

3. POLİSAKKARİTLER

Sekizden daha fazla sayıda monosakkaritlerin ya da monosakkarit türevlerinin glikozidik bağla birbirine bağlanarak oluşturdukları çok fazla molekül ağırlığına sahip maddelere polisakkarit denir. Bu bileşikler, mono ve oligo sakkaritler gibi tatlı maddeler olmayıp saf halde iken indirgen özellikte değildirler ve osazon oluşturmazlar. Molekül ağırlıkları çoğunlukla 10.000 ile 4.000.000 birim arasında değişmektedir.

Polisakkaritler yaşayan organizmada çeşitli fonksiyonlara sahiptir. Bunlar iki grup altında toplanabilir:

- Depo polisakkaritleri (nişasta, glikojen v.b.)
- Yapı (iskelet) polisakkaritleri (selüloz, pektin, v.b.)

Polisakkaritler genellikle suda çözünmezler. Asit, baz ve enzimlerin yardımıyla hidrolize edilebilirler. Polisakkaritler hidrolize edildiğinde aynı monosakkaritlere parçalanabiliyorsa ya da polisakkarit aynı tip monosakkaritlerin glikozidik bağla bağlanmasıyla oluşuyorsa bu tip polisakkaritlere Homopolisakkarit denir. Örneğin selüloz β -D-Glukoz moleküllerinden oluşmuştur. Diğer taraftan, polisakkaritler hidrolize edildiğinde farklı monosakkaritlere ayrılıyorsa ya da farklı monosakkaritlerin glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşuyorsa bu tip polisakkaritlere Heteropolisakkaritler denir.

Örneğin insülin β -D-Fruktoz ve α -D-Glukoz dan oluşmuştur.

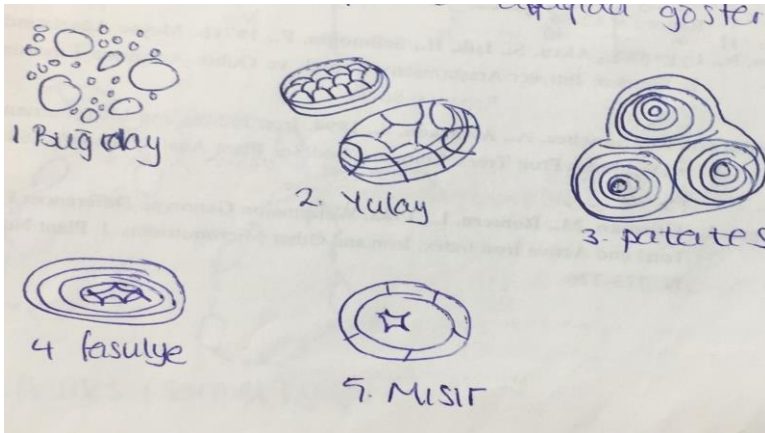
3.1. Depo Polisakkaritleri

3.1.1. Nişasta

Karbonhidratların bitkilerde depo edilmiş şeklidir. Bitkilerin hemen hemen bir ögesinde özellikle kök, yumru, meyve ve tohumlarında fazla miktarda bulunur. Nişasta D-Glukoz birimlerinden oluşmuştur. Nişasta $(C_6H_{12}O_5)_n$ kapalı formülü ile gösterilir. Beyaz tatsız toz görünümündedir. Molekül ağırlığı 50.000 ile 1.000.000 birim arasında değişmektedir.

Nişasta, bitki hücrelerinde nişasta tanecikleri şeklinde bulunur ve çeşitli bitkilerin nişasta şekilleri birbirinden ayrımlıdır. Bu özellikleri nedeniyle nişasta çeşitlerinin ayrılabilmesi mümkün olmaktadır. Değişik bitkilerden elde edilen nişasta tanelerinin şekil ve büyüklükleri birbirlerinden farklıdır.

Değişik bitkilerden elde edilen nişasta tanelerinin şekilleri.

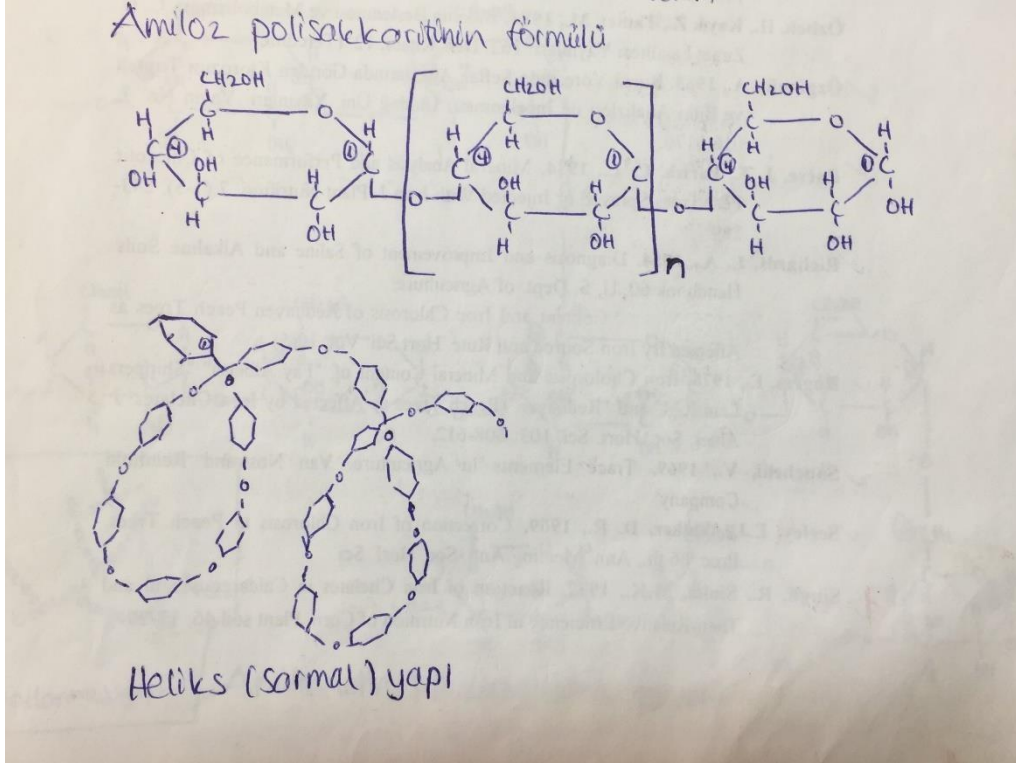


Bir nişasta tanesinde iki ayrı polisakkarit bulunur. Bunlar

- Amiloz ve
- Amilopektin dir.

Amiloz: α -D-Glukoz moleküllerinin birbirleriyle ($\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 4$) glikozidik bağı ile düz bir zincir şeklinde bağlanmasıyla oluşur. Amiloz düz bir zincir yapıda olmasına karşın sarmal (heliks) biçimde bükülmüş ve dallanmış zincir yapıdadır. Amiloz polisakkariti 200-1000 arasında α -D-Glukozdan oluşmuştur. Molekül ağırlığı 10.000-100.000 arasındadır.

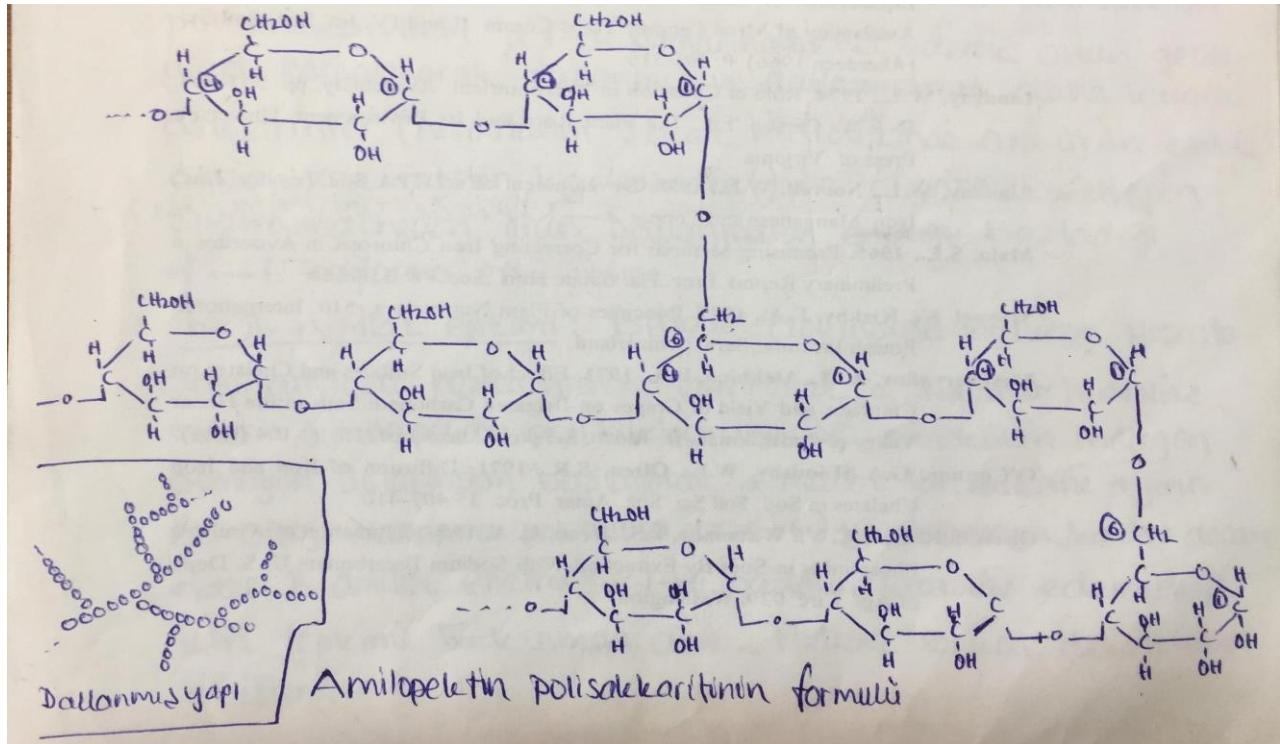
Amiloz soğuk suda erimezken, sıcak suda (70-80 °C) erir. İyot çözeltisi ile mavi renk verir.



Amilopektin: Nişasta tanesinde bulunan ve dallanmış bir görünümde olan diğer bir polisakkarittir. Nişasta tanesinde % 70-90 arasında bulunur. Amilozun tersine amilopektin nişasta tanesinin dış kısmında bulunur (amiloz polisakkariti nişasta tanesinin iç kısmında bulunur). Amilopektin 2000-22000 glukoz biriminden oluşmuştur. Molekül ağırlığı 50.000-1.000.000 arasında değişir.

Molekül yapısında $\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 4$ glukozit bağları bulunmakla beraber her 24 ya da 30uncu glukozun serbest olan 6. karbon atomuna $\alpha 1 \rightarrow 6$ glikozidik bağla bağlanmış ve glukozdan oluşmuş yan zincirler bulunur.

Amilopektin amilozun tersine sıcak suda erimez. İyot çözeltisi ile menekşe-kırmızı renk verir.



Niştanın enzim aracılığıyla hidrolizi

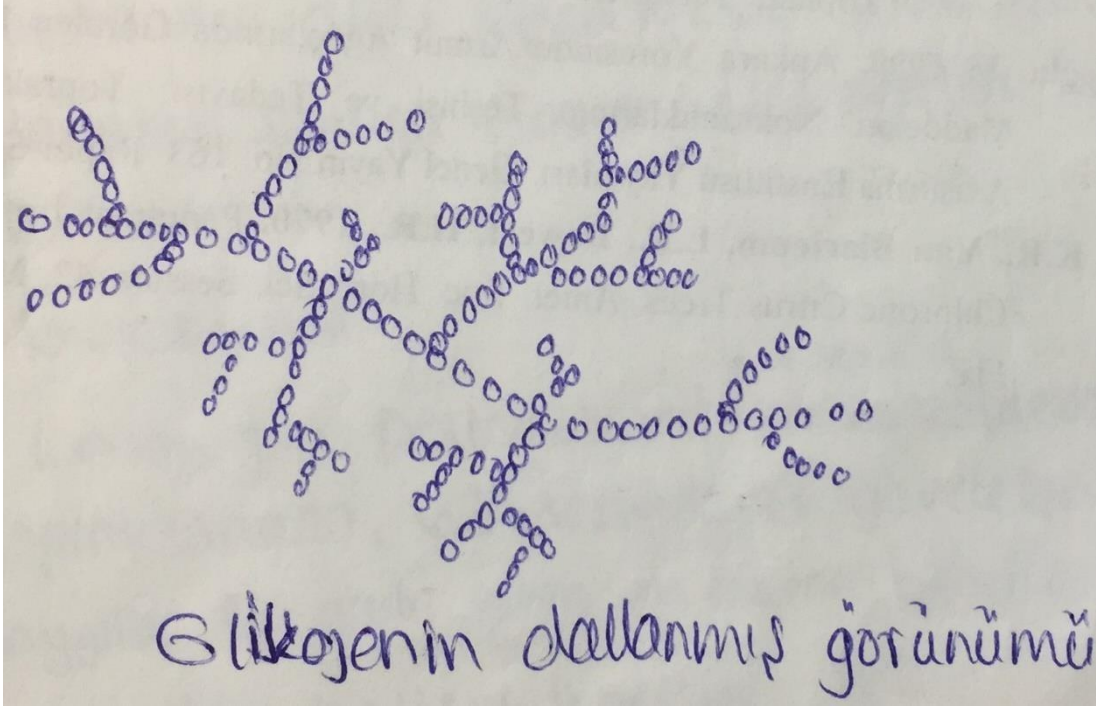
Niştanın molekülünde bulunan amiloz ve amilopektin polisakkaritini bölen ve hidrolize eden 3 ayrı enzim vardır. Bunlar:

- a) α -Amilaz enzimi:** Tükürükte, pankreasta ve bitki tohumlarında bulunur. Niştalı gıdaların sindirilmesinde ilaç olarak da haricen kullanılır. Bu enzimler bitkisel kaynaklardan ya da mikroorganizmalardan izole edilirler. α -Amilaz enzimi, niştanın düz amiloz zincirinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağlarına etki ederek onun gelişigüzel parçalanmasına ve glukoz ile α -Maltoz karışımının oluşmasına neden olur. α -Amilaz enzimi ayrıca amilopektin polisakkaritinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağlarına da etki ederek onun gelişigüzel parçalanarak dallanmış ve dallanmamış daha küçük dekstrinler (niştanın şekere hidrolizinde ara ürün olarak oluşan, çözünebilir karbonhidrat) ile oligosakkaritlerin oluşmasına neden olur. Dallanmanın başladığı $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarına etki etmez.
- b) β -Amilaz enzimi:** Bitkisel dokularda bulunur. Niştadaki amilozu hemen hemen tam olarak α -Maltoz'a hidrolize eder. Amilopektin polisakkaritini ise molekülün indirgen olmayan uçlarından başlayarak α -Maltoz birimlerine ayırır. Bu olay dallanma noktasına ($\alpha \rightarrow 1 \rightarrow 6$) yaklaşıncaya kadar devam eder. β -amilaz enzimi $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarını hidrolize edemediği için tepkime bu kısımda durur. Hidroliz sonucu dekstrinler oluşur.
- c) α -1-6 Glikozidaz enzimi:** Amilopektin polisakkaritindeki $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarına yakın $\alpha 1 \rightarrow 4$ bağları ile $\alpha 1 \rightarrow 6$ bağlarını parçalar.

Niştanın yukarıda bahsedilen enzimler yardımıyla maltoz ve glukoz'a parçalanır.

3.1.2. Glikojen

Hayvansal dokularda özellikle karaciğer ve kaslarda yaygındır. Bitki hücrelerindeki nişastanın karşılığıdır. Saf ve beyaz bir toz şeklindedir. Polarize ışığı sağa çevirir. Hidrolizi sonunda α -D-Glukoz birimlerine ayrılır. Yapı olarak nişastadaki amilopektine benzer. Amilopektine kıyasla çok daha fazla dallı görünümündedir. Son yıllarda yapılan bazı çalışmalar sonucu, mayada, bazı matarlarda, yosunlarda ve bazı bitkilerde glikojene rastlanıldığı belirlenmiştir. İyot çözeltisi ile kırmızı kahverengi, kırmızı veya menekşe bir renk verir. Molekül ağırlığı 4.000.000 ile bunun birkaç katı olabilir. β amilaz enziminin etkisiyle maltoza parçalanır.



3.1.3. Fitoglikojen

Mısır bitkisi diğer bitkilerden farklı olarak glikojen benzeri polisakkarit sentezlemektedir. Bu glikojen fitoglikojen olarak isimlendirilir. Nişasta gibi iki polisakkariti vardır, bunlar amiloz ve amilopektindir. Fitoglikojen amilopektin den daha fazla dallanmış yapıya sahiptir. Dallanma (α 1 \rightarrow 6 bağları) fitoglikojende yaklaşık % 10 iken, bu amilopektinin de % 5 civarındadır. Fitoglikojen sentezi için, mısır amilopektin-dallanmış glikoziltransferaz (amylopectin-branching glycotransferase) enzimine sahiptir.

3.1.4. Fruktozanlar

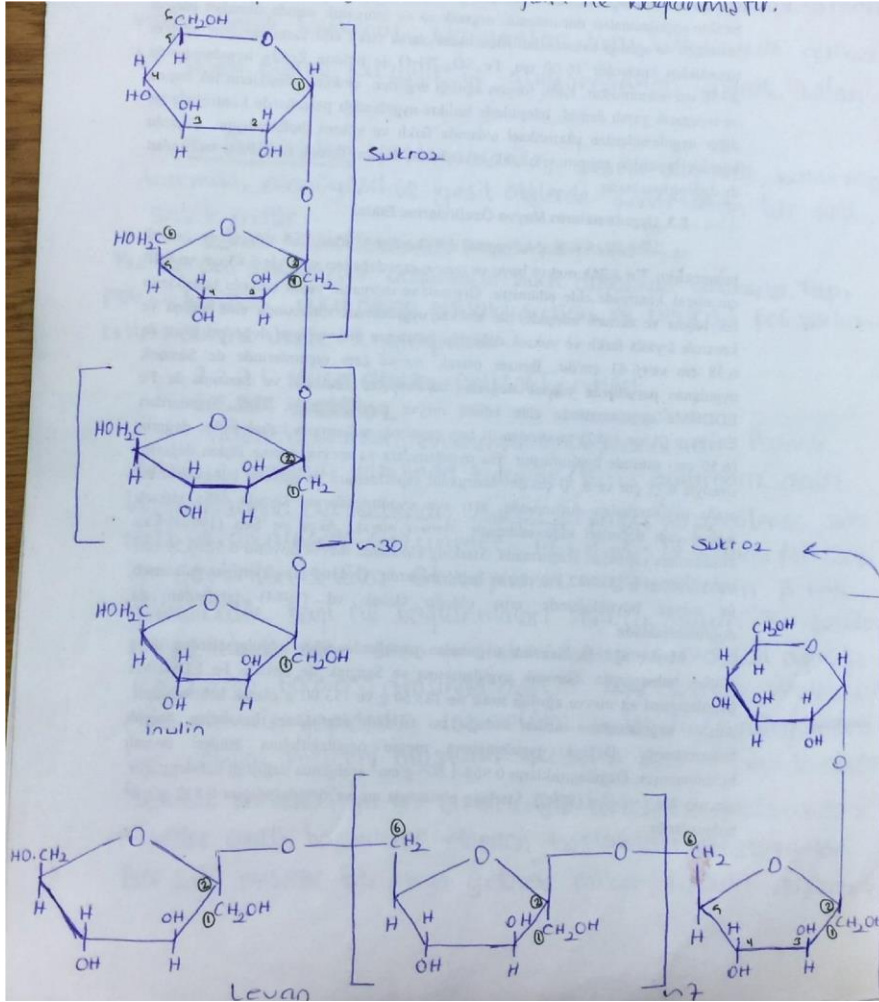
Fruktozanlar β -D-Fruktofuranozların polimeridir. Fruktozanların iki ana tipi vardır. Bunlar a-inülin b-levan dır. Bazı bitkilerin yumru ve köklerinde kollodial formda bulunur. Fruktozanlarda fruktozun yanı sıra çok az miktarda glukoz bulunur.

a) İnülin: 30-40 fruktoz birimlerinin birleşmesi sonucu oluşur. İnülinin başlangıcında bir sukroz kökü vardır. Sukrozun β -fruktozuna diğer β -fruktozlar β 1 \rightarrow 2 glikozidik bağı ile bağlanması sonucu oluşur. Mol ağırlığı 4900-5700 arasında değişir.

b) Levan: Levan tipi polisakkarit çok sayıda monokotiledonlu bitkilerin yapraklarında, köklerinde ve gövdelerinde bulunur. Buğdaygiller bu gruba giren en önemli bitkilerdir.

Genellikle levan tipi polisakkaritler inülin tipi polisakkaritlerden daha kısa zincir yapıya sahiptirler.

Fruktozanolardan bir diğeri olan levan, inülinde olduğu gibi başlangıçta bir sukroz molekülü vardır. Bunun β fruktoz molekülüne yaklaşık 3-30 arasında değişen β fruktoz molekülleri $\beta 2 \rightarrow 6$ glikozidik bağları ile bağlanmıştır.



3.1.5. Diğer depo polisakkaritleri

Mannanlar: Hidrolize edildiğinde çoğunlukla mannoz tipinde monosakkaritleri veren polisakkaritlerdir. Galaktozla birleşerek buğdaygillerin tohum endospermide galaktomannan olarak bulunur. Mannanlar bazı bitkilerde de glukozla bağlı olarak bulunur ve glukomannan olarak adlandırılır.

Paramilon: Protozoalarda, çeşitli alglerde, kahverengi, kırmızı ve mavi-yeşil ve yeşil alglerde sentezlenen bir polisakkarittir.

3.2. Yapı (İskelet) Polisakkaritleri

Bu tip polisakkaritler çoğunlukla hücre duvarlarında bulunurlar. Yapı polisakkaritleri, hücre duvarı polisakkaritleri ve matris polisakkaritleri olmak üzere 2 ye ayrılırlar.

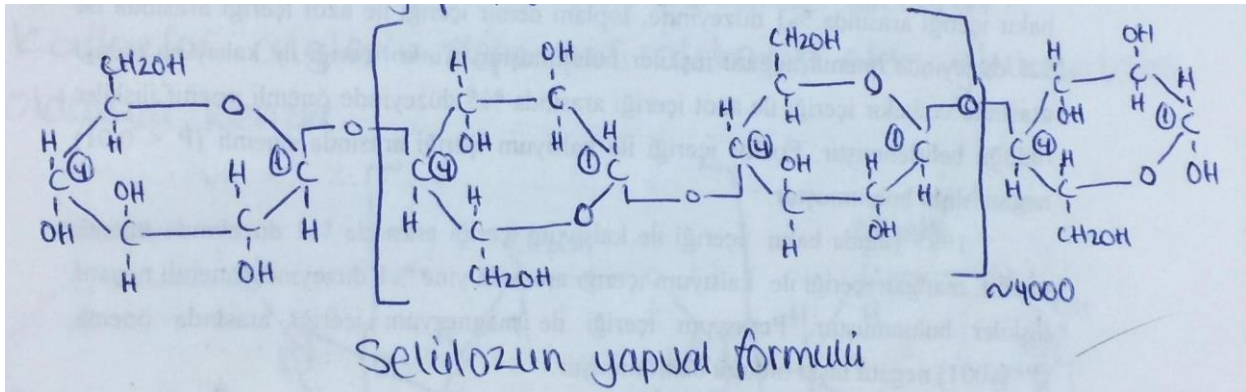
3.2.1. Hücre Duvarı Polisakkaritleri

3.2.1.1. Selüloz

Hücre duvarının en önemli yapı maddesidir. Pamuk, odun ve kağıdın yapısında bulunur. Bazı omurgasız deniz hayvanlarında da bulunur. Suda, organik çözücülerde, sulu asit ve alkalilerde çözünmez. $(C_6H_{10}O_5)_x$ kapalı formülü ile gösterilen selüloz Glukopiranoz moleküllerinin $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur. Bir selüloz molekülünde 3000-8000 β Glukoz bulunur. Molekül ağırlığı 100.000 ile 1.000.000 arasında değişir. Selüloz molekülü düz zincir yapıdadır. 100 selüloz molekülü (zinciri) bir selüloz miselini oluşturur. Miselin çapı 5 μ m kadardır. Selüloz miselleri yer yer birbirleriyle birleşerek aralarında miseller arası boşluklar denilen boşlukları oluştururlar.

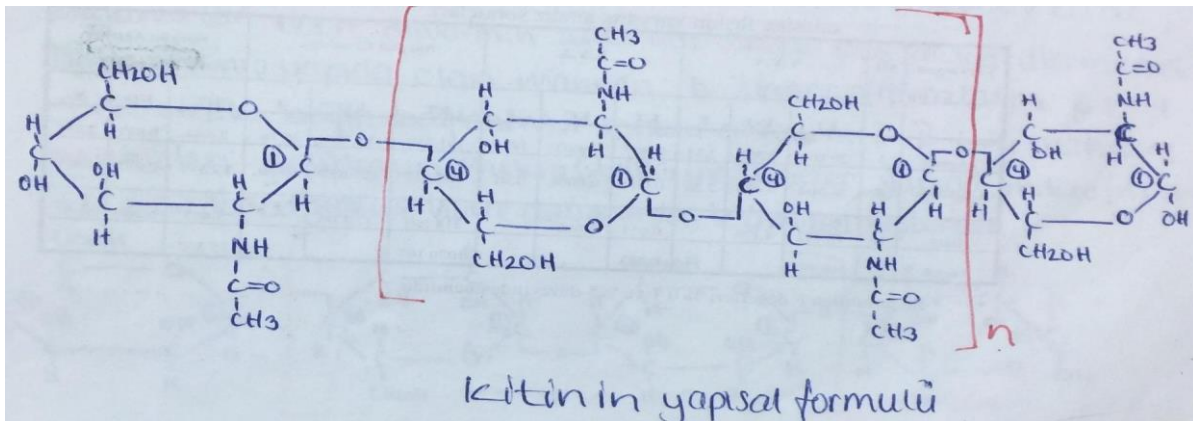
Birçok miseller bir araya gelerek mikrofibrilleri oluştururlar.

Mikrofibrillerin çapı 30 μ m kadardır. Selüloz, selülaz enzimi yardımıyla parçalanır. Selülaz enzimi selülozdaki glukozenin $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağlarını parçalayarak bir disakkarit olan sellobiozun oluşmasını sağlar. Sellobioz selülozun temel yapıtaşdır.



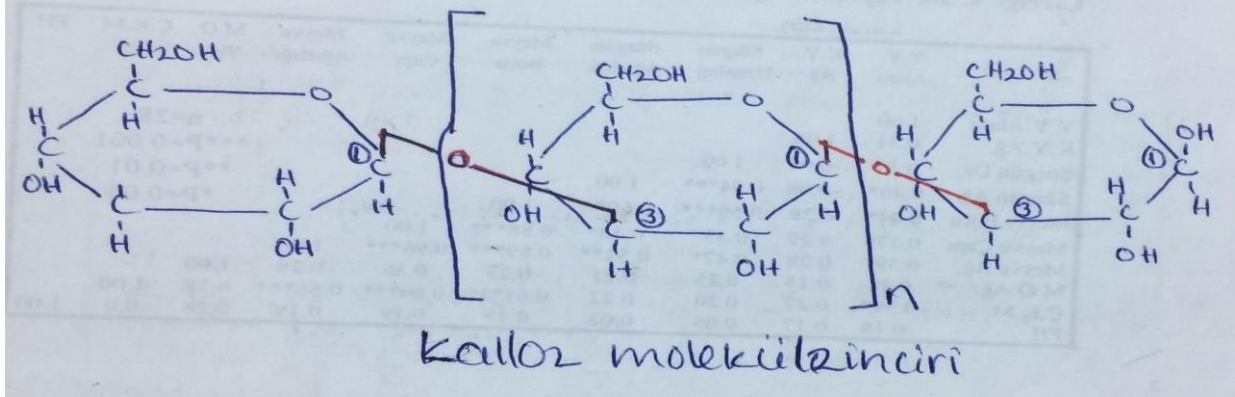
3.2.1.2. Kitin

Birçok fungusların hücre duvarlarının mikrofibrillerinin yapısında bulunur. Kitin aynı zamanda omurgasız hayvanların dış iskeletinde de bulunur. Kitin molekülleri uzun ve dallanmış zincir yapıdadır. N-asetil-D-Glikozamaminlerin $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur.



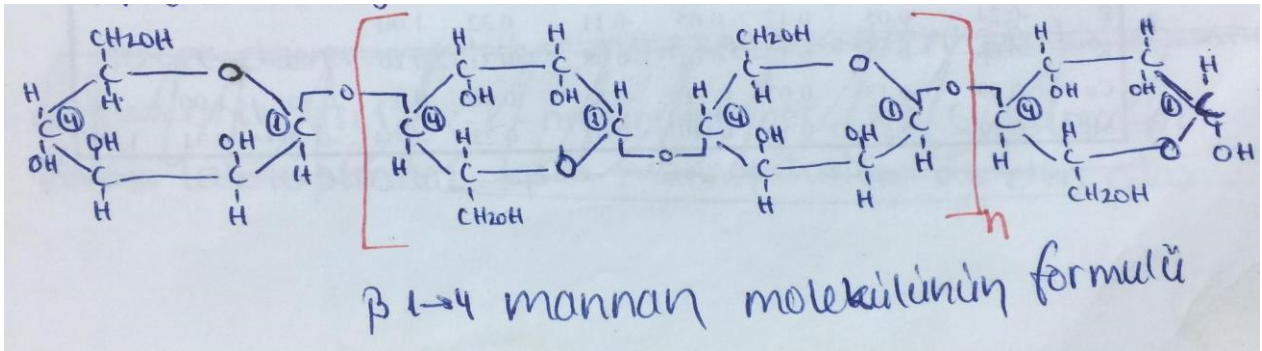
3.2.1.3. Kalloz

Kalloz molekülü β -D-Glukopiranozların β 1 \rightarrow 3 glikozidik bağla bağlanmaları sonucu oluşur. Bu polisakkaritler yüksek bitkilerde yaygın olarak bulunurlar. Özellikle floem de kalburlu borularda delikli yüzeylerin yapısında önemlidirler. Zarar görmüş yapıların iyileşme sürecinde üretilirler. Kallozlar alglerin depo polisakkariti olan glukanalara oldukça benzer.



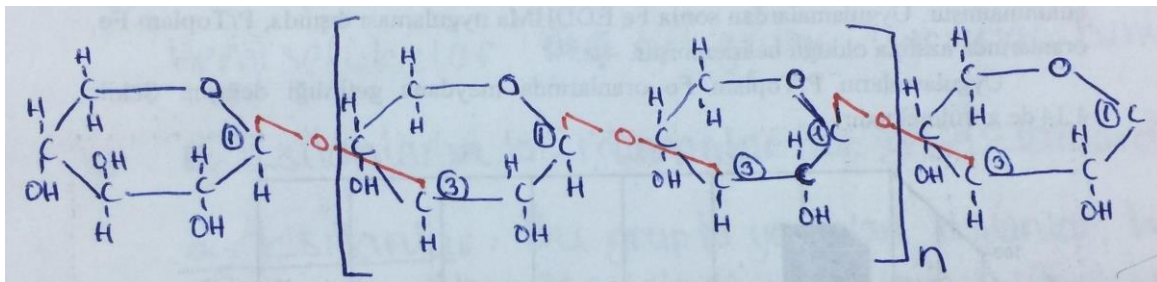
3.2.1.4. β 1 \rightarrow 4 Mannanlar

Bazı yeşil alg türlerinde basit ve uniform şekilde bulunurlar. Hücre duvarının suda çözünmez polisakkaritlerindedir. Dallanmış yapıda olan mannan D-Mannopiranozların β 1 \rightarrow 4 glikozidik bağla bağlanması sonucu oluşurlar. β 1 \rightarrow 4 mannan molekülleri selülozun mikrofibrillerine benzer yapıda mikrofibriller olarak alglerin hücre duvarlarında kümelmişlerdir.



3.2.1.5. β 1 \rightarrow 3 Ksilan

Hücre duvarında mikrofibrillerin yapısında bulunur. D-Ksiloz moleküllerinin β 1 \rightarrow 3 glikozidik bağları ile bağlanması sonucu oluşur. Ksilan mikrofibrillerinin iç yapıları selülozun ya da β 1 \rightarrow 4 mannanların mikrofibrillerinden biraz farklıdır. Ksilan fibrilleri kristal yapıdadır ve heliks görünümündedir.



3.2.2. Hücre Duvarı Matrisi Polisakkaritleri

Hücre duvarı matrisi polisakkaritleri 2 alt gruba ayrılırlar. Bunlar, hemiselüloz ve pektinlerdir. Bu gruplandırma onların çözünürlüklerindeki farklılığa göre yapılmıştır. Sıcak su uygulamasının devam ettirilmesiyle hücre duvarından ekstrakte edilen polisakkaritlerin bir grubu pektinlerdir. Diğer ise oda sıcaklığında 4 M KOH çözeltisiyle ekstrakte edilen polisakkarit grubu olan hemiselülozdur. Her iki grup iki ya da çok sayıda farklı monosakkaritin bağlanmasıyla oluşmuş ve dallanmış yapıdadır. Bu iki grup polisakkaritlerin yapısı farklı bitki grupları için ve farklı duvar yüzeyleri için farklıdır.

3.2.2.1. Hemiselüloz

Alkalide çözünen fakat suda çözünmeyen büyük moleküllü polisakkaritler bu grupta toplanmıştır. Hemiselüloz olarak sınıflandırılan polisakkaritlerin biosentezi hakkında az bilgi vardır. Kepek, saman, odun, tohum ve mısır koçanlarında fazlaca bulunur.

Hemiselülozlar üç gruba ayrılırlar. Bunlar:

Ksilanlar

Mannanlar

Galaktanlar

Ksilanlar: Bu grupta yer alan ksilanlar, hücre duvarı polisakkaritleri içerisinde yer alan ksilanlardan yapısal olarak farklıdır. Ksilanlar D-Ksilopiranozun molekülünden oluşmuştur. D-Ksilopiranozlar $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanmışlardır. Sert ağaçlarda ksilan farklı şekilde yapılanmıştır. Her 10 D-Ksilopiranoz kökünün 7'sinde 3 karbonlu asetil kökü bulunur. Ayrıca bazı ksilozlarda $\alpha 1 \rightarrow 2$ glikozidik bağı ile α -glukoronik asit bağlanmıştır. Bazı ksilanlarda ise α -L-arabinofuranozlar $\alpha 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağla ksiloza bağlanmışlardır. Ksilanlar türlere göre farklı monosakkaritlerden oluşmuşlardır. Ksilanlar hidrolize edildiğinde çoğunlukla ksiloz, arabinoz, glukoronik asit, glukoz, galaktoz oluşur.

Mannanlar: Yumuşak odunlarda hemiselülozların ana grubunu oluşturur. Hidrolize olduğunda D-mannoz, D-Glukoz ve D-Galaktoz 3:1:1 oranında olduğu görülür. Mannanın yapısı β -D-Mannopiranoza β -D-Glukopiranoz kökü 3:1 oranında $\beta 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağı ile bağlanmıştır. Ayrıca β -D-Glukopiranoz $\beta 1 \rightarrow 6$ glikozidik bağı ile mannoz köküne bağlanmıştır. Ayrıca mannozun 2. karbon atomundaki OH grubuna (bazen 3. C atomundaki OH grubuna) bir asetil kökü bağlanmıştır.

Galaktanlar: Hemiselülozların alt grubu olan galaktanlar çoğunlukla arabinogalaktanlardan oluşur. Bunlar az miktarda yumuşak ve sert ağaçlarda bulunurlar. β -Galaktopiranozlar $\beta 1 \rightarrow 3$ glikozidik bağı ile D-Galaktopiranoza ya da L-arabinofuranaza bağlanmışlardır. Arabinogalaktanın bazı hidroksil grubu sülfatlanarak bazı alglerde bulunur.

3.2.2.2. Pektinler (Poliuronoidler)

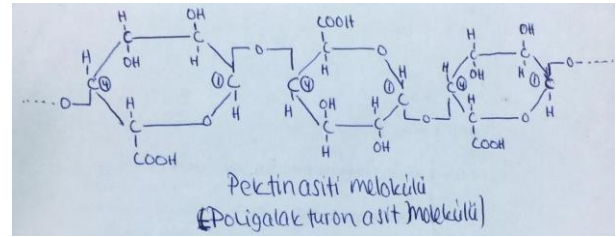
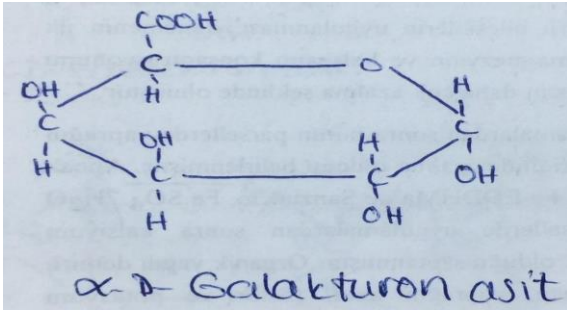
Yüksek bitkilerin genç hücrelerinin primer duvar matrisinde selüloza benzemeyen kompleks polisakkaritlerden oluşmuştur. Bunların en önemlisi pektin bileşikleridir. Pektinler bitkilerde yaygın olarak araban ve galaktanlarla beraber bulunmaktadır. Pektin bileşikleri özellikle eki meyvelerin etli kısımlarında, elmada, pancaeda ve havuçta bol miktarda bulunur. Bitki hücre duvarlarında selülozla kombine halde olup bitki hücrelerini birbirine bağlar. Reçellerin kıvamlı

olmaları meyvelerde bulunan pektinlerden ileri gelir. Ayrıca sebzeler pişirildiğinde, pektinler sıcak suda çözüldüğü için yumuşarlar. Pektin bileşikleri

- Pektin asitleri
- Pektinin
- Propektin olmak üzere 3 grupta toplanırlar.

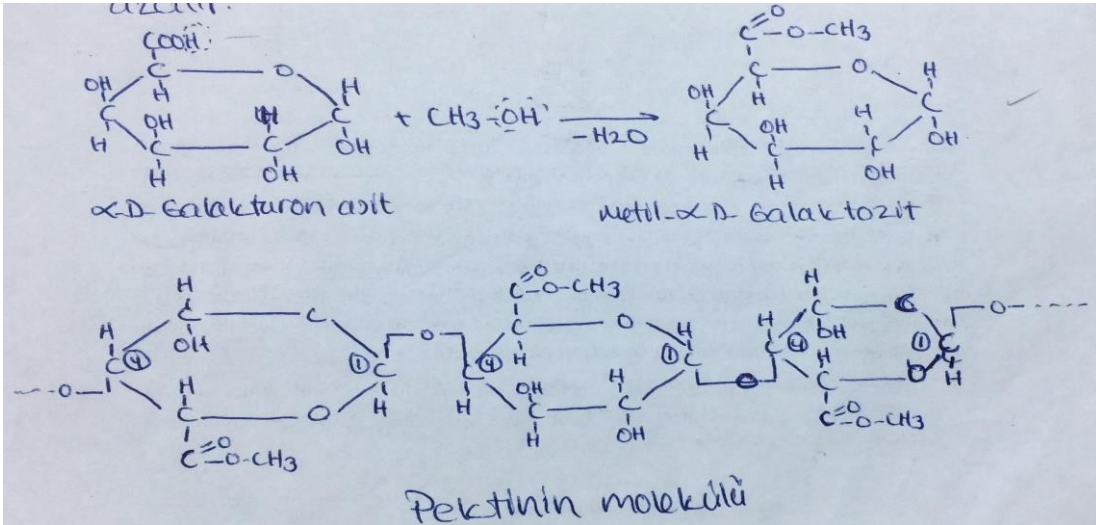
a) Pektin asitleri

Yaklaşık 10-1000 α -Galakturon asidinin $\alpha 1 \rightarrow 4$ glikozidik bağla bağlanması sonucu pektin asidi (poligalakturon asit) oluşur. Dallanmamış düz zincir yapıda olup, kolloidal özelliktedirler. Hücre duvarının orta lamellerinde Ca^{+2} iyonu ile birleşerek Ca-pektin olarak bulunur. Suda çözünür ve Ca^{+2} ile çöktürülebilir.



b) Pektinin

Pektin asitlerinin karboksil gruplarının metil alkolle (CH_3OH) ile esterleşmesi sonucu oluşurlar. Pektinin molekülleri yaklaşık 10-100 adet metillenmiş poligalakturon asidi kökü içerir. Molekül yapı olarak pektin asidine çok benzer. Suda kolayca çözünür. Suda çözünürlük metilleşmeyle artarken, molekülün büyümesiyle azalır.



c) Propektinler

Güç çözünebilir pektin bileşikleri bu grupta toplanır. Yaklaşık 1000 adet metillenmiş galakturon asidi kökünden oluşur. yeşil ve olgunlaşmamış meyvelerde fazlaca bulunur. Propektin esas olarak hücre duvarlarında lokalize olmuştur. propektin ham meyveye katı ve sert bir özellik verir. Meyveler olgunlaşma sürecinde meyvede bulunan pektin bileşikleri pektinaz enzimiyle pektinine parçalanır ve böylece meyve yumuşar ve olgunlaşır.