

Antosiyaninlerin Antioksidan Aktivitesi

İlkay Koca¹, Bülent Karadeniz^{1*}, Serpil Tural²

¹ O.M.Ü. Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü, Samsun

² Gıda Müh. Tarım İl Müdürlüğü, Samsun

* bulentkaradeniz@hotmail.com

Özet

Antosiyaninler meyve, sebze ve çiçeklerde yaygın olarak bulunan doğal pigmentlerdir. Hücre sitoplazmasında glikozit formda bulunmakta olup bazı şekerler ve şeker olmayan maddelerden meydana gelmişlerdir. Şeker olmayan kısmı fenolik bileşiklerden antosiyanidinler oluşturmaktadır. Antosiyanidinler, gıdalarda serbest halde bulunmazlar ya glikoz, ksiloz, galaktoz, arabinoz ve fruktoz gibi şekerlerle esterleşmiş ya da şekerlere ilaveten 3. bir bileşen olarak p-kumarik asit, ferulik asit, kafeik asit, malonik asit, vanilik asit ya da asetik asit moleküllerinden biri veya birden fazlasıyla birleşmiş olarak bulunurlar.

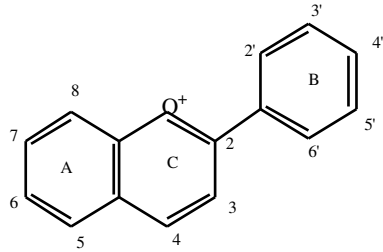
Antosiyanidinler yapılarındaki elektron eksikliği nedeniyle serbest radikallere karşı çok aktiftir. Antosiyaninlerin antioksidan aktivitesi onların yapısına bağlı olarak değişir. Antosiyaninlerin aglikon kısmını oluşturan antosiyanidinler ile bunlara bağlanan şeker gruplarının yeri ve sayısı antioksidan aktivite üzerine etki etmektedir. Yapıdaki hidroksil sayısının artışı, B halkasındaki o-dihidroksi yapı, 3'. ve 4'. karbona hidroksillerin bağlanması antioksidan aktiviteyi artırmaktadır. Genel olarak, 3. karbona glukoz bağlanmasıyla oluşan antosiyaninlerin antioksidan aktivitesi daha yüksektir. Yapıya katılan şeker sayısı değiştikçe antioksidan aktivite de değişir, 3 ve daha fazla şeker ilavesi antioksidan aktiviteyi azaltır.

Anahtar kelimeler: Antosiyanin, antosiyanidin, antioksidan aktivite

Giriş

Antosiyaninler meyve, sebze, çiçek ve diğer bitkilere pembeden mora kadar değişen renk veren, suda çözünebilir doğal pigmentlerdir (1, 2). Hücre sitoplazmasında glikozit formda bulunmakta olup bazı şekerler ve şeker olmayan (aglikon) maddelerden meydana gelmiştir. Aglikon kısmını antosiyanidinler oluşturmaktadır (3).

Antosiyanidinler C₆ C₃ C₆ şeklinde, temel yapı gösteren flavonoid grubu maddelerin bir alt grubuna dahildir. Genel formüle farklı grupların bağlanmasıyla değişik antosiyanidinler oluşmaktadır (Şekil 1).



Aglikon	3,5,7	3'	4'	5'
Delfinidin	OH	OH	OH	OH
Siyanidin	OH	OH	OH	H
Pelargonidin	OH	H	OH	H
Malvidin	OH	OCH ₃	OH	OCH ₃
Peonidin	OH	OCH ₃	OH	H
Petunidin	OH	OCH ₃	OH	OH

Şekil 1. Antosiyanidin genel formülü (5,6,7)

Antosiyanidinler, bir veya birden fazla şekerle birleşmiş olabilirler. Şeker molekülleri 3, 5, 7, 3' ve 5'. karbon atomları üzerine yerleşmiştir (4). Antosiyanidinlere çoğunlukla bir şeker molekülü (bazı istisnalar dışında) daima 3. pozisyonundaki karbon atomuna bağlanmaktadır (2).

Günümüzde, 22 tane antosiyanidin ve 275 tane antosiyanin bilinmektedir (7). Antosiyaninler arasındaki farklılıklar; moleküldeki hidroksil ve metoksil gruplarının sayısı ve konumu, moleküle bağlanan şekerlerin sayısı, türü ve bağlanış pozisyonu, moleküldeki şekerlere bağlı bileşiklerin türünden kaynaklanmaktadır (2, 8).

Antosiyaninler doğada meyve ve sebzelere çekici rengi kazandırma yanında antioksidan özellikleriyle de dikkat çekmektedirler (9, 10). Bu derlemede, antosiyaninlerin yapıları ve yapılarına bağlı olarak değişen antioksidan aktiviteleri üzerinde durulmuştur.

Antosiyaninlerin Antioksidan Aktivitesi

Antosiyaninlerin antioksidan etkisi çeşitli mekanizmalarla açıklanmaktadır. Flavonoidlerin peroksil ve alkoksil radikallerini toplama yeteneği bilinmektedir. Buna ek olarak antosiyaninlerin antioksidan aktivitesi metal iyonlarıyla şelat oluşturma, protein bağlama özelliklerine dayanmaktadır (4).

Antosiyaninlerin antioksidan aktiviteleri yapılarıyla yakından ilişkilidir. Antosiyaninlerin aglikon kısmını oluşturan antosiyanidinler ile bunlara bağlanan şeker gruplarının yeri ve sayısı antioksidan aktivite üzerine etki etmektedir. Yapıdaki -OH sayısının artışı, B halkasındaki o-dihidroksi yapı, 3' ve 4'. karbona -OH'lerin bağlanması antioksidan aktiviteyi artırmaktadır (11). *In vitro* koşullarda antioksidan aktivitelerine göre antosiyanidinler büyükten küçüğe doğru siyanidin > delfinidin > malvidin ≈ peonidin ≈ petunidin olarak sıralanmaktadır.

Aglikonlara şeker bağlanması genel olarak antioksidan aktiviteyi azaltmaktadır. Yapıya katılan şekerin cinsi antioksidan ve antiradikal özelliği üzerine etki etmektedir (Çizelge 1).

Çizelge 1. Bazı değişik şekerlerle glikolize olmuş antosiyaninlerin antioksidan aktivitesi (11)

Aglikon	Serbest OH' in bağlandığı yer	Glikolizasyon	Antioksidan aktivite (TE μ mol /mg)
Siyanidin	3,5,7,3',4'	3-galaktozit	11.5
		3-arabinozit	12.3
		3-glikozit	14.8
		3-ksilozit	11.9
Del finidin	3,5,7,3',4',5'	3-galaktozit	11.1
		3-arabinozit	10.7
		3-glikozit	12.6
Petunidin	3,5,7,4',5'	3-galaktozit	9.2
		3-arabinozit	9.0
		3-glikozit	11.1
Malvidin	3,5,7,4'	3-galaktozit	9.8
		3-arabinozit	10.0
		3-glikozit	10.2
Peonidin	3,5,7,4'	3-galaktozit	8.9
		3-arabinozit	9.5
		3-glikozit	10.9

Genel olarak, 3. karbona glukoz bağlanmasıyla oluşan antosiyaninlerin antioksidan aktivitesi daha yüksektir (5, 11). Yapıya katılan şeker sayısı değişikçe antioksidan aktivite de değişir, 3 ve daha fazla şeker ilavesi antioksidan aktiviteyi azaltır (12, 13).

In vitro koşullarda, düşük yoğunluklu lipoproteinlerin (LDL) oksidasyonunu önleme açısından antosiyanidinler, büyükten küçüğe doğru delfinidin>siyanidin>malvidin> pelargonidin olarak sıralanmaktadır. Bu sıralamada, B halkasına bağlanan OH grubu sayısı arttıkça antioksidan aktivitenin arttığı bildirilmektedir (4).

Sonuç

Son yıllarda yapılan çalışmalar, antosiyaninlerin yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğunu ve bu özellikleri nedeniyle serbest radikallerle ilişkili olan kanser, kardiovasküler hastalıklar, eklem iltihabı gibi çeşitli hastalıklara karşı olumlu yönde etkide bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle günlük diyetimize antosiyanince zengin gıdaların eklenmesi sağlık açısından yararlıdır.

Kaynaklar

1. Dao LT, Takeoka GR, Edwards RH, Berrios J.deJ. 1998. Improved Method for the Stabilization of Anthocyanidins. *J Agric Food Chem*, 46: 3564-3569.
2. Cemeröglü B, Yemenicioğlu A, Özkan M. 2001. *Meyve ve Sebzelerin Bileşimi Soğukta Depolanmaları*. Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, 328s, Ankara.
3. Acar J. 1998. Fenolik bileşikler ve doğal renk maddeleri. *Gıda Kimyası*, İ Saldamlı (ed), 435-452, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara.
4. Satué-García MT, Heinonen M, Frankel EN. 1997. Anthocyanins as antioxidants on human low-density lipoprotein and lecithin liposome systems. *J Agric Food Chem*, 45:3362-3367.
5. Wang H, Cao G, Prior RL. 1997. Oxygen radical absorbing capacity of anthocyanins. *J Agric Food Chem*, 45: 304-309.
6. Swain T. 1976. Nature and properties of flavonoids. *In Chemistry and Biochemistry of Plant Pigments*, TW Goodwin (ed), second ed., vol. 2, pp.166-206, Academic Press, London.
7. Francis FJ. 2000. Anthocyanins and betalains: composition and applications. *Cereal Foods World*, 45:208-213.
8. Clifford MN. 2000. Anthocyanins-nature, occurrence and dietary burden. *J Sci Food Agric*, 80: 1063-1072.
9. Murkovic M, Mülleder U, Adam U, Pfannhauser W. 2001. Detection of anthocyanins from elderberry juice in human urine. *J Sci Food Agric*, 81: 934-937.
10. Mazza G, Kay CD, Cottrell T, Holub BJ. 2002. Absorption of anthocyanins from blueberries and serum antioxidant status in human subjects. *J Agric Food Chem*, 50: 7731-7737.
11. Zheng W, Wang SY. 2003. Oxygen radical absorbing capacity of phenolics in blueberries, cranberries, chokeberries, and lingonberries. *J Agric Food Chem*, 51: 502-509.
12. Wang H, Nair MG, Strasburg GM, Cheng Y-C, Booren AM, Gray JI, Dewitt DL. 1999. Antioxidant and antiinflammatory activities of anthocyanins and their aglycon, cyanidin from tart cherries. *J Nat Prod*, 62: 294-296.
13. Stintzing FC, Stintzing AS, Carle R, Frei B, Wrolstad RE. 2002. Color and antioxidant properties of cyanidin-based anthocyanins pigments. *J Agric Food Chem*, 50: 6172-6181.