

# BİTKİSEL FENOLİKLERİN KULLANIM OLANAKLARI ve İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ

## ÖZET

*Bitkisel kaynaklı besinler az ya da çok miktarda fenolik madde içermektedir. Özellikle meyve ve sebzelerin rengi, lezzeti ve dayanıklılığı üzerine etkili olan fenolik maddeler, antioksidan özelliklerine bağlı olarak antikanserojen, antimutajen ve antimikrobiyal aktivite göstermeleri bakımından da insan sağlığı ile yakından ilişkilidir. Son yıllarda, fenolik maddelerin elde edilmesi ve bunların antioksidan özellikleri nedeniyle gıda sanayinde kullanılabilme olanaklarının araştırılması üzerine yapılan çalışmaların hız kazandığı görülmektedir. Bu derlemede, bitkisel fenoliklerin elde edilme yöntemleri, kullanım alanları ve insan sağlığı üzerine etkileri konusunda yapılan araştırmalar özetlenmeye çalışılmıştır.*

**Anahtar Kelimeler:** Fenolik madde, meyve, sebze

## 1. GİRİŞ

Fenolik maddeler bitkisel kaynaklı besinlerin lezzetine özellikle ağızda buruk bir tat bırakma yönünde ve rengine etki eden, meyve ve sebzelerde genellikle çok az miktarlarda bulunmakla birlikte önemli olan bir madde grubudur. Fenolik maddeler aromatik halkasında bir veya daha fazla hidroksil grubu içeren bileşiklerdir (Shahidi ve Nacz, 1995). Bu bakımdan en basit fenolik maddenin bir tane hidroksil grubu içeren benzen yani fenol olduğu ve diğer fenolik maddelerin bundan türediği bilinmektedir (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Fenolik maddeler basit fenolik maddeler ve polifenoller olmak üzere kabaca iki gruba ayrılmakla beraber meyve ve sebzelerde yaygın olarak bulunan fenolik maddeler hidroksibenzoik asitler, hidroksisünamik asitler ve flavonoidler olmak üzere üç kısımda incelenmektedirler. Flavonoidler ise kateşinler, antosiyanidinler, flavonoller, flavanonlar ve proantosiyanidinler (löykoantosiyanidinler) olmak üzere beş alt gruba ayrılmaktadırlar (Cemeroğlu ve Acar, 1986).

Bu derlemede, meyve ve sebzelerde bulunan fenolik maddeler, elde edilme yöntemleri, kullanım alanları ve insan sağlığı üzerine etkileri hakkında bir fikir verilmesi amaçlanmıştır.

## 2. MEYVE VE SEBZELERDE BULUNAN FENOLİK MADDELER

Bugüne kadar en az 5000 tane fenolik madde tanımlanmış olup bunların 2000'den fazlası doğal flavonoidlerdir. Genelde bitkilerin yaprak, çiçek, meyve gibi canlı dokularında glikozitler şeklinde, odunsu dokularında aglikonlar şeklinde, çekirdeklerinde ise her iki formda da bulunabilmektedirler (Shahidi ve Nacz, 1995). Bitkiler aleminde fenolik madde içeriği en zengin olan bitkinin *Camellia sinensis* olduğu bildirilmektedir (Wilson ve Clifford, 1995). Fenolik maddeler açısından meyvelerin sebzelerden daha zengin olduğu bilinmektedir. Ancak fenolik maddeler bitkiler aleminde o kadar yaygındır ki hemen her meyve ve sebzede az ya da çok miktarda bulunmaktadır (Çizelge 1). Fenolik maddeler gıdaların besin değeri ve duyuşsal kalitesi ile de yakından ilişkilidir. Düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen gıdaları

Çizelge 1. Bazı sebze, meyve ve atıklar ile çayların fenolik madde içerikleri (mg kg<sup>-1</sup>).

	Kuersetin	Kamferol	Minsetin	Floridzin	Kateşin	Epikateşin	Kafek asit	Kumarik asit	Ferulik asit	Klorogenik asit	Nanigin	Hesperidin	Neohesperidin	ECGC	EGC	ECG	$\alpha$ -Chaomine	$\alpha$ -Solamin
Elma	36	<2		4-19	0-18	23-30	2-10			2-228								
Elma posası				1420		640	280											
Armut	0.1-28	0.1-12			13-30	10				30-70								
Üzüm	12-15	<2	4.5		19			1-3										
Çilek	8.6	12					2	14-27	2									
Kayısı	25	<2			44	202												
Portakal											133-262	0-254	97-209					
Greyfurt											73-419	4-16	4-10					
Soğan	15-1260	3-235																
Patates							18	16	13	97-187						1-23	1-22	
Çay yaprağı					10-20*	10-30*								90-130*	30-60*	30-60*		
Yeşil çay**	14-23	9-15	5-12															
Siyah çay**	10-25	7-17	3-5															

\*: Kuru maddede g kg<sup>-1</sup> \*\*Çay deminde EGC: Epigallocateşin ECG:Epikateşingallat

Kaynak: Shahidi ve Naczki, 1995; Willson ve Clifford, 1995; Hertog ve ark., 1992; Hertog 1993; Lu ve Foo, 1997; Spanos ve Wroistad, 1992; Bushway ve ark., 1988; Hertog ve ark., 1993; Freidman, 1997.

oksidatif bozulmalardan korunurken yüksek konsantrasyonlarda çökerek ürünün rengini bozmaktadırlar (Shahidi ve Nacz, 1995). Ortam pH'ı 4'ün üzerinde olduğunda ağır metal tuzları ile reaksiyona girerek mavi-griden mavi-siyaha kadar değişen tonlarda renk değişimine ve metalik tada neden olmaktadır (Schobinger, 1988; Ekşi, 1988).

### 3. FENOLİK MADDELERİN ELDE EDİLME YÖNTEMLERİ

Fenolik maddelerin besin maddeleri ve atıklarından izole edilmesinde, özellikle çözügen ekstraksiyonu, tanımlanmasında ise daha çok kromatografik teknikler kullanılmaktadır. Bunların yanında son yıllarda membran teknolojisi ile fenolik maddelerin elde edilmesi üzerine çalışmalar yapılmaya başlamıştır. Borneman ve ark. (Borneman ve ark., 1997), polietersülfon (PES) ve polivinilprolidon (PVP) kombinasyonu ile yapılmış membranların elma suları ve model çözümlerden polifenollerin ayrılmasında yalnızca PES kullanılan membranlara göre daha etkili olduğunu ve akış oranının da daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Mangas ve ark. (1997), inorganik membranlar kullanarak ters akım filtrasyon tekniğiyle elma sularının durultulması üzerine yaptıkları çalışmada, sıcaklık, işlem süresi ve membran tipinin polifenollerin ayrılmasında etkili olduğunu, ultrafiltrasyon ile düşük sıcaklıkta elma suyunun yeterli stabiliteye ulaşmasını sağlayacak ölçüde polifenol ayrılabilirdiğini belirlemişlerdir.

Fenolik maddelerin elde edilmesi amacıyla uygulanan yöntemler Çizelge 2' de özetlenmiştir.

### 4. FENOLİK MADDELERİN KULLANIM ALANLARI

İnsanoğlunun bilinçli olarak yararlandığı ilk bileşiklerden birisi, eskiden tanen olarak adlandırılan bitkisel fenoliklerdir. Bunların ortak özelliği proteinlerle kompleks oluşturarak çökelti yapmalarıdır. Bu özelliğinden dolayı fenolik maddelerce zengin bitki ve ekstraktları deri sanayinde kullanılmaktadır. Ham derideki proteinlerle tanenlerin stabil ve mikrobiyal bozulmaya dayanıklı kompleksler oluşturması prensibiyle pek çok kullanım alanı olan bir materyal elde edilmektedir (Cemeroğlu ve Cemeroğlu, 1998).

Fenolik maddeler gıda sanayinde de teknolojik olarak kullanım alanı bulmuştur. Berrak meyve suyu üretiminde uygulanan jelatin durultulmasında yardımcı madde olarak kullanılan maddelerden birisi de tanendir (Schobinger, 1988).

Flavonoidler ve sinamik asitler en önemli antioksidan ve serbest radikal tutucu ve zincir kırıcılar olarak bilinmektedirler (Shahidi ve Nacz, 1995). Bütillenmiş hidroksitoluen (BHT), propil gallat ve tert-bütillhidrokinon (TBHQ), besin maddelerinde oksidatif acılışmaya karşı kullanılmaktadır (De Sotillo ve ark., 1994). Ancak son yıllarda sentetik

Çizelge 2. Fenolik maddelerin elde edilme yöntemleri.

Yöntem	Uygulama	Çözgen	Kullanım Alanı
Ekstraksiyon	Çözgen Ekstraksiyonu	Metanol Aseton Hekzan Eter Etil asetat Diklor metan Benzen Tuz çözeltisi Etil alkol Kloroform Su	Kekik, lavanta, mercanköşk, nane, fesleğen, pirinç kabuğu, zeytin ve yaprağı, kuşyemi, nişasta atık suları, biberiye, patates kabuğu Elma posası, susam çekirdeği, biberiye, sarımsak Adaçayı, biberiye Kuşyemi Zeytin ve yaprakları Sarımsak, biberiye, adaçayı Mandarin atıkları Sarımsak Biberiye Mandarin atıkları Patates kabuğu, çay Biberiye Biberiye
	Buhar Distilasyonu Vakum Distilasyonu Moleküler Distilasyon		
Kromatografi	Kolon kromatografisi Sıvı kromatografisi		Elma posası Ayçiçeği küspesi
Membran			Elma suyu

Kaynak: Mangas ve ark., 1997; Lu ve Foo, 1997; De Sotillo ve ark., 1994; Madsen ve Betelsen, 1995; Chkikishvili ve Gogiyo, 1995.

maddeler yerine doğal antioksidanların kullanımı tüketiciler tarafından tercih edilmektedir. Bitkisel sıvı yağlarda bu amaçla flavonoidler, çay, baharlı ot (herb), meyve ve çekirdek fenolikleri kullanımı üzerinde durulmaktadır (De Sotillo ve ark., 1994, Luzia ve ark., 1997, Wanasundara ve Shahidi, 1998).

Klorojenik asitin (5-CQA) soya yağının oksidatif stabilitesi üzerine etkisinin araştırıldığı bir çalışmada 400 mg kg<sup>-1</sup> oranında 5-CQA katılan örneklerde 55 °C'de 6 gün sonunda peroksit değeri (PV) 24.5 olurken 200 mg kg<sup>-1</sup> BHT katılanlarda 23.4, kontrol örneğinde (katkısız) ise 69.1 olarak gerçekleştiği bulunmuştur (Luzia ve ark., 1997).

Patates kabuklarında dondurarak kurutulmuş ekstrakt bazında ağırlıkça 322 g. kg<sup>-1</sup>'ye kadar polifenol, 8.2 g. kg<sup>-1</sup>'ye kadar fenolik asit bulunduğu, bu ekstrakt ve diğer ticari antioksidanların (TBHQ, BHA-BHT, Biberiye-AR) katıldığı soya yağlarında peroksit değeri artışının kontrol örneğine göre önemli ölçüde yavaşladığı saptanmıştır. Özellikle kırmızı kabuk ekstraktlarının antioksidatif etkisinin BHA-BHT'ninkine çok yakın olduğu, TBHQ ve Biberiye-AR'den ise zayıf olduğu görülmüştür. Patates kabuğu ekstraktında bulunan fenolik asitler içinde prekatekuiik, klorojenik ve kafeik asitin en güçlü antioksidanlar olduğu, esasen ekstraktın antioksidan etkisini önemli ölçüde bu asitlerin verdiği kaydedilmiştir. Bu ekstraktın yağlarda kullanılması durumunda oksidatif bozulmayı yavaşlatması yanında yağın doğal rengini etkilemediği ve tadını yumuşattığı bildirilmiştir. Ekstraksiyon ve saflaştırma yöntemleri geliştirilerek elde edilecek patates kabuğu ekstraktının doğal bir antioksidan olarak yapay olanlara alternatif olabileceği açıktır (Onyeneho ve Hettiarachchy, 1993).

Benzer bir çalışmada De Sotillo ve ark. (1994), yine dondurarak kurutulmuş patates kabuğu ekstraktının BHA'dan biraz daha güçlü, fenolik asit karışımının ise BHA'ya yakın antioksidatif etki gösterdiğini belirtmiştir. Renk, lezzet ve diğer duysal özellikler üzerine etkileri ve toksikolojik çalışmalardan sonra bu ekstraktın antioksidan olarak kullanım olanağı sunabileceği belirtilmiştir. Ancak fenolik asitlerin en büyük dezavantajı olarak yağdaki çözünürlüklerinin düşük olması gösterilmesine rağmen fenolik asitlerin karışım halinde kullanımıyla antioksidatif etkilerinin artması ve diğer avantajları dikkate alındığında çözünürlük probleminin dolayı kullanılmamalarının yanlış olacağı görüşü ortaya konmuştur.

Ramanathan ve Das (1992), yaptıkları çalışmada çiğ ve pişmiş balıkların depolama süresince oksidatif bozulmalarını incelemiş, rutin (200 ve 300 mg kg<sup>-1</sup>) ve  $\alpha$ -tokoferolün (30 mg kg<sup>-1</sup>) çiğ balığın bozulmasını önlemede etkili olmadığını, L-askorbik asitin buharda ve mikrodalgada pişirilenlerde prooksidan etki gösterdiğini buna karşın kuersetin (200 mg kg<sup>-1</sup>), mirisetin (200 mg kg<sup>-1</sup>), tannik asit (30 ve 200 mg kg<sup>-1</sup>) ve ellagik asit (30 ve 200 mg kg<sup>-1</sup>) gibi polifenollerin ise aynı koşullarda antioksidan etki gösterdiğini belirlemişlerdir. Polifenollerin 200 mg kg<sup>-1</sup> düzeyinde katıldığında L-askorbik asit ve  $\alpha$ -tokoferolden daha güçlü antioksidatif etki göstermeleri, aynı zamanda

serbest radikal tutucu metallerle şelat yapma özelliğinde ve doğal olmalarından dolayı BHT gibi etkin fakat yapay antioksidanlara tercih edilebileceğini belirtmişlerdir.

Lin ve ark (1996), çay polifenollerinin, antioksidatif etkilerine göre epigallokateşingallat (EGCG) > gallik asit (GA) > epikateşin (EC) > kateşin (C) > kafein şeklinde sıralandığını belirtmişlerdir. Wanasundara ve Shahidi (1998), yeşil çay ekstraktının balina ve ringa balığı yağlarında prooksidan, klorofili alındığında ise antioksidan etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Ekstraktın 500 ve 1000 mg kg<sup>-1</sup> oranında yağa katıldığında antioksidan etki bakımından daha iyi sonuç verdiğini ve bu etkinin 200 mg kg<sup>-1</sup> TBHQ katılmasıyla elde edilen etkiye yakın olduğunu, bu sonuçlara göre (aynı zamanda duysal özellikleri değiştirmedeği ve antikanserojen olduğu için) klorofili alınmış yeşil çay ekstraktının antioksidan olarak tercih edilmesi gerektiği vurgulanmıştır.

Yen ve Chen (1995), oolong çayı (yarfermente çay) başta olmak üzere bütün çay ekstraktlarının antioksidatif etkiye sahip olduklarını (örneğin oolong çayının linoleik asit peroksidasyonunu %73.6 yavaşlattığını), bunun yanında 40  $\mu$ g'lık dozla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'in %30-50'sini, siyah çay hariç 4 mg'lık dozla hidroksil radikallerinin tamamını, ve  $\alpha$ - $\alpha$ -difenil- $\alpha$ -pikrilhidrazil radikallerinin %50-70'ini giderdiklerini bildirmişlerdir. Aktif oksijeni giderme bakımından ise en etkili olanların sırasıyla yarfermente, fermente edilmemiş (yeşil), ve fermente (siyah) çay ekstraktı şeklinde sıralandığını belirtmişlerdir.

Yağlarda kullanılan ve ticari olarak üretilen tek doğal antioksidatif katkı maddesi biberiye ve ekstraktıdır (Madsen ve Betelsen 1995). Rosmarik asitin, karnosik asitle birlikte biberiyede bulunan en güçlü antioksidan olduğu ve gıda ürünlerine 100-200 mg kg<sup>-1</sup> düzeyinde katılması gerektiği bildirilmiştir. Soya ve zeytin yağlarının oksidatif bozulmalarını yavaşlatmak amacıyla 100 mg kg<sup>-1</sup> fenolik madde ekstraktının yeterli geldiği, kırmızı soğan (Allium cepa L.) kabuğundan asetonla ekstrete edilen flavonollerin (kuersetin başta olmak üzere) bitkisel sıvı yağlara 1000 mg kg<sup>-1</sup> oranında katıldığında peroksit sayısını düşürdüğü, öğütülmüş Eurotium chevalierinin tozlarından elde edilen flavoglausinin 500 mg kg<sup>-1</sup> oranında katıldığında bitkisel yağlarda mükemmel bir antioksidan özellik gösterdiği, biberiye ve adaçayından ekstrete edilen kokusuz, tatsız antioksidanların patates cipsi, ayçiçek ve mısırozü yağlarına 200 mg kg<sup>-1</sup> oranında katılarak mükemmel bir lezzet koruma sağladığı, aynı zamanda peroksit değerini de düşürdüğü, kuşyeminden (Phalaris canariensis) elde edilen fenolik maddelerin domuz ve sardalya yağları için oldukça etkili bir antioksidan olduğu saptanmıştır (Shahidi ve Nacz, 1995).

Şekerpancarının enzimatik sakkarifikasyonunda arabinoz, ferulik asit, ramnoz ve galakturonik asitin açığa çıktığı, bunların ticari olarak değişik şekillerde değerlendirilmekte olduğu bildirilmiştir. Örneğin ferulik asit lignolitik mikroorganizmalarca aroma maddelerine dönüştürülmektedir (Micard ve ark., 1996).

Fenolik maddeler gıdalarda mikrobiyal güvenlik açısından da önemlidir. Baharatlarda bulunan eugenol, timol, humulan, lupulon, allil izotiyosiyanat gibi bileşiklerin antimikrobiyal etkiye sahip olması baharatların çoğunu gram (+) bakteriler ve küflere karşı etkili hale getirmektedir. Baharatların karışım halinde kullanılmalarının bu etkiyi daha da artırdığı bilinmektedir (Yalçın ve ark. 1997).

Fenolik maddelerin gıda sanayii yanında farmakolojide de kullanım alanı oldukça geniştir. İlaç sanayiinde fenolik maddelerin özellikle antimikrobiyal özelliklerinden yararlanılmaktadır. Bazı fenoliklerin (gallik asit, p-hidroksibenzoik asit gibi) *Clostridium botulinum*'un A ve B tiplerinin sporlarına karşı etkili olduğu, bu sporların oranı azaldıkça fenolik maddelerin aktivitelerinin de arttığı bildirilmiştir. Hidroksisamatların uygun koşullarda küflere ve *Saccharomyces cerevisiae*, *Pseudomonas fluorescens* gibi mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal etki gösterdiği, 100 mg kg<sup>-1</sup> düzeyindeki BHA'nın, *Aspergillus parasiticus* gelişimini ve aflatoksin üretimini tamamen durdurduğu, BHA'nın aynı zamanda *Staphylococcus aureus*, *Echerichia coli* ve *Salmonella typhimurium* ile *Pseudomonas fluorescens* ve *Pseudomonas fragi* gibi psikrotropik bakterilere karşı antimikrobiyal etki gösterirken *Bacillus cereus*, *Bacillus subtilis* ve *Bacillus megaterium*'a karşı bakteriyostatik etki gösterdiği belirtilmiştir. Fenolik maddelerin bu etkileri hücre enzimlerini inaktive ederek gerçekleştirdikleri kaydedilmiştir. Fenolik maddelerin antiviral etki de gösterdikleri, örneğin çilek tanenlerinin Polio, Enterik ve Herpes virüslerini, kuersetinin ise *Herpes simplex* tip 1, *Polio* tip1 ve *Parainfluenza* tip 3 virüslerini inaktive ettikleri belirtilmiştir. Fenolik maddelerin antitümör olarak da kullanılmakta olduğu, örneğin karaciğer, mide, deri, akciğer ve gırtlak tümörlerinin önlenmesi ile ilgili hayvanlar üzerinde yapılan çalışmalarda (-) epikateşin-3-gallat'ın etkili olduğu bulunmuştur. Yaban mersinindeki fenolik maddelerin *Vaccinium myrtillus* ile fermente edildikten sonra ekstrakte edilerek damarların korunması amacıyla kullanılan ilaçlarda temel bileşeni oluşturdukları bildirilmiştir (Shahidi ve Nacz, 1995). Ayrıca fenolik maddelerin ödem giderici ve antialerjik etki gösterdiği de belirtilmiştir (Hertog ve ark., 1993).

Fenolik maddelerin bunların dışında kullanım olanakları da vardır. Örneğin çözümlü kahve üretiminde açığa çıkan katı atıkların (capul) bitki geliştirme ortamı olarak ticari boyutta kullanılmakta olduğu, çünkü içerdiği oksin ve fenolik bileşiklerin sinerjistik etkileri dolayısıyla bitkileri geliştirici etki gösterdiği bildirilmiştir (Marchaim ve ark., 1997). Kahve atıklarının aynı zamanda kafein, tanenler ve polifenoller içermesinden dolayı hayvan yemi olarak da kullanılmakta olduğu kaydedilmiştir (Roussos ve ark., 1995).

## 5. FENOLİK MADDELERİN İNSAN SAĞLIĞI ÜZERİNE ETKİLERİ

Fenolik maddeler günümüzde esansiyel olmayan aynı zamanda besin değeri de olmayan bileşikler olarak düşünülmektedir. Ancak insan sağlığı üzerine etkileri bulunduğu da bilinmektedir (Hollman ve ark., 1996). Flavonoidlerin en

önemli biyolojik özelliği, antioksidatif etkiye sahip olmaları gösterilmektedir. Oksijen radikalleri ve lipid peroksidasyonunun, kalp damar hastalıkları, kanser ve kronik iltihaplanma gibi hastalıkların en önemli etkenleri olduğu, flavonoidlerin bir çoğunun lipid peroksidasyonunu başlatan radikallerin ve lipid peroksi radikallerinin oluşumunu engellediği, yapısındaki bazı grupların flavanoid radikallerinin stabilitesini ve böylece antioksidan kapasitesini artırdığı, flavonoidlerin bunların dışında metal iyonlarını bağlayarak lipidlerin oksidasyonunu önleyebildiği ve radikallerin oluşumunda görev yapan enzim sistemlerini inhibe edebildiği belirlenmiştir (Karakaya ve El, 1997). Fenolik maddelerin sağlıklı ilişkisinde toplam fenolik miktarı veya flavonol, flavon gibi alt grupların miktarından çok bu maddelerin türevleri ve her birinin miktarının önemli olduğu belirtilmiştir (Cemeroğlu ve Cemeroğlu, 1998). Fenolik maddelerin büyük olasılıkla hücre metabolizmasında rol alan regülasyon faktörleri olduğu belirtilmektedir (Schobinger, 1988). Bazı çalışmalar flavonoidlerin mutajen (Fieschi ve ark., 1989) ve kanserojen olduğu belirtilmekle birlikte bir çok çalışmada elde edilen bulgular flavonoidlerin antimutajen ve antikanserojen olduğunu desteklemektedir (Shahidi ve Nacz, 1995; Hertog ve ark., 1992; Cemeroğlu ve Cemeroğlu, 1998; Wanasundara ve Shahidi, 1998).

Meyve ve sebzelerin antioksidan özellikleri içerdikleri C ve E vitaminleri ile  $\alpha$ -karotenden çok flavon, izoflavon, antosiyanin, kateşin ve izokateşin gibi flavonoidlerden kaynaklanmaktadır. Oksijen radikallerini tutma kapasiteleri (ORTK) bakımından 12 meyve ve 5 ticari meyve suyunun incelendiği bir çalışmada ORTK değeri en yüksek meyvelerin çilek ve erik olduğu bunları portakal ve siyah üzümün izlediği, meyve suların arasında üzüm suyunun ORTK değerinin maksimum olduğu saptanmıştır. İncelenen meyvelerin antioksidan özelliğinin yapılarında bulunan flavonoidlerde kaynaklandığı belirtilmiştir (Wang ve ark., 1996). Foti ve ark. (1996), yaptıkları bir çalışmada flavonoidler, kumarinler ve sinamik asitleri antioksidatif etki bakımından karşılaştırmışlar ve en güçlü etkiye flavonoidlerin (özellikle kuersetin) sahip olduğunu bunları sırasıyla kumarinler ve sinamik asitlerin takip ettiğini belirlemişlerdir. Yen ve ark. (1993), fıstık kabuklarının antioksidan özelliğinin toplam fenolik madde içeriğine bağlı olduğunu bildirmiştir. Fenolik madde içeriği 1.671 g kg<sup>-1</sup>'a ulaştığında bu etkinin en üst düzeye yaklaştığını, bundan sonra fenolik madde artışı ile antioksidan etkinin pek değişmediğini, aynı zamanda palm yağında malonaldehit oluşumunu engellemede BHT'den daha etkili olan luteolin fenolik maddesi bakımından da oldukça zengin olduğunu belirtmişlerdir.

Fenolik maddelerin kalp sağlığı üzerine de olumlu etkilerinin olduğu bildirilmektedir. Örneğin, siyah çay, soğan ve elmadaki flavonoidlerin yüksek miktarlarda alınmasının yaşlılarda kalp hastalıklarına bağlı ölümleri azaltmada etkili olduğu bildirilmiştir (Langseth, 1995). Biyolojik etkili flavonoidler (bioflavonoidler) vitamin P maddeleri olarak da bilinmektedir. Bu bileşiklerin kılcal damarlarda kanama ve çatlamaları engelleyici etkileri olduğu ve flavonoidlerin diğer maddelerin oksidasyonunu yavaşlatıcı etki göster-

dikleri bildirilmektedir (Schobinger, 1988). Bundan dolayı bu maddelerce zengin diyetle beslenen kişilerde koroner arter hastalığı riskinin azaldığı bildirilmiştir. Flavonoidler, in vitro çalışmalarda, memelilerin enzim sistemlerini bazen inhibe, bazen da stimüle ettiği, bu enzimlerin bazılarının hücre bölünmesinde, trombosit agregasyonunda, detoksifikasyonda, bağışıklık sistemi ve inflamatuvar cevapta önemli rollere sahip olduğu, bu nedenle, flavonoidlerin kanser gelişimi, hemostaz ve immün sisteme olan etkilerinin beklenen bir durum olduğu belirtilmiştir (Cemeroğlu ve Cemeroğlu, 1998). Luzia ve ark. (1997), bazı fenolik maddelerin hücre zarı çoklu doymamış yağ asitlerinin peroksidasyona duyarlılığını azalttığını ve kansere karşı koruyucu etki gösterdiklerini bildirmiştir.

Kanser, kalp hastalıkları ve beyin damarlarına bağlı hastalıklarda ölüm oranı ve tümör oluşumunun diyetteki meyve ve sebzelerin miktarıyla ters orantılı olduğu belirtilmiştir. Bol miktarda meyve ve sebze tüketenlerde kan basıncının da düştüğü, meyve ve sebzelerin bu etkiyi yapılarında bulunan antioksidanlarla sağladıkları, bu antioksidan etkinin ise C ve E vitamini ile  $\alpha$ -karotenden çok fenolik maddelerden kaynaklandığı kaydedilmiştir (Hertog, 1993; Wang ve ark., 1996; Wetherilt, 1996).

Aktif oksijen ve radikaller insan vücudunda pek çok hastalığa ve dokuların zarar görmesine neden olduğu iddia edilmektedir. Aktif oksijenin süperoksit, hidrojen peroksit ve hidroksil radikalleri şeklinde bulunduğu, aktif oksijen ve serbest radikallerin, kanser yapıcılar tarafından üretildiği ve kanser oluşumunda rol aldığı, hidrojen peroksidin ise farelerde deri tümörleri oluşumuna neden olduğu saptanmıştır (Cerutti, 1985; Slaga ve ark., 1982). Vücutta hücre içi ve dışındaki oksidasyon işlemlerini azaltan antioksidan maddeler cilt sağlığı açısından da önemlidir. Bu maddeler cilde elastikiyet kazandırıp, parlak, renkli ve sağlıklı bir görünüm vermekte, Herpes simplex virüsünün yol açtığı deri yaralarını da bir ölçüde önlemektedir. Böylece bir yerde deri kanserine karşı da koruyucu etki göstermektedir (Wetherilt, 1996).

Daha önce de belirtildiği gibi fenolik maddelerin önemli biyolojik özelliklerinden biri de antioksidatif etki göstermeleridir. Çay ekstraktlarının (özellikle yarifermente çay) AFB<sub>1</sub>, Trp-P-1, Glu-P-1 ve IQ gibi dolaylı mutajenlere karşı antimutajenik etki gösterdiği ve bu etkinin çayların antioksidan özellikleriyle yakından ilişkili olduğu bildirilmiştir. Antimutajenik etkiyi en çok yarifermente çayların daha sonra sırasıyla fermente edilmemiş (yeşil) çay ve fermente edilmiş (siyah) çayların gösterdiği, çayların aynı zamanda antiseptik ve diüretik etkiye sahip olduğu belirtilmiştir. Çayın bu tip farmakolojik öneminin içerdiği antioksidatif, antimutajenik etki gösteren bileşiklerden kaynaklandığı saptanmıştır (Yen ve Chen, 1995).

Kuersetin gibi antioksidan flavonoidlerin in vitro çalışmalarda, düşük yoğunluklu lipoproteinlerin oksidasyonu ve hücre toksikasyonunu azalttığı bildirilmiştir (Luzia ve ark., 1998). Fenolik maddelerin barsak mukozasını etkileyerek gastrointestinal mukozada hasara neden olan bazı katyon-

ların salgılanmasını bozduğu, sindirim enzimlerinin hemen hepsini inhibe ettiği, demir ve B<sub>12</sub> vitamini absorpsiyonunu azalttığı, fungus, bakteri ve virüsleri inhibe ettiği bilinmektedir (Cemeroğlu ve Cemeroğlu, 1998). Bunun yanında pankreatik sindirimi yavaşlattığı ve methionin eksikliğine neden olduğu, okside olmuş fenoliklerin aminoasit ve proteinlerle reaksiyona girerek proteolitik enzimlerin aktivitesini yani protein sindirimini yavaşlattığı, tanenlerin pek çok esansiyel minerali çökeltmek biyokullanılabilirliklerini azalttığı, özellikle demir ile birleşip demir-fenol kompleksi oluşturarak demir emilimini inhibe ettiği, kafeik asit ve çay flavonoidlerinin anti-tiamin etkisi gösterdikleri, tannik asitin B<sub>12</sub> vitaminini çökeltmek vücut tarafından kullanılamaz hale getirdiği ve anemiye neden olduğu bildirilmiştir. Ancak fenolik maddelerin beslenme açısından bu olumsuz etkilerinin, diyeti fenol tutucu maddelerle (jelatin gibi) destekleyerek, kabukları uzaklaştırarak, pişirerek, suyla ıslatarak ve kimyasal maddeler kullanarak azaltılabileceği kaydedilmiştir. Fenolik maddelerin aşırı alınması durumunda toksik etki gösterdiği ve gırtlak kanserine neden olduğu da öne sürülmekte, ancak düzenli olarak alındığında vücudun koruma mekanizmasını geliştirerek kanser riskini azalttığı ve toksisitesinin de düştüğü belirtilmiştir (Shahidi ve Nacz, 1995).

## 6. SONUÇ

Bitkisel kaynaklı besinler içerisinde meyve ve sebzeler fenolik maddeler bakımından zengin doğal bir kaynaktır. Günümüzde, yapay maddelerden kaçışın artmasının doğal fenolik maddelerin önemini daha da artıracığı açıktır. Gıda, deri ve farmakoloji alanlarındaki kullanım olanakları yanında, insan sağlığı üzerine de önemli etkileri bulunan fenolik maddelerin etki mekanizmalarının anlaşılması ve teknolojik olarak kullanılabilme yollarının araştırılmasının önemli olduğu görülmektedir. Bu doğrultuda, fenolik maddelerce zengin olan meyve ve sebze endüstrisi atıklarının da değerlendirilmesinde bu kaynakların kullanılmasını sağlayabilecek yeni tekniklerin üzerinde çalışılması ve endüstriyel kullanım olanaklarının araştırılmasının önemli olduğu düşünülebilir.

## KAYNAKLAR

- Borneman, Z., Gokmen, V., Nijhuis, H.H., 1997. Selective removal of polyphenols and brown colour in apple uice using PES/PVP membranes in a single-ultrafiltration process. *J. Membrane Science* 134(2),191-197.
- Bushway, R.J., Bureau, J.L., McGann, D.F., 1983. Alpha-chaconone and alpha-solanine content of potato peels and potato peel products. *J. Food Science* 48, 84-86.
- Cemeroğlu, A.P., Cemeroğlu, B.S., 1998. Sağlık açısından gıda fenolikleri. *Gıda Teknolojisi* 3(9),52-55.
- Cemeroğlu, B., Acar, J., 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. *Gıda Teknolojisi Derneği Yayın No:6*, Ankara.
- Cerutti, P.A., 1985. Prooxidant states and tumor promotion. *Science* 227, 375-381.



- Chkikvishvili, I.D., Gogiyo, N.N., 1995. Flavonoids of mandarin fruit wastes and their fungistatic effect on the fungus *Phoma tracheiphila*. *Applied Biochem. Microb.* 31(3), 292-296.
- De Sotillo, D.R., Hadley, M., Holm, E.T., 1994. Potato peel waste: Stability and antioxidant activity of a freeze-dried extract. *J. Food Sci.* 59(5), 1031-1033.
- Ekşi, A., 1988. Meyve Suyu Durultma Tekniği. Gıda Teknolojisi Derneği Yay. No.9, Ankara.
- Fieschi, M., Codignola, A., Mosca, A.M.L., 1989. Mutagenic flavonol aglycones in infusions and fresh and pickled vegetables. *J. Food Sci.* 54(6), 1492-1495.
- Foti, M., Piattelli, M., Baratta, M.T., Ruberto, G., 1996. Flavonoids, coumarins, and cinnamic acids as antioxidants in a miscellar system. Structure-activity relationship. *J. Agric. Food Chem.* 44,497-501.
- Freidman, M., 1997. Chemistry, biochemistry and dietary role of potato polyphenols. A review. *J. Agric. Food Chem.* 45, 1523-1540.
- Hertog, M.G.L., 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. *J. Agric. Food Chem.* 40, 2379-2383.
- Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H., Van De Putte, B., 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of tea infusions, wines and fruit juices. *J. Agric. Food Chem.* 41,1242-1246
- Hertog, M.G.L., Hollman, P.C.H., Venema, D.P., 1992. Optimization of a quantitative HPLC determination of potentially anticarcinogenic flavonoids in vegetables and fruits. *J. Agric. Food Chem.* 40,1591-1598.
- Hollman, P.C.H., Hertog, M.G.L., Katan, M.B., 1996. Analysis and effects of flavonoids. *Food Chemistry* 57(1), 43-46.
- Karakaya, S., El, S.N., 1997. Flavonoidler ve sağlık. *Beslenme ve Diyet Dergisi* 26(2), 54-60.
- Langseth, L., 1995. Oxidants, Antioxidants and Disease Prevention. ILSI Europe, Belgium.
- Lin, Y.L., Juan, I.M., Chen, Y.L., Liang, Y.C., Lin, J.K., 1996. Composition of polyphenols in fresh tea leaves and association of their oxygen-radical-absorbing capacity with antiproliferative actions in fibroblast cells. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1387-1394.
- Lu, Y., Foo, L.Y., 1997. Identification and quantification of major polyphenols in apple pomace. *Food Chemistry* 59(2), 187-194.
- Luzia, M.R., Da Paixao, C.C., Marcilio, R., Trugo, L.C., Quintero, L.M.C., De Maria, A.B.D., 1997. Effect of 5-caffeoylquinic acid on soybean oil oxidative stability. *International J. Food Sci. and Tech.* 32,15-19.
- Madsen, H.L., Betelsen, G., 1995. Spices as antioxidants. *Trends in Food Sci. and Tech.*, August 1995,v.6, 271-277.
- Mangas, J.J., Suarez, B., Picinelli, A., Moreno, J., Blanco, D., 1997. Differentiation by phenolic profile of apple juices prepared according to two membrane techniques. *J. Agric. Food Chemistry* 45(12),4777-4784.
- Marchaim, U., Kostenberg, D., Epstein, E., 1997. Auxins and phenols in anaerobic thermophilic digestion of coffee wastes and their synergistic effect in horticulture. *Microbiology* 66(5), 578-582.
- Micard, V., Renard, C.M.C.G., Thibault, J.F., 1996. Enzymatic saccharification of sugar-beet pulp. *Enzyme & Microb.Tech.* 19(15), 162-170.
- Onyeneho, S.N., Hettiarachchy, N.S., 1993. Antioxidant activity fatty acids and phenolic acids of potato peels. *J. Sci. Food and Agric.* 62, 345-350.
- Ramanathan, L., Das, N.P., 1992. Studies on the control of lipid oxidation in ground fish by some phenolic natural products *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40, 17-21.
- Roussos, S., Angeles, A.M.D.L., Refugio, T.H.M.D., Gaime, P.I., Favela, E., Rakrishna, M., Raimbault, M., Viniegra, G.G., 1995. Biotechnological management of coffee pulp-isolation screening, characterization, selection of caffeine-degrading fungi and natural microflora present in coffee pulp and husk. *Applied Microb. and Biotech.* 42(5), 756-762.
- Schobinger, U., 1988. Meyve ve Sebze Suyu Üretim Teknolojisi. Çeviren J. Acar, Eugen Ulmer GmbH and Co. Stuttgart. Germany.
- Shahidi, F., Naczki, M., 1995. Food Phenolics, Chemistry, Effects, Applications. Technomic, USA.
- Slaga, T.J., Klein-Szanto, A.J.P., Triplett, L.L., Yotti, L.P., Trosko, J.E., 1982. Skin tumor promoting ability of benzoylperoxide, a widely used free radical-generating compound. *Science* 213, 1023-1025.
- Spanos, G.A., Wrolstad, R.E., 1992. Phenolics of apple, pear and white grape juices and their changes with processing and storage-A review. *J. Agric. Food Chem.* 40, 1478-1487.
- Wanasundara, U.N., Shahidi, F., 1998. Antioxidant and prooxidant activity of green tea extracts in marine oils. *Food Chemistry* 63(3),335-342.
- Wang, H., Cao, G., Prior, R.L., 1996. Total antioxidant capacity of fruits. *J. Agric. Food Chem.* 44,701-705.
- Wetherill, H., 1996. Beslenme ve cilt sağlığı. *Gıda Teknolojisi* 1(6), 84-88.
- Willson, K.C., Clifford, M.N., 1995. Tea Cultivation to Consumption. Chapman & Hall, London.
- Yalçın, H., Yıldız, H., Nergiz, C., 1997. Baharatların kimyasal bileşimi ve gıda sanayiinde kullanımı. *E.Ü. Mühendislik Fakültesi Dergisi Seri B Gıda Mühendisliği* 15(1-2), 219-228.
- Yen, G.C., Chen, H.Y., 1995. Antioxidant activity of various tea extracts in relation to their mutagenicity. *J. Agric. Food Chem.* 43, 27-32.
- Yen, G.C., Duh, P.D., Tsai, C.L., 1993. Relationship between antioxidant activity and maturity of peanut hulls. *J. Agric. Food Chem.* 41,67-70.