



# KIRMIZIBİBERLERDE ACILIK VE RENK BİLEŞİKLERİ

Çetin KADAKAL\*, Ender POYRAZOĞLU\*\*, Oktay YEMİŞ\*\*, Nevzat ARTIK\*\*

\*Pamukkale Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Çamlık-Denizli

\*\*Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Dışkapı-Ankara

Geliş Tarihi : 09.05.2001

## ÖZET

Solanacea familyasının bir cinsi olan kırmızıbiberlerin kapsaisinoit miktarı, önemli bir kalite kriteri olduğu gibi birçok ülkede sınıflandırmada dikkate alınmaktadır. Kapsaisinoitler içerisinde en önemli acılık maddesi kapsaisindir (% 69). Diğerleri ise dihidrokapsaisin (% 22), nordihidro-kapsaisin (% 7), homokapsaisin (% 1) ve homodihidro-kapsaisindir (% 1). Birçok gıdada olduğu gibi, kırmızıbiberlerde de karotenoitler önemli bileşiklerdir. Karotenoit pigmentleri kırmızıbiberlere karakteristik rengi verdiği gibi bazıları da A vitamini aktivitesi göstermektedir. Tam olgunlaşmış kırmızıbiber meyvesinin başlıca karotenoitleri kapsantin, kapsorubin, β-karoten ve zeaksantindir. Bu derlemede, dünyanın değişik bölgelerinde yetiştirilen kırmızıbiberlerin kapsaisinoit ve karotenoit içerikleri, özellikleri ve sağlık üzerine etkileri ele alınmıştır.

**Anahtar Kelimeler :** Kırmızıbiber, *Capsicum* spp., Kapsaisinoit, Karotenoit

## PUNGENT AND COLOUR COMPOUNDS OF RED PEPPERS

### ABSTRACT

The capsaicinoid amount of red peppers from Solanacea family is used for the evaluation of quality and classification in many countries. Capsaicin is the major pungent principle (69 %) of capsaicinoids. The others are dihydrocapsaicin (22 %), nordihydrocapsaicin (7 %), homocapsaicin (1 %) and homodihydrocapsaicin (1 %). As in most foods, the carotenoids of red peppers are also important compounds. Carotenoids are typical colour pigments and some of them have vitamin A activity. Major carotenoids of ripe fruit of red peppers are capsanthin, capsorubin, β-carotene and zeaxanthin. Capsaicinoid and carotenoid contents of red peppers grown in many different regions of the world, their properties and roles on the human health were given in this review.

**Key Words :** Red pepper, *Capsicum* spp., Capsaicinoid, Carotenoid

### 1. GİRİŞ

Solanacea familyasının *Capsicum* (biber) cinsine giren kırmızıbiberler, yine bu familyada yer alan patates, domates, patlıcan ve tütün gibi ekonomik bakımdan önemli birçok bitki ile yakından ilişkilidir (Govindarajan, 1985). Taksonomistler “capsicum” terimini kullanmalarına rağmen ticari ve bilimsel literatürde “pepper” kelimesi kullanılmaktadır. *Capsicum* terimine değişik önekler eklenerek (Kırmızıbiber, Kuş biberi, Çili biberi, Dolma biber, Cayenne biberi) baharatın kaynağı, acılığı

(yakıcılığı), rengi, şekli ve büyüklüğü ifade edilmektedir. Biber teriminin ticaret ve tarım istatistiklerinde karabiber, kırmızıbiber, çili biber, paprika terimleri ile beraber kullanımı büyük ölçüde karışıklığa neden olmuştur. Farklı ülkelerde farklı terimler kullanılmasının yanında aynı ülkede bile farklı terimler kullanılabilir. Örneğin İngiltere, Hindistan, Afrika ve Uzak Doğu ülkelerinde çili terimi çok yaygın olarak kullanılırken, Amerika’da çili terimi kullanılmamaktadır (Govindarajan, 1985). Renk, şekil ve büyüklük bakımından fazla fark olmamasına rağmen, yine de yapılan botanik sınıflandırmada

karişiklik ortaya çıkmıştır. Çili ve paprika *Capsicum annuum* türüne ait çeşitler iken, çok fazla acılığa sahip küçük çeşitler ise *Capsicum frutescens* türüne aittir. Bu nedenle gerçekte “capsicum” terimi *Capsicum annuum* ve *Capsicum frutescens* türlerinin resmi adıdır (Maga, 1975). Yine Güney Amerika’nın kuzeyi, Meksika, Orta Amerika ve bölgedeki adaları kapsayan tropikal alanda Amerikan orijinli 20-30 kadar kırmızıbiber türü belirlenmiştir (Govindarajan, 1985).

“Paprika” olarak bilinen yoğun renkli fakat acılık (yakıcılık) bakımından orta veya tatlı diye nitelendirilen çeşitler Avrupa’da Macaristan çevresinde gelişme şansı bulmuştur. Bunlar karakteristik olarak etli, uzun ve konik uca sahiptirler. İspanya’daki paprikalar daha geniş ve yuvarlakça olup daha yoğun bir renge sahiptir. Hindistan, Güneydoğu Asya ve Çin gibi tropik bölgelerdeki çeşitler genellikle uzun, ılımlı (orta seviyede) bir acılığa sahip ve çeşitli kırmızı renk tonlarındadırlar. Afrika’da yetişen çeşitler ise yüksek acılıkta olup, küçük ve donuk kırmızı renge sahiptirler. Bunların hepsine yerel olarak Çili (Chilli) denilmektedir (Maga, 1975). Diğer taraftan İngiliz standartları ise çili ve capsicum arasındaki farkı acılık derecesine dayandırarak tanımlamaktadır. Bu standart çilileri *C. frutescens*’in küçük acı meyveleri olarak tanımlarken; *Capsicum annuum* türüne ait olanları ise capsicum olarak tanımlamaktadır (Anon., 1974). Daha iyi bir sınıflandırma ise kapsaisinoit içeriğine göre yapılmış ve % 0.4’ün üzerinde acılığa sahip olanlar “çili”, altındakiler ise “capsicum” olarak tanımlanmıştır (Thain et al., 1980). Bir başka kaynakta ise çililer Tablo 1’deki gibi sınıflandırılmıştır.

Tablo 1. Çililerin Acılık Düzeylerine Göre Sınıflandırılması (Govindarajan, 1985)

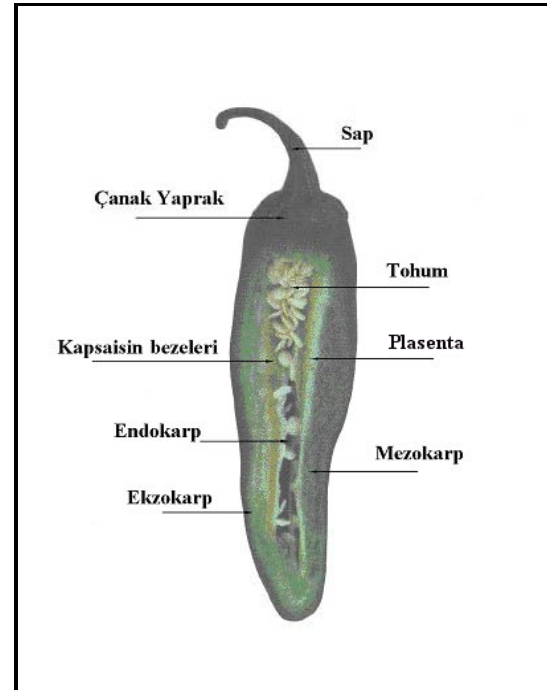
Acılık oranı (%)	Acılık düzeyi
% 0.1-0.2	Az acılık içeren varyeteler
% 0.2-0.4	Orta acılık içeren varyeteler
% 0.4-0.6	Yüksek acılık içeren varyeteler
% 0.6-1.4	Çok yüksek acılık içeren varyeteler

Kırmızıbiberlere acılığı veren kapsaisinoit bileşiklerinden kapsaisin (% 46-77) en fazla bulunanıdır. Diğer kapsaisinoit bileşiklerden dihidrokapsaisin % 21-40, nordihidro-kapsaisin % 2-12, diğerleri ise % 5’den az düzeyde bulunur. Kırmızıbiberlerde renk, başta kapsantin olmak üzere, karoten, kapsorubin, zeaksantin, kriptoksantin ve lutein gibi karotenoitlerden ileri gelir (Akgül, 1993).

## 2. TÜR VE VARYETELER

Biberler; 6-300 mm uzunluk ve 5-140 mm genişliğe kadar değişen boyutlarda, uzun, ince, konik sivri

uçlu; kısa, ince, küt uçlu; kısa, enli olup konik veya yuvarlak uçlu; uzun, enli, küt uçlu; küçük ve oval gibi değişik şekillerde olabilirler. Biber meyvesinin ana kısımları Şekil 1’de gösterilmiştir. Perikarp pürüzsüz, parlak, genellikle koyu kırmızı-kahverengimsi veya kırmızı-turuncu arası bir renktedir. Yoğun mor renge sahip bazı kültürlerde yetersiz kurutmadan dolayı renk açılmaktadır. Tam olgunlaşma ile renk tamamen kırmızıya döner. Biberde çok sayıda tohum mevcut olup, pürüzsüz sarı renktedir ve plasentanın merkezine tutunmuştur (Govindarajan, 1985). Birçok bölgede farklı isimle anılan ve en çok yetiştirilen kırmızıbiber türleri şu şekilde sıralanabilir:



Şekil 1. Biber meyvesinin anatomisi (Anon., 2001)

### 2. 1. *Capsicum annuum* L. var. *annuum*

#### 2. 1. 1. Tatlı veya Hafif Acı Olan Türleri

Amerika’da yetişen Kaliforniya Wonder ve Ancho; Hindistan’da Kashmiri; Macar paprikası ve İspanyol pimentos.

#### 2. 1. 2. Acı Türleri

Amerika’da Cayenne, Lovisiana sport; Hindistan’da Sannam, Jurala, Mundu; Meksika’da Jalapeno, Chillitepins; Japonya’da Hantaka; Afrika’da Kenyan Funtura, Sierra Leone (Govindarajan, 1985).

### 2. 2. *Capsicum frutescens* L.

Papua Yeni Gine ve Doğu Afrika’da ekimi yapılan kuş gözü (Bird’s eye); Amerika’da Tabasco ve

Meksika'da çili piquin. *Capsicum frutescens*'in alt türleri Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. *Capsicum frutescens*'in Alt Türleri (Govindarajan, 1985)

Alt Türler	Özellikleri
<i>subsp. cerasiforme</i> Bailey	Değişen renklerde parlak kırmızı ve çok acı biber.
<i>subsp. fasciculatum</i> Irish	Kırmızı salkım biber, çok acı
<i>subsp. conodius</i> Bailey	Koni şeklinde biber, çok acı
<i>subsp. langum</i> Sendt	Uzun ve orta acılıkta
<i>subsp. grossum</i> Sendt	Tatlı dolma biber, domates şeklinde
<i>subsp. accuminatum</i> Fingh	Fasiculatundan daha uzun, uzun cayenne paprika, pimiento

### 2. 3. *Capsicum chinense*

*Capsicum frutescens* ile yakından ilişkili olup Latin Amerika'da yetiştirilmektedir. Sarımsı beyaz arası bir renge sahiptir. Daha ince ve kısa sapları ile diğer türlerden ayrılır.

### 2. 4. *Capsicum baccatum* var. *pendulum*

Genellikle Peru'da yetiştirilmekte olup Brezilya'nın güneydoğusuna da yayılmıştır.

### 2. 5. *Capsicum pubescens* R. et P.

Diğer türlere göre düşük sıcaklıklara daha dayanıklıdır. Bolivya-Kolombiya arası bölgede

yetiştirilmektedir. "Raccato" ismiyle de anılmaktadır. Cayenne, tabasco, bird's eye, fukion rice gibi terimler çililerin ticari tiplerini ifade eder (Govindarajan, 1985).

## 3. ACILIK BİLEŞİKLERİ (KAPSAİSİNOİTLER)

Dünyanın hemen her bölgesinde yaygın şekilde tüketilen baharatlardan olan kırmızıbiberlerinin acılığında esas olarak sorumlu bileşik kapsaisindir. "Non-nutrient" olarak değerlendirilen kapsaisinin besleyici özelliği hakkındaki bilgiler oldukça az ve yetersizdir (Iwai, 2001).

Kapsaisinoitlerin sentezinde başlangıç maddesi L-fenilalanindir. L-fenilalanin ile başlayan mekanizma sinamik asit ve onun türevleri ile devam eder. Bu mekanizmanın her basamağında birçok detay söz konusudur. Farklı enzimlerin özellikleri ve kontrol mekanizmaları kapsaisinoitlerin karakteristik kompozisyonunu oluşturur. Kapsaisinoitlerin % 90'ı tüm biberin % 40'ını oluşturan perikarp (meyve), % 10'u da tohumda yer almaktadır (Balbaa et al., 1968). Kapsaisin ve kırmızıbiberlerde yapısal olarak kapsaisine benzeyen acılığı veren diğer bileşiklerin kimyasal, spektral özellikleri ve acılık oranları Tablo 3'de, kırmızıbiber meyvelerinin kapsaisinoit bileşimi ise Tablo 4'de verilmiştir.

Tablo 3. Kapsaisinoitlerin Kimyasal ve Spektral Özellikleri ile Acılık Oranları (Jurenitsch et al., 1979; Govindarajan, 1986; Govindarajan and Sathyarayanan, 1991)

İsim	Açık formülü	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	Erime Noktası (°C)	Max UV Abs. (nm)	Acılık oranı (%)
Kapsaisin	N-Vanillyl-8-metil-6-nonamit	C <sub>18</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	305	64.5-65.62	280.5	69
Dihidroksapsaisin	N-Vanillyl-8-metil nonamit	C <sub>18</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub>	307	65.6-65.8	281	22
Nordihidroksapsaisin	N-Vanillyl-7-metil oktanamit	C <sub>17</sub> H <sub>27</sub> NO <sub>3</sub>	293	65.6	280	7
Homokapsaisin	N-Vanillyl-9-metil-7-dekanamit	C <sub>19</sub> H <sub>29</sub> NO <sub>3</sub>	319	-	282	1
Homodihidroksapsaisin	(N-Vanillyl-9-metil dekanamit	C <sub>19</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>3</sub>	321	66.5	280.5	1

Tablo 4. Kırmızıbiber Meyvelerinin Kapsaisinoit Bileşimi (Jurenitsch ve Leinmueller, 1980)

Tür	Kapsaisinoit Komponentlerinin Bileşimi (%)								
	OV	NDC	NV	C	DC	DV	HC	HDC	C:DC ORANI
<i>Capsicum annuum</i> var. <i>annuum</i>	0.63	13.96	0.67	49.66	34.52	0.55	-	-	1:0.7
	0.09	8.35	1.80	44.63	36.02	4.17	-	4.94	1:0.8
<i>C. baccatum</i> var. <i>pendulum</i>	-	3.45	1.29	64.86	29.47	0.93	-	-	2.2:1
	-	3.75	1.24	37.35	54.64	1.57	-	1.45	1:1.15
<i>C. frutescens</i> L.	-	0.55	0.35	66.97	28.73	0.66	2.32	0.42	2.3:1
<i>C. chinense</i> Jacq	0.54	6.04	1.06	61.66	24.75	1.44	2.73	1.79	2.5:1
<i>C. pubescens</i> R&P	-	3.47	1.23	36.57	45.97	0.68	-	12.08	1:1.3

OV: Oktoilvanililamit; NDC: Nordihidroksapsaisin; NV: Nonoilvanililamit; C: Kapsaisin; DC: Dihidroksapsaisin; DV: Desilvanililamit; HC: Homokapsaisin; HDC: Homodihidroksapsaisin

### 3. 1. Kırmızıbiberlerin Acılık Düzeyleri

Biberlerin acılığının ölçülmesinde kullanılan ve ilk test olma özelliğini taşıyan *Scoville* acılık testine

göre kırmızıbiber çeşitlerinin ve kapsaisinoitlerin acılık düzeyleri Tablo 5'de gösterilmiştir.

Gerek Amerika ve gerekse daha birçok ülkenin değişik kısımlarında yabani ve yarı kültür formunda olan değişik acılık düzeyine sahip biberler mevcuttur. Gerek farklı kültürler gerekse aynı kültürler arasında toplam kapsaisinoit içerikleri

büyük değişiklik göstermesine karşın, temel bileşen olan kapsaisin ve dihidrokapsaisin oranı *Capsicum annum*'da 1 : 1 iken *Capsicum frutescens*'de 2 : 1 şeklindedir. Kırmızıbiber tür ve çeşitlerinin kapsaisinoit içerikleri Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 5. Kırmızıbiber Çeşitlerinin ve Kapsaisinoitlerin Scoville Ünitesi (S. U) Olarak Acılık Düzeyleri (Govindarajan, 1985).

Çeşit ve Kapsaisinoit	Acılık Düzeyi (S.U)
Dolma / Tatlı Biber Çeşitleri	0-100
Yeni Meksika Biberleri	500-1000
Espanola Biberleri	1000-1500
Ancho & Pasilla	1000-2000
Cascabel & Cherry	1000-2500
Jalepeno & Mirasol	2500-5000
Serrano	5000-15000
De Arbol	15.000-30.000
Cayenne & Tabasco	30000-50000
Chiltopin	50.000-100.000
Scotch Bannet & Tahi	100000-350000
Haberano	200.000-300.000
Saf Kapsaisin	16.000.000
Homokapsaisin	8.600.000
Homodihidroksapsaisin	8.600.000
Norhidrokapsaisin	9.100.000
Dihidroksapsaisin	16.000.000

Tablo 6. Kırmızıbiber Tür ve Çeşitlerinin Kapsaisinoit İçerikleri (Govindarajan, 1985)

Yaygın Adı	Kaynağı	Uzunluk (cm)	Çap (mm)	Kapsaisinoit Düzeyi (%m/m)
<i>Capsicum frutescens</i>				
Mombasa	Uganda	8-15	3-6	0.42-1.10
Küçük Çililer	Orta Afrika	6-23	7	0.82-1.10
Kuş Gözü	Papua Yeni Gine	8-25	10	0.50-1.00
Usimilagai	Hindistan	15-30	10	0.36-0.56
Küçük Çililer	Mısır	-	-	0.39-0.49
Capsicumlar	Viyana	-	-	0.26-1.21
<i>Capsicum minimum (Capsicum annum var. minimum)</i>				
Çililer	Mısır			0.60-0.72
Fukien	Çin	13-14	12	0.50-0.95
<i>Capsicum annum var. annum</i>				
Pusu. Hibrit	Hindistan	-	-	0.30-1.86
Jwala (Hibrit)	Hindistan	100	7	0.63-0.70
Hontaka	Japonya	25-50	7-15	0.33-0.50
Santaka	Japonya	30-94	14	0.27-0.65
Çililer	Sierra Leone	12-30	0.20	0.50-0.70
Funtva	Nijerya	-	-	0.41
Coimbatore	Hindistan	70- 75	0.45	-
Sannam	Hindistan	47-105	14	0.28-0.33
Çililer	Kenya	56-78	18	0.20
Pequinos	Meksika	-	-	0.26
Dandieut	Bangladeş	10-29	17	0.20
Cherry	Pakistan	82	14	0.08
Keşmir	Pakistan	70-80	15	0.07
Paprika	Macaristan	-	-	0.02-0.03
Paprika	Avrupalı Kaynaklar	-	-	0-0.10
<i>Capsicum baccatum var. Pendulum</i>				
Aji	Viyana	-	-	0.12-0.25

### 3. 2. Kapsaisinoitlerin Sağlığa Etkileri

Kırmızıbiber, çok eski zamanlardan beri gerek gıdalara tat vermek gerekse çeşitli hastalıkların tedavisinde yaygın şekilde kullanılmaktadır. Kırmızıbiber kramp, diyare, soğuk algınlığı, ateş ve spesifik mide rahatsızlıklarında ilaç olarak kullanıldığı gibi tahriş edici ve bir uyarıcı olarak tedavi edici etkileri de vardır (Govindarajan and Sathyanarayana, 1991). Bu etkiler genellikle acılık bileşenlerinden kaynaklanmaktadır. Bu bileşenlerin damaktaki reseptörler tarafından 15 veya 17 milyonda bir seyreltmede dahi algılandığı ve uyarıcı özelliğe sahip olduğu belirtilmektedir (Suzuki et al., 1957). Bunlara ilaveten acılık bileşenlerini oluşturan kapsaisinoitlerin; mutajenite, karsinojenite ve ülsere karşı etkili olduğu ve iştah açıcı özellik gösterdiği yapılan çalışmalarla ortaya konmuştur.

Çili biberlerinin mutfaklardaki yüksek tahriş potansiyelinden (elde tutarken öksürme, aksırma ve acıya-sızıya neden olmaları) dolayı kullanımları zordur. Çililerin düşük seviyelerde dahi olsa genç insanlar tarafından tüketilmesi de zordur. Hatta bu durum çili biberini hayatlarında ilk kez tadan yetişkinler için bile geçerlidir. Ağızda ve boğazda yanma, yüzde ve yanaklarda kızarma, alında terleme rahatsız edici reaksiyonlarıdır. Çililerdeki acılık uyarıcılarının insanlar üzerindeki etkilerinde tekrar tekrar kullanımda azalma olabilmektedir. Ancak çililerden hoşlananlar veya alışkın olanlar, bu acılık uyarmasının onları rahatsız etmediğini aksine çekici geldiğini belirtmektedirler. Yine *Capsicum annum* meyvesinden ekstrakte edilen ekstraktın ağızda oluşturduğu keskin ve acı hissin fazla miktarda mide ve tükrük salgısına neden olduğu, ekstraktın deri veya mukoz membranlara temasında ise yanma hissi ve hyperemia (kan dolaşımının artması) oluşturduğu fakat iltihaba neden olmadığı saptanmıştır (Govindarajan and Sathyanarayana, 1991). Çililerin kısa zamanda düşük dozlarda yenmesi durumunda herhangi bir mukozal kanama, ülser oluşmadığı fakat yangı reaksiyonundan mukozayı korumak amacıyla çok miktarda mukoz salgısının oluştuğu belirtilmektedir Düşük konsantrasyonlarda alınan kırmızıbiberin ise mide mukozal membranındaki kapsaisine duyarlı sinir uçlarını uyarmasıyla midenin savunma mekanizmasını artırdığı saptanmıştır (Szolcsanyi and Bartho, 1981).

### 4. RENK BİLEŞİKLERİ (KAROTENOİTLER)

Olgun kırmızıbiberlerdeki kırmızı renk temelde karotenoitlerden kaynaklanmaktadır. Birçok bitkisel ve hayvansal kökenli gıdanın parlak sarı-kırmızı tonundaki rengi karotenoit pigmentlerinden

kaynaklanmaktadır. Günümüzde 600'ün üzerinde karotenoit madde belirlenmiştir. Birçok gıda için karotenoit içeriği önemli bir kalite kriteridir. Karotenoit pigmentleri hem gıdalara karakteristik renklerini vermekte, hem A vitamini aktivitesi göstermektedir (Özkan ve Cemeroglu, 1997).

Karotenoitlerin büyük çoğunluğu tetraterpen ( $C_{40}H_{64}$ ) yapıda olup sekiz izopren ( $C_5H_8$ ) ünitesinin birleşmesinden meydana gelir. Genel olarak karotenoitler, karotenler ve ksantofiller olarak iki sınıfa ayrılır.  $C_{40}$  karotenler ( $\beta$ -karoten ve likopen), C ve H içeren hidrokarbonlardır ( $C_{40}H_{56}$ ).  $C_{40}$  Ksantofiller (kantaksantin, lutein, kapsantin), yapılarında C ve H'e ek olarak oksijen içeren karoten türevleridir. Ksantofiller oksijeni hidroksil, epoksi, aldehit, keton ve asit grubu şeklinde içerir ( $C_{40}H_{56}O_2$ ). Oksijen içeren apo ve homo-karotenoitler de vardır. Apo-karotenoitler, 40'dan az C atomu içerir ve biberlerin yapısında doğal olarak bulunur (Özkan ve Cemeroglu, 1997).

#### 4. 1. Kırmızıbiberlerin Renk Bileşiği İçerikleri

Karotenoitlerin renkleri, çok sayıdaki konjuge C-C çift bağlarından kaynaklanmaktadır. Çift bağların sayısındaki artışa paralel olarak renk daha kırmızı olmaktadır (Goodwin and Mercer, 1990). Algılanabilir bir sarı renk oluşumu için minimum yedi konjuge çift bağ gerekir. Çift bağların herbiri *cis* ya da *trans* konfigürasyonunda olabilir. Gıdalardaki karotenoitler genellikle *all-trans* tiptedir ve nadiren bir *mono-cis* ya da *di-cis* bileşik oluşur. *All-trans* bileşikler en koyu renge sahiptirler ve *cis* bağların sayısındaki artış rengin kademeli olarak açılmasına neden olur. Bu bağların *trans*'dan *cis*'e değişmesine yol açan faktörler ise ışık, sıcaklık ve asittir (El-tin, 1988). Olgun biberlerdeki kırmızı renk temelde kapsantin ve kapsorubinden kaynaklanır. Bu meyveler aynı zamanda zeaksantin,  $\beta$ -kriptoksantin, antraksantin gibi ksantofiller ve  $\beta$ -karoten gibi karotenlerce zengindir (Minquez-Mosquera, and Hornero-Mendez, 1994). Bu karotenoitlerin en önemlilerinden olan kapsantin kırmızı renkli türlerin farklı varyetelerindeki oranı % 34-60 arasında değişmektedir. Kırmızı renge katkısı olan diğer bir karotenoit olan kapsorubinin toplam karotenoitler içerisindeki oranı ise % 6-18'dir (Govindarajan, 1985). *Capsicum annum*'un değişik tiplerine ait karotenoitler Tablo 7'de gösterilmiştir.

Yoğun kırmızı renkli tüm varyetelerde karotenoitlerin % 70'ini kapsantin ve kapsorubin oluşturmaktadır. Yeşil dolma biberler ile kırmızı çililerin yeşil olduğu dönemde kapsantin ve kapsorubin yoktur, % 40 ile en fazla lutein bulunur. (Govindarajan, 1985). Kırmızı rengi sağlayan kapsantin ve kapsorubin pigmentlerinin miktarı

olgunlaşmayla artmaktadır. Rengin % 60'dan fazlasını kırmızı renk oluştururken, bunun da % 53.5'i kapsantinden kaynaklanmaktadır (Aczel, 1986). Kapsantin, *Capsicum annuum* çeşidi paprikanın en önemli pigmentidir. Paprikalar ve *Capsicum annuum*'un diğer kırmızı çeşitleri özellikle kapsantin ve kapsorubin açısından oldukça

zengin kaynaklardır. Kapsantin ve kapsorubine ek olarak  $\beta$ -karoten, kriptoksantin, zeaksantin, violaksantin, anteraksantin, mutaksantin ve lutein epoksit gibi pigmentler bildirilmiştir (Curl, 1962). Ham, yarı olgun ve olgun *Capsicum annuum* meyvesinin başlıca karotenoitleri Tablo 8'deki gibidir.

Tablo 7. *Capsicum annuum*'un Değişik Tiplerindeki Karotenoitler (Govindarajan, 1985)

Pigment		Paprika		Dolma Biber	
İsim	Renk	Macar	İspanyol	Kırmızı	Yeşil
Kapsantin	Kırmızı	52-60	34-37	35	0
Kapsorubin	Kırmızı	10-18	6-7	6	0
$\beta$ -Karoten	Turuncu-Sarı	8-13	11-12	12	13
Zeaksantin	Hafif Turuncu	8-10	0	2	1
Kriptoksantin	Hafif Turuncu	3-5	6-7	7	1
Viyolaksantin	Sarı	0	0	10	14
Neoksantin	Sarı	0	0	1	15
Antheraksantin	Sarı	0	0	2	0
Lutein	Hafif Sarı	8-10	0	0	41

Tablo 8. Ham, Yarı Olgun ve Olgun *Capsicum annuum* Meyvesinin Başlıca Karotenoitleri (Aczel, 1986)

Renk	Pigment	Miktar (g/kg kuru madde)		
		Ham	Yarı Olgun	Olgun
Kırmızı	Kapsantin	0	0.82	3.32
	Kapsorubin	0	0.17	0.57
Sarı	$\beta$ -karoten	0.18	0.54	0.81
	Zeaksantin	0.07	0.08	0.65
Toplam Karotenoit		0.47	2.14	6.22

#### 4. 2. Karotenoitlerin Stabilitesi

Öğütme koşulları, depolama sıcaklığı, nem, işleme sırasındaki mekanik kurutuculardaki yüksek sıcaklık, güneş altında uzun süre bekleme gibi işlemler boyunca oksidasyondan dolayı karotenoitlerde renk bozulması meydana gelebilmektedir. (Govindarajan, 1985). Karotenoitlerin yüksek derecedeki doymamışlığı onları sıcaklık, ışık ve oksijene karşı duyarlı kılmaktadır. Gıda maddelerine işleme ve depolama boyunca uygulanan sıcaklık ve ön işlemler son ürünlerdeki stabilitenin belirlenmesinde önemlidir. Paprikanın üretimi sırasında özellikle karotenoitleri içeren fraksiyonlara uygulanan endüstriyel işlemlerden dolayı daha başlangıçta meyvede bulunan bazı bileşenler parçalanmaktadır. Karotenoit pigmentleri kendi doğal çevrelerinde oldukça stabildir fakat gıda maddesi ısıtıldığında veya toz haline getirildiğinde veya yağ ve organik asit ile ekstrakte edildiğinde oksidasyona daha duyarlı olurlar. Bu nedenle termo-oksidatif reaksiyonlar karotenoitlerin ısıl bozunumunda oldukça etkilidir. Renk bozulmasının derecesi, oksidanların varlığına (moleküler oksijen) ve reaksiyonun meydana gelmesi için gerekli enerjinin sağlanmasına bağlıdır.

Bu enerji ısı veya ışık şeklinde olup bozulmanın en önemli nedeni ise oksidasyondur (Minquez-Mosquera and Hornero-Mendez, 1994). İşlemenin yani toz haline getirmenin pigment stabilitesi üzerine etkisinin incelendiği bir araştırmada, sarı pigmentlerin kırmızı pigmentlerden daha fazla parçalandığı saptanmıştır. Karotenoitler içerisinde en duyarlı olanı  $\beta$ -karoten olup bunu  $\beta$ -kriptoksantin ve zeaksantin izler. Kırmızı pigmentlerden ise eşit stabilizeye sahip kapsantin ve kapsorubin en stabil olanlardır (Minquez-Mosquera and Hornero-Mendez, 1994).

Kırmızıbiberin kurutulma prosesinde karotenoit parçalanması 1. dereceden; enzimatik olmayan esmerleşme ise 0. dereceden reaksiyon vermektedir. Karotenoit parçalanmasının hız sabiti yüksek sıcaklık ve nemde daha yüksektir. Karotenoit yıkımının aktivasyon enerjisi 7.7-27.4 kcal/mol iken enzimatik olmayan kararmanın aktivasyon enerjisi 7.5-20.2 kcal/mol'dür (Lee and Kim, 1989). Karotenoitlerin en önemli fizyolojik fonksiyonlarından birisi de A vitamininin ön maddesi olmalarıdır. Herhangi bir karotenoitin provitamin A olabilmesi için yapısında en az bir tane  $\beta$ -iyonon halkası içermesi ve bu halkaya bağlı polien

zinciri bulunması gerekmektedir.  $\beta$ -karoten,  $\alpha$ -karoten,  $\delta$ -karoten,  $\beta$ -zeakaroten, kriptoksantin, kriptokapsin ve 5-6 monoepoksit provitamin A karotenoidlerdendir (Tee, 1992). Olgun kırmızıbiberler, provitamin A etkili  $\beta$ -karoten ve  $\beta$ -kriptoksantin bakımından oldukça zengindir. İşleme sırasında  $\beta$ -karoten ve  $\beta$ -kriptoksantin içeren sarı pigmentlerde parçalanma fazla olmakta ve buna bağlı olarak yüksek düzeyde provitamin A kaybı görülmektedir (Minquez-Mosquera ve Hornero-Mendez, 1994).

### 4. 3. Karotenoidlerin Sağlığa Etkileri

Son yıllarda bazı karotenoidlerin belli kanser türlerine yakalanma riskini azaltması ve onların tedavilerinde kullanılması, birçok araştırmacının dikkatini bu pigmentler üzerine çekmiştir (Özkan ve Cemeroglu, 1997). Çağın hastalığı kanserin oluşumu, çeşidi ne olursa olsun tüm dünyada doğrusal bir artış göstermektedir. Sigara ve alkol kullanımı, stres, hava kirliliği, bazı gıda katkıları ve radyasyon gibi pek çok faktör, kansere yakalanma riskini arttırmaktadır (Burr, 1994). Fazla miktarda meyve ve sebze tüketiminin, başta deri ve karaciğer olmak üzere mide, bağırsak ve mesane kanserine yakalanma riskini azalttığı düşünülmektedir (Özkan ve Cemeroglu, 1997). Karotenoidler, pek çok etki mekanizması ile kanseri önleme becerisi gösterebilir. Bu mekanizmalardan biri antioksidan aktivitesidir. Hayvan denemeleri, antioksidanların, DNA'ya zarar veren ve kanserin başlangıç aşamasında etkili olan serbest radikallerin etkisini yok ettiğini ortaya koymuştur. Diğer bir etki mekanizması da karotenoid ve retinoik asidin hücreler arası haberleşmeye etkisi şeklindedir. Hücre, bir diğer hücreye bölünmeyle ilgili sınırlamaları içeren bilgiler gönderir. Bu şekilde düzenli olarak bölünme gerçekleşir. Bu tip sınırlayıcı etkiler olmadığı zaman kontrolsüz hücre bölünmesi söz konusudur. İşte karotenoidler ve retinoik asit, hücrelerin kontrolsüz bölünmesini ve dolayısıyla da kanser oluşumunu engeller (Anon., 1993a; Ötleş ve Atlı, 1997). Araştırmacılar, pek çok gıdadaki ve bu arada kırmızıbiberlerdeki  $\beta$ -karoten, likopen, lutein,  $\alpha$ -karoten, kriptoksantin ve zeaksantin gibi belli başlı karotenoidlerin oluşumunu tamamlayıp depolandığı organlarda antikarsinogen etkili olduklarını ortaya koymuşlardır. Dolayısıyla, hem  $\beta$ -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). Normal koşullarda karotenoidlerin ince bağırsaktaki emilimi % 47-81 arasındadır ve lipoproteinler aracılığıyla kana geçerler. Düşük yoğunluklu lipoproteinlerin okside

olmasını önleyen karotenoidler, bu etkileriyle arterosklerotik kalp hastalıklarını engellemektedir. Yine karotenoidlerin, aktif oksijeni kullanarak lens lipidlerinin oksidasyonunu, buna bağlı olarak da katarakt gelişimini engellediği de belirtilmektedir (Baysal ve Ersus, 1999; Uylaşer, 2000). Epidemiyolojik çalışmalarda ise, akciğer kanserinin önlenmesinde diyetle alınan  $\beta$ -karotenin (4-19.2 mg/gün) etkili olduğu belirtilmektedir. Ancak  $\beta$ -karotenin ön kanserojen lezyonlarının oluşumuna engel olması veya normal hücrelerin kanserojen hücrelere dönüşümünü engellemesi, kanserojenliğin erken dönemlerinde koruyucu bir etki yapabildiğine işaret etmektedir (Charleux, 1994).

Karotenoidler ve kanser arasındaki ilişki daha çok akciğer kanseri ile ilgilidir, ancak kandaki  $\beta$ -karoten'in oranı yüksek olduğunda rahim, göğüs, cilt ve mide kanseri riskinin azaldığı saptanmıştır (Gerster, 1993). Göğüs kanserine karşı etkili bileşen olarak retinol, karotenoidler veya ikisi üzerinde durulmaktadır (Anon., 1993b). Conett et al., (1989), kandaki toplam karotenoid miktarında 40 g/dl'lik artışın akciğer kanseri ölümlerini % 35,  $\beta$ -karoten miktarında 10 g/dl'lik artışın ise akciğer kanseri ölümlerini % 25 oranında azalttığını ortaya koymuşlardır.

## 5. KAYNAKLAR

- Aczel, A. 1986. Application of Overpressured Layer Chromatography in Red Pepper Analysis. Study of the Carotenoids Responsible for the Red Color in Ground Red Pepper, J. High Resol. Chromatog. Chromatog. Commun. 9 (7), 407-408.
- Akgül, A. 1993. Baharat Bilimi ve Teknolojisi 451 s. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları No: 15, Ankara.
- Anonymous. 1974. Chillies and Capsicum, Whole and Ground, B. S. 5048. British Standards Institution, London.
- Anonymous. 1993a. Anticarcinogenic Effect of Carotenoids: Two Reviews. Antioxidant Vitamins Newsletter No. 7/Oct., 4-7.
- Anonymous. 1993b. Antioxidants and Cancer, Antioxidant Vitamins Newsletter No. 7/Now., 1-12.
- Anonymous. 2001. <http://www.chilepepperinstitute.org/anatom.html>
- Balbaa, S. L., Karawya, M.S. and Girgis, A. N. 1968. The Capsaicin Content of Capsicum Fruits at Different Stages of Maturity. Lloydia 31, 272-275.

- Baysal, T. ve Ersus, S. 1999. Karotenoidler ve İnsan Sağlığı. *Gıda* 24 (3), 177-185.
- Burr, M.L. 1994. Antioxidants and Cancer. *J. Human Nutr. and Diet.* 7 (6), 409-416.
- Charleux, J.L. 1994. Renklendirici, Koruyucu Bir Besleyici ve Provitamin A Olarak  $\beta$ -karoten. *Gıda Sanayii* 7 (3), 13-16.
- Connett, J. E., Kuller, L. H., Kjelsberg, M. O., Polk, B. F., Collins, G., Rider, A. and Hulley, S. B. 1989. Relationship Between Carotenoids and Cancer. *Cancer* 64, 126-134.
- Curl, A. L. 1962. The Carotenoids of Red Bell Peppers. *J. Agric. Food Chem.* 10 (6), 504-509.
- El-Tin, S. 1988. Yapay Yöntemlerle Kızartılmış Domateslerden Elde Olunan Domates Sularının Bileşimi ve Kalitesi Üzerinde Araştırmalar (Doktora Tezi), Ankara Üniversitesi, Ziraat Fakültesi, Tarım Ürünleri Teknolojisi Anabilim Dalı, Ankara.
- Gerster, H. 1993. Anticarcinogenic Effect of Common Carotenoids. *Int. J. Nutr. Res.* 63 (1), 93-121.
- Goodwin, T.W and Mercer, E. I. 1990. Terpenes and Terpenoids. In *Introduction to Plant Biochemistry*. 2nd ed. P. 400-464. Pergamon Press, Oxford, England.
- 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), 109-175.
- Govindarajan, V.S. 1986. Capsicum: Production, Technology, Chemistry and Quality. Part III. Chemistry of the Color, Aroma and Pungency Stimuli. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 24(3), 245-355.
- Govindarajan, V.S. and Sathyanarayana, M.N. 1991. Capsicum: Production, Technology, Chemistry and Quality. Part V. Impact on Physiology, Pharmacology, Nutrition and Metabolism; Structure, Pungency, Pain and Desensitization Sequences. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 29(6), 435-474.
- Iwai, K. 2001. "Food Functionality of Capsaicin and Its Analogs in Red Pepper". **11th World Congress of Food Science and Technology**, 22-27April 2001 Seoul, Korea.
- Jurenitsch, J., Bingler, E., Becker, H., Kubelka, W. 1979. Simple HPLC Method for Determination of Total and Single Capsaicinoids in Capsicum Fruits. *Planta Med.* 36(1), 54-57.
- Jurenitsch, J. and Leinmueller, R. 1980. Quantification of Nonylic Acid Vanillylamide and Other Capsaicinoids in the Pungent Principle of Capsicum Fruits and Preparations by Gas-Liquid Chromatography on Glass Capillary Columns. *J. Chromatogr.* 189, 389-390 (in German).
- Lee, D. S., and Kim, H. K. 1989. Carotenoids Destruction and Nonenzymatic Browning During Red Pepper Drying as Functions of Average Moisture Content and Temperature. *Korean J. Food Sci. Tech.* 21 (3), 425-429.
- Maga, J. A. 1975. Capsicum, *CRC Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 6 (2), 177-199.
- 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 Agridulce Varieties. *J. Agric. Food Chem.* 42(7), 1555-1560.
- Ötleş, S. ve Atlı, Y. 1997. Karotenoidlerin İnsan Sağlığı Açısından Önemi. *Pamukkale Üniv. Müh. Bil. Derg.* 3 (1), 249-254.
- Özkan, M. ve Cemeröglü, B. 1997. Karotenoidler: Özellikleri ve Gıdalarda Uygulamaları. *Gıda Tekn.* 2 (11), 34-44.
- Suzuki, J.I., Tausig, F., and Morse, R. E. 1957. Some Observations on Red Pepper. *Food Tech.* 11 (2), 100-104.
- Szolcsanyi, J. and Bartho, L. 1981. "Impaired Defense Mechanism to Peptic Ulcer in the Capsaicin-Desensitized Rat". *Adv. Physiol. Sci. Proc. Int. Cong. 28<sup>th</sup> 1980*, 29 Gastro Intest. Defense Mech. Mozsik, G., Hanninen, O. and Javor, T., Eds., Akademi Kiado Budapest, Hungary, (Chem. Abstr., (95), 981-998.
- Tee, E.S. 1992. Carotenoids and Retinoids in Human Nutrition. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 31 (1/2), 103-163.
- Thain, E. M., Robins, S. R. J. and Green, C. L. 1980. "World Trade in Chillies". All India Workshop on Chillies, Hyderabad. The Spice Export Promotion Council, Cochin, India.
- Uylaşer, V. 2000. Karotenoidler ve Bazı Özellikleri. *Dünya Gıda* 6 (12), 79-84.