

## Algal Antioksidanlar

\*Şevket Gökpinar<sup>1</sup>, Tufan Koray<sup>1</sup>, Eren Akçiçek<sup>2</sup>, Tolga Göksan<sup>3</sup>, Yaşar Durmaz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi Su Ürünleri Yetiştiriciliği Bölümü, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye

<sup>2</sup>Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi Gastroenteroloji Bölümü, 35100, Bornova, İzmir, Türkiye

<sup>3</sup>Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi, Su Ürünleri Yetiştiriciliği Bölümü, Çanakkale, Türkiye

\*E mail: sevket.gokpinar@ege.edu.tr

**Abstract:** In organisms, atoms or molecules that contain unpaired electrons are formed in the course of oxygen utilization. These molecules called "free radicals" are paired stealing electrons from vital cell components by which the cell membrane and cell composition are harmed. The formation of free radicals begins and accelerates with some factors such as fatty diets, unhealthy nourishment, smoking, medicine cure, alcohol, radiation, insecticides, and environmental pollution. Free radicals cause a variety of diseases getting vulnerable the immune system, and contribute to aging. Cell-protective cure by antioxidants is vital with respect to the protection of the cells against degenerative diseases. Many researches bring up that antioxidants prevent cell-damage neutralizing free radicals. Photosynthetic microalgal cells are substantial sources of many beneficial metabolites having antioxidant properties. Microalgae containing high levels of protein, vitamins, fatty acids and many other valuable products are consumed as health food by humans, and a highly demanded product all over the world in the markets. Recent studies, in general, tended to produce valuable algal metabolites. For instance, phycobiliproteins and anti-cancer agents from cyanobacteria and red algae, beta-carotene from *Chlorella* and *Dunaliella*, xantophylls from diatoms, PUFAs (EPA, DHA, ARA, LA) from diatoms and cryptophytes, astaxanthin from *Haematococcus* can be considered to be valuable algal metabolites. The powerful antioxidant and positive effects of the metabolites produced from microalgae increase the market value of the products stated above. In this study, the harmful effects of free radicals on human body were evaluated, and the importance of antioxidants, especially the algal antioxidants, which have the capacity to prevent these harmful effects, were emphasized.

**Key Words:** Microalgae, antioxidants, free radicals, PUFA, carotenoids.

**Özet:** Organizmada, oksijen kullanımı sırasında eşlenmemiş elektron içeren atom veya moleküller oluşur. Serbest radikaller adı verilen bu moleküller hayati öneme sahip hücre elemanlarından elektron çalarak eşlenir, böylece hücre zarı ve hücre yapısını bozar. Serbest radikallerin oluşumu, yağlı diyetler, sağlıksız beslenme, sigara, ilaç tedavileri, alkol tüketimi, radyasyon, böcek ilaçları ve çevre kirliliği gibi nedenlerle başlamakta ve artmaktadır. Serbest radikaller bağışıklık sistemi zayıflatarak çeşitli hastalıklara yol açarlar ve erken yaşlanmaya katkıda bulunurlar. Antioksidanlar yardımıyla hücre koruyucu tedavi, dejeneratif hastalıklardan korunmada önemlidir. Pek çok araştırma antioksidanların serbest radikalleri nötralize ederek hücrelerin zarar görmesine engel olduklarını ortaya koymuştur. Fotosentetik mikroalg hücreleri antioksidan özelliklere sahip yararlı pek çok metabolitin önemli bir kaynağıdır. Yüksek oranda protein, vitaminler, yağ asitleri ve diğer pek çok kıymetli besinleri içeren mikroalgler, insanlar tarafından sağlıklı gıda desteği olarak tüketilmekte ve bu neden ile dünya pazarlarında önemli bir arza sahiptir. Son yıllarda yürütülen araştırmalar daha çok alglerden kıymetli algal metabolitlerin elde edilmesine yönelmiştir. Örneğin siyanobakteriler ve kırmızı alglerden elde edilen fikobiliproteinler, anti-kanser ajanlar, *Chlorella* ve *Dunaliella*'dan elde edilen beta-karoten, diatome'lerden elde edilen ksantofiller, gene diyatome'ler ve kriptofitlerden elde edilen PUFA'lar (EPA, DHA, ARA, LA), *Haematococcus*'dan elde edilen astaksantin gibi kimyasallar ve farmasötikleri kıymetli algal metabolitler arasında sayabiliriz. Mikroalgler tarafından üretilen bu bileşiklerin metabolizma üzerinde güçlü antioksidan etkiye sahip olması ve insan sağlığına olan olumlu etkileri, bu ürünlerin değerini arttırmaktadır. Bu çalışmada serbest radikallerin insan vücudunda yarattığı zararlı etkiler değerlendirilmiş, bu etkileri önleyen antioksidanların ve özellikle de algal antioksidanların önemi vurgulanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Mikroalg, antioksidan, serbest radikaller, PUFA, karoten.

### Giriş

Metabolizmanın işleyişi sırasında doğal bir proses olan oksidasyon sonucunda, organizmada çeşitli hasarlar yaratan ve kanser, kalp v.b. hayati öneme sahip bazı kronik hastalıkların başlatıcısı olan serbest radikallerin oluşumu, bunlarla mücadele eden antioksidan bileşiklere olan ilgiyi artırmış, bu konudaki çalışmalar daha çok gıdaların ve farmasötik preparatların antioksidan aktivitelerinin belirlenmesine yönelmiştir. Bu ilgi esas olarak yaşlanma sürecinde ve pek çok hastalığın patojenitesinde Reaktif Oksijen Türlerinin (ROS) yarattığı hasarlara yönelmiştir.

İnsanlarda yaşlanma ve kronik hastalıklar karmaşık biyolojik süreçler sonucu oluşur. Bu karmaşık süreçleri anlamak için çeşitli hipotezler öne sürülmüş ve bunlar deneysel olarak test edilmiştir. Yaşlanma ile ilgili olarak ileri sürülen teoriler son yıllarda moleküler genetik ve deneysel tekniklerde sağlanan ilerlemeler ile açıklanmaya başlanmıştır. ROS'nin hücrede giderek artan bir şekilde oluşturduğu zararlar esas olarak, yaşlı (senescent) hücrelerde telomer erozyonu, genom kararsızlığı, DNA mutasyonları ve gen profillerindeki değişimleri kapsar (Wei ve Pang, 2005).

Yaşlanma ile ilgili öne sürülen teorilerden en çok dikkat çeken "serbest radikaller" teorisidir. Bu teori ilk olarak Harman

(1956) tarafından ileri sürülmüştür. Serbest radikal molekülleri eşlenmemiş elektron içeren, çok kararsız, diğer moleküllerle çok hızlı reaksiyona giren ve kimyasal olarak kararlı hale gelebilmek için elektron almaya gereksinim duyan moleküllerdir. Bir moleküle saldırdığında onun elektronunu çalarak okside eder ve bu yeni molekülün kendisi bir serbest radikal haline dönüşür. Bu şekilde başlayan bir zincir reaksiyonlar dizisi canlı hücrenin zarar görmesi ile sonuçlanır. Serbest radikallerin yarattığı en büyük zarar hücre zarları üzerinedir. Bunlar hücre zarlarından elektron çalarak eşlenir, hücre zarı ve sonuç olarak hücre yapısını bozar.

Serbest radikallerin oluşumu organizmada oksijen kullanımı sırasında ortaya çıkar. Eşlenmemiş elektron içeren atom veya moleküller hücrelerin zarar gördüğü reaksiyonlar dizisini başlatır. Vücutta serbest radikallerin oluşumu katabolik reaksiyonların yanı sıra yağlı diyetler, sağlıksız beslenme, sigara, ilaç tedavileri, alkol tüketimi, radyasyon, böcek ilaçları ve çevre kirliliği gibi nedenlerle başlamakta ve artmaktadır. Serbest radikaller bağışıklık sistemini zayıflatarak çeşitli hastalıklara ve erken yaşlanmaya neden olurlar. Bu bakımdan antioksidanlar, hücre koruyucu tedavi ve dejeneratif hastalıklardan korunmada önemlidir. Yapılan araştırmalar, antioksidanların serbest radikalleri nötralize ederek hücrelerin zarar görmesine engel olduklarını ortaya koymuştur.

Antioksidan bileşikler bakımından, karasal kaynaklı gıdaların yanı sıra mikroalg türleri de önemli yere sahiptir. Bazı mikroalg türleri çeşitli stres koşulları altında büyütülürse (azot yetersizliği, yüksek ışık şiddeti, yüksek tuzluluk v.b.), hücre içinde beta-karoten, astaksantin, zeaksantin, lutein gibi kuvvetli antioksidan özelliklere sahip pigment maddelerinin biriktirilmesi sağlanabilir. Böylece mikroalgal biyoteknoloji kapsamında, kültür koşullarında çeşitli parametrelerle oynanarak hücreler üzerinde çeşitli fizyolojik stresler yaratılabilir. Bu yolla kültüre alınan hücrelerin istenen ürünün daha fazla üretmesi sağlanabilir.

Mikroalgler içerdikleri çeşitli antioksidan vitaminler bakımından da zengindir (Keleş, 1992). Bu nedenle mikroalgler, son yıllarda yapılan araştırmalarda üzerinde en çok çalışılan biyolojik materyallerden biri haline gelmiştir. Ayrıca, mikroalglerden elde edilen antioksidan bileşiklerden bir kısmı günümüzde ticari olarak da üretilmekte ve büyük talep görmektedir. Bu çalışmada oksidasyon olayı ve oksidasyon sonucu insan vücudunda oluşan serbest radikaller ve bunlara karşı mücadele eden antioksidan bileşikler, antioksidanların insan sağlığı yönünden önemi vurgulanmış ve spesifik olarak ta mikroalg hücrelerinin yüksek antioksidan aktiviteye sahip fotosentetik pigmentleri, vitaminler ve yağ asitleri içerikleri açıklanmıştır.

### Serbest Radikaller (Oksidanlar)

Kimyasal bileşikler iki veya daha çok elementin aralarında kimyasal bağ oluşturması ile meydana gelir. Bu bağlar negatif yüklü elektronlarla sarılmıştır ve bu elektronların düzeni bileşiğe kararlılık sağlar. Kararlı bileşiklerin elektronları çiftlenmiş halde bulunur. Eğer elektron çiftlenmemiş ise molekül daha reaktif ve kararsız duruma geçer. Bir ya da daha

fazla sayıda çiftlenmemiş elektrona sahip element veya bileşiklere "serbest radikaller" denir.

Serbest radikallerdeki çiftlenmemiş elektronlar kararlı duruma geçmek ister ve kararlı halde bulunan bir bileşikten elektron alarak, bu bileşiği yeni bir serbest radikal haline dönüştürür. Serbest radikallerin başlattığı bu zincirleme reaksiyonlar dizisi, antioksidanlar tarafından durduruluncaya kadar devam eder. Oksidasyon olayı aslında hayatın her evresinde yaşamakta olduğumuz doğal bir süreçtir. Günlük hayatımızda, örneğin kabuğu soyulan bir elmanın bir süre sonra kahverengileşmesini oksidasyon olayına bir örnek olarak verilebiliriz.

Oksijen, yaşam için vazgeçilmez bir molekül olmasına rağmen aynı zamanda vücut içinde reaktif oksijen türlerinin oluşmasına neden olur. Reaktif oksijen türleri metabolizmaya zarar verebilecek bir dizi reaksiyonu başlatır ve bunlar canlı için aynı zamanda bir tehdit unsuru haline gelir.

Organizmada serbest radikaller gerek normal metabolik faaliyetlerin bir yan ürünü olarak, gerekse radyasyon, ilaçlar ve diğer zararlı kimyasalların etkisi ile oluşur. Metabolizma yan ürünleri olarak süperoksit anyonları (O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>), hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve hidroksil radikali (OH) gibi mutajenler meydana gelir. Ayrıca NADPH oksidaz gibi bazı enzimler küçük miktarlarda Reaktif Oksijen Türleri (ROS) üretir. Hücre içi ROS'un % 90'dan fazlası aerobik solunum reaksiyonları zincirinde mitokondriumun iç membranında üretilir (Wei ve Pang, 2005). İki tarafı keskin bir bıçak gibi kabul edilen ROS, düşük dozlarda çeşitli stres tepkilerinde arabulucu gibi rol oynarken, yüksek dozlarda (oksidatif stres gibi) hücrenel zararlara yol açar (Martin ve Barret, 2002). Oksidan ve mutajen özellikte olan bu metabolizma yan ürünleri DNA, proteinler ve diğer makromoleküllerde tahribata hatta hücrenin ölümüne neden olarak kronik hastalıkları başlatır (Kazanç, 1997).

### Antioksidanlar

Çeşitli mekanizmalar sonucu ortaya çıkan serbest radikallere karşı vücutta doğal bir savunma mekanizması vardır. Bu savunma mekanizmasını oluşturan bileşiklere "antioksidanlar" denir. Antioksidanlar doğal antioksidanlar ve ilaçlar olmak üzere iki grupta toplanabilir.

Doğal antioksidanlar arasında enzimler (superoksit dismutaz-SOD, katalaz-CAT, glutation peroksidaz-GP, glutation redüktaz, sitokrom-C-oksidad, hidroksiperoksidaz), makromoleküller (seruloplazmin, transferrin, ferritin, myoglobin, haptoglobilin) ve mikromoleküller (β-karoten, A-vitamini, C-vitamini, E-vitamini, tokoferoller, tiol içerener, glutation (GSH), N-asetil sistein, metionin, kaptopril, ubiguinon) sayılabilir (Hilmi, 1994).

Antioksidanlar başlıca dört yolla oksidanları etkisiz hale getirirler;

1. Süpürme etkisi (Scavenging): Oksidanları daha zayıf yeni bir moleküle dönüştürerek etkisizleştirir. Antioksidan enzimler ve mikromoleküller bu yolla etki eder.

2. Söndürme etkisi (Quenching): Oksidanlara bir hidrojen

aktararak inaktive etmesine denir. Vitaminler, flavanoidler, timetazidin ve mannitol bu şekilde etki eder.

3. Zincir reaksiyonlarını kırma etkisi (Chain Breaking): Hemoglobin, serüloplazmin ve ağır mineraller oksidanları kendilerine bağlar ve inaktive eder.

4. Onarma etkisi (Repair): Oksidatif hasar görmüş biyomoleküllü onarırlar.

Düzenli çalışan bir metabolizmada mitokondriyel sitokrom sistemi, sitozoldaki organelleri oksidanların zararlı etkilerinden korur. Bu sistemin yetersiz kaldığı durumlarda doğal enzimler devreye girer. Enzimlerce etkisiz hale getirilemeyen oksidanlar ilk olarak hücre membranındaki lipidleri etkileyerek "lipid peroksidasyonu"nu başlatır. Lipid peroksidasyonu, membranlarda bulunan çoklu doymamış yağ asitlerinin (PUFA) serbest oksijen radikalleri tarafından peroksitler, alkoller, aldehitler gibi çeşitli ürünlere yıkılması reaksiyonudur ve sonuçta ortaya çıkan biyo-aktif aldehitler hücre hasarına neden olur (Benzer ve Ozan, 2003). Lipid peroksidasyonu sırasında yeterli düzeyde Vit-E ve Vit-C gibi antioksidan vitaminlerin bulunması halinde bu tip hücre hasarlarının önüne geçilebilir.

Tokoferoller (E-vitamini), askorbik asit (C-vitamini), karotenoidler, bioflavonoidler ve retinoidler karasal kaynaklı ürünlerde ve alglerde bulunabilen antioksidan bileşiklerdir. Tokoferollerden insan vücudunda en çok  $\alpha$ -tokoferol, daha sonra da  $\gamma$ -tokoferol bulunur. Tokoferol türlerinin antioksidan aktiviteleri arasında farklar vardır ve singlet oksijeni süpürme kapasitesi  $\alpha > \beta > \gamma > \delta$  tokoferole doğru gittikçe azalır (Kazanç, 1997). İnsan vücudunda tokoferol sentezlenemediği için dışarıdan alınmak zorundadır. Vücuda alınan tokoferol incebağırsakta emilir ve lenf yolu ile dolaşıma katılır. E vitamininin antioksidan özelliği, serbest radikallerin başlattığı lipid peroksidasyonunu inhibe etmesinden ileri gelir (Chan ve Decker, 1994).

Suda çözünen bir vitamin olan C-vitamini vücut sıvısında genellikle askorbat olarak bulunur. Kolayca elektron vererek dehidro askorbik asite kendiliğinden okside olur ve superoksit, hidrojen peroksit, hipoklorit, hidroksil radikali, peroksil radikali ve singlet oksijeni süpürücü etki gösterir. C-vitamini lipid peroksidasyonunu başlatmadan peroksil radikallerini su fazında inhibe ederek, biyolojik membranları peroksidatif hasardan korur.

Diğer önemli antioksidan maddeler arasında karotenoidler gelmektedir. Karotenoidler sadece fitoplankton, algler, bitkiler ve sınırlı sayıdaki mantar ve bakteriler tarafından üretilebilen, 700'ün üzerinde yağda çözünebilen tabiatta pigmente sahip olan bir ailedir. Karotenoidler genel olarak havuç, domates, greyfurt, portakal, ıspanak gibi sebze ve meyvelerin kırmızı, turuncu, sarı ve yeşil renklerinden sorumludur. Alglerin fotosentetik pigmentleri arasında yer alan karotenoidlerin çoğu fotosentez işleminde aktif olarak rol oynamaz. Işıktan kapılan enerjinin klorofil moleküllerine aktarılmasını sağlar. Bu nedenle karotenoidler alglerde aksesuar pigmentler arasında kabul edilir ve pek çok alg grubunda yaygın olarak bulunur.

Karotenoidler insanda ince barsakta %5-50 oranında

pasif difüzyon ile emilir. Bu emilim oranı diyetdeki yağ miktarıyla ilişkilidir (Frel, 1994). Karotenoidler hücreyi oksidatif strese; triplet molekülleri ve singlet oksijeni süpürerek, serbest radikalleri inhibe ederek korur (Tee, 1992).

Provitamin A aktivitesi gösteren karotenoidler  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  karoten ve kriptoksantindir. Yanı sıra zeaksantin ve lutein pigmentleri *Dunaliella salina* (Chlorophyceae)'dan elde edilmektedir.

Halen  $\beta$ -karoten üretiminde en önemli ticari türlerden *Dunaliella* sp., doymuş NaCl solüsyonunda bile yaşayabilir ve kuru ağırlığının % 40'ından fazla gliserol ve % 10'undan fazla beta-karoten biriktirebilir (Ben-Amotz ve Avron, 1983). Günümüzde gliserol ve beta-karoten üretmek için İsrail ve Avustralya'da kurulmuş ticari *Dunaliella* kültürü endüstrileri bulunmaktadır.

Diğer taraftan çok güçlü bir antioksidan özelliğe sahip olduğu için süper karotenoid olarak adlandırılan "astaksantin" pigmenti (Gökpınar ve Göksan, 2002), *Haematococcus pluvialis* (Chlorophyceae)'ten kuru ağırlığının % 5'ine (Johnson ve Schroeder, 1996; Guerin ve diğ., 2003) yakın bir değerinde elde edilebilmektedir.

#### Mikroalglerde Antioksidan Vitaminler ve Pigmentler

Mikroalgler akuakültürde bivalv, krustase ve balık türlerinin büyüme safhalarında kullanılan önemli bir besin kaynağıdır. Bunun yanı sıra bazı krustase ve balık türlerinin juvenil ve larva safhalarında tükettiği zooplanktonun kültüründe besin kaynağı olarak kullanılır. Bu nedenle mikroalgler su ürünleri yetiştiriciliğinin "olmazsa olmaz" basamaklarından biridir.

Ayrıca insan sağlığına olumlu etkileri nedeni ile halen insanlar tarafından yaygın bir şekilde tüketilen başlıca iki türün (*Spirulina* ve *Chlorella*) tabletleri dünya sağlıklı gıda pazarlarında yer almaktadır. Bunun yanı sıra çok güçlü antioksidan etkiye sahip pigment, astaksantini hücre içinde yüksek miktarda biriktirme özelliğine sahip olan *Haematococcus pluvialis* (Chlorophyceae)'in kapalı sistemlerde (panel ya da tübüler fotobiyoreaktörler) üretimi yapılmaktadır (Torzillo et al., 2003)

Mikroalglerin besleyici değeri ile ilgili araştırmalar giderek artmakta ve halen ticari olarak üretimi yapılan birkaç türe ilaveten yığın kültüre uygun alternatif yeni türlerin keşfine çalışılmaktadır. Böylece akuakültür yanında insan sağlığı yönünden değerli olan yeni türlerin üretimi yapılabilecektir.

Mikroalglerin besleyici değeri büyüklük, şekil, sindirilebilirlik ve biyokimyasal yapı gibi parametreler ile değişir (Brown ve diğ., 1999). Çeşitli vitaminler bakımından zengin olan mikroalgler, akuatik canlılar için primer vitamin kaynağı olmaları bakımından önemlidir ve mikroalg türünün besleyici değerini etkileyen önemli bir faktördür. Çeşitli mikroalg türleri vitamin içerikleri bakımından incelenmiştir. *Nannochloropsis* sp., *Pavlova pinguis*, *Stichococcus* sp. ve *Tetraselmis* sp. türleri 100  $\mu\text{mol}$  foton  $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$  gibi düşük bir ışık şiddeti karşısında, 12:12 ışık rejimi ile büyütülmüş ve logaritmik fazda ürün hasat edildiğinde vitamin içeriklerinin türler arasında 2-3 kat kadar değiştiği gözlenmiştir. Vitamin miktarları kuru ağırlık temelinde ifade edildiğinde, askorbat

1.3-3.0 mg g<sup>-1</sup>, β-karoten 0.37-1.05 mg g<sup>-1</sup>, α-tokoferol 0.07-0.27 mg g<sup>-1</sup>, tiamin 29-109 µg g<sup>-1</sup>, riboflavin 25-50 µg g<sup>-1</sup>, total folat 17-24 µg g<sup>-1</sup>, pyridoksin 3.6-17 µg g<sup>-1</sup>, kobalamin 1.7-1.95 µg g<sup>-1</sup> ve biotin 1.1-1.9 µg g<sup>-1</sup> aralığında değişmiş, retinol ise sadece *Tetraselmis* sp'de (2.2 µg g<sup>-1</sup>) tespit edilmiştir (Brown ve diğ., 1999). Bu değerler, akuatik besin zincirinde mikroalglerin primer vitamin kaynağı olarak diğer canlıların beslenmesinde oynadığı rolün önemini gösterir.

*Chlorella* gıda desteği olarak insanlar tarafından kullanılan tek hücre proteinin ham maddesidir ve *Chlorella* biyoması tablet şekliyle pazarda yerini almıştır. *Chlorella* aynı zamanda akuakültürde yağ asitleri ve vitaminlerin primer kaynağı olarak balık yemlerine katılmaktadır. Japonya'da bir sıcak su kaynağından izole edilen termofilik *Chlorella sorokiniana* H-84 suşu yüksek sıcaklık ve yüksek CO<sub>2</sub> düzeylerine toleranslı bir türdür ve 35°C'de, %10 CO<sub>2</sub> ilave edilmiş havalandırma ile 150 µmol foton m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> ışık şiddetinde sürekli aydınlatma altında yürütülen kültürlerden alınan *Chlorella* ekstraktlarında antioksidan aktivite ölçülmüştür (Matsukawa, 2000). *Chlorella sorokiniana* H-84 suşunun kimyasal yapısı kuru ağırlık bazında, %68.5 protein, %11.9 karbohidrat ve %10 lipidlerden oluşur. Ayrıca hücreyi fotooksidatif zararlardan koruyan karotenoidler bakımından da zengindir (Siefermann-Harms, 1985; Lichtenthaler, 1987). Bunlar aynı zamanda diğer bitkilerde de oluşan antioksidan aktiviteye sahip bileşiklerdir (Martin ve diğ., 1996; Schwartz, 1996). *C. sorokiniana* H-84 suşunda kuru ağırlığın %0.69'u karotenoidlerden oluşur (6900 µg g<sup>-1</sup> dw). Major karotenoid grubu lutein (4300 µg g<sup>-1</sup> dw), yanında α-karoten (420 µg g<sup>-1</sup> dw), β-karoten (600 µg g<sup>-1</sup> dw), β-kriptoksantin (36 µg g<sup>-1</sup> dw) ve zeaksantin (140 µg g<sup>-1</sup> dw) pigmentleri de bulunur. Vit-E'yi oluşturan major grup α-tokoferol 112 µg g<sup>-1</sup> dw iken β-tokoferol 4 µg g<sup>-1</sup> dw düzeyindedir.

β-karoten yağda çözünen bir pigmenttir ve yağda çözünen Vit-A'nın hammaddesidir. Oksidasyon ile oluşan serbest radikalleri scavenging etki ile süpürür ve oksidasyonun neden olduğu hastalıklara karşı korur. Karotenoidler arasında lutein'in antioksidan aktivitesi α- veya β-karoten kadar yüksek değildir. Ancak karotenoidlerin hücre için antioksidan aktivitesi karışım yüzdelerine bağlıdır. Karotenoidlerin antioksidan aktivitelere bağlı olarak kanser oluşumunu inhibe ettikleri pek çok araştırıcı tarafından rapor edilmiştir. Bazı karotenoidlerin UV ışık ve kimyasalların neden olduğu tümörleri inhibe ettikleri ve immün cevabı arttırdıkları, yüksek antioksidan aktiviteye sahip Vit-E ve α-tokoferol'ün ise cildi UV ışığın neden olduğu hasarlara karşı koruduğu gösterilmiştir (Tojo ve Lee, 1989).

Radikalleri süpürme etkisi ile inhibe eden *Chlorella* ekstraktı, α-tokoferol ve karotenoidler gibi lipofilik antioksidan bileşikler içerir. *Chlorella sorokiniana* H-84'den izole edilen yüksek moleküler ağırlıktaki fotosentetik pigmentler gibi antioksidanlar kozmetik ve farmasötik alanında kullanılabilecek doğal antioksidanlardır.

Karotenoid biriktirme yeteneğine sahip olan türler arasında *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella zofingiensis*, *Dunaliella salina* ve *Haematococcus pluvialis*'i sayabiliriz.

*Dunaliella salina* (Chlorophyceae) daha çok tuzla parsellerinde rastlanan yüksek tuzluluğa hücre dışı gliserol salgısı ile osmoregülasyon sağlayarak adapte olabilmış, yüksek miktarlarda karotenoid biriktirme yeteneğine sahip olduğu bilinen bir kaç mikroalg türünden biridir. *Dunaliella salina* biyoması kuru ağırlığın %2.8 w/w düzeyinde karotenoid içeriğine sahip bir mikroalg türüdür. İçerdiği major karotenoid grubu β-karoten başta olmak üzere, α-karoten, lutein ve likopen içerir. Total karoten içeriğinin %86.5'u β-karoten'den oluşur (Murthy ve diğ., 2005). β-karoten gibi yağda çözünen pigmentler serbest radikalleri süpürür (scavenging etki) ve lipofilik yapıda olmalarından ötürü özellikle ROS'un hücre içi membran yapıları üzerindeki oksidatif baskıyı azaltır. Ayrıca katalaz, peroksidaz ve super oksit dismutaz gibi karaciğer enzimlerinin yeniden onarılmasını sağlar.

Mikroalg türlerinin yanı sıra makroalgler de yüksek antioksidan etkiye sahip bileşikler içermektedir. Alglerdeki yüksek antioksidan etki glutatyon, askorbik asit, α-tokoferol, β-karoten, flavonoidler, hidrokinonlar, fikosiyeninler, prolin, mannitol, myoinositol, fenolik bileşikler ve poliaminler gibi enzimatik olmayan antioksidan bileşikleri yüksek düzeyde içermesinden ileri gelir (Mallick ve Mohn, 2000). Örneğin kahverengi alglerden 11, yeşil alglerden 1 ve kırmızı alglerden 5 tür olmak üzere toplam 17 makroalg türü üzerinde yapılan bir araştırmada *Sargassum* spp.'nin en yüksek antioksidan etkiye sahip olduğu ortaya çıkarılmıştır (Matsukawa ve diğ., 1997). Yine Akdenizde yayılım gösteren *Cystoseira* genusuna ait 8 türde yapılan bir çalışmada, bu türler arasında *Cystoseira amentacea* var. *stricta* ekstraktlarının en yüksek antioksidan aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir (Roberto, 2001).

## Sonuç

Canlı sistemlerde serbest radikaller anabolik ve katabolik süreçler sonucu oluşabileceği gibi, radyasyon, ilaçlar, zehirli kimyasallar gibi maddelerin tesiri ile ortaya çıkabilirler. Hücre içinde oluşabilen serbest radikaller superoksit anyonları, hidroksil radikali ve hidrojen peroksit gibi oksijen içeren reaktif moleküllerdir ve Reaktif Oksijen Türleri (ROS) olarak adlandırılırlar. Hücre içinde diğer moleküller ile hızla reaksiyona girip onların yapısını bozacak zincirleme reaksiyonları başlatan bu oksidan moleküller ancak antioksidan moleküller tarafından çeşitli mekanizmalarla durdurulabilirler. Antioksidan moleküller arasında Vit-A (öncüsü β-karoten), Vit-E (öncüsü α-tokoferol) ve Vit-C (askorbat) sayabiliriz ve insan sağlığı bakımından önemli etkiye sahiptirler. Halen insanlar tarafından yaygın olarak kullanılan antioksidanlar karasal kaynaklı gıdalardan sağlanmaktadır. İlk anda sayabileceğimiz gıdalar arasında avokado, kavun, domates, greyfurt, çilek, kiraz, vişne, portakal, karnabahar, brokoli, şeftali, havuç, ayçiçek yağı, zeytin yağı çeşitli antioksidan vitaminler bakımından zengin geleneksel ürünlerdir. Kuvvetli antioksidan etkiye sahip fotosentetik pigmentler bakımından zengin olan makro ve mikroalgler aynı zamanda antioksidan vitaminler bakımından da zengindir. Bu antioksidan pigmentler arasında

karotenoidleri (astaksantin, zeaksantin, kriptoksantin, lutein,  $\alpha$ -karoten,  $\beta$ -karoten), yağda eriyen vitaminlerden Vit-E türleri tokoferoller ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - ve  $\delta$ -tokoferol) ve Vit-C (askorbat)'yi sayabiliriz. Makro ve mikroalglerin antioksidan vitamin ve pigmentlerin yanı sıra çoklu doymamış yağ asitlerinin de (Gökpınar et al., 2001) zengin bir kaynağı olması önemlerini bir kat daha arttırmaktadır.

### Kaynakça

- Benzer F., S.T. Ozan, 2003. *Fasciola hepaticae* Enfekte Koyunlarda Lipid Peroksidasyonu, Antioksidant Enzimler ve Nitrik Oksit Düzeyleri, Turk J Vet Anim Sci, 27: 657-661.
- Brown M.R., M. Mular, I. Miller, C. Farmer, C. Trenery, 1999. The vitamin content of microalgae used in aquaculture. J Appl.Phycol., 11: 247-255.
- Chan K.M., E.A. Decker, 1994. Endogenous skeletal muscle Antioxidants, Critical Reviews in Food Sciences and Nutrition, 34: 403.
- Frel B. 1994. Natural Antioxidants in Human Health and Disease, Academic Press.
- Guérin M., M.E. Huntley, M. Olaizola, 2003. *Haematococcus* astaxanthin, health and nutritional applications. Trends in Biotechnology, 21: 210-216.
- Gökpınar, Ş., Göksan, T. (2002) Doğanın süper karotenoidi: astaksantin, Agro-Endüstri Ar-Ge Proje Pazarı, 30-31 Mayıs, s. 31, İzmir (Tebliğ).
- Gökpınar, Ş., Göksan, T., Durmaz, Y. (2001) PUFA (çok doymamış yağ asitleri) kaynağı olarak mikroalgler, XI. Ulusal Su Ürünleri Sempozyumu, 4-6 Eylül, Cilt II, s. 779-785, Hatay (Tebliğ).
- Harman D., 1956. A theory based on free radicals and radiation chemistry. J Gerontol, 11: 298-300.
- Hilmi Ş., 1994. Oksidanlar ve antioksidanlar. THTDrg, 48:1-2,44-49.
- Johnson E.A., W.A. Schroeder, 1996. Microbial carotenoids. Advances in Biochem. Engineering/Biotechnology 53: 119-178.
- Kazanç M.B, 1997. Antioksidan Vitaminler. Sendrom, Temmuz; 14-22.
- Keleş F., 1992. Antioksidan vitaminlerin Sağlığa Etkileri. Gıda Sanayii, Sayı:50; 49-51.
- Lichtenthaler H.K., 1987. Chlorophylla and carotenoids: pigments of photosynthetic biomembranes. Methods in Enzymology, 148: 350-382.
- Mallick N., F.H. Mohn, 2000. Reactive Oxygen species: response of algal cells. J. Plant Physiol. 157: 183-193.
- Martin K.R., J.C. Barret, 2002. Reaktif oksijen species as double-edged swords in cellular processes:low-dose cell signaling versus high-dose toxicity. Hum.Exp.Toxicol.21: 71-75.
- Martin G.M., S.N. Austad, T.E. Johnson, 1996. Genetic analysis of aging: role of oxidative damage and environmental stresses. Nat. Genet. 13: 25-34.
- Matsukawa R., M. Hotta, Y. Masuda, M. Chihara, I. Karube, 2000. Antioxidants from carbon dioxide fixing *Chlorella sorokiniana*. J Appl.Phycol.,12: 263-267.
- Matsukawa R., E. Dubinsky, E. Kishimoto, Y. Masaki, T. Takeuchi, M. Chihara, Y. Yamamoto, E. Niki, I. Karube, 1997. A comparison of screening methods for antioxidant activity in seaweeds. J Appl.Phycol. 9: 29-35.
- Murthy K.N.C., A. Vanitha, J. Rajesha, M.M. Swamy, P.R. Sowmya, G.A. Ravishankar, 2005. In vivo Antioxidant activity of carotenoids from *Dunaliella salina* - a green microalga. Life Sci. 76: 1381-1390.
- Roberto G., M.T. Baratta, D M. Biondi, V. Amico, 2001. Antioxidant activity of extracts of the marine algal genus *Cystoseira* in a micellar model system . J Appl.Phycol. 13: 403-407.
- Schwartz J.L., 1996. The dual roles of nutrients as antioxidants and prooxidants: Their effects of tumor cell growth. J.Nutr. 126: 1221S-1227S.
- Siefermann-Harms, 1985. Carotenoids in photosynthesis 1.Location in photosynthetic membranes and light harvesting function. Biochim.Biophys. Acta 811: 325-355.
- Tee E.S., 1992. Carotenoids and Retinoids in Human Nutrition, Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 31: 103.
- Tojo K., A.C. Lee, 1989. Skin penetration of vitamin C and E. J.Soc.cosmet. Chem. 40: 119-125.
- Torzillo, G., Goksan, T., Faraloni, C., Kopecky, J. and Masojidek, J. (2003) Interplay between photochemical activities and pigment composition in an outdoor culture of *Haematococcus pluvialis* during the shift from the green to red stage, Journal of Applied Phycology 15, 127-136.
- Wei Y.H., C.Y. Pang, 2005. The Role of Mitochondria in human aging process. Biotech International, 17: 8-13.