

# KIRMIZIBİBER'DEN GIDA BOYASI ELDESİ

Sedat Hakkı BEİS

Anadolu Üniversitesi  
Sağlık Bilimleri Enstitüsü  
Lisansüstü Öğretim Yönetmeliği Uyarınca  
Farmakognozi Anabilim Dalında  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Y.Doç.Dr.Neş'e KIRIMER

Nisan-1990

Anadolu Üniversitesi  
Merkez Kütüphanesi

89675

Sedat Hakkı BEİS 'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Kırmızıbiber'den Gıda Boyası Eldesi" başlıklı bu çalışma jürimizce Lisansüstü Yönetmeliği'nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.... / .... / ....

Üye :

Üye :

Üye :

---

Anadolu Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun  
..... gün ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü

---

## ÖZET

Bu çalışmada, yurdumuzda yetiştirilen kırmızıbiberlerden (*Capsicum annuum*) gıda boyası olarak kullanılabilir, renk maddelerince (karotenoidler) zengin bir ürün eldesi amaçlanmıştır.

Literatürde mevcut verilerin paralelinde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekteki çalışmalar sonucunda %0.81  $\alpha$  ve  $\beta$  karoten ve %17.60 kapsantin ihtiva eden bir ürün elde edilmiştir. Miktar tayini için Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi tekniği kullanılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Kırmızıbiber, *Capsicum annuum*, ekstraksiyon,  $\alpha$ -karoten,  $\beta$ -karoten, kapsantin, HPLC.

## SUMMARY

The objective of this study was to obtain a food colorant from Turkish red bell peppers (*Capsicum annuum*) rich in coloring matters (carotenoids).

Studies have been conducted for purification of carotenoids present in fresh and previously extracted capsicum oleoresins. Techniques similar to those given in the literature such as extraction followed by saponification were used on bench scale experiments. Carotenoid content of the saponified product were quantified by HPLC.

$\beta$ -carotene, together with  $\alpha$ -carotene and capsanthin were present as 0.81% and 17.60% in the product respectively.

Key words: *Capsicum annuum*, paprika, extraction,  $\alpha$ -carotene,  $\beta$ -carotene, capsanthin, HPLC.

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında TBAM'ın bütün imkanlarından yararlanmamı sağlayan ve değerli eleştirileri ile çalışmalarına katkıda bulunan Prof.Dr.Kemal Hüsnü Can BAŞER'e,

Yüksek Lisans öğrenimim sırasında danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımın yönlendirilmesinde her türlü ilgi, anlayış ve yardımını esirgemeyen Y.Doç.Dr..Neş'e KIRIMER'e,

Çalışmalarım sırasında değerli yardımlarını esirgemeyen Anadolu Üniversitesi Tıbbi Bitkiler Araştırma Merkezindeki çalışma arkadaşlarıma,

en içten teşekkürlerimi sunarım.

**ŞEKİLLER DİZİNİ**

<u>Şekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	Karotenlerin Kimyasal Yapıları ..	7
2.2	Ksantofillerin Kimyasal Yapıları ..	8
3.1	Kırmızıbiber Oleoresini Saflaştırma Şeması ..	16
4.1	Kapsantin'in UV Spektrumu ..	19
4.2	Kapsantin'in IR Spektrumu ..	19
4.3	Ham ve Saflaştırılmış Oleoresin Karotenoidlerinin İTK Ayırımı ..	20
4.4.	Kapsantin'in Standart Kalibrasyon Eğrisi ..	21
4.5	$\alpha$ ve $\beta$ karotenin Kalibrasyon Eğrisi ..	21
4.6	Standart Kapsantin ve $\alpha$ ve $\beta$ -karoten Karışımı Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatogramı ..	22
4.7	Ham Oleoresinin Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatogramı ..	22

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1 Biberin Bileşiminde Bulunan Maddeler .....	3
2.2 Sabunlaştırılmış Paprika Ekstrelerinde Bulunan Karotenoidlerin Bağıl Miktarları .....	4
2.3 Bazı Gıdalara Özgün Karotenoidler .....	5
2.4 Gıda ve Yemlerde Bulunan Provitamin A Aktiviteli Karotenoidler .....	8
2.5 Baharat Oleorezinlerinde Kabul Edilebilir Çözücü Limitleri .....	10
2.6 Gıdalarda Kullanılan Kırmızıbiber Oleorezin Miktarları .....	10
2.7 A.B.D. California Eyaleti Kurutulmuş Paprika ve Çili Üretimi .....	12
2.8 Türkiye'de Kırmızıbiber Üretim ve Tüketimi .....	13
2.9 Türkiye'nin Yıllara Göre Öğütülmüş Kırmızıbiber İhracatı .....	13
2.10 Kıtaların ve Başlıca Ülkelerin Kırmızıbiber İthalat Değerleri .....	14
4.1 Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinin İhtiva Ettiği Karotenoid Miktarı .....	23
4.2 Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Renk Değerleri .....	23

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	iii
SUMMARY.....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vii
1. GİRİŞ VE AMAÇ .....	1
2. KAYNAK TARAMASI .....	2
2.1. Biberin Botanik Özellikleri .....	2
2.2. Biberin Yayılışı .....	2
2.3. Biberin Bileşimi .....	2
2.3.1. Karotenoidler .....	5
2.3.1.1. Kırmızıbiber karotenoidlerinin İnce Tabaka Kromatografisi .....	9
2.3.1.2. Karotenoidlerin kantitatif tayini .....	9
2.4. Kırmızıbiber Oleorezininin Saflaştırılması .....	9
2.5. Biber Tüketim Alanları .....	10
2.6. Biberin Tıbbi Özellikleri .....	11
2.7. Biberin Toksikolojisi .....	11
2.8. Kırmızıbiberin Dünya'da ve Türkiyedeki Ekonomik Değeri .....	11
2.8.1. Dünya Kırmızıbiber Üretimi .....	11
2.8.2. Dünya Kırmızıbiber Tüketimi .....	13
3. GEREÇ VE YÖNTEMLER .....	15
3.1. Hammadde .....	15
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	15
3.3. Kullanılan Aletler .....	15
3.4. Deneysel Çalışmalar .....	16
3.4.1. Kırmızıbiber Oleorezininin Saflaştırılması .....	16
3.4.2. Kırmızıbiber Oleorezininden Kapsantin İzolasyonu .....	17
3.4.3. İzole Edilmiş Kapsantin'in UV ve IR Spektrumu .....	18
3.4.4. Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Kalitatif Analizi .....	18
3.4.5. Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Kantitatif Analizleri .....	18
3.4.6. Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Kolorimetrik Renk Tayini .....	18



## İÇİNDEKİLER (Devam)

4.	DENEYSEL BULGULAR .....	19
4.1.	Kapsantin'in UV ve IR Spektrumları .....	19
4.2.	Karotenoidlerin İnce Tabaka Kromatografisi .....	20
4.3.	Karotenoidlerin Miktar Tayinleri .....	20
4.3.1.	Standart Kapsantin ve $\alpha$ ve $\beta$ -karotenlerin YBSK Analizleri .....	20
4.3.2.	Ürünlerde Karotenoid Miktar Tayini Sonuçları .....	23
4.3.3.	Ham ve Saflaştırılmış Oleozinlerin Renk Değerleri .....	23
5.	SONUÇ VE TARTIŞMA .....	24
6.	KAYNAKLAR DİZİNİ .....	25

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde, özellikle ilaçlarda, gıda ve kozmetik maddelerinin hazırlanmasında sentetik bileşiklerin yerine, doğal kaynaklardan elde edilen bileşiklerin kullanılması yönünde artan bir eğilim gözlenmektedir. Doğal kaynaklara yönelmede, yıllardır çeşitli toplumlar tarafından bilinen ve kullanılan doğal kaynaklar hakkındaki bilgi birikiminin varlığı önemli bir etkidir. Kırmızıbiber de sebze ve tıbbi bitki olmasının yanında gıdalarda tat ve renk verici bir doğal kaynak olarak halk arasında uzun zamandan beri kullanılmaktadır. Kırmızıbiberden gıda boyası üretimi çalışmaları 1980 li yıllarda artış göstermiş, dünya baharat pazarlarında, kırmızıbiberden elde edilen farklı tat ve renk özelliklerine sahip ürünlerin ticareti de gelişmiştir.

Bu çalışmada yurdumuzda, Kahramanmaraş, Bursa ve Kayseri yörelerinde yaygın bir şekilde tarımı yapılan kırmızıbiberden, gıda boyası olarak kullanılabilen, renk maddelerince zengin bir ürün eldesi amaçlanmıştır.

## 2. KAYNAK TARAMASI

### 2.1. Biberin Botanik Özellikleri

*Capsicum* L. cinsi Dicotyledonae sınıfının, Tubiflorae (Solanales) takımının, Solanaceae familyasına dahildir.

Vatanı tropikal Amerika olan *Capsicum* cinsleri ılık iklimlerde bir yıllık, tropik iklimlerde ise çok yıllık kültür bitkileridir. Tek yıllık türlere örnek *C. annuum* L, çok yıllık türlere örnek *C. frutescens* L ' dir. Baharat pazarlarında tatlı ve az acı biberler *C. annuum* türü "Paprika", acı olan biberler *C. frutescens* türü "Çili" adı altında işlem görmektedir. Türkiye Florasında sadece *C. annuum* L. türü kayıtlıdır.

*C. annuum* L. 20-80 cm boyunda, gövdesi dik ve dallanmış bir bitkidir. Yapraklar düz ve tüysüz, uzun saplı, ovat veya lanseolat, ucu uzun ve sivridir. Çiçekler pedisellat, kaliks çok kısa dişli, korolla beyaz, bazen yeşilimsi veya erguvani lekelidir. Meyva 1-25 cm boyunda, şekil olarak uzun, yuvarlak, konik, sivri gibi çok değişken, kahverengi, erguvani veya siyahtır. Meyvanın alt kısmında pek çok yassı tohum bulunur. İlkbahar ve yaz mevsimlerinde çiçek açar (1,2,3,4).

### 2.2. Biberin Yayılışı

Biber anavatanı olan Orta ve Güney Afrika'dan, Amerika'nın keşfinden sonra gemiciler tarafından İspanya'ya getirilmiştir. *Capsicum* cinsine ait değişik renk ve şekilli, çoğunlukla acı olan biberler, İspanya'dan Avrupa Ülkelerine ve Türkiye'ye geçmiştir. 17. yüzyılın başlarında Orta ve Güney Avrupa'dan Asya ve Afrika'nın tropik ve subtropik bölgelerine kadar olan bölgelerinde baharat elde etmek amacıyla ve tıbbi bitki olarak yetiştirilmeye başlanmıştır (3,5,6). Türkiye'de biber bütün bölgelerde yetiştirilmekle birlikte Kahramanmaraş, Bursa ve Kayseri yörelerinde yaygın bir şekilde tarımı yapılmaktadır (7).

### 2.3. Biberin Bileşimi

Biberin yapısında başlıca, acılık veren etken madde kapsisin ve türevleri, bazı vitaminler, kırmızı karotenoidler, yağ, mineraller ve aromatik bileşikler bulunmaktadır.

Meyvaların tatlı tiplerinde kapsisin yoktur. Acı kırmızı biberlerde kapsisin miktarı %1.5-1.8'e kadar çıkmaktadır (6,8). Kapsisin miktarı çevre şartları ve mevsime bağlı olarak, ayrıca biberin tümü ve aynı türün varyetelerinde de değişmektedir (9). Kapsisin'in eklem enflamasyonunun nedeni olan ve aminoasitlerden oluşan P maddesinin antagonisti olduğu tespit edilmiştir (10).

Biberler C vitaminince çok zengindir, limondan daha fazla C vitamini içermektedir (11). *C. fructencens*'in 32 değişik varyetesi üzerinde yapılan çalışmalarda, meyvaların 344.3-162.6 mg/100 g askorbik asit içerdiği bulunmuştur (12).

*C.annuum* tohumları %26.3 sabit yağ içermektedir. Saflaştırılan ve rengi giderilen bu yağın yemeklik yağ olarak kullanılabileceği görülmüştür. Bu yağın ayrıca sararmayan boyalar ve yüzey kaplama malzemeleri için mükemmel bir hammadde olabileceği belirtilmiştir (13). İçerdiği başlıca yağ asitleri linoleik asit (%57.1-75.4), palmitik asit (%13.9-21.3) ve oleik asit (%8-15.1) tir (14)

Cizelge 2.1 Biberin Bileşiminde Bulunan Maddeler (100 g madde temelinde)

	Kapsikum (11)	Kapsikum (11)	Hindistan (6)		Amerikan (6)		Kapsikum (11) (tohum)
			Çili	Paprika	Çili	Paprika	
Kalori	93	45	246	390	415	420	309
Nem (g)	74.3	86.9	10.0	7.9	6.5	6.2	7.4
Protein (g)	3.7	2.0	15.9	13.8	14.0	16.0	16.1
Yağ (g)	2.3	0.8	6.2	10.4	14.1	15.0	1.8
Karbonhidrat (g)	18.1	9.5	31.6	41.1	42.6	28.3	71.3
Lif (g)	9.0	1.7	30.2	19.2	15.6	26.0	35.0
Kül (g)	1.6	0.8	6.1	7.6	7.2	8.0	3.4
Ca (mg)	2.9	11	0.16	0.2	0.1	0.1	57
P (mg)	78	47	0.37	0.3	0.32	0.32	466
Fe (mg)	1.2	0.9	2.3	0.23	0.01	0.01	7.0
K (mg)	3.74	374	-	2.40	2.10	2.10	-
β-karoten (mg)	12.96	4.77	0.576	4.915	6.165	3.530	0.30
Tiamin (mg)	0.22	0.09	-	0.60	0.59	0.52	0.64
Riboflovin (mg)	0.36	0.12	-	1.36	1.66	0.93	0.29
Niacin (mg)	4.4	0.4	-	15.3	14.2	13.60	11.8
Askorbik asit (mg)	369	86	50	58.8	63.70	29.41	29

Biberler öncelikle acı lezzetine bağlı olarak kullanılmalarına rağmen, özellikle tatlı biberler, kendine özgü bir kokuya sahiptirler. Küçük acı biberlerde 3-metil-1-pentanol, n-hekzanol, cis-3-hekzanol, metil salisilat, 3-metil-1-pentil-2-metilbutirat, 3-metil-1-pentil-3-metilbutirat, 4-metil-1-pentil -3-metil butirat, 4-metil-1-pentil-3-metilbutirat, 4-metil-1-pentil n-valerat, izoamil izovalerat, 4-metil-1-pentil izobutirat, 4-metil-1-pentil-4-metil valerat, 4-metil-1-pentil n-kaproat ve benzaldehit, aromatik bileşikler olarak belirlenmişlerdir. Tatlı biberlerin sahip olduğu aromatik maddelerin ise 2-metoksi-3-alkil prizarin ve 4,5-dialkiltiyazol oldukları belirlenmiştir (15).

Olgun biberlerin rengi ihtiva ettikleri portakal sarısı ve kırmızı içerikli karotenoidlerden ileri gelmektedir. Kırmızı biberlerin temel rengini, kapsantin ve kapsorubin vermektedir (16,17,18). Ayrıca  $\beta$ -karoten,  $\alpha$ -karoten, zeaksantin ve kriptoksantin ile daha az miktarlarda kriptokapsin, lutein epoksit, antheraksantin, violaksantin ve mutatoxantin'in biberin yapısında bulunan diğer karotenoidler olduğu belirtilmektedir (11,15,19). Karotenoid miktarı tür, varyete, olgunluk derecesi ve yetiştirme şartları gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Varyeteler arasında toplam karotenoid miktarı ve bağlı oranlar dikkate alındığında büyük farklar ortaya çıkmaktadır (20). Olgun meyvalar %0.2-0.8 toplam karotenoid ihtiva etmektedir (15,18,21). Çizelge 2.2 de sabunlaştırılmış paprika ekstralarında bulunan karotenoidlerin bağlı miktarları belirtilmiştir (21).

Çizelge 2.2 Sabunlaştırılmış Paprika Ekstrelerinde Bulunan Karotenoidlerin Bağlı Miktarlar (21)

Karotenoid	Bağlı %	
	maks.	min.
kapsantin	38.1	31.7
kapsorubin	10.3	6.4
$\beta$ -karoten	18.6	11.6
violaksantin	9.9	7.1
kriptoksantin	12.3	4.2
kriptokapsin	5.1	1.8
zeaksantin	6.5	1.6
antheraksantin	9.2	1.6
kapsantin epoksit	4.2	0.9

### 2.3.1.Karotenoidler

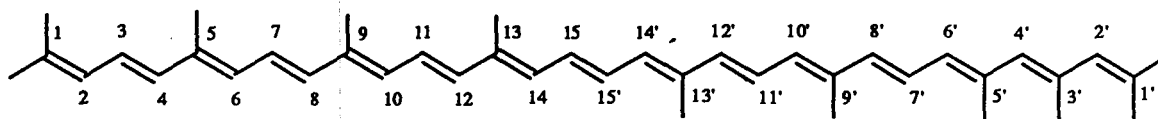
Karotenoidler, bitkiler ve hayvanlar aleminin bütün familyalarında bulunan doğal pigmentlerin önemli bir grubunu oluştururlar (21). Doğadaki çiçek, meyva, yaprakların kırmızı ve turuncu renkleri ve kuşların renkli tüyleri karotenoidlerden ileri gelmektedir (22).

Günümüzde 500 den fazla doğal karotenoid'in varlığı bilinmektedir (23,24,25). Karotenoidler, 5 karbonlu ünitenin ilavesi ile C<sub>45</sub> ve C<sub>50</sub> karotenoidlere (homokarotenoidler) ya da oksidasyon sonucunda, 40 karbon atomundan daha az sayıda karbon ihtiva eden karotenoidlere (apokarotenoidler) dönüşebilen, iki terpen alt ünitesinin ilavesi ile oluşan temel olarak C<sub>40</sub> yapısına sahip bileşiklerdir (23). Bitki hücrelerindeki doğal ortamda oldukça stabil olmalarına rağmen izole edildiklerinde önemli oranda bozulmaya uğrarlar. Isı etkisi ile trans- yapıdan cis- yapıya izomerleşme, oksijen veya peroksitli ortamda epoksitleme, doğal epoksitlerin asit etkisi ile furan oksitlere ve metal katalizörlüğünde ışık etkisi ile bozunabilirler. Bitkilerde bulunan karotenoidlerin büyük çoğunluğu suda çözünmez. Karotenoidleri suda çözünebilen antosiyaninler gibi, kolayca gruplara ayırmak mümkün olmamakla birlikte, kromatografik açıdan, yapı olarak hidrokarbon olanlar ve oluşumlarındaki oksidatif aşamayı belirten polar uç gruplar taşıyan ksantofiller olarak iki alt gruba ayrılabilirler. Ksantofillerde alkol, aldehit, asit ve epoksit gruplanmalar da gözlemlenir. Özellikle gıda endüstrisinde kullanılan ksantofiller ester yapısında da bulunabilirler. Gıdalarda bulunan belirli karotenoidlerin kimyasal yapıları Şekil 2.1 ve Şekil 2.2 de verilmektedir.

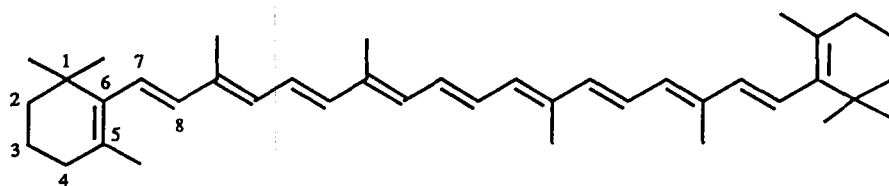
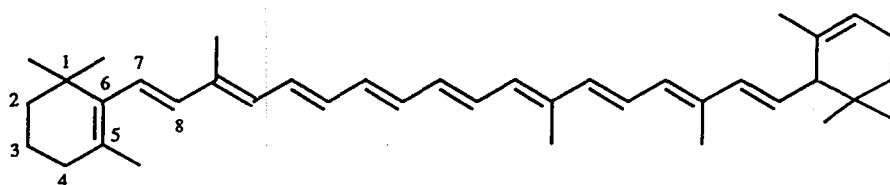
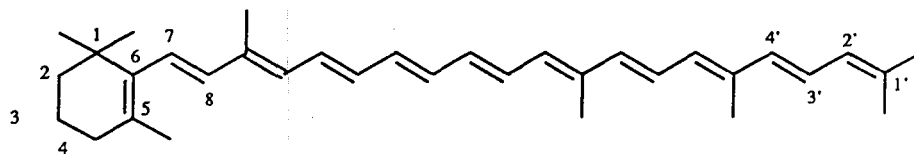
Karotenoidler, hayvanlar aleminde de yaygın biçimde bulunmalarına rağmen, sadece yüksek bitkiler, yosunlar ve bazı fotosentetik bakteriler tarafından üretilmektedir (23). Bazı gıdalara özgü karotenoidler Çizelge 2.3 de verilmiştir.

Çizelge 2.3 Bazı Gıdalara Özgün Karotenoidler (23,26).

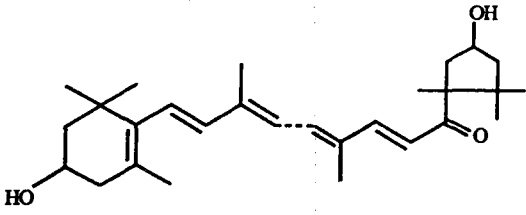
Kaynak	Karotenoid
Domates	likopen
Kırmızıbiber	kapsantin, kapsorubin
Havuç	β-karoten
Yapraklı sebzeler	β-karoten, lutein, violaksantin, neoksantin
Portakal suyu	kriptoksantin, lutein, antoksantin, violaksantin,
Som Balığı	astaksantin
Safran	krosetin, krosin
Kahverengi yosunlar	fukoksantin



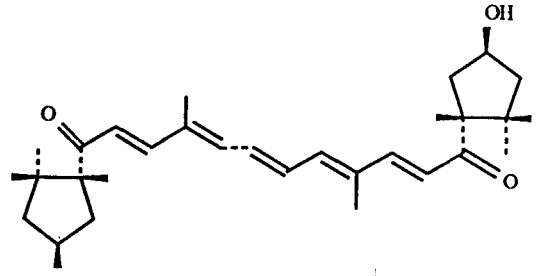
likopen

 $\beta$ -karoten $\alpha$ -karoten $\gamma$ -karoten

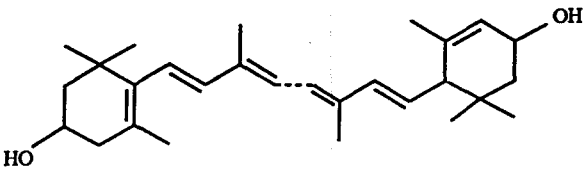
Şekil 2.1 Karotenlerin Kimyasal Yapıları



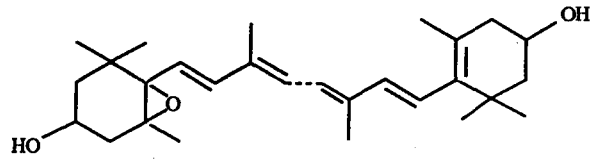
kaptantin



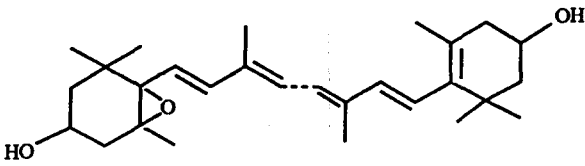
kapsorubin



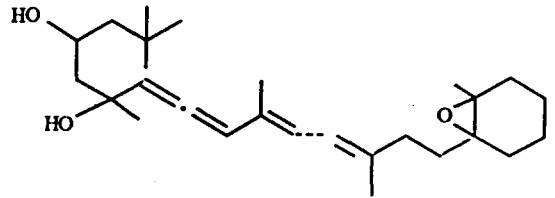
lutein



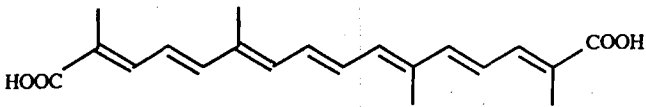
violaksantin



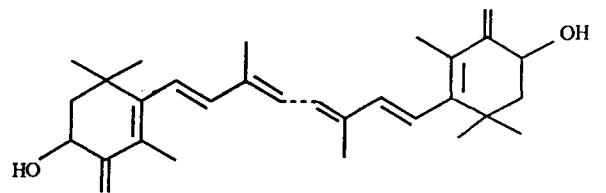
antheraksantin



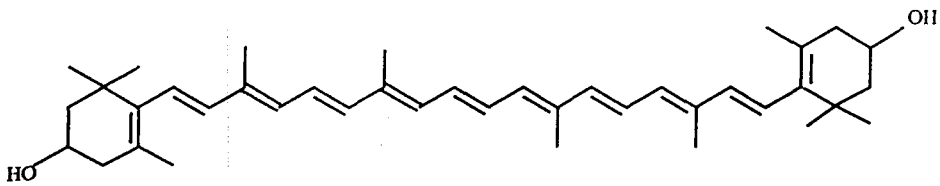
neoksantin



krosetin



astaksantin



zeaksantin

Şekil 2.2 Ksantofillerin Kimyasal Yapıları



Geçmiş yıllarda karotenoidler üzerine yapılan çalışmalar karotenoidlerin izolasyonu ve tanınması şeklinde gelişmekte iken, son yıllarda karotenoidlerin biyolojik aktiviteleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Molekülünde retinol yapısı içeren karotenoidlerin *in vivo* olarak retinole dönüştürülebileceği ve bilinen 500 karotenoidin yaklaşık %10 nunun vitamin A aktivitesine sahip olduğu ifade edilmektedir (23,25). Provitamin A etkili karotenoidler Çizelge 2.4 te verilmiştir.

Çizelge 2.4. Gıda ve Yemlerde Bulunan Provitamin A Aktiviteli Karotenoidler (27).

Karotenoid	Kaynak	Aktivite*
$\beta$ -karoten	yeşil bitkiler, sebzeler, meyvalar	100
$\alpha$ -karoten	yeşil bitkiler, sebzeler, meyvalar	50-54
$\gamma$ -karoten	havuç, patates, mısır, domates, kayısı	42-50
karoten epoksitler	bitkiler, kırmızıbiber	25
ekinenon	tuzlu su karidesi, eklem bacaklılar	45-52
$\beta$ -kriptoksantin	sarı mısır, yeşil biber meyvalar	50-60
$\beta$ -apo-8'-karotenol	narenciye, yonca	36-72
4-hidroksi-b-karoten	tuzlu su karidesi	48
$\beta$ -apo-12' karotenol	yonca	120
sitranaksantin	narenciye	44

\*  $\beta$ -karotene bağlı olarak

Vitamin A aktiviteli karotenoidlerin insanlar ve hayvanlarda vitamin A etkisinin yanısıra diğer biokimyasal reaksiyonlarda da etkili olabileceği ifade edilmektedir. Araştırmalar sonucunda belirli meyva ve sebzelerin tüketilmesi ile kanser riski arasında ters bir orantı bulunduğu ortaya konmuştur. Karotenoidlerce zengin diet uygulanan yaşlı insanlarda kansere karşı bir etki sağladığı belirlenmiştir. Ancak bir kısım araştırmacılar  $\beta$ -karotenin yanı sıra diğer oksijenli karotenoidlerin de kansere karşı korunmada oldukça önemli olduklarını belirtmektedirler (28). Başka bir grup araştırmacı da  $\beta$ -karotenin koruyucu etkisinin sebzelerde bulunan lif gibi bazı diğer maddelerle ilgili olabileceğini hatta yüksek oranda sebze tüketimi ile yağlı besinlerin daha az tüketilmesi sonucunda da koruyucu etki sağlanabileceğini düşünmektedir. Aynı araştırmacılar karotenoidlerin retinol gibi hormon özelliği olmamasına rağmen, kanser riskini, sahip oldukları antioksidan etkinin oksidasyon sonucu meydana gelen doku bozunmasını önleyerek azaltabileceklerini ifade etmektedirler (29).

### 2.3.1.1. Kırmızıbiber Karotenoidlerinin İnce Tabaka Kromatografisi

İnce Tabaka Kromatografisi, karotenoidlerin ayrılmasında basit fakat son derece etkili bir tekniktir. Karotenoidlerin çoğu kolay bozunabilen bileşikler olmaları nedeniyle önemli çalışmalarda kullanılacak analiz çözeltileri ve referans çözeltiler taze hazırlanmış olmalıdır. Karotenoidlerin az bir zaman olan develope edilmesi sırasında çoğunlukla stabil olduklarını belirtmektedir. Karotenoidler çözücüsüz kuru yüzeyler üzerinde bozunma eğilimi içindedirler. Bunun önlenmesi için inert gaz atmosferinde çalışılması önerilmektedir. Develope işleminin hemen sonrasında plakların %5 parafin içeren petrol eteri çözeltilisinin püskürtülmesi ile, renklerinin oksitlenmeye karşı korunabileceği ve renk yoğunluğunun da artırılacağı ifade edilmektedir. Silikajel G plakların %3 lük sulu KOH ile hazırlanması halinde, belirli karotenoidlerin develope edilmesi sırasında izomerleşmesinin önenebileceği belirtilmektedir (30). Literatürde kırmızıbiberin ihtiva ettiği karotenoidler için aktive magnezyum fosfat - benzen, ve aktive Silikajel G-diklorometan : etilasetat (80:20) sistemlerinin detaylı bir ayırma sağladıkları belirtilmektedir (30).

### 2.3.1.2. Karotenoidlerin Kantitatif Tayini

Bitkisel materyalde yağ asitleri ile esterleşmiş halde bulunan karotenoidler, sabunlaştırılarak ester yapısından kurtarılıp kantitatif olarak tayin edilmektedirler. Literatür araştırmaları kantitatif tayinin Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi ile yapıldığını göstermiştir. Genellikle sabit faz olarak ters fazın kullanıldığı sistemlerde, hareketli faz olarak da Metanol:Etilasetat lineer gradient sistemi (31), 1,2-diklorometan:Asetonitril:2-propanol gradient sistemi (32) Metanol, Metanol:Su (97:3), asetonitril, asetonitril:diklorometan (85:15) ve (75:15) oranlarındaki çözücü karışımlarının kullanıldığı (33) araştırmalar yapılmıştır.

Özellikle kırmızıbiber karotenoidleri ile yapılan çalışmalarda yine ters faz kromatografi sistemi kullanılarak metanol:etilasetat lineer gradient sistemi (18), aseton:su (75:25) ve aseton:metanol (75:25) gradient sistemi (21), ayrıca preperatif çalışmalarda %30 aseton:petrol eteri çözücü sistemi (34) verilmektedir.

### 2.4. Kırmızıbiber Oleorezininin Saflaştırılması

Kırmızıbiberin ihtiva ettiği karotenoidlerin izolasyonu üzerine yapılan çalışmaların özellikle 1980 li yıllarda yaygınlaştığı görülmektedir. literatürde verilen çalışmaların tamamı patentli çalışmalardır. Bu çalışmalarda, öncelikle kırmızıbiberden etanol, aseton, eter, petroleteri, benzen, hekzan gibi çözücüler kullanılarak oleorezin eldesi yoluna gidilmektedir. Takiben oleorezinli alkali veya enzimler ile muamele edilerek, ester yapısındaki karotenoidler serbest hale geçirilmekte, böylece asitlerinden ayrılmaları sağlanmaktadır. Daha sonra ortam asitlendirilerek yağ asitlerinin alkali metal tuzları uzaklaştırılmaktadır. Organik çözücüler yardımı ile de karotenoidler kazanılmaktadır (35-44).

## 2.5. Biberin Tüketim Alanları

Biber yaygın bir şekilde salatalarda, turşularda ve etli besinlerde sebze ve çeşni olarak kullanılmaktadır. Kurutulmuş paprika veya çili değişik acılık derecelerinde lezzetlendirici ve renklendirici olarak, gıda endüstrisinde (et ürünleri, patates cipsi, hazır çorbalar, soslar vb.) önemli bir kullanım alanı bulmaktadır (6,11,45,46). Kırmızıbiber oleorezini de Avrupa ve Amerika'da benzer amaçlarla kullanılmaktadır (11). Oleorezin uygun bir çözücü kullanarak, baharatlardan tat ve koku veren maddelerin ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ürüne verilen isimdir. Oleorezinlerde bulunabilecek çözücü miktarı belirli bir maksimumu geçmemelidir.

Çizelge 2.5 Baharat Oleorezinlerinde Kabul Edilebilir Çözücü Limitleri (15)

Çözücü	Maksimum Miktar (ppm)
Aseton	30
Metanol	50
İzopropanol	50
Hekzan	25
Bütün klorlu çözücüler	30

Paprika oleorezini Çizelge 2.6 deki şartlara uygun olmak koşulu ile, Amerika Birleşik Devletlerinde ruhsata tabi olmayan gıda renklendiricileri sınıfında değerlendirilmektedir (47).

Çizelge 2.6 Gıdalarda Kullanılan Kırmızıbiber Oleorezin Miktarları (46).

Gıda	Miktar (ppm)
Alkolsüz içecekler	14
Çeşitli tatlılar	11-92
Unlu gıdalar	14
Et ürünleri	50-100

Oleorezinler ham ekstreler halinde kullanılabildikleri gibi ham ekstrelerden ikincil bir işlem sonucunda arap zamkı ile emülsifiye edilmiş; polisorbata esterleri ile suda çözünür hale getirilmiş; tuz, dekstroz, kraker tozu gibi yenilebilir taşıyıcı maddelerle kuru-

çözünebilir halde; arap zımkı ya da nişasta ile kurutulmuş toz olarak; suda çözünen ve yüksek sıcaklıkta açılacak şekilde kapsüllenmiş olarak, ya da yemeklik yağlarla karıştırılmış halde gıda endüstrisi ve özellikle stabil ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır (15).

İngiltere, Federal Almanya, Hollanda ve Amerika Birleşik Devletleri baharat oleorezini tüketiminin yaygın olduğu ülkelerdir. İngiltere'de yılda 600 ton paprika ve çili, oleorezin üretimi için kullanılmaktadır. Amerika Birleşik Devletleri yılda 35 ton Hollanda ise 10 ton paprika oleorezini ithalatı ile önemli bir pazar durumundadır (33)

## 2.6. Biberin Tıbbi Özellikleri

Biberin afrodisiyak, karminatif, santral sinir sistemi uyarıcısı, depuratif, diaforetik, digestif, rubefiyon, vazokonstriktör, stiptik ve tonik etkileri bilinmektedir (8,11). Halk arasında astım, romatizma, nevrâli, lumbago, farenjit ve yaralar için kullanılmaktadır (11,45,49,50). Endonezya'da biber kökleri belsoğukluğuna, yaprakları ise kasık iltihaplanmasına karşı kullanılmaktadır. Çeşitli araştırmalara göre olgun acı meyvaların düzenli kullanımının, iştahsızlık, hemoroid, karaciğere kan toplanması ve varise karşı olumlu etki sağladığı ifade edilmektedir (11).

## 2.7. Biberin Toksikolojisi

Romatizmaya karşı halk ilacı olarak kullanılan kırmızıbiber dermatit oluşturabilir. Kuru meyva hatta meyvanın kokusu bile mukoz membranlar için tahriş edicidir. damak ve boğazda submukoz fibroza neden olur. Temel acı madde kapsisin, tükürük ve ter salgısını artırır. %10 acı biber içeren ve protein değeri düşük bir diyet ile beslenen sığınlarda %54 sıklıkta hepatom oluştuğu ifade edilmektedir. Bu, kapsisin özellikle diyet proteininin düşük olduğu yörelerde karaciğer kanseri etiolojisinde kapsisin rolü olabileceğini düşündürmektedir. Araştırmacılar kırmızıbiberlerin karsinojenik ya da ko-karsinojenik olduğunu ifade etmektedirler. Ancak Latin Amerika Ülkelerinde mide kanserleri sıklığının düşük olması acı biberin anti karsinojenik olabileceğini düşündürmektedir (11).

## 2.8. Kırmızıbiberin Dünya'da ve Türkiye'deki Ekonomik Değeri

### 2.8.1. Dünya Kırmızıbiber Üretimi

Dünya kırmızıbiber üretimi Kuzey Amerika ve Avrupa'da yoğunluk kazanmıştır. Kuzey Amerika'da Amerika Birleşik Devletleri başlıca üretici ülkelerdir. A.B.D.'de paprika ve çili üretimi California, Louisiana, New-Mexico, Kuzey ve Güney Carolina eyaletlerinde gelişmiştir. Ancak, yerli üretim iç talebin %50 sini karşılayabilmekte, aradaki fark ithalat yoluyla karşılanmaktadır. California eyaletinin yıllara göre kurutulmuş paprika ve çili üretimi Çizelge 2.7 de verilmiştir (48).

Çizelge 2.8 Türkiye'de Kırmızıbiber Üretim ve Tüketimi (51)

Yıl	Ekim Alanı (hektar)	Üretim (ton)	Tüketim (ton)
1982	1900	4800	36,2
1983	1250	3000	37,7
1984	1100	2870	315,2
1985	2000	5000	113,3
1986	1500	3500	166,6

Çizelge 2.9 Türkiye'nin Yıllara Göre Ögütülmüş Kırmızıbiber İhracatı (52)

Yıl	Miktar (kg)	Tutar (\$)
1979	122961	162111
1980	63879	128486
1981	225238	402402
1984	713650	884102
1985	604801	1039551
1986	790768	1109640
1987	797535	1411105

### 2.8.2.Dünya Kırmızıbiber Tüketimi

1976-1980 yılları arasındaki paprika ve çili ticaret hacminin 40000-44000 ton/yıl (67 milyon dolar) olduğu tahmin edilmektedir. Bu değerlerle kırmızıbiber dünya baharat ticaretinde ikinci sırayı almaktadır. Toplam kırmızıbiber ticaretinin 2/3 ünü paprika, 1/3 ünü çili oluşturmaktadır.

1970 li yıllarda, dünya çili ticaretinde üç önemli değişiklik meydana gelmiştir. Önemli bir çili üreticisi ve ihracatçısı olan Japonya zaman içinde ithalatçı bir ülke olmuştur. Diğer taraftan Çin önemli bir çili üreticisi ülke olarak piyasada yer almıştır. Çili üretiminde uyguladığı gelişme programı sonucunda 1960 lı yıllarda en büyük çili ihracatçısı olan Sri Lanka kendi kendine yeterli bir ülke durumuna gelmiştir.

Amerika Birleşik Devletleri, 1976-1980 yılları arasında ortalama olarak yılda 9800 ton paprika ve çili ihrac etmesine karşılık, yaklaşık miktarlarda paprika ve çili ithal etmiştir. Aynı dönemde, Avrupa Ekonomik Topluluğu ülkeleri yılda 20500 ton kırmızıbiber ithal etmişlerdir. Bu ithalatın %60 ı Federal Almanya, %15 i Fransa, geri kalan miktar Hollanda ve İngiltere tarafından gerçekleştirilmiştir. A.E.T. ülkelerince yapılan kırmızıbiber ithalatının %60 ını, Doğu Almanya, Polonya ve Rusya gibi Doğu Avrupa ülkelerince yapılan kırmızıbiber ithalatının ise %100 e yakın bir kısmını paprika oluşturmaktadır. Bir zamanların başlıca kırmızıbiber ihracatçısı Japonya günümüzde yılda 4200 ton çili ihrac etmektedir (48).

Kıtaların ve başlıca ülkelerin kırmızıbiber ithalatları Çizelge 2.10 de verilmiştir.

Çizelge 2.10 Kıtaların ve Başlıca Ülkelerin Kırmızıbiber İthalat değerleri (ton) (48).

Ülke	1976	1977	1978	1979	1980
A.E.T.	18904	18971	21004	22774	22491
Sovyetler Birliği	1956	1369	1300	1007	821
Diğer Avrupa Ülkeleri	3115	3812	4684	3743	4321
Kuzey ve Latin Amerika	13166	11031	11682	12864	10805
K.Afrika ve Ortadoğu	2142	607	573	347	327
Uzakdoğu ve Okyanusya	5070	4615	5201	4357	4107

### 3. GEREÇLER VE YÖNTEMLER

Bu bölümde, çalışmada kullanılan bitkisel materyal, gereçler, kimyasal maddeler ve gerçekleştirilen çalışmalar tanımlanmaktadır.

#### 3.1. Hammadde

Bu çalışmada 1986 yılında etanol (%96) ekstraksiyonu ile elde edilip (53) normal oda şartlarında kapaklı, emaye kovalar içinde depo edilen kırmızıbiber oleozini ile Ekim 1989 da semt pazarından satın alınarak gölgede kurutulan kırmızıbiberler kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

n-Hekzan	Teknik, distile edilmiş
Etanol	Teknik, distile edilmiş
Aseton	Teknik, distile edilmiş
Petrol eteri (40-60°)	Merck
Eter	Merck
Etilasetat	Merck
Diklorometan	Merck
Karbondisülfür	Merck
Potasyum hidroksit	Merck
Sodyum hidroksit	Merck
Sodyum sülfat (susuz)	Merck
Asetik asit	Teknik
Hidroklorik asit	Merck
Silikajel (0.2-0.5 mm)	Merck
Silikajel G 60	Merck
NaCl	Merck
$\beta$ -karoten	Sigma
Sodyum asetat (3H <sub>2</sub> O)	Merck

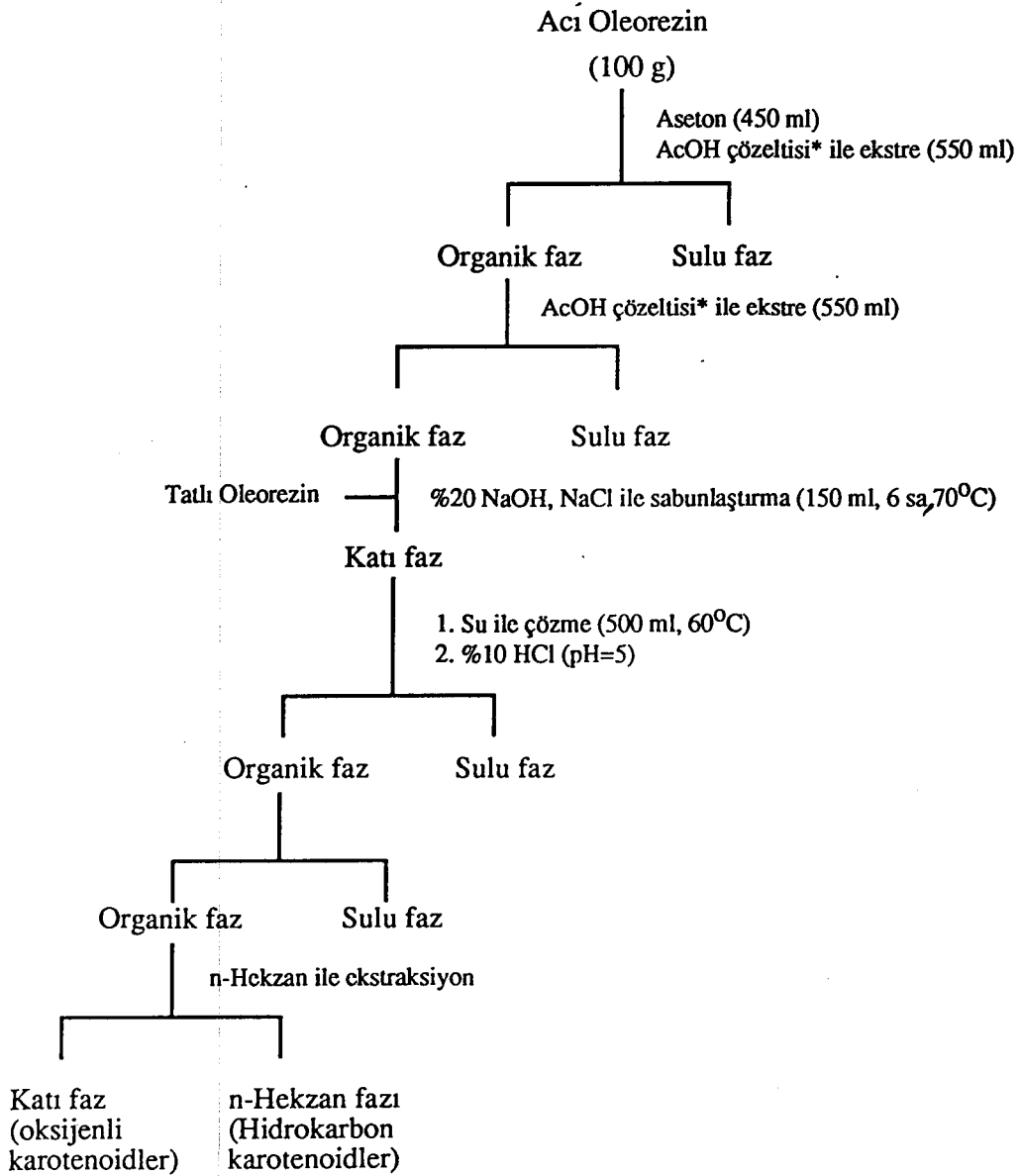
#### 3.3. Kullanılan Aletler

- Vakumlu Döner Buharlaştırıcı (Buchi-RE111, 165 Vakum kontrollü)
- pH Metre (Consort p114, kombine pH elektrotlu)
- YBSK (Shimadzu LC-6A, SPD 2A UV-Visible dedektör, SIL 6A Otomatik enjektör ünitesi, CR4A Entegratör)
- UV Spektrofotometrisi (Shimadzu UV-240 ve PR-1 Grafik Yazıcı)
- IR Spektrofotometrisi (Shimadzu IR-435)

### 3.4. Deneysel Çalışmalar

#### 3.4.1. Kırmızıbiber Oleorezininin Saflaştırılması

Bu çalışma, literatürde verilen bir çalışmaya (35) paralel olarak aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1).



\* 150 g Asetik asit ve 300 g Sodyum asetat (3 H<sub>2</sub>O) ın 2200 ml lik sudaki çözeltisi

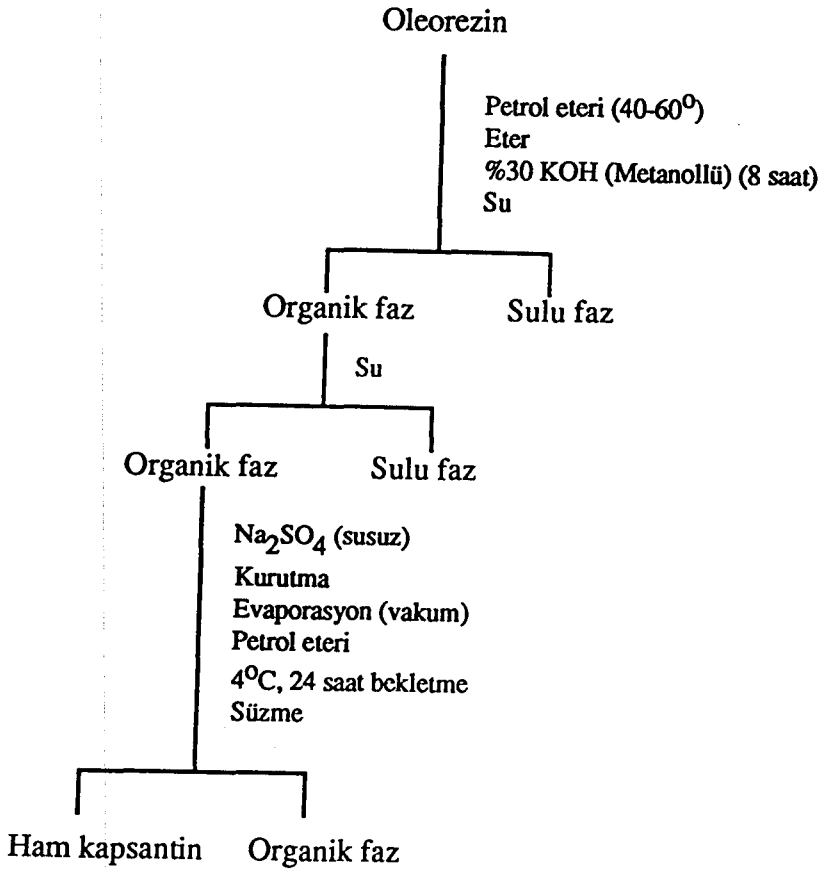
Şekil 3.1. Kırmızıbiber Oleorezini Saflaştırma Şeması (35)



### 3.4.2. Kırmızıbiber Oleorezininden Kapsantin İzolasyonu

Saflaştırılmış kırmızıbiber oleorezinin ihtiva ettiği kapsantin miktarının belirlenmesinde, standart madde olarak kullanılmak üzere, ham kırmızıbiber oleorezinden aşağıdaki şekilde kapsantin izolasyonu gerçekleştirilmiştir (54).

#### a) Ekstraksiyon



#### b) Kolon Kromatografisi

Kromatografi kolonu :	Uzunluk : 80 cm, Çap 1.5 cm
Sabit faz :	Silikajel 60 (Merck 7733), 50g
Hareketli faz :	Diklorometan, diklorometan: etilasetat (50:50)
Fraksiyon :	10-15 ml
Akım hızı :	2-2.5 ml/dk

Kapsantin içeren fraksiyonlar kuruluğa kadar buharlaştırılıp CS<sub>2</sub> ile iki kez soğuk ortamda kristallendirilip, süzülerek alınır (saf kapsantin).

### 3.4.3. İzole Edilmiş Kapsantin'in UV ve IR Spektrumu

İzole edilen kapsantin kloroformda çözümlenerek 200-600 nm dalga boyları arasında UV spektrumu alınmıştır. IR spektrumu ise KBr diski ile çekilmiştir.

### 3.4.4. Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Kalitatif Analizi

Ham ve saflaştırılmış oleorezinler, 0.25 mm Silikajel G 60 (Merck) kaplanarak aktive edilmiş plaklara uygulanıp, metanol:aseton:petrol eteri (3.5:20:76.5) sistemi ile develope edilerek karotenoidlerin ayırımı gerçekleştirilmiştir. İzole edilen kapsantinde bu sistemde kontrol edilmiştir.

### 3.4.5. Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Kantitatif Analizi

Ham ve saflaştırılmış oleorezinlerin ihtiva ettikleri  $\alpha$  ve  $\beta$  karoten ve kapsantin miktar tayinlerinde Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografi sistemi kullanılmıştır. Sistemin çalışma koşulları aşağıdaki şekilde özetlenmiştir.

Kolon : Zorbax ODS (25x0.46 cm), 5-7  $\mu$  parçacık boyutu  
 Hareketli faz : Metanol : Tetrahidrofuran (90:10)  
 Akım hızı programı :

Zaman (dk)	Akım hızı (ml/dk)
0.01-10	0.7
10	2.0

Dedektör : 475 nm  
 Dedektör hassasiyeti : 0.04 aufs

### 3.4.6. Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Kolorimetrik Renk Tayini

Ham ve saflaştırılmış oleorezinlerin ihtiva ettiği ekstre edilebilir renk tayini ASTA 20.1 Standardına göre gerçekleştirilmiştir (55). Renk değerlerinin hesaplanmasında aşağıdaki formül kullanılmıştır.  $I_f$  değeri 1 olarak kabul edilmiştir.

$$\text{ASTA Renk Değeri} = \frac{A \times 164 \times I_f}{\text{Numune (g)}}$$

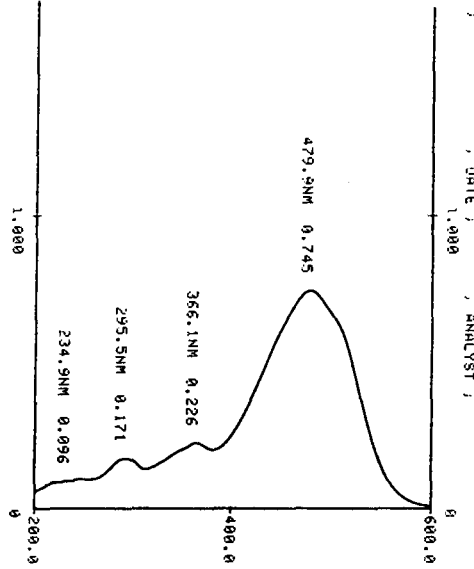
A : Oleorezinin aseton içinde 460 nm 'deki absorban değeri  
 $I_f$  : Spektrometre düzeltme faktörü

## 4. DENEYSEL BULGULAR

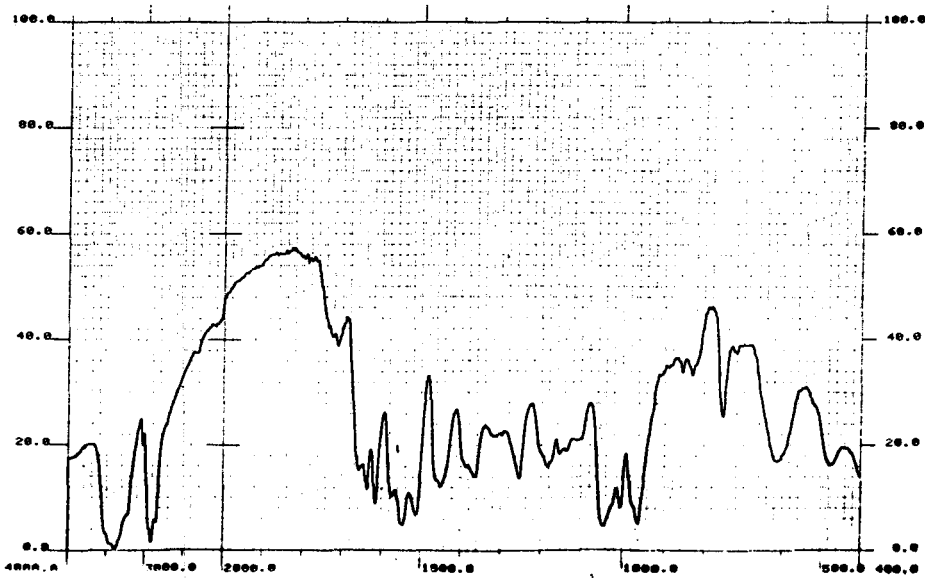
### 4.1. Kapsantinin UV ve IR Spektrumları

UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\text{max}}$ : 479.9 nm (Şekil 4.1)

IR (KBr)  $\gamma_{\text{max}}$  : 3400, 3300, 3020, 2960, 2860, 1660, 1580, 1550, 1460, 1440, 1390, 1360, 1250, 1045, 1000, 960 cm<sup>-1</sup> (Şekil 4.2)



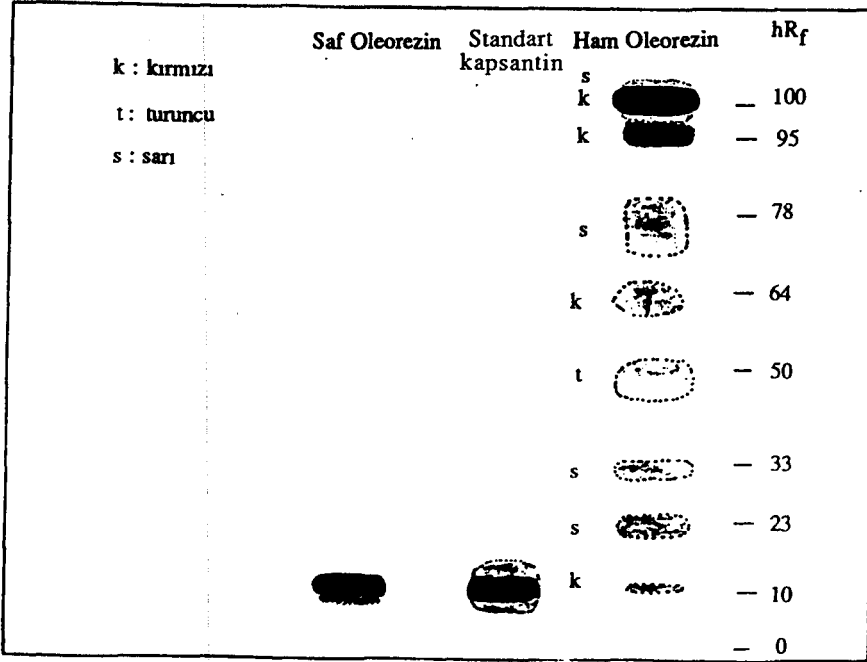
Şekil 4.1 Kapsantin'in UV Spektrumu



Şekil 4.2. Kapsantin'in IR Spektrumu

## 4.2. Karotenoidlerin İnce Tabaka Kromatografisi

Ham ve saflaştırılmış oleorezin ile izole edilen kapsantin'e bölüm 3.4.4 de verildiği gibi İnce Tabaka Kromatografisi uygulanarak elde edilen  $hR_f$  değerleri ve kromatogramı Şekil 4.3 de verilmiştir.



Şekil 4.3. Ham ve saflaştırılmış oleorezin karotenoidlerinin İTK ayırımı

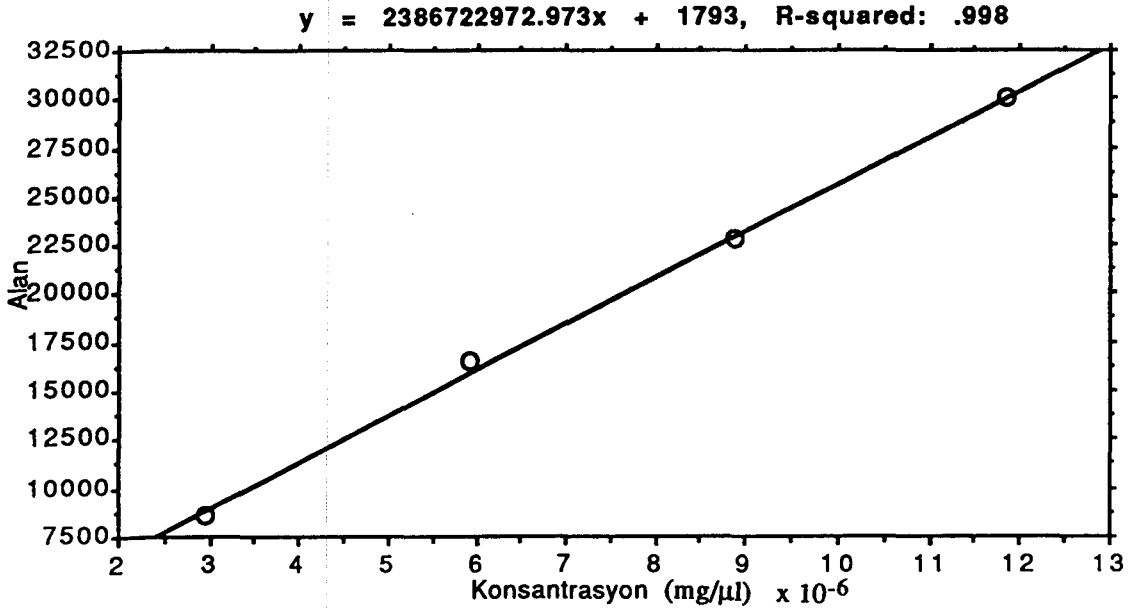
## 4.3. Karotenoidlerin Miktar Tayinleri

Bölüm 3.4.5 de belirlenen koşullarda standart kapsantin ve  $\alpha$  ve  $\beta$ -karoten çalışmalarına dayanılarak, elde edilen oleoresinler ve renk maddelerince zenginleştirilmiş ürünler de Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi ile miktar tayinleri gerçekleştirilmiştir.

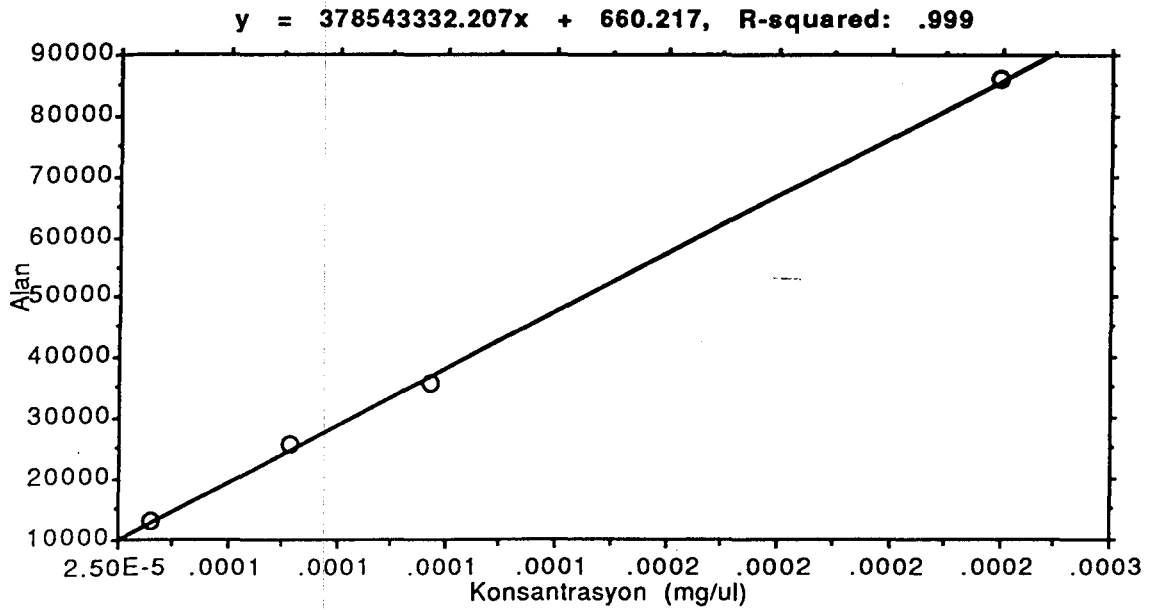
### 4.3.1. Standart kapsantin ve $\alpha$ ve $\beta$ -karoten çalışması

Kırmızıbiberden Bölüm 3.2.2'ye göre izole edilen kapsantin standart olarak kabul edilmiş,  $2.96 \cdot 10^{-3}$  mg/ml konsantrasyonda hazırlanan örnekten, 1,2,3, ve 4  $\mu$ l lik enjeksiyonlar yapılarak, konsantrasyon değerleri, alan değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi çizilmiştir (Şekil 4.4). Aynı şekilde  $\beta$ -karoten standartından da (%80  $\beta$ +%20  $\alpha$ )  $3.21 \cdot 10^{-2}$  mg/ml konsantrasyonda hazırlanan çözeltiden 1,2,3 ve 7  $\mu$ l lik enjeksiyonlar yapılmıştır. Konsantrasyon değerleri, alan değerlerine karşı grafiğe geçirilerek kalibrasyon eğrisi, eğri denklemleri ve korelasyon katsayısı Şekil 4.5 de gösterilmiştir.

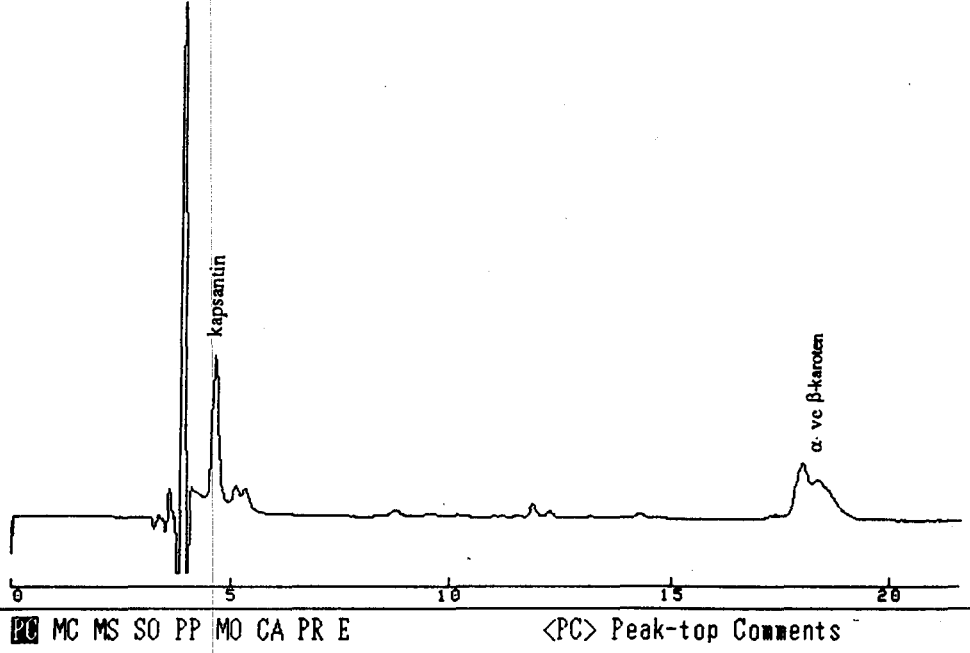
Standart karışımının kromatogramı Şekil 4.6, ham oleorezinin kromatogramı da Şekil 4.7 de verilmiştir.



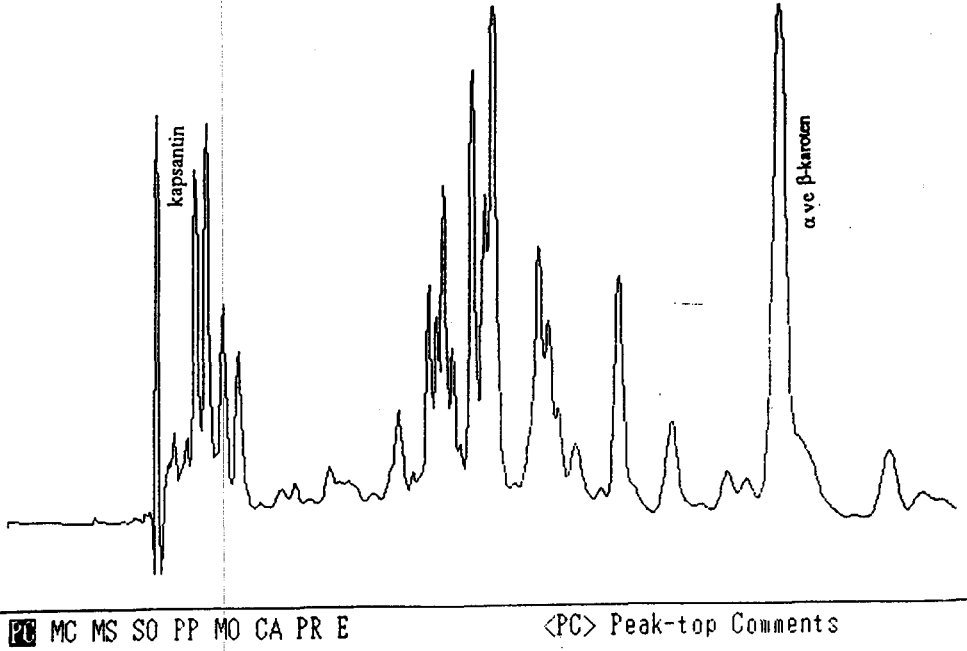
Şekil 4.4. Kapsantinin standart kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.5.  $\alpha$  ve  $\beta$  karoten'in kalibrasyon eğrisi



Şekil 4.6. Standart kapsantin ve  $\alpha$  ve  $\beta$  karoten karışımı kromatogramı



Şekil 4.7 Ham Oleorezinin Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatogramı

#### 4.3.2. Ürünlerde karotenoid miktar tayini sonuçları

Ham oleorezinden saflaştırılmış, kapsantince zengin ürün % 17 verimle elde edilmiştir. Standart kalibrasyon eğrileri kullanılarak ham ve saflaştırılmış oleorezinin ihtiva ettiği kapsantin ile  $\alpha$  ve  $\beta$  karoten miktarları Çizelge 4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Ham ve saflaştırılmış oleorezinin ihtiva ettiği karotenoid miktarı

Örnek	Karotenoid (%)	
	Kapsantin	$\alpha$ ve $\beta$ karoten
<u>Ham oleorezin</u>		
Depolanmış	0.015	0.123
Taze hazırlanmış	0.047	2.520
<u>Renk maddelerince zenginleştirilmiş ürün</u>		
Depolanmış	3.130	—
Taze hazırlanmış	17.60	0.810

#### 4.3.3. Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Renk Değerleri

ASTA 20.1 standardına göre elde edilen ASTA renk değerleri (ASTA Color Value) Çizelge 4.2 de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Ham ve Saflaştırılmış Oleorezinlerin Renk Değerleri

Örnek (taze)	ASTA Renk Değeri
Ham oleorezin	2100
Saflaştırılmış oleorezin	3800

## 5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, yurdumuzda yetiştirilen kırmızı biberlerden (*Capsicum annuum*) gıda renklendiricisi olarak kullanılabilir bir boyar madde eldesi için, depolanmış oleorezin ve taze biberden (kurutulmuş) hazırlanan oleorezin materyal olarak alındı.

Çalışma süresince standart kapsantin temin edilemediğinden literatürde (54) verilen yöntemle, ham oleorezinden kapsantin saflaştırılması ve standart olarak miktar tayinlerinde kullanılması düşünüldü. Bu saflaştırma işlemi sonunda, elde edilen kapsantin UV ve IR spektrumları literatürdeki spektrumlarla karşılaştırıldı (54) ve aynı özellikleri taşıdıkları görülerek standart olarak kullanılabilirliğine karar verildi.

Ham oleorezin ve elde edilen saflaştırılmış ürünün İTK ile incelenmesi sonunda, ham oleorezinde yağ asidi esterleri halinde bulunan karotenoidlerin üründe serbest hale geçtiği gözlemlendi (Şekil 4.3).

Depolanmış ve taze ham oleorezinler ile bunlardan elde edilen renk maddelerince zengin ürünlerde YBSK analizleri yapıldı. Bu analizlerin sonucuna göre (Çizelge 4.1) uzun süreli depolamanın ham oleorezinde renk kaybına neden olduğu gözlemlendi. Taze oleorezinden elde edilen ürünün %17.6 toplam kapsantin içerdiği görüldü. Literatürde kırmızı biberin toplam kapsantin içeriği %0.168 olarak verilmekle birlikte (18), bu çalışmada kullanılan kırmızı biberin toplam kapsantin içeriğinin %0.11 olduğu gözlemlendi.

Literatürde verilen benzer bir çalışmada (35), oleorezinden hareketle hazırlanan renk maddelerince zengin ürünün veriminin %19 ve renk değerlerinin ham oleorezin için 1200 ünite, ürün için 3900 ünite olduğu belirtilmektedir. Ancak bu renk değeri ölçümlerinin hangi metoda göre yapıldığı belirtilmemiştir. Bu çalışmada, ham oleorezinden hareketle elde edilen renk maddelerince zengin ürünün verimi %17 ve ASTA renk değerlerinin taze ham oleorezin için 2100 , ürün için 3800 olduğu bulundu.

Laboratuvar ölçeğinde yapılan çalışmalar sonucunda, yurdumuzda yetiştirilen kırmızı biberlerin gıda renklendiricisi eldesi için uygun bir hammadde olabileceği düşünülmektedir. Ancak çalışmalar süresince inert bir ortamın kullanılması, saflaştırma işlemleri sırasında meydana gelebilecek renk kaybının önlenmesinde, dolayısıyla daha yüksek renk değerinde ürünler elde edilmesinde etkili olacaktır.

Bu konuda pilot ölçekte çalışmalarını yapılması, büyük ölçekte üretime geçişte ve elde edilen ürünün maliyetinin belirlenmesinde önemli bir aşama olacaktır.



## KAYNAKLAR DİZİNİ

1. Davis, P.H.: "Flora of Turkey", Sixth Ed., p.443, Edinburg, 1982.
2. Baytop, A.: "Farmosötik Botanik", İstanbul Üniv.Yay.No.2311, s.290, İstanbul, 1977.
3. Bayraktar, K.: "Sebze Yetiştirme", Ege Üniv. Ziraat Fak. Yay.No. 169, 2. Baskı, s.328-347, İzmir.
4. Makaklı, B., Tıbbi Bitkilerimizi Değerlendirelim, Kipaş Dağıtım, s.239, İstanbul, 1982.
5. Suzuki, T., Iwai, A.: The Alkaloids, Vol. XXIII. Chapter 4, p.228-286, Academic Press Inc.,1984.
6. Pruthi, J.S.: Species and Condiments, p.40-49, National Book Trust, A-5 Green Park, New-Delhi, India, 1976.
7. Baytop, T.: "Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi", İstanbul Üniv. Yay.No.3255, s.297, İstanbul, 1984.
8. Trease, G.E. and Evans, W.C.: "Pharmacognosy", 13th Ed., p.385, Bailliere Tindall, London, 1989.
9. Thirumalachar, D.K.: Variability for Capsaicin content in Chilli, Curr.Sci., 35(10), 269-70, 1967. CA 67: 427072 (1967).
10. Güneş Gazetesi, 20/4/1986.
11. Duke, J.A.: Handbook of Medicinal Herbs, 3rd ed., p.98-99, CRC Press, 1986.
12. Shukla, R.K., Pande, N.C.: Varietal Differences in Ascorbic Acid Content of some varieties of Chillies, 5 (4), p.300, "Labdev" (Kanpur, India), 1967. CA 68: 19548k (1968)
13. Krishnareddy, N.: Processing of Chilli (*C.annuum*) seed, Paint India. 34(3), 10-11, CA 101: 169326a (1984).
14. Yoon, H.S., Kwon, J.H., BAE, M.J., Hwang, J.H.: Studies on the Development of Food Researces from Waste Seeds, Han'guk Yongyang Siklyog Hakhoechi. 12(1), 46-50, 1983. CA 90: 868694 (1983).
15. Heath, H.B.: Source Book of Flavor, 227, The Avi Dublishing Company, Inc., Westport, Connecticut, 1981.
16. Condele, M.E., Lopez, M., Sabater, F.: Carotenoids From *Capsicum annumm* Fruits, Bil. Plant. 26(6), 410-14, 1984. CA 102:111796h (1985).
17. Aczel, A.: Application of Overpressure Layer Chromatography in Red Pepper Analysis, Acta Alimentaria, 17(1), 37-41, 1988.
18. Gregory, G.K., Chen, T.S., Philip, T.: Quantitative Analysis of Carotenoids and Carotenoid Esters in Fruits by HPLC: Red Bell Peppers, Journal of Food Science, 52(4), 1071-1073, 1987.
19. Lin, S.S.: Studies on the Pigment of Red Pepper, Chung-hva Mung Hsueh Hui Pao, 110, 33-42, 1982. CA 98: 70587 (1982).
20. Reeves, M.J.: Re-evaluation of Capsicum Color Data., Journal of Food Science, 52(4), 1047-1049, 1987.

21. Fisher, C. Moas, J.A.: Separation of paprika Pigments by HPLC, J.Agric. Food Chem., 35, 55-57, 1987.
22. Yurdagül, Ü., Provitamin A Aktiviteli Karotenoidler, *Gıda*, 6, 193-197, Ankara, 1979.
23. Lea, A.G.H.: "HPLC of Natural Pigments in Food Stuffs" in HPLC in Food Analysis, Macrae R. Ed.7, 2nd, 298-303, Academic Press, London, 1988.
24. Weeks, W.W.: Carotenoids, A Source of Flavor and Aroma, ACS Symp. Ser. No: 317, Biogenesis of Aromas, American Chemical Society, 1986.
25. Tan, B.: Analytical and Chromatography of Tomato Paste Carotenoids, J. Food Sci., 53(3), 954-959,
26. Trease, G.E., Evans, W.C.: Pharmacognosy, 11th ed., Spottiswood Ballantyne Ltd., p.516, London, 1980.
27. Thompson, J.N.: Official Methods of Measurement of Vitamin A, Review, J. Assoc. Off. Anal. Chem., 69(5), 727-738, 1986.
28. Khachik, F., Beecher, G.R., Whittaker, N.F.: Separation, Identification and Quantification of the Major Carotenoid and Chlorophyll Constituents in Extracts of Several Green Vegetables by Liquid Chromatography, J.Agric. Food. Chem., 34, 603-616, 1986.
29. Hennekens, C.H., Mayrent, S.L., Willet, W.: Vitamin A, Carotenoids, and Retinoids, Cancer, 58, 1837-1841, 1986.
30. Stahl, E.: Thin layer Chromatography, Springer-Verlag, Berlin, p.268, 1969.
31. Philip, T., Chen, T.S.: Separation and Quantitative Analysis of some Carotenoid Fatty Acid Esters of Fruits by Liquid Chromatography, Journal of Chromatography, 435, 113-126, 1988.
32. Zonta, F., Stancher, B., marletta, P.G.: Simultaneous HPLC Analysis of Free Carotenoids and Carotenoid Esters, Journal of Chromatography, 403, 207-215 (1987).
33. Neels, H.J.C.F., Leenheer, A.P., Isochratic Nanaqueous Reversed-Phase Liquid Chromatography of Carotenoids, Anal.Chem., 55, 270-275, 1983.
34. Isaken, M., Francis, G.W., Preparative HPLC of Carotenoids, Chromatographia, 27(7/8), 1989.
35. Pan, C., Ye, X.: Process for Extraction of Pepper Colors from Chilli Oil, Sichuan Institute of Nuclear Applications Technology, CA 107: 156357k (1987).
36. Tanaka, Y., Hama, H., Oishida, A., Preparation of Carotenoids from Natural Oils and Fats, Okabe, Akro (Lion Corp.), CA 105: 115250k (1986).
37. San-El Kagaku Co. LTd.Jpn.: Separation of Carotenoids Pigments, CA 101: 53673g (1984).
38. San-El Industrial, Co., Ltd. Jpn., Preparation of Paprika Pigments, CA 100: 173429h
39. Hasegawa, T., Co., Ltd. Jpn., Red Pepper Pigment Production, CA 98: p69635h
40. Hasegawa, T., Co., Ltd. Jpn., Red Pepper Pigment Production, CA 98: p70636j
41. Horn. D., Lueddecke, E., Schaefer, P.: Powdered Water Soluble Carotenoids Preparations and a Method for their Manufacture, CA 109: 148258 e (1988).

42. Inogaki, T., Takauchi, H.: Pigments from *Capsicum annuum* for Food Colorants, CA 107: 133025m (1987).
43. Inogaki, T., Takeuchi, H., Separation of *Capsicum annuum* Pigments for Food Colorants, Nippon Terpene Chemical Co. Ltd., CA 107: 133026n (1987).
44. Toyoda, H., Ikeda, K.: Paprika Coloring Matter, Misshin Flour Milling Co. Ltd., CA 106: 155062c (1987).
45. Potter's New Cyclopaedia of Botanical Drugs and Preparations, 72-73, The C.W. Daniel Company Ltd., Essex, England, 1982.
46. Atal, C.K., Kapur, B.M.: Cultivation and Utilization of Aromatic Plants, Regional Research Labs., 737, New Delhi, 1982.
47. Marion, D.M.: Handbook of U.S. Carotenoids For Foods, Drugs and Cosmetics, 2nd Ed., Jon Wiley and Sons, 10, 142, 1984.
48. Spices: A Survey of the World Market, Vol.1-2, International Trade Centre, Geneva, 1982.
49. Güven, K.C.: İlaç ve Kozmetik Formulleri Modern Reprodüksiyon, 59, İstanbul, 1985.
50. Turner, P., Volans, G.: The Drugs Handbook The Macmillan Press Ltd., 18, London, 1980.
51. Güneydoğu Tarım Satış Kooperatifleri Birliği, Gaziantep, Özel Yazışma, 1987.
52. Dış Ticaret Yıllık İstatistikleri, 1979-1981, 1984-1987, Başbakanlık devlet İstatistik Enstitüsü Yayını, Ankara.
53. Beis, S.H.: Türkiye'de Yetiştirilen Kırmızıbiberden Oleozin Ekstraksiyonu ve Ürünün İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1987.
54. Stahl, E., Schild, W.: Isolierung und Charakterisierung von Naturstoffen, p.68, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 1986.
55. Official Analytical Methods of the American Spice Trade Association, 3rd Ed., p.43-44, American Spice trade Association, Inc., New Jersey, 1985.