

Tanenlerin Kimyası, Gıdalardaki Varlığı ve Gıda İşlemenin Tanenler Üzerine Etkisi

Emre Bakkalbaşı

Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Mühendislik ve Mimarlık Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, 65080 Van

Geliş Tarihi (Received): 31.01.2012, Kabul Tarihi (Accepted): 28.04.2012

M Yazışmalardan Sorumlu Yazar (Corresponding author): ebakkalbasi@gmail.com (E. Bakkalbaşı)

☎ 0 432 225 10 03 📠 0 432 225 11 04

ÖZET

Yüksek antioksidan aktivitesi ve birçok hastalığın tedavisinde etkili olabilmeleri nedeniyle tanenlere karşı duyulan ilgi son 20 yılda artmıştır. Tanenlerin gıdalardaki varlığı ve gıda işleme tekniklerinin bu bileşikler üzerine etkisini araştıran birçok çalışma yapılmıştır. Bu derlemede tanenlerin tanımlanması, sınıflandırılması, kimyası, gıdalardaki varlığı ve işleme tekniklerinin tanenler üzerine etkisine ait veriler derlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Tanen, Tanen kimyası, Gıda, Gıda işleme teknikleri

Tannins Chemistry, their Occurrence in Foods and Effects of Food Processing Technologies on Tannins

ABSTRACT

The scientific interest on tannins has been increased because of their high antioxidant activities and therapeutic effects on some diseases during the last two decade. Many studies in the literature have been focused on the tannin contents of foods and the effects of processing on tannins. This article reviews the description, classification, chemistry and occurrence of tannins in foods and the effects food processing technologies on tannins.

Key Words: Tanin, Tannin chemistry, Food, Food processing technology

GİRİŞ

Prehistorik dönemlerden beri bazı organik bileşiklerin tabaklama özelliklerine sahip oldukları, hayvan postlarını deri formuna dönüştürdükleri, hayvanların yağları ve beyinlerini korudukları bilinmektedir. Bu bileşiklere Fransızca da tanin "tabaklama bileşiği" ismi verilmiş ve Türkçe tanen ismi de bu kelimedenden türemiştir [1].

Tanenler doğada yüksek yapılı bitkilerin birçok familyasında yaygın olarak bulunurlar. En karakteristik özellikleri, proteinler ile kararlı çapraz bağlar oluşturacak yeterli miktarda fenolik hidroksil grubu içermeleri ve yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olmalarıdır [2]. Bu özellikleri nedeniyle gıdalarda bulunan tanenler ağızdaki

doku ve salgı proteinleri ile stabil çapraz bağlar oluştururlar. Bu nedenle tanence zengin gıdalar ağızda kuru ve büzücü his ile buruk tada neden olurlar [2]. Gıdaların koyu rengi ve meyvelerin olgunluk düzeyi de tanen içerikleri ile ilişkilendirilir [3]. Ayrıca tanenlerin gıda işlemede çeşitli teknolojik sorunlara neden olmaları, şarap, bira ve meyve suyu üretiminde durultma ajanı ve bazı alanlarda antioksidan olarak kullanılmaları nedeniyle de gıda bilimi ve teknolojisi açısından büyük öneme sahiptirler [1, 4].

Tanenler beslenme ve sağlık açısından da çok önemli bileşiklerdir. Proteinleri çöktürme, parçalayıcı enzimleri inhibe etme, mineral ve vitaminlerin yararlılığını azaltma gibi özellikleri gıdaların besinsel değerini

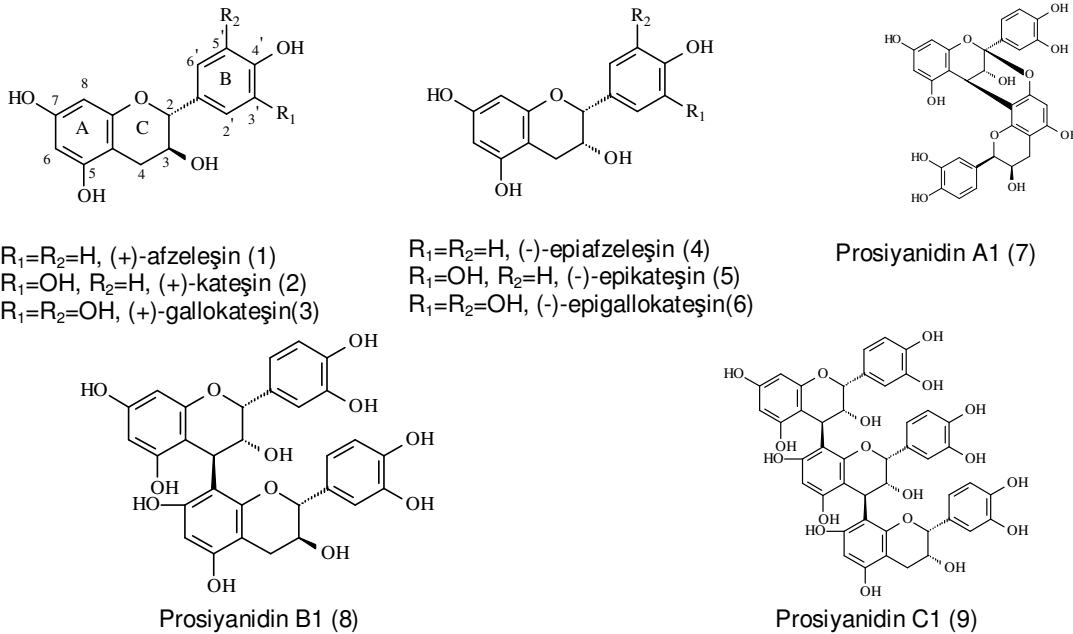
düşürmektedir. Buna karşın tanen içeren bitkilerden üretilmiş gıda ve içeceklerin sağlığı geliştirici özelliklerinin olması [5] ve tanen içeren bitki ekstraktlarının doğal tedavi yöntemi olarak kullanılması [1] yüzyıllardır bilinmektedir. Tanenler bilinen en güçlü antioksidan bileşiklerden olup, kalp-damar rahatsızlıkları, karaciğer hasarı, kanser ve AIDS gibi önemli birçok hastalığın tedavisinde ve önlenmesinde etkilidirler [4]. Ayrıca bu sınıfın birçok temsilcisinin güçlü antiviral ve antibakteriel aktiviteye sahip oldukları da bilinmektedir [1].

TANENLERİN TANIMLANMASI ve SINIFLANDIRILMASI

Tanenler bitki polifenollerinin heterojen bir grubudur ve tanımları, adlandırılmaları ve sınıflandırılmaları konusu oldukça karışıktır. Bate-Smith and Swain bitki tanenlerini molekül kütlesi 500 ile 3000 dalton arasında değişen, suda çözünen, fenolik reaksiyonlar veren, alkaloidleri,

jelatinleri ve diğer proteinleri çöktüren fenolik bileşikler olarak tanımlamışlardır [6]. Bu tanım genel olarak kabul görsede tüm tanenleri kapsamamaktadır. Çünkü son yıllarda molekül yapısı temel alındığında tanen olarak sınıflandırılmış ancak molekül kütlesi 20 kDa'a kadar ulaşan moleküller tespit edilmiştir.

Tanımlamadaki bu karışıklığın benzeri tanenlerin sınıflandırılmalarında da yaşanmaktadır. Yapısal tip temelinde tanenler Freudenberg [7] tarafından kondense tanenler (Şekil 1) ve hidrolize olabilen tanenler (Şekil 2) olarak 2 grup içinde sınıflandırılmıştır. Bu sınıflandırma günümüzde de yaygın olarak kabul görse de daha sonraları hidrolize olabilen tanen ünitelerine bağlanmış kondanse tanen üniteleri içeren daha karmaşık yapılar ve özel yapıları başka tanenlerde belirlenmiştir. Bunlar son yıllarda yapılan sınıflandırmalarda sırasıyla kompleks tanenler (Şekil 3) ve floro tanenler (Şekil 4) olarak adlandırılan iki yeni grupta gösterilmektedirler [1, 8].

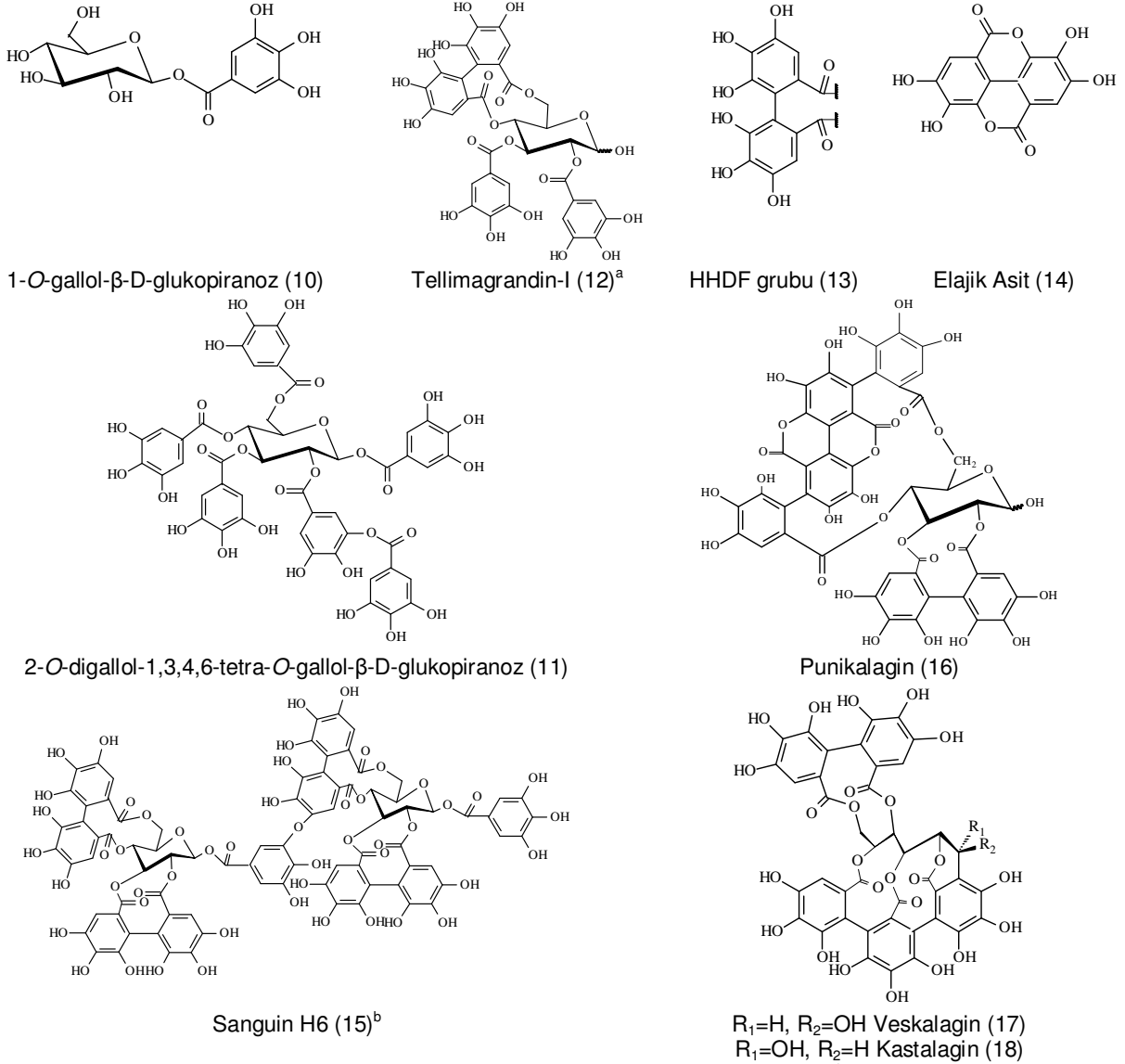


Şekil 1. Flavan-3-ol'ler (1-6) ve kondanse tanenler (proantosiyandinler) (7-9).

Kondanse Tanenler (Proantosiyandinler)

Kondanse tanenler, doğada ligninden sonra en fazla bulunan ikinci fenolik bileşik grubudur ve daha çok proantosiyandin olarak bilinirler. Bunlar 3. C atomunda bir OH grubu içeren flavan-3-ol ünitelerinin (1-6) interflavan bağlarla (C-C bağları) bağlanması sonucu oluşan ve hidrolize olamayan oligomerik ve polimerik bileşiklerdir. Bu bileşikler hidrolize uğramazlar, interflavan bağlar asitlendirilmiş sıcak alkolde (asitlendirilmiş bütanol vb.) oksidatif yolla ayrılıp renkli antosiyandin pigmentlerini verirler [9, 10]. Proantosiyandinler, monomerlerden başlatıcı ve eklenen monomerin bağlanmasına göre A- tipi proantosiyandinler (7) ve B- tipi proantosiyandinler (8) olmak üzere ikiye ayrılırlar. A-tipi proantosiyandinlerde,

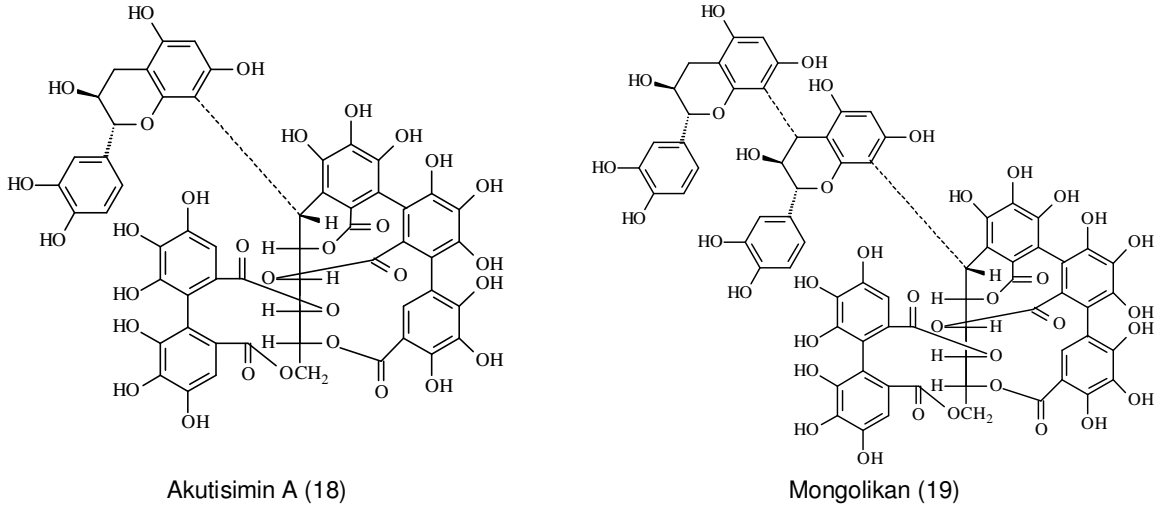
başlangıç ünitesinin 4. C'ü eklenen ünitenin 6. veya 8. C'üyle bir interflavan bağ (C-C) ve başlangıç ünitesinin 2. C'ü eklenen ünitenin A halkasındaki hidroksil gruplarından biriyle bir eter bağı oluşturacak şekilde birleşirler. Böylece molekülde iki eter bağı içermesiyle karakterize edilir. A-tipi proantosiyandinler bitkilerden sıklıkla izole edilen ve yaygın olarak bilinen bileşikler değildir. Ancak ilk tespit edildikleri dönemden bu yana aralarında gıda olarak tüketilenlerinde bulunduğu birçok bitkide tespit edilmişlerdir [11]. Bitkilerden sıklıkla izole edilen, gıdalarda da yaygın olarak bulunan, proantosiyandinlerin baskın grubu B-tipi proantosiyandinlerdir. Başlangıç ünitesinin 6. veya 8. C'ü ile eklenen ünitenin 4. C'unun tek bir α- veya β- interflavan bağla bağlanması sonucu oluşurlar [1, 11].



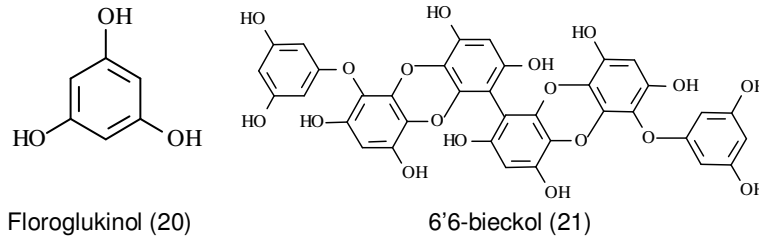
Şekil 2. Hidrolize olabilen tanenler; gallo tanenler (10-11) ve elaji tanenler(12, 15-18) (^a tipik monomerik elaji tanen; ^b tipik dimerik elaji tanen)

Başlangıç ve eklenen ünitelerinin stereokimyası ve hidrosilasyon durumu, eklenen ünitelerle yapılan bağın stereokimyası ve pozisyonu, polimerizasyonun derecesi, monomerlerin taşıdıkları açıl veya glukozil üniteleri gibi modifikasyonların varlığı proantosiyanidinlerin yapılarını ve özelliklerini belirleyen faktörlerdir [11, 12]. Monomerlerin B halkasında 3' ve 4' pozisyonunda 2 hidrosil grubu içeren homo oligomerik proantosiyanidinler [(epi)kateşin üniteleri] prosiyanidin (7-9) olarak isimlendirilirken, sadece 4'-hidrosil grubu [(epi)afzelaşin] içerener propellargonidin ve 3',4',5'-tri-hidroksi grubu [(epi)gallokateşin üniteleri] içerener prodelfinidin olarak isimlendirilirler. Bu terminoloji proantosiyanidinlerin homo ve hetero polimerlerindeki eklenen ünitelerin birçok farklı tipini kapsayacak şekilde

genişletilebilir. Buna göre proantosiyanidinler; prosiyanidinler, propellergonidinler, prodelfinidinler, profisetinidinler, prorobinetinidinler, prokasinidinler, proapigeninidinler, proluteolinidinler, protisetinidinler, prodistenidinler, prokubortinidinler, proterasasinidinler, propeltoginidinler ve promopanidinler olarak sınıflandırılabilir [13, 14]. Ancak bunlar içinde en önemli grup doğada en yaygın ve en fazla bulunması sebebiyle prosiyanidinlerdir. Prosiyanidinleri ise daha az yaygın olan prodelfinidinler ve propellergonidinler izler [15]. Gıdalar açısından da prosiyanidinler en yaygın ve en fazla bulunması sebebiyle en önemli gruptur. Bu nedenle bu çalışmada sadece prosiyanidinlerin gıdalardaki varlığı ile ilgili kaynaklara yer verilmiştir.



Şekil 3. Kompleks tanenler; flavano-elaji tanenler (18) ve prosiyanidino-elaji tanenler (19)



Şekil 4. Floro tanenler; monomer (20) ve heksamerik floro tanen (21).

Flavan-3-ol Ünitelerinin ve Prosiyanidinlerin Gıdalardaki Varlığı

Flavan-3-oller ve prosiyanidinler bitkiler âleminde yaygın olarak bulunurlar ve bu nedenle diyetimizde de önemli miktarda yer alırlar. Özellikle üzüm, çay, kakao ve baklagiller, sert kabuklu meyveler, çay, kakao ve bunlardan yapılan ürünlerde (şarap ve çikolata gibi) fazlaca bulunurlar [16]. Bunların dışında birçok farklı bitki ve gıdada flavan-3-ol'ler ve prosiyanidinler tanımlanıp miktarları belirlenmiştir. Bu bileşiklerin gıdalardaki varlığı ve miktarı, ürünün yetiştiği bölge, çeşit, olgunluk, hasat ve hasat sonrası muhafaza ve işleme gibi çok çeşitli faktörler tarafından etkilenmektedir [17, 18]. Çeşitli gıdalarda tespit edilen flavan-3-ol monomerlerinin miktarları Tablo 1'de ve prosiyanidin miktarları ise Tablo 2'de verilmiştir.

Monomerik flavan-3-oller ve prosiyanidinleri en fazla içeren meyvelerin başında üzüm gelmektedir ve özellikle üzümün kabuk ve çekirdeklerinde yoğunlaşmışlardır. Yapılan çalışmalar sonucunda üzümün kabuk ve çekirdeklerinde (+)-kateşin (2), (-)-epikateşin (5), ve (-)-epikateşin-3-O-gallat monomerleri yanında 8 adet prosiyanidin dimeri (prosiyanidin B1 (8), B2, B3, B4, B5, B6, B7 ve B8) tespit etmişlerdir. (+)-kateşin hem kabuk hem de çekirdeklerdeki major monomer iken dimerlerden çekirdekte Prosiyanidin B2, kabukta ise Prosiyanidin B1 baskındır [19]. Ancak bu bileşiklerin çekirdeklerdeki miktarları kabuktakinden daha yüksektir [20]. Ayrıca

genel olarak kırmızı üzümde bu bileşiklerin miktarlarının beyaz üzümde daha fazla bulunduğu [21] ve olgunlaşma ile bu bileşiklerin üzümdeki miktarlarının azaldığı bilinmektedir. Kennedy ve ark. [22] olgunlaşma ile üzüm çekirdeklerindeki monomerik flavan-3-ollerin ((+)-kateşin, (-)-epikateşin, ve (-)-epikateşin-3-O-gallat) %90 oranında, prosiyanidinlerin ise %60 oranında azaldığını bildirmişlerdir. Yukarıda adı geçen bileşenlerin dışında üzüm kabuk ve çekirdeklerinde de Freitas ve Glories [19] bir adet trimer (Prosiyanidin C1) (9), Gonzales-Manzano ve ark. [20] ise bir dimer gallat ve bir trimer ([Epikateşin-(4β→8)]₂-kateşin) yapı tespit etmişlerdir. Ayrıca sadece kabukta gallokateşin monomeri tespit edilirken [20], üzüm çekirdeklerinde yukarıdaki bileşiklere ek olarak B1-3-O-gallat, B2-3-O-gallat ve B2-3'-O-gallat [21] ve yine üzüm çekirdeklerinde trimer, tetramer, pentamer, heksamer ve bunların galatlarıyla birlikte bir adet heptamer prosiyanidin [23] tespit edilmiştir.

Üzüm kabuk ve çekirdeğinde bulunan bu bileşikler üzümün şaraba işlenmesi sırasında uygulanan maserasyon aşamasında şaraba geçmekte ve şarabın rengi ve flavoru üzerine büyük etki yapmaktadır. Yapılan çalışmalar sonucunda şaraplarda yaygın olarak kateşin, epikateşin, gallokateşin, epigallokateşin monomerleri ile prosiyanidin B1 ve B2 dimerleri tespit edilmiştir [17, 24]. Bu bileşiklerin şaraba geçişine sıcaklık, süre, alkol ve SO₂ gibi birçok faktör etki etmekte, fakat en büyük etkiyi sıcaklık yapmaktadır [20,

25]. Önemli faktörlerden biride süredir. Yapılan bir çalışmada kısa maserasyon süresinde sadece kabuk fenoliklerinin şaraba geçtiği, bu nedenle şarabın düşük miktarda ve düşük polimerizasyon derecesine sahip prosiyanidinleri içerdiği, uzun maserasyon süresinde ise çekirdek prosiyanidinlerinin de şaraba geçtiği, bu nedenle şarapların yüksek miktarda prosiyanidin içerdiği, yüksek düzeyde polimerize olmuş bileşiklerin ortama hakim olduğu bildirilmiştir. Kısa ve uzun

maserasyon süreleri arasındaki bu farkın özellikle şarabın renk oluşumu, tadı ve stabilitesi açısından önemli olduğu belirtilmiştir [20]. Şarapları yıllandırma işleminin de flavan-3-ol'ler ve prosiyanidinler üzerine etkili olduğu bilinmektedir. Sherry tipi beyaz şarapların solera sistemi ile yıllandırılması süresince kateşin, epikateşin, prosiyanidin B2 ve B4 içeriğinde önemli düzeyde azalma gözlenmiş ve bu durumun oksidasyon proseslerinden kaynaklandığı bildirilmiştir [26].

Tablo 1. Çeşitli gıdalarda bulunan flavan-3-ol monomerlerinin miktarları

	(+)-kateşin	(-)-epikateşin	GC	ECG	EGC	EGCG	Kaynak
Elma	1.5-15.7	20-63.7		0-1.9			[17]
Böğürtlen	7.9	26.7			3.6		[17]
Yaban mersini	8.1	3.0	5.9		3.7		[17]
Kiraz	6.1	54.5	iz	2.0	1.1		[17]
Muşmula	0.2	5.3		2.3	0.1		[17]
Şeftali	5.3	6.5		0.1			[17]
Armut	0.1	9.1-10.2					[17]
Erik	52.1	43.5					[17]
Nar	4.0	0.8	1.7		1.6		[17]
Ayva	7.5	6.7					[17]
Ahududu	0.5	17.8			11.1		[17]
Frenk üzümü	13.3	1.9	13.5		3.6		[17]
Çilek	15.7	0.2	1.2	6.6	1.5		[17]
Bakla	162.3	375.5	96.8		173.8		[17]
Benekli fasulye	50.7	1.4			0.5		[17]
Siyah çay ^a	12.5	66.0	20.8	32.3	40.8	13.5	[17]
Yeşil çay ^a	7.4	106.1	30.7	85.9	107.2	46.2	[17]
Kırmızı şarap ^a	12.3-34.7	4.1-16.1	1.9-6.3	iz	2.8		[17,24]
Pembe şarap ^a	7.1	3.7	1.8		0.7		[17]
Beyaz şarap ^a	1.0	0.6	0.1				[17]
Bira ^a	7.3	1.8	1.0				[17]
Çikolata	12.5	21.8					[17]
Kırmızı üzüm	8.2	7.0		1.7	0.8		[17]
Beyaz üzüm	3.9	0.7	0.3		0.4		[17]
Üzüm kabuğu ^b	160-600	130-440					[87]
Üzüm çekirdeği	210-2440	230-2840					[21]

Değerler mg/kg olarak verilmiştir. ^a mg/L, ^b mg/kg kuru ağırlık. GC (+)-gallokateşin, ECG (-)-epikateşin-3, O-gallat, EGC (-)-epigallokateşin, EGCG (-)-epigallokateşin-3, O-gallat.

Tablo 2. Çeşitli gıdalarda bulunan prosiyanidin miktarları

	B1	B2	B3	B4	B5	B7	C1	EEC	TP	Kaynak
Elma	5.2-36.6	32.1-114.7	1-3.5		1.8-19.7	5.7-57.5	24.5-97.2	4.3-24.4	98.3-428.9	[17]
Böğürtlen	2.3	8.3	3.3					0.6	53.3	[17]
Yaban mersini	7.5	1.9	0.8	3.7		2.7	7.3		52.7	[17]
Kiraz	2.3	21.0	0.8	1.8	2.0	10.1	18.5		120.3	[17]
Şeftali	7.1	23.2	0.7	1.3	0.4	13.0	25.3	3.4	86.2	[17]
Armut		5.9-7.3	0.1		0.5	0-0.9	4.0-4.4	0.3	21.0-21.7	[17]
Erik	88.4	52.0	10	10.2	15.9	46.9	100.1	77.3	496.5	[17]
Nar	1.3		1.6						10.9	[17]
Ayva	7.3	13.4	1.0	2.4	1.2			2.8	52.4	[17]
Ahududu	iz	27.9	0.3			1.8	3.0		62.4	[17]
Çilek	6.2	0.4	11.0	1.3				5.0	49.1	[17]
Bakla	112.6	120.8	81.7	184.7			1.3		1544.6	[17]
Benekli fasulye	12.2	1.2	8.2						74.2	[17]
Siyah çay ^a	25.0	5.7	4.9	18.0	0.1	4.6	7.6		268.0	[17]
Yeşil çay ^a	5.6	7.5	3.7	18.3		6.3	10.7		438.3	[17]
Kırmızı şarap ^a	6.4-35.5	2.4-25.9		0.8	iz	2.7	2.2	iz		[17,24]
Pembe şarap ^a	5.7	2.1		0.2		0.6	0.1		22	[17]
Beyaz şarap ^a	0.3	0.1		iz		iz			2.0	[17]
Bira ^a		1.6	8.0				0.7		6.4	[17]
Çikolata	2.4	16.4	2.4		4.4		13.8		73.7	[17]
Üzüm çekirdeği	30-620	90-1060	iz-710	20-1490			iz-100	iz-760		[21]

Değerler mg/kg olarak verilmiştir. ^a: mg/L, EEC epikateşin-(4β→8)-epikateşin-(4β→8)-kateşin, TP: toplam proantosiyandin.

Şaraptaki bu bileşiklerin oksidasyonunu, kondensasyon ve daha sonraki aşamada meşe fıçısı içinde çökelti oluşumu takip etmektedir. Ayrıca şarabın işlenmesi ve yıllandırılması süresince bu bileşiklerin oksidasyonu, şaraplarda yaşanan oksidatif karamalarda da önemli bir rol oynar [26].

Proantosiyanidinlerin önemli miktarda bulunduğu bitkilerden biri de çaydır. Özellikle flavan-3-ol'ler ve flavonoller çay bitkisinde bulunan fenoliklerin baskın gruplarıdır. Flavan-3-ol'ler yeşil çayın kuru ağırlığının %15-30'unu, oolong çayının %8-20'sini ve siyah çayın %3-10'unu oluştururlar [27]. Çayda en fazla bulunan flavan-3-ol bileşikleri (-)-epigallokateşin galat, (-)-epigallokateşin, (-)-epikateşin gallat ve (-)-epikateşinlerdir [28, 29]. Renk ve tat özelliği olarak siyah çayla yeşil çay arasında olan ve yarı fermente bir ürün olan oolong çayların infüzyonlarında yapılan bir çalışmada bu bileşiklerin dışında gallokateşin, kateşin, gallokateşin-3-O-gallat, epigallokateşin-3-O-(4-O-metil)gallat, epigallokateşin-3-O-(3-O-metil)gallat, epikateşin-3-O-(4-O-metil)gallat, epikateşin-3-O-(3-O-metil)gallat ile 2 adet prosiyanidin dimeri [prosiyanidin B-2 (veya 4) 3'-O-gallat ve (epi)kateşin-(epi)kateşin] ve 9 adet prosiyanidin dışında farklı gruplara ait proantosiyanidin dimeri belirlenmiştir [30].

Üretilen çayların hemen hemen tüm özellikleri (tat, renk ve aroma) bu flavan-3-ollerdeki değişimler ile doğrudan veya dolaylı olarak ilişkilidir. Örnek olarak, ester kateşinlerden ester olmayan kateşinlere doğru bir degalloatation yeşil çayın acılık ve burukluğunda azalmaya neden olurken, siyah çay üretimi süresince kateşin içeriğindeki azalma monoterpen alkollerin artması ile ilişkilidir ve bu durum siyah çayın karakteristik aromasını geliştirmektedir [28]. Ayrıca oolong çayı ve siyah çay üretiminde uygulanan mikrobiyal fermentasyon süresince bu bileşiklerin oksidasyon yoluyla parçalandığı da bilinmektedir. Taze çay filizlerinden yarı fermentasyonla oolong çaylarının üretimi sürecinde oksidasyon sonucu kateşin içeriğinin yaklaşık %30, proantosiyanidin içeriğinin ise yaklaşık %20 oranında azaldığı bildirilmiştir. Ayrıca fermentasyondan sonra uygulanan kurutma işleminde de ilaveten yaklaşık %15'lik bir toplam proantosiyanidin kaybı tespit edilmiştir. Taze çay filizlerinde tespit edilemeyen gallokateşin-3-O-gallat'ın ise oolong çaylarının yarı fermentasyon prosesi sonucunda oluştuğu bildirilmiştir [30]. Flavan-3-ol'lerin tam fermente olmuş çaydaki miktarının yeşil çaya göre oldukça düşük olduğu bilinmektedir. (-)-epigallokateşin ve (-)-epigallokateşin galat'ın fermente çayda bulunan pik alanları, yeşil çaydakilerin sırasıyla %10.5 ve %19.3'u kadar olduğu tespit edilmiştir [29].

Önemli prosiyanidin kaynaklarından biri de kakao çekirdekleri ve bunlardan yapılan ürünlerdir. Yapılan bir çalışmada taze kakao çekirdeklerinde monomerden dekamere kadar farklı düzeylerde kondanse olmuş prosiyanidin varlığı tespit edilmiştir [31]. Benzer prosiyanidin profili kakao kullanılarak yapılan çikolata ve likörlerde de belirlenmiştir. Prosiyanidin monomerleri, dimerler, trimerleri ve tetramerleri sütlü çikolatalarda sırasıyla 0.2, 0.2, 0.1 ve 0.1 mg/g olarak bulunmuşken

bitter çikolatalarda sırasıyla 0.8, 0.5, 0.2 ve 0.2 mg/g olarak bulunmuşlardır. Fermentasyon işleminin prosiyanidin miktarını azalttığı ve daha iyi fermente edilmiş kakao likörlerinin daha az miktarda prosiyanidin içerdiği bildirilmiştir. Yapılan çalışmada mono-, di-, tri-, tetra-, penta-, hekşa-, hepta-, okta-, nona- ve dekamerik prosiyanidinlerin iyi fermente olmamış kakao likörlerindeki miktarları sırasıyla 4.9, 4.2, 2.8, 2.2, 1.7, 1.4, 0.7, 0.6, 0.7 ve 0.3 mg/g olarak bulunurken, iyi fermente olmuş kakao likörlerindeki miktarları sırasıyla 2.0, 1.8, 1.3, 1.0, 0.8, 0.6, 0.3, 0.4, 0.4 ve 0.2 mg/g olarak bulunmuştur [32]. Ayrıca kakao ve ürünlerinde B-tipi prosiyanidinler kadar sıklıkla karşılaşılmayan A-tipi prosiyanidinlerin de var olduğu tespit edilmiştir. Natsume ve ark. [33] kakao, kakao likörleri ve bitter çikolatalarda A-tipi prosiyanidinlerden 3T-O-β-D-galaktopiranosil-ent-(-)-epikateşin-(2α→7, 4α→8)-(-)-epikateşin varlığını tespit etmişlerdir. Hatano ve ark. [34] ise kakao likörlerinde A-tipi prosiyanidinlerden prosiyanidin A1 ve A2 ile birlikte 3 adet dimerik O-glikozid ve 2 adet trimerik O-glikozid tespit etmişlerdir.

Biralarda önemli miktarda proantosiyanidin içeren ürünler arasında yer almaktadırlar ve (+)-kateşin, (-)-epikateşin, prosiyanidin B3 ve prodelfinidinlerden oluşan proantosiyanidinleri önemli miktarlarda içerirler [35]. Yapılan bir çalışmada 4 farklı lager birasında kateşin içeriğinin 0.2 ile 3.7 mg/L, prodelfinidin B3'ün 0 ile 4.5 mg/L ve prosiyanidin B3'ün 0 ile 3.6 mg/L arasında değiştiği bildirilmiştir [36]. Proantosiyanidinler biralarda koloidal stabilite ile ilişkilidirler ve proteinler ile kompleks oluşturarak bulanıklığa neden olmaktadır [36]. Monomer olan (+)-kateşin ve (-)-epikateşin çok hafif bir bulanıklık oluştururken, özellikle Prosiyanidin B3 ve Prodelfinidin B3 güçlü bulanıklık oluşumu ile yakından ilişkilidir [35]. Bira yapımında malt büyük miktarlarda kullanılmasına rağmen bira polifenollerinin %30'a kadarlık kısmı şerbetçi otundan gelmektedir [35]. Şerbetçi otu biranın karakteristik aroması, acılığı, burukluğu, köpüğü ve renk stabilitesi üzerine etki etmektedir. Kurutulup, öğütüldükten sonra peletler halinde sıkıştırılmış 13 farklı ticari şerbetçi otu örneğinde kateşin, epikateşin, gallokateşin, prosiyanidin B1, prosiyanidin B2, prosiyanidin B3, prosiyanidin B4, epikateşin-(4β-8)-kateşin-(4α-8)-kateşin, epikateşin-(4β-8)-epikateşin-(4β-8)-kateşin, prosiyanidin C2 ile birlikte prodelfinidin ve propellergonidin grubuna ait bileşikler tespit edilmiştir. Tüm örneklerde baskın grup prosiyanidinler (%88) iken küçük miktarlarda prodelfinidin (%9.9) ve propellergonidin (%2.1) bulunmaktadır. Biralarda kateşin (%17.6), epikateşin (%14.7), prosiyanidin B1 (%14.8), B2 (%7.2), B3 (%15.2) B4 (%12.3) ve prosiyanidin trimeri [epikateşin-(4 β -8)-epikateşin-(4 β -8)-kateşin] (%3.2) baskın proantosiyanidinlerdir. Diğer tüm proantosiyanidinlerin miktarı toplamda %15.0 olarak tespit edilmiştir [18].

Önemli miktarda proantosiyanidin içeren meyvelerden biride elmalardır, monomer olarak kateşin ve epikateşin, dimer olarak prosiyanidin B1 ve prosiyanidin B2 ile trimer olarak prosiyanidin C1 elmalar da sıklıkla tespit edilen bileşiklerdir. Yapılan bir çalışmada elma tanenleri içinde monomerlerin varlığı %15, dimerlerin %10 ve trimerlerin %7 olarak bulunmuştur [37]. İtalya'da

yetiştirilen 8 farklı çeşit elmanın fenolik profili belirlenmiş ve flavan-3-ol'ler ile proantosiyanidinlerin elma polifenollerinin %71-90'ını oluşturduğu belirlenmiştir. Elmaların (+)-kateşin, (-)-epikateşin, prosiyanidin B2 ve toplam oligomerik prosiyanidin miktarlarının sırasıyla 0.45-3.40, 5.18-18.40, 5.56-19.30 ve 38.81-162.24 mg/100 g arasında değiştiği bildirilmiştir [38]. Bulanık elma suyunda ise prosiyanidin B2 3.9 µmol/L, ikinci bir prosiyanidin dimeri 17.4 µmol/L, (-)-epikateşin 81.7 µmol/L, kateşin konjugatı 38.2 µmol/L ve ikinci bir kateşin konjugatı ise 13.7 µmol/L olarak bulunmuştur [39].

Bu konuda en dikkat çekici meyvelerden biride kızılıktır. Kızılık ekstraktlarından izole edilen proantosiyanidin fraksiyonlarının, en az bir veya iki A-tipi bağ içerdiği, yapılarının 4 ile 7 arasında ünite içerdiği ve bu ünitelerin temelde epikateşinden oluştuğu, bunun yanında yapıda epigallokateşinin de bulunduğu bildirilmiştir [40]. Yapılan çalışmalarda kızılık meyvelerinden Prosiyanidin A2 ve 3 farklı A-tipi prosiyanidin trimeri [epikateşin-(4β→8, 2β→O→7)-epikateşin-(4β→8)-epikateşin, epikateşin-(4β→6)-epikateşin-(4β→8, 2β→O→7) -epikateşin ve epikateşin-(4β→8)-epikateşin-(4β→8, 2β→O→7)-epikateşin] izole edilip tanımlanmıştır [41, 42]. Yapılan bir çalışmada kızılıktık suyunun 36,3 µmol/L (-)-epikateşin ve 1,8 µmol/L bir prosiyanidin trimeri içerdiği bildirilmiştir [39].

De Pascual-Teresa ve ark. [17] meyveler, sebzeler, baklagiller, içecekler ve çikolata'yı içeren 56 farklı gıda ürününde flavan-3-ol monomerleri ve proantosiyanidinleri belirlemiştir. Gıdalarda monomerler yanında genellikle proantosiyanidin dimer ve trimerleri gibi düşük derecede polimerize olmuş bileşikler tespit edildiğini, toplam proantosiyanidin miktarı daha fazlayken yüksek polimerizasyon derecesinde bileşiklerin tespit edilemediğini, bu durumun bu bileşiklere ait standartlarının bulunmamasından kaynaklandığını belirtmişlerdir. Bununla birlikte yapılan MS ve NMR çalışmaları sonucunda elma, kaysı, kiraz, kivi, şeftali, armut, muşmula, bakla, yabanmersini, ahududu, üzüm, erik, nar, çikolata ve şarapta epikateşin-(4,8)-epikateşin-(4,8)-epikateşin-(4,8)-epikateşin yapısında bir tetramer ve yine elma, kaysı, bakla, yabanmersini, üzüm, erik, nar, trabzon hurması, mercimek, benekli fasulye, ayva, çilek ve şarapta epikateşin-(4,8)-epikateşin-(4,8)-epikateşin-(4,8)-kateşin yapısında bir diğer tetramer tespit etmişlerdir [17].

Hidrolize Olabilen Tanenler

Bu grup asit, baz, sıcak su veya enzim (tannaz) vasıtasıyla kolayca hidrolize olabilen tanen tiplerini içerir. Hidrolize olabilen tanenler ağaç kabukları, gövdesi ve urlarında, yapraklar ve meyvelerde yaygın olarak bulunurlar [43]. Kendi içinde gallo tanenler ve elaji tanenler (ET) olmak üzere iki alt gruba ayrılırlar [1,4].

Gallo Tanenler

Gallo tanenler, basit hidrolize olabilen tanenlerdir ve bir gallik asit ile bir polyol kalıntısının (β-D-glukoz, guinic

asit veya polyhidric alkollerden biri olabilir) esterleşmesi ile oluşurlar. Çok farklı polyol residülerinin olması mümkün iken, bitkilerden izole edilmiş gallo tanenlerin çoğu β-D-glukoz'dan türemiştir. Bu grubun en basit üyesi 1-O-gallo-β-D-glukopiranoz dur (β-glukogallin) (10) ve bir yüzyıldan daha önce tanımlanmıştır. Bu mono esterin süstitüye düzeyi artarak glukoz molekülündeki bağlar tamamıyla gallik asit ile esterleşebilir (1,2,3,4,6-penta-O-gallo-β-D-glukopiranoz). Mono süstitüye olmuş esterden penta süstitüye olmuş estere kadar olan bu bileşikler basit gallo tanenler (gallolglukozlar) olarak sınıflandırılırlar. Ancak bu adlandırmaya yeterince önem verilmez çünkü sadece tetra ve kısmende pentagalloylglukoz belirgin tanen potansiyeli sergiler. Daha fazla gallo ünitelerinin merkezdeki pentagalloylglukoz çekirdeği ile gallolasyonu sonucunda ise kompleks gallo tanenler oluşur ve bu sınıfın tipik üyesi hexagalloylglukoz dur (2-O-digallo-1,3,4,6-tetra-O-gallo-β-D-glukopiranoz) (11). Bu bileşiklerde on adette kadar bazen daha fazla gallo ünitesi yer alabilir. Yapıda bir veya daha fazla sayıda meta veya para-digallo esteri bulunması gallotanenlerin karakteristiğidir. Gallo tanenlerin doğadaki dağılımı oldukça sınırlıdır [9,44]. Gallo tanenler *Rhus* spp. Nin yapraklarından ve urlarından, *Casalpina spinosa*'nın meyve tohum zarfından ve birçok meşe türünün urlarından ekstrakte edilmektedir ve bunlar tannic asit olarak bilinmektedir. Tannik asit gallo tanninlerin karışımı için kullanılan genel bir isimdir ve bira ve meyve sularının durultulmasında kullanılırlar.

Elaji Tanenler

Tanenlerin bilinen en geniş grubudur [1]. Birçok bitki familyasının tipik bileşenleridir [44] ve doğada 500'den fazla doğal üründe tespit edilmişlerdir [1]. ETler (12), gallo tanenlerin uygun doğrultuda yönelmiş galloyl gruplarının birbirleriyle oksidatif reaksiyonlar sonucunda bağlanması ile oluşurlar. Bu bağlanma heksahidroksidifenol (HHDF) (13) ünitelerini oluşturur ve basit elaji tanenler heksahidroksidifenik asitin esterlerdir. HHDF ünitelerinin oluşumunu molekül içinde komşu galloyl grupları arasındaki 1-6, 2-4, 2-3, 3-6 ve 4-6 C-C bağları sağlar. Bu bağlardan 2-3 ve 4-6 C-C bağları daha yaygındır ve daha kararlı ⁴C₁-konformasyonu oluştururlar. Monomerik ET molekülleri aralarında oksidatif reaksiyonlar sonucunda C-C ve C-O fenolik bağları oluşturmak için güçlü bir eğilime sahiptirler ve bu nedenle dimerik ve oligomerik ET'ler oluşmaktadır [44]. Glukoz çekirdeği ile HHDF ünitelerinin bağlanmaları için var olan türlü olasılıklar ve oluşan bileşiklerin dimerik ve oligomerik türevler oluşturmak için çok güçlü eğilime sahip olmaları, ET bileşiklerinin anormal bir yapısal çeşitliliğe sahip olmasına yol açmaktadır [44].

ET'ler suda tamamen saf alkolde ise daha az çözünen, çözeltide ve buldukları ortamda genellikle stabil olmayan bileşiklerdir. Asit ve bazlar ile ET'lerin hidrolizi, ester bağların kopmasına ve HHDF grubun spontan olarak daha stabil olan heksahidroksidifenik asite (elajik asit) (14) dönüşmesine yol açar. Oluşan elajik asit (EA) bir dimerik gallik asit türevidir ve suda zayıf çözünme özelliğine sahiptir [45]. EA'lerin hidroksil gruplarının metilasyonu, glikosilasyonu ve metoksilasyonu ile

bitkilerde sayısız EA türevi oluşmaktadır [46]. Gıdalardaki EA ve türevleri ise bitkide doğal olarak bulunanların yanında, ET'lerin işleme süresince serbest EA'te ve onların türevlerine dönüşmesi ile oluşurlar [47]. Bu türevlerin çözünürlüğü, hareketliliği ve reaktivitesi hem hayvan sistemleri hem de bitki sistemlerinde birbirlerinden farklıdır [48].

ET'lerin tanımlanması ve miktarının belirlenmesi, bu bileşiklerin ticari standartlarının bulunmaması ve MS veya NMR gibi daha gelişmiş teknolojilere ihtiyaç duyulması nedeniyle zordur. Bu nedenle EA, ET'ler için kimyasal belirteç olarak kullanılmaktadır. Genellikle ET'ler EA'te hidroliz edilip, oluşan EA'lerin HPLC'de belirlenmesi yoluyla tespit edilirler [49-53]. Tespit edilen toplam EA miktarı başlangıçta üründe bulunan serbest EA miktarından çıkartılarak ET miktarı belirlenir [45].

Elaji Tanenlerin Gıdalardaki Varlığı

ET'ler, EA ve EA türevleri bitki paranzima hücrelerinin farklı kısımlarında sentezlenip hücre vokuollerinde depolanırlar [49,52]. Ayrıca ET'ler kovalent bağlarla hücre duvarı bileşenlerine bağlanarak hücre içinde çözünmeyen formda da bulunurlar [54]. Üzüm meyveler (çilek, böğürtlen, ahududu), sert kabuklu meyveler (ceviz ve pekan) ve çoğu ekonomik öneme sahip ağaçlarda (meşe ağacı, kestane ağacı) bol miktarda ET bulunmaktadır.

Üzüm meyveler bol miktarda ET içeren meyve grubudur ve Sanguin H6 (15) bu meyvelerdeki baskın ET dir. Mullen ve ark. [55] Glan Ample ahududularında önemli miktarda sanguin H6'nın yanında daha düşük miktarda ikinci bir ET, lambertianin C (altı HHDF, üç gallol ve üç glukoz ünitesi içerir) saptamışlardır. Ahududu meyvelerinde yapılan başka bir çalışmada, sanguin H6 ile birlikte lambertinin C, sanguin H10 ve bir dimerik ET tanımlamışlardır [56]. Misket üzüm çeşitleri üzerinde yapılan bir çalışmada ise kültürlerin en az 4 farklı baskın ET içerdiği ve bu bileşiklerden HHDF-gallolglukozun genellikle gallol grubunun yerleşimine göre sanguin H4 veya sanguin H5 olarak refere edildiği bildirilmiştir [57].

Yapılan bir çalışmada çilek ve ahududu meyvelerinin etilasetat ekstraktlarında ET miktarı sırasıyla 46-59 mg gallik asit eşdeğeri/kg ve 52-168 mg gallik asit eşdeğeri/kg olarak bulunmuştur. Etilasetat ekstraksiyonundan elde edilen posalar üzerine metanol ekstraksiyonu uygulanmış ve metanol ekstraktlarında ET miktarı sırasıyla 79-115 mg gallik asit eşdeğeri/kg (416-524 mg elajik asit eşdeğeri/kg) ve 924-1402 mg gallik asit eşdeğeri/kg (1030-1199 mg elajik asit eşdeğeri/kg) olarak bulunmuştur. Ekstraksiyonlar sonunda kalan posaya 20 saatlik bir asit hidrolizi uygulanıp ET içerikleri belirlenmiştir. Çilek ve ahududu posalarındaki ET içerikleri ise sırasıyla 150-224 mg elajik asit eşdeğeri/kg ve 605-1159 mg elajik asit eşdeğeri/kg olarak bulunmuştur [58].

Narların ağaç kabukları, yaprakları ve meyvesinin kabuk ve süngerimsi dokusu da ET'ler ve gallo tanenlerce oldukça zengindir. Nar meyvesinin kabuk ve süngerimsi

dokusunda punikalagin (16) ve izomeri 2,3-hekzahidroksidifenol-4,6-gallagilglukoz baskın ET'lerdir ve ayrıca daha az miktarda punikalın [4,6-gallagilglukoz]'de içerirler. Narın kabuk ve süngerimsi dokusundan elde edilip saflaştırılmış tanenlerin (58-60g TPT/kg husk) %80-85 punikalagin (w/w), %1,3 EA (w/w) ve iz miktarda punikalın ile EA-glikozidlerini (heksozid, ramnozid ve pentozid) içerdiği bildirilmiştir [59]. Bu ET'ler hidrofilik özellikleri nedeniyle işlem sırasında meyve kabuğu ve süngerimsi dokudan meyve suyuna geçerler. Bu nedenle nar sularında önemli miktarda ET içerirler. Kabuk ve süngerimsi dokuda olduğu gibi nar sularında da major polifenolik bileşik olarak punikalagin bulunur. Nar sularının 1978 mg/L tanen içerdiği ve bunun 1561 mg/L punikalagin ve 417 mg/L diğer hidrolize olabilen tanenlerden oluştuğu bildirilmiştir [60]. Ayrıca Reed ve ark. [61] tarafından ilk kez punikalagin ile ilişkili yüksek tanen oligomerleri tespit edilmiştir. Bu yüksek moleküllü bileşiklerin oligomerik ET yapılarına uyduğu ve iki veya daha fazla glukoz çekirdeğine dehidrodigallol veya valoneyol ünitesinin çapraz bağlarla bağlanması ile oluştuğu bildirilmiştir.

Yüksek miktarda ET içeren meyvelerden biri de cevizlerdir. Ceviz içlerinin kahveyi rengi ve buruk tadı da bu tanenlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca ceviz içlerinin yüksek PUFA içeriğine karşı oksidasyona karşı dayanıklılığının büyük oranda cevizi içini saran ince zardaki ET'lerden kaynaklandığı bilinmektedir. Fukuda ve ark. [62] cevizlerde 3 yeni (glansrin A, glansrin B ve glansrin C) ve 13 bilinen ET (isostriktinin, pedunkulagin, kasuariktin, striktinin, tellimagrandin-I (12), tellimagrandin-II, rugosin C, praekoksin A, kasuarinin, stenophillanin A and stakhiuranin B, 2,3-O-(s)-hekzahidroksidifenol-D-glukopiranoze, 1,2-di-O-gallol-4,6-O-(s)-hekza hidroksi difenol-β-D- glucopyranose) tanımlamışlardır. Yapılan diğer bir çalışmada ise Fukuda ve ark. [63] ceviz fenolik fraksiyonunun ağırlıkça %16'sının pedunkulagin, %6,6'sının tellimagrandin I, %1.0'nin kasuarinin, %1.8'inin rugosin C, %4.1'inin kasuarisitinin ve %1,2'sinin de tellimagrandin II'den oluştuğunu bildirmişlerdir. Sze-Tao ve ark. [64] yaptıkları çalışmada kabuğu soyulmamış ve soyulmuş cevizlerde analiz edilebilir tanen içeriğinin sırası ile 372-1095 ve 363-667 (mg kateşin eşdeğeri/100g kuru ağırlık) olduğunu bildirmişlerdir. Ceviz tanenlerinin proses sırasındaki değişimi incelendiğinde, analiz edilebilir tanen içeriğinde kavurma (204°C, 5 dk) işlemi %14, sulu alkali solüsyonda bekletme işlemi %44-100 arasında ve sulu asit solüsyonunda bekletme işlemi %6-76 arasında bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca, destile deiyonize su içinde mikrodalgada ısıtma işlemi %93-98'lik bir azalmaya ve 100°C de 2 dk ağartma işleminin de %98'lik bir azalma ya neden olduğu bildirilmiştir [64].

Şaraplar ve yüksek alkollü içkilerin yıllandırılması için kullanılan fiçiler meşe ağaçlarından üretilmektedirler. Bu ağaçlar yaklaşık %10 fenolik aktrakt (kuru ağırlık temelinde) içermekte ve bu fenolikler temelde ET'lerden oluşmaktadır [65,66]. Bu ET'ler yıllandırma periyodu süresince ağaç dokusundan şarap ve yüksek alkollü içkilerin bünyesine geçmektedirler. Bu ağaçların dokularından ekstrakte edilip tanımlanmış temel ET'ler veskalagin (17), kastalagin (18) ve bunların izomerleridir

[47]. Viriot ve ark. [47] tarafından yıllandırma periyodu süresince konyaklardaki ET konsantrasyonu izlenmiştir. Konyakların ET içeriği yıllandırma periyodunun başlaması ile hızla artmış ve yıllandırmanın 5. yılı ile 10. yılı arasında maksimum düzeye ulaşmıştır (1. yılda 10 mg/L, 2. yılda 25 mg/L, 10. yılda 31 mg/L). Daha sonra ise azalmaya başlayarak 20. yılda 17 mg/L'ye ve 30. yılın sonunda 4 mg/L düzeyine düştüğü bildirilmiştir.

Yukarda geçen ürünler dışında longan [67], mirobalan (*Terminalia chebula*) [68], yeşil çay [69] ve çeşitli baharatlarında [70] ET'leri içerdikleri bildirilmiştir.

Elajik Asitlerin Gıdalardaki Varlığı

EA'ler önceden değinildiği gibi doğada birçok bitkide ve onların ürünlerinde serbest EA, EA türevleri veya bağlı formda ET olarak bulunurlar. ET'ler gibi EA üzerine ilgide sağlık üzerine olumlu etkileri nedeniyle son yıllarda artmıştır. Hatta Japonya antioksidan özelliği nedeniyle EA in gıda katkısı olarak kullanımına izin vermiştir [49]. Bu bileşiklerin gıdalardaki miktarları genellikle serbest EA, EA türevleri ve asit hidrolizinden sonra toplam EA olarak belirlenmektedir. Birçok üründe

toplam EA miktarı serbest EA ve EA türevlerinin toplam miktarından oldukça fazla bulunmuştur. Bu durum meyvelerin ET içeriğinden kaynaklanmaktadır. Çünkü asit hidrolizi ile ET'lerin ester bağları kopmakta ve serbest kalan HHDF grupları elajik asite dönüşmektedir. Farklı meyveler ve onların ürünlerindeki serbest EA ve toplam EA miktarları Tablo 3'te verilmiştir.

Üzümü meyveler en yüksek EA içeriğine sahip meyvelerdir. Ceviz ve pekandan yaklaşık üç kat, diğer meyvelerden ise enaz 15 kat daha fazla EA içermektedirler [48]. Rubus (Ahududu) ve Frageria (çilek) cinsi meyvelerde bulunan toplam EA miktarı bu meyvelerde bulunan toplam fenolik içeriğin %51-88'ini oluşturmaktadır. Diğer meyvelerde ise bu oran % 0.5 ile % 8.2 arasında kalmaktadır [71]. Ceviz ve pecan daki toplam EA miktarının ise sırasıyla 59 ve 33 mg/100g kuru ağırlık olduğu bildirilmiştir [72]. Fukuda ve ark. [63] cevizlerin fenolik bileşenleri içinde serbest EA'nin oranının % 15.8 olduğunu bildirmişlerdir. Nar sularında ise serbest EA ve türevlerinin toplam miktarının 121 mg/L olduğu bildirilmiştir [60].

Tablo 3. Farklı meyve ve ürünlerinin serbest EA ve toplam EA içerikleri

Meyveler	Serbest EA	Kaynaklar	Toplam EA	Kaynaklar
Çilek	1.77	[49]	31-78 ^a	[71, 72, 75]
Ahududu	0.58	[49]	>150 ^a	[50, 71, 72]
Böğürtlen	8.77	[49]	1090 ^c	[90]
Misket Üzümü	1.35-4.97	[73]	36.0-91.2	[73]
Ceviz	5.9	[88]		
Armut			4 ^a	[75]
Ananas	0.08	[49]	6 ^a	[75]
Erik			7 ^a	[75]
Mandalina			4 ^a	[75]
Nar	1.73	[49]		
Ahududu reçeli	2.25	[49]		
Çilek reçeli	2.01	[49]		
Nar suyu	66.87 ^b	[89]		
Ahududu suyu	28 ^b	[48]		
Viski (sour mash)			23.85 ^b	[90]

Değerler mg/100g olarak verilmiştir. ^a mg/100g kuru ağırlık, ^b mg/L, ^c yabancı çeşit

Üzüm çeşitleri içinde sadece misket üzümünün (*Vitis rotundifolia*) EA içerdiği ve kabuğundaki EA içeriğinin diğer kısımlardan daha yüksek olduğu bilinmektedir. Yapılan bir çalışmada misket üzüm çeşitlerinde serbest EA (13.5-49.7 mg/kg) yanında EA-glikozidi (1.6-6.05 mg/kg), EA-ksilozidi (19.5-31.4 mg/kg) ve EA-ramnozidi (22.5-49.4 mg/kg) belirlenmiştir. Bu üzümlerde toplam EA miktarı 360 ile 912 mg/kg arasında bulunmuştur [73]. Sekiz farklı Muskadin çeşidinin kabuğundaki serbest EA, EA glikozidleri ve toplam EA miktarları ise sırasıyla 8-162, 7-115 ve 587-1900 mg/kg arasında bulunmuştur. Olgunlaşma ile bu bileşiklerin daha çok kabukta yerleştiği ve ileri olgunluk düzeyinde bu bileşiklerin kabuktaki miktarlarının meyvedeki toplam EA miktarının %82-87'sini oluşturduğu bildirilmiştir. Bu üzümlerin sularındaki EA içeriği ise kabuk ve pulpun EA içeriğinden oldukça düşüktür, bu durum sulu sistemlerde EA in düşük çözünürlüğü ile ilişkilendirilmektedir [74].

Willner ve ark. [75] çilek çeşitlerinin EA içeriğini araştırmış ve çeşitlerin EA içeriği açısından önemli farklılıklar gösterdiğini belirlemiştir. Chandler (0.78 mg/g kuru ağırlık) ve Camarosa (0,70 mg/g kuru ağırlık) çeşitleri çileklerin yenen kısımlarında en yüksek EA içeriğine sahip iken Oso Grande (0.35 mg/g kuru ağırlık) ve Milsei (0.31 mg/g kuru ağırlık) en düşük EA içeriğine sahip çeşitler olmuştur. Maas ve ark. [46] 35 çilek kültüründe EA içeriğinin 0.43 ile 4.64 mg/g kuru ağırlık arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Ayrıca çileklerin pulp ve akenlerinin EA içeriğinin sırasıyla 1.5 mg/g kuru ağırlık ve 8.7 mg/g kuru ağırlık olduğunu bildirmişlerdir [46]. Willner ve ark. [75] 5 farklı çilek çeşidinde olgunlaşmamış, yarı olgun ve olgun çileklerin EA içeriğinin sırası ile 1.42, 0.72 ve 0.37 mg/g kuru ağırlık olduğunu ve olgunlaşma ile EA içeriğinin azaldığını bildirmişlerdir.

Ahududu çeşitleri arasında da EA içeriği açısından önemli farklılıklar bulunduğu ve çeşitlerin EA içeriğinin

38 ile 118 mg/100 g yaş ağırlık arasında değiştiği bildirilmiştir [51]. Yapılan diğer bir çalışmada İspanyadaki ahududu çeşitlerinin EA içeriğinin 207 ile 244 mg/kg yaş ağırlık arasında değiştiği ve ayrıca geçici çeşitlerin (233-244 mg/100 g yaş ağırlık) erkenci çeşitlerden (207-217 mg/100g yaş ağırlık) daha yüksek EA içeriğine sahip olduğu bildirilmiştir [50]. Zafrilla ve ark. [53] ahududu meyveleri ve reçellerinde serbest elajik asit yanında 4-arabinozilelajik asit, 4-asetilsilozilelajik acid ve 4-asetilarabinozilelajik asit türevini tanımlamışlardır. Zafrilla ve ark. [53] bazı EA türlerinin ahududu meyvesinde serbest EA kadar ve hatta daha fazla bulunabildiğini tespit etmişken, Mullen ve ark. [55] ve Rommel ve Wrolstad [48] ahududular da EA türlerinin iz miktarda bulunduğunu bildirmişlerdir.

Böğürtlenlerin (evergreen ve marion çeşitleri) meyve kısımlarının EA içeriği incelenmiş ve çekirdeklerin EA (Evergreen 13.3 mg/100g ve Marion 14.5 mg/100g) içeriği tüm meyveden (Evergreen 3.62 mg/100g ve Marion 1.64 mg/100g) yaklaşık 5 kat daha yüksek bulunmuştur. Evergreen ve Marion böğürtlenlerinin çekirdeksiz kısmının EA içeriğinin ise sırasıyla 1.52 ve 2.59 mg/100g olduğu bildirilmiştir [76].

Kompleks Tanenler

Kompleks tanenler ilk kez *Quercus stenophylla* Makino (*Fagaceae*)'nın kabuklarından izole edilmiş bileşiklerdir ve hem hidrolize olabilen hemde kondense tanenleri içeren bitkilerde yaygın olarak bulunmaktadır [77]. Kompleks tanenler genellikle 3 grupta değerlendirilirler. Bir hidrolizeolabilen tanen çekirdeğinin (β -D-glukoz) 1.C'una C-C glikozidik bağıyla bir flavan-3-ol ünitesinin bağlanmasıyla flavano-elajitanenler (Ör: akutisinim A) (18), bir prosiyanidin bağlanmasıyla prosiyanidino-elajitanenler (prosiyanidin B3 ve veskalaginden oluşan mongolik) (19) ve bir flavonoid glikozidi bağlanmasıyla flavono-elajitanenler oluşur. Bunlar içinde flavano-ellajitanenler en yaygın bulunan kompleks tanenlerdir. Kompleks tanenlerin 30'dan fazla çeşidi bilinmektedir [78]. *Quercus cinsi* ağaçların kabukları [79, 80] yanında *Platycarya strobilacea* bitkisinin meyve ve kabuklarında [81] ve diğer bazı tıbbi bitkilerde [82] kompleks tanenlerin varlığı bilinmesine karşılık, gıda olarak tüketilen ürünlerde doğrudan varlığına dair raporlar oldukça sınırlıdır [83, 84]. Saucier ve ark. [83] meşe fıçılarda 18 ay yıllandırılmış kırmızı Bordo şaraplarında 4 farklı flavano-elajitanen tespit etmiş ve bu bileşiklerin yıllandırma sürecinde meşe fıçısından gelen veskalagin ile üzümden gelen flavan-3-ollerden (kateşin ve epikateşinden) türediği bildirilmiştir.

Floro Tanenler

Ayrıca tanenler içinde kahverengi su alglerinde bulunan ve floroglukinol (20) monomerlerinden oluşan ve floro tanen (21) olarak sınıflandırılan özel bir grupta bulunmaktadır [8]. Bu gruptaki bileşikler özellikle gıda olarak tüketilen su yosunlarında bulunması açısından önemlidir. Genellikle Uzakdoğu ülkelerinde, özellikle de Kore ve Japonya'da popüler yiyecekler olan bazı su yosunlarının floro tanen içeriğine sahip olduğu bilinmektedir [85, 86].

KAYNAKLAR

- [1] Khanbabaee, K., van Ree, T., 2001. Tannins: classification and definition. *Natural Product Reports* 18: 641-649.
- [2] Deshpande, S.S., Cheryan, M., Salunkhe, D.K., 1986. Tannin analysis of food products. *CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 24(4): 401-449.
- [3] Tinkilic, N., Uyanik, A., 2001. Spectrophotometric determination of the tanin contents of various Turkish black tea, beer and wine samples. *International Journal of Food Sciences and Nutrition* 52: 289-294.
- [4] Deshpande, S.S., 2002. Handbook of Food Toxicology. Marcel Dekker Incorporated, New York.
- [5] Amarowicz, R., 2007. Tannins: the new natural antioxidants. *European Journal of Lipid Science and Technology* 109: 549-551.
- [6] Haslam, E., 1989. Plant Polyphenols, Vegetable Tannins Revisited. Cambridge University Press, Cambridge.
- [7] Freudenberg, K., 1920. Die Chemie der Natürlichen Garbstoffe. Springer-Verlag, Berlin.
- [8] Serrano, J., Puupponen-Pimi, R., Dauer, A., Aura, A.M., Saura-Calixto, F., 2009. Tannins: current knowledge of food sources, intake, bioavailability and biological effects. *Molecular Nutrition and Food Research* 53: S310-329.
- [9] Hagerman, A.E., 2011. The Tannin Handbook. Miami University, Oxford, OH.
- [10] Naczki, M., Shahidi, F., 2004. Extraction and analysis of phenolics in food. *Journal of Chromatography A* 1054: 95-111.
- [11] Xie, D.Y., Dixon, R.A., 2005. Proanthocyanidin biosynthesis – still more questions than answers. *Phytochemistry* 66 (18): 2127-2144.
- [12] Santos-Buelga, C., Scalbert, A., 2000. Proanthocyanidins and tannin-like compounds—nature, occurrence, dietary intake and effects on nutrition and health. *Journal of Science of Food and Agriculture* 80: 1094-1117.
- [13] Porter, L.J., 1993. Flavans and Proanthocyanidins. In *The Flavonoids: Advances in Research Since 1986*, Edited by J.B. Harborne, Chapman & Hall, London, 23-55 p.
- [14] Ferreira, D., Slade, D., Marais, J.P.J., 2006. Flavans and Proanthocyanidins. In *Flavonoids Chemistry, Biochemistry and Applications*, Edited by Ø.M. Andersen and K.R. Markham, CRC Press, Boca Raton, FL, 553-656 p.
- [15] Puech, J.L., Feuillat, F., Mosedale, J.R., 1999. The tannins of oak heartwood: structure, properties, and their influence on wine flavor. *International Symposium on Oak in Winemaking / American Journal of Enology and Viticulture* 50(4): 469-478.
- [16] Rasmussen, S.E., Frederiksen, H., Krogholm, K.S., Poulsen, L., 2005. Dietary proanthocyanidins: occurrence, dietary intake, bioavailability, and protection against cardiovascular disease. *Molecular Nutrition and Food Research* 49: 159 – 174.
- [17] De Pascual-Teresa, S., Santos-Buelga, C., Rivas-Gonzalo, J.C., 2000. Quantitative analysis of flavan-

- 3-ols in Spanish foodstuffs and beverages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 5331-5337.
- [18] Li, H.J., Deinzer, M.L., 2006. Structural identification and distribution of proanthocyanidins in 13 different hops. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54: 4048-4056.
- [19] De Freitas, V.A.P., Glories, Y., 1999. Concentration and compositional changes of procyanidins in grape seeds and skin of white *Vitis vinifera* varieties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79: 1601-1606.
- [20] González-Manzano, S., Rivas-Gonzalo, J.C., Santos-Buelga, C., 2004. Extraction of flavan-3-ols from grape seed and skin into wine using simulated maceration. *Analytica Chimica Acta* 513: 283-289.
- [21] Fuleki, T., da Silva, J.M.R., 1997. Catechin and procyanidin composition of seeds from grape cultivars grown in Ontario. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 1156-1160.
- [22] Kennedy, J.A., Matthews, M.A., Waterhouse, A.L., 2000. Changes in grape seed polyphenols during fruit ripening. *Phytochemistry* 55: 77-85.
- [23] Gabetta, B., Fuzzati, N., Griffini, A., Lolla, E., Pace, R., Ruffilli, T., Peterlongo, F., 2000. Characterization of proanthocyanidins from grape seeds. *Fitoterapia* 71(2): 162-175.
- [24] Gris, E.F., Mattivi, F., Ferreira, E.A., Vrhovsek, U., Pedrosa, R.C., Bordignon-Luiz, M.T., 2011. Proanthocyanidin profile and antioxidant capacity of Brazilian *Vitis vinifera* red wines. *Food Chemistry* 126: 213-220.
- [25] Oszmianski, J., Romeyer, F.M., Sapis, J.C., Macheix, J.J., 1986. Grape seed phenolics: extraction as affected by some conditions occurring during wine processing. *American Journal of Enology and Viticulture* 37(1): 7-12.
- [26] Barón, R., Mayén, M., Mérida, J., Medina, M., 1997. Changes in phenolic compounds and browning during biological aging of sherry-type wine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 1682-1685.
- [27] Amidor, T., 2009. Wholesome Green Tea. <http://www.foodproductdesign.com/articles/2009/07/wholesome-green-tea.aspx> (21 September 2010).
- [28] Wang, H., Provan, G.J., Helliwell, K., 2000. Tea flavonoids: their functions, utilisation and analysis. *Trends in Food Science and Technology* 11 (4-5): 152-160.
- [29] Jiang, H.Y., Shii, T., Matsuo, Y., Tanaka, T., Jiang, Z.H., Kouno, I., 2011. A new catechin oxidation product and polymeric polyphenols of post-fermented tea. *Food Chemistry* 129: 830-836.
- [30] Dou, J., Lee, V.S.Y., Tzen, J.T.C., Lee, M.R., 2007. Identification and comparison of phenolic compounds in the preparation of oolong tea manufactured by semifermentation and drying processes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 7462-7468.
- [31] Hammerstone, J.F., Lazarus, S.A., Mitchell, A.E., Rucker, R., Schmitz, H.H., 1999. Identification of procyanidins in cocoa (*Theobroma cacao*) and chocolate using high-performance liquid chromatography/mass spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47: 490-496.
- [32] Adamson, G.E., Lazarus, S.A., Mitchell, A.E., Prior, R.L., Cao, G., Jacobs, P.H., Kremers, B.G., Hammerstone, J.F., Rucker, R.B., Ritter, K.A., Schmitz, H.H., 1999. HPLC Method for the quantification of procyanidins in cocoa and chocolate samples and correlation to total antioxidant capacity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 47(10): 4184-4188.
- [33] Natsume, M., Osakabe, N., Yamagishi, M., Takizawa, T., Nakamura, T., Miyatake, H., Hatano, T., Yoshida, T., 2000. Analyses of polyphenols in cacao liquor, cocoa, and chocolate by normal-phase and reversed-phase HPLC. *Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry* 64(12): 2581-2587.
- [34] Hatano, T., Miyatake, H., Natsume, M., Osakabe, N., Takizawa, T., Ito, H., Yoshida, T., 2002. Proanthocyanidin glycosides and related polyphenols from cacao liquor and their antioxidant effects. *Phytochemistry* 59: 749-758.
- [35] Callemien, D., Collin, S., 2007. Involvement of flavanoids in beer color instability during storage. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 9066-9073.
- [36] Andersen, M.L., Outtrup, H., Skibsted, L.H., 2000. Potential antioxidants in beer assessed by ESR spin trapping. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 3106-3111.
- [37] Shibusawa, Y., Yanagida, A., Ito, A., Ichihashi, K., Shindo, H., Ito, Y., 2000. High-speed counter-current chromatography of apple procyanidins. *Journal of Chromatography A* 886: 65-73.
- [38] Vrhovsek, U., Rigo, A., Tonon, D., Mattivi, F., 2004. Quantitation of polyphenols in different apple varieties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 6532-6538.
- [39] Mullen, W., Marks, S.C., Crozier, A., 2007. Evaluation of phenolic compounds in commercial fruit juices and fruit drinks. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 55: 3148-3157.
- [40] Neto, C.C., Krueger, C.G., Lamoureaux, T.L., Kondo, M., Vaisberg, A.J., Hurta, R.A.R., Curtis, S., Matchett, M.D., Yeung, H., Sweeney, M.I., Reed, J.D., 2006. MALDI-TOF MS characterization of proanthocyanidins from cranberry fruit (*Vaccinium macrocarpon*) that inhibit tumor cell growth and matrix metalloproteinase expression *in vitro*. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 86:18-25.
- [41] Foo, L.Y., Lu, Y., Howell, A.B., Vorsa, N., 2000. A-type proanthocyanidin trimers from cranberry that inhibit adherence of uropathogenic *p*-fimbriated *Escherichia coli*. *Journal of Natural Products* 63: 1225-1228.
- [42] Foo, L.Y., Lu, Y., Howell, A.B., Vorsa, N., 2000. The structure of cranberry proanthocyanidins which inhibit adherence of uropathogenic *p*-fimbriated *Escherichia coli* *in vitro*. *Phytochemistry* 54: 173-181.
- [43] Mueller-Harvey, I., 2001. Analysis of hydrolysable tannins. *Animal Feed Science and Technology* 91: 3-20.
- [44] Niemetz, R., Gross, G.G., 2005. Enzymology of gallotannin and ellagitannin biosynthesis. *Phytochemistry* 66 (17): 2001-2011.

- [45] Clifford, M.N., Scalbert, A., 2000. Ellagitannins-nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 80: 1118-1125.
- [46] Maas, J.L., Wang, S.Y., Galletta, G.J., 1991. Evaluation of strawberry cultivars for ellagic acid content. *HortScience* 26: 66-68.
- [47] Viriot, C., Sclabert, A., Lapiere, C., Moutounet, M., 1993. Ellagitannins and lignins in aging of spirits in oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41: 1872-1879.
- [48] Rommel, A., Wrolstad, R.E., 1993. Ellagic acid content of red raspberry juice as influenced by cultivar, processing and environmental factors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 41: 1951-1960.
- [49] Amakura, Y., Okada, M., Tsuji, S., Yasuhide, T., 2000. High-performance liquid chromatographic determination with photodiode array detection of ellagic acid in fresh and processed fruits. *Journal of Chromatography A* 896: 87-93.
- [50] De Ancos, B., González, E.M., Cano, M.P., 2000. Ellagic acid, vitamin C and total phenolic contents and radical scavenging capacity affected by freezing and frozen storage in raspberry fruit. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 4565-4570.
- [51] Anttonen, M.J., Karjalainen, R.O., 2005. Environmental and genetic variation of phenolic compounds in red raspberry. *Journal of Food Composition and Analysis* 18: 759-769.
- [52] Häkkinen, S.H., Kärenlampi, S.O., Mykkänen, H.M., Heinonen, I.M., Törrönen, A.R., 2000. Ellagic acid content in berries: influence of domestic processing and storage. *European Food Research and Technology* 212: 75-80.
- [53] Zafrilla, P., Ferreres, F., Barberán-Tomás, F.A., 2001. Effect of processing and storage on the antioxidant ellagic acid derivatives and flavonoids of red raspberry (*Rubus idaeus*) jams. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 3651-3655.
- [54] Helm, R.F., Rnatinga, T.D., Chandra, M., 1997. Lignin hydrozable tannin interaction in wood. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 45: 3100-3106.
- [55] Mullen, W., McGinn, J., Lean, M.E.J., MacLean, M.R., Gardner, P., Duthie, G.G., Yokota, T., Crozier, A., 2002. Ellagitannins, flavonoids and other phenolics in red raspberries and their contribution to antioxidant capacity and vasorelaxation properties. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 50: 5191-5196.
- [56] Mullen, W., Yokota, T., Lean, M.J.E., Crozier, A., 2003. Analysis of ellagitannins and conjugates of ellagic acid and quercetin in raspberry fruits by LC-MSⁿ. *Phytochemistry* 64: 617-624.
- [57] Lei, Z., 2002. Monomeric Ellagitannins in Oaks and Sweetgum. Doctoral Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, VA.
- [58] Matta-Riihinen, K.R., Kamal-Eldin, A., Torronen, A.R., 2004. Identification and quantification of phenolic compounds in berries of *Fragaria* and *Rubus* species (Family Rosaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 6178-6187.
- [59] Seram, N.P., Lee, R., Hardy, M., Heber, D., 2005. Rapid large scale purification of ellagitannins from pomegranate husk, a by-product of the commercial juice industry. *Separation and Purification Technology* 41: 49-55.
- [60] Gil, M.I., Tomás-Barberán, F.A., Hess-Pierce, B., Holcroft, D.M., Kader, A.A., 2000. Antioxidant activity of pomegranate juice and its relationship with phenolic composition and processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 48: 4581-4589.
- [61] Reed, J.D., Krueger, C.G., Vestling, M.M., 2005. MALDI-TOF mass spectrometry of oligomeric food polyphenols. *Phytochemistry* 66: 2248-2263.
- [62] Fukuda, T., Ito, H., Yoshida, T. 2003. Antioxidative polyphenols from walnuts (*Juglans regia* L.). *Phytochemistry* 63: 795-801.
- [63] Fukuda, T., Ito, H., Yoshida, T., 2004. Effect of the walnut polyphenol fraction on oxidative stress in type 2 diabetes mice. *BioFactors* 21: 251-253.
- [64] Sze-Tao, K.W.C., Schrimpf, J.E., Teuber, S.S., Roux, K.H., Sahte, S.K., 2001. Effects of processing and storage on walnut (*Juglans regia* L) tannins. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 81: 1215-1222.
- [65] Scalbert, A., Monties, B., Favre, J.M., 1988. Polyphenols *Quercus robur* adult tree and in vitro grown calli and shoots. *Phytochemistry* 27: 3483-3488.
- [66] Scalbert, A., Monties, B., Janin, G., 1989. Tannins in wood: comparison of different estimation methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 37: 1324-1329.
- [67] Soong, Y.Y., Barlow, P.J., 2005. Isolation and structure elucidation of phenolic compounds from longan (*Dimocarpus longan* Lour.) seed by high-performance liquid chromatography- Electro spray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1085: 270-277.
- [68] Juang, L.J., Sheu, S.J., Lin, T.A., 2004. Determination of hydrolyzable tannins in the fruit of *Terminalia chebula* Retz by high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. *Journal of Separation Science* 27: 718-724.
- [69] Nonaka, G.I., Sakai, R., Nishioka, I., 1984. Hydrolysable tannins and proanthocyanidins from green tea. *Phytochemistry* 23 (8): 1753-1755.
- [70] Nonaka, G.I., Harada, M., Nishioka, I., 1980. Eugeniin, a new ellagitannin from cloves. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 28: 685-687.
- [71] Häkkinen, S., Heinonen, M., Kärenlampi, S., Mykkänen, H., Ruuskanen, J., Törrönen, R., 1999. Screening of selected flavanoids and phenolic acids in 19 berries. *Food Research International* 32: 345-353.
- [72] Daniel, E.M., Krupnick, A.S., Heur, Y.H., Blinzler, J.A., Nims, R.W., Stoner, G.D., 1989. Extraction, stability and quantitation of ellagic acid in various fruits and nuts. *Journal of Food Composition and Analysis* 2: 338-349.
- [73] Lee, J.H., Johnson, J.V., Talcott, S.T., 2005. Identification of ellagic acid conjugates and other polyphenolics in muscadine grapes by HPLC-ESI-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 6003-6010.

- [74] Lee, J.H., Talcott, S.T., 2004. Fruit maturity and juice extraction influences ellagic acid derivatives and other antioxidant polyphenolics in muscadine grapes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 361-366.
- [75] Williner, M.R., Pirovani, M.E., Guemes, D.R., 2003. Ellagic acid content in strawberries of different cultivars and ripening stages. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 83: 842-845.
- [76] Siriwoharn, T., Wrolstad, E.R., 2004. Polyphenolic composition of marion and evergreen blackberries. *Journal of Food Science* 69: 233-240.
- [77] Nishimura, H., Nonaka, G., Hishioka, I., 1986. Tannins and related compounds. XLVI. Isolation and structures of stenophynins A and B, novel tannins from *Quercus stenophylls* Makino. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 34: 3223-3227.
- [78] Nonaka, G.I., 1989. Isolation and structure elucidation of tannins. *Pure and Applied Chemistry* 61(3): 357-360.
- [79] Khennouf, S., Benabdallah, H., Gharzouli, K., Amira, S., Ito, H., Kim, T.H., Yoshida, T., Gharzouli, A., 2003. Effect of tannins from *Quercus suber* and *Quercus coccifera* leaves on ethanol-induced gastric lesions in mice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51 (5): 1469-1473.
- [80] König, M., Scholz, E., Hartmann, R., Lehmann, W., Rimpler, H., 1994. Ellagitannins and complex tannins from *Quercus petraea* bark. *Journal of Natural Products* 57 (10): 1411-1415.
- [81] Takashi, T., Shinji, K., Gen-Ichiro, N., Itsuo, N., 1993. Tannins and related compounds. CXXIV. Five new ellagitannins, platycaryanins A, B, C, and D, and platycariin, and a new complex tannin, strobilanin, from the fruits and bark of *Platycarya strobilacea* SIEB et ZUCC., and biomimetic synthesis of C-glycosidic ellagitannins from glucopyranose-based ellagitannins. *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 41(10): 1708-1716.
- [82] Okuda, T., Yoshida, T., Hatano, T., 1992. Pharmacologically active tannins isolated from medicinal plants. *Basic Life Sciences* 59: 539-569.
- [83] Saucier, C., Jourdes, M., Glories, Y., Quideau, S., 2006. Extraction, detection, and quantification of flavano-ellagitannins and ethylvescalagin in a Bordeaux red wine aged in oak barrels. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 54 (19): 7349-7354.
- [84] Jourdes, M., Michel, J., Saucier, C., Quideau, S., Teissedre, P.L., 2011. Identification amounts and kinetics of extraction of *c*-glucosidic ellagitannins during wine aging in oak barrels or in stainless steel tanks with oak chips. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401 (5): 1535-1543.
- [85] Siriwardhana, N., Lee, K.W., Jeon, Y.J., 2005. Radical scavenging potential of hydrophilic phlorotannins of *Hizikia fusiformis*. *Algae* 20 (1): 69-75.
- [86] Samee, H., Li, Z.X., Lin, H., Halid, J., Guo, Y.C., 2009. Anti-Allergic effects of ethanol extracts from brown seaweeds. *Journal of Zhejiang University Science B* 10 (2): 147-153.
- [87] Yilmaz, Y., Toledo, R.T., 2004. Major flavonoids in grape seeds and skins: antioxidant capacity of catechin, epicatechin, and gallic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52: 255-260.
- [88] Colaric, M., Veberic, R., Solar, A., Hudina, M., Stampar, F., 2005. Phenolic acids, syringaldehyde, and juglone in fruits of different cultivars of *Juglans regia* L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53: 6390-6396.
- [89] Perez-Vicente, A., Serrano, P., Abellán, P., Garcia-Viguera, C., 2004. Influence of packaging material on pomegranate juice colour and bioactive compounds, during storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 84: 639-644.
- [90] Lei, Z., Jervis, J., Helm, R.F., 2001. Use of methanolysis for the determination of total ellagic and gallic acid contents of wood and food products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 49: 1165-1168.
-
-