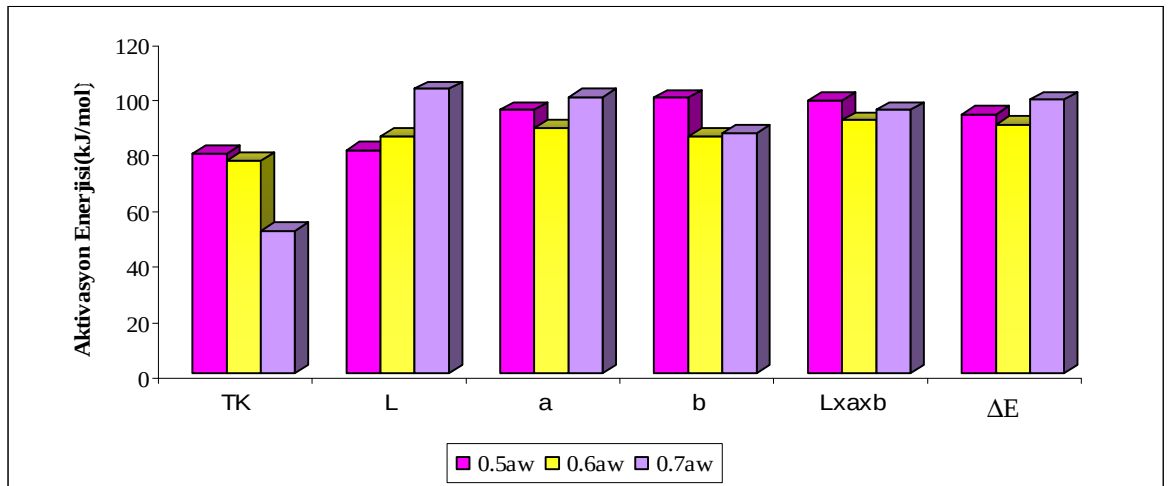
Toplam renk değişiminin (ΔE) 0.5 su aktivitesindeki örneklerde en düşük hızda gerçekleşirken, 30 ve 50°C’de 0.6, 70°C’de ise 0.7 su aktivitesine sahip örneklerde en hızlı artış gösterdiği saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlara göre farklı su aktivitesine sahip tüm örneklerde depolama sıcaklığı arttıkça tepkime hız sabitinin de üssel olarak attığı görülmektedir. Bu artış Arrhenius bağıntısı ile ilişkili olup, bağıntı katsayısı olan aktivasyon enerjisi (E_a) ile tanımlanmaktadır. Reaksiyon hızının sıcaklığa bağlı olarak hangi düzeyde değiştiğini gösteren aktivasyon enerjisi, bir reaksiyonun gerçekleşmesinden önce moleküllerin sahip olması gereken minimum enerji düzeyi olarak da düşünülebilir. Her sistemin E_a değeri kendine özgüdür ve bu değer sistemin su aktivitesi düzeyi ile değişebilmektedir (Özkan ve Cemeroğlu 2005). Çizelge 4.28’de farklı su aktivitesine sahip örneklerin toplam karotenoid

ve görünür renk parametre değerlerinin değişimine ait E_a görülmektedir. Farklı su aktivitelerine sahip kırmızı pul biber örneklerinde toplam karotenoid degradasyonuna ait aktivasyon enerjilerinin su aktivitesi arttıkça azaldığı (78.7 kJ/mol, 76.5 kJ/mol, 50.9 kJ/mol) saptanmıştır (Şekil 4.22). Aktivasyon enerjisinin yüksek olması tepkimenin sıcaklık değişiminden daha çok etkilendiğinin bir göstergesidir (Ahmed vd 2002c, Dutta vd 2005, Chutintrasri ve Noomhorm 2007). Bu bilgi doğrultusunda, düşük su aktivitesine sahip örneklerin toplam karotenoid içeriğinin sıcaklık değişiminden daha çok etkilendiği söylenebilir.

Kırmızı pul biberin L değeri değişimine ait aktivasyon enerjisinde ise, toplam karotenoidlerin tam tersi bir durum göstermiştir. Çizelge 4.28 incelendiğinde aktivasyon enerjisinin su aktivitesi arttıkça yükseldiği (sırasıyla 80.0, 85.1 ve 102.0 kJ/mol) saptanmıştır (Şekil 4.22). Elde edilen bu sonucun daha çok Maillard reaksiyonu sonucu gerçekleşen esmerleşme ürünlerinden kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir.

Görünür renge ait diğer parametreler (a, b, $Lxaxb$, ΔE) incelendiğinde, en düşük aktivasyon enerjisinin 0.6 su aktivitesine sahip örneklerde görüldüğü belirlenmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.22. Toplam karotenoid (TK), L, a, b, $Lxaxb$ ve ΔE değerlerinin aktivasyon enerjileri

Bu değerlerin değişiminde karotenoid degradasyonu ve Maillard reaksiyonlarının da etkili olduğu düşünülürse ortaya çıkan sonucun şaşırtıcı olmadığı sonucuna ulaşılabilir.

Çizelge 4.28 incelendiğinde genel olarak ekstrakte olabilen toplam karotenoid pigment degradasyonunun aktivasyon enerjisinin, görünür renge ait parametrelerin aktivasyon enerjilerinden daha düşük olduğu görülmekte, dolayısıyla görünür renge ait değerlerin sıcaklık değişimine karşı daha hassas olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Nitekim Dutta vd (2005) de görünür renge ait değerlerin aktivasyon enerjilerinin β -karotenin aktivasyon enerjisinden yüksek bulunduğunu, bu durumun görünür renk değerlerinin degradasyonunun sıcaklık değişiminden daha çok etkilendiğinin bir göstergesi olduğunu bildirmişlerdir.

Sıcaklık bağımlılığının diğer bir göstergesi olan Q_{10} değerleri, iki farklı sıcaklık aralığı ve genel ortalama olarak ayrı ayrı hesaplanmış, sonuçlar Çizelge 4.26'da verilmiştir. Sonuçlar üç farklı su aktivitesine sahip tüm pul biber örneklerinde toplam karotenoid değişimine ait Q_{10} değerlerinin 1.73-3.32 arasında değiştiğini göstermektedir. Carbonel vd (1986) de düşük sıcaklıklarda (-25 ile 30°C arasında) depolanan kırmızı toz biberde Q_{10} değerlerinin 1.62-2.82 arasında olduğunu rapor etmişlerdir. Çizelge incelendiğinde toplam

Çizelge 4.29. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait Q_{10} değerleri

a_w	Sıcaklık	Toplam karotenoid	L değeri	a değeri	b değeri	$Lxaxb$	ΔE
0.5	30°C-50°C	3.32	2.67	3.19	3.36	3.32	3.13
	50°C-70°C	2.89	2.38	2.79	2.92	2.89	2.74
	30°C-70°C	3.09	2.52	2.98	3.13	3.10	2.93
0.6	30°C-50°C	2.55	2.84	2.95	2.83	3.05	3.00
	50°C-70°C	2.29	2.51	2.60	2.52	2.69	2.64
	30°C-70°C	2.42	2.67	2.77	2.67	2.86	2.81
0.7	30°C-50°C	1.86	3.49	3.38	2.88	3.20	3.34
	50°C-70°C	1.73	3.02	2.93	2.55	2.79	2.90
	30°C-70°C	1.80	3.25	3.15	2.71	2.99	3.11

karotenoid degradasyonunda su aktivitesi arttıkça Q_{10} değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buradan da 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin sıcaklık değişiminden daha fazla etkilendiği sonucuna ulaşılmaktadır.

Ayrıca toplam karotenoid ve görünür renk parametrelerinde üç su aktivitesinde de 30-50°C arası Q_{10} değerlerinin, 50-70°C arası Q_{10} değerlerinden daha yüksek oluşu dikkat çekicidir. Bu durum, 30-50°C arasının karotenoid degradasyonu için kritik sıcaklık aralığı olduğunu düşündürmektedir.

Çizelge 4.29'da görüldüğü gibi, kırmızı pul biberin L değerine ait Q_{10} değerleri, toplam karotenoid değerlerinin aksine su aktivitesi arttıkça artış göstermiştir. Bu durum yüksek su aktivitesine sahip örneklerde L değerleri değişiminin sıcaklık değişiminden daha fazla etkilendiğini göstermektedir.

Görünür renge ait diğer parametreler dikkate alındığında 0.6 su aktivitesine sahip örneklerin sıcaklık değişiminden daha az etkilendiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çizelge 4.29'dan da tahmin edileceği gibi Q_{10} değerleri azaldıkça reaksiyonun Z değeri artmaktadır. Bu nedenle toplam karotenoid degradasyonunda su aktivitesi arttıkça, L değerinde ise su aktivitesi azaldıkça Z değeri artmaktadır. Çizelge 4.30'da farklı sıcaklıklarda ve farklı su aktivitelerinde depolanan kırmızı pul biberin toplam karotenoid değişimine ait Z değerlerinin 19.19 ile 39.17°C arasında değiştiği görülmektedir.

Görünür renge ait diğer parametrelerde (a, b, $Lxaxb$, ΔE) 0.6 su aktivitesine sahip örneklerin Z değerinin diğer su aktivitelerine göre daha yüksek olduğu saptanmıştır

Çizelge 4.30. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait Z değerleri

a_w	Sıcaklık	Toplam karotenoid	L değeri	a değeri	b değeri	$Lxaxb$	ΔE
0.5	30°C-50°C	19.19	23.45	19.85	19.01	19.19	20.18
	50°C-70°C	21.70	26.55	22.44	21.49	21.70	22.84
	30°C-70°C	20.41	24.91	21.09	20.18	20.35	21.42
0.6	30°C-50°C	24.60	22.06	21.28	22.13	20.65	20.96
	50°C-70°C	27.79	25.02	24.10	24.91	23.27	23.72
	30°C-70°C	26.05	23.45	22.60	23.45	21.91	22.29
0.7	30°C-50°C	37.10	18.42	18.91	21.77	19.80	19.09
	50°C-70°C	42.01	20.83	21.42	24.60	22.44	21.63
	30°C-70°C	39.17	19.54	20.07	23.10	21.02	20.29

Çizelge 4.31’de toplam karotenoid ve görünür renge ait değerlerin % 50’ye indiği süreler (yarı ömürleri) gösterilmektedir. Toplam karotenoid ve görünür renk parametrelerinde sıcaklık arttıkça $t_{1/2}$ değerleri belirgin bir şekilde azalış göstermiştir. Bu konuda yapılan pek çok araştırmada da sıcaklık artışının renk degradasyonunu arttırdığını bildirilmektedir (Minguez-Mosquera ve Jaren-Galan 1995, Cemeroğlu vd 2001, Morais vd 2001, Ahmed ve Shivhare 2001, Ahmed vd 2002a, Doymaz ve Pala 2002, Koca vd 2007). Çizelge 4.31’de 70°C’de depolanan tüm örneklerin yarı ömrünün (8.81-67.96 saat) belirgin bir şekilde azaldığı dikkat çekicidir. Araştırmamızda farklı su aktivitesine sahip ve farklı sıcaklıklarda depolanan kırmızı pul biber örneklerinin yarı ömrüne ait elde edilen veriler literatürle uyum göstermektedir. Nitekim Shin vd 2001’de, 80, 90 ve 100°C’de depolanan paprika suyu örneklerinde kapsantin yarı ömrünün sırasıyla 27.47, 21.23 ve 15.23 dk olduğunu saptamışlardır.

Çizelge 4.31 incelendiğinde toplam karotenoid stabilitesi için düşük sıcaklıklarda (30°C) 0.6, yüksek sıcaklıklarda (50-70°C) 0.7 su aktivitesinin uygun olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.31. Kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid ve görünür renk değerlerine ait $t_{1/2}$ değerleri (saat)

a_w	Sıcaklık	Toplam karotenoid	L değeri	a değeri	b değeri	$Lxaxb$	ΔE
0.5	30°C	1088.14	1322.80	1690.60	2686.62	988.80	1719.97
	50°C	157.53	185.33	165.82	237.38	89.55	175.48
	70°C	28.52	32.70	21.33	27.84	10.71	23.34
0.6	30°C	1101.98	1000.21	1199.22	1157.17	592.43	1174.83
	50°C	168.65	123.78	137.53	143.51	63.59	130.54
	70°C	32.09	19.53	20.26	22.65	8.81	18.73
0.7	30°C	714.58	1315.27	1686.49	2166.08	1023.85	1662.22
	50°C	205.07	107.46	147.48	259.61	100.17	149.06
	70°C	67.96	11.75	17.11	39.84	12.86	17.68

L ve a değerinin en çok 0.5 su aktivitesine sahip kırmızı pul biberde stabil olduğu saptanmıştır. b değerinin 30°C’de 0.5, 50 ve 70°C’de ise 0.7 su aktivitesinde daha uzun raf ömrüne sahip olacağı belirlenmiştir. Çizelge 4.28’de $Lxaxb$ değerinin en çok 0.7 su aktivitesinde, ΔE değerinin ise 0.5 su aktivitesinde daha stabil olduğu görülmektedir. $Lxaxb$ değerinin 30°C’de 0.6 su aktivitesinde 592.4 saat, 0.7 su aktivitesinde ise 1023.9 saat sonra yarıya ineceği saptanmış, su aktivitesinin önemi açığa çıkarılmıştır. Yine çizelgeden a, b, $Lxaxb$ ve ΔE değerlerinin başlangıç değerlerinin 30 ve 50°C’de 0.6 su aktivitesinde en kısa sürede yarıya indiği de görülmektedir.

5. SONUÇ

Araştırmada dünyada ve Türkiye’ de önemli baharatlardan biri olan kırmızı pul biber (Maraş biberi) materyal olarak kullanılmıştır. Kırmızı pul biber örnekleri 30°C, 50°C ve 70°C de ve üç farklı su aktivitesinde (0.5, 0.6 ve 0.7) farklı sürelerde depolanarak, ekstrakte olabilen kırmızı ve sarı karotenoid miktarları depolama süresince belirli aralıklarla ölçülmüştür. Ayrıca örneklerin görünür renk değerleri (L,a,b) ve bu değerlerden hesaplanan $Lxaxb$ ve ΔE değerleri aynı zaman aralıklarında ölçülerek iki ayrı yöntem arasındaki korelasyon belirlenmiştir. Ölçülen değerlerden toplam karotenoid ve görünür renk parametrelerinin zamana bağlı değişimine ait kinetik parametreler hesaplanmıştır. Araştırma bulgularının değerlendirilmesi ve tartışılması sonucunda aşağıda sıralanan genel sonuçlara ulaşılmıştır.

Araştırma sonuçları, kırmızı pul biberin ekstrakte olabilen kırmızı ve sarı karotenoidleri ve görünür renk değerleri üzerine sıcaklık, su aktivitesi, süre ve bu faktörlerin ikili ve üçlü interaksiyonlarının önemli ($p<0.01$) düzeyde etkisi olduğunu göstermiştir.

Pul biberin ekstrakte olabilen toplam karotenoid miktarı depolama sıcaklığına bağlı olarak farklı oranlarda azalış göstermiştir. Toplam karotenoid degradasyonu, 30°C sıcaklıkta depolamada depolama süresi daha uzun olmasına rağmen, 50°C ve 70°C sıcaklıklarda depolanan örneklerde belirlenen degradasyondan daha az olmuştur.

Su aktivitesi yüksek olan örneklerde toplam ekstrakte olabilen karotenoidler daha iyi korunmuşlardır. Depolama sonucunda en düşük değer su aktivitesi 0.5 olan örneklerde ölçülmüştür. Nemin karotenoid oksidasyonunu önleyici bir rolü olduğu belirlenmiştir.

Pul biberin ekstrakte olabilen kırmızı karotenoid miktarının azalışında yine yukarıdakine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kırmızı karotenoidlerin degradasyonu üzerine yine sıcaklık, su aktivitesi ve sürenin etkisi önemli olmuştur. Nitekim 70°C de yaklaşık 21 gün

50°C de 35 gün depolama sonucunda pul biberin toplam kırmızı karotenoidlerinde sırasıyla yaklaşık %35.75 ve %34.21 azalma olmuştur. 30°C de 43 gün süre ile depolanan örneklerde ise bu kayıp sadece %15.94 dolaylarında gerçekleşmiştir. Yüksek su aktivitesine sahip örneklerde kayıp yine az olmuştur.

Araştırmada kullanılan pul biberin toplam sarı karotenoid bileşiklerinin depolama süresince sıcaklık, su aktivitesine bağlı olarak değişimi beklenilmeyen bir şekilde farklı olmuştur. Tüm sıcaklık derecesinde ve su aktivitelerinde depolamanın ilk dönemlerinde bu bileşiklerin toplamında önce bir artış gerçekleşmiştir. Daha sonraki dönemlerde ise kırmızı karotenoidlere oranla çok yavaş bir azalış izlenmiştir. Ancak 50°C de depolanan örneklerde 30°C ve 70°C depolama sıcaklıklarına göre daha fazla bir düşüş gözlenmiştir. Bu bakımdan 50°C kritik bir depolama sıcaklığı olarak dikkat çekmiştir. Çalışmanın sonuçları bu konunun daha detaylı araştırılması gerektiğini ortaya koymuştur.

Araştırma sonucu, kırmızı pul biberin kırmızı ve sarı karotenoid dolayısıyla toplam karotenoid miktarının sıcaklıktan çok depolamaya bağlı olarak değişen bileşenler olduğu saptanmıştır. Ayrıca kırmızı karotenoidlerin sarı karotenoidlere göre sıcaklık değişime karşı daha hassas bileşenler olduğu da tespit edilmiştir.

Proje kapsamında ölçülen görünür renk değerleri (L,a,b) üzerine yine sıcaklık, su aktivitesi, depolama süresi ve bu faktörlerin tüm interaksiyonlarının önemli etkisi olduğunu göstermiştir. Ayrıca bu değerlerden hesaplanan ΔE değeri de aynı faktörlerden önemli seviyede etkilenmiştir. Görünür renk değerleri dikkate alındığında pul biberde özellikle yüksek sıcaklık ve su aktivitesinde depolanan örneklerde gözlenen renk kararmasının temel nedeninin karotenoidlerin parçalanması olmadığı anlaşılmıştır. Nitekim ekstrakte olabilen karotenoidlerle görünür renk değerleri arasındaki korelasyonlar nispeten düşük bulunmuştur. Bunlar içinde en yüksek olmasının beklendiği toplam kırmızı karotenoid ile a değeri arasındaki korelasyon 0,775 olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar pul biberin depolanma süresi içinde renginin bozulması veya diğer bir ifade ile kararmasına Maillard ve diğer bazı reaksiyonların da etkisinin olduğunu göstermektedir.

Araştırmada, kırmızı pul biberin farklı su aktivitesi ve sürelerde depolanması sırasındaki karotenoid bileşiklerinin izlenmesinin ürün rengini temsil etmeyeceği, bu değişimin görünür renk parametrelerinden a değeri ile takip edilmesinin daha uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Kırmızı biberin kendine özgü koyu kırmızı rengini veren toplam karotenoid ve görünür renk değerlerinin farklı su aktivitesi ve sıcaklıklarda değişim kinetiği incelenmiş, depolama süresince başlangıçta hızlı, devam eden depolama sürelerinde ise giderek yavaşlayan hızda azaldıkları görülmüştür. Renge ait bu özelliklerin değişim kinetiğinin 1. dereceden reaksiyon kinetiği modeline uyumlu olduğu belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre farklı su aktivitesine sahip tüm örneklerde depolama sıcaklığı arttıkça tepkime hız sabitinin de üssel olarak attığı görülmektedir. Belirlenen sıcaklıklarda toplam karotenoidlerin su aktivitesine bağlı hız sabitleri değişimi incelendiğinde en düşük tepkime hız sabitinin 30°C’de 0.6 su aktivitesine sahip örneklerde, 50 ve 70°C’de ise 0.7 su aktivitesine sahip örneklerde olduğu anlaşılmaktadır. Bu durum özellikle düşük sıcaklıklarda depolamada 0.6 su aktivitesi değerinin kırmızı biberin toplam karotenoidlerinin daha stabil kalması bakımından kritik bir değer olduğunu düşündürmektedir. Bu durumda düşük su aktivitesine sahip örneklerin toplam karotenoid içeriği ve görünür sıcaklık değişiminden daha çok etkilendiği tespit edilmiştir. Farklı su aktivitesine sahip kırmızı pul biber örneklerinde toplam karotenoid degradasyonuna ait aktivasyon enerjilerinin su aktivitesi arttıkça azaldığı saptanmıştır. Bu nedenle, düşük su aktivitesine sahip örneklerin toplam karotenoid içeriğinin sıcaklık değişiminden daha çok etkilendiği tespit edilmiştir. Kırmızı pul biberin L değeri değişimine ait aktivasyon enerjisinin ise, su aktivitesi arttıkça yükseldiği saptanmıştır. Elde edilen bu sonucun daha çok Maillard reaksiyonu sonucu gerçekleşen esmerleşme ürünlerinden kaynaklanmakta olduğu düşünülmektedir. Genel olarak ekstrakte olabilen toplam karotenoid pigment degradasyonunun aktivasyon enerjisinin, görünür renge ait parametrelerin aktivasyon enerjilerinden daha düşük olduğu görülmekte, dolayısıyla görünür renge ait değerlerin sıcaklık değişimine karşı daha hassas olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Toplam karotenoid degradasyonunda su aktivitesi arttıkça Q_{10} değerlerinin azaldığı görülmektedir. Buradan da 0.5 su aktivitesine sahip örneklerin sıcaklık

değişiminden daha fazla etkilendiği sonucuna ulaşılmaktadır. Ayrıca toplam karotenoid ve görünür renk parametrelerinde üç su aktivitesinde de 30-50°C arası Q_{10} değerlerinin, 50-70°C arası Q_{10} değerlerinden daha yüksek oluşu dikkat çekmiştir. Bu durum, 30-50°C arasının karotenoid degradasyonu için kritik sıcaklık aralığı olduğunu düşündürmüştür. Farklı sıcaklıklarda ve farklı su aktivitelerinde depolanan kırmızı pul biberin toplam karotenoid değişimine ait Z değerlerinin 19.19 ile 39.17 arasında değiştiği saptanmıştır. Toplam karotenoid ve görünür renk parametrelerinde sıcaklık arttıkça $t_{1/2}$ değerlerinin belirgin bir şekilde azalış gösterdiği tespit edilmiştir.

6. KAYNAKLAR

- ABAK, K., SARI, N. ve DAŞGAN, H.Y. 2000. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde biber yetiştiriciliği. Tübitak-Türkiye Tarımsal Araştırma Projesi Yayınları, Adana, 21 ss.
- ACAR, J. 1998. Fenolik bileşikler ve doğal renk maddeleri. Saldamlı, İ.(Editör), Gıda Kimyası. Hacettepe Üniversitesi Yayınları. Ankara, 527 ss.
- AHMED, J. and SHIVHARE, U.S. 2001. Thermal kinetics of colour degradation and storage characteristics of onion paste. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol.*, 34:380-383.
- AHMED, J., SHIVHARE, U.S. and RAMASWAMY, H.S. 2002a. A fraction conversion kinetic model for thermal degradation of color in red chilli puree and paste. *Lebensm.-Wiss. U.-Technol.*, 35:497-503.
- AHMED, J., SHIVHARE, U.S. and DEBNATH, S. 2002b. Colour degradation and rheology of green chilli puree during thermal processing. *International Journal of Food Science and Technology*, 37: 57-63.
- AHMED, J., KAUR, A. and SHIVHARE, U.S. 2002c. Color degradation kinetics of spinach, mustard leaves and mixed puree. *Journal of Food Science*, 67: 1088-1091.
- AHMED, J., SHIVHARE, U.S. and SINGH, P. 2004. Colour kinetics and rheology of coriander leaf puree and storage characteristics of the paste. *Food Chemistry*, 84: 605-611.
- AHMED, J. and RAMASWAMY, H.S. 2005. Effect of temperature on dynamic rheology and colour degradation kinetics of date paste. *Food and Bioprocess Technology*, 83: 198-202.
- AKBAY, C., BOZ, İ. ve CANDEMİR, S. 2005. Kahramanmaraş ve Gaziantep illerinde kırmızı biber üreten tarım işletmelerinin yapısı ve sorunları. GAP IV. Tarım Kongresi 21-23 Eylül 2005, Şanlıurfa, (1): 438-443.
- AKGÜL, A. 1993. Baharat bilimi ve teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No: 5. Ankara, 451 ss.
- ANONİM 1983. Gıda maddeleri muayene ve analiz yöntemleri kitabı. T.C. Tarım ve Köyşleri Bakanlığı Gıda İşleri Genel Müdürlüğü. Genel Yayın No: 65, Özel Yayın No: 62-105, Ankara, 794 ss.
- ANONİM 2001. Kırmızı biber-acı, pul (yaprak). TS 3706, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara.

- ANONİM 2007. Kahramanmaraş'ta Kırmızı Biber Sektörü. <http://www.kmtso.org.tr>.
- ANONYMOUS 1989. Analytical methods. Varian Australia Pty. Ltd. Mutgrave Victoria, Publication No: 85, Australia.
- ANONYMOUS 2007. Faostat agricultural data. <http://faostat.fao.org/site/497/default.aspx>.
- ANONYMOUS, 2007a. <http://www.biadchili.com/anatomy.htm>.
- AOAC 1990. Official Methods of Analysis. Fifteenth Edition. Association of Analytical Chemists. Arlington, V. A.
- ARAPSHAHI, A. and LUNG, D.B. 1985. Considerations in calculating kinetic parameters from experimental data. *Journal of Food Process Engineering*, 7: 239-251.
- ATLI, Y., 1998. Organik ve geleneksel olarak üretilen elma ve domateslerin kurutulma ve depolanmaları sırasında meydana gelen değişimler, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir (Yüksek Lisan Tezi).
- AVILA, I.M.L.B. and SILVA, C.L.M. 1999. Modelling kinetics of thermal degradation of colour in peach puree. *Journal of Food Engineering*, 39:161-166.
- BAKER, R. and GUNTHER, C. 2004. The role of carotenoids in consumer choice and the likely benefits from their inclusion into products for human consumption. *Trends in Food Science&Technology*, 15: 484-488.
- BARREIRO, J.A., MILANO, M. and SANDOVAL, A.J. 1997. Kinetics of color change of double concentrated tomato paste during thermal treatment. *Journal of Food Engineering*, 33: 359-371.
- BAYSAL, T. ve ERSUS, S. 1999. Karotenoidler ve insan sağlığı. *Gıda*, 24(3): 177-185.
- BEİS, S.H. 1990. Kırmızı biberden gıda boyası eldesi. Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir (Yüksek lisans Tezi).
- BLOUKAS, J.G., ARVANITOYANNIS, I.S. and SIOPI, A.A.1999. Effect of natural colourants and nitrites on colour attributes of frankfurters. *Meat Science*, 52:257-265.
- BOSLAND, P.W. 1992. Chiles: A diverse crop. *Hort Technology*, 2(1):7-10.
- BOZKURT, H. ve ERKMEN, O. 2004. Effect of production techniques on the quality of hot pepper paste. *Journal of Food Engineering*, 64:173-178.

- CARBONEL, J.V., PINAGA, F., YUSA, V. and Pena, J.L. 1986. The dehydration of paprika with ambient and heated air and the kinetics of colour degradation during storage. *Journal of Food Engineering*, 5: 179-193.
- CEMEROĞLU, B. 1992. Meyve ve sebze işleme endüstrisinde temel analiz metotları. Arsu Ofset, Ankara, 381 ss.
- CEMEROĞLU, B., YEMENİCİOĞLU, A. ve ÖZKAN, M. 2001. Meyve ve sebzelerin bileşimi soğukta depolanmaları. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No:24 Ankara, 328 ss.
- CHATTERJEE, S., PADWAL-DESAI, S. R. and THOMAS, P. 1999. Effect of γ -irradiation on the colour power of turmeric (*Curcuma longa*) and red chillies (*Capsicum annum*) during storage. *Food Research International*, 31(9): 625-628.
- CHEN, H.E., PENG, H.Y. and CHEN, B.H. 1996. Stability of carotenoids and vitamin A during storage of carrot juice. *Food Chemistry*, 57(4): 497-503.
- CHEN, G. and DJURIC, Z. 2001. Carotenoids are degraded by free radicals but do not affect lipid peroxidation in unilamellar liposomes under different oxygen tensions. *FEBS Letters*, 505: 151-154.
- CHUTINTRASTI, B. and NOOMHORM, A. 2007. Color degradation kinetics of pineapple puree during thermal processing. *LWT*, 40: 300–306.
- COLLERA-ZUNIGA, O., JIMENEZ, F.G. and GORDILLO, R.M. 2005. Comparative study of carotenoid composition in three mexican varieties of *Capsicum annum* L. *Food Chemistry*, 90: 109-114.
- CONFORTI, F., STATTI, G.A. and MENICHINI, F. 2007. Chemical and biological variability of hot pepper fruits (*Capsicum annum* var. *acuminatum* L.) in relation to maturity stage. *Food Chemistry*, 102:1096–1104.
- CSERHATI, T., FORGACS, E., MORAIS, M.H., MOTA, T. and RAMOS, A.C. 2001. Study on the stability of colour pigments of paprika (*Capsicum annum*) powders by multiwavelength spectrometry and HPLC. *Chemia Analityczna* 46(3): 361-368.
- ÇAKMAKÇI, S. ve ÇELİK, İ. 2004. Gıda katkı maddeleri. Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Ders Notu No: 164, Erzurum, 214 ss.
- ÇINAR, İ. 2004. Carotenoid pigment loss of freeze-dried plant samples under different storage conditions. *Lebensm.-Wiss.u.-Technol*, 37: 363-367.
- DE GUEVARA, R.G.L., GONZALEZ, M., GARCIA-MESEGUER, M., NIETO, J.M., AMO, M. and VARON, R. 2002. Effect of adding natural antioksidants on colour

- stability of paprika. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(9): 1061-1069.
- DEMBINSKA-KIEC, A. 2005. Carotenoids: risk or benefit for health. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1740: 93-94.
- DOĞAR, N. 1999. Kahramanmaraş yöresinde yetiştirilen kurutmalık kırmızı biber tiplerinin verim ve kalite özelliklerinin belirlenmesi. K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş(Yüksek Lisans Tezi) 73 ss.
- DOYMAZ, I. and PALA, M. 2002. Hot-air drying characteristic of red pepper. *Journal of Food Engineering*, 55: 331-335.
- DUMAN, A. D. 2001. Kahramanmaraş ve Şanlıurfa tipi kırmızı pul biber işleme tekniklerinin küf gelişimi ve aflotoksin oluşumu üzerine etkisi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana (Doktora Tezi).
- DUMAN, A.D., ZORLUGENÇ, B. and EVLİYA, B. 2002. Kahramanmaraş'da kırmızı biberin önemi ve sorunları. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi* 5(1): 111-117ss.
- DUTTA, D., DUTTA, A., RAYCHAUDHURİ, U. and CHAKRABORTY, R. 2005. Rheological characteristic and thermal degradation kinetics of beta-carotene in pumpkin puree. *Journal of Food Engineering*, 76(4):538-546.
- EL-ADAWY, T.A. and TAHA, K.M. 2001. Characteristics and composition of watermelon, pumpkin and paprika seed oils and flours. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49(3): 1253-1259.
- ELLİALTIOĞLU, Ş., KAPLAN, F. and ABAK, K. 2001. The effect of carrot extract and activated on the androgenesis of pepper. XIth Meeting on Genetic and Breeding of Capsicum and Eggplant. Antalya- Turkey. April 9-13, 142-145ss.
- ELMACI, Y. ve ALTUĞ, T. 1999. Gıdalarda doğal olarak bulunan antikanserojen maddeler. *Gıda Bilimi ve Teknolojisi*, 4(1): 50-58.
- ELMAS, C. 1996. Kahramanmaraş'ta kırmızı biber işletmelerinin genel durumu ve biber işleme teknolojileri. K.S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş (Yüksek Lisans Tezi).
- ERDOĞRUL, Ö.T. 2000. Kahramanmaraş'da satılan acı kırmızı pul biberin bazı mikrobiyolojik özellikleri. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, Cilt 3, Sayı 2.
- ERGÜNEŞ, G. and TARHAN, S. 2006. Color retention of red peppers by chemical pretreatments during greenhouse and open sun drying. *Journal of Food Engineering*, 76: 446-452.

- FAULKS, R.M. and SOUTHON, S. 2005. Challenges to understanding and measuring carotenoid bioavailability. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1740:95-100.
- FRANCIS, F.J. 1985. Pigments and other colorants. In: Fennema, O.R.(Editor), *Food Chemistry*, Marcel Dekker, pp. 570-599, Newyork.
- GARCIA, M.I., LOZANO, M., DE ESPINOSA, V.M., AYUSO, M.C., BERNALTE, M.J., VIDAL-ARAGON, M.C. and PEREZ, M.M. 2007. Agronomic characteristics and carotenoid content of five Bola-type paprika red pepper (*Capsicum annuum* L.) cultivars. *Scientia Horticulturae*, (unpublished).
- GIUSTI, M.M. and WROLSTAD, R.E. 2003. Acylated anthocyanins from edible sources and their applications in food systems. *Biochemical Engineering Journal*, 14: 217–225.
- GODA, Y., NAKAMURA, H., SAKAMOTO, S.S., ISHIKAWA, K., MAITANI, T. and YAMADA, T. 1997. Photo-stability of coloring constituents in paprika color. *Journal of the Food Hygienic Society of Japan*, 38(4):240-247.
- GONÇALVES, E.M., PINHERIO, J., ABREU, M., BRANDAO, T.R.S. and SILVA C.L.M. 2007. Modelling the kinetic of peroxidase in activation, colour and texture changes of pumpkin(*Cucurbita maxima* L.) during blanching. *Journal of Food Engineering*, (in press).
- GOVINDARAJAN, V.S. 1985. *Capsicum*-production, technology, chemistry and quality. 1. History, botany, cultivation and primary processing, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 22(2): 109-176.
- HAILA, K. 1999. Effects of Carotenoids and Carotenoid-Tocopherol Interaction on Lipid Oxidation *In Vitro* University of Helsinki. Department of Applied Chemistry and Microbiology. pp. 81.
- HANDELMAN, G.J. 2001. The evolving role of carotenoids in human biochemistry. *Nutrition*, 17: 818-822.
- HELAL, E.G.E., ZAAHKOUK S.A.M. and MEKKAWY, H.A. 2000. Effect of Some Food Colorants (Synthetic and Natural products) of Young Albino Rats. *The Egyptian Journal of Hospital Medicine Vol. ,1*: 103 – 113.
- HEPERKAN, D., ERMIŞ, Ö.C. 2002. Kırmızı pul biberde aflotoksinler ve önemi. *Dünya Gıda*, 11: 64-68.
- HORNERO-MENDEZ, D. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 2001. Rapid spectrophotometric determination of red and yellow isochromic carotenoid fractions in paprika and red pepper oleoresins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 5711-5716.

- HORNERO-MENDEZ, D., COSTA-GARCIA, J. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 2002. Characterization of carotenoid high-producing *Capsicum annuum* cultivars selected for paprika production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10): 4379-4383.
- ISMAIL, N., REVATHI, R. 2006. Studies on the effect of blanching time, evaporation time, temperature and hydrocolloid on physical properties of chili (*Capsicum annuum* var *kulai*) puree. *Leben sm.-Wiss.u.-Technolog*, 39: 91-97.
- ITTAH, Y., KANNER, J. and GRANIT, R. 1993. Hydrolysis study of carotenoid pigments of paprika (*Capsicum annuum* L. Variety Lehava) by HPLC/photodiode array detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 41: 899-901.
- JAREN-GALAN, M. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 1999a. Quantitative and qualitative changes associated with heat treatments in the carotenoid content of paprika oleoresins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(10): 4379-4383.
- JAREN-GALAN, M. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 1999b. Effect of pepper lipoxygenase activity and its linked reactions on pigments of the pepper fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47(11): 4532-4536.
- JAYA, S. and DAS, H. 2005. Accelerated storage, shelf life and color of mango powder. *Journal of Food Processing and Preservation*, 29: 45-62.
- JOOS, P., COTISEL, A.T., SELLERS, A.J. and COTISEL, M.T. 2004. Adsorption kinetics of some carotenoids at the oil/water interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 37: 83-91.
- KACAR, B., KATKAT, A.V. ve ÖZTÜRK, Ş. 2002. Bitki Fizyolojisi. Uludağ Üniversitesi Güçlendirme Vakfı, Yayın No: 198, Bursa, 563 ss.
- KAÇAR, B. and KOVANCI, İ. 1982. Bitki, toprak ve gübrelerde kimyasal fosfor analizleri ve sonuçların değerlendirilmesi. Ege Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları No: 354, İzmir, 121 ss.
- KANG, K.K., NOU, I.S., LEE, J.S. and HIRATA, Y. 2001. Detection of individuals restoring fertility by DNA fragment converted in to STS(Sequence Tagged Site) in red pepper. XIth Meeting on Genetic and Breeding of *Capsicum* and Eggplant. Antalya- Turkey. April 9-13, 187-189.
- KARAGÜL, S., KELEŞ, D. ve DEMİRTAŞ, B. 2005. Güneydoğu Anadolu Bölgesinde Biber (*Capsicum annuum*) Yetiştiriciliğinin Problemleri ve Çözüm Önerileri.GAP IV. Tarım Kongresi 21-23 Eylül 2005, Şanlıurfa, (1): 438-443.

- KIM, S., PARK, J.B. and HWANG, I.K. 2002. Quality attributes of various varieties of Korean red pepper powders (*Capsicum annuum* L.) and color stability during sunlight exposure. *Journal of Food Science*, 67(8): 2957-2961.
- KIRCA, A. 2004. Siyah havuç antosiyaninlerinin bazı meyve ürünlerinde ısıl stabilitesi. Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (Doktora Tezi).
- KISS, G.A.C., FORGACS, E., CSERHATI, T., MOTA, T., MORAIS, H. and RAMOS, A. 2000. Optimisation of the microwave-assisted ekstraction of pigments from paprika(*Capsicum annuum* L.) powders. *Journal of Chromotography A*, 889: 41-49.
- KOCA, N., BURDURLU, H.S. and KARADENİZ, F. 2007. Kinetics of colour changes in dehydrated carrots. *Journal of Food Engineering*, 78: 449-455.
- KLIEBER, A. and BAGNATO, A. 1999. Colour stability of paprika and chilli powder. *Food Avustralia*, 51(12): 592-596.
- KLIEBER, A. 2000. Chilli spice production in Australia. Rural Industries Research & Development Corporation Publication No 00/33, RIRDC Project No UA-38A.
- KRINSKY, N.I. and JOHNSON, E.J. 2005. Carotenoids actions and their relation to health and disease. *Molecular Aspects of Medicine*, 26: 459-516.
- LANNES, S.D., FINGER, F.L., SCHUELTER, A.R. and CASALI, V.W.D. 2007. Growth and quality of Brazilian accessions of *Capsicum chinense* fruits. *Scientia Horticulturae*, 112: 266-270.
- LEE, D.S., CHUNG, S.K., KIM, H.K. and YAM, K.L. 1991. Nonenzimatic browning in dried red pepper products. *Journal of Food Quality*, 14: 153-163.
- LEE, H.S. and COATES, G.A. 1999. Thermal pasteurization effects on color of red grapefruit juices. *Journal of Food Science*, 64: 663-666.
- LEE, H.S. and COATES, G.A. 2003. Effect of thermal pasteurization on Valencia orange juice color and pigments. *Lebensm.-Wiss.U.-Technol*, 36: 153-156.
- LESSIN, W.J., CATIGANI, G.L. and SCHWARTZ, S.J. 1997. Quantification of *cis-trans* isomers of provitamin a carotenoids in fresh and processed fruits and vegetables. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45: 3728-3732.
- LEVENSPIEL, O. 1974. Chemical reaction engineering. India: Wiley Eastern Publication. New Delhi.
- LIU, D., GAO, Y. and KISPert, L.D. 2000. Electrochemical properties of natural carotenoids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 488: 140-150.

- MAOKA, T., GOTO, Y., ISOBE, K., FUJIWARA, Y., HASHIMOTO, K. and MOCHIDA, K. 2001a. Antioksidative Activity of Capsorubin and Related Compounds from Paprika (*Capsicum annuum*). *J. Oleo Sci.*, Vol. 50, No. 8.
- MAOKA, T., MOCHIDA, K., KOZUKA, M., ITO, Y., FUJIWARA, Y., HASHIMOTO, K., ENJO, F., OGATA, M., NOBUKUNI, Y., TOKUDA, H. and NISHINO, H. 2001b. Cancer chemopreventive activity of carotenoids in the fruits of red paprika *Capsicum annuum* L. *Cancer Letter*, 172: 103-109.
- MARKUS, F., DAOOD, H.G., KAPITANY, J. and 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.
- MARTINS, R.C. and SILVA, C.L.M. 2002. Modelling colour and chlorophyll losses of frozen green beans (*Phaseolus vulgaris* L.). *International Journal of Refrigeration*, 25: 966-974.
- MARTINS, R.C., LOPES, I.C. and SILVA, C.L.M. 2005. Accelerated life testing of frozen green beans (*Phaseolus vulgaris* L.) quality loss kinetics: colour and starch. *Journal of Food Engineering*, 67: 339-346.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. and HORNERO-MENDEZ, D. 1994a. Comparative study of the effect of paprika processing on the carotenoids in papers (*Capsicum annuum*) of the *Bola* and *Agridulce* varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 1555-1560.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. and HORNERO-MENDEZ, D. 1994b. Formation and transformation of pigments during the fruit ripening of *Capsicum annuum* Cv *Bola* and *Agridulce*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(1): 38-44.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I., JAREN-GALAN, M. and FERNANDEZ-GARRIDO, J. 1994. Influence of the industrial drying processes of pepper fruits (*Capsicum annuum* Cv *Bola*) for paprika on the carotenoid content. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42(5): 1190-1193.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. and JAREN-GALAN, M. 1995. Kinetics of the decolouring of carotenoid-pigments. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 67(2): 153-161.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. and HORNERO MENDEZ, D. 1997. Changes in provitamin A during paprika processing. *Journal of Food Protection*, 60 (7): 853-857.

- MINGUEZ-MOSGUERA, M.I. and PEREZ-GALVEZ, A. 1998. Study of lability of the main carotenoid pigments of red pepper in the de-esterification reaction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 46(2): 566-569.
- MINGUEZ-MOSQUERA, M.I., PEREZ-GALVEZ, A. and GARRIDO-FERNANDEZ, 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 Food Chemistry*, 48: 2972-2976.
- MORAIS, H., RAMOS, A.C., CSERHATI, T. and FORGACS, E., 2001. Effect of fluorescent light and vacuum packaging on the rate of decomposition of pigments in paprika(*Capsicum annuum*) powder determined by reversed-phase high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 936: 139-144.
- MURAMI, A., NAKASHIMA, M., KOSHIBA, T., MAOKA, T., NISHINO, H., YANO, M., SUMIDA, T., KIM, O.K., KOSHIMIZU, K. and OHIGASHI, H. 2000. Modifying effect of carotenoids on superoxide and nitric oxide generation from stimulated leukocytes. *Cancer Letters*, 149: 115-123.
- NIETO-SANDOVAL, J.M., ALMELA, L., FERNANDEZ –LOPEZ, J.A. and MUNOZ, J.A. 2000. Effect of electron beam irradiation on color and microbial bioburden of red paprika. *Journal of Food Protection*, 63(5): 633-637.
- OCHOA, M.R., KESSELER, A.G., MICHELIS, A.D., MUGRIDGE, A. and CHAVES, A.R. 2001. Kinetics of colour change of raspberry, sweet (*Prunus avium*) and sour (*Prunus cerasus*) cherries preserves packed in glass containers: light and room temperature effect. *Journal of Food Engineering*, 49: 55-62.
- OLIVER, J., PALOU, A. and PONS, A. 1998. Semi-quantification of carotenoids by high-performance liquid chromatography: saponification-induced losses in fatty foods. *Journal of Chromatography A*, 829: 393-399.
- OLIVER, J. and PALOU, A. 2000. Chromatographic determination of carotenoids in foods. *Journal of Chromatography A*, 881: 543-555.
- ORAK, H. 1999. Dondurularak muhafaza edilen tatlı ve acı kırmızı biberlerin kalitesi üzerine farklı ön işlemlerin etkisi. Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ (Doktora Tezi).
- OSUNA-GARCIA, J.A., WALL, M.M. and WADDELL, C.A. 1997. Natural antioxidant for preventing color loss in stored paprika. *Journal of Food Science*, 62(5): 1017-1021.
- ÖTLEŞ, S. ve ATLI, Y. 1997. Karotenoidlerin insan sağlığı açısından önemi. *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi* 3(1), 249-254.

- ÖZCAN, M. ve AKGÜL, A. 1995. Gıdalar için doğal renk maddeleri-I. *Gıda*, 20(4): 209-213.
- ÖZKAN, M. ve CEMEROĞLU, B. 2005. Isıl işlem sırasında gıda bileşenlerinin parçalanma kinetiği. Cemeroğlu, B.(Editör). Gıda Mühendisliğinde Temel İşlemler. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, No:29.
- PEREZ-GALVEZ, A., JAREN-GALAN, M. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 2000a. Effect of high-temperature degradative processes on ketocarotenoids present in paprika oleoresins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(7): 2966-2971.
- PEREZ-GALVEZ, A., GARRIDO-FERNANDEZ, J. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 2000b. Effect of high-oleic sunflower seed on the carotenoid stability of ground pepper. *Journal of the American Oil Chemists Society*, 77(1): 79-83.
- PEREZ-GALVEZ, A. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 2001. Structure-reactivity relationship in the oxidation of carotenoid pigments of pepper (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49:4864-4869.
- PEREZ-GALVEZ, A., HORNERO-MENDEZ, D. and MINGUEZ-MOSQUERA, M. I. 2004. Changes in the carotenoids metabolism of Capsicum fruits during application of modeled slow drying process for paprika production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52: 518-522.
- PEREZ-GALVEZ, A. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 2005. Esterification of xanthophylls and its effect on chemical behavior and bioavailability of carotenoids in the human. *Nutrition Research*, 25:631-640.
- PEREZ-GALVEZ, A., JAREN-GALAN, M. and MINGUEZ-MOSQUERA, M.I. 2005. Impact of the increased thermal processing on retinol equivalent values of paprika oleoresins. *Journal of Food Engineering*, 71: 379-385.
- POYRAZOĞLU, E. ve VELİOĞLU, S. 2005. Beta karoten oksidasyonuna sıcaklık, ışık, süre ve gallik asitin etkisi. *Gıda Mühendisliği Dergisi* 9(20): 50-54.
- PRACHAYAWARAKORN, S., SAWANGDUANPEN, S., SAYNAMPHEUNG, S., POOLPATARACHEWIN, T., SOPONRONNARIT, S. and NATHAKARAKULE, A. 2004. Kinetics of colour change during storage of dried garlic slices as affected by relative humidity and temperature. *Journal of Food Engineering*, 62: 1-7
- RAMESH, M.N., WOLF, W., TEVINI, D. and JUNG, G. 2001. Influence of processing parameters on the drying of spice paprika. *Journal of Food Engineering*, 49: 63-72.
- REEVES, M.J. 1987. Re-evaluation of *Capsicum* Color Data. *Journal of Food Science*, 52(4): 1047-1049.

- RODRIGUES, P., MORAIS, H., MOTA, T., OLIVERA, S., FORGACS, E. and CSERHATI, T. 1998. Use of HPLC and multivariate methods for the evaluation of the stability of colour pigments of paprika (*Capsicum annuum*) powder. *Analtica Chimica Acta* 372, 411-416.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. 1997. Carotenoids and Food Preparation: The Retention of Provitamin A Carotenoids in Prepared, Processed, and Stored Foods. John Snow Inc/OMNI Project, Brazil, pp. 99.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. 1999. Changes in carotenoids during processing and storage of foods. *Archivos Latinoaricanos De Nutricion*, 49: 38-47.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. 2001. A guide to carotenoid analysis in foods. International Life Science Institute, Washington, pp.71.
- RODRIGUEZ-AMAYA, D.B. and KIMURA, M. 2004. HarvestPlus handbook for carotenoid analysis. International Food Policy Research Institute and International Center for Tropical Agriculture, Washington, pp. 63.
- SEPPANEN, C.M. and CSALLANY, A.S. 2002. The effect of paprika carotenoids on in vivo lipid peroxidation measured by urinary excretion of secondary oxidation products. *Nutrition Research*, 22: 1055-1065.
- SHI, J., MAGUER, M.L., KAKUDA, Y., LIPTAY, A. and NIEKAMP, F. 1999. Lycopene degradation and isomerization in tomato dehydration. *Food Research International*, 32: 15- 21.
- SHIN, J.H., CHUNG, H.L., SEO, J.K., SIM, J.H., HUH, C.S., KIM, S.K. and BAEK, Y.J. 2001. Degradation kinetics of capsantin in paprika (*Capsicum annuum* L) as affected by heating. *Journal of Food Science*, 66(1): 15-19.
- SIMONNE A.H., SIMONNE, E.H, EITENMILLER, R.R., MILLS, H.A. and GREN, N.R. 1997. Ascorbic Acid and Provitamin A Contents in Unusually Colored Bell Peppers (*Capsicum annuum* L.). *Journal of Food Composition and Analysis*, 10: 299–311.
- STAHL, W. and SIES, H. 2005. Bioactivity and protective effects of natural carotenoids. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1740: 101– 107.
- SU, O., ROWLEY, K.G. and BALAZS, N.D.H. 2002. Carotenoids: separation methods applicable to biological samples. *Journal of Chromotography B*, 781: 393-418.
- SUBAGIO, A. and MORITA, N. 2001. Instability of carotenoids is a reason for their promotion on lipid oxidation. *Food Research International*, 34:183-188.

- TANG, Y.C. and CHEN, B.H. 2000. Pigment change of freeze-dried carotenoid powder during storage. *Food Chemistry*, 66: 11-17.
- TOPUZ, A. 2002. Farklı gamma ışınlama dozlarının ve depolmanın kırmızı pul biberin(*Capsicum annum* L.) bazı kimyasal, mikrobiyolojik ve duyu kalitesi üzerine etkileri. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya (Doktora Tezi)149ss.
- TOPUZ, A. and ÖZDEMİR, F. 2003. Influence of γ -irradiation and storage on the carotenoids of sun-dried and dehydrated paprika. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51: 4972-4977.
- TSAO, R. and DENG, Z. 2004. Separation procedures for naturally occurring antioxidant phytochemicals. *Journal of Chromatography B*, 812: 85-99.
- UQUICHE, E., DEL VALLE, J.M. and ORTIZ, J. 2004. Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annum* L.) oleoresin. *Journal of Food Engineering*, 5: 55-66.
- UYLAŞER, V. 2000. Karotenoidler ve bazı özellikleri. *Dünya Gıda*, 5: (12), 79-84.
- VLADOVA R., PETCOLICHEVA, K. and PANDEVA, R. 2001. Use of electrophoretic spectra of seed storage proteins for assesment of F₁ hybrid purity of pepper(*Capsicum annum* L.) seeds. XIth Meeting on Genetic and Breeding of Capsicum and Eggplant. Antalya- Turkey. April 9-13, 82-85 ss.
- VON ELBE, J.H. and SCHWARTZ, S.J. 1996. Colorants. In: Fennema, O.R.(Editor), *Food Chemistry II.*, Marcel Dekker, pp. 651-722, Newyork.
- YEMİŞ, O. 2001. Kırmızı biberlerden oleoresin *capsicum* üretimi üzerine araştırma. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara (Yüksek Lisans Tezi) 71ss.
- YEMİŞ, O., BAKKALBAŞI, E. ve ARTIK, N. 2004. Kapsaisinoid kaynağı olarak kırmızı biberler. *Gıda Mühendisliği Dergisi*, 8(18):30-37.
- ZIMERRI, J. and TONG, C.H. 1999. Degradation kinetics of (-) epigallocatechin gallate as a function of pH and dissolved oxygen in a liquid model system. *Journal of Food Science*, 64: 753-758.

ÖZGEÇMİŞ

Aybegüm AKDOĞAN 1981 yılında Ankara’da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Ankara’da tamamladı. 2000 yılında Akdeniz Üniversitesi Ziraat Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümüne girdi. 2004 yılında, yüksek onur öğrencisi olup Fakülte ikincisi derecesiyle, Gıda Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı’nda yüksek lisans eğitime başladı. 2006 yılının Eylül ayında aynı kurumda Araştırma Görevlisi kadrosuna atandı. Halen aynı kurumda görevine devam etmektedir.