

GOSSYPOL ve TAVUKLARDAKİ ETKİLERİ ÜZERİNE

Şükrü Gürtunca*

Pamuk tohumunun toksisitesi dolaysız olarak gossypol içeriği ile ilgilidir. Gossypol, bitki (*Gossypium hirsutum*)'nin köklerinde sentezlenen doğal bir polifenoldür. Köklerdeki oranı tohumlardakinin 3-4 katıdır. Pamuğun bezsiz varyetelerinde köklerdeki gossypol yoğunluğunda düşme olmadığından, buradan tohumlara taşınmayı önleyen faktörlerin varlığı olanaksal görülmektedir.

Bitkinin topraküstü bölümündeki gossypol tümcek tohumlarda, kotiledonlar ve aksial dokunun çevresinde serpilmiş durumda bulunan pigment bezlerinde yerleşmiştir. Bezler 100-400 mikron uzunlukta, oval biçimde interselüler kuruluşlardır. Her bez semisolid bir içeriği tutmaktadır. Bu içerik selüloz benzeri bir membranla çevrilmiştir. Bezlerin rengi, çevre koşullarına ve büyüme evrelerine göre sarıdan portakal sarısı, kırmızı ve mora kadar değişmektedir. Bezlerin sıvı bölümünde % 20-46 oranında gossypol bulunur. Pigment bezlerinin fraksiyonasyonu, maksimum toksisitenin aseton ve suda eriyen fraksiyonda toplandığını göstermektedir^{3,20}.

Pamuk tohumundaki gossypol içeriğini güvenli sınırlara kadar indirgeyen geliştirilmiş yöntemler vardır. Bundan başka bezler ve gossypol içerikleri genetik olarak denetlenebilmektedir. Breeding yoluyla bezler ve gossypol elimine edilmektedir. Bununla beraber, bezsiz pamuk tohumu ununda büyümeyi inhibe eden bir faktörün bulunduğu da ileri sürülmektedir¹⁴.

Pamuk tohumundan bezlerin separasyonu çokluk flotasyon yöntemi ile yapılmaktadır. Organik sıvı karışımları aracılığıyla bezler zedelenmeden uzaklaştırılabilir. Bezler suyla değinimde kolaylıkla

* A. Ü. Veteriner Fakültesi Farmakoloji ve Toksikoloji Kürsüsü Doçenti.

yırtılır. Gossypolün indirgenmesinde ısı ve basınç da uygulanır. Pigment bezlerinden ayrılan gossypol, özellikle pişirme işlemi sırasında proteinle birleşir.

Bağlanmış gossypol serbest gossypolden çok daha az toksik niteliktedir. Proteine bağlanma lizinin epsilon-amino grubu sayesinde olmaktadır. Gossypolün bir bölümü de rasyona pamuk tohumu unu katılacağı zaman inaktive edilir. Üre, lizin, aminoasetik asid ve 1-3-diaminopropanol katımıyla hazırlanan karma diyetle gossypolü tutmak çabaları olumlu sonuç vermemiştir.^{10,11}

Gossypol glikoz ile de kombine olur. Kombinasyon ürünü orijinal gossypole oranla fareler için daha toksiktir. Öte yandan aminoasetik asitle olan kombinasyon ürünü ne fareler ve ne de tavuklar için toksik değildir.

Pamuk tohumu unu tutan rasyona demir tuzları katılarak da gossypolün toksisitesi indirgenir. Gossypolün asetik asid içinde ve demirin de heksahidrat ferro sülfat biçiminde verilmesinden sonra serbest gossypol ekskresyonu düşmektedir. Demirle gossypolün molar oranı 4/1 düzeyinde olduğu zaman maksimum inaktivasyon meydana gelmektedir.^{7,22}

Pamukyağında gossypolün bulunması durmakla yağın esmerleşmesine yol açar. Tablo I'de belirtildiği gibi kabuğu ayıklanmış ve yağı alınmış pamuk tohumu önemli ve zengin bir protein kaynağıdır.²⁰

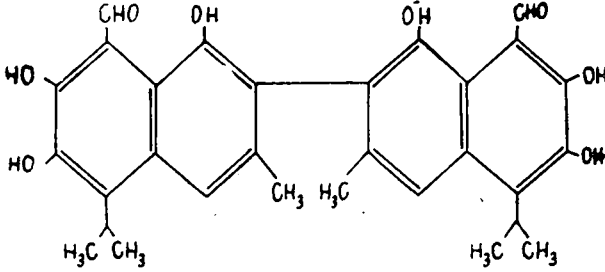
TABLO I.

Bezsiz pamuk tohumu unu - % Bileşim²⁰

Varyete	Akala (1966)	Gregg G-V (1966)	Watson Gl-16 (1966)
Kuru ağırlık %			
Protein	65.9	63.6	58.8
Nitrojen	10.54	10.18	9.41
Lipid	1.2	1.2	1.3
Ham lif	2.6	3.5	2.8
Kül	8.6	7.1	9.3
Fosfor	2.3	2.4	2.5
Kalsiyum	0.1	0.1	0.2
Total şeker	5.1	3.2	6.0

Gossypolün yapısı Adams *et al.*² tarafından aydınlatılmıştır. Gossypol irasal tepkiler veren hidroksil ve formil gruplarını tutan binaftil tipte bir bileşiktir. Aldehid, semiasetal ve kinoid tipte bileşikler oluşturur. Kloroformlu çözeltilsinin ve 13 türeviyle degradasyon ürünlerinin infrared spektrumu tautomerik şekilde bulunduğunu göstermektedir.

Gossypol, 1,1', 6,6', 7,7' -heksahidroksi- 3,3' -dimetil- 5,5' -diizopropil- 2,2' -binaftil- 8,8' -dialdehid'dir. Sentezi kimyasal yapısını doğrulamıştır^{1,2,4,6}.



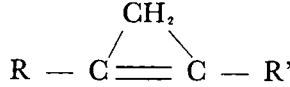
Pamuk tohumunda gossypolden başka; gossypolden türeyen gossypurpurin, gossyfulvin, gossyaerculin ve gossyverdurin pigmentleri de vardır¹⁹. Pratik bakımdan bu bileşiklerin biyolojik tepkileri konusunda açıklama yoktur.

Gossypolün toksisitesine karşı tavuklar; domuz, kobay ve köpeklerden daha az duyarlılar. Gerçekte, tavuklarda toksisite düzeyini saptamak bir hayli zordur. Çünkü tavuk rasyonundaki serbest gossypolün güvenilir düzeyi % 0.016 ile % 0.06 arasında değişmektedir^{10,11}. Toksik sınırın değişmesinde rasyonda bulunan proteinin nitelik ve düzeyi de rol oynar. Bir başka sorumlu da pamuk tohumu ununda gossypolün durağan olmayışıdır.

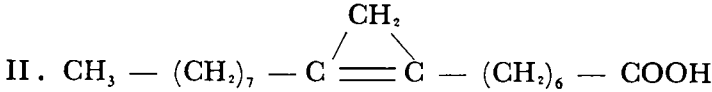
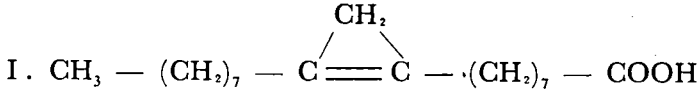
Tavuklarda kronik gossypol zehirlenmesinde ayaklar güçsüz, kondisyon düşük, besin alışı azalmış ve yumurtlama durmuştur. Hemolitik anemi, eritropeni, safra kesesi genişlemesi, perikardium ve peritonda seröz sıvı birikimi vardır. Vücut ağırlığı üzerinden gossypol düzeyi 2 mg/gr olduğu zaman tavuklar 48 saatte ölür. Bu durumda belirgin hemokonsantrasyonla birlikte bağırsak mukozası, dalak ve karaciğerde seroid doğada sarı-kahverenginde pigment görülür.

Az miktarda pamukyağı tutan pamuk tohumu unu ile beslenen tavuklardan elde edilen yumurtalar buzdolabında tutulduğu zaman yumurta akı ve sarısının renk düzeni bozulur. Yumurtanın irasal fiziksel özelliği de yitime uğrar. Pamukyağındaki siklopropan yağ asitleri, yumurta akı ve sarısına pembe renk verir. Gossypol salt yumurta sarısının rengi üzerine etkir^{5,7,15,18,23}. Ham pamukyağı verilince değişiklik üç gün sonra belirir. Yumurtada dıştan bir belirti görülmez, buzdolabında 4 hafta kaldıktan sonra saptanır. İlk belirti, yumurta sarısına en yakın katmanda başgösterir. Kapok tohumu yağı ile *Sterculia foetida* yağı da yumurta akının pembeleşmesine yol açar. Bu yağ-

ların verilmesinden üç gün sonra elde edilen yumurtalar değişiklik gösterir. Yukarıdaki yağlarla birlikte pamukyağı, Halphen sınavıyla olumlu tepki verir. Halphen sınavında moleküler konfigürasyon olarak, aşağıda gösterilen, siklopropenilen radikali tutan süstitütlü propene gerekseme vardır. R ve R' karbon zincirli süstitüentlerdir.



Sterculia foetida yağında % 70 oranında propen halkalı 8-(2-oktil-1-siklopropenil) oktanoik asid, yani sterkulik asid (I) ile sterkulik asidin homoloğu 7-(2-oktil-1-siklopropenil) heptanoik asid ya da malvalik asid (II) bulunur.



Yalnız bu asidler ve onların intakt siklopropen halkası tutan türevleri, yani sterkulik asidin metil eteri, esteri, polimeri, dihidrosterkulik asid, sterkulik asidden türeyen alkol ile malvalik ve sterkulik asidlerin gliserol esterleri Halphen sınavıyla olumlu tepki vermekte ve yumurta akının pembeleşmesine sebep olmaktadır. Pamukyağındaki total yağ asidlerinin % 0.7-1.5'u malvalik ve % 0.3-0.5'i da sterkulik asiddir^{4,5,21,24,25,26}. Siklopropenoid doğada yağ asidi tutan bitkilerin en önemlileri Tablo II'de gösterilmiştir.

TABLO II.

Siklopropenoid yağ asidi tutan bitkilerin başlıcaları.

Malvaceae:	Sterculiaceae:
Abutilon theophrasti	Brachychiton acerifolium
Gossypium hirsutum	Brachychiton populneum
Hibiscus cannabinus	Firmiana simplex
Hibiscus moscheutos	Sterculia foetida
Hibiscus syriacus	Bombacaceae:
Lavatera trimestris	Bombax oleagineum
Malva parviflora	Pachira aquatica
	Styracaceae:
Malva verticillata	Styrax americana

Siklopropenoid bileşikler halojenasyon, hidrojenasyon, sulu asidlerle muamele ve siklopropen halkasında süstitüsyon yoluyla inaktif şekle sokulabilir. En etkili ve pratikte en çok uygulanan yöntem, tavuk

yemi olarak değerlendirilecek pamuk tohumunun -yağın kalıntısız düzeye inmesini sağlayacak biçimde- ticarî heksanla ekstraksiyonunu yapmaktadır.

Yumurta akında pembeleşmenin meydana gelmesi için tavuklara günde 25 mg malvalik ya da sterkulik asid vermek yetmektedir. Bu miktar 2.5 gr pamukyağına eşdeğerdir. Günlük doz 50 mg'ı aşmadıkça, yumurtlama aksamaz, ancak düzey 250 mg/gün'ü bulunca yumurtlama birkaç gün içinde durur. Isının pembe rengin oluşması üzerindeki etkisi kesindir. Sterkulik asid verilmiş tavukların yumurtaları, 1 °C'de tutulursa yumurta akı ilk iki günde normaldir. 8'inci günden sonra pembeleşme başlar, 66'ncı günde tam pembedir. Isı 20 °C olduğu zaman 8'nci günde kesin pembeleşme meydana gelir^{8,9,17}.

Yumurta akının renginin pembeleşmesinde vitellin membranının geçirgenliğinin artışı rol oynar. Malvalik ve sterkulik asidler geçirgenliği çoğaltır. Bu asidler yumurta sarısında birikmektedir. Sonuçta durmakla yumurta sarısının pH'sı yükselir ve su içeriği artar; buna karşılık demir, amonyak ve yağ içerikleri azalır. Gossypol -yumurta uzun süre saklansa da- yumurta akının rengine etkimez. Bununla beraber Kemmerer ve Heywang¹⁷ içinde % 0.5 oranında pamukyağı bulunan rasyona % 0.002 oranında gossypol katılması halinde, yumurta akının pembeleşme insidensinin % 50'den % 100'e çıktığını saptamışlardır.

Ham pamukyağı verilmiş tavukların yumurtaları üzerindeki elektroforetik araştırmalar yumurta akından sarısına doğru ovalbümin, konalbümin ve lizozim geçişi olduğunu göstermiştir. Konalbümin dolaysız olarak pembe rengin oluşumuna katılır. Normal halde yumurta akında bulunan konalbümin yumurta sarısındaki demirle birleşir ve pH 10'da maksimum olarak beliren pembe renkli bileşiği doğurur. Yumurta sarısına geçen konalbümin de yüksek pH nedeniyle yumurta sarısı proteinlerinden libere olan demire bağlanır. Yalnız yumurta sarısında şekillenen konalbümin-demir kompleksinin pembe rengi sarı-esmere değişir^{12,17}.

Arı gossypol ile yapılan deneyler yumurta sarısına etkisi olduğunu aydınlatmıştır. Gossypol *Sterculia foetida* yağıyla verilirse yumurta sarısındaki renk değişikliği belirginleşir. Pamukyağı da aynı etkidedir. Anormal renk demir-gossypol kompleksinden ileri gelir. Siklopropan asidleri yumurta sarısının pH'sını yükselterek ve vitellin geçirgenliğini arttırarak gossypol tepkimesine gereken basamakları gerçekleştirirler^{13,16,17,21}.

Demir-gossypol kompleksi pH indikatörü niteliği taşımaktadır⁹. Alkali çözeltide kahverengi-cımer, neutral ortamda da sarı renk reaksiyonu verir. Rengin özellikle, yumurtanın bekletilmesiyle ortaya çıkması, yumurta sarısının pH'sının yükselmesindedir. Gossypolün yumurta sarısına geçmesinde sterkulik ve malvalik asidlerin etkisi yoktur. Fakat yumurta sarısındaki demir genellikle gossypolden çok, konalbüminle birleşme eğilimindedir.

Pamuk tohumu tutan yemle beslenen tavukların yumurtaları kaynatıldığı zaman yumurta sarısı sertleşir. Bu, yumurta sarısının stearik asid içeriğinin çoğalıp olcuk ve palmito-oleik asid içeriklerinin azalmasının bir sonucu olsa gerektir. Fakat yumurta sarısına albümin sızması da bunun nedeni olabilir.

Literatür

- 1- **Abou-Donia, M. B., Dieckert, J. W. and Lyman, C. M.** (1970): *Mass spectrometry of some gossypol ethers*. J. Agr. Food Chem; 18, 534.
- 2- **Adams, R. T., Morris, R. C., Geisman, T. A., Butterbaugh, D. J. and Kirkpatrick, E. C.** (1938): *Structure of gossypol. An interpretation of its reactions*. J. Am. Chem. Soc., 60, 2193.
- 3- **Altschul, A. M., Lyman, C. M. and Thurber, F. H.** (1958): *Processed plant protein foodstuffs*. Academic Press, Inc., N. Y. pp. 469-534.
- 4- **Carter, F. L. and Frampton, V. L.** (1964): *Review of the chemistry of cyclopropene compounds*. Chem. Rev., 64, 497.
- 5- **Doberenz, A. R., Schneider, D. L., Kurnick, A. A., Vavich, M. G. and Kemmerer, A. R.** (1962): *Physical changes in eggs produced by hens receiving Sterculia foetida oil supplements*. Poultry Sci., 41, 700.
- 6- **Edwards, J. D., Jr.** (1958): *Total synthesis of gossypol*. J. Am. Chem. Soc., 80, 3798.
- 7- **Evans, R. J., Bandemer, S. L., Davidson, J. A. and Schaible, P. J.** (1957): *Studies on the occurrence of pink whites and salmon-colored yolks in stored eggs from hens fed crude cottonseed oil or cottonseed meal*. Poultry Sci., 36, 398.
- 8- **Evans, R. J., Bandemer, S. L., Davidson, J. A. and Bauer, D. H.** (1959): *Protein distribution in fresh and stored shell eggs from hens fed crude cottonseed oil*. J. Agr. Food Chem., 7, 47.

- 9- **Frampton, V. L., Piccolo, B. and Heywang, B. W.** (1961): *Discoloration of stored eggs produced by hens fed cottonseed meal.* J. Agr. Food Chem., 9, 59.
- 10- **Heywang, B. W., Bird, H. R. and Altschul, A. M.** (1955): *The effect of pure gossypol on egg hatchability and weight.* Poultry Sci., 34, 81.
- 11- **Heywang, B. W. and Bird, H. R.** (1955): *Relationship between the weight of chicks and levels of dietary free gossypol supplied by different cottonseed products.* Poultry Sci., 34, 1239.
- 12- **Heywang, B. W.** (1957): *Relationship between discoloration in egg yolks and low dietary levels of free gossypol.* Poultry Sci., 36, 457.
- 13- **Heywang, B. W., Heidebrecht, A. A. and Kemmerer, A. R.** (1965): *Discolorations in stored eggs when layers at two locations were fed cottonseed meals made from glandless and glanded seed.* Poultry Sci., 44, 573.
- 14- **Johnston, C. and Watts, A. B.** (1965): *The characterization of a growth inhibitor of glandless cottonseed.* Poultry Sci., 44, 652.
- 15- **Kemmerer, A. R., Heywang, B. W. and Vavich, M. G.** (1961): *Effect of Sterculia foetida oil on gossypol discoloration in cold storage eggs and the mechanism of gossypol discoloration.* Poultry Sci., 40, 1045.
- 16- **Kemmerer, A. R., Heywang, B. W., Nordby, H. E. and Phelps, R. A.** (1962): *Effect of cottonseed oil on discoloration of cold storage eggs.* Poultry Sci., 41, 1101.
- 17- **Kemmerer, A. R. and Heywang, B. W.** (1965): *Effect of the addition of cottonseed lipids to cottonseed meal on egg discoloration.* Poultry Sci., 44, 889.
- 18- **Lillie, R. J. and Bird, H. R.** (1950): *Effect of oral administration of pure gossypol and of pigment glands of cottonseed on mortality and growth of chicks.* Poultry Sci., 29, 390.
- 19- **Lyman, C. M., El-Nokrashy, A. S. and Dollahite, J. W.** (1962): *Gossyverdurin. A new pigment found in cottonseed pigment gland.* Science, 138, 992.
- 20- **Martinez, W. H., Berardi, L. C. and Goldblatt, L. A.** (1970): *Cottonseed protein products. Composition and Functionality.* J. Agr. Food Chem., 18, 961.

- 21- **Masson, J. C., Vavich, M. G., Heywang, B. W. and Kemmerer, A. R.** (1957): *Pink discoloration in eggs caused by sterculic acid.* Science, 126, 751.
- 22- **McKnight, W. F. and Watts, A. B.** (1969): *Inactivation of gossypol by iron.* Poultry Sci., 48, 1842.
- 23- **Narain, R., Lyman, C. M. and Couch, J. R.** (1957): *High levels of free gossypol in hen diets. Effects on body weight, feed consumption and egg production.* Poultry Sci., 36, 1351.
- 24- **Phelps, R. A., Shenstone, F. S., Kemmerer, A. R. and Evans, R. J.** (1965): *A review of cyclopropenoid compounds. Biological effects of some derivatives.* Poultry Sci., 44, 358.
- 25- **Shenstone, F. S. and Vickery, J. R.** (1959): *Substances in plants of the order Malvales causing pink whites in stored eggs.* Poultry Sci., 38, 1055.
- 26- **Shenstone, F. S. and Vickery, J. R.** (1961): *Occurrence of cyclopropene acids in some plants of the order Malvales.* Nature, 190, 168.

Yazı "Dergi Yazı Kuruluna" 25. Aralık. 1972 günü gelmiştir.