

# PROVİTAMİN A AKTİVİTELİ KAROTENOİDLER

Doç. Dr. Ünal YURDAGEL

E.Ü. Ziraat Fakültesi Gıda ve Fermentasyon Teknolojisi  
Kürsüsü — BORNOVA

Karotenoidler açık sarıdan erguvanî kırmızıya kadar renkli, birçok bitki ve hayvanlarda bulunan, azot içermeyen lipidlerdir. Doğadaki çiçek, meyve, yaprak renkleri ve kuşların renkli tüyleri bunlardan ileri gelir. Ayrıca doğadaki bu kadar geniş ve ayrıntılı yayılmış olan karotenoidler güzel sanatlarla uğraşanlara esin kaynağı olmuştur.

Doğada bulunan provitamin A aktiviteli karotenoidlerin yapay olarak üretimi ile çukolata, kurutulmuş yumurta, dondurma, kek, karbondioksitli içeceklerde üretim alanında gerek renk ve gerekse beslenme değerini yükseltmesi bakımından gıda sanayinde geniş ölçüde kullanılmaya başlanılmıştır.

İnsan beslenmesi bakımından karotenler önemli bir yer tutarlar. İnsan vücudu vitamin A yapabilmesi ancak provitamin A aktiviteli karotenlerin bitkilerden alınarak karaciğerde karotinaz enzimin etkisi ile oluşabilir. Hayvansal âlemde vitamin A'nın noksanlığı ile ortaya çıkan arazlar provitamin A alınması ile giderilebilir.

Karotenoidler ilk defa 1820 yılında WACHENRODER tarafından havuçtan izole edilmiştir. 1837'de BERZEILUS Xanthophyll'i tesbit etmiştir. 1906 yılında ise WILLSTAETLER beta karotenin formülünü saptamıştır. 1919 yılında STEENBACK ve 1928 yılında EULER vitamin A ile sarı bitki pigmentleri arasında ilişki olduğunu göstermişlerdir. 1929 yılında MOORE yaptığı araştırmalarıyla karotenin A vitaminini provitamin olduğunu saptamıştır. Çizelge 1'de sarı ve kırmızı karotenlerin tarihçeleri topluca verilmiştir.

Tabiatta renk maddeleri karotenoidler ve flavonoidler olarak belirlenmiştir ve flavonoidlerden antosiyaninler suda erirler ve kimyası bakımından ayırırlar.

Karotenoidler suda çözünmezler. Lipid türevlerinin beta ionon halkası ihtiva eden hidrokarbonlardır. Karotenoidler bir çok araştırmacı tarafından farklı şekillerde sınıflandırılmışlardır.

GOODWIN, T.W. (1961) Karotenoidleri

- Caroten
- Xanthophyll olarak ayırmıştır.

Başka bir sınıflandırmada ise

- acyclic (Lycopene)
- monocyclic (alfakaroten)
- bicyclic (betakaroten)

BAYER ve VOELTER karotenleri şu şekilde sınıflandırmıştır.

— POLYEN HYDROCARBON : alfa, beta, gama, karoten, Lycopene

— POLYEN ALCOHOL : Alkol grubu, içerdiklerinden esterleşebilirler. beta citaurin, Lycophyll, Lycoxanthin, Krytoxanthin, Rubixanthin, Xanthophyll, Zeaxanthin.

— POLYEN KETON : Keto grubu içerirler. Astaxanthin, Copsomthin, Copsorubin, Fucoxanthin

— POLYEN EPOXİDE : Zeaxanthin monooxide, beta karoten 5,6. epoxid, Flavoxanthin, Vidaxanthin, Elaxanthin

— POLYEN KARBON ASİDLERİ : Bixin, Craetin, Crocin, Torularhodin.

Diğer bir sınıflandırmada % 95 metil alkol ve hexanda eriyenler olarak ayrılır.

ÇİZELGE I. Sarı ve Kırmızı Karotenoidlerin Tarihsel Sıralaması

Yıllar	SARI KAROTENOİDLER						
	Beta Karoten	Dihydro Beta karoten	Xanthophyll	Zeaxanthin	Cryptoxanthin	Physalien	Bixin
1830	Wachenroder (1) 1831		Berzelius (1) 1837				Boussingault (1) 1825
1850				Thudichum (1) 1869			
1870							
1890	Willstuetler (2) 1906						
1910		Wuest (1) 1918	Willstaetter (2) 1907				Heiduschkal (2) 1917
1930	Karrer (3) 1929 - 31	Karrer (3) 1931 - 41	Karrer (3) 1930 - 33	Karrer (3) 1929 - 33	Yamamoto (1) 1932	Kuhn (1) 1929	Kuhn (3) 1928 - 31
1950	Karrer-Inhoffen (4) 1950				Kuhn (3) 1933	Kuhn (3) 1929 - 33	
	Isler (5) 1953	Inhoffen (4) 1950	Isler (4) 1955	Isler (4) 1956	Isler (4) 1955	Isler (4) 1955	Weedon (4) 1951

## KIRMIZI KAROTENOİDLER

Yıllar	KIRMIZI KAROTENOİDLER					
	Lycopene	Canthexanthin	Astoxanthin	Capsorubin	Torularhodin	Copsanthin
1830						
1850						
1870	Harsten (1) 1873		Pouchet (1) 1876			
1890						
1910	Willstaetter (2) 1910					
1930	Karrer (3) 1929 - 31		Kunh otel (4,2,3) 1933 - 38	Zechmeister otel (4,2,3) 1934 - 35	Lederer (1) 1933	Zechmeister etal (4,3) 1927 - 33
1950	Karrer (5) 1950	Haxo (4) 1950			Karrer et al (4) (3) 1943 - 46	Karrer et al (3) 1927 - 35
	Isler et al (6) 1956	Zechmeister (2) (5) 1956 -			Karrer et al (3) 1956	

1 = ilk bulan, 2 = molekül formülünü çözen, 3 = yapısını çözen, 4 = sentezini yapan,  
6 = sentetik yapımı, 6 = açık yapıyı çözen, KAYNAK : Isler, O; Ofner, A. (7)

Doğadaki karotenoidlerin A vitamininin provitaminini olduğunu saptanması 1929-33 yılları arasında rastlamamasına karşın yapay üretim 1950'lerden sonra başlamıştır (Bak çizelge 1).

Doğadaki 100'ü aşkın karotenoidler içinde provitamin A aktiviteli olarak bilinenler 11 adet olup bunların aktiviteleri topluca çizelge 2'de verilmiştir.

liği hızla artar. Kırmızı biber ve domatesin' olgunluğu ile bu karoten niceliği yükselirken, taze fasulye, bezelye ve ıspanak gibi yeşil sebzelerin rengi sararıırken nicelik azalma gösterir.

Gıda teknolojisinde doğal karotenlerin bozulmadan muhafazası üzerindeki araştırmalar 1950 yılına kadar güncelliğini korurken bu tarihten sonra yapay provitamin A aktiviteli beta

ÇİZELGE 2. Doğadaki tabii provitamin A aktiviteli karotenoidler.

A d ı	Kapalı formül	Beta ionon halkası	Vitamin A aktivitesi	Çift bağ sayısı	Erime noktası (°C)
Alfa karoten	$C_{40}H_{56}$	1	++	11	174-175
Beta karoten	$C_{40}H_{56}$	2	+++	11	182-183
Beta oxide karoten	$C_{40}H_{56}O$	1	++	10	160-161
Beta oxy karoten	$C_{40}H_{58}O_2$	1	++	10	184
Semi beta karoten	$C_{40}H_{56}O_2$	1	++	10	118-119
Gama karoten	$C_{40}H_{56}$	1	+	12	178
Aphanocene	$C_{80}H_{106}O_3$	1	+	12	190-195
Aphanin	$C_{40}H_{54}O$	1	++	11	176-180
Cryptoxanthin	$C_{40}H_{56}O$	1	+++	11	169
Echinenone	$C_{40}H_{58}O$	1	++	?	178-179
Torularhodin	$C_{37}H_{48}O$	1	++	12	—

+ = % 25 Aktivite Kaynak : Veren, S. ve Jensen. A (8)

Bir karotenin provitamin özelliği kazanabilmesi için alifatik zincir üzerinde 4 CH<sub>3</sub> (metil grubun) 1-5 veya 1-6 şeklinde yer alması ve en az 9 çift bağ bulunması terminal asitlik grubunda ise beta ionon halkası bulunması gereklidir.

Meyve ve sebzelerden hayvansal organizmaya alınan karotenin absorpsiyonu üzerinde araştırmalar yapılmıştır. Beta karotenin % 100' lük provitamin A aktivitesine karşılık bitkisel kaynaklı bu karotenlerin % 8-30'u absorblanabilmektedir. Yapılan araştırmalar % 30'dan fazla ilâve edilen bitkisel yağın absorpsiyonu artırmada bir tesiri olmadığı saptanmıştır. Şayet karoten yağsız bir diyetle glikoz çözeltisinde süspansiyon halinde alınır absorpsiyon oranı en fazla olduğu ifade edilmiştir (6).

Mevsümlere göre bitkilerdeki bu A aktiviteli karotenlerin niceliği değişiklikler gösterebilir. Bitkilerin genellikle klorofilli kısımlarında fazlaca bulunur. Sonbaharda sararmış bitkilerde 20 kısımdan 1 kısma iner.

Ancak rengi yeşilden kırmızıya dönerek olgunlaşan sebze ve meyvelerde karoten nice-

karotenin üretilmesi ile gıdaların aktivitelerinin zenginleştirilmesi olanaklaşmıştır. Ancak provitamin A aktiviteli yapay karotenlerin doymamış bağ sistemi ile bunlarında doğalleri gibi labil olduklarından yüksek ısı ışık ile oksijen ve asitlerin tesiri ile parçalandıkları saptanmıştır.

Gıdalara ilâve edilen karotenoidlerin renkleri bağ sistemleri ile ilgilidir. Çift bağ sayısı arttıkça renkte açık sarıdan, bakır kızılına kadar değişir. Alifatik zincirin uzaydaki görünüşü düz trans veya kıvrık (cis) olabilir. Doğada trans şekli yaygındır ve değişmelere karşı daha dayanıklıdır. Ancak trans izomerler ısı ve ışık etkisi ile cis izomerlerine dönüşebilir. Bu nedenledirki trans izomerlerinin cis izomerlerine nazaran provitamin A aktivitesi daha kuvvetlidir.

Karotenoidlerin bilinen bir özelliğide alifatik zincirdeki çift bağ sayısı arttıkça absorblanan bir madde tarafından daha kuvvetli tutulmalıdır. Bu özellikleri ile kromatografi yöntemleri ile çeşitli karotenlerin birbirinden ayrılmasından yararlanır. İ.T.K. (İnce tabaka kroma-

tografisi) yöntemi ile karotenoidlerin  $R_f$  değerleri çizelge 3'de verilmiştir.

çözünür. Genellikle alfa-beta-gama karoten Epifaz iken Cryptoxanthin hem epi hemde hypo

ÇİZELGE 3. Çeşitli Karotenoidlerin  $R_f$  değerleri

Karotenler	1	2	3	4	5	6	7
Alfa karoten	—	88	—	—	—	84	75
Beta karoten	96	84	—	—	82	69	75
Gama karoten	—	40-50	—	—	—	—	65
Cryptoxanthin	—	—	34	74	—	—	—
Echinenone	—	—	82	—	10	—	—
Torularhodin	—	—	—	—	—	—	—

Tabaka = 0.25 mm

Mobil faz

- 1 — Silica gel - pirinç nişastası
- 2 — Calciumhydroxide + silicagel G (6 + 1)
- 3 — » »
- 4 — » »
- 5 — Silica Gel G
- 6 — Calcium hydroxide
- 7 — Silica Gel G

Kaynak : Stahl, E. (12)

- Hexan + Eter (30 + 70)  
 Petrol eter + Benzinol (98 + 2)  
 Benzene  
 Benzene + Methanol (98 - 2)  
 Petrol eter + Benzen (50 + 50)  
 Hidrokarbon karışımı + metilendiklor (95 + 5)  
 Undecane - Metilen klorid (80 + 20)

Provitamin A aktiviteli karotenlerde oksitlenme ilk önce beta iyon halkasındaki çift bağlarda başlar. Böylece bağlar oksitlenerek açılır ve karoten aktivitesini yitirir. Oksijensiz ortamda ısıya yüksek bir direnç gösterir.

Karotenlerin değişik çözümlerdeki en yüksek soğurma değeri farklıdır. Bu farklılık karotenoidlerdeki çift bağ sayısı ve bu bağ etrafındaki cis trans izomerlerine bağlıdır. Bu özellikleri nedeni ile karotenoidlerin tanımlanmaları yapılabilir. Polyenhidrokarbon karotenoidlerinin soğurma değerleri çizelge 4'de verilmiştir.

fazdır. Ancak Astocin, Bixin, Capsanthin, Torularhodin hypotazdır. Erime noktaları 150-200°C arasında değişir. Bununla beraber 80-300°C arasında eriyenlerde vardır. Kristal yapıları okside olabilir. Bunun için düşük ısıda ve azot gazı altında depolanmalıdır. Işık, ısının olduğu ortamda katalizör vazifesi görür. Oksijensiz ortamda sıcaklığın etkisi yoktur.

Vitamin A her yaşta yaşayan hayvansal canlı için mutlak gereklidir. Gelişmeye etkilidir. Hücrelerin solumuna etki eder. Enfeksiyonlara karşı vücudu korur. Gözle sıkı bir ilgisi

ÇİZELGE 4. Polyenhidrokarbon karotenoidlerin soğurma değerleri (nm)

Karotenoid	CS <sub>2</sub>	Petroleter	Kloroform	Hexan	Benzen
Aphanacene	533,494	494,462	504,474	—	505,474
Aphanin	533,494	494,460	504,474	—	505,472
Alfakaroten	509,477	478,447	485,454	—	—
Beta karoten	520,405	483,452	497,466	482,451	—
Gama karoten	533,496,463	495,462,431	508,475	494,462	510,477
Cryptoxanthin	483,452	424,452,485	497	484,451	—
Echinenone	520,483,450	—	—	—	—

Kaynak : Deuel, H. J. (1951) (5).

Karotenler yağ solventlerinde ve lipohidlerde erirler. Bitki bünyesinde karotenlerin hidrokarbonları ve alkolleri beraberce bulunurlar Alkol içeren karotenler kolayca sabunlaşırlar. Bunlar potasyum hidroksit içeren metanol fazına alınabilirler (Hypotaz). Bu fazda ayrıca polyenhydroxyketon ve Polyenkarbon asidleride

vardır. Hayvanların süt verimini etkiler. Ancak vücutta direkt A vitamini sentezlenemediği için ya A vitamini olarak ya da provitaminlerinin alınması gerekir. Doğa insanların beslenmesi için gerekli meyve ve sebzelerde provitamine çok zengindir. Çeşitli gıdalardaki mik-

rogram provitamince A niceliği çizelge 5'de verilmiştir.

ile salçalarında karoten artışı oldukça yüksek bulunmuştur. Ambarlama sırasında karoten ni-

ÇİZELGE 5. Gıdalardaki Karoten niceliği (mcg/100 g)

Gıdalar	Karoten	Gıdalar	Karoten
Tereyağ	164-419	Kayısı (taze)	1800-2300
Tavuk yumurtası	600	Havuç	2000-9600
Süt (yazın)	550	Manil	1500-2400
Süt (kışın)	430	Ispanak	2630-6500
Mısır	10-900	Domates (pulp)	14160-75640
Buğday (Tane)	102-456	Kırmızı biber	3390-37700
Un, % 85	50-300	Taze fasulye	220-400
Makarna	52	Soya fasulyesi	450-970
Kuru kayısı	10		

1 E, B (1.B) = 0.34 gama A vitamini veya 0.6 gama karotendir.

Günlük A vitamini ihtiyacımızı karşılayacak provitamin A niceliği hesaplanabilirse bireyin cinsiyeti yaş ve iş durumuna göre değişir. A.B.D. koşullarına göre ergin bir erkeğin (70 kg) günlük ihtiyacı 5000 EB iken bu değer 1-20 yaş arası yetişenlerde 2000-5000 EB arasında değişiklik gösterebilir.

Provitamin A suda erimediği ve ısıya dayanıklı olduğu için meyve sebzelerin pişirilmesinde ve konserve edilmelerinde fazlaca bir değişmeye uğramazlar. Havuç, bezelye, taze fasulyenin konservelerinde tazeye nazaran relatif bir karoten artışı yapılan araştırmalarla saptanmıştır. Ayrıca domates ve biber konservesi

celiğinde bir azalma olmadığı yapılan araştırmalarla saptanmıştır. Soğukta saklanan sebzelerde de karoten kaybı azdır. Ancak güneşte açık havada kurutulmuş sebze ve meyvelerde karoten kaybı % 70-100'ü bulmaktadır. Gıdaların hazırlanmasında ve ambarlanmasında provitamin A aktiviteli karotenlerin oksitlenmesine önleyici tedbirler alınması hallerinde karoten niceliğinde önemli bir azalma almamaktadır.

Son yıllarda yapay karotenlerin gıdalarda kullanımı insan sağlığına kötü bir etkisi olmadığı saptanmış ve kullanımı hızla artış göstermeye başlamıştır.

#### KAYNAKLAR

- 1 — Adam, R.C. (1960), Vitaminler ve Antivitaminler. E.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları 33. Bornova.
- 2 — Bayer, E und Volter, W. (1965), Handbuch der Lebensmittel Chemie Springer - Verlag, Berlin.
- 3 — Bunnell, R.H. and Bauernfield, J.C. (1962), Chemistry Uses, and Properties of Carotenoids in Foods. Food Technology Vol. XVI 7.
- 4 — Bunnell, R.H., Briscoll, W. and Bauernfield, J.C. (1958), Coloring Water. Base Foods with Beta Carotene. Food Tech. Vol. XII.
- 5 — Deuel, H.J. (1951), The Lipids Their Chemistry and Biochemistry. Interscience Publishers, Inc. New York.
- 6 — Ekin, I. (1955), Klinik Vitaminoloji. Karınca Matbaası, Ankara.
- 7 — Isler, O., Ofner, A. and Siemens, G.F. (1958), Industrial Syntheses of Carotenoids as Useful Foods Colors. Food Tech. XII, 1-9.
- 8 — Jeosen, A.; Verven, S. (1965), Progress in the Chemistry of fats and other Lipids Vol. VII. Pergamon press.
- 9 — Keskin, H. (1959), Gıda Kimyası. Şirketi Musettibiye Matbaası, İstanbul.
- 10 — Köşker, Ö. (1964), Genel Konserve Teknolojisi. A.Ü. Ziraat Fakültesi Yayınları 230. Ankara.
- 11 — Long, K. (1963), Carotin und Carotinoide. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag Darmstadt.
- 12 — Stahl, E. (1965), Thin Layer Chromatography, Springer Verlag - Berlin.
- 13 — ..... (1968). Ency. of Science and Tech. Vol. 2, 59.