

FİTOKİMYASALLAR

Fitokimyasalların genel gruplaması şu şekildedir:

- (1) Terpenler: Karotenoidler*, limonoidler, saponinler, kromanoller* (örn. tokoferol).
- (2) Fenolik bileşikler (polifenoller): Fenolik asitler, flavonoidler, lignanlar
- (3) Fitosteroller ve fitostanoller: Yağlı tohumlarda, yağ ve margarinlerde bulunurlar.
- (4) Organik kükürtlü bileşikler: Tiyosülfonatlar, glukosinolatlar (Cruciferae'de yaygın)

Bunlar arasında fenolik bileşikler gıdalardaki fitokimyasalların en önemli grubunu oluşturur.

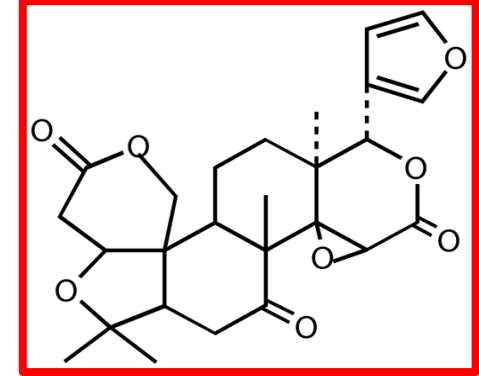
*: Bu dersin vitaminler ve/veya pigmentler bölümünde verilmiştir.

Prof. Dr. Sedat Veliöđlu-Gıda Kimyası-II

• Terpenler:

Limonoidler: Limonoidler 26 karbonlu okside olmuş triterpenlerdir. Turunçgillerde bulunurlar ve meyve suyu ile çekirdeklerin acı tadından sorumludurlar.

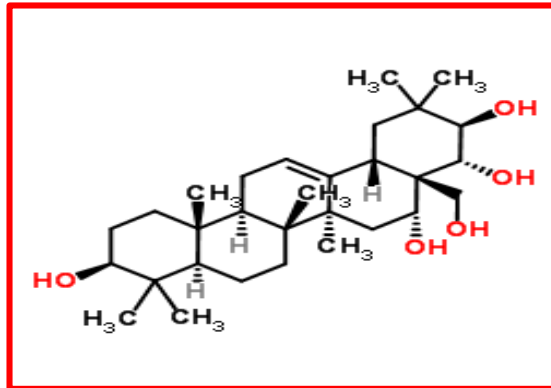
En yüksek düzeyleri çekirdeklere sahiptir. Bu grupta yer alan en yaygın bileşik ***limonin***'dir. Meyvenin olgunlaşması ile limonin miktarı azalır.



Limonin

Saponinler: Saponinler kompleks yapıda bileşiklerdir ve yapılarında saponin, şeker, üronik asit veya diğer organik asitleri içerirler. Bunların çoğu beyaz ve amorf yapıda olup, tatları acı veya baharlıdır. Polar olmayan solventlerde çözünmezler, polar solventlerde çözünürler.

Theasapogenol-B



FENOLİK BİLEŞİKLER

- C_6 : Fenoller
 - C_6C_1 : *Hidroksibenzoik (HBA) asitler*
 - C_6C_2 : Asetofenonlar ve fenil asetik asitler
 - C_6C_3 : *Hidroksisinnamik (HSA) asitler*, kumarinler, isokumarinler, kromanlar
 - C_6C_4 : Naftokinonlar
 - $C_6C_1C_6$: Benzofenonlar, ksantonlar
 - $C_6C_2C_6$: Stilbenler (örn. *resveratrol*) ve antrakinonlar
 - $C_6C_3C_6$: *Flavonoidler* (*Flavanonlar, flavonoller, antosiyanidinler, çalkonlar, flavon-3-oller, flavonlar, izoflavonlar, auronlar*)
 - $(C_6C_3)_n$: Lignanlar
 - $(C_6C_3C_6)_n$: Proantosiyanidinler (kondanse tanenler)
- Fenolik bileşikler doğada çok yaygındır. Flavonoidler ve fenolik asitler her bitkide bulunurlar. Tanımlanabilmiş 4.000'den fazla bileşik vardır. Renk, tat üzerinde etkili, antioksidan, esmerleşme reaksiyonlarında substrattırlar. Bitkileri doğal düşmanlarına karşı korur ve tozlaşmaya yardımcıdır.

- Bitkilerdeki düzeyi genetik faktörler ve çevre koşullarına bağlıdır. Çimlenme, olgunluk, varyete, proses ve depolama da cins ve miktarın değişimine yol açar.
- Bitkinin her yerinde bulunur. Kök ve yumruda daha azdır.
- Üzümsü meyveler antosiyanince zengindir. Elma ve turunçgiller fenolik asit ve flavonoidlerce zengindir. Meyve kabuğunda miktarı fazladır.
- Meyve sularında 2-500 mg/L kadar bulunur.
- Bazı turunçgillerde flavanon (hesperidin) nedeniyle 7.000mg/L'ye ulaşabilir.
- Yeşil çayda flavan-3-ol'ler (kateşinler) fazla. Siyah çaya işleme ile okside olurlar ve sonuçta teaflavinler ve tearubijinler oluşur.
- Klorojenik asit meyvelerde yaygın. (En çok kahve'de). Kakao'da kateşinler çok.
- Diyetle alınan fenolik madde miktarı çok değişken. Genel olarak 25-100mg-aglukon/gün kabul edilebilir.
- Aglukon formları bağırsaktan emilebilir. Glukozitler önce hidrolize olmalı. Memelilerde β -glukozidaz enzimi yetersizdir, dolayısıyla emilim azdır.

- Kalınbağırsaktaki mikroflora hidrolizi gerçekleştirirse de emilim çok yüksek değil. Soya isoflavonoidlerinde emilim %9-21. Çay kateşinlerinde % 0.2-0.9.

Fenolik Asitler:

- (1) Hidroksibenzoik asitler: Hidrolize olabilir tanenlerin ve ligninlerin yapı taşıdır. Genelde hücre duvarı polisakkaritlerine bağlıdır veya ligninde olduğu gibi hücre duvarının bir bölümünü oluşturur. Çoğunlukla glikozit formdadır. En yaygın olanları; p-HBA, vanillik asit, prokatekuik asittir.
- (2) Hidroksisinnamik asitler: HBA'lara göre daha yaygındır. En yaygın olanı *kafeik asit + kuinik asitin* oluşturduğu klorojenik asittir. Kahvede çok yüksek düzeydedir.

Flavonoidler: Doğada çok yaygındırlar. Başlıca alt gruplar:

Flavan 3 ol'ler (kateşinler): Çay yapraklarında ve yeşil çayda çok yaygın. Çay tüketiminin sağlığa olumlu etkisi başta bu gruptan ileri gelir. 1 bardak çay KM'de %30-40 flavan 3-ol içerir. En yaygını EGCG (*epigallokateşingallat*)'dir. 1 fincanda 30-130 mg düzeyindedir. Flavan 3-oller siyah çay işlemede teaflavin ve tearubijin adı verilen bileşiklere dönüşür. Dönüşüm ürünleri siyah çaya karakterini kazandırır.

Flavanollar: Doğada çok yaygın. 200'den fazla aglukon var. En yaygınları kampferol, kuersetin, mirisetin ve isoramnetindir. Genelde glikozit formdadır.

- Flavanonlar: Nispeten küçük bir gruptur. Turunçgiller dışında az rastlanır. En tanınanları hesperetin, naringenin ve narirutin'dir. Turunçgil işlemede değişime uğrarlar.
- Flavonlar ve isoflavonoidler: Gıdalarda nispeten azdır. En yaygın olanlar apigenin ve luteolin'dir. Isoflavonoidler başta soya olmak üzere baklagillere özgüdür. Genistein ve daidzein en yaygın olanlarıdır.
- Antosiyanidinler: Dersin *gıda pigmentleri* bölümünde detaylı olarak söz edilmiştir. Sıklıkla kopigmentasyona uğrarlar ve rengin yoğunluğu (hiperkromik etki) ve karakteri (bathokromik etki) değişir.

Tanenler: Tanen terimi belli bir bileşiğe değil çok sayıda bileşiğe refere eder.

Bu gruptaki bileşikler protein vd. polimerlerle (örn. karbonhidratlar) kombine olabilirler. Suda çözünürler. Molekül ağırlığı 500-3000 kadardır. Alkaloidleri, jelatinleri vd. proteinleri çöktürürler. Genel olarak 2 grupta ele alınır.

- (1) Prosiyanidinler (kondanse tanenler)
- (2) Hekzahidroksidifenik (HSA) asitin gallik asit-glukoz esterleri (hidrolize edilebilir tanenler).

Lignanlar: İki HSA ünitesinin kombinasyonu ile oluşurlar. En önemli kaynak keten tohumudur. Yapısında secoisolariciresinol ve matairesinol içerir.

Ayrıca susam tohumu da lignan içerir. Diğer minör kaynakları: kabak çekirdeği, buğday, baklagiller, sarımsak, havuç ve kuşkonmazdır. Keten tohumunun yaklaşık 1/1000'i kadar lignan içerirler.

- **Fitosteroller ve fitostanoller:** Bu bileşikler özellikle yağlı tohumların bileşiminde yer alırlar. Bunlara göre daha az düzeylerde olmak üzere brokoli, brüksel lahanası, karnabahar ve ıspanakta da bulunur. Bitkisel membranlarda akışkanlığı ve geçirgenliği düzenlerler. Bazıları vücutta UV ışık etkisiyle kalsiferol (Vit. D2) düzeyinin artışı sağlarlar. Vücuttaki en önemli etkileri kolesterol düşürücü olmalarıdır. Yapıları kolesterole çok benzediği için ince bağırsakta bununla rekabete girerek emilimini azaltırlar. Bu bileşiklerin antikanser, antiarteroskleroz, antiinflamatuvar ve antioksidan etkileri üzerinde durulmaktadır.

Günlük 2 gramın üzerinde fitosterol tüketiminin yüksek kolesterolü bireylerde kan kolesterol düzeyini %8-13 kadar azalttığı gösterilmiştir. Bazı ülkelerde margarinlere fitosterol eklenmektedir. Farklı çalışmalarda günlük 3 gram fitosterol tüketiminin kalp hastalıklarını %15-40 oranında azalttığı gösterilmiştir.

Yağlı tohumlarda en yaygın olan β -sitosteroldür. Diğer bazı örnekler: sitosterol, kampesterol, avenasterol, stigmasterol, brassicasterol ve bunlara karşılık gelen stanollerdir.

*Tarafımızdan yapılan bir çalışmada ele alınan 17 Türk fındık çeşidinde toplam fitosterol düzeyinin **1.2-2.2 g/kg** arasında olduğu belirlenmiştir.*