

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

**ULTRASONİK YÖNTEMLE BİBER POSASINDAN
YAĞ İÇİNDE KAROTENOİD EKSTRAKSİYONU**

Melike ÖNER

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Şebnem TAVMAN

İkinci Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Fahri YEMİŞÇİOĞLU

Gıda Mühendisliği Anabilim Dalı

Bilim Dalı Kodu: 614.02.00.

Sunuş Tarihi: 14.04.2015

Bornova-İZMİR

2015

Melike ÖNER tarafından Yüksek Lisans tezi olarak sunulan “Ultrasonik Yöntemle Biber Posasından Yağ İçinde Karotenoid Ekstraksiyonu” başlıklı bu çalışma E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği ile E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Eğitim ve Öğretim Yönergesi’nin ilgili hükümleri uyarınca tarafımızdan değerlendirilerek savunmaya değer bulunmuş ve 14/04/2015 tarihinde yapılan tez savunma sınavında aday oybirliği/oyçokluğu ile başarılı bulunmuştur.

Jüri Üyeleri:

İmza

Jüri Başkanı :.....

Raportör Üye:.....

Üye :.....

EGE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ETİK KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

E.Ü. Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin ilgili hükümleri uyarınca Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Ultrasonik Yöntemle Biber Posasından Yağ İçinde Karotenoid Ekstraksiyonu” başlıklı bu tezin kendi çalışmam olduğunu, sunduğum tüm sonuç, doküman, bilgi ve belgeleri bizzat ve bu tez çalışması kapsamında elde ettiğimi, bu tez çalışmasıyla elde edilmeyen bütün bilgi ve yorumlara atıf yaptığımı ve bunları kaynaklar listesinde usulüne uygun olarak verdiğimi, tez çalışması ve yazımı sırasında patent ve telif haklarını ihlal edici bir davranışımın olmadığını, bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya diğer bir üniversitede başka bir tez çalışması içinde sunmadığımı, bu tezin planlanmasından yazımına kadar bütün safhalarda bilimsel etik kurallarına uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul edeceğimi beyan ederim.

14 / 04 / 2015

Melike ÖNER

ÖZET**ULTRASONİK YÖNTEMLE BİBER POSASINDAN YAĞ İÇİNDE
KAROTENOİD EKSTRAKSİYONU**

ÖNER, Melike

Yüksek Lisans Tezi, Gıda Mühendisliği Bölümü

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Şebnem TAVMAN

Nisan 2015, 123 sayfa

Bu çalışmada, biber salçası üretimi sonucunda oluşan kapyra biber posasından, çekirdeklerinden ayrılıp fırında kurutulduktan sonra zeytinyağı içinde karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon işlemi için çalkalamalı su banyosu ve ultrasonik banyo kullanılmış ve katı:çözgen oranı 0.4 g/ml seçilmiştir. Ekstraktlardaki toplam karotenoid konsantrasyonu, toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivite spektrofotometrik yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosunda ekstraksiyon işlemi 20 °C, 30 °C, 40 °C ve 50 °C olmak üzere 4 farklı sıcaklıkta ve 2 dk, 5 dk, 10 dk, 15 dk, 18 dk ve 20 dk olmak üzere 6 farklı süre ile gerçekleştirilmiştir. Ekstraktlarda toplam karotenoid konsantrasyonu, toplam fenolik madde ve antioksidan aktivite üzerine ekstraksiyonda uygulanan sıcaklık ve sürenin etkisi incelenmiş ve ultrasonik banyo ile çalkalamalı su banyosundan elde edilen veriler karşılaştırılmıştır. Her iki ekstraksiyon uygulamasında da ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinin 15. dakikaya kadar attığı, ancak 18. ve 20. dakikada azalma meydana geldiği görülmüştür ($p<0.05$). Ayrıca her iki uygulamada da toplam karotenoid konsantrasyonu açısından en yüksek miktarın, 50 °C’de 15 dk ekstraksiyon koşullarında elde edildiği görülmürken, toplam fenolik madde miktarı ve antioksidan aktivite açısından en yüksek miktarın 50 °C’de 20 dakikalık ekstraksiyon işlemiyle elde edildiği görülmüştür ($p<0.05$). Uygulamaların etkinliği kıyaslandığında, toplam karotenoid konsantrasyonu açısından yüksek sıcaklıklarda çalkalamalı su banyosunun daha etkin olduğu ve sadece 20 °C’de ultrasonik banyonun ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Toplam fenolik madde miktarı açısından (20 °C’de 5 dk ve 40 °C’de 2 dk hariç) ultrasonik banyonun daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$). Antioksidan aktivite açısından ise tüm sıcaklık ve sürelerde ultrasonik banyonun daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

Anahtar sözcükler: Biber, biber posası, ultrason, ekstraksiyon, karotenoid, fenolik, antioksidan

ABSTRACT

ÖNER, Melike

MSc in Food Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Şebnem TAVMAN

April 2015, 123 pages

**EXTRACTION OF CAROTENOIDS FROM RED PEPPER
POMACE WITH OLIVE OIL USING ULTRASONIC METHOD**

In this study, carotenoids were extracted from the dried red pepper pomace (seeds were removed prior to use) provided from the paprika paste production plant by using olive oil. A shaking water bath and ultrasonic bath used for the extraction, and 0.4 g/ml solid:solvent ratio were selected. Total carotenoid concentration, total phenolics and total antioxidant activity of the extracts were determined by spectrophotometric methods. Extraction in the ultrasonic bath and in the shaking water bath was carried out in 4 different temperatures including 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C and 6 different extraction periods including 2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 18 min ve 20 min. The effects of temperature and extraction time on the total carotenoid concentration, total phenolic content and total antioxidant activity were determined and then extraction methods were compared according to those data obtained. As a result of extraction that carried out with the shaking water bath and with the ultrasonic bath, it has been observed that the passing of total carotenoids into extracts increased until 15 th minutes of the extraction, but decreased by the 18 th and 20 th minutes ($p<0.05$). In terms of total carotenoid concentration, the maximum amount was obtained when the extraction applied for 15 minutes at 50 °C in both extraction methods, but for the total phenolic content and antioxidant activity; maximum amount was obtained from 20 minutes at 50 °C extraction ($p<0.05$). When the effectiveness of the ultrasonic bath and the shaking water bath compared, shaking water bath was determined to be more effective at high temperatures, but the ultrasonic bath was more effective only at 20 °C in terms of total carotenoid concentration ($p<0.05$). When we compare total phenolic content (except for at 20 °C 5 min and at 40 °C 2 min) ultrasonic bath was more effective than the shaking water bath ($p<0.05$). In terms of total antioxidant activity, ultrasonic bath was more effective than the shaking bath all of the extraction periods and temperatures ($p<0.05$).

Key words: Pepper, pepper pomace, ultrasound, extraction, carotenoid, phenolic, antioxidant

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince her türlü olanağı sağlayan, gösterdiği ilgi, alaka ve değerli fikirleriyle sağladığı katkılardan ötürü danışman hocalarım Sayın Prof. Dr. Şebnem TAVMAN ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Fahri YEMİŞÇİOĞLU'na, ihtiyacım olduğunda desteğini asla esirgemeyen sevgili hocamlarım Sayın Yrd. Doç. Dr. Seher KUMCUOĞLU ve Sayın Arş. Gör. Dr. Tuncay YILMAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

İstatistiksel analizlerimde yardımını esirgemeyen, her zaman beni motive eden, değerli bilgilerini paylaşan, destekleriyle tezimin yürütülmesinde önemli paya sahip, hakkını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim sayın hocam Arş. Gör. Hülya ÇAKMAK'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans arkadaşlarım Merve TURKUT, Zahide MEMELİ, Burçin YILMAZ ve Neslihan BOZDOĞAN'a bana karşı göstermiş oldukları sabır ve hoşgöründen dolayı teşekkür ederim.

Bu tezin hazırlanma sürecinde varlığıyla beni cesaretlendiren aileme, gösterdikleri sabır ve verdikleri her türlü destek için sonsuz teşekkür ederim.

Melike ÖNER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vii
ABSTRACT	ix
TEŞEKKÜR	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xvii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xx
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xxii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. Ultrason ve Etki Mekanizması	4
2.2. Ultrason Destekli Ekstraksiyon	10
2.3. Ultrason Destekli Ekstraksiyonun Gelecekte Kullanım Olanakları	13
2.4. Biber Yetiştiriciliği	14
2.4.1. İklim ve toprak isteği	15
2.5. Kapyra Biber	19
2.6. Karotenoidler ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri	21
2.7. Kırmızı Biberde Bulunan Başlıca Karotenoidler	23
2.8. Biber Salçası Üretimi	26
2.8.1. Biberlerin yıkanması	26

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

2.8.2. Biberlerin ayıklanması	27
2.8.3. Biberlerden pulp elde edilmesi	27
2.8.4. Pulpun salçaya konsantre edilmesi	27
2.8.5. Salçanın kutulara doldurulması	28
2.8.6. Kutuların soğutulması ve ambalajlama	28
2.9. Kırmızı Biber Ekstraktı ve Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları	29
2.10. Literatürde Yer Alan Çalışmalar	30
2.10.1. Biberden karotenoid ekstraksiyonu konusundaki çalışmalar	30
2.10.2. Biberden ultrason destekli ekstraksiyon konusundaki çalışmalar	35
2.10.3. Yağ içinde karotenoid ekstraksiyonu konusundaki çalışmalar	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM	40
3.1. Materyal ve Örnek Hazırlama	40
3.2. Yöntem	41
3.2.1. Nem tayini	41
3.2.2. Kül tayini	41
3.2.3. Ortalama partikül çapının belirlenmesi	42
3.2.4. Su aktivitesi (a_w) tayini	42
3.2.5. Renk tayini	42

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

3.2.6. Protein tayini	43
3.2.7. Katı:çözgen oranının seçilmesi	43
3.2.8. Ekstraksiyon	44
3.2.9. Toplam karotenoid miktarının belirlenmesi	46
3.2.10. Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi	46
3.2.11. Toplam antioksidan aktivitenin belirlenmesi	47
3.2.12. İstatistiksel analiz	48
4. BULGULAR	49
4.1. Nem Tayini	49
4.2. Kül Tayini	49
4.3. Ortalama Partikül Çapının Belirlenmesi	49
4.4. Su Aktivitesi (a_w) Değeri	50
4.5. Renk Analizi Değerleri	50
4.6. Protein Analiz Sonuçları	50
4.7. Toplam Karotenoid Miktarı	51
4.7.1. UE uygulanan örneklerin toplam karotenoid miktarı	51
4.7.2. ÇSB uygulanan örneklerin toplam karotenoid miktarı	53
4.8. Toplam Fenolik Madde Miktarı	59

İÇİNDEKİLER (devam)

Sayfa

4.8.1. UE uygulanan örneklerin toplam fenolik madde miktarı	59
4.8.2. ÇSB uygulanan örneklerin toplam fenolik madde miktarı	62
4.9. Toplam Antioksidan Aktivite Sonuçları	67
4.9.1. UE uygulanan örneklerin toplam antioksidan aktivite sonuçları	67
4.9.2. ÇSB uygulanan örneklerin toplam antioksidan aktivite sonuçları	70
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	75
6. ÖNERİLER	77
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	79
ÖZGEÇMİŞ	90
EKLER	
EK 1 Ultrasonik Banyo (US) ve Çalkalamalı Su Banyosu (ÇSB) Toplam Karotenoid Konsantrasyonu Kıyaslama Grafikleri	
EK 2 Ultrasonik Banyo (US) ve Çalkalamalı Su Banyosu (ÇSB) Toplam Fenolik Madde Miktarı Kıyaslama Grafikleri	
EK 3 Ultrasonik Banyo (US) ve Çalkalamalı Su Banyosu (ÇSB) Toplam Antioksidan Aktivite Kıyaslama Grafikleri	
EK 4 Çalışmada Kullanılan Rafine Zeytinyağının Özellikleri	

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ses dalgalarının frekans aralığı	4
2.2. Ultrason etkisi ile sıvı içinde kabarcıkların oluşumu, gelişim ve patlama süreci	6
2.3. Kabarcık oluşumu, gelişimi ve patlaması	6
2.4. Ultrasonik su banyosu ve ultrasonik prob	9
2.5. Ultrasonik enerji tarafından oluşturulan kavitasyon kabarcıklarının hücre duvarını parçalaması	10
2.6. Kavitasyon nedeniyle hücre duvarının parçalanması ve dokulara çözgen girişi	11
2.7. Yeşil biber	14
2.8. Biber meyvesinin anatomisi	15
2.9. Renklerine göre <i>Capsicum</i> biber çeşitleri	16
2.10. Kapyra biber	19
2.11. Kapsantin, kapsorubin ve β -karotenin kimyasal yapıları	24
2.12. Biber salçası üretimi akış şeması	28
2.13. Kırmızı biber ekstraktı	29
3.1. Biber posası ve toz numune	40
3.2. Farklı katı:çözgen oranlarında toplam karotenoid absorbens grafiği	43

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.3. Ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemi	44
3.4. Ekstraksiyon için uygulanan işlem basamakları	45
3.5. β - karoten standart eğrisi	46
3.6. Gallik asit standart eğrisi	47
3.7. Troloks standart eğrisi	48
4.1. Partikül boyut dağılımı	49
4.2. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonu	51
4.3. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	53
4.4. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonu	54
4.5. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	56
4.6. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarı	60
4.7. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarının zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	61

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.8. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarı	62
4.9. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarının zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	64
4.10. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi	68
4.11. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	70
4.12. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi	70
4.13. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi	72

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Ultrasonun gıdalarda çeşitli alanlarda kullanımı	8
2.2. Klasik yöntemle ekstraksiyona göre ultrason destekli ekstraksiyonun üstünlükleri	11
2.3. Ultrasonik ekstraksiyon işleminin farklı uygulamaları	12
2.4. Ülkemizde yetiştirilen başlıca biber çeşitleri	17
2.5. 2012-2014 yılları arası biber üretim miktarı	18
2.6. 100 g taze biberin besin değeri	19
2.7. Bölgelere göre kopya biber üretim miktarı	20
2.8. Gıdalarda bulunan başlıca karotenoidler	22
2.9. <i>Capsicum annuum</i> Macar biberinin sahip olduğu karotenoidler	25
4.1. Posa ve toz numune için renk analiz sonuçları	50
4.2. Posa ve toz numune için nem, kül, su aktivitesi (a_w), renk ve protein analiz sonuçları	50
4.3. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid miktarında zamanla meydana gelen değişim	52
4.4. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid miktarında zamanla meydana gelen değişim	55

ÇİZELGELER DİZİNİ (devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.5. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarında zamanla meydana gelen değişim	61
4.6. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarında zamanla meydana gelen değişim	63
4.7. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zamanla değişimi	69
4.8. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zamanla değişimi	71

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
Hz	Hertz
W	Watt
cm	santimetre
m	metre
g	gram
mg	miligram
µg	mikrogram
km	kuru madde
kg	kilogram
K	Kelvin
atm	atmosfer basıncı
nm	nanometre
mPa	mega paskal
L	litre
ml	mililitre
mm	milimetre
h	saat
D _p	Ortalama partikül çapı

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam)

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
D_{pi}	Partikül fraksiyonu
x_i	Kütle fraksiyonu
a_w	Su aktivitesi
w/v	Katı/çözgen oranı
mM	milimol
<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
UE	Ultrasonik ekstraksiyon
US	Ultrasonik banyo
ÇSB	Çalkalamalı su banyosu
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
SÇKM	Suda çözünür kuru madde
GAE	Gallik asit eşdeğeri
HHP	Yüksek hidrostatik basınç
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi
ABTS	2,2'-Azino-bis 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid

1. GİRİŞ

Gıda sektörü, kullanılan hammadde kaynakları açısından, geniş çalışma alanına ve yüksek üretim kapasitesine sahiptir (Yıkar vd., 2014). Üretim sonucunda yüksek miktarlarda ve çeşitli türlerde oluşan atıklar çevre sorunlarına yol açabilmekte ve bu da atıkların değerlendirilmesini zorunlu hale getirmektedir. Gıda atıklarının değerlendirilmesi ekonomik açıdan katma değer sağlamanın yanı sıra gıdaların zenginleştirilmesi ve içerdikleri değerli bileşenlerin insan metabolizmasına dahil edilmesi nedeniyle sağlık ve beslenme bakımından da ilave bir fayda sağlamaktadır (Yağcı vd., 2006).

Meyve ve sebze atıkları beslenme açısından önemli olan diyet lifi, antioksidanlar, pektin, karotenoidler, yağ asitleri ve vitaminler gibi birçok faydalı bileşenleri içerir. Örneğin domates salçası üretiminde ham maddenin % 3-7'si atık olarak kaybedilmektedir ve oluşan bu atığın likopen açısından oldukça zengin olduğu belirtilmektedir (Otto et al., 2001). Zeytin yağı üretimi sırasında yan ürün olarak ortaya çıkan kara su ile kabuk ve çekirdekleri içeren zeytin posası elde edilmektedir (Vitulo et al., 1999) ve pirinanın içerdiği tirozol ve hidroksitirozollerin sağlık açısından yararlı oldukları belirlenmiştir (Visioli et al., 2000). Makris et al. (2007), beyaz üzümün sap ve kabuklarının önemli miktarlarda antioksidan polifenoller içerdiğini göstermiştir. Ayrıca biber salçası üretimi sonucunda açığa çıkan biber posası meyvenin çekirdek ve bir miktar et kısmını içeren kabuk kısmından oluşmaktadır. Oluşan bu posa karotenoidlerce oldukça zengin olmasının yanı sıra içerdiği biyoaktif bileşenler nedeniyle de beslenme açısından oldukça önemlidir.

Biber salçası üretiminde kullanılan kapy biber (*Capsicum annuum L. var. Conoides (Mill.) Irish*) patlıcangiller (*Solanaceae*) familyasının *Capsicum* cinsine bağlı, ılıman iklimlerde tek yıllık olarak yetişen bir kültür bitkisidir. Türkiye'nin bütün bölgelerinde yetiştirildiği belirtilmektedir (Demiray vd., 2012). Taze olarak tüketilmesinin yanı sıra, sanayi hammaddesi olarak başta konserve, salça, turşu, acı sos, işlenmiş et ürünleri (pastırma, sucuk, sosis, salam vb.) için tarımı yoğun bir şekilde yapılmaktadır (Duman ve ark., 2002). Olgun kırmızı biberlerdeki temel renk bileşenleri kapsantin ve kapsorubindir. Bu meyvelerin aynı zamanda zeaksantin, β -kriptoksantin, antraksantin gibi ksantofiller ve β -karoten gibi karotenoidlerce de zengin olduğu belirtilmektedir (Minquez-Mosquera and Hornero- Mendez, 1994).

Kırmızı biberde bulunan bu karotenoidler sahip oldukları antioksidan özellikleri sayesinde, bazı kanserler türleri, kardiyovasküler hastalıklar, arteriyosklerozisi önleme ve yaşlanmayı geciktirici etki göstermektedir (Kuşçu, 2002).

Sözü edilen değerli bileşikler çeşitli ekstraksiyon teknikleriyle ekstrakt edilmek suretiyle gıda sistemlerine eklenebilmektedirler. Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinde uzun sürelerle ve yüksek miktarlarda çözücüye ihtiyaç duyulmaktadır. Ekstraksiyon süresini kısaltan, çözücü tüketimini azaltan, çevre dostu yeni ekstraksiyon tekniklerine olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Bu nedenle bitkisel ürünlerin ekstraksiyonunda kullanılan; ultrason destekli, mikrodalga destekli, süperkritik ve hızlandırılmış çözücü ekstraksiyon sistemlerinin hızlı ve etkili olduğu bildirilmektedir. Bu tekniklerin yüksek basınç ve yüksek sıcaklıklarda çalışmaya olanak sağlaması, ekstraksiyon süresinin büyük oranda azaltılmasına yardımcı olmaktadır (Wang et al., 2006).

Ultrason destekli ekstraksiyon uygulanan sistemde kavitasyon kabarcıkları oluşturmakta, bu kabarcıklar sıvı içinde karıştırmaya yol açarak sıvıdaki taşınımı artırmakta ve kütle transferinde dış direnci düşürmektedir. Ultrason etkisiyle hücre duvarları hasar görerek doku içindeki ekstrakte edilebilir bileşenlerin ortaya çıkması kolaylaşmakta ve çözücü fazına bu maddelerin kütle transferi ile aktarımı artmaktadır (Vinatoru, 2001).

Ultrasonun potansiyel uygulamaları çok sayıda ve çeşitli olsa da, bugün sanayi tarafından kullanımı pek yaygın değildir. Ancak son yıllarda az da olsa bazı işletmelerde ultrason tekniği kullanılmaya başlanmış ve büyük gelişmeler kaydedilmiştir.

Kozmetik, ilaç veya gıda endüstrisinde kullanılan geleneksel ekstraksiyon tekniklerinin sahip olduğu bazı kısıtlamalar nedeniyle araştırmacılar ekonomi, toplum ve çevre sağlığı açısından yeni teknolojik arayışlar içerisine girmişlerdir (Li et al., 2013). Bu nedenle özellikle son yıllarda yağ içinde ekstraksiyon gibi zararlı çözgen kullanımı gerektirmeyen, çevre dostu ekstraksiyon uygulamaları yaygınlaşmakta ve ilgi çekici bir araştırma konusu haline gelmektedir. Yağ içinde ekstraksiyon tekniği insan sağlığı açısından risk oluşturabilecek faktörleri ortadan kaldırmasının yanı sıra çevre ve ekonomik açıdan da ilave faydalar sağlamaktadır. Özellikle ekstraksiyon sonrası, ekstrakttan çözgen uzaklaştırma basamağını ortadan kaldırması bakımından zaman ve enerji tasarrufu sağlaması ve elde edilen

ekstraktın gıda sistemlerinde doğrudan kullanılabilir olması sağladığı avantajlar arasındadır.

Bu çalışmada biber salçası üretimi sırasında açığa çıkan kırmızı biber posasından ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu kullanılarak yağ içinde karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş olup, uygulanan tekniklerin ekstraktlara toplam karotenoid madde, toplam fenolik madde ve toplam antioksidan madde geçişindeki etkinliğinin istatistiksel olarak karşılaştırılması amaçlanmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

2.1. Ultrason ve Etki Mekanizması

Gıda endüstrisi, tüketici talebinde zaman içinde meydana gelen değişimler, güvenli ve yüksek kaliteli gıda ürünlerine duyulan ihtiyaç nedeniyle sürekli bir gelişim içerisinde (Cárcel et. al., 2012). Özellikle günümüz tüketicilerinin daha az işlem görmüş, duysal ve besin kalitesi yüksek gıdaları talep etmesi, üreticilerin ise işlem süresinde kısaltmaya, gerekli enerji ihtiyacını azaltmaya ya da işlem koşullarında bir iyileşmeye yol açan teknik arayışı içinde olmaları yeni teknolojilerin geliştirilmesi ihtiyacını doğurmuştur.

Bazı gıdaların ısısal, fiziksel, kimyasal ve mikrobiyolojik değişimlere karşı hassas olması, gıdaların işlenmesi sırasında bazı bileşenlerde meydana gelen kayıplar, düşük üretim etkinliği, zaman ve enerji kayıplarına yol açan üretim prosedürleri (uzun süreli ısıtma ve karıştırma işlemi, fazla miktarda su kullanımı v.b.) geleneksel gıda işleme yöntemlerine alternatif teknolojilerin ortaya çıkışını kolaylaştırmıştır (Chemat et. al., 2011). Bu teknolojilerin temel amaçları, işlem süresini kısaltmak, enerji tasarrufu sağlamak ve gıdanın raf ömrü ve kalitesini geliştirmektir. İşte bu teknolojilerden biri de ‘ultrason’ dur.

Ultrason, insan kulağının işitemeyeceği kadar yüksek frekanslı ses dalgalarına verilen addır.



Şekil 2.1: Ses dalgalarının frekans aralığı

İnsan kulağı 20 Hz ile 20000 Hz frekans aralığı içerisinde kalan sesleri duyabilir. Bu aralığa Şekil 2.1’de görüldüğü gibi işitilebilir bölge, bu sınırın üzerindeki seslere ultrason, altındakilere ise infrases adı verilmektedir (İçier ve Baysal, 2012).

Ultrason bir yandan, gıda ürünü veya işlemleri kontrol etmek amaçlı bir yöntem olarak kullanılabilirken, diğer bir yandan gıda ürününün kinetiğini, verimini ve ürün kalitesini geliştirmek amacıyla da kullanılabilmektedir (Cárcel et. al., 2012).

Ultrason 20 kHz veya daha yüksek frekanstaki ses dalgalarını ifade etmektedir ve ultrason ekipmanlarında genellikle 20 kHz ile 10 MHz frekans aralığındaki ses dalgaları kullanılmaktadır (Cárcel et. al., 2012). Ultrason tekniği iki farklı şekilde kullanılmaktadır:

- **Yüksek şiddetli ultrason:** Yüksek güç düzeyi ($>1 \text{ W/cm}^2$) ve düşük frekansta (20-100 kHz) uygulanmaktadır. Temel amacı uygulanan işlemde ya da üründe değişimler meydana getirmektir. Gıdalarda mikrobiyal inaktivasyonu sağlayan kavitasyona neden olmaktadır (Piyasena et. al., 2003).

Ayrıca yüksek şiddetli ultrason;

- ☆ Enzim inaktivasyonu,
- ☆ Emülsifikasyon,
- ☆ Arayüz ısı ve kütle transferi
- ☆ Kristalizasyon
- ☆ Sıvı gıdalarda degassing amacıyla gıda endüstrisinde kullanım alanı bulmaktadır (İcier ve Baysal, 2012).

- **Düşük şiddetli ultrason:** Düşük güç düzeyi ($<1 \text{ W/cm}^2$) ve yüksek frekansta uygulanmaktadır (Patist and Bates, 2008). Ultrasonik ses dalgaları bir ortamdan geçerken hız ve frekans spektrumu gibi özelliklerinde bir takım değişimlere maruz kalırlar. Bu nedenle düşük şiddetli ultrason dalgaları, dalganın geçtiği ortamın özelliklerini belirlemek amacıyla kullanılmaktadırlar (Cárcel et. al., 2012). Gıdanın kompozisyonu, faz değişikliği, partikül değişikliği ve partikül büyüklüğü dağılımını ölçmede faydalanılır.

Düşük şiddetli ultrason uygulamaları ayrıca;

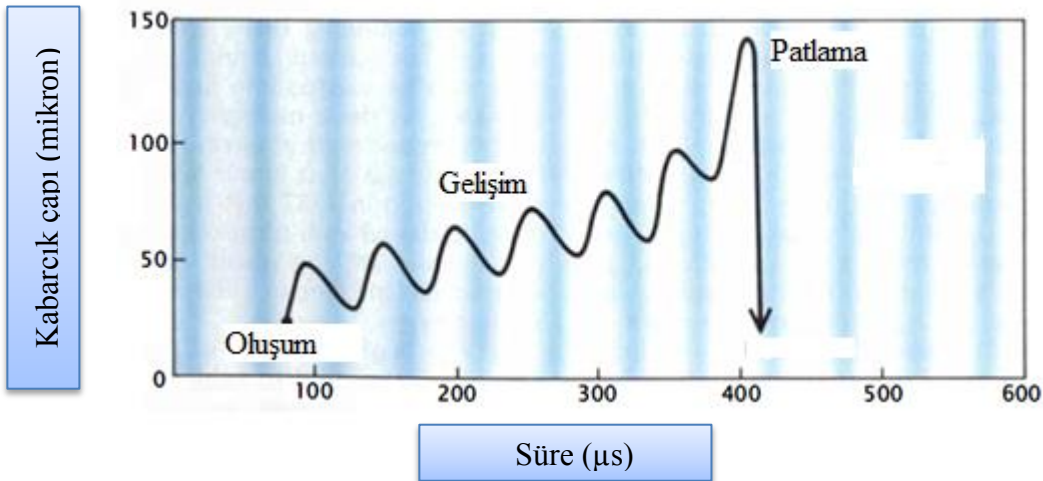
- ☆ Gıdaların yüzey temizliğini sağlamak,
- ☆ Ultrason destekli ekstraksiyon, kristalizasyon, emülsifikasyon, filtrasyon, kurutma ve dondurma proseslerinde kullanılmaktadır.

Ses dalgaları bir sıvının içerisinde geçerken ardışık olarak sıkışma ve gevşeme olayları gerçekleşir. Bu sırada sıvıda meydana gelen içi gazla dolu kabarcıkların oluşum, gelişim ve patlama sürecine *kavitasyon* adı verilir (Feng and Yang, 2011) (Şekil 2.2).



Şekil 2.2: Ultrason etkisi ile sıvı içinde kabarcıkların oluşum, gelişim ve patlama süreci

Bu kabarcıklar, boyutları kararlı bir şekilde artış ve azalış gösteren, ortamın karıştırılmasını sağlayan küçük kabarcıklar şeklinde oluşuyorsa buna '*kararlı kavitasyon*' denir. Bununla beraber, kabarcıklar geliştikten sonra, yüksek sıcaklık (5000 K) ve basınç (1000 atm) yol açarak kavitasyon bölgesinde yüksek enerji, çarpışma, sıvı sirkülasyonu ve türbülans gibi fiziksel etkiler meydana getirerek patlayabilirler (Şekil 2.3). Oluşan bu olaya '*geçici kavitasyon*' adı verilir (Leighton, 1998). Kavitasyonun şiddeti ve etkileri, *viskozite* gibi ortam özellikleri ve *ultrason şiddeti*, *frekans*, *basınç* gibi proses değişkenlerine bağlıdır (Cárcel et. al., 2012).



Şekil 2.3: Kabarcık oluşumu, gelişimi ve patlaması (Suslick, 1989)

Ortam gaz olduğunda ultrason, ortamda kütle transferini etkileyen basınç değişimleri ve karıştırma ile etkili olmaktadır. Gaz ortamda ultrasonun temel zorluğu yüksek frekanslarda akustik dalgaların etkin bir şekilde iletiminin

gerçekleştirilememesidir (Cárcel et. al., 2012). Ultrases dalgası hava içinden geçerken, basınçta değişim olmakta, moleküllerin sıkıştığı noktalarda basınç normal değerinin üstüne çıkmakta ve moleküllerin birbirinden uzaklaştığı noktalarda ise basınç normal değerinin altına inmektedir (İçier ve Baysal, 2012).

Sıvı ortamlarda ise uygulanan akustik alan ortamda bulunan moleküllerin orijinal pozisyonlarında titremesine neden olur ve ortamın basıncı, uygulanan akustik basınçla birlikte artar (İçier ve Baysal, 2012).

Ultrason işlemini etkileyen en önemli parametreler:

✂ **Frekans:** Frekans, kavitasyonun oluşumunda oldukça etkili bir parametredir ve maksimum kabarcık boyutlarını belirler. Yüksek şiddete sahip ultrason ekipmanları 20 kHz gibi düşük frekanslarda etkilidirler. Düşük frekanslarda (örneğin 20 kHz), kabarcıklar daha büyük boyutlarda oluşur ve bunlar sönmüldüğü an daha yüksek enerji meydana getirirler. Yüksek frekanslarda ise kabarcık meydana gelmesi zorlaşır ve örneğin 2.5 MHz üzerinde kavitasyon oluşmaz (Santos et al., 2009).

✂ **Sıcaklık:** Ultrason işleminin uygulanması sırasında sıcaklığın artması ultrason şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır. Bunun sebebi gaz kabarcıklarının patlama süresinin uzamasından dolayı buhar basıncının artmasına bağlanmaktadır. Ayrıca ultrason, sıcaklığın artmasıyla maddenin viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi bazı özelliklerini değiştirir. Kavitasyonun üretilmesini etkileyen bu özellikler bazı işlemlerde ultrason işlemini olumsuz etkileyebilir (Mason 1992; Weiss et al., 2011).

✂ **Dış Basınç:** Dış basıncın artmasıyla birlikte kabarcıkların patlama şiddeti de artar ve daha etkili sonuçlar gözlemlenebilir (Weiss et al. 2011).

✂ **Ultrason şiddeti:** Ultrason şiddetinin artmasıyla üretilen kabarcıkların miktarı da artacaktır. Fakat kavitasyon sayısının artması her zaman olumlu olarak sonuçlanmaz ve bazen tam aksine sisteme aktarılan enerjinin etkisini kırabilir.

✂ **Gıdanın özellikleri:** Gıdanın buhar basıncı, viskozitesi ve yüzey gerilimi gibi özellikleri kavitasyonu etkileyen önemli parametrelerdendir.

Viskozitesi ve yüzey gerilimi yüksek bir sıvıda kavitasyon sağlanabilmesi için daha şiddetli ultrasona ihtiyaç duyulmaktadır.

Diğer tekniklere göre ultrasonun başlıca avantajları:

- ✓ Güvenli olması
- ✓ Toksik olmaması
- ✓ Çevre dostu olması (Kentish and Ashokkumar, 2011)
- ✓ Daha az kimyasal ve fiziksel hasara sebep olarak kaliteyi artırmasıdır (Chemat et. al., 2011).

Gıda endüstrisinde ultrason işlemi mikrobiyal inaktivasyon, enzim inaktivasyonu, ekstraksiyon, kurutma, kesme, emülsifikasyon, homojenizasyon, filtrasyon, köpük kırma, temizleme ve yüzey dekontaminasyonu gibi alanlarda kullanılmaktadır. Çizelge 2.1.'de ultrasonun gıdalarda çeşitli alanlarda kullanımı ve geleneksel yöntemlere kıyasla avantajlarından bahsedilmiştir.

Çizelge 2.1. Ultrasonun gıdalarda çeşitli alanlarda kullanımı (Chemat et. al., 2011)

Uygulama	Prensip	Avantaj	Ürün
Pişirme	Üniform ısı transferi	Kısa süre Organeloptik kalitede artış	Et- Sebze
Kurutma	Üniform ısı transferi	Kısa süre Organeloptik kalitede artış Artan ısı transferi	Meyve-Sebze
Filtrasyon	Titreşim	Kısa süre Verimde artış	Meyve suyu
Köpük giderme	Kavitasyon	Kısa süre Hijyende artış	Gazlı içecekler- Fermente ürünler (bira)
Emülsifikasyon	Kavitasyon	Kısa süre Emülsiyon stabilitesi	Ketçap- Mayonez
Oksidasyon	Kavitasyon	Kısa süre	Alkollü içecekler (Şarap)
Kesme	Kavitasyon	Kısa süre Ürün kaybında azalma	Kek- Peynir

Ultrason, Şekil 2.4'te görülen ultrasonik su banyosu ve ultrasonik prob ile uygulanabilmektedir.



Şekil 2.4: Ultrasonik su banyosu (solda) ve ultrasonik prob (sağda)

Literatür incelendiğinde, birçok çalışmada ultrasonik banyonun kullanıldığı görülmektedir. Bunun sebebi, ses dalgalarının sıvı ortama daha homojen yayılabilmesi ve sistemin özel bir adaptasyon gerektirmemesi şeklinde açıklanabilir. Ancak, sadece sabit frekansta çalışabilmesi, prob uygulamalarına göre daha az akustik şiddet uygulanabilmesi, zayıf sıcaklık kontrolü bu uygulamaların dezavantajlı yönleridir (Mason and Lorimer, 2002).

Prob uygulamalarında ise kayıp yaşanmadan yüksek enerjinin ortama aktarılabilmesi, ultrason gücünden daha etkin faydalanmanın mümkün olması bu sistemi avantajlı kılmaktadır. Ancak, sabit frekans ve sıcaklığın kontrolünün çok zor oluşu, radikallerin oluşma ihtimali ve metalik yüzeylerde erozyon oluşumuna bağlı olarak metal kontaminasyonu sebebi ile kullanım dezavantajlı olabilmektedir (Mason and Lorimer, 2002).

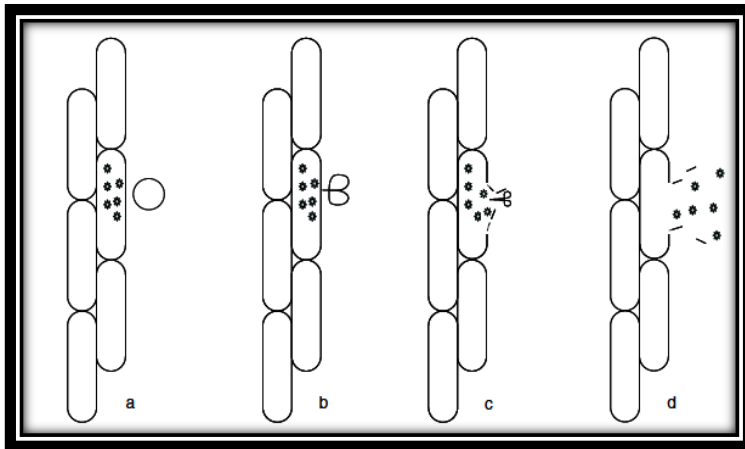
Banyo ve prob arasındaki seçim yapılacak olan işlemin gerekliliklerine bağlıdır. Eğer amaç toplam katı-sıvı ekstraksiyonu ise, prob kullanımı daha iyi olabilir. Çünkü ekstraksiyon için gerekli zaman daha azdır. Bununla birlikte, çok sayıda örnekle çalışılacaksa ultrasonik banyonun kullanılması daha iyi bir seçenektir. Ultrason problemlerinin ultrasonik banyoya karşı kullanımı, enerji dağılımında homojeniteyi sağlar. Fakat ultrasonik uçların daha pahalı, ömrünün daha kısa ve daha düşük sayıda örnek işlenmesine izin verdiği belirtilmektedir (Tadeo et al., 2010).

2.2. Ultrason Destekli Ekstraksiyon

Fazla enerji tüketimine ve zararlı kimyasal kullanımına yol açan mevcut ekstraksiyon teknolojilerindeki yetersizlikler, gıda ve kimya endüstrisini süperkritik akışkan ekstraksiyonu, ultrasonik ekstraksiyon, flaş destilasyon, mikrodalga destekli ekstraksiyon gibi yeni ayırma teknikleri bulmaya zorlamıştır (Chemat et. al., 2011). Bitkisel dokulardan aktif bileşenlerin yüksek verim ve saflıkta ekstraksiyonunda seçilmesi gereken metot, işlenecek materyalin bileşenleri, ısıl kararlılığı ve ekstrakte edilmek istenen bileşene bağlı olmaktadır (Shirsath et al., 2012).

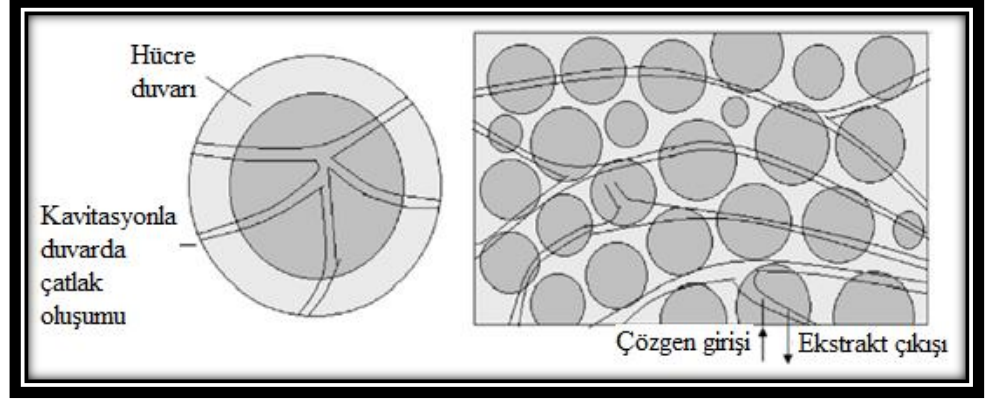
Ultrason, özellikle son yirmi yılda gıda mühendisliğinde etkin bir ekstraksiyon aracı olarak kullanılmaya başlanmıştır. Ultrason destekli ekstraksiyon, farklı bitki ekstraktları, polifenoller, antosiyaninler, aroma bileşenleri, polisakkaritler ya da proteinler gibi değerli bileşiklerin ekstraksiyonu için uygulanmaktadır (Vilkhu et al., 2008).

Şekil 2.5'te görüldüğü gibi, elastik bir ortam içinde ultrasonik enerji tarafından oluşturulan kavitasyon kabarcıkları hücre duvarları üzerine mekanik olarak gerilim uygulanmasını sağlar. Ultrason uygulaması sıvı içinde karıştırma sağlayarak sıvıdaki taşınımı artırır ve böylece kütle transferine dış direnci düşürür (Mulet et al., 1999). Uygulanan bu enerjinin etkisi ile doku parçalanır ve hücre içinden madde transferi kolaylaşır (Veillet, 2010). Bu amaçla uygulanan ultrasonik enerji hücre duvarlarının kolayca yıkılmasını sağlar ve daha hızlı cereyan eden madde transferi sayesinde ekstraksiyon işlemi daha kısa sürede ve daha verimli olarak gerçekleşir.



Şekil 2.5: Ultrasonik enerji tarafından oluşturulan kavitasyon kabarcıklarının hücre duvarını parçalaması (Chemat et. al., 2011)

Ultrasonik enerji etkisiyle mekanik olarak oluşan parçacık boyutundaki küçülme çözücü ile materyal arasındaki temas yüzeyini artırması sebebiyle ekstraksiyon veriminde artışa olumlu katkılar yaparken diğer taraftan çözücünün hücre içine difüzyonunu da arttırmakta ve verim artışını sağlamaktadır (Shitsath et al., 2012) (Şekil 2.6).



Şekil 2.6: Kaviteasyon nedeniyle hücre duvarının parçalanması ve dokulara çözügen girişi (Shirsath et al., 2012)

Klasik yöntemle ekstraksiyona göre ultrason destekli ekstraksiyonun üstünlükleri Çizelge 2.2’de gösterilmiştir:

Çizelge 2.2. Klasik yöntemle ekstraksiyona göre ultrason destekli ekstraksiyonun üstünlükleri

Klasik yöntemlerin	Ultrasonik yöntemin
☞ Zaman alıcı olması,	☞ Düşük sıcaklıkta ve daha kısa sürede daha yüksek verim,
☞ Daha yüksek enerji tüketimi gerektirmesi,	☞ Kütle transferini arttırması,
☞ Yüksek sıcaklıkta ısıya karşı duyarlı bileşenlerde kayıplar meydana getirmesi,	☞ Daha yüksek kalitede ürün eldesine olanak vermesi,
☞ Çevre ve insan sağlığına zararlı çözügen kullanımı gibi dezavantajları vardır.	☞ Bitkisel dokulara çözügen girişini kolaylaştırması gibi üstünlükleri vardır.

Ultrasonik enerjinin ekstraksiyon çalışmalarında yaygın olarak kullanılmasında *çok basit ve kolayca uygulanabilir olması* yanında *etkin, emniyetli ve güvenilir* olması da büyük önem taşımaktadır.

Ultrasonik ekstraksiyon (UE) işleminin farklı uygulamaları Çizelge 2.3’de gösterilmiştir:

Çizelge 2.3. Ultrasonik ekstraksiyon işleminin farklı uygulamaları

Materyal	Ekstrakte edilen madde	Kullanılan ekipman	Sonuç	Referans
Portakal kabuğu	Polifenoller	Ultrasonik banyo	15 dakikada UE tarafından elde edilen toplam fenolik madde içeriğinin, sokslet ekstraksiyonu ile 60 dakikada elde edilene göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir.	Khan et al., 2010
Zeytin yaprağı	Biyofenoller	Ultrasonik prob	25 dakika uygulanan UE işleminin, 24 saat boyunca uygulanan geleneksel yöntemle aynı verimi verdiği belirlenmiştir.	Lujan et al., 2006
<i>Capsicum frutescens</i>	Kapsaisinoid	Ultrasonik banyo	3 saat uygulanan UE işleminin % 87.4 verim gösterdiği, geleneksel yöntemin ise 15 saatte %79.4 verim gösterdiği belirlenmiştir.	Boonkird et al., 2008
Buğday kepeği	Hemiselüloz	Ultrasonik prob	Geleneksel yöntemle 60 dakika olan toplam ekstraksiyon süresinin, UE ile 5 dakikaya kısaltıldığı bildirilmiştir.	Sun and Tomkinson, 2003
<i>Euonymus alatus (Thunb.) Sieb</i>	Kuarsetin ve Rutin	Ultrasonik banyo	Geleneksel yönteme kıyasla ekstraksiyon süresinin 4 kat azaldığı ve verimin artış sağlandığı belirtilmiştir.	Akaha et al., 2003
Turunçgil kabukları	Karotenoidler	Ultrasonik prob	Partikül çapı 0.28 mm'den büyük olan örnekler için, geleneksel yönteme kıyasla ekstraksiyon veriminin 3 kat arttığı belirtilmiştir.	Gao et al., 2009
<i>Pistacia atlantica subsp. Mutica</i> kabuğu	Antioksidan bileşenler	Ultrasonik banyo	10 dakika uygulanan UE işleminin, 24 saat boyunca uygulanan geleneksel yöntemle aynı başarıyı gösterdiği belirlenmiştir.	Rezaie et al., 2015
Greyfurt kabuğu	Pektin	Ultrasonik prob	Geleneksel yönteme kıyasla, UE işleminin verimi %16.34 artırdığı belirlenmiştir.	Wang et al., 2015
Fındık	Yağ asidi	Mikrodalga ve ultrasonik banyo kombinasyonu	UE işleminin geleneksel yönteme kıyasla, daha yüksek ekstraksiyon verimi sağlamanın yanı sıra daha az oksidasyon ve bileşenlerde kayıp meydana getirdiği saptanmıştır.	Liu et al., 2013

2.3. Ultrason Destekli Ekstraksiyonun Gelecekte Kullanım Olanakları

Özellikle ultrason destekli ekstraksiyon sisteminin ucuz, basit ve verimli olması geleneksel ekstraksiyon tekniklerine iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Ayrıca ultrason, düşük sıcaklıklarda da etkin olarak uygulanabildiğinden sıcaklığa duyarlı maddelerin ekstrakte edilmesini mümkün kılar (Tavman vd., 2009). Bunlara ek olarak, ultrasonun ürün verim ve kalitesini artırması, işlem süresini kısaltması ve enerji tasarrufu sağlaması nedeniyle gıda endüstrisi açısından ultrason destekli ekstraksiyon işlemi giderek daha önemli hale gelmektedir.

Ultrasonun potansiyel uygulamaları çok sayıda ve çeşitli olsa da, bugün sanayi tarafından kullanımı pek yaygın değildir. Bunun nedenleri arasında tank sistemlerinde ultrason şiddetinin dağılımı konusundaki bilgi eksikliği bulunmaktadır. Donanımına bağlı olarak, kullanılan jeneratörler, dönüştürücüler, ultrason dalgalarının frekansı ve gücünün yanı sıra ürün özellikleriyle ultrason önemli ölçüde farklılık gösterebilmektedir (Knoerzer et al., 2011).

Gıda sektöründe ultrason, özellikle ekstraksiyon, gıda işleme ve koruma alanında önemli bir rol oynamaktadır. Günümüzde *Giotti* adında bir İtalyan şirketinin gıda ve ilaç katkı maddesi üretimi ve alkollü içecek üretiminde ultrason destekli ekstraksiyon işleminden yararlandığı bildirilmektedir (Chemat et. al., 2011).

Bunu dışında, *Moliserb SRL* adında bir İtalyan şirketinin gıda ve süt ürünleri takviyeleri, antioksidatif maddeler, kozmetik, parfüm (uçucu yağ, esans) ve ilaç üretiminde ultrason destekli ekstraksiyon işleminden yaralandığı belirtilmektedir (Chemat et. al., 2011).

Son zamanlarda yapılan pazar araştırmaları, birçok şirketin mikrodalga ve ultrason gibi yeni işleme teknolojilerinin gelecekteki olası uygulamaları konusunda isteksiz olduğunu göstermektedir. Bunun temel sebebi, bu yeni teknolojilerin gıda uzmanları tarafından yeterince anlaşılmamış olması ve geleneğe bağımlılık olarak açıklanabilmektedir (Chemat et. al., 2011).

Gelecekte ultrasonun sağladığı faydaların göz önünde bulundurularak endüstriyel kullanımının yaygınlaşabileceği düşünülmektedir.

2.4. Biber Yetiştiriciliği

Biber (*Capsicum spp.*), gerek dünyada ve gerekse ülkemizde sevilerek tüketilen, içerdiği vitamin ve mineral maddeleri yönünden zengin ve insan beslenmesine olumlu katkısı olan bir sebze türüdür (Karaağaç ve Balkaya, 2010). Dünyanın çeşitli ülkelerinde açıkta ve örtü altında yetiştiriciliği yapılan, tüketici, üretici ve işleme endüstrisi açısından önemi olan bir kültür bitkisidir (Duman ve ark., 2002). Taze tüketimin yanında, toz biber, salça, k zleme, sos, turşu ve ana yemeklerin içerisinde çok değişik şekillerde değerlendirilmektedir (Keleş, 2012).



şekil 2.7: Yeşil biber

Biberin anavatanının tropikal Amerika olduğu, buradan dünyaya yayıldığı kabul edilmektedir. Çeşitli tür ve formların orijin merkezi Tropik Güney Amerika,  zellikle Brezilya'dır. Biber  nce Kristof Kolomb tarafından Avrupa'ya getirilmiş ve popüler olmuştur. 1493'de İspanya'ya, oradan 1548 yılında İngiltere'ye, daha sonra 1585'te Orta Avrupa ve diğer Avrupa ülkelerine girmiştir. 17.yüzyılda Portekiz'liler tarafından Güneydoğu Asya'ya götürülmüştür (şeniz, 1992). Balkan ülkelerinden sonra Türkler tarafından Orta ve Kuzey Afrika ülkelerine tanıtılmıştır. Günümüzde Antartika hariç bütün kıtalarda yaygın olarak üretilmektedir (Duman ve ark., 2002).

Biberin sistematikteki yeri ise aşağıdaki gibidir:

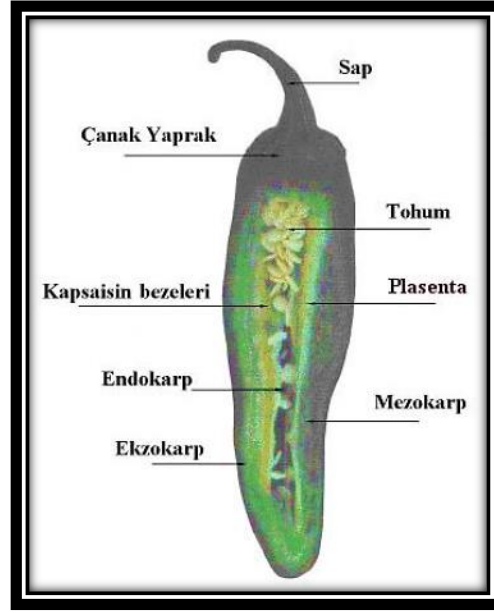
Takım: Malvales-Tubiflorae ya da Personatae

Familya: Solanaceae

Cins: *Capsicum*

T r: *Capsicum annum L.*

Biber meyvesinin ana kısımları Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8: Biber meyvesinin anatomisi (Kadalkal ve ark., 2001)

2.4.1. İklim ve toprak isteği

Biber ılık ve sıcak iklim sebzesidir. Biberin en uygun sıcaklık isteği 20-30 °C’dir. Bitkiler 5°C’ye kadar hayati işlevlerini devam ettirirler. Ancak 8°C’den sonra çiçek tomurcuklarının oluşumu durur. 35°C’nin üstündeki sıcaklıklarda bitki gelişmesi ve büyümesi çok yavaşlar. 45°C’nin üzerindeki sıcaklıklarda büyüme tümüyle durur. Yüksek sıcaklıklarda meyvelerde acılaşma da başlar.

Sıcaklık ile birlikte toprak rutubetini de sever. Bitkilerin iyi bir gelişme göstermesi düzenli sulamaya bağlıdır. Biberler ılık ve sıcaklık yanında nemden de hoşlanır. Kuru bir ortamda iyi gelişemez. Toprak isteği incelendiğinde ise, kökler narin yapıda olduklarından ağır, killi, havasız, su tutan topraklarda yetişmez. Buna karşın kumlu topraklarda, su ve besin maddesi temin edildiğinde sonuç olumludur. Biberler tınlı-kumlu, tınlı-hafif killi, organik maddesi zengin topraklar üzerinde en iyi gelişmeyi ve verimi verir. Toprak pH’nın 6.0-6.5 olmasını ister. Biberde verimliliğe etki eden en önemli faktörler; iklim ve beslenme durumudur. Işık, sıcaklık ve nemin iyi ayarlanması yanında, verilecek su ve gübre miktarı iyi bir denge oluşturmaktadır (Keleş, 2012).

Biber yetiştiriciliğinde kabul edilen kalite bozuklukları arasında şeklin bozulması, rengin açılması ve güneş yanıkları bulunmaktadır. Ayrıca meyve

üzerinde mantari, bakteriyel kökenli çürümeler arzu edilmez. Meyvelerin istenen büyüklüğü almaması başlıca kalite hataları arasındadır.

Biberler farklı meyve tiplerine sahiptir. İnce uzun, konik, dolmalık, kiraz ve domates şeklinde olabilir. Meyve et kalınlıkları ve renkleri bakımından oldukça fazla çeşitlilik gösterirler. Meyve et rengi sarı ve beyazdan, mor, yeşil, koyu yeşile kadar değişebildiği gibi olgunlaşma ile de renk değişimi (sarı, turuncu ve kırmızı) görülebilir. Tatlı, az acı veya çok acı olabilir (Özalp, 2010).

Biberin dünyada yetiştirilen yüzlerce çeşidi olmasına rağmen, ekonomik açıdan en önemli türler *Capsicum frutescens* ve *Capsicum annuum*'dur (Hui, 2010; García'dan, 2010).



Şekil 2.9: Renklerine göre *Capsicum* biber çeşitleri (Go For 2&5, 2015)

Biberde renk, boy şekil vb. özellikler dikkate alınarak çeşitli şekillerde sınıflandırma yapılabilir. Bailey tarafından yapılan sınıflandırma aşağıdaki gibidir (MEGEP, 2008):

☞ ***C.annuum* var. *cerasiforme*:** Kiraz biberlerdir. Meyveleri küçük, 2-3 cm'dir.

☞ ***C.annuum* var. *conoides*:** Meyveleri konik veya uzuncadır. 2-10 cm, silindir şeklindedir.

☞ *C.annuum var. fasciculatum*: Kırmızı salkım biberleridir, 5-8 cm uzunluğundadır.

☞ *C.annuum var. longum*: Uzun sivri biberler grubudur. 5-30 cm uzunluğundadır.

☞ *C.annuum var. grossum*: Dolmalık biber grubudur. İri 3-4 bölmeli, 3-10 cm boyutundadır.

Ülkemizde yetiştirilen başlıca biber çeşitleri Çizelge 2.4’ te gösterilmiştir (MEGEP, 2008):

Çizelge 2.4. Ülkemizde yetiştirilen başlıca biber çeşitleri

Biber Türü	Özellik
☞ Sivri biber	Uzun, narin/sert yapıda, orta koyulukta/koyu yeşil renkli, tatlı ve acı türlere sahip biber çeşididir.
☞ Charleston biber	Sarı/yeşil renkli, acı ve tatlı türlere sahip, iri, kalın duvarlı ve etli biber çeşididir.
☞ Kalya biber	Uzun, kırmızı renkli, kırmızı toz biber, pastırma, biber salçası ve turşu yapımında kullanılan biber çeşididir.
☞ Dolmalık biber	Sarı/yeşil renkli, yuvarlak, iri ve duvar kalınlıkları oldukça değişkenlik gösteren biber çeşididir.
☞ Konik biber	Yeşil/sarı renkli, kalın duvarlı, tatlı ve acı türlere sahip, kırmızı toz biber ve biber salçası üretiminde kullanılan biber çeşididir.
☞ Domates biberleri	Şekli domatese benzeyen, kırmızı renkli, etli, tatlı, turşu yapımında kullanılan biber çeşididir.

Bunların yanında ülkemizde daha az üretim potansiyeli olan Macar biberi, Yunan çarlisi, blok biberler (iri dolmalık California Wonder), Şili biberi ve Jalapeno gibi biber tipleri de yetiştirilmektedir (Özalp, 2010).

Dünya biber üretimi 2008 yılında 28 milyon ton olup, Çin 14 milyon ton ile ilk sırada, 20 milyon ton ile Meksika ikinci sırada ve ülkemiz 1.8 milyon ton üretimle üçüncü sırada yer almaktadır. Türkiye’yi Endonezya ve İspanya izlemektedir (Özalp, 2010). Türkiye toplam sebze üretimi 2014 yılı itibarıyla 28.6

milyon tona ulaşmış olup, biber üretimi de 2.2 milyon ton olarak gerçekleşmiştir (TÜİK, 2014).

Ülkemizde yetiştirilen biber çeşitlerine ait 2012-2014 yılları arası biber üretim miktarı (ton) Çizelge 2.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 2.5. 2012-2014 yılları arası biber üretim miktarı (ton) (TÜİK, 2014)

	2012	2013	2014
Çarliston Biber	-	-	104.364
Dolmalık Biber	383.213	398.470	391.009
Kapya Biber	748.422	814.372	829.809
Sivri Biber	-	946.506	907.126

Biber sadece taze ve işlenerek değil birçok gıda sanayi kolunda değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Genel olarak biber değerlendirme yöntemleri incelendiğinde üretimin büyük bölümünün taze olarak tüketildiği söylenebilir. Biber ayrıca konserve yapımında, tatlı ve acı biberler salça üretiminde, bazı biber çeşitleri sade veya karışık turşu olarak, kırmızı ve yeşil biberler acı sos ve ketçap yapımında, taze veya kurutulularak çorba sanayinde, çocuk mamalarında, bazı peynirlere çeşni katmak için, dondurularak, kurutulularak toz ve pul biber üretiminde kullanılmaktadır (Bozokalfa ve Eşiyok, 2006).

Biberin beslenme ve insan sağlığı yönünden önemini şu şekilde sıralayabiliriz (MEGEP, 2008, Özalp, 2010):

- ✪ A ve C vitaminleri açısından zengindir.
- ✪ Acı çeşitlerde acı ve yakıcı tadı veren alkaloidleri barındırır ve bu bileşenler kanser hastalıklarına karşı önemli bir antioksidandır.
- ✪ Mide salgısını artırarak iştah açar.
- ✪ Sinir, mide ve salgı bezlerine faydalıdır ve sindirimi kolaylaştırır.
- ✪ Kan dolaşımı ve basıncını düzenler.
- ✪ Kas ağrıları ve romatizmaya iyi gelir.

Çizelge 2.6'da 100 gr taze biberin besin değeri gösterilmiştir (MEGEP, 2008):

Çizelge 2.6. 100 gr taze biberin besin değeri (MEGEP, 2008)

Bileşen	Miktar
Protein	1.5 g
Yağ	0.1 g
Karbonhidrat	5.4 g
Demir	0.88 mg
Fosfor	15 mg
Kalsiyum	4 mg
A Vitamini	338 IU
B₁ Vitamini	0.053 mg
B₂ Vitamini	0.035 mg
B₆ Vitamini	0.303 mg
C Vitamini	111.4 mg

2.5. Kapy biber

Kapy biber (*Capsicum annuum L. var. Conoides (Mill.) Irish*); uzun konik şekilli ve kırmızı rengini aldığında tüketilen bir biber tipi olup, 'salçalık' ya da 'yağlık' biber olarak da adlandırılmaktadır (Şekil 2.10). Taze olarak tüketilebildiği gibi, dondurulmuş, kurutulmuş veya közlenmiş olarak, ya da salça, sos, baharat ve konserve olarak da tüketilebilmektedir (Karaağaç ve Balkaya, 2010).



Şekil 2.10: Kapy biber

Günümüzde kapy biber üretim oranı, diğer biber tiplerine göre daha az oranda olmasına rağmen endüstriyel potansiyeli nedeniyle üretim payını her geçen gün artırmaktadır (Karaağaç ve Balkaya,2010). Kapy biber eskiden sadece belirli

dönemlerde pazar değeri olan bir ürün olarak tanınırken, günümüzde işleme sektörünün gelişmesi ile közlenmiş biber, yağlanmış biber, sarımsaklı soslu biber, biber ezmesi, biber salamurası şeklinde soğuk meze olarak tüketici tercihlerine sunulmaktadır. Bu sebeple kapyra biber üretiminde son yıllarda önemli artışlar yaşanmaktadır (Hekimoğlu ve Altındeğer, 2010).

Ülkemizde Batı Marmara Bölgesi Çizelge 2.7’de görüldüğü gibi kapyra biber üretiminde 202.361 tonluk üretim payı ile bölgeler arasında ilk sırada yer almaktadır. Üretimde önemli paya sahip diğer bölgeler arasında Ege, Güneydoğu Anadolu ve Akdeniz Bölgesi bulunmaktadır (TÜİK, 2014).

Çizelge 2.7. Bölgelere göre kapyra biber üretim miktarı (ton) (TÜİK, 2014)

Bölge	Miktar (ton)
Batı Marmara	202.361
Ege	194.886
Güneydoğu Anadolu	179.987
Akdeniz	99.132
Batı Akdeniz	89.442
Ortadoğu Anadolu	3.093
Batı Anadolu	1.374

Bu bölgelerde biber taze olarak tüketilmekle birlikte; sanayi hammaddesi olarak başta konserve, salça, turşu, acı sos, işlenmiş et ürünleri (pastırma, sucuk, sosis, salam vb.) için tarımı yoğun bir şekilde yapılmaktadır (Duman ve ark., 2002). Ayrıca hazır gıdalarda, dondurulmuş ürünlerde, sos yapımında, konserve yapımında, toz ve pul biber gibi baharat yapımında, çiğ köfte ve lahmacun hammaddesi olarak da kullanılmaktadır (Hekimoğlu ve Altındeğer, 2010).

Kırmızı biber üretiminde meyve büyüklüklerinin fazla olması, gerek verimliliğe olan pozitif etkisi, gerekse tüketici tarafından büyük talep görmesi yönünden istenen bir özelliktir. Diğer yandan, işleme sanayiinde közlenmiş, turşuluk gibi değişik amaçlı olarak kavanoza bütün halde konulan biberlerin ise yassı, iki loblu ve orta uzunlukta (12.0-15.0 cm) olması tercih edilmektedir. Kapyra biberde önemli kalite kriterlerinden birisi de meyve eti kalınlığıdır. Meyvelerin kalın etli olması özellikle sebze işleme sanayiinde tercih edilen bir özelliktir. Bununla beraber, en önemli kalite özelliklerinden bir diğeri de olgun dönemdeki meyve rengidir. Meyve renginin koyu renk olması hem taze tüketimde ve hem de sanayide değerlendirme amacıyla kullanımda istenen bir özelliktir

(Karaağaç, 2006). Kapyra tipi kırmızı biberlerin sanayide salçalık olarak değerlendirilmeleri nedeniyle suda çözünür kuru madde (SÇKM) oranının yüksek olması işleme sanayisinde tercih edilen bir diğer özelliktir (Karaağaç ve Balkaya, 2010).

2.6. Karotenoidler ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri

Karotenoidler çeşitli gıdaların renginden sorumlu yağda çözünen pigmentlerdir. Karotenoidler, bitkisel ve hayvansal ürünlere sarıdan kırmızıya kadar renk veren bileşiklerdir. İki gruba ayrılırlar (Carrilho et al., 2014):

- Ksantofiller (Oksijen içerirler. Örneğin; lutein ve zeaksantin)
- Karotenler (Oksijen içermezler. Örneğin; α -karoten ve likopen)

Karotenoid isminin *Daucus carota* havuç kökünde baskın pigment olmasından ileri geldiği düşünülmektedir ve karotenoidler renk pigmentleri içinde en yaygın bulunan, oldukça önemli bir pigmenttir. Açık sarıdan koyu kırmızıya varan farklı tonlarda renk oluşumundan sorumlu olan karotenoidler, proteinlerle kompleks oluşturdıklarında yeşil ve mavi renk verirler (Tee, 1992; Britton, 1995; Francis, 1985).

Karotenoidler suda çözünmezler, bitkisel yağlarda az çözünürler, alifatik ve aromatik hidrokarbonlarda orta derecede çözünürler ve kloroform gibi klorlanmış hidrokarbonlarda oldukça iyi çözünürler (Tee, 1992).

Karotenoidler görünür bölgede 400-500 nm dalga boyunda maksimum soğurma verirler ve bu nedenle de gıdalarda sarı, turuncu ve kırmızı renklerden sorumludurlar (Britton, 1995).

Çizelge 2.8' de gıdalarda bulunan başlıca karotenoidler ve sistematik isimleri gösterilmiştir (Amaya, 2001):

Çizelge 2.8. Gıdalarda bulunan başlıca karotenoidler (Amaya, 2001)

Antheraksantin	5,6-epoxy-5,6-dihydro- β,β -carotene-3,3'-diol
Astaksantin	3,3'-dihydroxy- β,β -carotene-4,4'-dione
Auroksantin	5,8,5',8'-diepoxy-5,8,5',8'-tetrahydro- β,β -carotene-3,3'-diol
Biksin	Methyl hydrogen 9'-cis-6,6'-diapocarotene-6,6'-dioate
Kantaksantin	β,β -carotene-4,4'-dione
Kapsantin	3,3'-dihydroxy- β,κ -caroten-6'-one
Kapsorubin	3,3'-dihydroxy- κ,κ -carotene-6,6'-dione
α -karoten	β,ϵ -carotene
β -karoten	β,β -carotene
Crocetin	8,8'-diapocarotene-8,8'-dioic acid
α -kriptoksantin	β,ϵ -caroten-3'-ol
β -kriptoksantin	β,β -caroten-3-ol
Echinenone	β,β -caroten-4-one
Lutein	β,ϵ -carotene-3,3'-diol
Likopen	ψ,ψ -carotene
Neoksantin	5',6'-epoxy-6,7-didehydro-5,6,5',6'-tetrahydro- β,β -carotene-3,5,3'-triol
Neurosporene	7,8-dihydro- ψ,ψ -carotene
Phytoene	7,8,11,12,7',8',11'12'-octahydro- ψ,ψ -carotene
Phytofluene	7,8,11,12,7',8'-hexahydro- ψ,ψ -carotene
Rubiksantin	β,ψ -caroten-3-ol
Violaksantin	5,6,5',6'-diepoxy-5,6,5',6'-tetrahydro- β,β -carotene-3,3'-diol
Zeaksantin	β,β -carotene-3,3'-diol
Zeinoksantin	β,ϵ -carotene-3-ol

Gıda boya maddeleri olarak kullanılan doğal renk pigmentlerinden bazıları; anatto, paprika (kırmızı biber) ekstraktları (kapsantin ve kapsorubin), domates ve havuç ekstraktlarıdır. β -karoten, β -apo-8-karotenol ve kantaksantin gibi sentetik olarak da elde edilen karotenoidlerin doğal ekstraktların yerine kullanımının başarılı sonuçlar verdiği bildirilmektedir. Bu üç karotenoid içinde sarı ile turuncu arası renk veren β -karotenin en çok kullanılan karotenoid olduğu, diğer karotenoidlerin hayvan yemine katıldığında vücut dokularının (deri ve yağ) ya da süt, yumurta, tereyağı ve peynir gibi hayvansal ürünlerin renginde etkili olduğu belirtilmektedir (Tee, 1992; Gross, 1987).

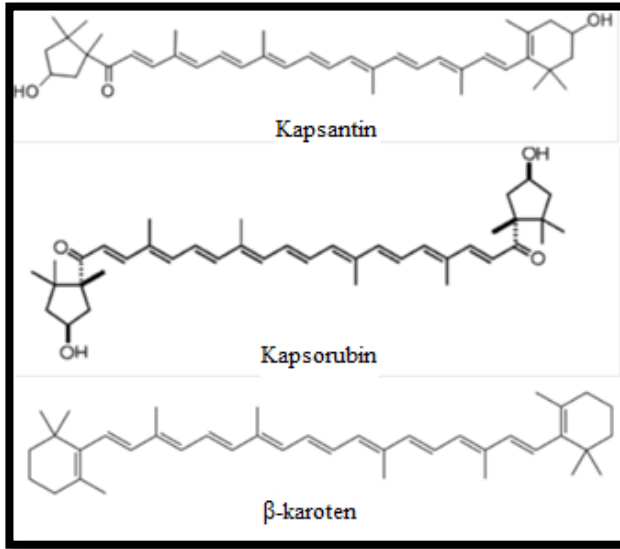
Bazı karotenoidler A vitamini ön maddesi olarak aktivite gösterirler ve bu nedenle vücut için gerekli olan A vitamininin sentezi açısından önemlidirler (Ötleş ve Atlı, 1997). Araştırmacılar, pek çok gıdadaki ve kırmızı biberlerdeki β -karoten, likopen, lutein, α -karoten, kriptoksantin ve zeaksantin gibi belli başlı karotenoidlerin depolandığı organlarda antikarsinojen etkili olduklarını ortaya koymuşlardır. Dolayısıyla, hem β -karoten gibi provitamin A olan karotenoidler hem kantaksantin, likopen, lutein gibi provitamin A olmayan karotenoidler antioksidatif etkiye, dolayısıyla kanser oluşumunu engelleme etkisine sahiptir (Gerster, 1993). Hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalar sonucu antioksidanların, DNA'ya zarar veren ve kanserin başlangıç aşamasında etkili olan serbest radikallerin etkisini yok ettiği bildirilmiştir (Ötleş ve Atlı, 1997). Karotenoidler ve kanser arasındaki ilişki daha çok akciğer kanseri ile ilgilidir ancak β -karoten'in kandaki oranı yüksek olduğunda rahim, göğüs, cilt ve mide kanseri riskini düşürdüğü saptanmıştır (Gerster, 1993). Ayrıca son zamanlarda karotenoid pigmentlerinin tümör oluşumunu engellediği ya da gelişimini yavaşlattığı şeklinde sonuçlar elde edilmiştir (Tee, 1992; Gross, 1987). Bunun dışında, β -karoten'in toksik ve mutajenik özelliği olmadığı, sadece çok fazla miktarda alınırsa ciltte sararmaya neden olabileceği belirtilmiştir (Ötleş ve Atlı, 1997).

2.7. Kırmızı Biberde Bulunan Başlıca Karotenoidler

Pek çok üründe olduğu gibi biberde de meyvelerin dış görünüşü, özellikle de rengi, kalite özelliklerinden en önemlisidir. Kırmızı biber, sahip olduğu acılık ve renk maddeleri nedeniyle bazı ticari ürünlerin üretiminde ürünlerin renk, tat ve aromalarını geliştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Yüksek kalitede biber elde etmek için, biberler en uygun olgunlaşma basamağında hasat edilmeli ve bu olgunlaşma basamağında en iyi boyut, şekil, renk, sertlik, toplam suda çözünebilir kuru madde ve asitlik içeriğine sahip olmalıdır (Ignat et al., 2013).

Birçok bitkisel ve hayvansal kökenli gıdanın parlak sarı-kırmızı tonundaki rengi karotenoid pigmentlerinden kaynaklanmaktadır. Günümüzde 600'ün üzerinde karotenoid özellik gösteren madde belirlenmiştir. Birçok gıda için karotenoid içeriği önemli bir kalite kriteridir. Karotenoid pigmentleri hem gıdalara karakteristik renklerini vermekte, hem A vitamini aktivitesi göstermektedir (Özkan ve Cemeroğlu, 1997). Karotenoidlerin rengi, içerdikleri konjuge çift bağlardan kaynaklanmaktadır. Konjuge çift bağ sayısının artması rengi kırmızılaştırmaktadır (Goodwin and Mercer, 1990).

Birçok gıdada olduğu gibi, kırmızı biberlerde de karotenoidler önemli bileşiklerdir. Olgun kırmızı biberlerdeki kırmızı renk temelde karotenoidlerden kaynaklanmaktadır. Karotenoid pigmentleri kırmızı biberlere karakteristik rengi verdiği gibi bazıları da A vitamini aktivitesi göstermektedirler. Tam olgunlaşmış kırmızı biber meyvesinin başlıca karotenoidleri kapsantin, kapsorubin, β -karoten ve zeaksantindir. Bu karotenoidlerin en önemlilerinden olan kapsantinın kırmızı renkli türlerin farklı varyetelerindeki oranı % 34-60 arasında değişmektedir. Kırmızı renge katkısı olan diğer bir karotenoid olan kapsorubinin toplam karotenoidler içerisindeki oranı ise % 6-18'dir (Govindarajan, 1985). Kırmızı rengi sağlayan kapsantin ve kapsorubin pigmentlerinin miktarı olgunlaşmayla artmaktadır (Kadalkal ve ark., 2001).



Şekil 2.11: Kapsantin, kapsorubin ve β -karotenin kimyasal yapıları (Guiffida et al., 2013)

Kapsantin, *Capsicum annuum* çeşidi biberlerin en önemli pigmentidir. Paprikalar ve *Capsicum annuum*'un diğer kırmızı çeşitleri özellikle kapsantin ve kapsorubin açısından oldukça zengin kaynaklardır (Şekil 2.11). Kırmızı biberde

kapsantin ve kapsorubine ek olarak β -karoten, kriptoksantin, zeaksantin, violaksantin, anteraksantin, mutaksantin ve lutein epoksit gibi pigmentlerin olduğu da bildirilmiştir (Curl, 1962) (Çizelge 2.9).

Çizelge 2.9. *Capsicum annum* Macar biberinin sahip olduğu karotenoidler (Govindarajan, 1985)

Pigment	Renk	Miktar (%)
Kapsantin	Kırmızı	52-60
Kapsorubin	Kırmızı	10-18
β-Karoten	Turuncu-Sarı	8-13
Zeaksantin	Hafif Turuncu	8-10
Kriptoksantin	Hafif Turuncu	3-5
Viyolaksantin	Sarı	0
Neoksantin	Sarı	0
Antheraksantin	Sarı	0
Lutein	Hafif Sarı	8-10

Kırmızı biberlerdeki karotenoidlerin bileşimi ve konsantrasyonunu etkileyen başlıca faktörler; biberin genotipi ve hasat sırasındaki olgunluk derecesidir (Markus et al., 1999; Russo and Howard, 2002). Ayrıca iklim, biberin çeşidi, topraktaki su ve besinlerin kullanılabilirliği de etkili olan faktörler arasındadır (Chenard et al., 2005). Bunun dışında, öğütme koşulları, depolama sıcaklığı, nem, işleme sırasındaki mekanik kurutucunun sıcaklığı da biberlerdeki karotenoidlerin bileşimi ve konsantrasyonunu etkileyen faktörlerdendir (Govindarajan, 1985). Karotenoidler içerisinde en duyarlı olanı β -karoten olup bunu β -kriptoksantin ve zeaksantin izler. Kırmızı pigmentlerden ise eşit stabiliteye sahip kapsantin ve kapsorubin en stabil olanlardır (Minquez-Mosquera and Hornero- Mendez, 1994).

Karotenoidlerin en önemli fizyolojik fonksiyonlarından birisi A vitamininin ön maddesi olmalarıdır. Herhangi bir karotenoidin provitamin A olabilmesi için yapısında en az bir tane β -iyonon halkası içermesi ve bu halkaya bağlı polien zinciri bulunması gerekmektedir. β -karoten, α - karoten, δ -karoten, β -zeakaroten, kriptoksantin, kriptokapsin ve 5-6 monoepoksit provitamin A karotenoidlerdendir (Tee, 1992). Olgun kırmızı biberler, provitamin A etkili β -karoten ve β -kriptoksantin bakımından oldukça zengindir. İşleme sırasında β -karoten ve β -kriptoksantin içeren sarı pigmentlerde parçalanma fazla olmakta ve buna bağlı olarak yüksek düzeyde provitamin A kaybı görülmektedir (Minquez-Mosquera ve Hornero- Mendez, 1994).

2.8. Biber Salçası Üretimi

Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliği (Tebliğ no: 2014/6)' ne göre biber salçası; *taze, olgun, sağlam, kırmızı renkli, acı veya tatlı biberlerin iyice yıkanıp ezildikten sonra ısıtılarak usulüne göre kabuk, çekirdek, lif gibi maddelerinden ayrılarak ya da ayrılmaksızın elde edilen biber pulpunun ilave tuz hariç briksi en az % 18 oluncaya kadar koyulaştırılan ve fiziksel yollarla dayanıklı hale getirilen ürünü* olarak tanımlanmaktadır.

İyi kaliteli bir salça üretimi ancak, dalında tam olarak olgunlaşmış, sağlıklı ve olabildiğince kırmızı renkli biberlerden elde edilebilir. Bu yüzden, salça üretimine elverişli çeşitlerin hemen fabrika civarında yetiştirilmesi uygun olup, böylece taşımada zarar görmemiş taze haldeki biberlerin işlenme olanağı sağlanır (MEB, 2010) .

Salçanın en önemli kalite kriterlerinin başında renk gelir (MEB, 2010). Bu yüzden biberlerin hem kabuklarının ve hem de etinin tam olarak kızarmış olması gerekir. Hafif renk bozukluğu olan biberler salça rengini ve aromasını son derece etkiler. Salçaya işlenecek biberlerin özelliği sadece renkle sınırlı değildir. Nitekim bu biberlerin; kuru madde ve şeker oranının yüksek, hastalık ve küflere karşı dirençli, meyveleri her tarafında eşit olgunlaşan ve bol ürün veren bir çeşit olması gerekir.

Biber salçası üretimi Baysal ve ark., (1990) tarafından kısaca şu şekilde açıklanmıştır: Kırmızı biberler önce yıkanmakta, parçalandıktan sonra uygun bir sürekli ısıtıcıda veya çift çift cidarlı kazanlarda (85-100 °C) ısıtılmakta, ya da parçalanmadan otoklavda buharla 100 °C'nin üzerinde ön ısıtma uygulanmaktadır. Bu işlemden sonra palperden geçirilerek pulp elde edilmekte ve genellikle evaporatörde 17-20 Briks'e ulaşana kadar konsantre edilmektedir. Dolum işlemini takiben sterilizasyon işlemi uygulanmaktadır.

Biber salçası üretimi aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır (MEB, 2010):

2.8.1. Biberlerin yıkanması

Fabrika civarında veya yakın mesafede yetiştirilen biberler, fabrikaya kasalar içerisinde getirilir. Bu kasalar, ham madde alım platformuna yerleştirilir ve beklemeksizin işlenir. Biberler, 'akış kanalı'na boşaltılır ve bu kanaldaki su ile

fabrikaya, yıkama makinesine taşınır. Akış kanallarında ıslatılmış ve hatta bir ölçüde ön yıkama yapılmış biberler, ayıklanma işleminden önce itina ile yıkanır. Yıkanmış biberler buradan, bir elevatörle devamlı olarak taşınarak ayıklama bandına ulaştırılır.

2.8.2. Biberlerin ayıklanması

Ayıklama, salça üretimine elverişli olmayan çürük, ezik veya yeşil biberlerin doğrudan ayrılması ve kusurlu biberlerin kusur bölgelerinin kesilerek elverişli kısımlarının alınmış demektir. Ayıklama işlemi dönen merdaneli bir bantta gerçekleştirilir. Bandın iki tarafındaki işçiler, bantta tek sıra halinde geçen biberleri ayıklarlar. Ayıklayıcıların ayırdığı, amaca elverişli olmayan meyveler, hemen yanlarında bulunan bir huniye atılarak, ayıklama baritinin altındaki bir konveyör yardımıyla uzaklaştırılır. Bunlar bazen, kalitesi düşük salçaya işlenmektedirler. Üretilen salçanın, küf, aroma ve lezzetine ait kalite faktörleri, yıkama ve ayıklamada kontrol edilmektedir.

2.8.3. Biberlerden pulp elde edilmesi

Ayıklanmış biberler parçalanır ve enzim inaktivasyonu ve biberin yumuşatılması amacıyla ısıtma (80-95 °C) aşamalarından geçirilir. Daha sonra elde edilen pulp ‘finisher’ adı verilen eleklerden geçirilerek kabuk ve çekirdeklerinden ayrılır. Pulp üretiminde bu işlem sırasının izlendiği yöntem ‘sıcak işlem’ (Hot break) denir. Eğer, biberler parçalandıktan sonra ısıtılmaksızın kaba palperden geçirilerek daha sonra ısıtılma şeklinde bir yöntem uygulanırsa, buna ‘soğuk işleme’ (Cold break) denir. Salçanın rengi ve kıvamına ilişkin kalite faktörleri, parçalama, ısıtma ve inceltme işlemlerinde kontrol edilmektedir.

2.8.4. Pulpun salçaya konsantre edilmesi

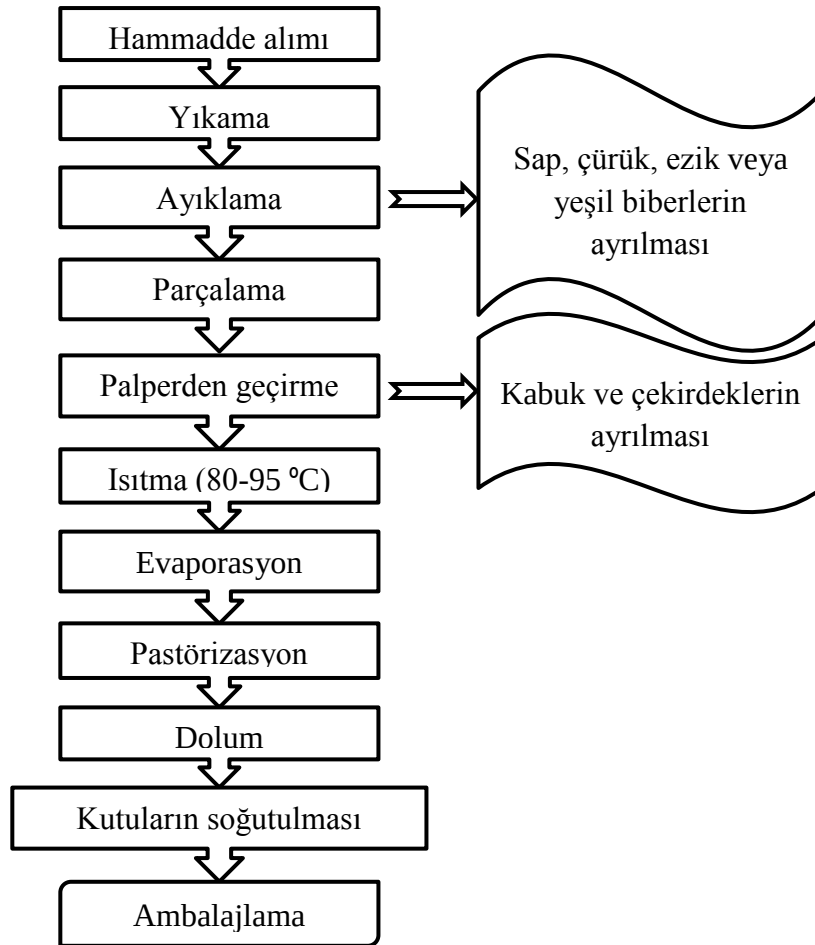
Bu aşamaya kadar elde edilen çekirdek, kabuk ve kaba liflerinden ayrılarak inceltilmiş biber konsantratının briks derecesi yaklaşık 3.5-5’dir. Bu biber pulpu, Briks derecesi en az 18-19 olacak kadar uygun bir evaporatörde konsantre edilir. Salçada ulaşılması gereken briks derecesi, iç piyasada geçerli tüzük ve standartlara, dış ticarete ise müşteri isteklerine bağlıdır. Ülkemizde iç tüketim için Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliği (Tebliğ no: 2014/6)’ ne göre daha çok 18-19 Briks’ lik salça üretilmektedir.

2.8.5. Salçanın kutulara doldurulması

Evaporatörden alınan salça, doldurma düzenine verilerek 93°C’ de kutulara doldurularak ‘sıcak dolum’ yöntemi uygulanır. Bu durumda ayrıca bir pastörizasyona gereksinim kalmaz. Daha sonra kutu derhal kapatılır. Kapanmış kutular bantta taşınırken bir düzenle ters döndürülerek 2-3 dakika bu halde yoluna devam eder ve sonra kutu soğutucusuna ulaşır. Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliği (Tebliğ no: 2014/6)’ ne göre, bu Tebliğ kapsamındaki ürünler için ambalaj doldurma oranı, % 90’dan (v/v) az olamaz.

2.8.6. Kutuların soğutulması ve ambalajlama

Kutuların soğutulması amacıyla soğutma tünelleri kullanılır. Kutular soğutma tünellerinde spiral bir yol izlerler. Bazı soğutucularda tünel üst üste birçok kattan oluşur. Kutu sıra ile her katı aşarak soğur. Kutular soğutma tünellerini kat ederken aynı zamanda gövdeleri üzerinde dönerler ve böylece soğuma hızlanır.



Şekil 2.12: Biber salçası üretimi akış şeması

2.9. Kırmızı Biber Ekstraktı ve Gıda Sanayiinde Kullanım Alanları

Kırmızı biber ekstraktı; *Capsicum annuum L.*' ye ait kurutulup öğütülmüş meyvelerin tohum zarflarının çekirdek içerecek ya da içermeyecek şekilde ekstraksiyona tabi tutulmasıyla elde edilir.

Kırmızı biber ekstraktı, koyu renkli viskoz bir sıvı olup β -karoten, zeaksantin, β -kriptoksantin ve kırmızı bibere özgü kapsantin ve kapsorubin pigmentlerini içerir. Ekstrakt, karotenoid ve kapsaisinoidlerin yanı sıra yağ asitleri ve tokoferoller de içerir (Cantrill, 2008). Ekstraksiyonda hegzan, aseton, etanol, metanol, diklorometan ve etil asetat çözücü olarak kullanılabilir.



Şekil 2.13: Kırmızı biber ekstraktı

Renk verme amacı ile gıdalara katılacak olan kırmızı biber ekstraktının üretiminde, acı biberde bulunan kapsaisinoid ve kapsaisinoid benzeri maddeleri düşük oranda içeren hammaddeler kullanılır. Kırmızı biber ekstraktının 1 kg'ını üretebilmek için renk yoğunluğuna bağlı olarak yaklaşık 12-15 kg kırmızı toz bibere ihtiyaç vardır (Cantrill, 2008). Öncelikli olarak gıdalarda renklendirici ve lezzet artırıcı olarak kullanılmaktadır. Kırmızı biber ekstraktı gıda endüstrisinde doğal aroma maddesi olarak geniş kullanımının yanı sıra,

- ✦ Et ürünleri
- ✦ Patlamış mısır
- ✦ Salata sosları
- ✦ Çerezler
- ✦ Fırıncılık ürünleri
- ✦ Yağ
- ✦ Peynir
- ✦ Portakal suyu gibi pek çok üründe renk ajanı olarak da kullanılmaktadır (Erdoğan ve Koca, 2011; Cantrill, 2008).

Türk Gıda Kodeksi Gıdalarda Kullanılan Renklendiriciler Tebliği ' ne göre (Tebliğ no: 2002/55) kırmızı biber ekstraktının kullanılmasına izin verilen gıdalar; turuncu, sarı ve krem renkli olgunlaştırılmış peynirler, aromalandırılmamış eritme peynirler (maksimum 15 mg/kg), meyve aromalı tahıllar, reçel, jöle, marmelat ve benzeri meyve preparatları ile salam, sucuk gibi (maksimum 10 mg/kg) ürünlerdir. Ayrıca Türk Gıda Kodeksi, Gıda Maddelerinde Kullanılan Renklendiricilerin Saflık Kriterleri Tebliği'nde (Tebliğ No : 2002/27) kullanılacak ekstraktın kapsantin/kapsorubin oranının toplam karotenoidlerin % 30'undan az olmaması gerektiğini bildirmektedir.

2.10. Literatürde Yer Alan Çalışmalar

2.10.1. Biberden karotenoid ekstraksiyonu konusundaki çalışmalar

Deli et al. (2001), olgunlaşma sırasında kırmızı biberdeki (*Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme rubrum*) toplam karotenoid değişimini incelemişlerdir. Olgun kırmızı biber örneklerinde HPLC ile toplam 34 adet karotenoid belirlenmiş ve bunlardan % 37 'sinin kapsantin, % 8'inin zeaksantin, % 7'sinin cucurbitaksantin A, % 3,2'sinin kapsorubin ve % 9'unun β -karoten olduğunu bildirmişlerdir. Olgunlaşmanın farklı aşamaları yeşil, açık yeşil, kahverengiye yakın, kahverengi, kırmızı ve koyu kırmızı olarak isimlendirilmiş ve en yüksek toplam karotenoid içeriğinin biberler koyu kırmızı renge ulaştığında elde edildiği görülmüştür. Bu olgunlaşma aşamalarında toplam karotenoid içeriğindeki değişim; 9.60, 33.50, 64.75, 230.63, 542.94 mg/100 g km ve biber koyu kırmızı rengini aldığı anda ise 1297.12 mg/100 g km olarak belirlenmiştir.

Deli et al. (1992), siyah renkli olan *Capsicum annuum* varyete *longum nigrum* biberinin karotenoid bileşimini HPLC analiziyle belirlemişlerdir. HPLC kromatogramında 58 pik belirlenmiş ancak bunlardan 34 tanesinin karotenoidlere ait olduğunu tespit etmişlerdir. Belirlenen karotenoidlerden % 42'sinin kapsantin, % 8'inin zeaksantin, % 6.6'sının cucurbitaksantin A (3,6-epoxy-5,6-dihydro- β , β -carotene-5,3'-diol), % 3.2'sinin kapsorubin ve %7'sinin β -karoten olduğunu belirlemişlerdir. Ayrıca olgunlaşma sırasında kapsantin konsantrasyonunda ve oxabisiklo grubuna sahip olan karotenoidlerde artış olduğu gözlemlenmiştir. Olgunlaşma boyunca biberdeki toplam karotenoid konsantrasyonundaki değişim 48.50, 162.00, 378.90, 1753.90, 1960.60 mg/100 g ve olgunlaşma tamamlandığında ise 3211 mg/100 g km olarak belirlenmiştir.

Deli et al. (1996) tarafından yapılan çalışmada olgunlaşma sırasında *Capsicum annuum* Cv. *Szentesi Kosszarvu* türü biber çeşidinin toplam karotenoid içeriği belirlenmiştir. 450 nm’de HPLC ile toplam 38 adet karotenoid bileşen tespit edilmiştir. Olgunlaşma esnasında biberin renginin yeşil, hafif sarı, sarı, turuncu, kırmızı ve koyu kırmızıya kadar değiştiği ve bu değişim sırasında toplam karotenoid içeriğinin sırasıyla 11.54, 16.80, 44.75, 132.73, 610.69 ve 994.71 mg/100 g km olduğu tespit edilmiştir. Olgunlaşma sırasında biberdeki toplam karotenoid içeriğinin başlangıç oranına kıyasla 90 kat artmış olduğu gözlemlenmiş ve klorofil içeriğinin 19.42 mg/100 g km’ den 0 mg/100 g km’ye düştüğü saptanmıştır.

Marin et al. (2004), *Capsicum annuum* L. cv. *Vergasa* tatlı biber türünün 4 farklı olgunlaşma basamağında (olgunlaşmamış yeşil, yeşil, olgunlaşmamış kırmızı ve kırmızı) C vitamini, karotenoid ve fenolik madde içeriklerini incelemişlerdir. Olgunlaşmamış yeşil biberin en yüksek fenolik madde içeriğine sahip olduğu ve biber olgunlaştıkça fenolik madde içeriğinde 4-5 kat azalma meydana geldiği görülmüştür. C vitamini içeriğinin ise biber olgunlaştıkça arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca biberdeki toplam karotenoid içeriğinin olgunlaşma basamakları sırasındaki değişiminin 5.07, 4.86, 9.52 ve 45.59 mg/100 g yaş biber olduğu belirlenmiştir.

Collera et al. (2005), üç farklı çeşitte (Ancho, Guajillo ve Mulato) Meksika biberinin (*Capsicum annuum* L.) karotenoid bileşimini belirlemek için gerçekleştirdikleri çalışmada, normal ve ters fazlı yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanmışlardır. Ters fazlı sıvı kromatografisi kullanıldığında, bu üç biber çeşidinde toplam 24 karotenoid tespit etmişler ve bu karotenoidlerden 13 tanesinin her üç biber çeşidinde de ortak olduğunu belirlemişlerdir. Normal sıvı kromatografisi kullanıldığında ise, bu üç biber çeşidinde toplam 22 karotenoid tespit etmişler ve bu karotenoidlerden 14 tanesinin her üç biber çeşidinde de ortak olduğunu belirlemişlerdir. Toplam karotenoid miktarının Ancho biber çeşidinde 7.52 mg/100 g km, Guajillo biber çeşidinde 6.76 mg/100 g km ve Mulato biber çeşidinde ise 7.24 mg/100 g km olduğunu tespit etmişlerdir. Bununla beraber her üç biber çeşidinde de β -karoten en yüksek yüzdeye sahip karotenoid olarak belirlenmiştir. β -karoten içeriği Ancho biber çeşidi için % 19.7, Guajillo biber çeşidi için % 16.2 ve Mulato biber çeşidi için % 11 olarak belirtilmiştir.

Giuffrida et al. (2014), toz haline getirilmiş kırmızı biberlerin oda sıcaklığında (20–24 °C) ve -18 °C’de 1 yıllık depolanması sonunda karotenoid ve

kapsaisinoid içeriklerindeki değişimi incelemişlerdir. Oda sıcaklığındaki depolama boyunca, karotenoid ve kapsaisinoid içeriklerinin her ikisinde de azalma meydana geldiğini ve 12 ayın sonunda serbest karotenoidlerin başlangıç konsantrasyonunun % 20'sine, kapsaisinoid içeriğinin ise %75'ine azaldığını tespit etmişlerdir. Buna karşılık, -18 °C'deki depolama işleminin karotenoid konsantrasyonunda daha düşük oranda azalmaya neden olduğu, 12 ayın sonunda serbest karotenoidlerin başlangıç konsantrasyonunun % 66'sına azaldığı, kapsaisinoid içeriğinin ise hemen hemen değişmediği tespit edilmiştir.

Giuffrida et al. (2013), İtalya'da yetiştirilen üç türe ait (*Capsicum chinense*, *Capsicum annuum*, *Capsicum frutescens*) kırmızı biber çeşidinde karotenoid içeriğini incelemişlerdir. Yaptıkları inceleme sonucunda, toplam 52 karotenoid tespit etmişler ve çeşitler arasında karotenoid bileşiminde önemli farklılıklar olduğunu gözlemlemişlerdir. Kırmızı renge sahip biber çeşitlerinin bazılarının (Habanero, Naga morich ve Sinpezon) yüksek oranda β -karoten içerdiği tespit edilirken, bazılarının (Serrano, Tabasco ve Jalapeno) β -karoten yerine yüksek oranda kapsantin içeriğine sahip oldukları belirlenmiştir. Sarı renkli biber çeşitlerinde ise (Habanero golden ve Scotch Bonnet) yüksek oranda lutein, α -karoten ve β -karoten tespit edilirken, turuncu renge sahip biber çeşidinin (Habanero orange) anteraksantin, kapsantin ve zeaksantin açısından, kahverengi biber çeşidinin ise cis-kriptokapsin açısından zengin olduğu belirlenmiştir.

Cervantes et al. (2014), çeşitli olgunlaşma basamaklarında (kahverengi, % 50 kırmızı ve % 75 kırmızı) çiğ ve ısıtma işlemi (kaynatma ve ızgara) uygulamış Meksika Jalapeño biberlerinin klorofil, karotenoid ve antioksidan madde içeriklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışma sonucu biberlerin 64 farklı pigment içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber, en yüksek klorofil içeriğine çiğ kahverengi biberlerin sahip olduğu belirlenirken, diğer tüm biberlerde kapsantin en yüksek konsantrasyona sahip pigment olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca çoğu pigmentin ısıtma işlemi sonucu azaldığı görülürken, feofitin ve karotenoidlerin cis izomerlerinin ısıtma işlemi sonucunda oluştuğu gözlemlenmiştir. Kaynatma işleminin biberlerde antioksidan madde içeriğinde azalmaya, ızgara işleminin ise biberlerde antioksidan madde içeriğinde artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Leong et al. (2012), çeşitli sebzeler ve yaz meyvelerinin (kiraz, nektarin, kayısı, şeftali, erik, havuç ve kırmızı biber) antosiyanin, karotenoid ve C vitamini üzerine ısıtma (98 °C, 10 dakika), dondurma (-20 °C) ve dondurarak kurutma

işlemlerinin etkisini araştırmışlardır. Her bir meyve ve sebzedeki fitokimyasalların kararlılığı ve içeriğinin yetiştirme koşulları ve coğrafyasından etkilendiğini tespit etmişlerdir. En yüksek antosiyanin içeriğinin kiraz, nektarin, erik ve şeftalide olduğu belirtilirken, en yüksek toplam karotenoid içeriğinin ise kırmızı biber ve nektarinde olduğu belirlenmiştir. C vitamini açısından en zengin grubun kiraz, şeftali, kırmızı biber ve havuç olduğu tespit edilmiştir. Isıtma ve dondurma işlemlerinin, taze meyve ve sebzelere oranla membrana bağlı antosiyaninlerin serbest bırakılmasında arttırıcı bir işlev gördüğü belirlenmiştir. Kırmızı biberlerde en yüksek karotenoid içeriğinin dondurma işlemi uygulanan biberlerde olduğu tespit edilirken, en düşük içeriğin taze biberlerde olduğu tespit edilmiştir.

Kilcrease et al. (2015), *Capsicum annum* meyvelerinin perikarp kısmında toplam karotenoid kompozisyonunu incelemişlerdir. Yapılan inceleme sonucunda β -karoten, β -kriptoksantin, lutein, zeaksantin, violaksantin ve kapsantin olmak üzere toplam 6 adet karotenoid tespit edilmiştir. Biberlerin turuncu kısmında, kırmızı kısma oranla 4 kat daha fazla violaksantin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca turuncu kısımda kapsantin tespit edilememişken, kırmızı kısımda yüksek oranda kapsantin bulunduğu belirlenmiştir. Buna karşılık biberlerin kırmızı kısmında lutein tespit edilememişken, turuncu kısmında belli oranda lutein tespit edilebilmiştir. Toplam karotenoid içeriği açısından, turuncu renkli Costeno Amarillo biberlerinin (3042.5 $\mu\text{g/g km}$), kırmızı renkli türüne oranla (1730.7 $\mu\text{g/g km}$) yaklaşık 2 kat daha fazla karotenoid konsantrasyonuna sahip olduğu belirlenmiştir.

Zhuang et al. (2012), Çin’de yetişen *Capsicum annum L.* ve *Capsicum frutescens L.* türlerine ait 9 farklı cinsten (*fructus capsici* (kırmızı), nokta biber (kırmızı), uzun nokta biber (kırmızı), nokta biber (yeşil), uzun nokta biber (yeşil), tatlı biber (kırmızı), uzun biber (yeşil), vida biber (yeşil), buruşuk biber (yeşil)) biber çeşidinin C vitamini, karotenoid ve toplam fenolik madde içeriğini incelemişlerdir. Yapılan araştırma sonucu, incelenen biber türleri içinde en yüksek C vitamini (3.93 mg/g) ve karotenoid içeriğine (1414.78 $\mu\text{g/g}$) ‘uzun nokta biber’ olarak adlandırılan kırmızı renkli biberin sahip olduğu görülürken, en yüksek fenolik madde içeriğine ise 4992.40 $\mu\text{g GAE/g}$ ile *Capsicum frutescens L.* türüne ait Fructus Capsici cinsi kırmızı renkli biberin sahip olduğu tespit edilmiştir.

Biehler et al. (2012), 50 farklı ürüne ait karotenoid içeriğini ve bu ürünlerden Lüksemburg nüfusunun ortalama karotenoid alımını incelemişlerdir.

Araştırma yapılan ürünler; havuç, yeşil yapraklı ürünler, turunçgiller, domates, ketçap, kırmızı biber, meyve ve sebze suları, armut, elma, ananas, kavun, patates, erik, üzüm, şeftali, kiraz, kayısı, muz, yumurta, tereyağı, margarin, bakla, mercimek, fasulye, bezelye, lahana, ekşi krema ve zeytinyağı gibi ürünlerdir. Bu ürünlerden *Capsicum annuum* türüne ait yeşil, turuncu, sarı ve kırmızı renkte dört biber çeşidi karotenoid içeriği açısından incelenmiş olup, bu biber çeşitlerinde belirlenen karotenoidler arasında α -karoten, β -karoten, β -kriptoksantin, neoksantin, lutein, likopen, phytofluen, phytoen, violaksantin, zeaksantin olduğu belirtilmiştir. Yapılan inceleme sonucunda, biber çeşitleri arasından en yüksek toplam karotenoid içeriğine 10.08 mg/100 g ile turuncu renkli biber türünün sahip olduğu görülürken, en düşük toplam karotenoid içeriğine 2.17 mg/100 g ile yeşil renkli biber türünün sahip olduğu görülmüştür. Bununla beraber tüm incelenen ürünler arasında en yüksek toplam karotenoid içeriğine (19.98 mg/100 g) havucun sahip olduğu ve günlük karotenoid alımında havucun önemli bir payı bulunduğu tespit edilmiştir.

Bae et al. (2012), *Capsicum spp.* biber türüne ait 3 farklı biber çeşidinin (Cayenne, Jalapeno ve Serrano) flavonoid, kapsaisinoid, karotenoid ve fenolik madde içeriğine ekstraksiyonda kullanılan hegzan, etil asetat, aseton, metanol ve metanol:su (80:20) çözeltilerinin etkisini incelemişlerdir. İncelenen tüm biber çeşitlerinde en yüksek kapsaisinoid ve karotenoid içeriğinin hegzan kullanılan ekstraktlardan elde edildiği görülürken (hegzan > etil asetat > aseton > metanol), en yüksek flavonoid içeriğinin metanol kullanılan ekstraktlardan elde edildiği görülmüştür. Antioksidan aktivite açısından ise en iyi sonuçların Cayenne biber çeşidi hariç tüm biberlerde hegzan kullanılan ekstraktlardan elde edildiği belirlenmiştir. İncelenen biber çeşitlerinden hegzanla ekstrakte edilen en yüksek karotenoid miktarının 722 μ g/g olduğu, en düşük miktarın ise 31.3 μ g/g olduğu belirtilmiştir.

Garcia et al. (2007), *Capsicum annuum L.* türüne ait 5 farklı çeşitte kırmızı biber örneğinin iki farklı kısmında karotenoid madde miktarını incelemişlerdir. Yapılan incelemeler çekirdek ve sap kısmı ayrılan biberlerin perikarp kısmında ve sadece sap kısmı ayrılan çekirdekli perikarp kısmında (paprika) gerçekleştirilmiştir. Belirlenen karotenoidlerin kapsorubin, kapsantin, zeaxanthin, β -kriptoksantin ve β -karoten olduğu belirtilmiştir. Karotenoid pigment içeriğinin çekirdeklerden dolayı paprikada, biberlerin perikarp kısmına oranla daha düşük oranda bulunduğu görülmüştür. RR-5, RR-4 ve RR-3 olarak kodlanan biber türlerinin hem paprikada hem de perikarp kısmında en yüksek karotenoid

içeriğine sahip oldukları görülmüştür. Perikarp kısmında belirlenen en yüksek kırmızı pigment içeriğine (2902 mg/kg) RR-3 biber türünün sahip olduğu, paprikada ise belirlenen en yüksek kırmızı pigment içeriğine (1655 mg/kg) RR-5 biber türünün sahip olduğu görülmüştür.

Ortega et al. (2012), Meksika’da yetiştirilen *Capsicum annuum* L. türü siyah renkli üç farklı (guajillo, pasilla ve ancho) kurutulmuş biberlerden aseton kullanarak elde edilen ekstraktların karotenoid içeriğini ve antioksidan aktivitelerini incelemiştir. Tespit edilen karotenoidlerin β -karoten, kapsantin, violaksantin, β -kriptoksantin, zeaksantin, lutein epoxide, kapsorubin, neoksantin olduğu belirtilmiştir. Guajillo biber çeşidinin karotenoid içeriğinin $3406 \pm 4 \mu\text{g/g}$ km, pasilla biber çeşidinin $2933 \pm 1 \mu\text{g/g}$ km, ancho biber çeşidinin ise $1437 \pm 6 \mu\text{g/g}$ km olduğu belirlenmiştir. Guajillo biber çeşidinin en yüksek β -karoten ve β -kriptoksantin içeriğine sahip olduğu, pasilla biber çeşidinin ise violaksantin açısından zengin olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca en iyi antioksidan aktiviteyi gösteren biber çeşidinin guajillo olduğu görülmüştür. Çalışma sonucunda kurutulmuş guajillo biberlerde bulunan karotenoidlerin önemli ölçüde analjezik ve anti-inflamatuar yararları olduğu, ağrı ve iltihabı gidermek için yararlı olabileceği belirtilmiştir.

Carrión ve et al. (2014), *Capsicum annuum* türüne ait Lamuyo tipi tatlı kırmızı biberlerin bazı biyoaktif bileşenleri (lif, karotenoid ve antioksidan aktivite) ve tekstürel özellikleri üzerine yüksek hidrostatik basınç (HHP) ve pastörizasyon (70 °C, 10 dakika) işlemlerinin etkisini incelemiştir. HHP işlemi 25 °C’de 15 dakika gerçekleştirilmiş ve 100 MPa, 200 MPa, 300 MPa, 500 MPa olmak üzere 4 farklı basınç uygulaması gerçekleştirilmiştir. Pastörizasyon ve 500 MPa’da uygulanan HHP işleminin, diğer basınç koşullarında uygulanan HHP işlemlerine kıyasla lif, antioksidan aktivite ve tekstür üzerine daha az etki ettiği belirtilmiştir. Herhangi bir işlem uygulanmamış kontrol grubuna kıyasla (7.724 mg β -karoten/100 g), 200 MPa’da HHP uygulanan biberlerin karotenoid içeriğindeki (6.768 mg β -karoten/100 g) kayıpların daha az oranda meydana geldiği tespit edilmiştir.

2.10.2. Biberden ultrason destekli ekstraksiyon konusundaki çalışmalar

Santos et al. (2015), *Capsicum frutescens* L. türü acı biberlerden ultrason destekli süperkritik akışkan ekstraksiyonuyla (200 W ve 360 W, 40 °C, 60-240

dakika) biberlerdeki acılıktan sorumlu bileşen olan kapsaisinoid ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ultrason işleminin ekstraksiyon verimini % 77 artırdığı tespit edilmiş ve ekstraksiyon için en iyi koşulların 360 W ultrason gücü ve 60 dakika süreyle elde edildiği belirtilmiştir.

Aguiar et al.(2014), *Capsicum chinense* türü biberlerden kapsaisinoid ve kapsinoid (yapısal olarak kapsaisinoidlere benzeyen ancak tatlı biberlerde bulunan lezzet bileşeni) ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada sokslet ekstraksiyonu, maserasyon, ultrasonik ekstraksiyon ve süperkritik akışkan ekstraksiyonu olmak üzere 4 farklı ekstraksiyon tekniği ve aseton, etanol, metanol ve hegzan olmak üzere 4 farklı çözügen kullanılmıştır. Çalışma sonucunda en iyi ekstraksiyon veriminin % 42 ile çözügen olarak metanolün kullanıldığı sokslet ekstraksiyonuyla elde edildiği tespit edilmiştir. En iyi kapsaisinoid konsantrasyonunun hegzanın çözügen olarak kullanıldığı ultrasonik ekstraksiyon tekniğiyle, en iyi kapsinoid konsantrasyonunun ise asetonunun çözügen olarak kullanıldığı ultrasonik ekstraksiyon yöntemiyle elde edildiği belirlenmiştir.

Daoud et al. (2014), öğütülmüş kırmızı biber örneklerinin (*Capsicum annuum* L.) farklı çeşitleri ve kurutma koşullarının karotenoid, C vitamini ve antioksidan madde içerikleri üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, ekstraksiyon işlemini 1,2-dikloroetan: aseton: metanol çözeltilerini 2:1:1 oranında kullanarak 5 dakika ultrasonik banyo işlemini takiben 15 dakika mekanik çalkalama uygulayarak gerçekleştirmişlerdir. Yapılan işlem sonrası HPLC’de belirlenen karotenoidler; serbest kapsantin, kapsantin mono-esterleri ve kapsantin di-esterleri olmuştur. Toplam karotenoid miktarı; en yüksek miktarda Remény biber çeşidinde 11510 µg/g km olarak belirlenirken, Jeromin biber çeşidinde 11081 µg/g km, Bolero F1 biber çeşidinde 10044 µg/g km, 1970/05 biber çeşidinde 10240 µg/g km, Sz-80 biber çeşidinde ise 11303 µg/g km olarak belirlenmiştir. Jeromin, Jaranda, 1970/05, Remény ve SZ-80 biber çeşitlerinin en yüksek antioksidan madde içeriğine sahip oldukları görülmüştür ($p<0.05$). Farklı kurutma koşullarının (güneşte kurutma, 50 °C ve 90 °C) toplam karotenoid madde içeriğine etkisi incelendiğinde ise, güneşte kurutma işleminin diğer kurutma koşullarına oranla biberlerde daha az oranda karotenoid kaybına yol açtığını bildirmişlerdir.

Barbero et al. (2008), *Capsicum frutescens* L. türü acı biberlerden çözügen olarak metanol, etanol, asetonitril ve su kullanarak ultrasonik banyoda kapsaisinoid ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon için farklı sıcaklık (10–60 °C), süre (2-25 dakika), örnek miktarı (0.2-2 g) ve çözügen hacmi (15-50

ml) seçilerek yapılan çalışma sonucu ultrasonik yöntemle biberden kapsaisinoid ekstraksiyonunda en iyi koşulların çözgen olarak metanol kullanılarak, 50 °C’de 10 dakikalık ekstraksiyon işlemi sonucu elde edildiği belirlenmiştir.

Boonkird et al. (2008), *Capsicum frutescens* türü biberlerden ultrasonik yöntemle laboratuvar ölçekli ve pilot tesis ölçekli kapsaisinoid ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Laboratuvar ölçekli ultrasonik ekstraksiyon işleminde 1:5 çözgen:kati oranı kullanılarak 45 °C’de 3 saatlik ekstraksiyon ile % 85 verim elde edildiği görülürken, pilot tesis ölçekli ultrasonik ekstraksiyon işleminde 26 kHz’de % 76 verim elde edildiği tespit edilmiştir.

2.10.3. Yağ içinde karotenoid ekstraksiyonu konusundaki çalışmalar

Pu et al. (2010), keten tohumu yağı ile karides (*Litopenaeus setiferus*) yan ürünlerinden astaksantin ekstraksiyonunu gerçekleştirerek, keten tohumu yağı ve ekstraksiyondan sonra elde edilen astaksantin içeren keten tohumu yağı örneklerini 30, 40, 50 ve 60 °C’de ısıtarak, bu işlemlerin lipid oksidasyonu ve astaksantin degradasyon oranı üzerine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan araştırma sonucunda, karides yan ürünlerinden ekstrakte edilebilir astaksantin miktarının 4.83 mg /100 g olduğu belirlenmiştir. Astaksantin içeren keten tohumu yağının, ekstraksiyon için kullanılan keten tohumu yağına kıyasla daha düşük lipid oksidasyon oranına sahip olduğu görülmüştür. Astaksantin içeren keten tohumu yağı ve ekstraksiyon için kullanılan keten tohumu yağının 30 °C’de ısıtıldığında en düşük lipid oksidasyonu gösterdikleri, bununla beraber 40 °C, 50 °C ve 60 °C’de ısıtıldıklarında ise ekstraksiyon için kullanılan keten tohumu yağının daha yüksek oranda lipid oksidasyonu gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca astaksantin 30 °C ve 40 °C’de stabil olduğu ancak 50 °C ve 60 °C’de bozunduğu belirtilmiştir.

Sun et al. (2006), kanola yağı kullanarak süperkritik CO₂ ekstraksiyonu (SC-CO₂) ile havuçtan karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon sonucunda belirlenen başlıca karotenoidlerin α -karoten, β -karoten ve lutein olduğu belirtilmiştir. Ekstraksiyonda çözgen olarak kanola yağı kullanıldığında, normal SC-CO₂ ekstraksiyonuna kıyasla α -karoten ve β -karoten veriminin iki kat arttığı, lutein veriminin ise dört kat arttığı tespit edilmiştir. Lutein harici diğer karotenoidlerde sıcaklık ve basınç artışının karotenoid verimi üzerinde önemli ölçüde pozitif bir etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bununla beraber nem içeriğinin lutein harici diğer karotenoidlerde negatif bir etkiye sahip

olduğu, lutein verimini ise artırdığı görülmüştür. En yüksek karotenoid veriminin 70 °C, 55.1 MPa, % 5 kanola yağı konsantrasyonu (w/w CO₂), 0.25–0.5 mm parçacık boyutu, % 0.8 nem ve 2 L/dakika CO₂ akış hızında elde edildiği belirlenmiştir. Çalışma sonunda kanola yağının SC-CO₂ ekstraksiyonunda doğal bileşenlerden karotenoid ekstraksiyonu için yeni ve etkili bir yöntem olduğu belirtilmiştir.

Li et al. (2013), ayçiçeği yağı kullanarak ultrasonik prob yardımıyla havuçtan karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ayçiçek yağı kullanarak gerçekleştirilen ekstraksiyon işlemi, çözgen olarak hegzanın kullanıldığı klasik sokslet ekstraksiyonu ile karşılaştırılmıştır. Yapılan inceleme sonucunda ayçiçek yağı kullanarak gerçekleştirilen ultrason destekli ekstraksiyon işleminde en yüksek β -karoten konsantrasyonunun (334.75 mg/l) 20 dakika içinde elde edildiği görülürken, klasik sokslet ekstraksiyonunda ayçiçek yağı ile gerçekleştirilen ultrason destekli ekstraksiyon işleminde elde edilen β -karoten konsantrasyonuna yakın bir sonucun (321.35 mg/l) ancak 60 dakikada elde edilebildiği görülmüştür. Ayrıca en yüksek β -karoten konsantrasyonun 2:10 havuç: yağ oranı, ultrasonik yoğunluk 22.5 W/cm², 40 °C sıcaklık ve 20 dakikada elde edildiği tespit edilmiştir.

Handayani et al. (2008), karides atıklarından (*Panaeus monodon*) palm yağı kullanarak astaksantin ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Kütle transfer kinetik modeli ve reaksiyon kinetik modeli ile astaksantin ekstraksiyonunun kontrol edilebilirliğini belirlemişlerdir. Ekstraksiyon işlemi 50, 60 ve 70 °C ve 40/60, 60/80, 80/100 mesh partikül çapında gerçekleştirilmiştir. Yapılan araştırma sonucunda kütle transferi ve reaksiyon kinetik modellerinin her ikisini de kullanarak karides atıklarından palm yağı ile astaksantin ekstraksiyonunun kontrol edilebileceğini belirlemişlerdir. Ayrıca en yüksek astaksantin konsantrasyonunun (131.743 µg/g) 80/100 mesh parçacık çapında 70 °C’de gerçekleştirildiği görülmüştür.

Sachindra et al. (2005), karides atıklarından ayçiçeği yağı, yer fıstığı yağı, susam yağı, hardal yağı, soya yağı, hindistan cevizi yağı ve pirinç kepeği yağı kullanarak karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon işleminin optimizasyonu için 3 farklı sıcaklık (40, 70 ve 100 °C), süre (60, 120 ve 180 dakika) ve yağ: karides oranı (0.5, 2, 3.5 v/w) kullanmışlardır. Yapılan araştırma sonucunda en yüksek karotenoid veriminin (26.3 µg/g) ayçiçek yağından elde edildiği görülürken, en düşük verimin (16.1µg/g) ise hardal yağından elde

edildiği görülmüştür. Karides atıklarından ayçiçeği yağında karotenoid ekstraksiyonu için optimum koşulların 70 °C’de 150 dakika ve yağ: karides oranı 2 olduğunda gerçekleştiği bildirilmiştir.

Krichnavaruk et al. (2008), soya yağı ve zeytinyağı kullanarak *Haematococcus pluvialis*’ten süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile astaksantin ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Klasik süperkritik CO₂ ekstraksiyonuna kıyasla, soya yağı kullanılarak gerçekleştirilen süperkritik CO₂ ekstraksiyonunun ekstraksiyon etkinliğinde % 30 artışa neden olduğu, zeytinyağı kullanılarak gerçekleştirilen süperkritik CO₂ ekstraksiyonunun ise ekstraksiyon etkinliğinde sadece % 10 artışa neden olduğu tespit edilmiştir.

Lezama et al. (2012), *Capsicum annuum L.* türü kırmızı biberden (*C. annuum L. grossum Sendt*) mısır, ayçiçeği ve aspir yağı kullanarak karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. Ekstraksiyon işlemi 60, 70 ve 80 °C’de iki farklı sürede (5 ve 10 dakika) gerçekleştirilmiştir. Tüm işlemlerde biber: yağ oranı 1:2 (w/v) olarak kullanılmıştır. Yapılan araştırma sonucu mısır yağı kullanarak elde edilen ekstraktların, diğer yağlar kullanılarak elde edilen ekstraktlara oranla daha yüksek oranda karotenoid ve antioksidan aktivite içerdiği belirlenmiştir. En iyi karotenoid (231.1 µg/ml) ve antioksidan aktivitenin (78.5 ±0.7 µmol Troloks/ml), ekstraksiyon işlemi 60 °C’de 5 dakika gerçekleştirildiğinde elde edildiği görülmüştür.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal ve Örnek Hazırlama

Bu çalışmada, Tukaş Gıda Sanayi ve Ticaret A.Ş. salça üretim tesislerinde biber salçası üretimi sırasında oluşan *Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish* türü kapyra biber posası kullanılmıştır.

Yapılacak analizler için posa öncelikle, 65 °C'lik fırında (Vestel, model no: Pyro (BO67), Türkiye) kurutulmuş ve çekirdeklerinden ayrılmıştır. Kurutulmuş örneğin % 7.699 oranında çekirdek içerdiği görülmüştür. Öğütülerek toz haline getirilmiş ve 1 mm' lik elekten (Endecotts Ltd., London-England) geçen kuru ve ayıklanmış biber posası yapılacak diğer analizlere kadar -18 °C'de depolanmıştır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1: Biber posası (yaş ve çekirdekli) ve toz numune (çekirdeksiz ve kurutulmuş)

Ekstraksiyon işleminde kullanılacak rafine zeytinyağı örnekleri, TARİŞ Zeytin ve Zeytinyağı Tarım Satış Kooperatifleri Birliği'nden temin edilmiştir. Kullanılan zeytinyağının kompozisyonuna ait özellikler EK 4'te gösterilmiştir.

Çalışmada kullanılan kimyasallar; Aseton (MERCK, Almanya), Etanol (MERCK, Almanya), Potasyum Persülfat (MERCK, Almanya), Sodyum Karbonat (MERCK, Almanya), Folin-Ciocalteu reaktifi (MERCK, Almanya), n-Hegzan (MERCK, Almanya), Gallik asit standardı (MERCK, Almanya), ABTS (Sigma Aldrich), Trolox (Sigma Aldrich), β - karoten standardı (Sigma Aldrich) dır.

3.2. Yöntem

Öncelikle biber posası, 65 °C'lık fırında (Vestel, model no: Pyro (BO67), Türkiye) kurutulmuş ve çekirdeklerinden ayrılmıştır. Öğütülerek toz haline getirilmiş ve 1 mm' lik elekten (Endecotts Ltd., London, England) geçen kuru ve ayıklanmış biber posası örneği ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.

Ekstraksiyon için ultrasonik su banyosu ve çalkalamalı su banyosu kullanılarak yağ içinde karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirilmiş, elde edilen ekstraktların toplam karotenoid madde, fenolik madde ve antioksidan madde içerikleri spektrofotometrik yöntemle tayin edilerek, veriler istatistiksel olarak karşılaştırılmıştır.

3.2.1. Nem tayini

Biber salçası üretimi sırasında oluşan kapy biber (*Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish*) posası ve fırında kurutulup öğütüldükten sonra elde edilen toz numunelerin nem tayini klasik etüv yöntemi (AOAC,1988) ile belirlenmiştir. 5-10 g örnek 105 °C'de sabit tartıma getirilmiş metal petri kaplarına tartılmış ve 105 °C'ye ayarlanmış etüvde sabit tartıma gelinceye kadar bekletilmiştir. Sabit tartıma ulaşan petri kapları soğuması için desikatöre alınmış ve soğuduktan sonra hassas terazide tartılarak aşağıda verilen denklem yardımıyla örneklerin nem içerikleri tespit edilmiştir.

$$\% \text{ Nem} = [(m_2 - m_3) / (m_2 - m_1)] * 100 \quad (3.1)$$

m_1 : Dara

m_2 : Dara+ 5-10 g örnek

m_3 : Kurutma sonrası dara + örnek ağırlığı

3.2.2. Kül tayini

Kapy biber (*Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish*) posası ve fırında kurutulup öğütüldükten sonra elde edilen toz numunelerin kül tayininin belirlenmesi için sabit tartıma getirilen porselen krezeler içine yerleştirilmiş örneklerle ön yakma işlemi uygulanmış, örneklerin kül miktarı 525 °C'ye

ayarlanmış kül fırınında 8 saat bekletilerek aşağıda verilen denklem yardımıyla tespit edilmiştir (Kaplan, 2011).

$$\% \text{ Kül} = [(Y_3 - Y_1) / (Y_2 - Y_1)] * 100 \quad (3.2)$$

Y_1 : Dara

Y_2 : Dara+ 0.5 g örnek

Y_3 : Kurutma sonrası dara + örnek ağırlığı

3.2.3. Ortalama partikül çapının belirlenmesi

Kurutulan posa örnekleri laboratuvar tipi değirmende (Armfield Hammer Mill, İngiltere) öğütülerek 50 g tartılmış ve 710, 500, 355 ve 250 μm gözenek çapına sahip eleklerden geçirilerek ortalama partikül çapı aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Brennan ve ark., 1990).

$$D_p = 1 / \sum (x_i / D_{p_i}) \quad (3.3)$$

3.2.4. Su aktivitesi (a_w) tayini

Kapya biber (*Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish*) posası ve fırında kurutulup öğütüldükten sonra elde edilen toz numunelerin su aktivitesi değeri Testo AG400 (Almanya) su aktivitesi ölçüm cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Belli oranda alınan örnekler cihazın ölçüm haznesine yerleştirilmiş ve ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

3.2.5. Renk tayini

Kapya biber (*Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish*) posası ve toz numunelerin renk tayini HunterLab Inc. (Amerika) renk ölçüm cihazı ile yapılmıştır. CIE lab renk skalasına göre numunelerin L^* , a^* , b^* değerleri en az 5 farklı ölçüm alınarak kaydedilmiştir.

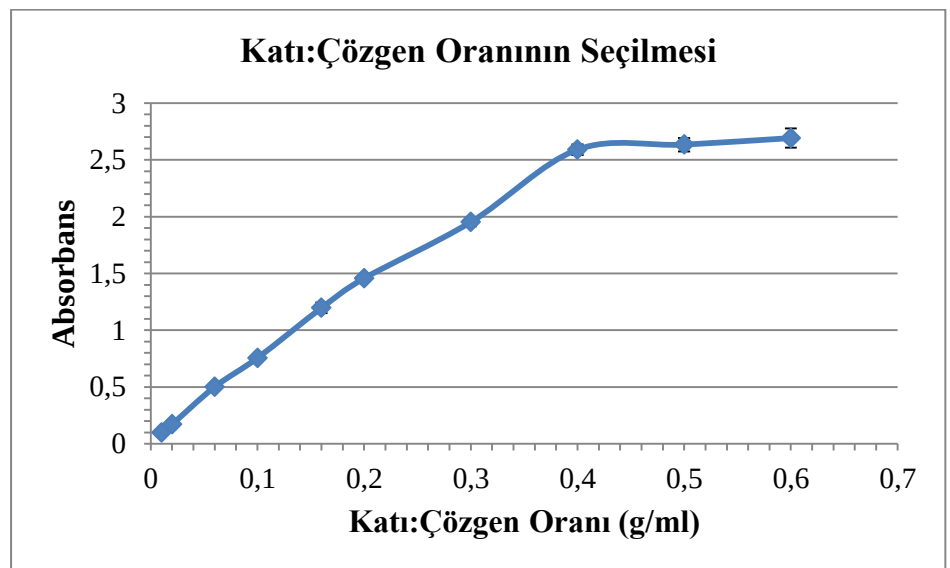
3.2.6. Protein tayini

Kapya biber (*Capsicum annuum* L. var. *conoides* (Mill.) Irish) posası ve toz numunelerin protein tayini protein tayin cihazı (LECO Ltd., ABD, model no: FP-528) kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda elde edilen % Nitrojen değeri Giuffrida et al., (2012) tarafından yapılan çalışmaya göre, protein faktörü (6.25) ile çarpılarak protein içeriği tespit edilmiştir.

3.2.7. Katı:çözgen oranının seçilmesi

Çalışmada çözgen olarak rafine zeytinyağı kullanılmış ve toplam karotenoid geçişinin doygunluk noktasına ulaştığı ana bağlı olarak katı:çözgen oranı belirlenmiştir. Bu amaçla 50 ml zeytinyağına 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.1, 0.16, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 ve 0.6 g/ml oranında kurutulmuş posa ilave edilerek 20 °C’de 10 dk ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzgeç kağıdından süzölmüş ve elde edilen ekstrakt santrifüj tüplerine boşaltılarak 3700 rpm’ de 15 dakika santrifüj (Nüve, NF 200) edilmiştir.

Elde edilen ekstraktların toplam karotenoid madde içerikleri için spektrofotometrede absorbans ölçümü gerçekleştirilmiştir. Şekil 3.2’de çözeltinin doygunluk noktasına ulaştığı konsantrasyon 0.4 g/ml olarak belirlenmiş olup, bundan sonra yapılacak tüm ekstraksiyon denemelerinde katı:çözgen oranı 0.4 g/ml olarak sabitlenmiştir.



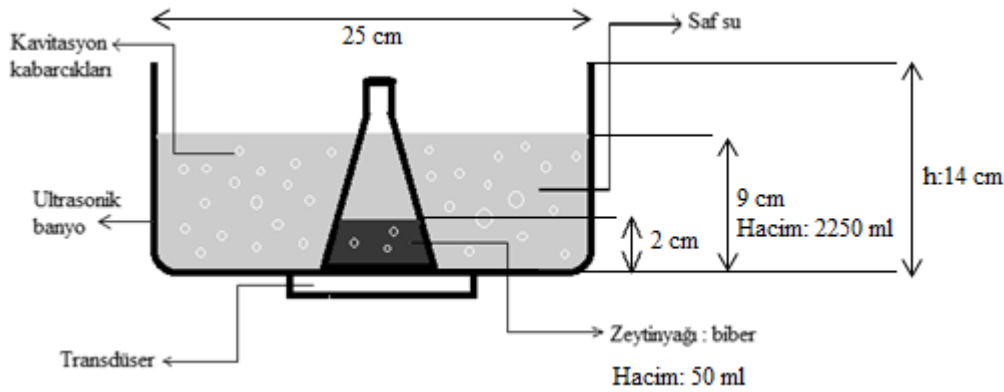
Şekil 3.2: Farklı katı:çözgen oranlarında toplam karotenoid absorbans grafiği

3.2.8. Ekstraksiyon

Yaş biber posası öncelikle, 65 °C'ye ısıtılmış konveksiyonlu fırında (Vestel, Model No: Pyro (BO67), Türkiye) kurutulmuş ve çekirdeklerinden ayrılmıştır. Öğütülerek toz haline getirilmiş ve 1 mm' lik elekten (Endecotts Ltd., London-England) geçen kuru ve ayıklanmış toz numune elde edilmiştir.

Ekstraksiyon için 250 ml'lik erlenlere, 0.4 g/ml katı:çözgen oranı olacak şekilde 20 g kurutulmuş toz biber posası örneği tartılmış ve ekstraksiyon sıcaklığına getirilmiş 50 ml rafine zeytinyağı ilave edilerek 20, 30, 40 ve 50 °C'de sıcaklık kontrollü su banyosu içinde 2, 5, 10, 15, 18 ve 20 dk boyunca ekstraksiyon işlemi uygulanmıştır (Şekil 3.3).

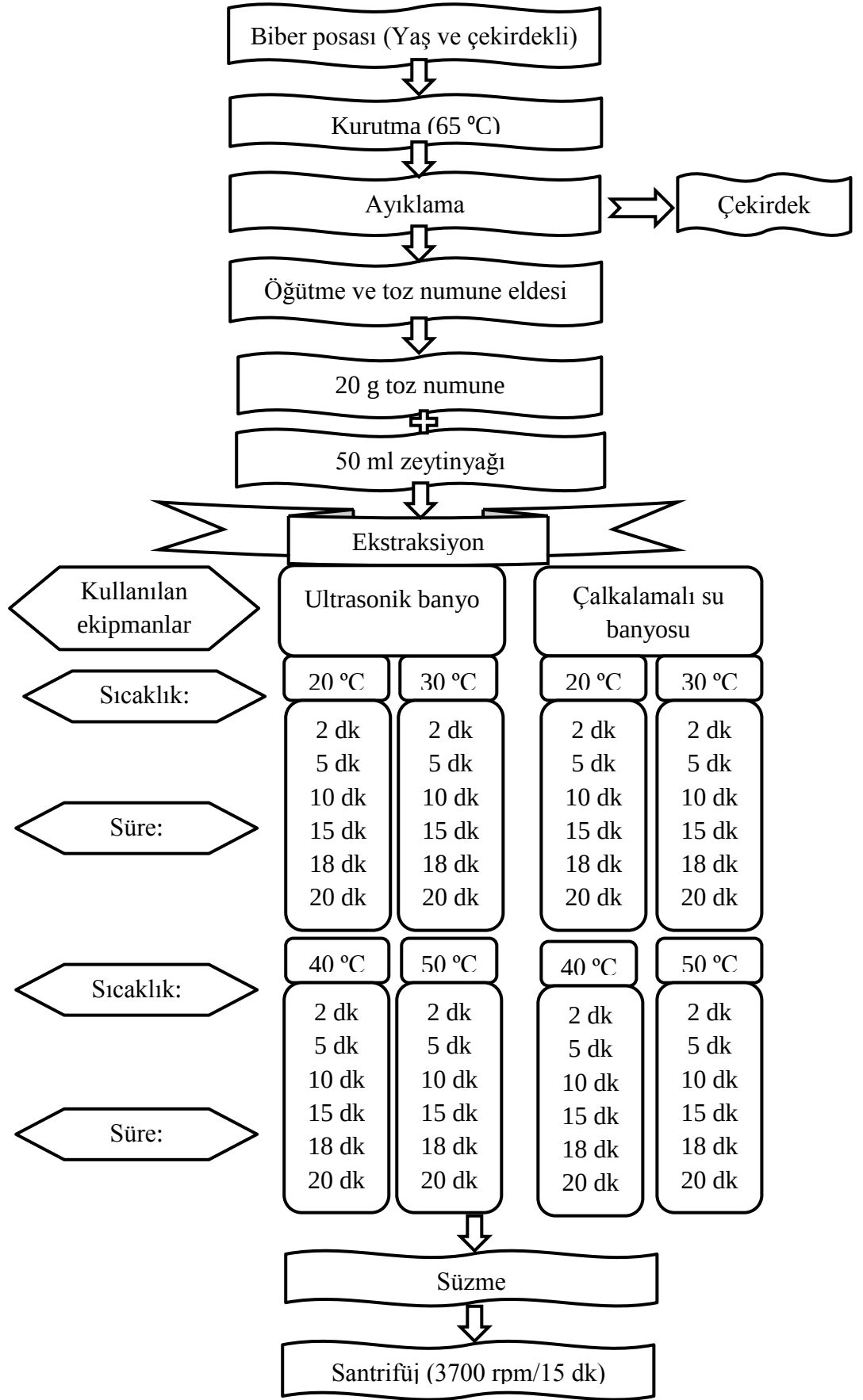
Bu işlemler hem ultrasonik banyoda (Bandelin, Almanya model no: DT 103 H), hem de çalkalamalı su banyosunda (WiseBath, Almanya) gerçekleştirilerek karşılaştırma yapılmıştır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra karışım süzgeç kağıdından süzülüş ve elde edilen ekstrakt santrifüj tüplerine boşaltılarak 3700 rpm' de 15 dakika santrifüj (Nüve, NF 200) edilmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.3: Ultrasonik banyoda ekstraksiyon işlemi

Ekstraksiyon işleminin gerçekleştirildiği sıcaklıklar hem zeytinyağının hem de ultrasonik su banyosunun sıcaklığıdır. Ekstraksiyon işlemi süresince erlenler ultrasonik banyonun merkezine yerleştirilmiş ve sıcaklık sürekli kontrol edilerek sabit tutulmuştur. Kullanılan ultrasonik banyonun özellikleri;

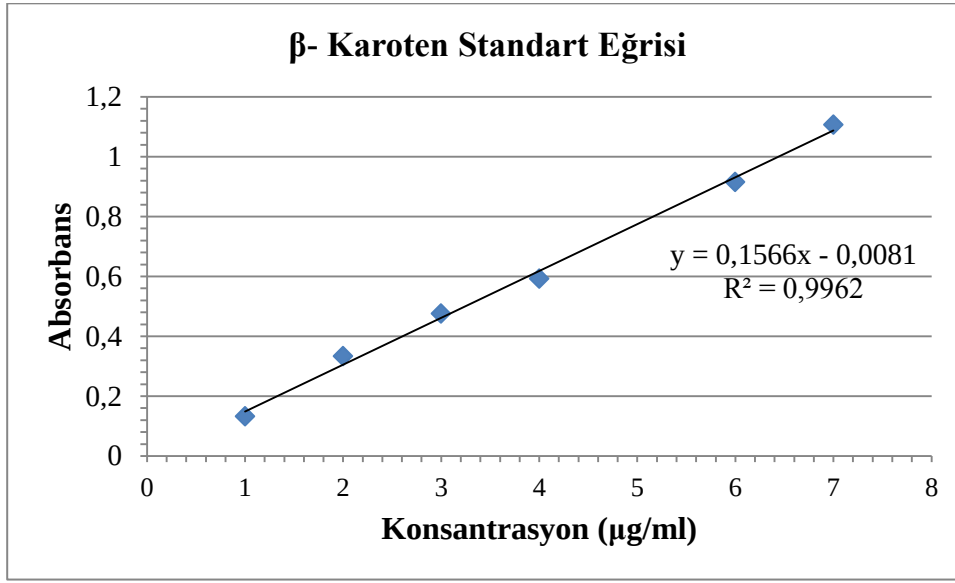
Toplam kapasite: 4000 ml
 Voltaj: 230 V
 Akım (I): 1.5 A
 Toplam güç (P): 560 W
 Frekans (f): 35 kHz'dir.



Şekil 3.4: Ekstraksiyon için uygulanan işlem basamakları

3.2.9. Toplam karotenoid miktarının belirlenmesi

Ekstraktlardaki toplam karotenoid miktarı Sachindra et al., (2005) tarafından uygulanan yöntemde bazı değişiklikler yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla 10 µl ekstrakt, yağ ile 10 ml hacme seyreltilmiştir. Seyreltilen yağ örneklerinin absorbansı spektrofotometrik olarak 460 nm’de yağ körüne karşı okuma yapılarak belirlenmiştir. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan β-karoten standart eğrisi (Şekil 3.5) kullanılarak, toplam karotenoid miktarı β- karoten cinsinden hesaplanmıştır.

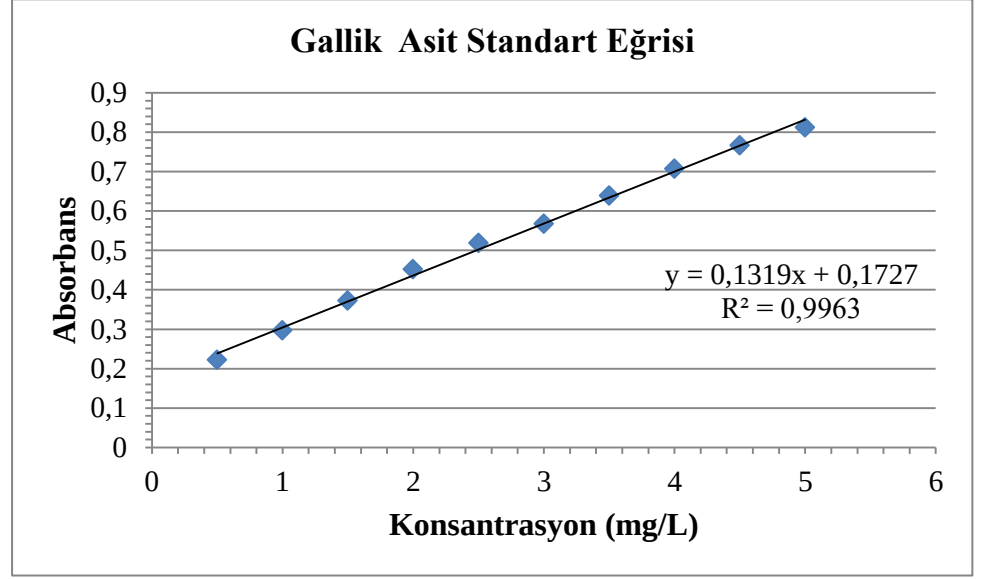


Şekil 3.5: β- karoten standart eğrisi

3.2.10. Toplam fenolik madde miktarının belirlenmesi

Ekstraktların toplam fenolik madde içeriği Folin–Ciocalteu reaktifiyle Gutfinger (1981) tarafından önerilen yöntemde bazı değişiklikler yapılarak spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. 2.5 g ekstrakt 5 ml n-hegzanda çözdürülmüş ve fenolik maddelerin ekstraksiyonu için 5 ml etanol/su (60:40 v/v) karışımı ilavesi ile 10 dakika vortekse (Yellowline, Model No: TTS 2, Fransa) koyularak çalkalanmıştır. n-hegzan ve etanol/su fazları birbirlerinden 3500 rpm’de 10 dakika uygulanan santrifüjleme ile ayrılmıştır. Etanollü kısımdan 3.5 ml alınarak 10 ml’lik balonjojeye konulmuş, üzerine 5 ml saf su, 0.5 ml Folin-Ciocalteu reaktifi ilave edilmiştir. Elde edilen karışım 3 dk bekledikten sonra 1 ml sodyum bikarbonat çözeltisi (% 35, w/v) ilave edilmiş ve saf su ile 10 ml çizgisine kadar tamamlanmıştır.

Çözeltiler 1 saat karanlık ortamda bekletildikten sonra 0.45 µm gözenek çapına sahip şırınga filtrelerden (Isolab, Almanya) süzölmüştür. Çözeltilerin absorpsansı, aynı şekilde hazırlanmış kör çözeltiliye karşı 760 nm dalga boyunda spektrofotometre ile ölçölmüştür. Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan standart gallik asit çözeltilisinin Şekil 3.6'da gösterilen kalibrasyon eğrisi kullanılarak, örneklerin toplam fenolik madde miktarı gallik asit eşdeğeri olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.6: Gallik asit standart eğrisi

3.2.11. Toplam antioksidan aktivitenin belirlenmesi

Ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi TAEC yöntemi ile spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Lezama et al., (2012) tarafından verilen yönteme göre, 7 mM ABTS (2,2'-Azino-bis 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid), 2.45 mM potasyumpersülfat ile karıştırılarak karanlık ortamda 12-16 saat bekletilmiş ve daha sonra bu karışım aseton ile absorpsansı 734 nm dalga boyunda 0.70 ± 0.02 olacak şekilde seyreltilmiştir.

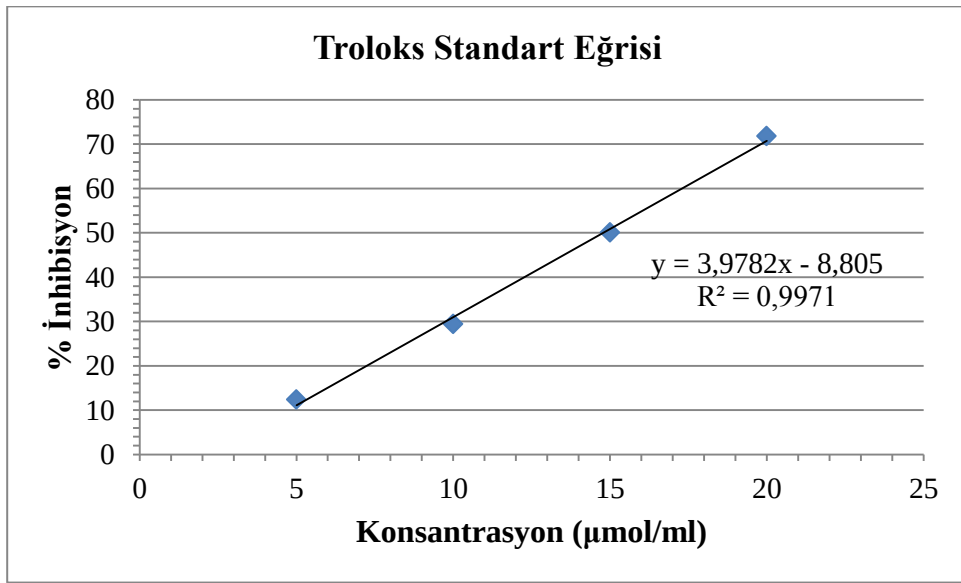
200 µl ekstrakt 800 µl aseton ile karıştırılmış, bu karışımdan 10 µl alınarak absorpsansı 0.70 ± 0.02 olarak ayarlanmış $ABTS^{\cdot+}$ radikaline ilave edildiğİ anda kronometre çalıştırılmıştır. 6 dakika boyunca 734 nm dalga boyunda absorpsans ölçümü yapılmıştır. Ekstraktların % inhibisyon değeri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır.

$$\% \text{ İnhibisyon} = [(A_{ABTS^{\cdot+}} - A_{\text{örnek}}) / A_{ABTS^{\cdot+}}] * 100 \quad (3.4)$$

$A_{ABTS^{\cdot+}}$: $ABTS^{\cdot+}$ radikalinin absorbanası

$A_{\text{örnek}}$: $ABTS^{\cdot+}$ radikaline örnek eklendikten sonra 6 dakika sonunda okunan absorbanası

Örneklerin antioksidan kapasitesi farklı konsantrasyonlarda hazırlanan troloks standardından elde edilen kalibrasyon grafiği (Şekil 3.7) yardımıyla troloks eşdeğeri olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.7: Troloks standart eğrisi

3.2.12. İstatistiksel analiz

Yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen sonuçların analizi SPSS 16.0 Windows paket programına göre yapılmıştır. Ortalamalar arasındaki farklılıklar tek yönlü varyans analizi (ANOVA) ve Tukey çoklu karşılaştırma testi ile % 95 güven aralığında belirlenmiştir.

4. BULGULAR

4.1. Nem Tayini

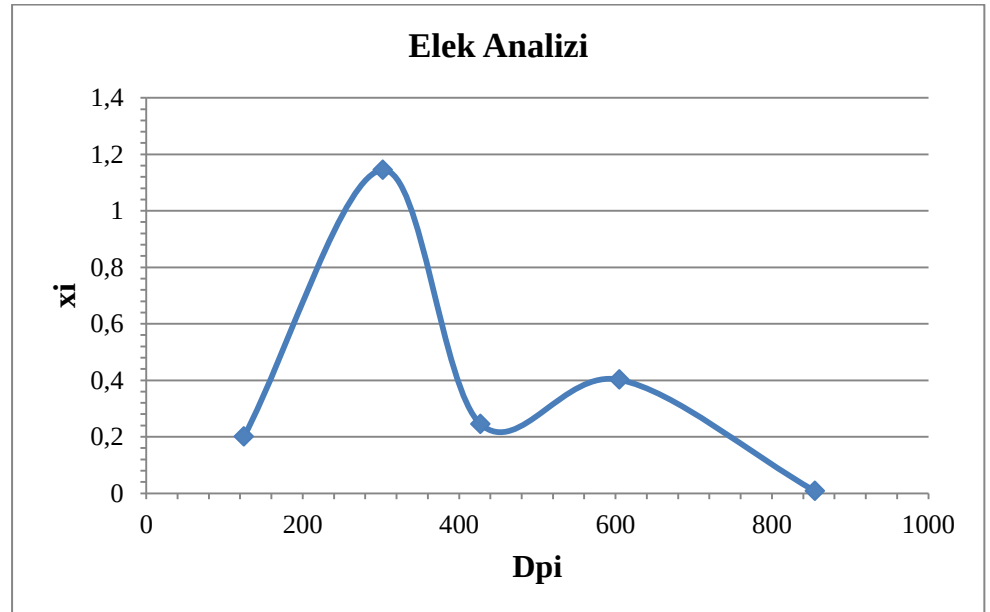
Yapılan analiz sonucu kapy biber (*Capsicum annuum L. var. conoides* (Mill.) Irish) posasının nem içeriği $\% 77.35 \pm 0.35$, fırında kurutulup öğütüldükten sonra elde edilen toz numunelerin nem içeriği ise $\% 5.64 \pm 0.12$ olarak tespit edilmiştir.

4.2. Kül Tayini

Yapılan analiz sonucu kapy biber (*Capsicum annuum L. var. conoides* (Mill.) Irish) posasının kül içeriği 7.51 ± 0.006 g/100 g km, fırında kurutulup öğütüldükten sonra elde edilen toz numunelerin kül içeriği ise 2.69 ± 0.07 g/100 g km olarak tespit edilmiştir.

4.3. Ortalama Partikül Çapının Belirlenmesi

Ekstraksiyon işleminde kullanılan toz numunenin ortalama partikül çapı 710, 500, 355 ve 250 μm gözenek çapına sahip elekler yardımıyla ortalama 150.67 μm olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1: Partikül boyut dağılımı

4.4. Su Aktivitesi (a_w) Değeri

Testo AG400 (Germany) su aktivitesi ölçüm cihazı kullanılarak elde edilen verilere göre, kapy biber (*Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish*) posasının su aktivitesi değeri $0,939 \pm 0.01$ olarak, toz numunenin su aktivitesi değeri ise $0,323 \pm 0.003$ olarak tespit edilmiştir.

4.5. Renk Analizi Değerleri

HunterLab Inc. (Amerika) renk ölçüm cihazı ile yapılan ölçüm sonucunda kapy biber (*Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish*) posasının ve toz numunenin L^* , a^* , b^* değerleri aşağıdaki Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1: Posa ve toz numune için renk analiz sonuçları

	L^*	a^*	b^*
Posa (Yaş ve çekirdekli)	29.61 ± 0.33	37.21 ± 0.61	33.84 ± 2.28
Toz numune (Kuru ve çekirdeksiz)	41.62 ± 1.42	34.63 ± 0.58	35.60 ± 0.74

4.6. Protein Analiz Sonuçları

Yapılan ölçümler sonucunda cihazdan elde edilen % Nitrojen değerleri 6.25 protein faktörüyle çarpılmıştır. Daha sonra gerekli işlemler yapılarak numunelerdeki protein içeriği kuru madde cinsinden ifade edilmiştir. Buna göre kapy biber (*Capsicum annuum L. var. conoides (Mill.) Irish*) posasının protein içeriği 15.381 ± 0.39 g/100 g km olarak, toz numunenin protein içeriği ise 14.427 ± 0.09 g/100 g km olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.2).

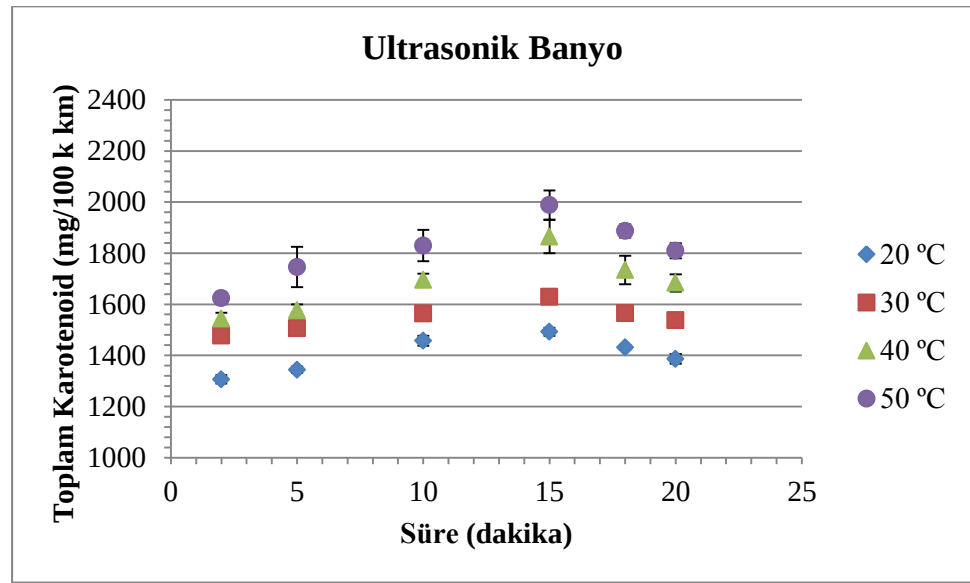
Çizelge 4.2. Posa ve toz numune için nem, kül, su aktivitesi (a_w), renk ve protein analiz sonuçları

	Nem (%)	Kül (g/100 g km)	a_w	Renk			Protein (g/100 g km)
				L^*	a^*	b^*	
Posa (Yaş ve çekirdekli)	77.35	7.51	0,939	29.61	37.21	33.84	15.381
Toz numune (Kuru ve çekirdeksiz)	5.64	2.69	0,323	41.62	34.63	35.60	14.427

4.7. Toplam Karotenoid Miktarı

4.7.1. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerin toplam karotenoid miktarı

Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan toz numunelerden elde edilen ekstraktların ekstraksiyon süresine ve sıcaklığına bağlı olarak toplam karotenoid konsantrasyonunda meydana gelen değişim Çizelge 4.3'te gösterilmiştir. Şekil 4.2' de ekstraksiyonun uygulandığı tüm sıcaklıklara ait toplam karotenoid konsantrasyonu verilmiştir.



Şekil 4.2: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonu

20 °C'de ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun 1306.00 ± 16.11 ile 1492.508 ± 15.79 mg/100 g km arasında değiştiği belirlenmiştir. Toplam karotenoid konsantrasyonunun 15. dakikaya kadar artış gösterdiği, 18. ve 20. dk'da konsantrasyonda azalma meydana geldiği görülmüştür. Toplam karotenoid konsantrasyonu açısından en yüksek değer 15 dk'da elde edildiği görülürken ($p < 0.05$), 10 dk ve 18 dk arasında istatistiksel olarak önemli düzeyde farklılık görülmemiştir ($p > 0.05$).

30 °C'de ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun süreyle beraber değişimi Şekil 4.3'te gösterilmiştir. 30 °C'de ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun 1477.82 ± 18.14 ile 1629.49 ± 27.11 mg/100 g km arasında değiştiği

belirlenmiştir. Bu sıcaklıkta toplam karotenoid konsantrasyonu açısından en yüksek sonucun 15 dk'lık ekstraksiyon sonucunda elde edildiği görülmüş ve çalışılan diğer tüm sürelerden önemli düzeyde farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p<0.05$).

40 °C'de ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun 1543.69 ± 22.74 ile 1865.01 ± 64.96 mg/100 g km arasında değiştiği belirlenmiştir. Toplam karotenoid konsantrasyonu açısından en yüksek değerin 15 dk'lık ekstraksiyon sonucu elde edildiği görülürken, diğer tüm ekstraksiyon süreleri arasında önemli düzeyde fark bulunduğu saptanmıştır ($p<0.05$). 10, 18 ve 20. dakikalar arasında ise % 95 güven aralığında istatistiksel olarak önemli ölçüde fark görülmemiştir.

Ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun 50 °C'de 1623.29 ± 22.15 ile 1988.74 ± 57.28 mg/100 g km arasında değiştiği belirlenmiştir. Veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, 15. dk, ekstraksiyon için uygulanan tüm sürelerle kıyasla en yüksek toplam karotenoid içeriği ile farklılık göstermektedir ($p<0.05$). En düşük toplam karotenoid içeriğinin ekstraksiyon işleminin 2 dk uygulandığı ekstraktlardan elde edildiği görülmüş, 10. ve 20. dk'lar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark görülmemiştir ($p>0.05$).

Çizelge 4.3: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid miktarında zamanla meydana gelen değişim (mg/100g km)

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
2 dk	$1306.00 \pm 16.11^{a,A}$	$1477.82 \pm 18.14^{a,B}$	$1543.69 \pm 22.74^{a,C}$	$1623.29 \pm 22.15^{a,D}$
5 dk	$1343.79 \pm 12.88^{b,A}$	$1506.61 \pm 7.69^{a,b,B}$	$1576.03 \pm 23.85^{a,B}$	$1745.92 \pm 79.28^{b,C}$
10 dk	$1456.92 \pm 19.23^{d,A}$	$1563.99 \pm 19.19^{c,B}$	$1695.53 \pm 24.40^{b,C}$	$1829.81 \pm 61.49^{b,c,D}$
15 dk	$1492.51 \pm 15.79^{e,A}$	$1629.49 \pm 27.11^{d,B}$	$1865.01 \pm 64.96^{c,C}$	$1988.74 \pm 57.28^{d,D}$
18 dk	$1431.15 \pm 8.62^{d,A}$	$1565.03 \pm 10.38^{c,B}$	$1733.71 \pm 55.66^{b,C}$	$1886.92 \pm 25.56^{c,D}$
20 dk	$1386.14 \pm 18.56^{c,A}$	$1537.62 \pm 7.17^{b,c,B}$	$1683.77 \pm 33.77^{b,C}$	$1808.92 \pm 29.47^{b,c,D}$

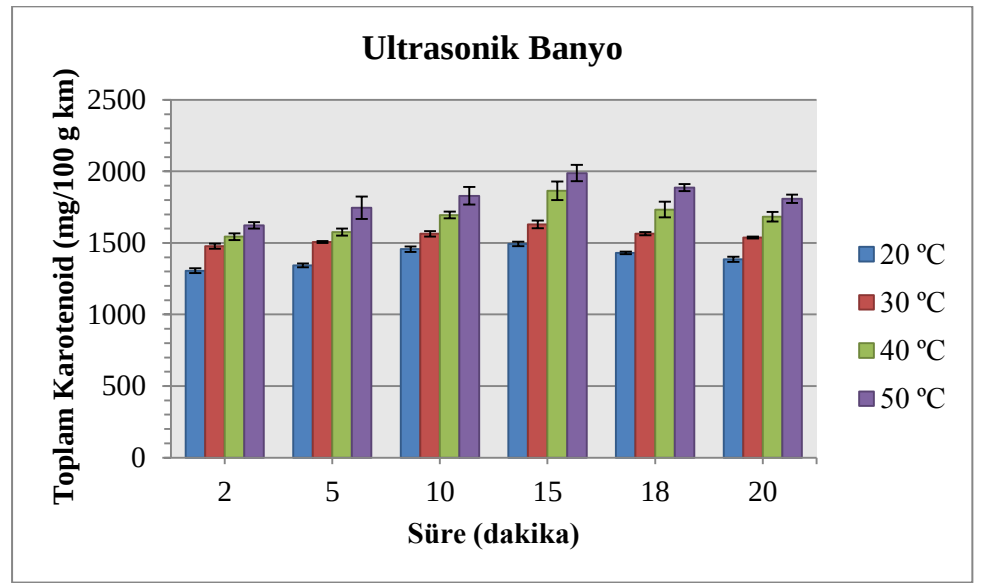
^{a-e} Aynı sütundaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

^{A-D} Aynı satırdaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Toplam karotenoid konsantrasyonunun ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça ekstraktlardaki toplam karotenoid

konsantrasyonunun arttığı görülmektedir. 5 dakika hariç ultrasonik banyoda ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sürelerde sıcaklıklar arasında istatistiksel olarak fark olduğu görülmüştür ($p<0.05$). 5 dakikalık ekstraksiyon süresi için, 30 °C ve 40 °C ekstraksiyon sıcaklığı arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$).

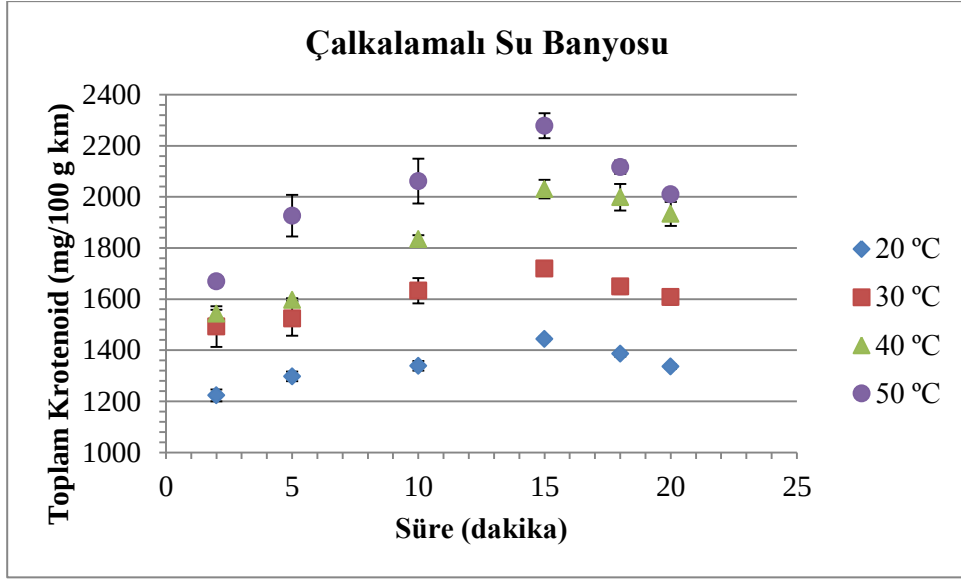
Şekil 4.3'te görüldüğü üzere ekstraksiyon ultrasonik banyoda gerçekleştirildiğinde, en yüksek toplam karotenoid miktarının 1988.74 ± 57.28 mg/100 g ile 50 °C'de 15 dakikalık ekstraksiyon işlemi uygulandığında elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.3: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

4.7.2. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerin toplam karotenoid miktarı

Çalkalamalı su banyosu kullanılarak ekstraksiyonun gerçekleştirildiği toz numunelerden elde edilen ekstraktların sıcaklık ve süreyle beraber toplam karotenoid konsantrasyonunda meydana gelen değişim Çizelge 4.4'te gösterilmiştir. Şekil 4.4'te görüldüğü gibi, ekstraktların toplam karotenoid miktarının 15. dakikaya kadar arttığı ve 18. ve 20. dakikada azalma gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.4: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonu

20 °C’de ekstraktlardaki toplam karotenoid konsantrasyonu 1223.04 ± 22.72 ile 1444.03 ± 8.46 mg/100 g km arasında değişmektedir. Bu sıcaklıkta toplam karotenoid konsantrasyonu açısından en yüksek sonucun 15. dk’da elde edildiği görülmüş ve çalışılan diğer tüm sürelerden önemli düzeyde farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p < 0.05$). Bununla beraber, 10 dakika ve 20 dakika arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$).

30 °C’de ekstraktlardaki toplam karotenoid konsantrasyonu 1492.19 ± 79.53 ile 1718.94 ± 27.29 mg/100 g km arasında değişmektedir. Toplam karotenoid konsantrasyonu açısından en yüksek değer 15. dk’da elde edildiği görülürken, çalışılan diğer tüm sürelerden önemli düzeyde farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p < 0.05$). 10, 18 ve 20. dakikalar arasında ise % 95 güven aralığında istatistiksel olarak önemli ölçüde fark görülmemiştir ($p > 0.05$).

40 °C’de ekstraktlardaki toplam karotenoid konsantrasyonu 1542.73 ± 14.97 ile 2030.36 ± 36.91 mg/100 g km arasında değişmektedir. Bu sıcaklıkta en düşük karotenoid konsantrasyonunu veren 2 dakika (1542.73 ± 14.97 mg/100 g) ile 5 dakika (1596.64 ± 6.51 mg/100 g km) arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Bununla beraber, bu sıcaklıkta en yüksek karotenoid konsantrasyonu 15 dakika sonunda elde edilmiş ve 18 dakika ile aralarında önemli bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$).

50 °C’de ekstraktlardaki toplam karotenoid konsantrasyonunun 1668.80 ± 20.62 mg/100 g km ile 2278.39 ± 49.25 mg/100 g km arasında değiştiği belirlenmiştir. Toplam karotenoid konsantrasyonu açısından en yüksek sonucun 15. dk’da elde edildiği görülmüş ve çalışılan diğer tüm sürelerden önemli düzeyde farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p<0.05$).

Çizelge 4.4: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid miktarında zamanla meydana gelen değişim (mg/100g km)

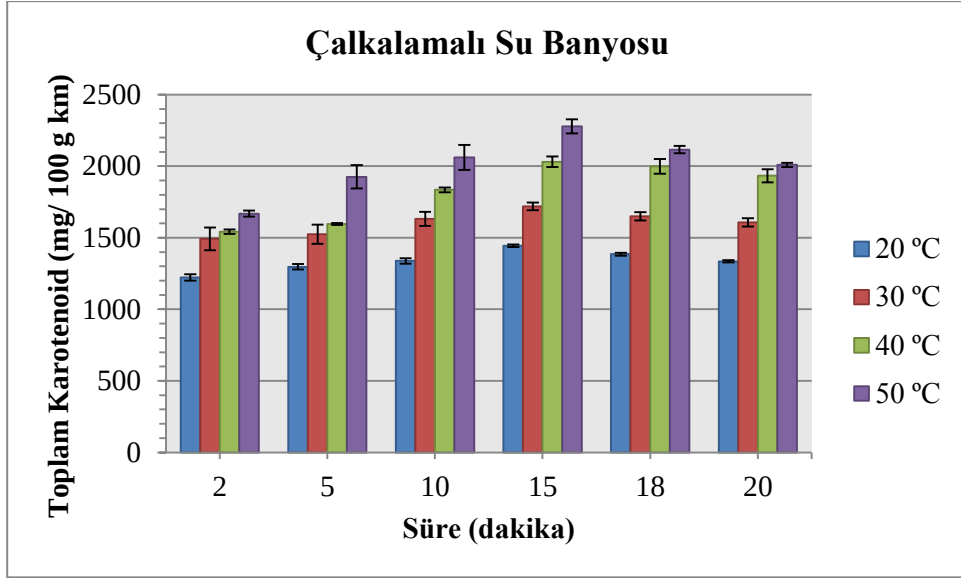
	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
2 dk	$1223.04 \pm 22.72^{a,A}$	$1492.19 \pm 79.53^{a,B}$	$1542.73 \pm 14.97^{a,C}$	$1668.80 \pm 20.62^{a,D}$
5 dk	$1297.09 \pm 18.75^{b,A}$	$1524.20 \pm 67.55^{a,B}$	$1596.64 \pm 6.50^{a,B}$	$1926.08 \pm 81.62^{b,C}$
10 dk	$1338.77 \pm 18.89^{c,A}$	$1632.79 \pm 49.19^{b,B}$	$1834.55 \pm 15.89^{b,C}$	$2061.69 \pm 87.55^{c,D}$
15 dk	$1444.03 \pm 8.46^{e,A}$	$1718.94 \pm 27.29^{c,B}$	$2030.36 \pm 36.91^{d,C}$	$2278.39 \pm 49.25^{e,D}$
18 dk	$1385.32 \pm 9.55^{d,A}$	$1649.04 \pm 29.09^{b,B}$	$1998.24 \pm 51.77^{d,C}$	$2116.06 \pm 25.37^{d,D}$
20 dk	$1335.39 \pm 8.39^{c,A}$	$1607.44 \pm 29.32^{b,B}$	$1932.99 \pm 46.74^{c,C}$	$2009.18 \pm 14.39^{b,c,D}$

^{a-e} Aynı sütundaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

^{A-D} Aynı satırdaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Ekstraksiyon çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirildiğinde, ekstraktlardaki toplam karotenoid konsantrasyonunun ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olarak artış gösterdiği görülmektedir. Toplam karotenoid konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi incelendiğinde, 5 dakikalık ekstraksiyon süresi hariç ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sürelerde sıcaklıklar arasında istatistiksel olarak fark bulunduğu görülmektedir ($p<0.05$). 5 dakikalık ekstraksiyon süresi için, 30 °C ve 40 °C ekstraksiyon sıcaklıkları arasında istatistiksel olarak önemli bir fark olmadığı saptanmıştır ($p>0.05$).

Ayrıca Şekil 4.5’te görüldüğü gibi çalkalamalı su banyosunda ekstraksiyon işlemi için, en yüksek toplam karotenoid miktarının 2278.39 ± 49.25 mg/100 g km ile 50 °C’de 15 dakikalık ekstraksiyon işlemi uygulandığında elde edildiği görülmüştür.



Şekil 4.5: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam karotenoid konsantrasyonunun zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Ekstraktlardaki toplam karotenoid konsantrasyonu açısından ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosunun etkinliğinin kıyaslandığı grafikler EK 2’de gösterilmiştir. Ekstraksiyon işleminin gerçekleştirildiği ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam karotenoid konsantrasyonu açısından kıyaslandığında, her iki ekstraksiyon işleminde de ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinin 15 dakikaya kadar arttığı, 18. ve 20. dakikada ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinin azaldığı görülmüştür.

30 °C’de 2 dakika hariç ekstraksiyonun gerçekleştirildiği diğer tüm sürelerde çalkalamalı su banyosunun, ultrasonik banyoya kıyasla ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

40 °C’de ise 2 dakika ve 5 dakikalık ekstraksiyon sürelerinin, ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde hem çalkalamalı su banyosunda hem de ultrasonik banyodaki etkinlikleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Ekstraksiyonun gerçekleştirildiği diğer tüm sürelerde ise 40 °C’de çalkalamalı su banyosunun ultrasonik banyoya kıyasla ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

50 °C’de ekstraksiyon gerçekleştirildiğinde, ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde tüm ekstraksiyon süreleri için çalkalamalı su banyosunun ultrasonik banyodan daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p < 0.05$).

Ancak sadece 20 °C’de ultrasonik banyonun, çalkalamalı su banyosuna kıyasla ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sürelerde ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişini arttırdığı belirlenmiştir ($p<0.05$).

Ekstraktlardaki en yüksek toplam karotenoid konsantrasyonu 2278.39 ± 49.25 mg/100 g km ile çalkalamalı su banyosuyla 50 °C’de 15 dakikalık ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilirken, en düşük toplam karotenoid konsantrasyonu 1223.04 ± 22.72 mg/100 g km ile yine çalkalamalı su banyosuyla 20 °C’de 2 dakikalık ekstraksiyonun gerçekleştirildiği örneklerden elde edilmiştir.

Literatür verileri incelendiğinde, kırmızı biberdeki toplam karotenoid konsantrasyonunun çok geniş yelpazede değişim gösterdiği görülmektedir. Biberlerdeki karotenoid konsantrasyonunun çok sayıda faktöre bağlı olduğu belirtilmektedir. Bunlar arasında;

- Biberin genetiği
- Olgunluk aşaması (Ignat et al., 2013)
- Biberin yetiştiği yörenin iklimi
- Yetiştirilen topraktaki su ve besinler
- Biberin çeşidi
- Hasat zamanı (Biehler et al., 2012)
- Uygulanan kurutma işlemi (Ortega et al., 2012)
- Biberin fizyolojik ve morfolojik özellikleri
- Karotenogenesi sağlayan genler bulunmaktadır (Deepa et al., 2006).

Yang et al. (2014), Kore’de yetiştirilen az, orta ve çok acılığa sahip kırmızı biberlerdeki toplam karotenoid konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Yapılan araştırma sonucu az acılığa sahip biberlerde toplam karotenoid konsantrasyonu 1510 mg/100 g, orta acılığa sahip biberde 1315 mg/100 g, çok acılığa sahip biberlerde ise 817 mg/100 g olarak belirlenmiştir.

Dong et al. (2014), çözgen olarak etanol kullanarak, taze ve 2 farklı kurutma işlemi (güneşte kurutma ve 50 °C’de fırında kurutma) uygulanmış biberlerdeki toplam karotenoid konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Toplam karotenoid konsantrasyonunun taze kırmızı biberde 44058 mg/100 g perikarp, güneşte kurutulmuş biberde 18454 mg/100 g perikarp ve fırında kurutma uygulanan biberlerde ise 19561 mg/100 g perikarp olduğu belirlenmiştir.

Deli et al. (2001), olgunlaşma sırasında kırmızı biberdeki (*Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme rubrum*) toplam karotenoid değişimini incelemişlerdir. Olgun kırmızı biber örneklerinde toplam karotenoid konsantrasyonunun 1297.12 mg/100 g km olduğu belirlenmiştir.

Deli et al. (1992), siyah renkli olan *Capsicum annuum* varyete *longum nigrum* biberinin karotenoid konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Olgunlaşma tamamlandığında biberlerdeki toplam karotenoid konsantrasyonunun 3211 mg/100 g km olduğu belirlenmiştir.

Guzman et al. (2010), Meksika’da yetiştirilen 3 farklı *Capsicum spp.* türü biberde toplam karotenoid konsantrasyonunu belirlemişlerdir. Kırmızı renkli biber çeşitlerinin çoğunun, turuncu ve sarı renkli biber çeşitlerine oranla daha yüksek oranda toplam karotenoid konsantrasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Kırmızı renkli biberlerden Nambe türü biberin toplam karotenoid konsantrasyonunun 1076 mg/100 g km, NuMex Nematador türü biberin toplam karotenoid konsantrasyonunun ise 907 mg/100 g km olduğu belirlenmiştir. Turuncu renkli Gourmet Rainbow türü biberin toplam karotenoid konsantrasyonu 367 mg/100 g km olarak belirlenirken, sarı renkli NuMex Sunglo adlı biberin toplam karotenoid konsantrasyonunun 30 mg/100 g km olduğu belirlenmiştir.

Hornero-Mendez et al. (2000), beş farklı kırmızı biber çeşidinin (*Capsicum annuum* L.) toplam karotenoid konsantrasyonunu incelemişlerdir. Aynı olgunluk aşamasında biberlerin toplam karotenoid konsantrasyonunun çeşide göre farklılık gösterdiği belirtilmiştir. Mana adı verilen biberin toplam karotenoid konsantrasyonu 1320.8 mg/100 g km olarak belirlenmiştir.

Uquiche et al. (2004), süperkritik akışkan ekstraksiyonu ve klasik sokslet ekstraksiyonu ile kırmızı biberden oleoresin ekstraksiyonu gerçekleştirmişlerdir. En yüksek toplam karotenoid konsantrasyonu klasik sokslet ekstraksiyonu uygulanan örneklerden elde edilmiştir. Oleoresindeki toplam karotenoid konsantrasyonu HPLC ve spektrofotometrik olmak üzere iki farklı yöntemle analiz edilmiştir. HPLC ile analiz edilen örneklerden en yüksek toplam karotenoid konsantrasyonu 976 mg/100 g oleoresin ile klasik sokslet ekstraksiyonu ile elde edilirken, spektrofotometre ile analiz edilen örneklerden en yüksek toplam karotenoid konsantrasyonu 4010 mg/100 g oleoresin olarak belirlenmiştir.

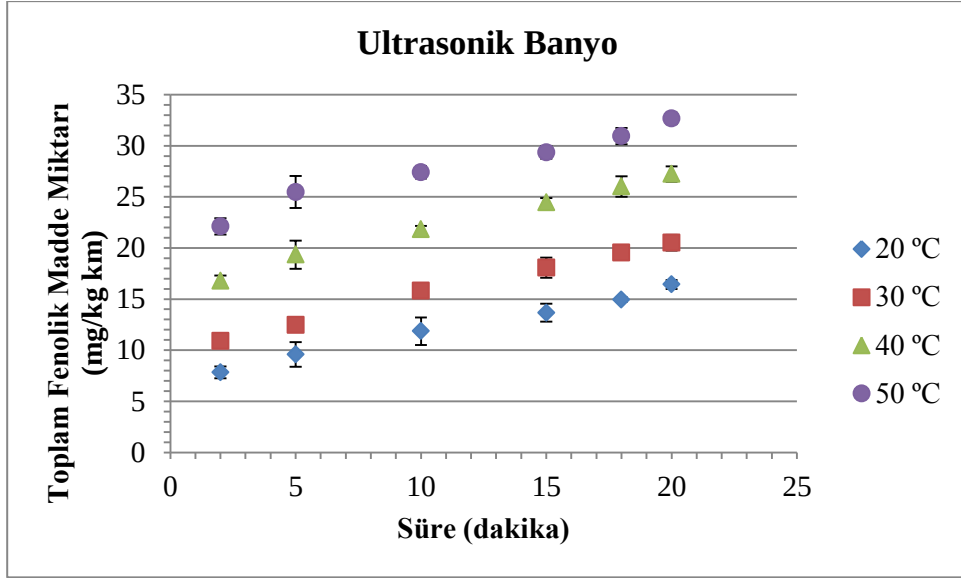
Görüldüğü gibi toplam karotenoid konsantrasyonu açısından bu çalışmada elde edilen veriler yukarıda bahsedilen çalışmalarla uyum içerisinde. Ancak literatürde bazı çalışmalarda nispeten daha düşük sonuçların elde edildiği de görülmektedir. Deepa et al. (2007), *Capsicum annum* L. türüne ait farklı çeşitteki tatlı kırmızı biberlerin olgunlaşma sırasındaki toplam karotenoid konsantrasyonundaki değişimi incelemişlerdir. Olgunlaşma sırasında β -karoten ve toplam karotenoid konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Flamingo ve Anupam adı verilen biberlerin, henüz yeşilken toplam karotenoid konsantrasyonunun sırasıyla 5.7 mg/100 g km ve 43.2 mg/100 g km olduğu belirlenmiştir. Olgunlaşma tamamlandığında Flamingo adlı biberdeki toplam karotenoid konsantrasyonunun 11.4 mg/100 g km'ye yükseldiği, Anupam adlı biberdeki toplam karotenoid konsantrasyonunun 132.5 mg/100 g km'ye yükseldiği görülmüştür.

Chuah et al. (2008), *Capsicum annum* L. türü kırmızı, turuncu, yeşil ve sarı renkli biberlerde toplam karotenoid konsantrasyonunu spektrofotometrik olarak incelemişlerdir. Bu biberler arasından en yüksek toplam karotenoid konsantrasyonuna 6.49 ± 0.39 mg/100 g taze biber ile turuncu biberin sahip olduğu ve bunu 4.50 ± 0.19 mg/100 g taze biber ile kırmızı biberin takip ettiğini belirlemişlerdir. Sarı ve yeşil renkli biberlerin toplam karotenoid konsantrasyonlarının ise sırasıyla 1.81 ± 0.03 mg/100 g taze biber ve 1.56 ± 0.01 mg/100 g taze biber olduğunu belirtmişlerdir.

4.8. Toplam Fenolik Madde Miktarı

4.8.1. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerin toplam fenolik madde miktarı

Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarında zamana bağlı meydana gelen değişim Çizelge 4.5'te gösterilmiştir. Ultrasonik ekstraksiyon işlemi uygulandığında ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinin zamana bağlı doğrusal olarak arttığı görülmüştür (Şekil 4.6).



Şekil 4.6: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarı

20 °C’de ekstraktların toplam fenolik madde içeriği 7.83 ± 0.58 ile 16.43 ± 0.43 mg/kg km arasında değişmektedir. En yüksek toplam fenolik madde miktarının (16.43 ± 0.43 mg/kg km) işlem süresi 20 dk olduğunda elde edildiği görülmüştür. 15. ve 18. dakikalar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$).

30 °C’de ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinin zamanla arttığı görülmüştür. Bu sıcaklıkta en yüksek toplam fenolik madde miktarının (20.51 ± 0.77 mg/ kg km) 20 dakikada elde edildiği görülürken, % 95 güven aralığında 18. ve 20. dakikalar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır.

40 °C’de ekstraktlardaki en yüksek toplam fenolik madde miktarının (27.23 ± 0.76 mg/ kg km) 20 dakikada elde edildiği görülmüştür. Toplam fenolik madde geçişi zamanla artış göstermiş fakat 15. ve 18. dakikalar arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$).

50 °C’de en düşük toplam fenolik madde miktarının 22.11 ± 0.81 mg/kg km ile 2 dakikalık ekstraksiyon süresinde elde edildiği görülürken, en yüksek fenolik madde miktarı (32.67 ± 0.57 mg/kg km) 20 dakikalık işlem süresi sonunda elde edilmiştir. Veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde % 95 güven aralığında 15. ve 18. dakika ekstraksiyon süreleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır.

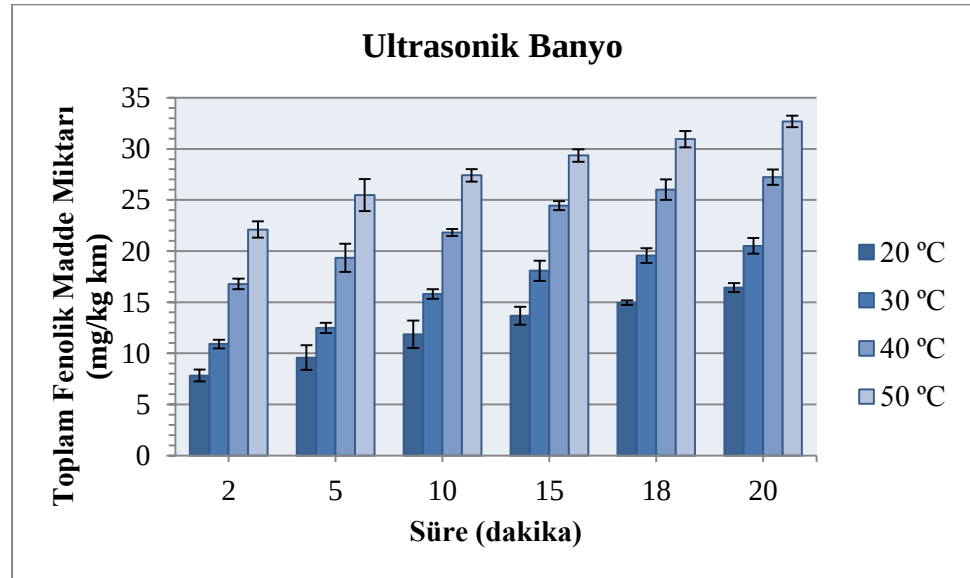
Çizelge 4.5: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarında zamanla meydana gelen değişim (mg/kg km)

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
2 dk	7.83 ± 0.58 ^{a,A}	10.91 ± 0.42 ^{a,B}	16.78 ± 0.52 ^{a,C}	22.11 ± 0.81 ^{a,D}
5 dk	9.58 ± 1.21 ^{b,A}	12.47 ± 0.49 ^{b,B}	19.35 ± 1,38 ^{b,C}	25.47 ± 1.56 ^{b,D}
10 dk	11.86 ± 1.34 ^{c,A}	15.81 ± 0.47 ^{c,B}	21.82 ± 0,34 ^{c,C}	27.41 ± 0.61 ^{c,D}
15 dk	13.66 ± 0.87 ^{d,A}	18.07 ± 0.98 ^{d,B}	24.46 ± 0,44 ^{d,C}	29.34 ± 0.61 ^{d,D}
18 dk	14.95 ± 0.22 ^{d,e,A}	19.55 ± 0.71 ^{e,B}	26.01 ± 1,00 ^{d,e,C}	30.94 ± 0.78 ^{d,D}
20 dk	16.43 ± 0.43 ^{e,A}	20.51 ± 0.77 ^{e,B}	27.23 ± 0,76 ^{e,C}	32.67 ± 0.57 ^{e,D}

^{a-e} Aynı sütundaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

^{A-D} Aynı satırdaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir (p<0.05).

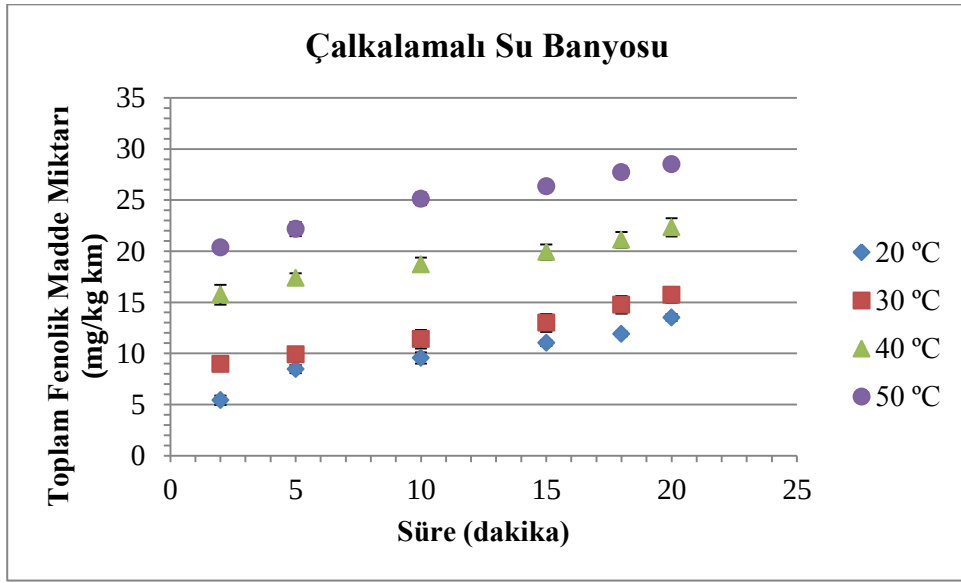
Ayrıca ultrasonik su banyosunda ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sürelerde sıcaklık arttıkça ekstraktlardaki fenolik madde miktarının arttığı görülmektedir. Sıcaklıklar arasında toplam fenolik madde miktarı açısından istatistiksel olarak fark vardır ($p<0.05$). Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, en yüksek toplam fenolik madde miktarı 32.67 ± 0.57 mg/kg km ile 50 °C’de 20 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.7: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarının zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

4.8.2. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerin toplam fenolik madde miktarı

Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarında zamanla meydana gelen değişim Çizelge 4.6 'da gösterilmiştir. Ekstraksiyon sırasında ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinin zamanla arttığı görülmüştür (Şekil 4.8). Ekstraksiyon işlemi çalkalamalı su banyosu ile gerçekleştirildiğinde ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinin zamanla arttığı görülmüştür. 20 °C'de ekstraktların toplam fenolik madde miktarı 5.41 ± 0.45 mg/kg km ile 13.50 ± 0.34 mg/kg km arasında değişmektedir.



Şekil 4.8: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarı

20 °C'de ekstraktlardaki en düşük fenolik madde miktarının (5.41 ± 0.45 mg/kg km) 2 dakikalık ekstraksiyon işlemi sonucu elde edildiği, en yüksek fenolik madde miktarının (13.50 ± 0.34 mg/kg km) 20 dakikalık ekstraksiyon işlemi sonucu elde edildiği ve verilerin % 95 önem düzeyinde istatistiksel olarak birbirinden farklı olduğu belirlenmiştir.

30 °C'de ekstraktların toplam fenolik madde miktarının 8.95 ± 0.57 mg/kg km ile 15.71 ± 0.74 mg/kg km arasında değiştiği görülmektedir. Bu sıcaklıkta en düşük fenolik madde miktarını veren 2 dakika (8.95 ± 0.57 mg/kg km) ve 5 dakikalık (9.91 ± 0.52 mg/kg km) ekstraksiyon süreleri arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p > 0.05$). Bununla beraber, en yüksek fenolik madde miktarını veren 18 dakika (14.76 ± 0.86 mg/kg km) ve 20 dakika

(15.71 ± 0.74 mg/kg km) arasında da istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmadığı görülmüştür ($p>0.05$).

40 °C’de ekstraktların toplam fenolik madde miktarı 15.75 ± 0.98 mg/kg km ile 22.32 ± 0.89 mg/kg km arasında değişmektedir. Ekstraksiyon süreleri arasında önemli bir fark bulunmazken ($p>0.05$), en yüksek toplam fenolik madde miktarını veren 20 dakika, uygulanan tüm sürelerden istatistiksel olarak farklılık göstermektedir ($p<0.05$).

50 °C’de ekstraktların toplam fenolik madde miktarı 20.35 ± 0.46 mg/kg km ile 28.51 ± 0.34 mg/kg km arasında değişmektedir. Bu sıcaklıkta ekstraktlara fenolik madde geçişinin zamanla arttığı görülürken, 18 ve 20 dakika arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

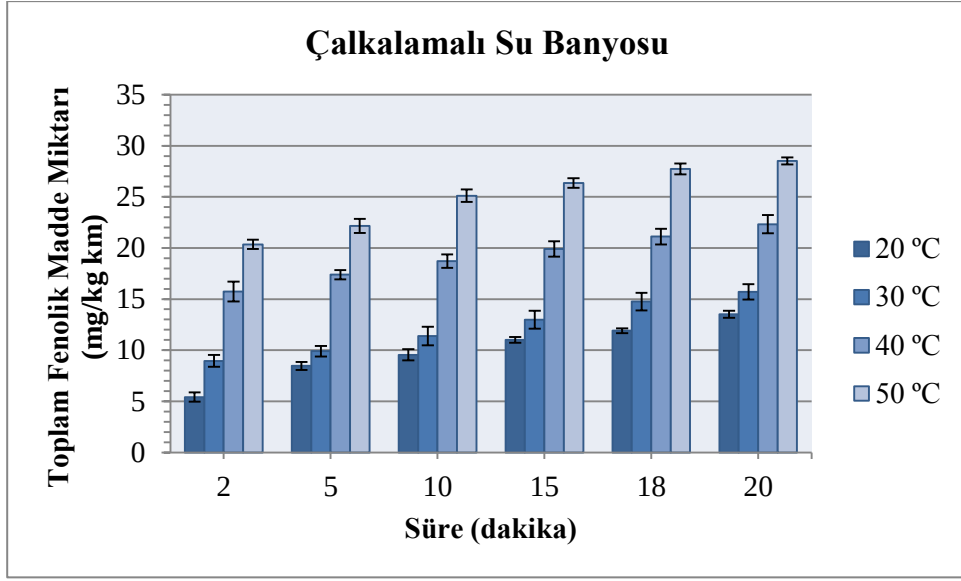
Çizelge 4.6: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarında zamanla meydana gelen değişim (mg/kg km)

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
2 dk	$5.41 \pm 0.45^{a,A}$	$8.95 \pm 0.57^{a,B}$	$15.75 \pm 0.98^{a,C}$	$20.35 \pm 0.46^{a,D}$
5 dk	$8.46 \pm 0.39^{b,A}$	$9.91 \pm 0.52^{a,B}$	$17.38 \pm 0.46^{b,C}$	$22.16 \pm 0.69^{b,D}$
10 dk	$9.55 \pm 0.54^{c,A}$	$11.39 \pm 0.91^{b,B}$	$18.71 \pm 0.67^{b,c,C}$	$25.11 \pm 0.61^{c,D}$
15 dk	$11.02 \pm 0.28^{d,A}$	$12.98 \pm 0.87^{c,B}$	$19.91 \pm 0.76^{c,d,C}$	$26.35 \pm 0.46^{d,D}$
18 dk	$11.90 \pm 0.24^{e,A}$	$14.76 \pm 0.86^{d,B}$	$21.11 \pm 0.76^{d,e,C}$	$27.73 \pm 0.53^{e,D}$
20 dk	$13.50 \pm 0.34^{f,A}$	$15.71 \pm 0.74^{d,B}$	$22.32 \pm 0.89^{e,C}$	$28.51 \pm 0.34^{e,D}$

^{a-e} Aynı sütundaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

^{A-D} Aynı satırdaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Toplam fenolik madde miktarının ekstraksiyon sıcaklığına bağlı olarak değişimi incelendiğinde, sıcaklık arttıkça ekstraktlardaki fenolik madde miktarının arttığı görülmektedir. Çalkalamalı su banyosunda ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sürelerde sıcaklıklar arasında istatistiksel olarak fark vardır ($p<0.05$). Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, en yüksek toplam fenolik madde miktarı 28.51 ± 0.34 mg/kg km ile 50 °C’de 20 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.9: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam fenolik madde miktarının zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Ekstraktlardaki toplam fenolik madde miktarı açısından ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosunun etkinliğinin kıyaslandığı grafikler EK 2’de gösterilmiştir. Ekstraktlara toplam fenolik madde geçişi açısından ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosunun etkinliği kıyaslandığında, her iki ekstraksiyon işlemine de ekstraktlara sıcaklık ve süreyle beraber fenolik madde geçişinin arttığı belirlenmiştir.

20 °C’de 5 dakikalık ekstraksiyon işlemi hariç, ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinde ultrasonik banyonun çalkalamalı su banyosuna kıyasla daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

30 °C’de ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinde ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm süreler için ultrasonik banyonun çalkalamalı su banyosuna kıyasla daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

40 °C’de 2 dakika hariç, ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinde ultrasonik banyonun çalkalamalı su banyosuna kıyasla daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

50 °C’de ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinde ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm süreler için ultrasonik banyonun çalkalamalı su banyosuna kıyasla daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

Ekstraktlardaki en yüksek toplam fenolik madde miktarı 32.67 ± 0.57 mg/kg km ile ultrasonik banyoda 50 °C’de 20 dakikalık ekstraksiyon işleminin uygulandığı örneklerden elde edilirken, en düşük toplam fenolik madde miktarı 5.41 ± 0.45 mg/kg km ile çalkalamalı su banyosunda 20 °C’de 2 dakikalık ekstraksiyon işleminin uygulandığı örneklerden elde edilmiştir. Literatür verileri incelendiğinde, kırmızı biberdeki toplam fenolik madde miktarının çok geniş yelpazede değişim gösterdiği görülmektedir. Biberlerdeki toplam fenolik madde miktarının bağlı olduğu faktörler:

- ✦✦ Biberin olgunluğu
- ✦✦ Biberin çeşidi (Chen et al., 2013)
- ✦✦ Genotipi
- ✦✦ Hasat zamanı (Ghasemnezhad et al., 2011)
- ✦✦ Depolama koşulları
- ✦✦ İşleme koşulları (Zhang and Hamauzu, 2003)
- ✦✦ Uygulanan ekstraksiyon metodu (Selahle et al., 2015)
- ✦✦ Biberin incelenmek istenen anatomik kısmıdır (Materska, 2014).

Ghasemnezhad et. al. (2011), *Capsicum annuum* türü 5 farklı biberin toplam fenolik madde miktarının olgunlaşmayla beraber değişimini incelemiştir. Yapılan çalışma sonucunda biberlerde toplam fenolik madde miktarının olgunluğa bağlı olduğu tespit edilmiş, olgunlaşmasını tamamlamadan hasat edilen biberlerin, tamamıyla olgunlaşan biberlere kıyasla daha yüksek miktarda toplam fenolik madde miktarına sahip olduğunu belirlemiştir. Buna karşılık biberlerde olgunluk arttıkça toplam fenolik madde miktarının arttığının tespit edildiği çalışmalar da mevcuttur (Lee et al., 1995).

Vega-Gálvez et al. (2009), *Capsicum annuum* L. var. Hungarian türü biberlerdeki toplam fenolik madde miktarı üzerine kurutma sıcaklığının (50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C) etkisini incelemiştir. Kurutmada uygulanan sıcaklık artışının biberlerdeki toplam fenolik madde miktarı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu tespit edilmiştir ($p < 0.05$). Kurutma sıcaklığı arttıkça biberlerdeki toplam fenolik madde miktarının azaldığı görülmüş, ancak 90 °C’de fenolik madde miktarında bir artışın meydana geldiği belirlenmiştir.

Deepa et al. (2007), farklı genotipe sahip *Capsicum annuum* L. türü 10 farklı biber çeşidinin toplam fenolik madde miktarını incelemiştir. Yapılan çalışma sonucu analiz edilen çoğu biberdeki fenolik madde miktarının olgunluk

arttıkça azaldığı tespit edilmiştir. Olgunlaşmasını tamamlamamış yeşil biberlerde toplam fenolik madde miktarının 186 mg/100 g km ile 1122 mg/100 g km arasında olduğu, olgunlaşmasını tamamlamış kırmızı renkteki biberlerde ise toplam fenolik madde miktarının 323 mg/100 g ile 852 mg/100 g arasında olduğu tespit edilmiştir.

Chen et al. (2013), biberin farklı anatomik kısımlarında (perikarp, plasenta ve sap) toplam fenolik madde miktarını incelemişlerdir. Fenolik madde miktarının en az oranda 52.27 mg/g km ile perikarpte (kabuğa yakın kısım) ve 67.07 mg/g km ile plasentada (çekirdeğe yakın kısım) olduğu belirlenirken, en yüksek fenolik madde miktarının ise 71.34 mg/g km ile biberin sap kısmında bulunduğu belirlenmiştir.

Selahle et al. (2015), dört farklı renkte (sarı, siyah, kırmızı ve mavi) fileler altında yetiştirilen sarı ve kırmızı renkteki biberlerin toplam fenolik madde miktarını incelemişlerdir. Kırmızı renkteki biberlerin sarı renkli biberlere kıyasla daha yüksek miktarda toplam fenolik madde miktarı içerdiği belirlenmiştir. Sarı renkli biberlerde en düşük toplam fenolik madde miktarının 75.7 mg/kg ile siyah renkli file altında yetiştirilen biberden elde edildiği belirlenirken, en yüksek toplam fenolik madde miktarının 111.2 mg/kg ile mavi renkli file altında yetiştirilen biberden elde edildiği belirlenmiştir. Kırmızı renkli biberlerde ise en düşük toplam fenolik madde miktarının 101.8 mg/kg ile siyah renkli file altında yetiştirilen biberden elde edildiği belirlenirken, en yüksek toplam fenolik madde miktarının 143.1 mg/kg ile mavi renkli file altında yetiştirilen biberden elde edildiği belirlenmiştir.

Materska et al. (2014), *Capsicum annuum* L. türü dondurularak kurutulmuş ve taze dört farklı çeşit biberin plasenta ve perikarp kısımlarında bulunan toplam fenolik madde miktarını belirlemişlerdir. İncelenen biber çeşitlerinin plasenta kısmının, perikarp kısmına oranla daha yüksek miktarda toplam fenolik madde içeriğine sahip olduğu tespit edilmiştir. En düşük toplam fenolik madde miktarının 95 mg/kg ile dondurarak kurutma uygulanan Shanghai türü biberin perikarp kısmından elde edildiği görülürken, en yüksek toplam fenolik madde miktarının 637 mg/kg ile Red Knight adı verilen biberin plasenta kısmından elde edildiği görülmüştür.

Zhang et. al. (2003), yeşil, sarı ve kırmızı renge sahip *Capsicum annuum* L. türü biberlerde bulunan fenolik madde miktarını incelemişlerdir. Biberlerde

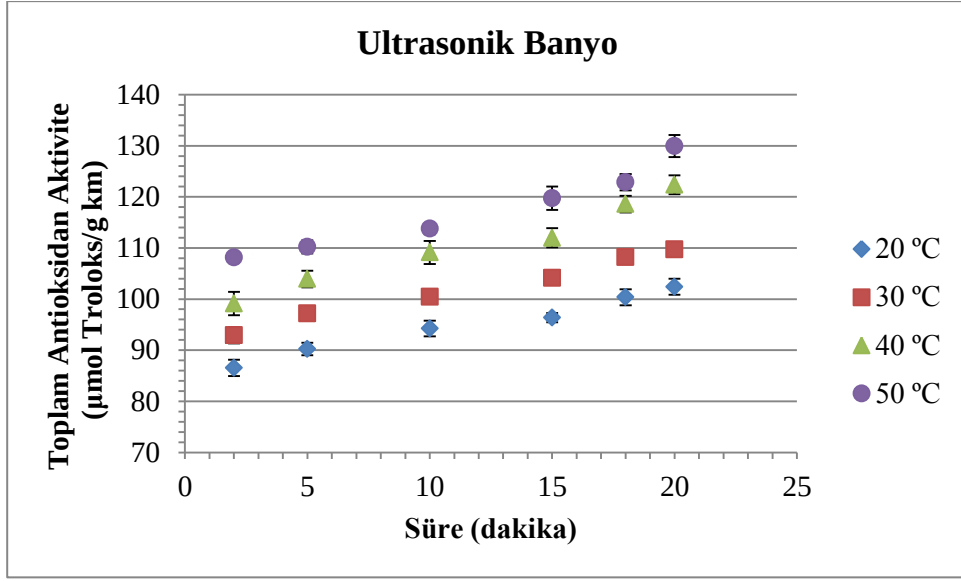
bulunan toplam fenolik madde miktarının renge bağılı olarak değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Yeşil biberlerin, kırmızı ve sarı renkli biberlere kıyasla daha yüksek miktarda toplam fenolik madde miktarına sahip olduğu belirlenmiştir. Sarı ve kırmızı renkli biberlerin ise yeşil biberlerden daha yüksek miktarda karotenoid konsantrasyonuna sahip olduğu tespit edilmiştir. Fenolik ekstraktlarda toplam fenolik madde miktarının 92 mg/kg ile 154 mg/kg arasında değiştiği belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi toplam fenolik madde miktarı açısından bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatürde belirtilen çalışmalardan nispeten daha düşüktür. Buna sebep olan etkenler arasında biberin posa kısmında çalışılması, bibere uygulanan kurutma işlemi sırasında uygulanan bu ısıl işlemin fenolik bileşenlerde kayıplar meydana getirmiş olması, kurutmayı takiben uygulanan ekstraksiyon işleminin fenolik bileşik miktarını azaltmış olabileceği, ekstraksiyon işlemi yağ içinde gerçekleştirildiğinden fenolik bileşenlerin yağa az oranda geçmiş olması, posanın salça üretiminde kullanılan olgun kırmızı biberlerden elde edilmiş olması ve buna bağlı olarak fenolik madde miktarının olgunlaşmayla beraber azalması ve biberin çeşidi gereği zaten düşük oranda fenolik madde içeriğine sahip olma olasılığının neden olduğu düşünülmektedir.

4.9. Toplam Antioksidan Aktivite Sonuçları

4.9.1. Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerin toplam antioksidan aktivite sonuçları

Farklı sıcaklıklarda ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinde zamanla meydana gelen değişim Çizelge 4.7’de gösterilmiştir. Şekil 4.10’da görüldüğü gibi, ultrasonik ekstraksiyon işlemi uygulandığında, ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin ekstraksiyon süresine bağlı doğrusal olarak artış gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 4.10: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi

20 °C’de toplam antioksidan aktivitenin 86.54 ± 1.59 µmol Trolox/g km ile 102.41 ± 1.58 µmol Trolox/g km arasında değiştiği görülmüştür. Bununla beraber bu sıcaklıkta veriler istatistiksel olarak değerlendirildiğinde, 10 dakika ve 15 dakika arasında önemli bir fark olmadığı ($p>0.05$), 18 ve 20 dakikanın diğer verilerden istatistiksel olarak farklılık gösterdiği fakat ikisi arasında önemli bir fark olmadığı belirlenmiştir ($p>0.05$).

Ekstraksiyon işlemi 30 °C’de gerçekleştirildiğinde, ekstraktlardaki toplam antioksidan aktivite 92.94 ± 1.59 µmol Trolox/g km ile 109.69 ± 1.12 µmol Trolox/g km arasında değişmiştir. 30 °C’de, ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zamanla artış gösterdiği görülmüş fakat 18. ve 20. dakika arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

40 °C’de ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zamana bağlı olarak arttığı ve bu sıcaklıkta en yüksek toplam antioksidan aktivitenin (122.37 ± 1.84 µmol Trolox/g km) 20 dakika sonunda elde edildiği görülmüştür. Fakat 10 dakika ve 15 dakika arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

50 °C’de ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklere ait toplam antioksidan aktivite değerlerinin 108.15 ± 0.96 µmol Trolox/g km ile 129.92 ± 2.16 µmol Trolox/g km arasında değiştiği görülmüştür. Bu sıcaklıkta en yüksek toplam antioksidan aktivite gösteren örneğin, 20 dakikalık ekstraksiyon işlemi sonunda

elde edildiği belirlenmiştir. Bununla beraber, en düşük toplam antioksidan aktivitenin elde edildiği 2 dakika ($108.15 \pm 0.96 \mu\text{mol Troloks/g km}$) ve 5 dakika ($110.22 \pm 1.28 \mu\text{mol Troloks/g km}$) arasında önemli ölçüde fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

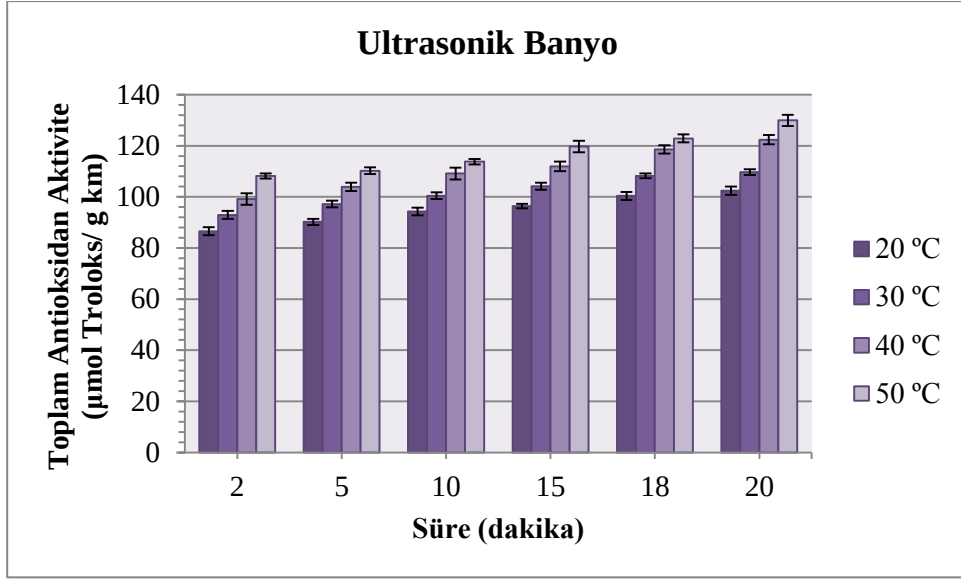
Çizelge 4.7: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zamanla değişimi ($\mu\text{mol Troloks/g km}$)

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
2 dk	$86.54 \pm 1.59^{a,A}$	$92.94 \pm 1.59^{a,B}$	$99.13 \pm 2.27^{a,C}$	$108.15 \pm 0.96^{a,D}$
5 dk	$90.24 \pm 1.21^{b,A}$	$97.18 \pm 1.34^{b,B}$	$103.92 \pm 1.63^{b,C}$	$110.22 \pm 1.28^{a,D}$
10 dk	$94.25 \pm 1.53^{c,A}$	$100.45 \pm 1.34^{c,B}$	$109.12 \pm 2.27^{c,C}$	$113.76 \pm 1.05^{b,D}$
15 dk	$96.37 \pm 0.91^{c,A}$	$104.16 \pm 1.39^{d,B}$	$111.98 \pm 1.87^{c,C}$	$119.73 \pm 2.27^{c,D}$
18 dk	$100.37 \pm 1.56^{d,A}$	$108.22 \pm 0.93^{e,B}$	$118.59 \pm 1.62^{d,C}$	$122.87 \pm 1.58^{c,D}$
20 dk	$102.41 \pm 1.58^{d,A}$	$109.69 \pm 1.12^{e,B}$	$122.37 \pm 1.84^{e,C}$	$129.92 \pm 2.16^{d,D}$

^{a-e} Aynı sütundaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

^{A-D} Aynı satırdaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

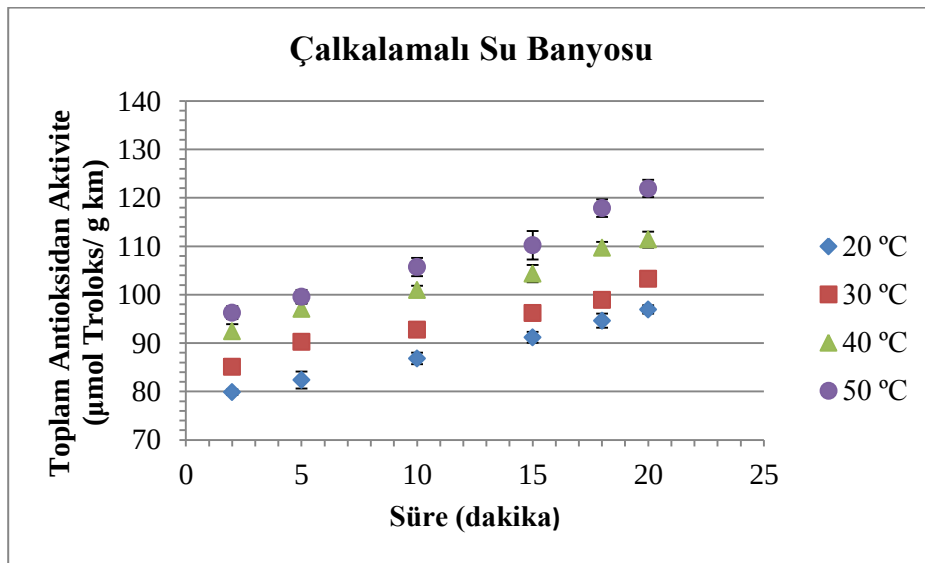
Ayrıca ultrasonik su banyosunda ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sürelerde, ekstraktlardaki toplam antioksidan aktivite açısından tüm ekstraksiyon sıcaklıkları arasında istatistiksel olarak fark bulunduğu görülmektedir ($p<0.05$). Şekil 4.11’de görüldüğü gibi, ekstraksiyon sıcaklığı arttıkça, ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi artmış ve en yüksek toplam antioksidan aktivite $129.92 \pm 2.16 \mu\text{mol Troloks/g km}$ ile 50 °C’de 20 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.11: Ultrasonik ekstraksiyon uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

4.9.2. Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerin toplam antioksidan aktivite sonuçları

Çalkalamalı su banyosu kullanılarak ekstraksiyonun gerçekleştirildiği örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinde zamanla meydana gelen değişim Çizelge 4.8’de gösterilmiştir. Ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zamana ve sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi

20 °C’de yapılan ekstraksiyon işlemi için ekstraktlardaki toplam antioksidan aktivite 79.87 ± 0.56 μmol Troloks/g km ile 96.95 ± 0.85 μmol Troloks/g km arasında değişmiştir. Bu sıcaklıkta toplam antioksidan aktivite ekstraksiyon süresine bağlı olarak artarken, 18 ve 20 dakika arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

30 °C’de ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi 85.12 ± 1.47 μmol Troloks/g km ile 103.24 ± 0.95 μmol Troloks/g km arasında değişmektedir. 30 °C’de ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi zamanla artmaktadır ve tüm veriler istatistiksel olarak birbirinden farklı bulunmuştur ($p<0.05$).

40 °C’de ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi 92.43 ± 1.48 μmol Troloks/g km ile 111.39 ± 1.64 μmol Troloks/g km arasında değişmektedir. Süreyle beraber toplam antioksidan aktivite artarken, 18 ve 20 dakika arasında istatistiksel olarak önemli bir fark bulunmamıştır ($p>0.05$).

50 °C’de çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerle ait toplam antioksidan aktivite değerlerinin 96.28 ± 1.34 μmol Troloks/g km ile 121.94 ± 1.79 μmol Troloks/g km arasında değiştiği görülmüştür. Bu sıcaklıkta toplam antioksidan aktivite açısından en düşük aktiviteyi gösteren 2 dakika ve 5 dakika arasında önemli bir fark görülmezken ($p>0.05$), en yüksek sonucun 20 dk’lık ekstraksiyon işlemi sonucu elde edildiği görülmüş ve ekstraksiyonun gerçekleştirildiği diğer tüm sürelerden önemli düzeyde farklılık gösterdiği belirlenmiştir ($p<0.05$).

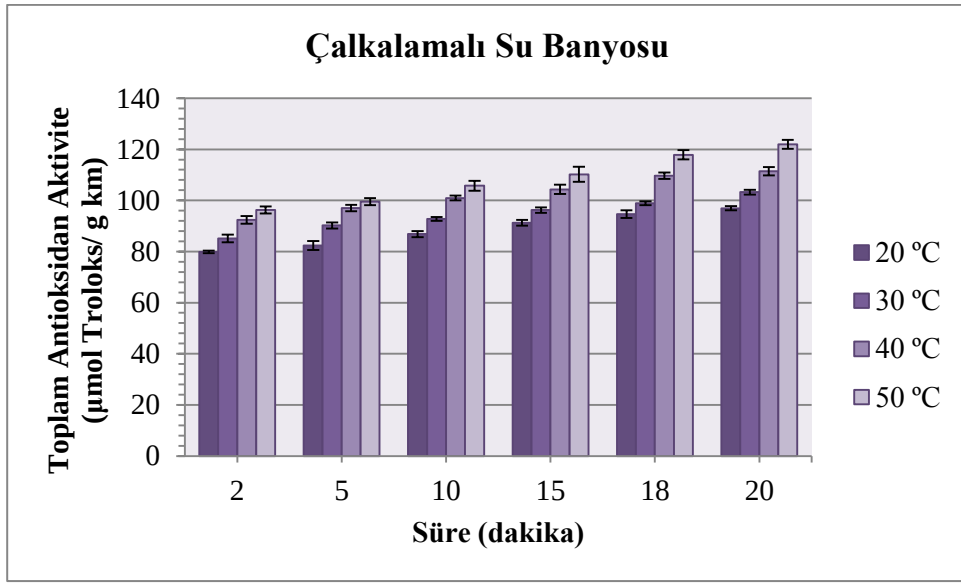
Çizelge 4.8: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zamanla değişimi (μmol Troloks/g km)

	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C
2 dk	$79.88 \pm 0.56^{a,A}$	$85.12 \pm 1.47^{a,B}$	$92.43 \pm 1.48^{a,C}$	$96.28 \pm 1.34^{a,D}$
5 dk	$82.37 \pm 1.75^{b,A}$	$90.21 \pm 1.15^{b,B}$	$97.05 \pm 1.27^{b,C}$	$99.57 \pm 1.39^{b,D}$
10 dk	$86.83 \pm 1.19^{c,A}$	$92.79 \pm 0.74^{c,B}$	$100.93 \pm 0.93^{c,C}$	$105.74 \pm 1.89^{b,D}$
15 dk	$91.20 \pm 1.13^{d,A}$	$96.22 \pm 1.06^{d,B}$	$104.34 \pm 1.78^{d,C}$	$110.22 \pm 2.96^{c,D}$
18 dk	$94.64 \pm 1.45^{e,A}$	$98.92 \pm 0.72^{e,B}$	$109.69 \pm 1.22^{e,C}$	$117.87 \pm 1.82^{d,D}$
20 dk	$96.95 \pm 0.85^{e,A}$	$103.24 \pm 0.95^{f,B}$	$111.39 \pm 1.64^{e,C}$	$121.94 \pm 1.79^{e,D}$

^{a-f} Aynı sütundaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

^{A-D} Aynı satırdaki farklı harfler sonuçlar arasında istatistiksel açıdan bir fark olduğunu göstermektedir ($p<0.05$).

Çalkalamalı su banyosunda ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sürelerde, toplam antioksidan aktivite açısından ekstraktlardaki tüm sıcaklıklar arasında istatistiksel olarak fark vardır ($p<0.05$). Şekil 4.13 'te görüldüğü gibi, ekstraksiyon sıcaklığı arttıkça, ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi artmış ve en yüksek toplam antioksidan aktivite $121.94 \pm 1.79 \mu\text{mol Troloks/g km}$ ile 50 °C'de 20 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edilmiştir.



Şekil 4.13: Çalkalamalı su banyosu uygulanan örneklerden elde edilen ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin zaman ve sıcaklığa bağlı olarak değişimi

Ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi üzerine ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosunun etkisi kıyaslandığında (EK 3), her iki ekstraksiyon işleminde de ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinin sıcaklık ve süreyle beraber arttığı belirlenmiştir. Ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sıcaklık ve sürelerde ekstraktların toplam antioksidan aktivitesinde ultrasonik banyonun çalkalamalı su banyosuna kıyasla daha etkin olduğu belirlenmiştir ($p<0.05$).

Ekstraktlardaki en yüksek toplam antioksidan aktivite $129.92 \pm 2.16 \mu\text{mol Troloks/g km}$ ile ultrasonik banyoda 50 °C'de 20 dakikalık ekstraksiyon işleminin uygulandığı örneklerden elde edilirken, en düşük toplam antioksidan aktivite $79.88 \pm 0.56 \mu\text{mol Troloks/g km}$ ile çalkalamalı su banyosunda 20 °C'de 2 dakikalık ekstraksiyon işleminin uygulandığı örneklerden elde edilmiştir. Literatür verileri incelendiğinde, kırmızı biberdeki antioksidan aktivitenin çok geniş

yelpazede değişim gösterdiği görölmektedir. Bunun biberin çeşidi, olgunluk aşaması (Rufián-Henares et al., 2013) ve bibere uygulanan kurutma işleminin etkisinden kaynaklandığı (Arslan vd., 2011) belirtilmektedir.

Danesi et al. (2008), taze ve dondurulmuş çeşitli sebzelere (havuç, kabak, domates, yeşil fasulye, bezelye, ve sarı biber) buharda pişirme (30 dakika), kaynatma (1.5 L tuzlu suda 20 dakika) ve mikrodalgada pişirme (700 W/5 dakika) işlemleri uygulayarak, bu sebzelerin antioksidan aktivitesinde meydana gelen değişimi incelemişlerdir. Çalışmada analiz edilen tüm sebzeler arasından TAEC yöntemiyle belirlenen en yüksek antioksidan aktiviteye biberin sahip olduğu belirlenmiştir. Antioksidan aktivitenin taze biberde 710 μmol Troloks/g biber olduğu, dondurulmuş biberlerde ise 600 μmol Troloks/g biber olduğu belirlenmiştir. Uygulanan ısı işlemler sonucu ise biberlerdeki en yüksek antioksidan aktivitenin 100 μmol Troloks/g biber ile buharda pişirme uygulanan taze biberlerden elde edildiği görölmüştür.

Morales-Soto et al. (2014), İspanya’da yetiştirilen farklı renk ve çeşitteki biberlerin antioksidan aktivitesini incelemişlerdir. TAEC yöntemiyle belirlenen sonuçlara göre en yüksek antioksidan aktivitenin 138.1 μmol Troloks/g ile kırmızı renkteki Kaliforniya tipi biberlerden elde edildiği ve bunu 111.6 μmol Troloks/g ile sarı renkli Lumuyo tipi biberlerin takip ettiği belirlenmiştir. En düşük antioksidan aktivitenin ise 33.8 μmol Troloks/g ile yeşil renkli İtalyan tipi biberlerden elde edildiği belirtilmiştir.

Blanco-Ríos et al. (2013), Meksika’da yetiştirilen yeşil, kırmızı, turuncu ve sarı renge sahip biberlerden elde ettikleri ekstraktların antioksidan aktivitesini belirlemişlerdir. Yapılan çalışma sonucu, en yüksek antioksidan aktiviteye 110 μmol Troloks/g biber ile yeşil biberin sahip olduğu ve bunu 90 μmol Troloks/g biber ile kırmızı renkteki biberin takip ettiği belirtilmiştir. Turuncu ve sarı biberlerde ise antioksidan aktivitenin sırasıyla 80 μmol Troloks/g biber ve 70 μmol Troloks/g biber olduğu tespit edilmiştir.

Ornelas-Paz et al. (2013), bazı acı ve tatlı biberlerin DPPH yöntemiyle belirledikleri antioksidan aktivitesinin uygulanan çeşitli ısı işlemlerle değişimini incelemişlerdir. Herhangi bir ısı işlem görmemiş çiğ biberlerin antioksidan aktivitesinin 7 μmol Troloks/g ile 101 μmol Troloks/g arasında değiştği belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan çoğu biberin yeşil renkte iken, kırmızı

ve sarı renktekilere kıyasla daha yüksek oranda antioksidan aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir.

Görüldüğü gibi toplam antioksidan aktivite açısından bu çalışmada elde edilen veriler ile bahsedilen çalışmaların sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir. Ancak literatürde daha düşük antioksidan aktivite belirlenen çalışmaların da bulunduğu görülmektedir. Rufián-Henares et al. (2013), *Capsicum annuum longum* L. var. Lamuyo türü biberlere farklı sıcaklık ve sürelerde uyguladıkları kurutma işleminin (60-90 °C), biberlerin antioksidan aktivitesi üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çiğ biberde antioksidan aktivitenin TAEC yöntemiyle 1.56 ± 0.04 μmol Troloks/g km olduğu, FRAP yöntemiyle ise 96.8 ± 3.2 μmol Troloks/g km belirlenmiş ve kurutma sıcaklığı arttıkça antioksidan aktivitenin azaldığı görülmüştür.

Arslan vd. (2011), *Capsicum annuum* L. türü kırmızı biberlerin antioksidan aktivitesinin güneşte kurutma, mikrodalgada kurutma (700 W ve 2450 MHz) ve fırında kurutma (50 °C ve 70 °C) işlemleri sonucu değişimini incelemişlerdir. Çalışma sonucunda antioksidan aktivitenin kurutma işleminden önemli ölçüde etkilendiği ve kurutma işleminin biberlerin antioksidan aktivitesinde önemli bir artışa sebep olduğu belirlenmiştir. Taze biberin antioksidan aktivitesinin 17.33 μmol Troloks/g km olduğu belirtilmiştir. En yüksek antioksidan aktivitenin 55.64 μmol Troloks/g km ile güneşte kurutulan biberlerden elde edildiği görülürken bunu 52.71 μmol Troloks/g km ile mikrodalgada kurutma (700 W) uygulanan biberlerin takip ettiği belirtilmiştir.

Hernández-Carrión et al. (2014), *Capsicum annuum* türü kırmızı tatlı biberlerin antioksidan aktivitesinin yüksek hidrostatik basınç (100 MPa, 200 MPa, 300 MPa ve 500 MPa, 25°C/15 dakika) ve pastörizasyon (70 °C/10 dakika) işlemleri sonucu değişimini incelemişlerdir. En yüksek antioksidan aktivitenin (16.75 μmol Troloks/g fw) herhangi bir işlem görmemiş taze biberlerden elde edildiği görülürken, en düşük antioksidan aktivitenin ise (14.42 μmol Troloks/g fw) 200 MPa yüksek hidrostatik basınç uygulanmış biberlerden elde edildiği belirtilmiştir.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Biber salçası üretimi sırasında açığa çıkan kapyra biber posası kullanılarak rafine zeytinyağı içinde karotenoid ekstraksiyonunun gerçekleştirildiği bu çalışmada, ekstraksiyon işlemi hem çalkalamalı su banyosu, hem de ultrasonik banyoda gerçekleştirilmiştir.

Katı:çözgen oranının seçilmesinde ulaşılabilecek en yüksek katı:çözgen oranının seçilmesine özen gösterilmiştir. Çünkü bilindiği üzere katı:çözgen oranı ne kadar yüksek olursa, çözülecek materyal daha az doymuş çözeltiye maruz kalmakta ve difüzyon daha etkin bir şekilde gerçekleşmektedir. Buna bağlı olarak da ekstraksiyon verimliliği o kadar yüksek olmaktadır.

Çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde, her iki ekstraksiyon işleminde de ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinin 15. dk'ya kadar arttığı ve 18. ve 20. dakikada azalış gösterdiği belirlenmiştir. Ayrıca hem ultrasonik banyoda hem de çalkalamalı su banyosunda yüksek sıcaklığın ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişini arttırdığı belirlenmiştir. En yüksek toplam karotenoid konsantrasyonunun ekstraksiyon işlemi çalkalamalı su banyosunda 50 °C'de 15 dakika uygulandığında elde edildiği görülmüştür. 20 °C hariç, ekstraksiyonun gerçekleştirildiği diğer tüm sıcaklıklarda çalkalamalı su banyosunun ultrasonik banyoya kıyasla ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde daha etkin olduğu belirlenmiştir. Bu durum ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde ultrasonik banyonun düşük sıcaklıklarda daha avantajlı olduğunu ortaya koymuştur.

Ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinin ekstraksiyonun uygulandığı süre ve sıcaklığa bağlı olarak artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek toplam fenolik madde miktarının ultrasonik banyoda 50 °C'de 20 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edildiği görülmüştür. 20 °C'de 5 dakikalık ekstraksiyon ve 40 °C'de 2 dakikalık ekstraksiyon işlemi hariç ekstraktlara toplam fenolik madde geçişinde ultrasonik banyonun çalkalamalı su banyosuna kıyasla daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Ekstraktların toplam antioksidan aktivitesi ekstraksiyonun uygulandığı süre ve sıcaklığa bağlı olarak artış göstermiş ve en yüksek toplam antioksidan aktivitenin ultrasonik banyoda 50 °C'de 20 dakikalık ekstraksiyon süresi sonunda elde edildiği belirlenmiştir. Ekstraksiyonun gerçekleştirildiği tüm sıcaklık ve

sürelerde çalkalamalı su banyosunun ultrasonik banyoya kıyasla ekstraktlara antioksidan madde geçişinde daha etkin olduğu belirlenmiştir.

Kırmızı biber ekstraktının gıda endüstrisinde et ürünleri, salata sosları, fırıncılık ürünleri ve peynir gibi pek çok üründe renk ajanı olarak kullanıldığı bilinmektedir. Günümüzde hızla artan kalp ve damar hastalıkları ve kansere karşı koruyucu etki gösteren karotenoidlerce zengin olması, kırmızı biber ekstraktının önemini artırmaktadır.

Özellikle son yıllarda bitkisel materyallerden biyoaktif bileşenlerin ultrason gibi çevre dostu uygulamalarla ekstrakte edilmesi konusuna gösterilen ilgi nedeniyle, ultrasonik yöntemle yağ içinde karotenoid ekstraksiyonu zararlı çözügen kullanımını engellemesi ve geleneksel yöntemlere kıyasla zaman ve enerji tasarrufu sağlaması bakımından önemlidir. Bu biyoaktif bileşenlerin sağlık açısından önemi düşünüldüğünde ve en önemlisi de ekstraksiyon işlemi çözügensiz olarak gerçekleştirildiğinden elde edilen ekstraktta kalıntı bırakmadığı için gelecekte bu yöntemle ekstrakte edilen örneklerle olan talebin artabileceği düşünülmektedir.

6. ÖNERİLER

Ultrasonik banyoda ses dalgalarının sıvı içerisinde geçerken ardışık olarak gerçekleştirdikleri sıkışma ve gevşeme hareketleriyle sıvı içinde kabarcıklar oluşmakta, gelişmekte ve patlamaktadır. Böylece oluşan kavitasyon sayesinde ekstraksiyonda hücre içinden madde transferi kolaylaşmaktadır. Ancak bilindiği gibi ultrasonik ekstraksiyonda ekstraksiyonu etkileyen temel etkenlerden biri de sıcaklıktır ve ultrason işleminin uygulanması sırasında sıcaklığın artması ultrason şiddetinin azalmasına sebep olmaktadır. Bunun sebebi gaz kabarcıklarının patlama süresinin uzamasından dolayı buhar basıncının artmasına bağlanmaktadır.

Bu çalışmada da görüldüğü gibi 20 °C hariç, ekstraksiyonun gerçekleştirildiği diğer tüm sıcaklıklarda çalkalamalı su banyosunun ultrasonik banyoya kıyasla ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde daha etkin olduğu belirlenmiştir. Ekstraktlara toplam karotenoid madde geçişinde çalkalamalı su banyosuna kıyasla sadece 20 °C’de uygulanan tüm sürelerde ultrasonik banyonun daha etkin olduğu görülmüştür. Bu sebeple yağ içinde karotenoid ekstraksiyonu gerçekleştirirken, ultrasonik banyoda düşük sıcaklıklarda çalışılması önerilmektedir. Ayrıca ultrasonik banyoda sabit sıcaklıkta çalışmanın zorluğu ve tek bir frekansta çalışma zorunluluğu, örneklerden ekstraksiyonun etkin bir şekilde yapılamaması gibi bir takım sorunlara yol açabilmektedir. Bu nedenle sisteme sıcaklığın sabit tutulmasını sağlayacak ve çeşitli frekanslarda çalışabilen bir düzenek eklenmesi ile ekstraksiyon etkinliğinin artırılabilceği düşünülmektedir.

Bunun yanı sıra özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında ultrasonik banyoya kıyasla ultrasonik proba çalışmanın daha avantajlı olabileceği düşünülmektedir. Çünkü ultrasonik probda ultrason gücü ve şiddeti ayarlanabilmekte ve kullanılan sonotrodların yüzey alanı değiştirilerek daha yüksek akustik şiddete erişilebilmektedir. Yapılan çalışmalarda da özellikle yüksek sıcaklık uygulamalarında düşük sonotrod çaplarının ekstraksiyon verimi açısından daha avantajlı olduğu belirtilmektedir. Ancak ekstrakte edilecek gıda bileşeninin ısıya duyarlılığı bu yöntemin kullanılabilmesini sınırlandırmaktadır.

Ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmeden önce uygulanan çeşitli ön işlemlerin ekstraksiyon verimi ve kalitesini önemli ölçüde etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle ekstraksiyon verimini artırmak ve bileşenlerin kayıplarını önlemek amacıyla fırında kurutma işlemi yerine dondurarak kurutma

işlemi uygulanabilir. Bitkisel dokuların genişlemesini ve böylece ultrasonik ekstraksiyonda dokulardan daha çok madde çıkışını sağlayacak bu işlem, çeşitli biyoaktif bileşenlerin kayıplarını da önlemek amacıyla bir alternatif olarak düşünülebilir. Ancak enerji yoğun kurutma işlemlerinde optimum kurutma yönteminin belirlenmesi için ekstrakte edilecek bileşenlerin ısıya duyarlılığı, enerji maliyetleri ve son ürün kalitesinin değerlendirilmesi gerekmektedir.

Yapılan çoğu çalışmada görülmüştür ki kırmızı biberler daha yüksek toplam karotenoid madde içeriğine ve daha düşük toplam fenolik madde içeriğine sahipken, yeşil biberler bunun tam tersi olarak daha düşük toplam karotenoid madde içeriğine ve daha yüksek toplam fenolik madde içeriğine sahiptir. Bu nedenle çalışmalarda kullanılacak biber çeşidinin ve renginin elde edilmek istenen amaca göre seçilmesinin daha doğru olacağı düşünülmektedir. Eğer amaç yüksek toplam karotenoid madde içeren bir ekstrakt elde etmekse kırmızı renkli biberlerin seçilmesinin, amaç yüksek toplam fenolik madde içeren bir ekstrakt elde etmekse yeşil renkli biberlerin seçilmesinin daha doğru bir tercih olacağı söylenebilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aguiar A.C., Santos P., Coutinho J.P., Barbero G.F., Godoy H.T., Martínez J.,** 2014, Supercritical fluid extraction and low pressure extraction of Biquinho pepper (*Capsicum chinense*), *LWT - Food Science and Technology*, 59, 1239p.
- Akaha P.A., Ezike A.C., Nwafor S.V., Okoli C.O., Enwerem N.M.,** 2003, Evaluation of the anti-asthmatic property *Asystasia gangetica* leaf extracts, *J. Ethnopharmacol.*, 89, 25p.
- Amorim-Carrilho K.T., Cepeda A., Fente C., Regal P.,** 2014, Review of methods for analysis of carotenoids, *Trends in Analytical Chemistry*, 56, 49p.
- AOAC,** 1988, Standard methods of analysis, 15th Ed., Washington, DC.
- Arslan D. and Özcan M.M.,** 2011, Dehydration of red bell-pepper (*Capsicum annuum* L.): Change in drying behavior, colour and antioxidant content, *Food and Bioproducts Processing*, 89, 504p.
- Bae H., Jayaprakasha G.K., Jifon J.J., Patil B.S.,** 2012, Variation of antioxidant activity and the levels of bioactive compounds in lipophilic and hydrophilic extracts from hot pepper (*Capsicum* spp.) cultivars, *Food Chemistry*, 134, 1912p.
- Baysal T., Güres H., Yurdagel Ü.,** 1990, Biber salçası yapımında palper öncesi farklı haşlama yöntem ve sürelerinin palper verimi ve sıra kalitesine etkileri, *Gıda*, 15 (2), 73p.
- Barbero G.F., Liazid A., Palma M., Barroso C.G.,** 2008, Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from peppers, *Talanta*, 75, 1332p.
- Biehler E., Alkerwi A., Hoffmann L., Krause E., Guillaume M., Lair M.L., Bohn T.,** 2012, Contribution of violaxanthin, neoxanthin, phytoene and phytofluene to total carotenoid intake: Assessment in Luxembourg, *Journal of Food Composition and Analysis*, 25, 56p.
- Bilek S.E. and Turantaş F.,** 2013, Decontamination efficiency of high power ultrasound in the fruit and vegetable industry, a review, *International Journal of Food Microbiology*, 166, 155p.
- Blanco-Ríos A.K., Medina-Juárez L.A., González-Aguilar G.A., Gámez-Meza N.,** 2013, Antioxidant activity of the phenolic and oily fractions of different sweet bell peppers, *J. Mex. Chem. Soc.*, 57,2, 137p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Boonkird S., Phisalaphong C., Phisalaphong M.,** 2008, Ultrasound-assisted extraction of capsaicinoids from *Capsicum frutescens* on a lab- and pilot-plant scale, *Ultrasonics Sonochemistry*, 15, 1075p.
- Bozokalfa M.K. ve Eşiyok D.,** 2006, Kırmızı biberin sanayide kullanımı – II, *Dünya Gıda Elektronik Dergisi*.
- Britton, G.,** 1995, Structure and properties of carotenoids in relation to function, *The FASEB Journal*, 9, 1551p.
- Cantrill R.,** 2008, Paprika extract, *Chemical and Technical Assessment (CTA)*.
- Cárcel J.A, García-Pérez J.V., Benedito J., Mulet A.,** 2012, Food process innovation through new technologies: Use of ultrasound, *Journal of Food Engineering*, 110, 200p.
- Cervantes-Paz B., Yahia E.M., Ornelas-Paz J.J., Victoria-Campos C.I., Ibarra-Junquera V., Pérez-Martínez J.D., Escalante-Minakata P.,** 2014, Antioxidant activity and content of chlorophylls and carotenoids in raw and heat-processed Jalapeño peppers at intermediate stages of ripening, *Food Chemistry*, 146, 188p.
- Chen L. and Kang Y.H.,** 2013, Anti-inflammatory and antioxidant activities of red pepper (*Capsicum annuum* L.) stalk extracts: Comparison of pericarp and placenta extracts, *Journal of Functional Foods*, 5, 1724p.
- Chenard, C.H., Kopsell, D.A., Kopsell, D.E.,** 2005, Nitrogen concentrations affect nutrient and carotenoid content in parsley, *Journal of Plant Nutrition*, 28, 285p.
- Chuah A.M., Lee Y.C., Yamaguchi T., Takamura H., Yin L.J., Matoba T.,** 2008, Effect of cooking on the antioxidant properties of coloured peppers, *Food Chemistry*, 111, 20p.
- Collera-Zuniga O., Jimenez F.G., Gordillo R.M.,** 2005, Comparative study of carotenoid composition in three mexican varieties of *Capsicum annuum* L., *Food Chemistry*, 90, 109p.
- Curl, A. L.,** 1962, The carotenoids of red bell peppers, *J. Agric. Food Chem.*, 10 (6), 504p.
- Danesi F. and Bordoni A.,** 2008, Effect of home freezing and Italian style of cooking on antioxidant activity of edible vegetables, *JFS H: Health, Nutrition, and Food*, 73, 6, 109p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Daood H.G., Palotás G., Palotás G., Somogyi G., Pék Z., Helyes L., 2014,** Carotenoid and antioxidant content of ground paprika from indoor-cultivated traditional varieties and new hybrids of spice red peppers, *Food Research International*, 65, 231p.
- Deepa N., Kaur C., Singh B., Kapoor H.C., 2006,** Antioxidant activity in some red sweet pepper cultivars, *Journal of Food Composition and Analysis*, 19, 572p.
- Deepa N., Kaur C., George B., Singh B., Kapoor H.C., 2007,** Antioxidant constituents in some sweet pepper (*Capsicum annuum* L.) genotypes during maturity, *LWT*, 40, 121p.
- Deli J., Molnar P., Matus Z., Toth G., 2001,** Carotenoid composition in the fruits of red paprika (*Capsicum annuum* var. *lycopersiciforme rubrum*) during Ripening; Biosynthesis of Carotenoids in Red Paprika, *J. Agric. Food Chem*, 49, 1517p.
- Deli J., Matus Z., Szabolcs J., 1992,** Carotenoid composition in the fruits of black paprika (*Capsicum annuum* Variety *longum nigrum*) during ripening, *J. Agric. Food Chem.*, 40, 2072p.
- Deli J., Matus Z., Toth G., 1996,** Carotenoid composition in the fruits of *Capsicum annuum* Cv. Szentesi Kosszarvu' during ripening, *J. Agric. Food Chem*, 44, 711p.
- Demiray E. ve Tülek Y., 2012,** Kurutma işleminin kırmızı biberdeki renk maddelerine etkisi, *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 7 (3), 1s.
- Dong X., Li X., Ding L., Cui F., Tang Z., Liu Z., 2014,** Stage extraction of capsaicinoids and red pigments from fresh red pepper (*Capsicum*) fruits with ethanol as solvent, *LWT - Food Science and Technology*, 59, 396p.
- Duman A.D., Zorlugenç B., Evliya B., 2002,** Kahramanmaraş'ta kırmızı biberin önemi ve sorunları, *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5 (1), 111s.
- Erdoğan B. ve Koca İ., 2011,** Paprika ekstraktı ve gıdalarda kullanımı, 7. *Gıda Müh. Kongresi*, 147s, Ankara.
- Feng H., Barbosa-Cánovas G.V., Weiss J.,** Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing, Springer, London, 1p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Francis, F. J.**, 1985, Pigments and other colorants, *Food Chemistry*, (Ed. Fennema, O. R.), 2nd ed. Marcel and Decker Inc., New York and Basel, USA, 991p.
- Gao Y., Nagy B., Liu X., Simandi B., Wang Q.**, 2009, Supercritical CO₂ extraction of lutein esters from marigold (*Tagetes erecta* L.) enhanced by ultrasound, *J. Supercrit. Fluids*, 49, 345p.
- Garcia M.I., Lozano M., Espinosa V.M., Ayuso M.C., Bernalte M.J., Vidal-Aragon M.C., Perez M.M.**, 2007, Agronomic characteristics and carotenoid content of five Bola-type paprika red pepper (*Capsicum annum* L.) cultivars, *Scientia Horticulturae*, 113, 202p.
- Gerster, H.**, 1993, Anticarcinogenic effect of common carotenoids, *Int. J. Nutr. Res*, 63 (1), 93p.
- Ghasemnezhad M., Sherafati M., Payvast G.A.**, 2011, Variation in phenolic compounds, ascorbic acid and antioxidant activity of five coloured bell pepper (*Capsicum annum*) fruits at two different harvest times, *Journal of Functional Foods*, 3, 44p.
- Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı**, 2014, Türk Gıda Kodeksi Salça ve Püre Tebliği, Tebliğ no: 2014/6, *Resmi Gazete*, Sayı: 29030.
- Giuffrida D., Dugo P., Torre G., Bignardi C., Cavazza A., Corradini C., Dugo G.**, 2014, Evaluation of carotenoid and capsaicinoid contents in powder of red chili peppers during one year of storage, *Food Research International*, 65, 163p.
- Giuffrida D., Dugo P., Torre G., Bignardi C., Cavazza A., Corradini C., Dugo G.**, 2013, Characterization of 12 *Capsicum* varieties by evaluation of their carotenoid profile and pungency determination, *Food Chemistry*, 140, 794p.
- Gofor2&5, Capsicum**,
<http://gofor2and5.com.au/FruitVegFacts/VegieFacts/Capsicum/tabid/324/Default.aspx>
- Gómez-García M.R. and Ochoa-Alejo N.**, 2013, Biochemistry and molecular biology of carotenoid biosynthesis in chili peppers (*Capsicum* spp.), *Int. J. Mol. Sci*, 14, 19025p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Goodwin, T.W. and Mercer, E. I.,** 1990, Terpenes and Terpenoids, *In Introduction to Plant Biochemistry*, 2nd ed., Pergamon Press, Oxford, England, 400p.
- Govindarajan, V. S.,** 1985, Capsicum: Production, Technology, Chemistry and Quality. Part I. History, Botany, Cultivation and Primary Processing, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 22 (2), 109p.
- Gross, J.,** 1987, Carotenoids, Pigments in Fruits, Academic Press Inc., London, 303p.
- Guadarrama-Lezama A.Y., Dorantes-Alvarez L., Jaramillo-Flores M.E., Perez-Alonso C., Niranjan K., Gutierrez-Lopez G.F., Alamilla-Beltran L.,** 2012, Preparation and characterization of non-aqueous extracts from chilli (*Capsicum annuum* L.) and their microencapsulates obtained by spray-drying, *Journal of Food Engineering*, 112, 29p.
- Guzman I., Hamby S., Romero J., Bosland P.W., O'Connell M.A.,** 2010, Variability of carotenoid biosynthesis in orange colored *Capsicum* spp., *Plant Science*, 179, 49p.
- Handayani A.D., Indraswati S.N., Ismadji S.,** 2008, Extraction of astaxanthin from giant tiger (*Panaeus monodon*) shrimp waste using palm oil: Studies of extraction kinetics and thermodynamic, *Bioresource Technology*, 99, 4414p.
- Hekimoğlu, B. ve Altındeğer M.,** 2010, Samsun ili kapya biber üretim işleme ve pazar durumu, Samsun.
- Hernández-Carrión M., Hernando I., Quiles A.,** 2014, High hydrostatic pressure treatment as an alternative to pasteurization to maintain bioactive compound content and texture in red sweet pepper, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 26- 76p.
- Hernández-Carrión M., Hernando I., Quiles A.,** 2014, High hydrostatic pressure treatment as an alternative to pasteurization to maintain bioactive compound content and texture in red sweet pepper, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 26, 76p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Hernandez-Ortega M., Ortiz-Moreno A., Hernandez-Navarro M.D., Chamorro-Cevallos G., Dorantes-Alvarez L., Necoechea-Mondragon H.,** 2012, Antioxidant, antinociceptive, and anti-inflammatory effects of carotenoids extracted from dried pepper (*Capsicum annuum* L.), *Journal of Biomedicine and Biotechnology*.
- Ignat T., Schmilovitch Z., Fefoldi J., Bernstein N., Steiner B., Egozi H., Hoffman A.,** 2013, Nonlinear methods for estimation of maturity stage, total chlorophyll, and carotenoid content in intact bell peppers, *Biosystems Engineering*, 114, 414p.
- İcier F., Baysal T.,** 2012, Gıda Mühendisliğinde Isıl Olmayan Teknolojiler, Nobel Yayıncılık, Yayın no:428.
- Kadakal Ç., Poyrazoğlu E., Yemiş O., Artık N.,** 2001, Kırmızı biberlerde acılık ve renk bileşikleri, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7 (3), 359s.
- Kaplan M.,** 2011, Determination of potential nutritive value of pepper (*Capsicum annuum* L.) leaves using in vitro gas production technique, *Journal of Animal and Veterinary Advances*, 10 (16), 2153p.
- Karaağaç, O. ve Balkaya A.,** 2010, Bafra Kırmızı Biber Populasyonlarının [*Capsicum annuum* L. var. *conoides* (Mill.) Irish] Tanımlanması ve Mevcut Varyasyonun Değerlendirilmesi, *Anadolu Tarım Bilim. Derg.*, 25 (1), 10s.
- Keleş D.,** 2012, Biber yetiştiriciliği, Gıda, Tarım ve Hayvancılık Bakanlığı Tarımsal Araştırmalar ve Politikalar Genel Müdürlüğü, Alata Bahçe Kùltürleri Araştırma İstasyonu, Erdemli-Mersin.
- Kentish, S. and Ashokkumar, M.,** 2011, The physical and chemical effects of ultrasound, *Ultrasound Technologies for Food and Bioprocessing*, 1p.
- Khan M.K., Vian M.A., Tixier A.S.F., Dangles O., Chemat F.,** 2010, Ultrasound-assisted extraction of polyphenols (flavanone glycosides) from orange (*Citrus sinensis* L.) peel, *Food Chem.*, 119, 851p.
- Kilcrease J., Rodriguez-Urbe L., Richins R.D., Arcos J.M.G., Victorino J., O'Connell M.A.,** 2015, Correlations of carotenoid content and transcript abundances for fibrillin and carotenogenic enzymes in *Capsicum annum* fruit pericarp, *Plant Science*, 232, 57p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Knoerzer K., Juliano P., Roupas P., Versteeg C.,** 2011, Innovative Food Processing Technologies: Advances in Multiphysics Simulation, John Wiley & Sons, Ltd. and Institute of Food Technologists.
- Kouchi H.H., ShabanpourB., Moosavi-Nasab M.,** 2012, Extraction of carotenoids from crustacean waste with vegetable oils., *The 1th International and The 4th National Congress on Recycling of Organic Waste in Agriculture*, April, Isfahan, Iran.
- Kuşçu, A.,** 2002, Sürekli Sistemde Kurutma İşleminin Kırmızı Biberde Kalite Özelliklerine Etkisi, Yüksek Lisans Tezi, *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta.
- Leighton, T.G.,** 1998, The principles of cavitation, Povey, M.J.W., Mason, T.J., *Ultrasound in Food Processing*, Chapman & Hall, London, 151p.
- Leong S.Y. and Oey I.,** 2012, Effects of processing on anthocyanins, carotenoids and vitamin C in summer fruits and vegetables, *Food Chemistry*, 133, 1577p.
- Li Y., Fabiano-Tixier A.S., Tomao V., Cravotto G., Chemat F.,** 2013, Green ultrasound-assisted extraction of carotenoids based on the bio-refinery concept using sunflower oil as an alternative solvent, *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 12p.
- Liu R.L., Song S.H., Wub M., He T., Zhang Z.Q.,** 2013, Rapid analysis of fatty acid profiles in raw nuts and seeds by microwave-ultrasonic synergistic in situ extraction-derivatisation and gas chromatography-mass spectrometry, *Food Chemistry*, 141, 4269p.
- Lujan R.J., Rodriguez J.M.L., Luque de Castro M.D.,** 2006, Dynamic ultrasound-assisted extraction of oleuropein and related biophenols from olive leaves, *J. Chromatogr. A*, 1108, 76p.
- Marin A., Ferreres F., Tomaas-Barberaan F.A., Gil M.I.,** 2004, Characterization and quantitation of antioxidant constituents of sweet pepper (*Capsicum annuum* L.), *J. Agric. Food Chem*, 52, 3861p.
- Markus, F., Daood, H. G., Kapitany, J., Biacs, P. A.,** 1999, Change in the carotenoid and antioxidant content of spice red pepper (paprika) as a function of ripening and some technological factors, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47, 100p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Mason T.J. and Lorimer J.P.**, 2002, *Applied Sonochemistry* , Wiley-VCH, 303, Weinheim.
- Materska M.**, 2014, Bioactive phenolics of fresh and freeze-dried sweet and semi-spicy pepper fruits (*Capsicum annuum* L.), *Journal of Functional Foods*, 7, 269p.
- MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi)**, 2008, Biber yetiştiriciliği, Ankara.
- Minquez-Mosquera, M.I. and Hornero-Mendez, D.**, 1994, Comparative study of the effect of paprika processing on the carotenoids in peppers (*Capsicum annuum*) of the bola and agri dulce varieties, *J. Agric. Food Chem.*, 42 (7), 1555p.
- Morales-Soto A., García-Salas P., Rodríguez-Pérez C., Jiménez-Sánchez C., Cádiz-Gurrea M.L., Segura-Carretero A., Fernández-Gutiérrez A.**, 2014, Antioxidant capacity of 44 cultivars of fruits and vegetables grown in Andalusia (Spain), *Food Research International*, 58, 35p.
- Mulet A, Carcel JA, Benedito J, Simal S., Rossello C.**, 1999, Ultrasonic mass transfer enhancement in food processing, *Proceedings of 6th Conference of Food Engineering AIChE Annual Meeting*, G. Barbosa-Canovas and SP Lombardo (eds.), 74p.
- Ornelas-Paz J.J., Cira-Chávez L.A., Gardea-Béjar A.A., Guevara-Arauz J.C., Sepúlveda D.R., Reyes-Hernández J., Ruiz-Cruz S.**, 2013, Effect of heat treatment on the content of some bioactive compounds and free radical-scavenging activity in pungent and non-pungent peppers, *Food Research International*, 50, 519p.
- Otto K. and Sulc D.**, 2001, Herstellung von Gemüsesäften. In: *Frucht- und Gemüsesäfte*, U. Schobinger (ed.) , Ulmer, Stuttgart, 278p.
- Ötleş S. ve Atlı Y.**, 1997, Karotenoidlerin insan sağlığı açısından önemi, *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 3 (1), 249s.
- Özalp R.**, Ülkemizde biber üretimi ve örtüaltı biber yetiştiriciliği, 2010, *Tarım Türk Dergisi*, 24, 29s.
- Özkan, M. ve Cemeroğlu, B.**, 1997, Karotenoidler: özellikleri ve gıdalarda uygulamaları, *Gıda Tekn.*, 2 (11), 34s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Patist, A. and Bates, D.**, 2008, Ultrasonic innovations in the food industry: from the laboratory to commercial productio, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 147p.
- Piyasena P., Mohareb E., McKellar R.C.**, 2003, Inactivation of microbes using ultrasound: a review, *International Journal of Food Microbiology*, 87 (3), 207p.
- Pu J., Bechtel P.J., Sathivel S.**, 2010, Extraction of shrimp astaxanthin with flaxseed oil: Effects on lipid oxidation and astaxanthin degradation rates, *Biosystems engineering*, 107, 364p.
- Rezaie M., Farhoosh R., Iranshahi M., Sharif A.**, 2013, Golmohamadzadeh S., Ultrasonic-assisted extraction of antioxidative compounds from Bene (*Pistacia atlantica subsp. mutica*) hull using various solvents of different physicochemical properties, *Food Chemistry*, 173, 577p.
- Rufián-Henares J.A., Guerra-Hernández E., García-Villanova B.**, 2013, Effect of red sweet pepper dehydration conditions on Maillard reaction, ascorbic acid and antioxidant activity, *Journal of Food Engineering*, 118, 150p.
- Russo, V. M. and Howard, L. R.**, 2002, Carotenoids in pungent and non-pungent peppers at various developmental stages grown in the field and glasshouse, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82, 615p.
- Sachindra N.M. and Mahendrakar N.S.**, 2005, Process optimization for extraction of carotenoids from shrimp waste with vegetable oils, *Bioresource Technology*, 96, 1195p.
- Santos P., Aguiar A.C., Barbero G.F., Rezende C.A., Martinez J.**, 2015, Supercritical carbon dioxide extraction of capsaicinoids from malagueta pepper (*Capsicum frutescens L.*) assisted by ultrasound, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 78p.
- Selahle K.M., Sivakumar D., Jifon J., Soundy P.**, 2015, Postharvest responses of red and yellow sweet peppers grown under photo-selective nets, *Food Chemistry*, 173, 951p.
- Shirsatha S.R., Sonawanea S.H., Gogateb P.R.**, 2012, Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations–A review of current status, *Chemical Engineering and Processing*, 53, 10p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Sun M. and Temelli F.**, 2006, Supercritical carbon dioxide extraction of carotenoids from carrot using canola oil as a continuous co-solvent, *J. of Supercritical Fluids*, 37, 397p.
- Sun R.C. and Tomkinson J.**, 2003, Characterization of hemicelluloses isolated with tetraacetylenediamine activated peroxide from ultrasound irradiated and alkali pre-treated wheat straw, *Eur. Polym. J.*, 39, 751p.
- Suslick K.S.**, 1989, The chemical effects of ultrasound, *Scientific American*, 80p.
- Tadeo, J.L., Sanchez-Brunete, C., Albero, B., Garcia-Valcarcel, A.I.**, 2010, Application of ultrasound-assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples, *Journal of Chromatography A*, 1217 (16), 2415p.
- Tavman Ş., Kumcuoğlu S., Akkaya Z.**, 2009, Bitkisel ürünlerin atıklarından antioksidan maddelerin ultrason destekli ekstraksiyonu, *Gıda*, 34 (3), 175s.
- T.C. Millî Eğitim Bakanlığı**, 2010, Salça Üretim Teknolojisi, Ankara.
- Tee, E. S.**, 1992, Carotenoids and retinoids in human nutrition, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 31 (1/2), 103p.
- Türk Gıda Kodeksi**, 2002, Gıda Maddelerinde Kullanılan Renklendiricilerin Saflık Kriterleri Tebliği, Türk Gıda Kodeksi Yönetmeliği, Tebliğ No: 2002/27, Yayımlandığı R.Gazete: 10.04.2002- 24722.
- Uquiche E., Valle J.M., Ortiz J.**, 2004, Supercritical carbon dioxide extraction of red pepper (*Capsicum annuum* L.) Oleoresin, *Journal of Food Engineering*, 65, 55p.
- Vega-Gálvez A., Scala K.D., Rodríguez K., Lemus-Mondaca R., Miranda M., López J., Perez-Won M.**, 2009, Effect of air-drying temperature on physico-chemical properties, antioxidant capacity, colour and total phenolic content of red pepper (*Capsicum annuum*, L. var. Hungarian), *Food Chemistry*, 117, 647p.
- Veillet, S., Tomao, V., Chemat, F.**, 2010, Ultrasound assisted maceration: An original procedure for direct aromatisation of olive oil with basil. *Food Chemistry*, 123, 905p.
- Vilkhu, K., Mawson, R., Simons, L., Bates, D.**, 2008, Applications and opportunities for ultrasound assisted extraction in the food industry. a review, *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 9, 161p.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Vinatoru M.**, 2001, An overview of the ultrasonically assisted extraction of bioactive principles from herbs, *Ultrasonics Sonochemistry*, 8, 303p.
- Visioli F., Galli C., Bornet F., Mattei A., Patelli R., Galli G., Caruso D.**, 2000, Olive oil phenolics are dose-dependently absorbed in humans, *FEBS Letters*, 468, 159p.
- Vitolo S., Petarca L., Bresci B.**, 1999, Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology*, 67, 129p.
- Wang L., Weller CL.**, 2006, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science & Technology*, 17, 300p.
- Wanga W., Maa X., Xu Y., Cao Y., Jiang Z., Ding T., Ye X., Liu D.**, 2015, Ultrasound-assisted heating extraction of pectin from grapefruit peel: Optimization and comparison with the conventional method, *Food Chemistry*, 178, 106p.
- Yağcı S., Altan A., Göğüs F., Maskan M.**, 2006, Gıda atıklarının alternatif kullanım alanları, *Türkiye 9. Gıda Kongresi*, Bolu.
- Yang H.J., Kwon D.Y., Kim M.J., Kim D.S., Kang S., Shin B.K., Lee J.J., Moon N.R., Daily J.W., Park S.**, 2014, Red peppers with different pungencies and bioactive compounds differentially modulate energy and glucose metabolism in ovariectomized rats fed high fat diets, *Journal of Functional Foods*, 7, 246p.
- Yıkar E., Sahakyan L., Akgün N.**, 2008, Gıda sektörü atıklarından süperkritik karbondioksit ile yağ eldesi, *Üniversite Öğrencileri III.Çevre Sorunları Kongresi*, Fatih Üniversitesi, İstanbul, 47s.
- Zhang D. and Hamauzu Y.**, 2003, Phenolic compounds, ascorbic acid, carotenoids and antioxidant properties of green, red and yellow bell peppers, *Food, Agriculture & Environment JFAE*.
- Zhuang Y., Chen L., Sun L., Cao J.**, 2012, Bioactive characteristics and antioxidant activities of nine peppers, *Journal of Functional Foods*, 4, 331p.

ÖZGEÇMİŞ

Melike ÖNER, 1990 yılında Ankara’da doğmuş, ilk, orta ve lise öğrenimini İzmir’de tamamlamıştır. 2008 yılında Celal Bayar Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Gıda Mühendisliği Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2012 yılında tamamlamış ve aynı yıl Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Gıda Mühendisliği Anabilim dalı, Gıda Teknolojileri Bölümü’nde yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Meslek stajını SGS Süt ve Gıda San Tic. A.Ş-Sakıpağa’da tamamlamıştır.

EKLER

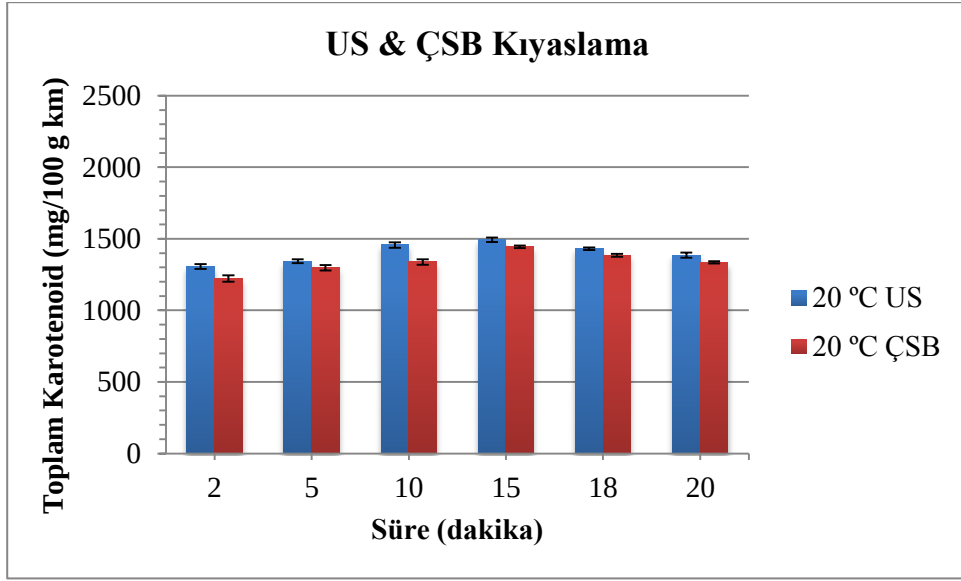
EK 1 Ultrasonik Banyo (US) ve çalkalamalı Su Banyosu (SB) Toplam Karotenoid Konsantrasyonu Kıyaslama Grafikleri

EK 2 Ultrasonik Banyo (US) ve çalkalamalı Su Banyosu (SB) Toplam Fenolik Madde Miktarı Kıyaslama Grafikleri

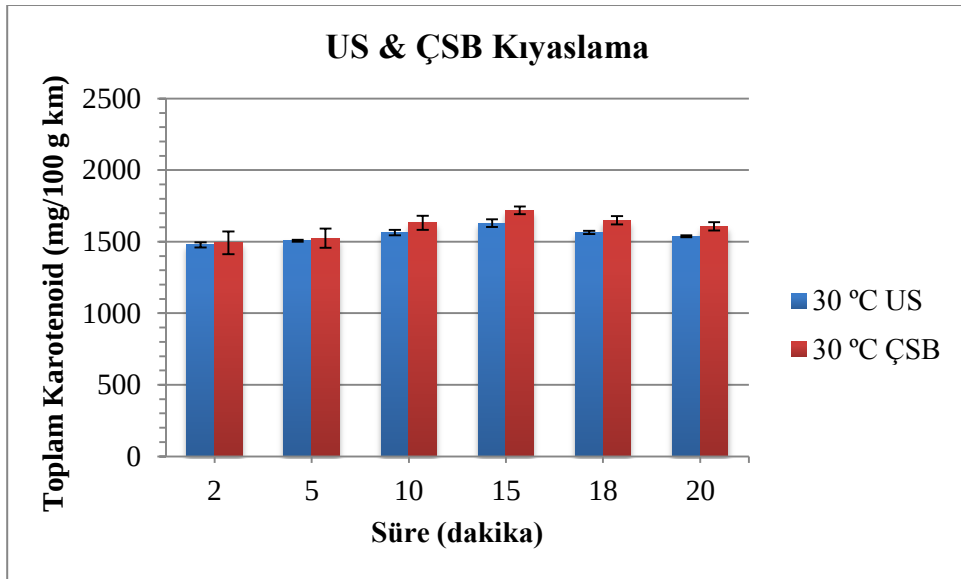
EK 3 Ultrasonik Banyo (US) ve çalkalamalı Su Banyosu (SB) Antioksidan Aktivite Kıyaslama Grafikleri

EK 4 alışmada Kullanılan Rafine Zeytinyağının Özellikleri

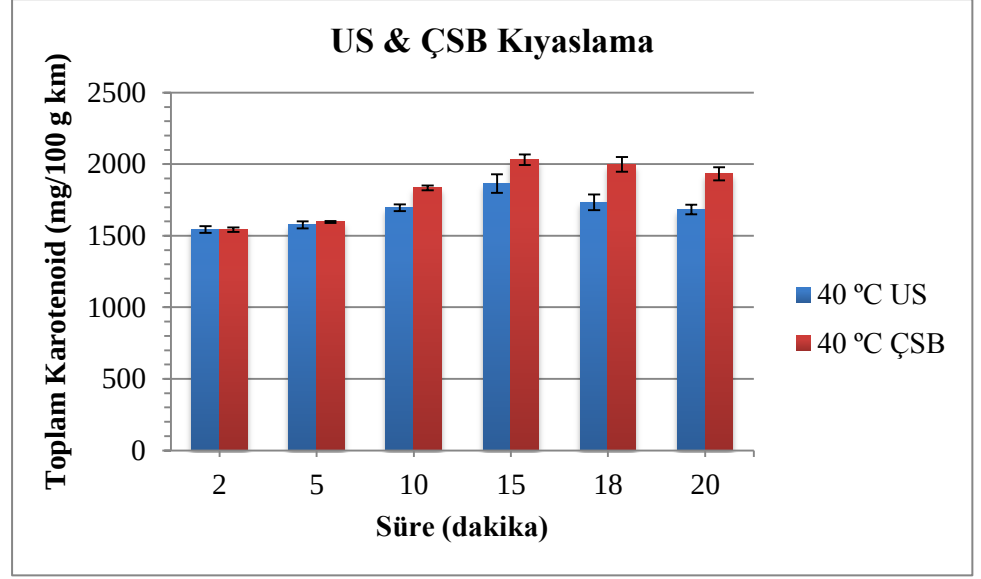
EK 1: Ultrasonik Banyo (US) ve çalkalamalı Su Banyosu (SB) Toplam Karotenoid Konsantrasyonu Kıyaslama Grafikleri



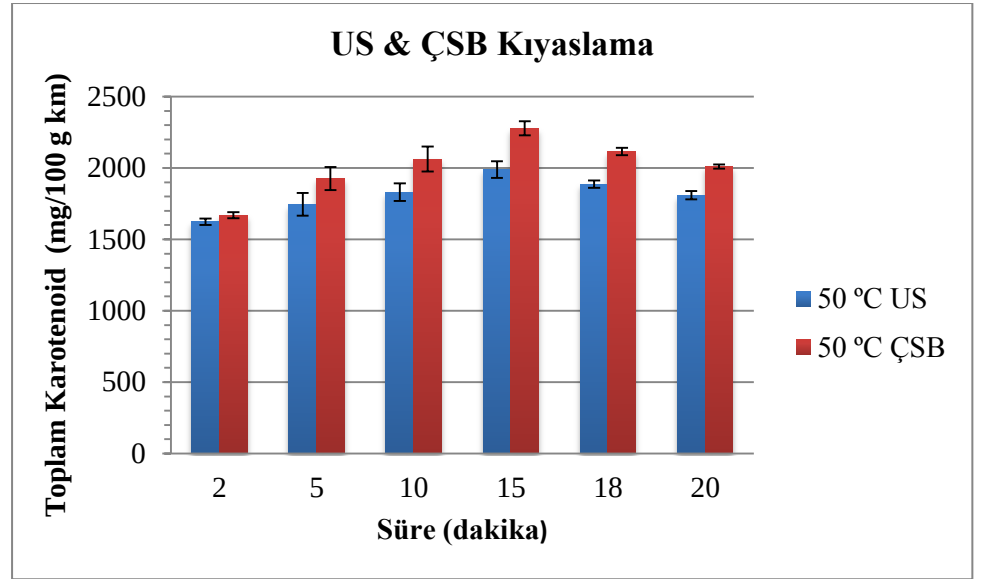
Ek Şekil 1.1. 20 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam karotenoid konsantrasyonu kıyaslaması



Ek Şekil 1.2. 30 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam karotenoid konsantrasyonu kıyaslaması

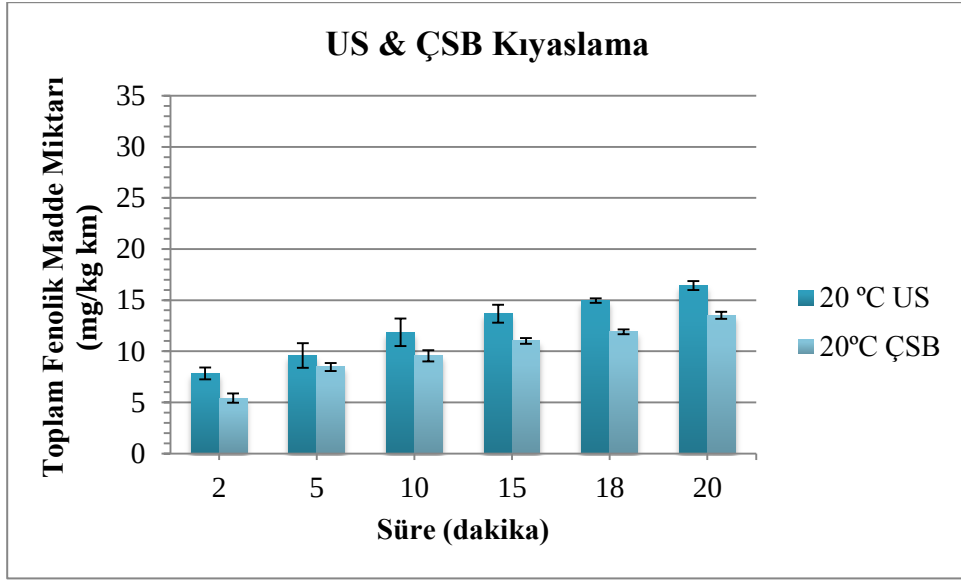


Ek Şekil 1.3. 40 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam karotenoid konsantrasyonu kıyaslaması

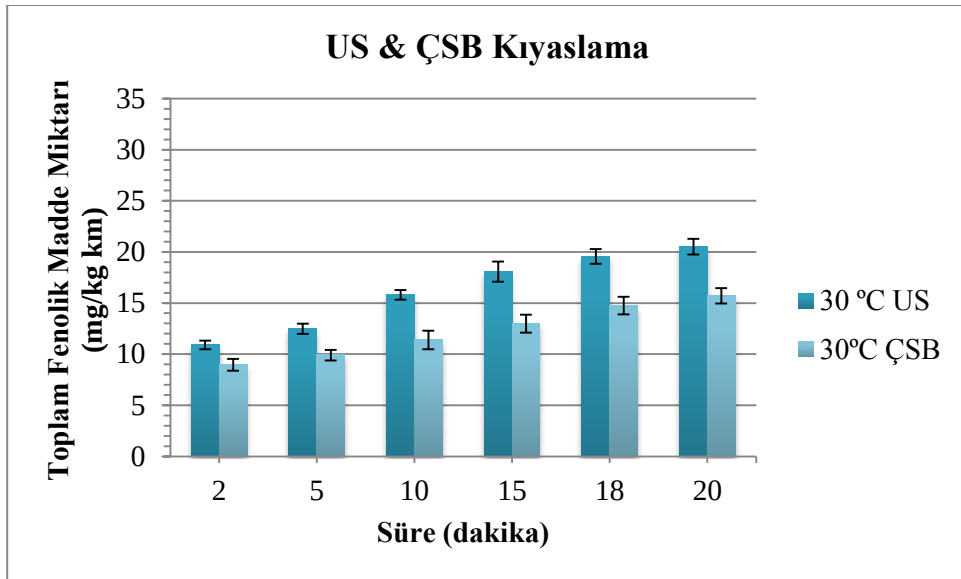


Ek Şekil 1.4. 50 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam karotenoid konsantrasyonu kıyaslaması

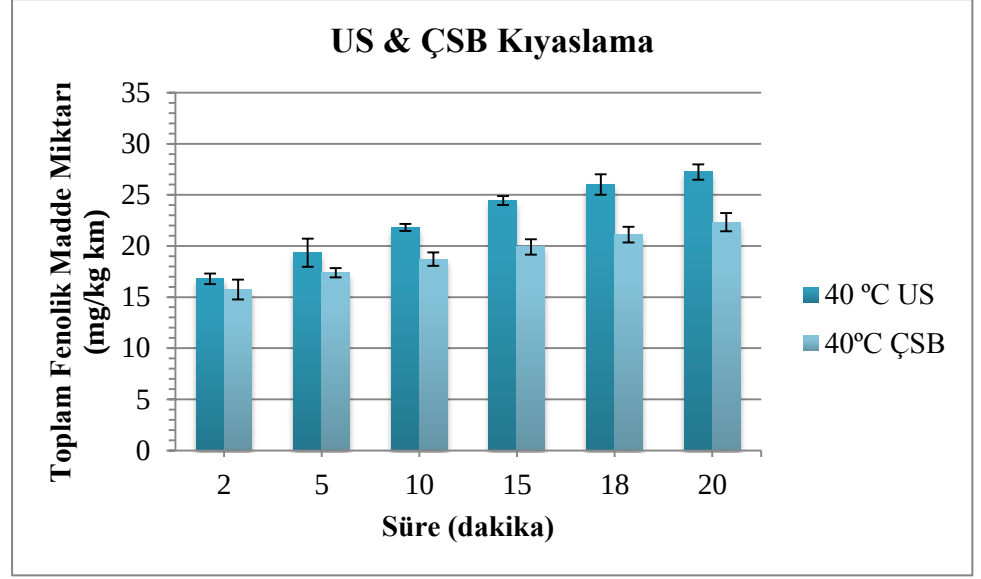
EK 2: Ultrasonik Banyo (US) ve çalkalamalı Su Banyosu (SB) Toplam Fenolik Madde Miktarı Kıyaslama Grafikleri



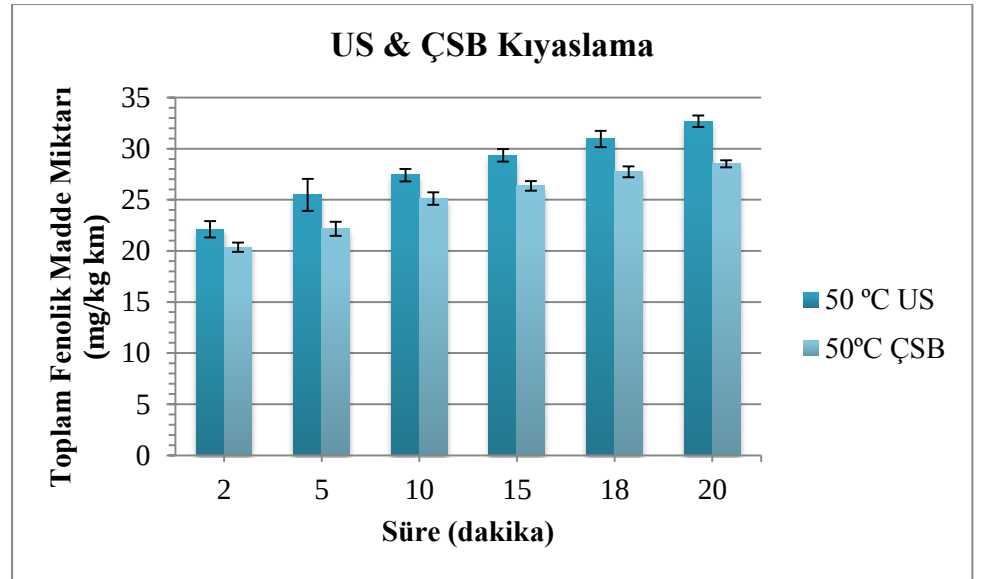
Ek Şekil 2.1. 20 C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam toplam fenolik madde miktarı kıyaslaması



Ek Şekil 2.2. 30 C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam fenolik madde miktarı kıyaslaması

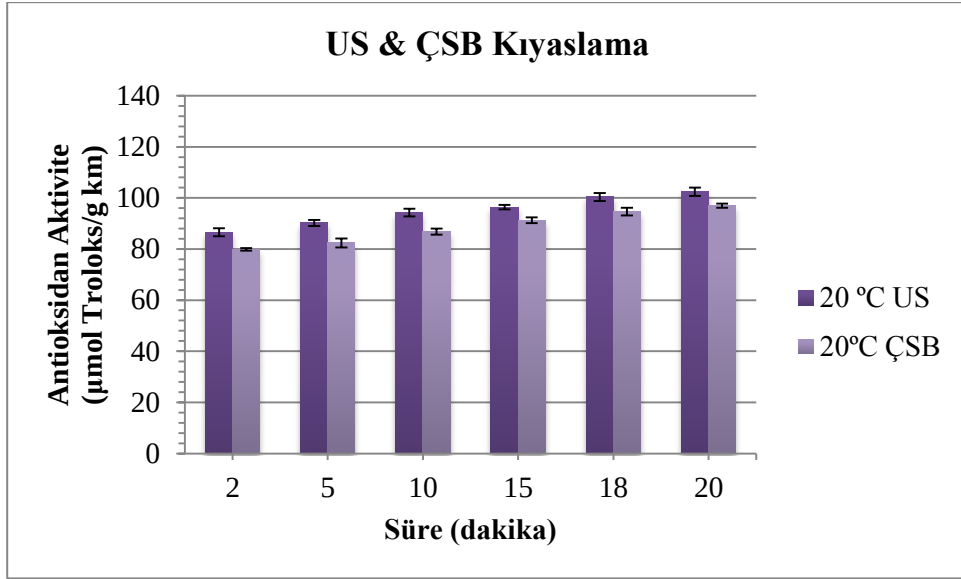


Ek Şekil 2.3. 40 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu fenolik madde miktarı kıyaslaması

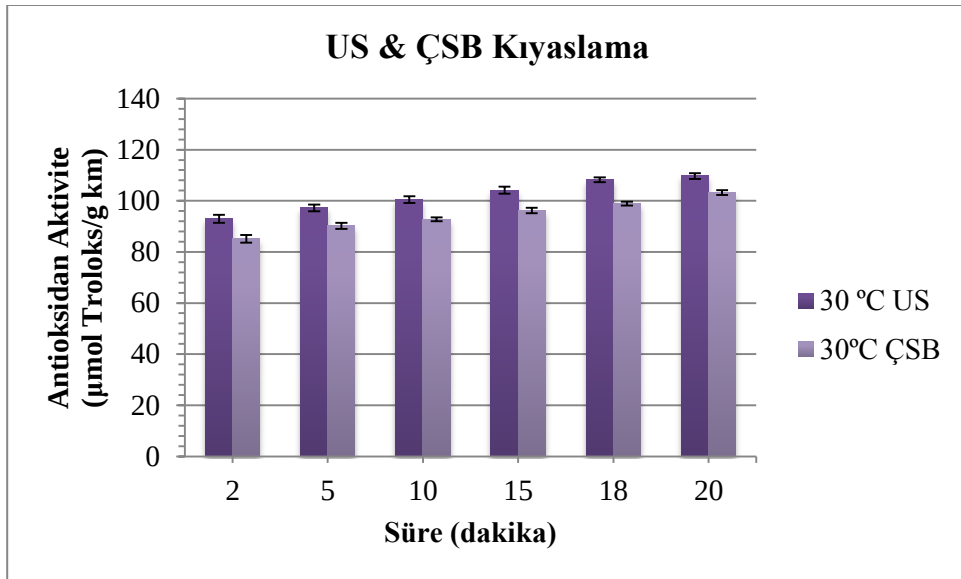


Ek Şekil 2.4. 50 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu toplam fenolik madde miktarı kıyaslaması

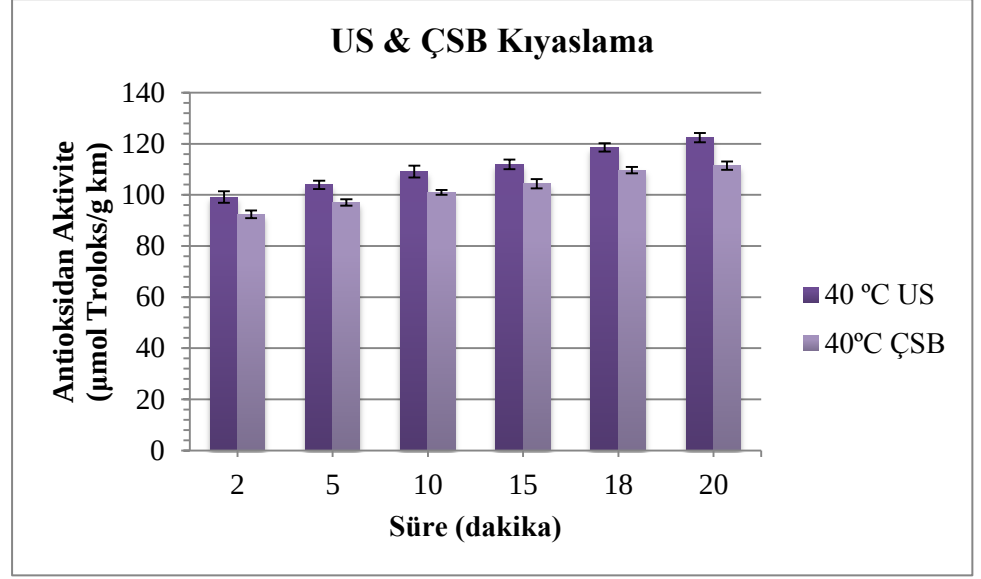
EK 3: Ultrasonik Banyo (US) ve çalkalamalı Su Banyosu (SB) Antioksidan Aktivite Kıyaslama Grafikleri



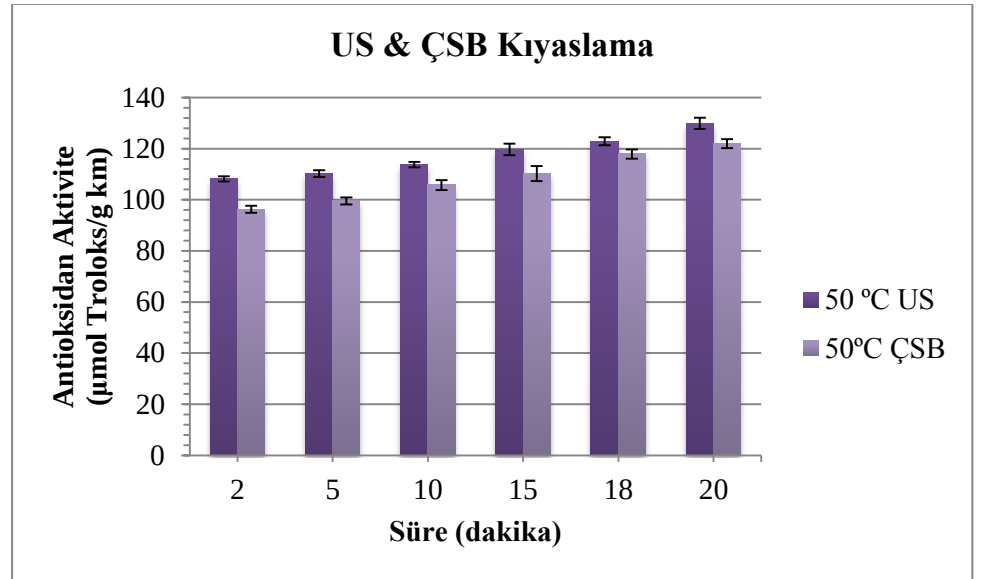
Ek Şekil 3.1. 20 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu antioksidan aktivite kıyaslaması



Ek Şekil 3.2. 30 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu antioksidan aktivite kıyaslaması



Ek Şekil 3.3. 40 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu antioksidan aktivite kıyaslaması



Ek Şekil 3.4. 50 °C için ultrasonik banyo ve çalkalamalı su banyosu antioksidan aktivite kıyaslaması

EK 4: Çalışmada Kullanılan Rafine Zeytinyağının Özellikleri

Serbest Yağ Asitliği (% Oleik Asit)	0.2
Peroksit Değeri (meq O ₂ /kg yağ)	4
E232	-
E270	0.6
Miristik Asit (C14:0)	% 0.02
Palmitik Asit (C16:0)	% 8
Palmitoleik Asit (C16:1)	% 2
Heptadekanoik /Margarik Asit (C17:0)	% 0.1
Heptadesenoik/Margoleik Asit (C17:1)	% 0.1
Stearik Asit (C18:0)	% 2
Oleik Asit (C18:1)	% 71.69
Linoleik Asit (C18:2)	% 15
Linolenik Asit (C18:3)	% 0.2
Araşidik Asit (C20:0)	% 0.39
Gadoleik/Eikosenoik Asit (C20:1)	% 0.2
Behenik Asit (C22:0)	% 0.1
Lignoserik Asit (C24:0)	% 0.2

Çalışmada kullanılan zeytinyağının yukarıdaki çizelgede verilen kompozisyonunun belirlenmesinde Türk Gıda Kodeksi Zeytinyağı ve Pirina Yağı Numune Alma ve Analiz Metotları Tebliği (Tebliğ No: 2014/53)'nde verilen analiz yöntemlerinden yararlanılmıştır.

