

GIDALARDAKİ DOĞAL ANTIOKSİDAN BİLEŞİKLER

NATURAL ANTIOXIDANT COMPOUNDS IN FOODS

Nuray KOCA, Feryal KARADENİZ*

Ankara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Ankara

ÖZET: Vücut hücrelerinde reaktif oksijen türlerinin (ROS) oluşması veya artması çeşitli kanser türleri, kalp-damar hastalıkları, sinirsel hastalıklar (Alzheimer, Parkinson, Multiple sclerosis, Down sendromu vb.) katarakt ve tümör oluşumu gibi dejeneratif rahatsızlıklara direkt ya da indirekt olarak neden olabilmektedir. Doğal antioksidanlar, hücreleri ROS veya serbest radikallerin potansiyel zararlı etkilerinden koruyucu bir role sahiptir. Antioksidan olarak bilinen diyet bileşenlerinin başlıca örnekleri karotenoidler, fenolik bileşikler, C vitamini ve E vitamini içermektedir. Bu makalede, doğal antioksidan bileşikler ve etki mekanizmaları incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Doğal antioksidanlar, karotenoidler, fenolikler, C vitamini, E vitamini

ABSTRACT: The liberation or generation of reactive oxygen species (ROS) within the body cells may directly or indirectly contribute to degenerative illnesses, such as the different types of cancer, cardiovascular and neurological diseases (e.g. Alzheimer, Parkinson, Multiple sclerosis, Down syndrome), cataracts and tumor formation. Natural antioxidants may have a role in protecting cells from the potentially deleterious effects of ROS or free radicals. Notable examples of dietary compounds referred to as antioxidants include carotenoids, phenolics, vitamin C and vitamin E. In this article, natural antioxidant compounds and the mechanisms of their action are reviewed.

Keywords: Natural antioxidants, carotenoids, phenolics, vitamin C, vitamin E

GİRİŞ

Vücudun antioksidan savunma sistemi farklı antioksidan bileşiklerden oluşmakta ve bu bileşiklerin antioksidan kapasiteleri vücutta üretilen serbest radikaller ve gıdalarla alınan antioksidanlar arasındaki dengeye göre değişmektedir. Özellikle meyve ve sebzeler, hem yüksek antioksidan aktiviteye sahip olmaları hem de iyi bir antioksidan karışımı ve kombinasyonunu temsil etmeleri açısından çok önemli doğal antioksidan kaynakları arasında sayılmaktadır. Meyve ve sebzeler E vitamini, C vitamini ve karotenoid bileşiklere ilaveten güçlü antioksidan aktiviteye sahip flavon, izoflavon, antosiyanin, kateşin ve izokateşinler gibi fenolik bileşikler de içermektedir. Gıdalarda bulunan başlıca doğal oksidasyon inhibitörleri ve kaynakları Çizelge 1'de verilmiştir.

Dokularda patolojik koşullar altında veya normal metabolizma sırasında oluşan serbest radikallerin zararlı etkileri, yukarıda bahsedilen doğal gıda antioksidanları dışında vücuttaki farklı doğal savunma mekanizmaları tarafından da kontrol altında tutulmaktadır. Vücudun bu endojen savunma mekanizmalarının (süperoksit dismutaz (SOD), glutatyon peroksidaz (GSHPx), katalaz, peroksidaz vb.) diyetle alınacak antioksidan bileşikler ile desteklenmesi gerekmektedir (Koca ve Karadeniz 2003).

Çizelge 1. Başlıca doğal oksidasyon inhibitörleri ve bulunduğu gıdalar (Pokorny 1991)

Gıda	Oksidasyon inhibitörleri
Yağlar ve yağlı tohumlar	Tokoferoller ve tokotrienoller, sesamol, fosfolipidler
Meyve ve sebzeler	Askorbik asit, karotenoidler, hidroksikarboksilik asitler, flavonoidler
Yulaf ve pirinç kepeği	Lignin türevi bileşikler
Baharatlar ve şifalı otlar	Fenolik bileşikler
Proteinler ve protein hidrolizatları	Aminoasitler, dihidropiridinler, Maillard reaksiyon ürünleri

DOĞAL ANTIOKSIDAN BİLEŞİKLER

Karotenoidler

Karotenoidler, bitkiler tarafından oluşturulan 9 veya daha fazla konjuge çift bağ içeren 40 C atomlu pigmentlerdir (Tan 1988, Jayaprakasha, Singh ve Sakariah 2001). Karotenoidlerin çoklu doymamış yapıları bu pigmentlere kolay okside olabilen ve stabil olmayan bir yapı kazandırmaktadır (Dikshit, Udipi, Rao and Manohar 1988). Sarı, kırmızı ve turuncu bitki pigmentlerinin ana kaynağı olan karotenoidler; hidrokarbonlar ve ksantofiller olmak üzere 2 sınıfa ayrılmaktadır. Karbon ve hidrojen içeren hidrokarbonların başlıca örnekleri; α -, β -, γ -karoten ve likopendir. Yapısında metoksi, hidroksi, keto, karboksi ve epoksi formunda oksijen içeren ksantofillere örnek olarak ise lutein ve kapsantin verilebilir (Tan 1988, Basu, Del Vecchio, Flider ve Orthoefer 2001).

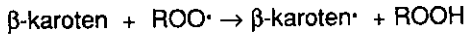
İnsan sağlığı için birçok açıdan önemli olan karotenoidlerin başlıca fonksiyonları A vitamininin ön maddesi olmasıdır. Buna ilaveten, epidemiyolojik çalışmalar karotenoidce zengin meyve ve sebzelerin fazlaca tüketilmesinin ve kandaki yüksek β -karoten düzeylerinin bazı kanser türlerinin, yaşa bağlı dejenerasyonların, katarakt ve kalp-damar hastalıklarının görülme sıklığını azalttığını bildirmektedir (Kalt, Forney, Martin ve Prior 1999, Dietmar ve Bamedi 2001, Sulaeman vd 2001). Antiülser özellikleri de ortaya konulan (Bureau ve Bushway 1986) karotenoidlerin ayrıca işiğe karşı koruma ve bağışıklık sistemini güçlendirme gibi potansiyel etkileri de bulunmaktadır (Kurilich vd 1999).

Biyolojik antioksidan olarak ise karotenoidler son zamanlarda birçok çalışmanın ilgi odağı olmuştur. Karotenoidlerdeki çift bağ sayısı arttıkça antioksidan aktivite de artmaktadır. Karotenoidler içerisinde en etkili antioksidanın likopen olduğu ve bunu sırasıyla β -kriptoksantin ve β -karotenin izlediği, ksantofillerin ise minimum aktiviteye sahip olduğu aktarılmaktadır (Bohm, Putpitasari-Nianaber, Ferruzzi ve Schwartz 2002). Likopenin, β -karotenin iki katı kadar bir radikal yokedici etkiye sahip olduğu, bunun da likopen zincirinin her iki ucunda bulunan açık β -iyonon halkalarından kaynaklandığı bildirilmektedir (Dimascio, Murphy ve Sies 1991).

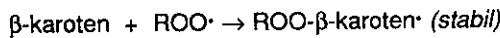
Karotenoidler antioksidan aktivitelerini serbest radikal reaksiyonlarına katılarak zararlı hidrojen peroksitlerin oluşum hızını azaltmak suretiyle göstermektedir. Karotenoidlerin bu antioksidan özellikleri kanserin önlenmesindeki muhtemel rollerini de açıklamaktadır. β -karoten alımı ile akciğer, mide, sindirim sistemi gibi bazı kanser tiplerinin görülme sıklığı arasında ters bir ilişki olduğu belirlenmiş ve hayvan denemelerinde karotenoidlerin antikarsinojenik özellikleri ortaya konmuştur (Di Mascio vd 1991).

Provitamin A olarak da bilinen β -karotenin in vitroda düşük miktarları metil lineolatın oksidasyonunu yavaşlatmaktadır. Özellikle düşük oksijen basınçlarında antioksidan kapasitesi E vitaminine göre daha fazladır. Ayrıca süper oksit anyonlarını yok etmekte ve plazmada düşük yoğunluklu lipoprotein (LDL) içinde taşındığı için potansiyel olarak LDL oksidasyonunu sınırlamakta ve korumaktadır. β -karoten iskemi rahatsızlığının önlenmesinde de rol oynamaktadır (Duthie, Wahle ve James 1989). Karotenoidlerin in vitroda antioksidan etkili olduğu, buna karşılık in vivo da antioksidan davranışının konsantrasyon, gerçek hedef hücre ve dokularda birikim, reaktif oksijen türlerinin yapısı gibi henüz tam açıklanamamış faktörlere bağlı olduğu bildirilmektedir (van Den Berg vd 2000).

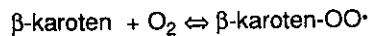
Karotenoidlerin, peroksi ($ROO\cdot$) radikali ile reaksiyona girerek antioksidan aktivite gösterdikleri bilinmektedir. Bu reaksiyon sonucunda β -karoten radikali oluşmaktadır.



Peroksi radikalleri, β -karotenin konjuge çift bağ sisteminde çiftlenmemiş elektronun bulunduğu C7 pozisyonuna saldırarak stabil bir radikal oluşturmaktadır.



Karotenoid radikalinin oksijenle birleşmesi sonucu, karotenoid-peroksi radikali meydana gelmektedir. Ancak, bu reaksiyon düşük oksijen basınçlarında gerçekleşmektedir.



β -karoten-peroksi kompleksi eğer bir diğer peroksi radikali ile reaksiyona girerse, bu reaksiyonun sonunda da aktif olmayan ürünler meydana gelmektedir (Palozza ve Krinsky 1992).



Kırmızı, sarı ve turuncu meyveler, kök bitkileri ve sebzeler karotenoidlerce zengindir. Havuç, kayısı ve kantalop kavununda α - ve β -karoten, domateste likopen, kırmızı biberde kapsantin, kabakta ve balkabağında β -karoten, turunçgil meyveleri ve mısırdaki lutein ve zeaksantin bulunmaktadır (von Elbe ve Schwartz 1996, Paiva ve Russell 1999). Biber ve havuç, yüksek karotenoid içerikleri nedeniyle diyetle iyi birer A vitamini ve antioksidan kaynağıdır (Guerra-Vargas, Jaramilla-Flores, Dorantes-Alvarez ve Hernandez-Sanchez 2001). Lifli yeşil sebzelerin tümü karotenoid içermekle birlikte, bunların renkleri klorofil tarafından maskelenmektedir. Örneğin, ıspanak ve lahana karotenoidlerce zengin olup bezelye, yeşil fasulye ve kuşkonmaz da önemli miktarlarda karotenoid içermektedir (von Elbe ve Schwartz 1996). Lahanagiller (*Cruciferous* sebzeler), α - ve β -karoten gibi A vitamini aktivitesi gösteren karotenoidlerce zengin olup, kanseri önleyici etkileri bulunmaktadır (Khachik vd 1992).

Bitkilerdeki karotenoid içeriğini birçok faktör etkilemektedir. Bazı meyvelerde olgunlaşma ile karotenoidlerde önemli değişiklikler olmaktadır. Örneğin; domateslerde karotenoid içeriği özellikle de likopen olgunlaşma sırasında önemli oranda artmaktadır. İklim, pestisitler, gübre, toprak tipi gibi diğer faktörler de karotenoid oluşumunu ve miktarını etkilemektedir (von Elbe ve Schwartz 1996). Karotenoidlerin biyolojik yararıyla ilgili olarak bulunduğu gıda ve diyetle ilgili diğer bileşenlerle etkileşim gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Küçük partikül boyutu (örneğin; püre haline getirmek), bitkide karotenoidin bulunduğu yer (kloroplast veya kromoplast) gibi faktörler karotenoid alımı ve absorpsiyonunu değiştirebilen bazı faktörler arasındadır. Örneğin; domates sosu tüketiminin yüksek serum kolesterol düzeyini sağlamak için taze domates veya domates suyuna göre daha güçlü bir etken olduğu aktarılmaktadır. Sebzeleri pişirmek, parçalamak ve püre yapmak partikül boyutlarının küçülmesine ve bitki hücre duvarının parçalanmasına neden olarak midede absorpsiyonu sırasında karotenoidleri daha yararlanılabilir hale getirmektedir (Paiva ve Russell 1999).

Fenolik bileşikler

Fenolik bileşikler, "fenolik asitler" ve "flavonoidler" olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Fenolik asitler ise, "hidroksisünamik asitler" ve "hidroksibenzoik asitler" olmak üzere iki gruptan oluşmaktadır. Hidroksisünamik asitlerin başlıca örnekleri; kumarik, kafeik, ferulik ve sinapik asittir (Karadeniz ve Ekşi 2002). Kafeik asit esterleri (örneğin, klorojenik asit) doğal kaynaklarında bulunduğu düzeylerde yüksek antioksidan aktiviteye sahip olan en önemli bitki kaynaklı fenolik antioksidanlardır. Fındık ve yağlı tohumlarda bulunduğu gibi sebze ve mantarlarda da bulunmaktadır (Pokorny 1991). Hidroksibenzoik asitlerin başlıcaları ise; salisilik asit, p-hidroksibenzoik asit, protokateşik asit, gallik asit, vanillik asit ve sirinjik asittir. Bu asitler meyve ve sebzelerde genellikle serbest formda ve düşük miktarda bulunmaktadır (Karadeniz ve Ekşi 2002).

Flavonoidler ise önemli antioksidan aktiviteye ve metallere katılmaya sahip ikincil bitki fenolikleridir (Heim, Tagliaferro ve Bobilya 2002). Doğada 4000'den fazla flavonoid tanımlanmış olup halka yapılarına göre bunlar; flavonoller, flavonlar, flavanonlar, kateşinler, antosiyaninler ve izoflavonoidler gibi isimler almaktadırlar (Hollman, Hertog ve Katan 1996). Kuersetin ve kampferol flavonollerden, mirisetin, naringin ve naringenin ise flavanonlardandır. Flavon-3-oller grubundaki kateşin, (-) epikateşin, (-) epikateşin gallat, (-) epigallokateşin-3-gallat, gallokateşin üzüm proantosiyanidinlerinin başlıca yapı bileşenlerindedir. Kateşinler ve epimerleri, süperoksit anyon radikallerini direkt olarak elimine eden güçlü antioksidanlar olarak bilinmektedir (Kaur ve Kapoor 2002). Genistein ve daidzein, izoflavonlar veya fitoöstrojenlerin en yaygın olarak bilinenleridir. Genistein daha çok soya ve soya bazlı ürünlerde bulunmaktadır (Aruoma 2003). Flavonoidler, meyve ve sebzeler kadar tahıllarda da yaygın olarak bulunmaktadır. *Allium* sebzelerinin yüksek düzeyde flavonoid içerdiği bildirilmektedir. Antosiyaninler, flavanoller ve izoflavonlar hayvan ve hücre sistemlerinde antikarsinojenik aktiviteye sahiptir (Kaur ve Kapoor 2002). Gıdalarda bulunan flavonoidler Çizelge 2'de görülmektedir.

Bitkilerin yaprak, çiçek ve polenlerinde bulunan flavonoidler; serbest radikal yok edici, güçlü antioksidan ve iltihaplanmayı önleyici etkiye sahiptir. Ayrıca, tümör oluşumuyla yakından ilgili olan prostoglandin sentaz, lipoksigenaz ve siklooksigenaz enzimlerini de inhibe etmektedir. Flavonoidlerin lipid peroksidasyonu üzerindeki etkileri, peroksi radikalleriyle reaksiyona girmeleri sonucunda elektron transferi yoluyla hidroksil ve süperoksit radikallerini yakalamalarıyla ilişkilidir (Zhishen, Mengcheng ve Jianming 1999).

Flavonoidler, serbest radikallerin indüklediği kanser, kalp-damar hastalıkları (CVD), mide mukozası hasarları gibi hastalıkları önlemektedirler. LDL'nin oksidasyonu CVD'nin oluşmasında önemli bir risk taşıdığından

Çizelge 2. Gıdalarda bulunan flavonoidler (Hollman et al. 1996)

Flavonoidler	Gıda
Flavonlar	Maydanoz, kekik
Flavonoller	Soğan, brokoli, elma, kiraz, kıvırcık, üzümü meyveler, çay, kırmızı şarap
Flavanonlar	Turunçgiller
Kateşinler	Çay, elma
Antosiyanidinler	Kiraz, üzüm
İzoflavonlar	Soya fasulyesi, baklagiller

oksidasyondan korunması aterosklerozisin başlaması ve ilerlemesinde oldukça önemlidir. Kırmızı şarap ve kaka gibi diyet polifenolikleri LDL oksidasyonunu önlemektedir. Hidrojen verici bir serbest radikal yakalayıcısı olarak görev yapan flavonoidlerin bu fonksiyonları aşağıda verilen yapısal özelliklerine dayanmaktadır:

- B halkasındaki o-dihidroksil (kateşol) yapısı, radikal forma daha yüksek bir stabilite kazandırmaktadır.
- C halkasındaki 4-oxo formundaki çift bağlar elektronların yer değiştirmesinden sorumludur.
- 3' ve 5' hidroksil grupları ise radikal yakalama gücü en yüksek olan gruplardır (Hirano vd. 2001).

Antosiyanidinler, başlıca flavonoid gruplarından birisi olup bitkilerde genellikle glikozit formunda bulunurlar ve bu durumda "antosiyanin" adını alırlar (Karadeniz ve Ekşi 2002). Molekülde bulunan şeker, bulunuş sırasına göre genellikle glukoz, ramnoz, galaktoz ve arabinozdur (Wang, Cao ve Prior 1997). Glikolizasyon derecesinin bileşiğin antioksidan özelliğini önemli ölçüde etkilediği, örneğin kuersetin ve mirisetinin aglikonlarının glikozit formlarından daha aktif olduğu bilinmektedir (Hopia ve Heinonen 1999).

Üzümü meyvelerdeki başlıca flavonoidler; antosiyaninler, proantosiyaninler, flavonoller ve kateşinlerdir (Wang vd 1997). Çileğin, yapay bir peroksi radikal model sisteminde güçlü bir antioksidan olan troloksa kıyasla 15 kat daha fazla antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmektedir (Wang vd 1996). Üzümü meyvelerin tüketilmesi plazma antioksidan kapasitesine önemli ölçüde katkıda bulunmaktadır. Bu meyvelerin yüksek antioksidan kapasiteleri içerdikleri askorbik asitten daha çok fenolik bileşiklerden özellikle de antosiyaninlerden kaynaklanmaktadır (Wang vd 1997, Heinonen, Meyer ve Frankel 1998, Wang ve Stretch 2001). Ayrıca üzüm suyu ve kırmızı şaraptaki fenolik bileşikler de antioksidan özelliğe sahiptir (Abuja, Murkovic and Werner 1998). Üzüm ve şarap başta kafeik asitin tartarik asit esteri olan kaftarik asit, flavan-3-ol ve malvidin-3-glukozit olmak üzere birçok polifenol içermektedir (Macheix, Fleuriet ve Billot 1990, Karadeniz vd. 2000). Ticari meyve suları içerisinde üzüm suyu, en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olup bunu greyfurt, domates, portakal ve elma suyu izlemektedir (Wang vd 1996).

Çeşitli baharat ve şifalı otların da antioksidan etki gösterdiği bilinmektedir. Bunlardan üzerinde en fazla çalışılanları adaçayı ve biberiyedir. Bu bitkilerde etkili başlıca bileşikler; karnosik asit, karnasol, rosmarinik asit, rosmanol, epirosmanol ve izorosmanoldür (Bandoniense, Gruzdiene ve Venskutonis 2001, Dauksas, Venskutonis, Povilaityte ve Sivik 2001). Dünyada en fazla tüketilen içeceklerden olan çay, kuru ağırlıkta % 35'den fazla polifenol içermektedir. Fermente edilmemiş çay yaprakları önemli oranda flavanoller (çeşitli kateşin türevleri), flavandioller ve gallik asit veya kafeik asit gibi fenolik asitleri içerir (Liebert, Licht, Böhm ve Bitsch 1999). Çaydaki flavonoidlerin LDL'yi oksidatif zarardan koruduğu ve çay tüketiminin kalp-damar hastalıklarına karşı koruyucu etki gösterdiği bildirilmektedir (Langley-Evans 2001).

C Vitamini

C vitamini vücudun hücre dışı sıvılarında bulunan, suda çözünebilir çok önemli bir antioksidan olup insan vücudunda sentezlenemediğinden bu vitaminin besinlerle dışarıdan alınması gerekmektedir (Diplock 1998). C vitamini esansiyel bir besin ögesi olmasına ek olarak, indirgen ve antioksidatif özellikleri nedeniyle de önem taşımaktadır (Gregory 1996). Kollagen doku sentezinde, metal iyonları metabolizmasında, anti-histamin reaksiyonlarında ve bağışıklık sisteminin geliştirilmesinde gerekli bir vitamindir (Kurilich vd 1999). Ayrıca, kalp-damar hastalıkları, çeşitli kanserler ve sinirsel rahatsızlıklar gibi dejeneratif hastalıkların riskini azaltmada, serbest radikallerin indüklediği DNA hasarlarını önlemede ve katarakt gelişimine yol açan oksidanları yok et-

mede önemli role sahiptir (Kalt vd. 1999). Askorbik asidin midedeki N-nitroso bileşiklerin oluşumunu inhibe ederek kanseri önlediği ve bağışıklık sistemini uyardığı ileri sürülmektedir (Byers ve Perry 1992).

Askorbik asidin antioksidan olarak rolü çok yönlü olup, bu vitamin lipid oksidasyonunu farklı mekanizmalarla önlemektedir:

- Serbest radikal ve oksijen yokedici olarak indirgen etkileriyle bazı okside olabilir bileşikleri korumaktadır.
- Daha az reaktif olan semidehidroaskorbat ve dehidroaskorbik asit (DHAA) radikaline dönüşmek suretiyle oksijen ve karbon merkezli radikalleri indirgemektedir.
- Bazı antioksidanları rejenere etmektedir (Gregory 1996).

C vitamini gibi LDL'nin lipid ortamına giremeyen hidrofilik antioksidanlar, radikallere karşı daha az etkilidirler. Buna karşın, bu hidrofilik antioksidanlar lipofilik antioksidanları rejenere etmek suretiyle sinerjetik bir etki göstermektedir. C vitamini, plazmada hem β -karoten ve hem de E vitamini düzeyini artırmak suretiyle LDL'yi korumakta ve böylece dolaylı olarak antioksidan korumayı teşvik etmektedir. C vitamini, tokoferol radikalini (TocO[•]) antioksidan olarak fonksiyon gösterecek indirgen forma (TocOH) dönüştürmek suretiyle oksidatif stres süresince LDL- α -tokoferol düzeylerini korumaktadır (Jialal ve Grundy 1993, Reaven, Khouw, Beltz, Parthasarathy ve Witztum 1993).

Askorbik asit ve tokoferol kombinasyonu özellikle yağ bazlı sistemlerde etkili iken α -tokoferol ve lipofilik askorbil palmitat su içinde yağ emülsiyonlarında etkilidir. Benzer şekilde askorbil palmitat, α -tokoferol ve diğer fenolik antioksidanlarla sinerjetik etki göstermektedir (Gregory 1996). Yüksek dozlarda (500 mg) prooksidan aktivite gösterebilmesine karşılık, C vitamini antioksidan aktivitesi nedeniyle diyetle ilave edilerek sıklıkla kullanılmaktadır (Eberhart, Lee ve Liu 2000).

Turunçgil meyveleri, biber, kabak, çilek, lifli yeşil sebzeler ve lahanagiller en iyi askorbik asit kaynakları arasındadır (Rice-Evans ve Miller 1995). C vitaminince zengin bu meyve ve sebzelerin tüketiminin kalp krizi riskini azalttığı da bildirilmektedir (Feldman 2001). Yüksek düzeyde karotenoid, provitamin A karotenoidleri (β -karoten, α -karoten ve β -kriptoksantin) içerdiği gibi diğer antioksidan karotenoidleri de (zeaksantin ve lutein) içeren portakal suyu biyoaktif bileşiklerin önemli bir kaynağıdır. Nitekim, karotenoidlere ilaveten önemli miktarlarda C vitamini ve serbest radikal tutucu etkiye sahip flavonoid bileşikleri de içermektedir (Sanchez-Moreno, Plaza, Ancos ve Pilar Cano 2003).

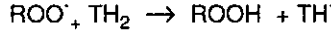
E vitamini

Yağda çözünebilir antioksidanların en yaygını olan E vitamini, başta hücre membranları olmak üzere hücrenin lipid kısımlarını korumaktadır. Tokoferoller ve tokotrienollerin bitkiler tarafından sentezlendiği bildirilmektedir (Kaur ve Kapoor 2001). Tokoller, bitkisel dokularda yaygın olarak bulunan monofenolik ve lipofilik bileşiklerdir. E vitamini aktivitesine sahip 8 farklı tokol bulunmaktadır ve farklı yenebilir yağlarda bu tokollerin tümü veya bazıları mevcuttur (Shahidi 2000). Yağlı tohumlarda ve yağlarda bulunan nontriakliserol bileşenleri; tokoferoller ve tokotrienoller grubuna dahildir. Gıdalarda E vitamini aktivitesine sahip tipik bileşikler olan tokoferoller, tokol bileşiklerinin ana türevleri olup 5, 7, veya 8. kroman halkalarında bir veya daha fazla metil grubuna sahiptirler (Gregory 1996). Bu metil gruplarının sayısı ve pozisyonuna bağlı olarak tokoferoller ve tokotrienoller çeşitli sınıflara ayrılmaktadır. α izomer, 5,7,8-trimetil; β , 5,8-dimetil; γ , 7,8-dimetil ve δ , 8-metil gruplarını içermektedir. Bu sınıfların E vitamini aktiviteleri de önemli ölçüde farklılıklar göstermektedir. Nitekim, α -tokoferol, diğer tokollere oranla daha fazla E vitamini aktivitesine sahiptir (Shahidi 2000).

Tokoferoller lipofilik antioksidan oldukları için LDL gibi plazma proteinlerinde birikme eğilimindedir. Bu grup antioksidanların bir radikal zincir reaksiyonu olan lipid peroksidasyonu sonucunda oluşan lipid peroksil radikallerini yakalamada çok etkili oldukları bildirilmektedir (Abuja vd 1998). Vücut membranlarında bulunan E vitamini içeriği; mikrozomal membranları, LDL'yi ve diğer organları hidroksi, peroksi, alkoksi radikalleri, tekli oksijen ve oksijen-metal kompleksleri gibi peroksidasyon bileşiklerine karşı koruyucu etki göstermektedir. Bu bileşikler sadece lipidlere zarar vermeye kalmayıp, aynı zamanda lipid hidroperoksitleri gibi alkoksi ve organik peroksi radikallerine parçalanabilen ve lipid peroksidasyonu zincir reaksiyonlarına neden olabilen ikincil ara ürünler üretmektedir. Tokoferoller bu radikalleri yakalayarak zincirin ilerleme basamağını durdurmaktadırlar (Di Mascio vd 1991).

Tüm tokoferoller ve tokotrienoller esterlenmemiş formda antioksidan özellik gösterirler ve fenolik hidrojen veya bir elektron vererek serbest radikalleri yakalarlar. Tokoferoller biyolojik membranların doğal bileşenleri olup antioksidan aktivitelerinden dolayı membran stabilitesine katkıda bulunurlar. Ayrıca çoklu doymamış sebze yağlarının stabilitealarının korunmasında, yapılarındaki antioksidan özelliğe sahip tokoferoller ve tokotrienoller etkilidir (Gregory 1996).

Tokoferoller hidroperoksil radikaline bir hidrojen atomu vererek serbest radikal zincir reaksiyonunu kırmakta ve lipid peroksidasyonunu önlemektedir. Oluşan tokoferol radikali (TH[•]) nispeten daha stabil olup zincir reaksiyonuna devam edememektedir. Tokoferoller (TH₂), peroksi radikalleri (ROO[•]) ile şu mekanizma ile reaksiyona girmektedir:



Tokoferoller antioksidan olarak maksimum etkinliklerini nispeten düşük düzeylerde, yaklaşık sebze yağlarındakine eşit konsantrasyonda kullanıldığında göstermektedir. Yüksek konsantrasyonlarda ise prooksidan etki göstermektedir (Nawar 1996).

E vitamininin yüksek dozlarda diyetle ilavesinin LDL oksidasyonunu engellediği ve oksidatif strese karşı koruyucu olduğu bildirilmektedir (Reaven vd 1993). Yapılan çalışmalarda, hafıza performansının zayıflaması ile düşük antioksidan düzeyleri arasında bir ilişki olduğu, özellikle E vitamini gibi zincir kırıcı antioksidanların hayvanlarda sinirsel hasarı azalttığı ve insanlarda da Alzheimer gibi nörodejeneratif hastalıkların gelişimini engellediği bildirilmektedir (Meydani 2001). E vitamini ve Selenyum (Se) takviyeli bir diyet, karaciğerdeki heme pigmentlerinin oksidasyonuna ve lipid peroksidasyonuna karşı önemli ölçüde koruyucu etki göstermektedir (Chen ve Tappel 1996). E vitamini; C vitamini ve koenzim Q₁₀ (Ubikinin) ile birlikte hücre membranlarının korunmasında çok önemli bir rol oynamaktadır (Kaur ve Kapoor 2001).

Tokoferoller hücre çoğalmasının ve tromboz denilen pıhtılaşmanın önlenmesi kadar bağışıklık sistemini koruyucu özelliğe de sahiptir (Kurilich 1999). Ayrıca E vitaminince zengin diyet katarakt ve kalp-damar hastalıkları riskini de azaltmaktadır.

E vitamininin kalp-damar hastalıklarını azaltma etkisi aşağıda verilen 3 yolla olmaktadır:

- E vitamini damar duvarlarında yağ plaklarının oluşum basamaklarından ilkinin bloke ederek LDL formunu serbest radikal zararlarına karşı korumaktadır.
- Damarlarda kanın akışını azaltan düz kas hücrelerinin artmasını önlemektedir.
- Kalp krizine neden olan kanın pıhtılaşma eğilimini azaltmaktadır (Anonymous 2001).

Tüm klorofil-a içeren dokular özellikle de kloroplastlar tokoferol içermektedir. Tokotrienoller lahanaya, brokoli, çeşitli tahıl taneleri ve fındık gibi birçok gıdada bulunmaktadır (Piironen, Price, Rhodes ve Williamsons 1999). E vitamininin en iyi kaynakları; bitkisel yağlar, sebzeler, et ve balıktır (Diplock 1998). α-tokoferol, daha çok hayvansal ürünlerde, diğer tokoferoller ve tokotrienoller ise bitkisel ürünlerde yaygın olarak bulunmaktadır (Gregory 1996).

SONUÇ

Diyette bulunan antioksidanlar; zihinsel performansı geliştirmekte, sinirsel dejeneratif rahatsızlıkların oluşumunu ve aynı zamanda kalp hastalığı, kanser gibi hastalıkları önlemektedir. Özellikle beyin, yüksek düzeyde oksijen kullanımı nedeniyle oksidatif strese karşı zayıf olup, meyve ve sebzelerce zengin bir diyet Parkinson ve Alzheimer gibi yaşa bağlı dejeneratif hastalıklardan korunmaya yardımcı olmaktadır. Antioksidanların sağlık üzerindeki rollerine olan ilgi, gerek yeni antioksidan kaynaklarının araştırılmasına yönelik çalışmalarını ve gerekse mevcut antioksidan kaynaklarının değerlendirilmesi ve bu antioksidanların içerik ve aktivitelerinin gıda işleme, çeşit geliştirme, hasat sonrası depolama gibi yollarla iyileştirilmesine ilişkin çalışmaları hızlandırmaktadır. Doğal antioksidanların yeterince meyve ve sebze içeren dengelenmiş bir diyet yoluyla alınmasının, farklı koşullar altında vücudu oksidatif zarara karşı korumada E vitamini, C vitamini gibi vitaminlerin tablet olarak alınmasından çok daha etkili ve ekonomik olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Abuja PM, Murkovic M and Werner P. 1998. Antioxidant and prooxidant activities of elderberry (*Sambucus nigra*) extract in low-density lipoprotein oxidation. *J. Agric. Food Chem.* 46(10): 4091-4096.
- Anonymous 2001. Combining nutrients for health benefits. *Food Tech.* 55(2): 42-47.
- Aruoma OI. 2003. Methodological considerations for characterizing potential antioxidant actions of bioactive components in plants. *Mutation Research.* 523-524: 9-20.
- Bandoniene D, Gruzdine D and Venskutonis PR. 2001. Antioxidant activity of sage extracts in rapeseed oil irradiated with UV-rays. *Nahrung.* 45(2): 105-108.
- Basu HN, Del Vecchio AJ, Flider F and Orthoefer FT. 2001. Nutritional and potential disease prevention properties of carotenoids. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78(7): 665-675.
- Bohm V, Putpitasari-Nienaber NL, Ferruzzi MG and Schwartz SJ. 2002. Trolox equivalent antioxidant capacity of different geometrical isomers of alfa-karoten, beta-karoten, lycopene and zeaxanthin. *J. Agric. Food Chem.* 50: 221-226.
- Bureau J and Bushway RJ 1986. HPLC determination of carotenoids in fruits and vegetables in the United States. *J. Food Sci.* 51(1): 128-130.
- Byers T and Perry G. 1992. Dietary carotenes, vitamin C and vitamin E as protective antioxidants in human cancers. *Annu. Rev. Nutr.* 12: 139-159.
- Chen H and Tappel AL. 1996. Protection of multiple antioxidants against heme protein oxidation and lipid peroxidation induced by CBrCl₃ in liver, lung, kidney, heart, and spleen. *J. Agric. Food Chem.* 44(3): 854-858.
- Dauksas E, Venskutonis PR, Povlaityte V and Sivik B. 2001. Rapid screening of antioxidant activity of sage (*Salvia officinalis* L.) extracts obtained by supercritical carbon dioxide at different extraction conditions. *Nahrung.* 45(5):338-341.
- Dietmar EB and Bamedj A. 2001. Carotenoid esters in vegetables and fruits : A screening with emphasis on b-cryptoxanthin esters. *J. Agric. Food Chem.* 49(4): 2064-2067.
- Dikshit SN, Udipi SA, Rao A and Manohar V. 1988. Separation of carotenoids and estimation of beta-carotene content of selected Indian food and food preparations by HPLC. *J. Food Sci. Tech.* 25(1): 39-41.
- Di Mascio P, Murphy ME and Sies H. 1991. Antioxidant defense system: the role of carotenoids, tocopherols, and thiols. *Am. J. Clin. Nutr.* 53: 194S-200S.
- Diplock A. 1998. Healthy lifestyles nutrition and physical activity: Antioxidant nutrients. ILSI Europe concise monograph series, 59 p., Belgium
- Duthie GG, Wahle KWJ and James WPT. 1989. Oxidants, antioxidants and cardiovascular disease. *Nutr. Res. Rev.* 2: 51-62.
- Eberhart MV, Lee CY and Liu, RH 2000. Antioxidant activity of fresh apples. *Nature.* 405: 903-904.
- Feldman EB. 2001. Fruits and vegetables and the risk of stroke. *ILSI Nutrition Reviews.* 59(1): 24-27.
- Gregory JF. 1996. Vitamins. In "Food Chemistry", O.R. Fennema (Ed). Chapter 8. pp: 531-616. University of Wisconsin- Madison. Marcel Dekker Inc., New York.
- Guerra-Vargas M, Jaramilla-Flores ME, Dorantes-Alvarez L and Hernandez-Sanchez H. 2001. Carotenoid retention in canned pickled Jalapeno peppers and carrots as effected by sodium chlorid, acetic acid and pasteurization. *J. Food Sci.* 66(4): 620-626.
- Heim KE, Tagliaferro AR and Bobilya DJ. 2002. Flavonoid antioxidants: Chemistry, metabolism and structure-activity relationship. *J. Nutr. Biochem.* 13: 572-584.
- Heinonen IM, Meyer AS and Frankel EN. 1998. Antioxidant activity of berry phenolics on human low-density lipoprotein and liposome oxidation. *J. Agric. Food Chem.* 46(10): 4107-4112.
- Hirano R, Sasamoto W, Matsumoto A, Itakura H, Igarashi O and Kondo K. 2001. Antioxidant ability of various flavonoids against DPPH radicals and LDL oxidation. *J. Nutr. Sci. Vitaminol.* 47: 357-362.
- Hollman PCH, Hertog MGL and Katan MB. 1996. Analysis and health effects of flavonoids. *Food Chem.* 57(1): 43-46.
- Hopia AI and Heinonen M. 1999. Comparison of antioxidant activity of flavonoid aglycons and their glycosides in methyl linoleate. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 76: 139-144.
- Jayaprakasha GK, Singh RP and Sakariah, KK. 2001. Antioxidant activity of grape seed (*Vitis vinifera*) extracts on peroxidation models in vitro. *Food Chem.* 73: 285-290.
- Jialal I and Grundy SM. 1993. Effect of combined supplementation with α -tokoferol, ascorbate, and beta carotene on low-density lipoprotein oxidation. *Circulation.* 88(6): 2780-2786.
- Kalt W, Forney CF, Martin A and Prior RL. 1999. Antioxidant capacity, vitamin C, phenolics and anthocyanins after fresh storage of small fruits. *J. Agric. Food Chem.* 47(11): 4638-4644.
- Karadeniz F, Durst RW and Wrolstad RE. 2000. Polyphenolic composition of raisin. *J. Agric. Food Chem.* 48(11): 5343-5350.
- Karadeniz F ve Ekşi A. 2002. Gıdalaradaki başlıca fenolik bileşikler. *Dünya Gıda.* 1: 80-85.
- Kaur C and Kapoor HC. 2001. Antioxidants in fruits and vegetables-the millennium's health. *Int. J. Food. Sci. Tech.* 36: 703-725.
- Kaur C and Kapoor HC. 2002. Antioxidant activity and total phenolic content of some Asian vegetables. *Int. J. Food Sci. Tech.* 37: 153-161.

- Khachik F, Goli MB, Beecher GR, Holden J, Lusby WR, Tenorio MD and Barrera MR. 1992. Effect of food preparation on qualitative and quantitative distribution of major carotenoid constituents of tomatoes and several green vegetables. *J. Agric. Food Chem.* 40(3): 390-398.
- Koca N ve Karadeniz F. 2003. Serbest radikal oluşum mekanizmaları ve antioksidan savunma sistemleri. *Gıda Mühendisliği Dergisi.* 16: 32-37.
- Kurilich AC , Tsau GJ , Brown A, Howard L , Klein BP , Jeffery EH, Kushad M, Wallig MA and Juvik JA. 1999. Carotene, tocopherol, and ascorbate contents in subspecies of *Brassica Oleracea*. *J. Agric. Food Chem.* 47(4): 1576-1581.
- Langley-Evans S. 2001. Tea as a protective agent in cardiovascular health. *Nutr. Food Sci.* 31(2):75-78.
- Liebert M, Licht U, Böhm V and Bitsch R. 1999. Antioxidant properties and total phenolics content of green and black tea under different brewing conditions. *Z. Lebens. Unters. Forsch. A.* 208: 217-220.
- Macheix JJ, Fleuriet A and Billot J. 1990. *Fruit phenolics*. CRC Press, 357 p, Boca Raton, Florida.
- Meydani M. 2001. Antioxidants and cognitive function. *ILSI Nutrition Reviews*, 59(8): S75-S82.
- Nawar WW. 1996. Lipids. In *Food Chemistry*, OR Fennema (ed), Chapter 5. pp. 225-319. University of Wisconsin-Madison. Marcel Dekker Inc., New York.
- Paiva SAR and Russell RM. 1999. β -karoten and other carotenoids as antioxidants. *Journal of the American College of Nutrition.* 18(5): 426-433.
- Palozza P and Krinsky NI. 1992. Antioxidant effects of carotenoids in vivo and in vitro: An overview. *Methods Enzymol.* 38: 403-420.
- Piironen GW, Price KR, Rhodes MJC and Williamsons G. 1986. Tocopherols and tocotrienols in Finnish foods: Vegetables, fruits and berries. *J. Agric. Food Chem.* 34: 742-746.
- Pokorny J. 1991. Natural antioxidants for food use. *Trends Food Sci. Tech.* 2: 223-227.
- Reaven PD, Khouw A, Beltz WF, Parthasarathy S and Witztum JL. 1993. Effect of dietary antioxidant combinations in humans. Protection of LDL by vitamin E but not by β -carotene. *Arterioscler. Thromb.* 13(4): 590-600.
- Rice-Evans C and Miller NJ. 1995. Antioxidants-the case for fruit and vegetables in the diet. *Brit. Food J.* 97(9): 35-40.
- Rice-Evans C, Miller NJ and Paganga G. 1997. Antioxidant properties of phenolic compounds. *Trends Plant Sci.* 4: 304-309.
- Sanchez-Moreno C, Plaza L, Ancos B and Pilar Cano M. 2003. Quantitative bioactive compounds assessment and their relative contribution to the antioxidant capacity of commercial orange juices. *J. Sci. Food Agric.* 83: 430-439.
- Shahidi F. 2000. Antioxidants in food and food antioxidants. *Nahrung.* 44(3): 158-163.
- Subba Rao MVSST and Muralikrishna G. 2002. Evaluation of the antioxidant properties of free and bound phenolic acids from native and malted finger millet (Ragi, *Eleusine coracana* Indaf-15). *J. Agric. Food Chem.* 50(4): 889-892.
- Sulaeman A, Keeler L, Giraud W, Taylor SL, Wehling RL and Driskell JA. 2001. Carotenoid content and physicochemical and sensory characteristics of carrot chips deep fried in different oils at several temperatures. *Food Chem. Toxicol.* 66(9): 1257-1264.
- Tan B. 1988. Analytical and preparative chromatography of tomato paste carotenoids. *J. Food. Sci.* 53(3): 954-959.
- Van Den Berg H, Faulks R, Fernando-Granado H, Hirschberg J, Olmedilla B, Sandmann G, Southan S and Stahl W. 2000. The potential for the improvement of carotenoid levels in foods and the likely systemic effects. *J. Sci. Food Agric.* 80(7): 880-912.
- Von-Elbe JH and Schwartz SJ. 1996. Colorants. In "Food Chemistry", OR Fennema (ed). Chapter 10. pp. 651-722. University of Wisconsin-Madison. Marcel Dekker Inc., New York.
- Wang H, Cao GH and Prior RL. 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.* 44: 701-705.
- Wang H, Cao G. and Prior RL. 1997. Oxygen radical absorbing capacity of antocyanins. *J. Agric. Food Chem.* 45(2): 304-309.
- Wang SY and Stretch AW. 2001. Antioxidant capacity in cranberry is influenced by cultivar and storage temperature. *J. Agric. Food Chem.* 49(2): 969-974.
- Zhishen J, Mengcheng T and Jianming W. 1999. The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals. *Food Chem.* 64: 555-559.