

T.C.  
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ  
ANA BİLİM DALI

**TÜRKİYE'DE YETİŞTİRİLEN BAZI  
ENDÜSTRİYEL AĞAÇ KABUKLARININ  
DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

Ahmed M. A. HAMAD

DOKTORA TEZİ

DANIŞMAN

Prof. Dr. Saim ATEŞ

KASTAMONU 2019

**T.C.  
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TÜRKİYE'DE YETİŞTİRİLEN BAZI ENDÜSTRİYEL AĞAÇ  
KABUKLARININ DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ  
ARAŞTIRILMASI**

**Ahmed M. A. HAMAD**

**Danışman  
Jüri Üyesi  
Jüri Üyesi  
Jüri Üyesi  
Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Saim ATEŞ  
Prof. Dr. Hasan VURDU  
Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU  
Doç. Dr. Mahmut GÜR  
Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ**

**DOKTORA TEZİ  
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**KASTAMONU – 2019**

## TEZ ONAYI

**Ahmed M. A. HAMAD** tarafından hazırlanan " **Türkiye'de Yetiştirilen Bazı Endüstriyel Ağaç Kabuklarının Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde savunulmuş ve **oy birliği** ile Kastamonu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman

Prof. Dr. Saim ATEŞ  
Kastamonu Üniversitesi



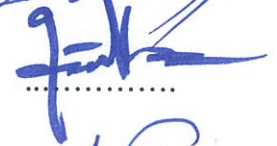
Jüri Üyesi

Prof. Dr. Hasan VURDU  
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Mahmut GÜR  
Kastamonu Üniversitesi



Jüri Üyesi

Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU  
Düzce Üniversitesi



Jüri Üyesi


Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ  
Bartın Üniversitesi



12/12/2019

Enstitü Müdürü

Doç. Dr. Nur BELKAYALI



## TAAHHÜTNAME

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildirir ve taahhüt ederim.



Ahmed M. A. HAMAD

## ÖZET

Doktora Tezi

### TÜRKİYE'DE YETİŞTİRİLEN BAZI ENDÜSTRİYEL AĞAÇ KABUKLARININ DEĞERLENDİRME OLANAKLARININ ARAŞTIRILMASI

Ahmed M. A. HAMAD  
Kastamonu Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Orman Endüstri Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Saim ATEŞ

Odun dışı orman ürünleri, içerdikleri lipofilik ve hidrofilik bileşikler gibi zengin kimyasal bileşenler yanında yüksek biyoaktiviteye sahip olmaları sebebi ile kimya ve ilaç endüstrileri başta olmak üzere geniş bir kullanım potansiyeline sahiptir. İçeriklerinde bulunan kimyasallar, odun ve odun dışı orman ürünlerinden farklı çözücülerle ve metotlarla kolaylıkla elde edilebilirler. Kabuk, özelliklerinden dolayı odun işleme tesislerinde genellikle artık olarak değerlendirilmekte ve enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ağaç kabuklarının kimyasal yapısı oduna benzer olmasına rağmen kabuk, ekstraktifler bakımından oldukça zengindir. Bu bileşenleri işleyen endüstriler bu konuya oldukça ilgi duymakta olup son yıllardaki araştırmalar bu alanda yoğunlaşmıştır.

Bu çalışmada; Türkiye’de orman ürünleri sanayiinde en fazla kullanılan odun türlerine ait kabuk örnekleri araştırma materyali olarak belirlenmiştir. Kastamonu’da doğal yayılış alanına da sahip olan türlerden göknar (*Abies nordmanniana*), kayın (*Fagus orientalis*), sarıçam (*Pinus sylvestris*), kavak (*Populus alba*) ve meşe (*Quercus robur*) odunu kabukları, Kastamonu ilindeki mevcut üretim ve işletme sahalarından tedarik edilmiştir. Standart yöntemler kullanılarak kimyasal analizleri ve yapısal temel bileşenlerinin miktarları ve bazı çözünürlük değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek metanol su ekstraksiyonu ile çözünen madde miktarı %15 ile %20 arasında değişen oranıyla kavak kabuklarından elde edilirken en yüksek holoselüloz oranı kavak ve göknar kabuklarından sırasıyla (% 54,93 ve %50,70), en yüksek lignin oranı ise meşe kabuklarından elde edilmiştir (% 32,67).

Kabuk örnekleri içerisindeki uçucu bileşenlerin tayin edilebilmesi için hegzan çözücüsü ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen ekstraktlar GC-MS ile analiz edilmiştir. Ayrıca toplam fenolik, toplam flavonoid miktarı ve antioksidant aktivitelerini belirlemek için ise beş farklı odun türüne ait kabuk örnekleri metanol-su (65-35% v/v) ekstraksiyonuna tabi tutulmuşlardır. Bu işlem sonucunda elde edilen ekstraktlar üzerinde uygun standart yöntemler kullanılarak HPLC analizleri yapılmış ve toplam fenolik madde ve toplam flavonoid içerikleri belirlenmiştir. Ayrıca metanol – su ekstraktlarına ait bazı antioksidan aktivite tayinleri (DPPH, FRAP, Metal

şelatlama ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> giderme) yapılmıştır. Buna göre en fazla toplam fenolik madde ve toplam flavanoid madde içeren ve en yüksek antioksidan özelliğe kavak kabuklarının sahip olduğu belirlenmiştir. HPLC sonuçlarına göre, kabuk ekstraktının içeriğinde 87,761 mg/L (280 nm'de) değeri ile en yüksek oranda yüksek antioksidan özelliklere sahip bir flavonoid olan mirisetin bulunduğu görülmüştür.

Kabuk örneklerinin ekstraksiyon sonrasında kalan atıkları üzerinde yapılan kimyasal hidroliz ve fermantasyon denemeleri ile biyo etanol üretilebilirlikleri incelenmiştir. Çalışmada, seyreltilmiş sülfürik asit, ön işlemde geçirilen kabuk örnekleri herhangi bir enzimatik ön işlem yapılmaksızın fermantasyona uğratılmıştır. Sonuçta kabuk örneklerinin etanol verimleri tam kuru örneğe oranla göknarda 2,28 ml/100g, kayında 2,17 ml/100g, meşede 2,02 ml/100g çamda 1,95 ml/100g, ve kavakta 1,87 ml/100g olarak tespit edilmiştir.

Endüstriyel odun türlerine ait beş adet kabuk örneği ekstraktiflerden arındırıldıktan ve biyo etanol üretimi için polisakkaritleri hidrolize uğratıldıktan sonra kalan lignin örneklerinin yapısal karakterizasyonu FTIR analizi kullanılarak, ısıl bozunumları Termogravimetrik Analiz (TGA) ve Difransiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC) kullanılarak analiz edilmiştir. Kabuk lignini örneklerinin fonksiyonel grupları FTIR spektrumlarında 3153–3275 cm<sup>-1</sup> dalga boyuna ait piklerin, fenolik ve alifatik yapılarda bulunan hidroksil gruplarına; 2920 ve 2850 cm<sup>-1</sup> dalga boyunda yer alan piklerin ise aromatik metoksil gruplarına veya yan zincirlerde yer alan metil ve metilen gruplarına atfedilmektedir. Ayrıca kabuk lignini örneklerine ait camsı geçiş sıcaklıkları kavak için 107 °C, kayın için 114 °C, sarıçam için 91 °C göknar için 119 °C ve meşe için 135 °C olarak bulunmuştur.

Yüksek miktarlarda ekstraktiflerin varlığı nedeniyle kabukların parfümeri ve gıda koruyucuları gibi kimyasal uygulamalar için değerli hammaddelerin yanısıra, tıp, eczacılık, kozmetik ve temizlik sanayiinde kullanılabilecek biyo-kimyasalların, biyo-yakıtların ve diğer yeni biyo-ürünlerin endüstriyel üretimi için önemli bir potansiyel hammadde kaynağı olduğu görülmektedir. Kabuk bileşenlerinin değerlendirilmesi üzerinde daha fazla araştırma yapılması, farklı içeriklerin karakterizasyonunun ve yeni kullanım alanlarının ortaya çıkarılması açısından önemli olacağı düşünülmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Kabuk, Değerlendirme, Ekstraktifler, Bioetanol üretimi, Lignin

**2019, 202 sayfa**  
**Bilim Kodu: 1204**

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### INVESTIGATION ON THE EVALUATION POSSIBILITIES OF SOME INDUSTRIAL TREE BARKS GROWN IN TURKEY

Ahmed M. A. HAMAD  
Kastamonu University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Forest Industrial Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Saim ATEŞ

Wood and non-wood forest products, have potential usage areas in chemical and pharmacological industries as their rich chemical components like phenolic compounds and terpenes. This kind of components can be got from wood and non-wood forest products easily by different extraction techniques with different solvents. During wood processing, because of their own characteristics, bark, trimming residues and sawdust are consumed as fuel sources in most of plants. Although chemical structures of tree barks are similar to wood content and variety, the bark extractive compounds are quite rich. Therefore, the industries have been using these compounds are interested in research findings accordingly the intensive researches increased recently.

Fir (*Abies nordmanniana*), Beech (*Fagus orientalis*), pine (*Pinus sylvestris*), poplar (*Populus alba*), and Oak (*Quercus robur*) barks were taken from harvesting areas in Kastamonu province in Turkey. The wood barks processed separately were dried at room temperature and milled by using Wiley mill.

Tree bark with high chemical diversity is important for their characterization. In this study, the basic components of five different bark samples and their solubility in different solvents were investigated. According to the results obtained, differences in extractive content were measured among bark species examined, comparisons in extractives content showed that poplar contained higher content extractive ranged from about 15 to 20 %, moreover all barks examined was found amount of holocellulose of the bark lower than wood, the highest holocellulose amount was found in Poplar and Fir tree bark with 54.93 %, 50.70 % respectively, in addition Lignin is one of the main constituent components of the bark, the maximum amount of lignin was in the oak tree bark 32.67 %.

However, bark samples were extracted by hexane for analyses volatile components by GC-MS and extracted by methanol-water mixture (65-35% v/v) for flavonoid components analyses. Total phenolic content, total flavonoid content, antioxidant oxidant activities determined after lyophilization of methanol-water extracts. The

highest total phenolic, total flavonoid contents and antioxidant activity were obtained from *Populus alba* bark extracts. It was observed that, the amount of volatile compounds and types were changed with tree species. According to HPLC results, highest value obtained from white poplar bark extract is 87.76 mg/L (at 280 nm) which is a flavonoid with rich antioxidant properties. The productivity of ethanol of bark are less than letretures that is because the study used the pretreatment by diluted sulfuric acid and fermentation without used enzymatic pretreatment The productivity of ethanol of bark was in Fir 2.28 ml/100g, Beech 2.17 ml/100g, Oak 2.02 ml/100g, Pine 1.95 ml/100g, while the Poplar bark 1.87 ml/100g. FTIR spectrum to functional groups in lignin bark samples show a broad band at 3153–3275  $\text{cm}^{-1}$ , attributed to the hydroxyl groups in phenolic and aliphatic structures, and the bands centered around 2920 and 2850  $\text{cm}^{-1}$ , predominantly arising from CH stretching in aromatic methoxyl groups and in methyl and methylene groups of side chains.

The Thermo-gravimetric analysis (TGA) of bark samples decomposition in three steps at temperature from 0 to 600C the weight loss of lignin occurs. Furthermore differential Scanning Calorimetry (DSC) of bark samples the glass transition temperatures were determined as follows: Poplar bark; 107 °C, Beech bark; 114 °C, Pine bark; 91 °C, Fir bark; 119 °C, Oak bark; 135 °C.

The presence of valuable extracts suggests that barks may have uses as valuable raw materials for chemical applications such as cosmetics, perfumes, and food preservatives. Industrial wood bark can be largest source of energy and a potential feedstock for industrial production of different bio-materials, bio-chemicals, bio-fuels, and other novel products. Further research is needed on the wood barks' compositions for additional using areas.

**Key Words:** Bark, Utilization, Extractives, Bioethanol production, Lignin

**2019, 202 pages**

**Science Code: 1204**



## TEŞEKKÜR

“Türkiye’de Yetiştirilen Bazı Endüstriyel Ağaç Kabuklarının Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması” adlı bu çalışma Kastamonu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstrisi Mühendisliği Bölümü, Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu çalışmanın planlanmasında, araştırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren danışman hocam Prof. Dr. Saim ATEŞ’e teşekkürlerimi sunarım.

“KÜ-BAP01/2016-47” Nolu Bilimsel Araştırma Projesiyle tezime maddi açıdan destekte bulunan Kastamonu Üniversitesi Rektörlüğüne teşekkür ederim.

Tez sürecinde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Ayhan TOZLUOĞLU ve Doç. Dr. Mahmut GÜR hocama, Laboratuvar çalışmalarında her türlü problemimi kendi problemiymiş gibi gören ve çözüm üreterek yardımcı olan Arş. Gör. Çağrı OLGUN ve Arş. Gör. Ekrem DURMAZ’a teşekkür ederim.

Son olarak bu uzak topraklarda beni kendilerinden biri gibi kabul eden başta Kastamonu Üniversitesi çalışanları olmak üzere tüm TÜRKİYE CUMHURİYETİ DEVLETİ ‘ine ve küllerinden yeniden doğduğuna inandığım memleketim LİBYA DEVLET ‘ine teşekkürü bir borç bilirim.

Ahmed M. A. HAMAD  
Kastamonu, Aralık, 2019

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
TEZ ONAYI.....	ii
TAAHHÜTNAME.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
FOTOĞRAFLAR DİZİNİ.....	xiv
TABLOLAR DİZİNİ.....	xv
GRAFİKLER DİZİNİ.....	xvi
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	6
2.1. Ağaç Kabuğunun Genel Özellikleri.....	6
2.1.1. Ağaç Kabuğu.....	7
2.1.2. Odun Anatomisi ve Kabuk.....	9
2.2. Kabuk Yapısı ve Bileşimi.....	10
2.3. Kabuğun Ağaç Fizyolojisindeki Yeri.....	11
2.3.1. Su İletimi, Şeker Taşımını ve Doku İletişimi.....	12
2.3.2. Su Depolama.....	12
2.3.3. Su, Gaz Yer Değiştirmesi.....	12
2.3.4. Gövdeye Mekaniksel Destek.....	13
2.3.5. Kabuğun Koruyucu Özelliği.....	14
2.3.5.1. <i>Kabuğun koruma mekanizması ve adaptasyonu</i> .....	14
2.3.5.2. <i>Kabuğun kendi kendini onarım mekanizması</i> .....	15
2.4. Türkiye’de Endüstriyel Ağaç Kabuğu Potansiyeli.....	15
2.5. Ağaç Kabuklarının Kimyasal Bileşimi.....	20
2.5.1. Selüloz.....	20
2.5.2. Hemiselülozlar.....	21
2.5.3. Lignin.....	22
2.5.4. Ekstraktifler.....	22
2.5.4.1. <i>Terpenler</i> .....	23
2.5.4.2. <i>Fenolik ekstraktlar</i> .....	24
2.5.4.3. <i>Yağ asitleri</i> .....	27
2.5.4.4. <i>Steroller</i> .....	28
2.6. Kabuk Holoselülozun Değerlendirilmesi.....	30
2.7. Kabuk Ekstratlarının Değerlendirilmesi.....	31
2.7.1. Kabuk Ekstraksiyonu.....	32
2.7.1.1. <i>Sokslet ekstraksiyon</i> .....	33
2.7.1.2. <i>Sokstec ekstraksiyon</i> .....	34
2.7.1.3. <i>Hızlandırılmış çözelti ekstraksiyonu</i> .....	35
2.7.1.4. <i>FexIKA aparatı kullanılarak yapılan sokslet ekstraksiyonu</i> .....	35
2.7.1.5. <i>Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE)</i> .....	36
2.7.2. Ekstraksiyon Çözücüleri.....	37

2.8. Kabuk Ekstraktlarının Antioksidan Özellikleri.....	38
2.9. Kabuk Ligninin Değerlendirilmesi .....	40
2.9.1. Kabuktan Lignin Elde Edilmesi .....	42
2.9.2. Lignin Karakterikleri .....	44
2.10. Hidroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi.....	44
2.10.1. Hidroliz Yöntemi.....	45
2.10.1.1. Seyreltik asit hidrolizi .....	45
2.10.1.2. Konsantre asit hidrolizi.....	45
2.10.1.3. Alkalen hidroliz .....	46
2.10.2. Etanol Üretimi .....	46
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	50
4. MATERYAL VE YÖNTEM .....	63
4.1. Örneklerin Temin Edilmesi.....	63
4.2. Kullanılan Hammaddeleler .....	63
4.2.1. Sarıçam ( <i>Pinus sylvestris</i> ) .....	63
4.2.2. Saplı Meşe ( <i>Quercus robur L.</i> ).....	65
4.2.3. Kafkas Göknaarı ( <i>Abies nordmanniana</i> ).....	66
4.2.4. Doğu Kayını ( <i>Fagus orientalis</i> ) .....	67
4.2.5. Ak kavak ( <i>Populus alba L.</i> ) .....	68
4.3. Kabuk Örneklerinin Kimyasal Bileşimi.....	69
4.4. Kabuk Örneklerinin Ekstraktif Miktarlarının Tayini .....	70
4.4.1. Metanol – Su Ekstraksiyonu.....	70
4.4.2. Hekzan Ekstraksiyonu .....	70
4.5. Kabuk Ekstraktlarının Uçucu Bileşen Analizleri.....	70
4.6. Kabuk Ekstraktlarının Uçucu Olmayan Bileşiklerinin Analizleri .....	71
4.7. Kabuk Ekstraktlarının Toplam Fenolik Madde İçeriğinin Belirlenmesi.....	72
4.8. Kabuk Ekstraktlarının Toplam Flavonoid İçeriğinin Belirlenmesi.....	72
4.9. Kabuk Ekstraktlarının Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi.....	72
4.9.1. DPPH Yöntemi.....	72
4.9.2. FRAP Yöntemi .....	73
4.9.3. H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> İndirgeme Aktivitesi .....	73
4.9.4. Metal Şelatlama Aktivitesi .....	73
4.10. Kabuk Numunelerinin Ekstraksiyon Atıklarının Monosakkarit İçeriğinin Belirlenmesi .....	74
4.11. Ekstrakte Edilmiş Kabuk Örneklerinden Biyoetanol Eldesi.....	74
4.11.1. Örneklerinin Hidrolize Edilmesi .....	75
4.11.2. Hidrolizatlarının Fermantasyonu.....	75
4.11.3. Elde edilen alkolün damıtılması .....	76
4.11.4. Etanol Veriminin Belirlenmesi.....	76
4.12. Lignin Özellikleri.....	76
4.12.1. Kabuk Ligninlerinin Kül İçeriği Tayini .....	76
4.12.2. Kabuk Ligninlerinin Fonksiyonel Grup Analizi .....	77
4.12.3. Kabuk Ligninlerinin Termogravimetrik Analizi (TGA) .....	77
4.12.4. Kabuk Ligninlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) .....	77
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	78
5.1. Kabuk Numunelerinin Kimyasal Bileşimi.....	78
5.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi.....	86
5.3. Uçucu Olmayan Bileşenlerin Analizi.....	97
5.4. Kabuktaki Toplam Fenolik Madde ve Toplam Flavonoidlerin Miktarı.....	104

5.5. Kabuk Örneklerinin Antioksidan Aktivitesi .....	108
5.6. Etanol Üretimi.....	114
5.6.1. Hidrolizatların Monosakkarit Bileşimleri .....	114
5.6.2. Etanol Üretimi .....	117
5.7. Lignin Karakterizasyonu.....	120
5.7.1. Kabuk Ligninlerinin Kül İçeriği.....	120
5.7.2. Lignin Kabuğu Örneklerinde Fonksiyonel Grupların Tayini.....	121
5.7.3. Kabuk Örneklerinin Termogravimetrik Analizleri (TGA).....	124
5.7.4. Kabuk Örneklerine Ait Lignin Numunelerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri.....	127
6. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	129
6.1. Sonuç.....	129
6.2. Öneriler .....	133
KAYNAKLAR .....	139
EKLER.....	169
EK 1 Sarıçam Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi .....	170
EK 2 Saplı Meşe Kabuk Ekstraktı GC/MS Analizi .....	172
EK 3 Göknarı Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi .....	174
EK 4 Doğu Kayını Kabuk ekstrakt GC/MS Analizi .....	176
EK 5 Akkavak Kabuk EKSTRAKT Gc/Ms Analizi.....	178
EK 6 Sarıçam Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi .....	179
EK 7 Saplı Meşe Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi.....	182
EK 8 Göknarı Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi .....	185
EK 9 Doğu Kayını Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi.....	188
EK 10 Akkavak Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi .....	192
EK 11 Sarıçam Kabuk Lignin FTIR Analizi.....	194
EK 12 Saplı Meşe Kabuk Lignin FTIR Analizi.....	194
EK 13 Göknarı Kabuk Lignin FTIR Analizi .....	195
EK 14 Doğu Kayını Kabuk Lignin FTIR Analizi.....	195
EK 15 Akkavak Kabuk Lignin FTIR Analizi .....	196
EK 16 Sarıçam Kabuk Lignin TGA Analizi .....	196
EK 17 Saplı Meşe Kabuk Lignin TGA Analizi .....	197
EK 18 Göknar Kabuk Lignin TGA Analizi .....	197
EK 19 Doğu Kayını Kabuk Lignin TGA Analizi .....	198
EK 20 Akkavak Kabuk Lignin TGA Analizi.....	198
EK 21 Sarıçam Kabuk Lignin DSC Analizi .....	199
EK 22 Saplı Meşe Kabuk Lignin DSC Analizi.....	199
EK 23 Göknarı Kabuk Lignin DSC Analizi .....	200
EK 24 Doğu Kayını Kabuk Lignin DSC Analizi.....	200
EK 25 Akkavak Kabuk Lignin DSC Analizi .....	201
ÖZGEÇMİŞ .....	202

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

%	Yüzde
°	Derece
µg	Mikrogram
µl	Mikrolitre
C	Santigrad
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
l	Litre
g	Gram
mL	Mililitre

### Kısaltmalar

BHA	Butylated hydroxyanisole
BHT	Butylated Hydroxytoluene
dk	Dakika
DPPH	2,2-difenil-1-pikrilhidrazil
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FDA	Gıda ve Tarım Örgütü
FRAP	Ferrik İndirgeyici Antioksidan Gücü
FTIR	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometres
GRAS	Genel Olarak Güvenli Tanınır
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
Kons	Konsantrasyon
Ma	Mol ağırlığı
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SFE	Süperkritik sıvı ekstraksiyonu
TFC	Toplam Flavonoid Miktarı
TGA	Termogravimetrik Analiz
TPC	Toplam Fenolik Madde Miktarı
Ts	Tutma Süresi
UV	Ultraviyole
vd	Ve diğerleri
VOC	Uçucu Organik Bileşenler
WHO	Dünya Sağlık Örgütü

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Dünya Orman Varlığı.....	1
Şekil 2.1. Kabuk ve Odun Anatomisi Dokuları .....	6
Şekil 2.2. Farklı Türlerde Kabuk Görünümleri (a) Buchanania obovate, (b) Brachychiton paradoxus, (c) Lophostemon lactifluus, (d) Planchonia careya, (e) Alstonia actinophylla.....	8
Şekil 2.3. Odun ve Kabuğun Makroskobik Görünümü .....	9
Şekil 2.4. Kabuk Anatomisindeki Farklı Dokular .....	10
Şekil 2.5. Kabuk Anatomisi. Kabuk 3 farklı dokudan oluşur. Bunlar; Ritidom, Periderm ve Fluem. A: Kabuk dokularının gövdede radyal sıralamaya göre bulunuşu. B: Tabakaların ayrıntılı görünüşü .....	11
Şekil 2.6. Türkiye Orman Varlığı.....	16
Şekil 2.7. Selülozun Kimyasal Yapısı .....	20
Şekil 2.8. Galaktoglukomannanın Yapısı.....	21
Şekil 2.9. Lignin Yapısı.....	22
Şekil 2.10. Bazı Monoterpenlerin Yapısal Gösterimleri ve Tropolon-Reçine Asidi .....	22
Şekil 2.11. Stilbenlerin Yapısı.....	25
Şekil 2.12. Nortrachelogeninin Yapısal formülü.....	25
Şekil 2.13. Bazı Flanovoidlerin Kimyasal Yapısı; Sırası ile Eleutheroside, Taksifolin, Naringin, Mırisetin, Kuersetin, Luteolin .....	26
Şekil 2.14. Bazı Kondanse Tanen Yapıları .....	27
Şekil 2.15. Yağ Asitleri .....	28
Şekil 2.16. Sterollerin Kimyasal Yapısı .....	29
Şekil 2.17. Ekstraktiflerin İzolasyon Yöntemleri .....	32
Şekil 2.18. Sokslet Ekstraksiyon .....	33
Şekil 2.19. Soxtec Ekstraksiyon Cihazı; 1- Kaynama. 2- Durulama. 3- Kurtarma.....	34
Şekil 2.20. Hızlandırılmış Solvent Ekstraksiyonu,.....	35
Şekil 2.21. FexIKA aparatı ile ekstraksiyon.....	36
Şekil 2.22. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu .....	37
Şekil 2.23. Fenolik Bileşenlerin Türleri. ....	39
Şekil 2.24. Ligninin Bazı Kullanım Alanları.....	42
Şekil 2.25. Çeşitli Ön İşlem Yöntemleri .....	48
Şekil 2.26. Biyoetanol Üretimi .....	49

## FOTOĞRAFLAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Fotoğraf 4.1. İşlenmiş kabuk örnekleri.....	63
Fotoğraf 4.2. Çam kabuğu (Pinus sylvestris L.).....	64
Fotoğraf 4.3. Sarıçam (Pinus sylvestris L.) ağaç gövdesinin genel bir görünümü.....	64
Fotoğraf 4.4. Saplı meşe ağaç kabuğu.....	65
Fotoğraf 4.5. Saplı meşe (Quercus robur) ağacının genel bir görünümü.....	66
Fotoğraf 4.6. Gökmar kabuğu.....	66
Fotoğraf 4.7. Doğu Karadeniz gökmarı (Abies nordmanniana subsp. nordmanniana) ağacının genel bir görünümü.....	67
Fotoğraf 4.8. Kayın ağacı kabuğu (Fagus orientalis Lipsky).....	67
Fotoğraf 4.9. Doğu kayını (Fagus orientalis) ağacının genel bir görünümü.....	68
Fotoğraf 4.10. Ak kavak ağacı kabuğu (Populus alba).....	68
Fotoğraf 4.11. Akkavak (Populus alba) ağacının genel bir görünümü.....	69
Fotoğraf 4.12. Fermentasyon işlemi.....	75

## TABLULAR DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Tablo 2.1. Türkiye’de Yıllık Odun Üretim Verileri .....	17
Tablo 2.2. Farklı Odun Türlerinin Kabuklarının Kimyasal Bileşimleri .....	29
Tablo 2.3. Yapraklı ve İğne Yapraklı Ağaç Odunlarının Ortalama Kimyasal Bileşimi .....	30
Tablo 2.4. Ortalama Olarak Odun ve Kabukların Bileşen Miktarları .....	31
Tablo 2.5. Ekstraktiflerin Çözünürlüğü .....	38
Tablo 4.1. Kabuk Bileşenlerinin Kimyasal İçeriklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Analizler ve Standartları .....	69
Tablo 4.2. HPLC analizinde mobil faz olarak kullanılan gradyan çözelti miktarları .....	71
Tablo 5.1. Kabuk örneklerinin kimyasal bileşimleri (%) .....	79
Tablo 5.2. Sarıçam ( <i>Pinus sylvestris</i> ) kabuklarının heksan ekstraktlarının ana bileşenleri ( $\geq\% 2$ ) .....	86
Tablo 5.3. Saplı Meşe <i>Quercus robur</i> Kabuklarında Oluşan Heksan Ekstratlarının Ana Bileşenleri ( $\geq\% 2$ ) .....	88
Tablo 5.4. Kafkas göknarı ( <i>Abies nordamanniana</i> ) kabuklarının heksan ekstratlarının ana bileşenleri ( $\geq\% 2$ ) .....	89
Tablo 5.5. Doğu kayını ( <i>Fagus orientalis</i> ) kabuklarının heksan ekstratlarının ana bileşenleri ( $\geq\% 2$ ) .....	91
Tablo 5.6. Akkavak ( <i>Populus alba</i> ) kabuklarının heksan ekstratlarının ana bileşenleri ( $\geq\% 2$ ) .....	92
Tablo 5.7. Kabuk örneklerinin uçucu olmayan bileşiklerinin 280 nm’de HPLC analizi .....	99
Tablo 5.8. Kabuk örneklerine ait toplam fenoller ve toplam flavonoidlerin içerikleri .....	104
Tablo 5.9. Kabuklara ait ekstraktların antioksidan aktiviteleri (%) .....	108
Tablo 5.10. Ortalama Olarak Odun ve Kabukların Bileşen Miktarları .....	115
Tablo 5.11. Kabuk örneklerinden elde edilen etanol miktarları (ml/100gram) .....	117
Tablo 5.12. Lignin örneklerinin kül içeriği (%) .....	120
Tablo 5.13. FTIR spektrumundaki sinyallerin lignin içindeki fonksiyonel gruplara atanması $\text{cm}^{-1}$ .....	121
Tablo 5.14. Kabuk numunelerinin termo-gravimetrik analizleri (TGA, DTA, DTG) .....	125

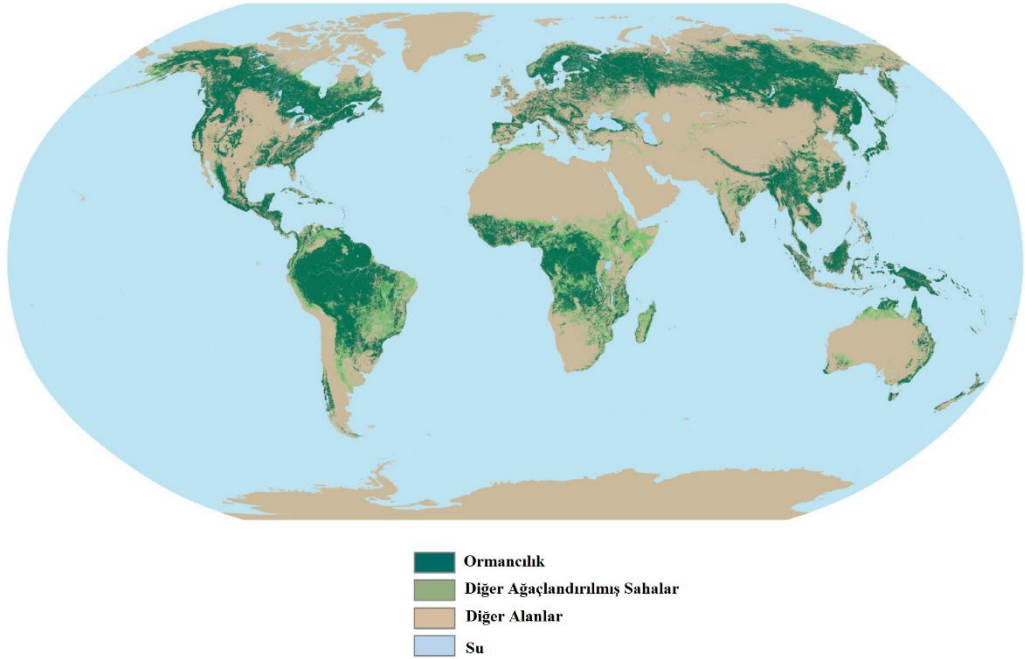


## GRAFİKLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Grafik 5.1. Tüm kabuk örneklerinin kimyasal bileşimi.....	85
Grafik 5.2. Kabuklarının heksan ekstratları.....	96
Grafik 5.3. Kabuk numunelerinin uçucu olmayan bileşenleri 280 nm (mg/l) analizi .....	102
Grafik 5.4. Kabuk örneklerinin toplam fenolik ve toplam flavonoid içeriği.....	107
Grafik 5.5. Kabuk örneklerine ait ekstraktlarının FRAP inhibisyonu.....	110
Grafik 5.6. Kabuk numunesi ekstraktlarının DPPH antioksidan aktivitesi.....	111
Grafik 5.7. Kabuk ekstraktlarının hidrojen peroksit indirgeme aktivitesi.....	111
Grafik 5.8. Kabuk ekstraktlarının örneklerinin metal şelatlama aktivitesi.....	112
Grafik 5.9. Kabuk örneklerinin antioksidan indirgeme aktiviteleri.....	113
Grafik 5.10. Kabuk örneklerine ait hidrolizatların monosakkarit bileşimleri.....	116
Grafik 5.11. Ağaç kabuğu örneklerinde etanol verimi.....	119
Grafik 5.12. Kabuk örneklerinden elde edilen ligninin kül içeriği .....	121
Grafik 5.13. Kabuk örneklerinden elde edilen lignin fraksiyonlarının FTIR .....	122
Grafik 5.14. Farklı kabuk örneklerine ait lignin numunelerinin TGA grafikleri .....	126
Grafik 5.15. Kabuk lignini örneklerinin DSC analizi grafikleri .....	127

## 1. GİRİŞ

Ormanlık alanlar Şekil 1.1 'de görüldüğü gibi dünya üzerinde geniş yer kaplamaktadır ve endüstri devriminin çok öncesinden beridir insanlık için vazgeçilmez hammadde kaynağı olmuşlardır. Bu orman alanları insanlık için yerleşim ve ekim alanı olarak kullanıldıkları gibi, yakıt, enerji üretiminde ayrıca, inşaat ve odunsu biyokütle ürünleri için de önemli bir kaynaktır. Tarım devrimi, ormanların gıda için ekilebilir alanlara dönüştürülmesine neden olmuştur. Ormanlar küresel biyoçeşitliliğin sürdürülebilirliğine, toprakların verimliliğine ve geçimini ormandan sağlayan insanların refahına katkıda bulunmuştur. Böylece ormanlar insanlığın geçimine, ekonomik kalkınmasına ve milli gelirlere büyük katkılar sağlamaktadır (Agrawal, 2013).



Şekil 1.1. Dünya'daki orman varlığı (URL-1, 2005)

Ormanların birçok özelliği ve yararı vardır; Biyoçeşitlilik seviyesinin artmasında, odun ve diğer birçok malzemenin ham madde tedarikinde önemli rol oynarlar. Karbondioksit ve diğer zararlı gazların emiliminde ve saf oksijenin salınmasında hayati bir rol oynayan en önemli yenilenebilir doğal kaynaklardan biri olan ormanlar topraklarımızın gerçek akciğeridir ve gelişmekte olan ülkelerde güvenilir gıda, yem,

yakıt ve ilaç temin edilmesinde önemli rol oynamaktadır (Codex FAO, 2007). Günümüzde modern orman yönetimine göre, elde edilen orman ürün faaliyetleri orman ürünleri ve yan ürünler gibi iki kategoriye ayrılmaktadır. Birincil ürünler odun ve yakacak odun gibi asli orman ürünleri anlamına gelir. Bunlar kereste, elektrik direği, maden direği, endüstriyel odun, kâğıtlık odun, lif ve yonga odunu, lif-yonga ve yakacak odun olarak sınıflandırılabilir. Yan ürünler ise her türlü esansiyel yağlar, reçine meyveler, tohumlar, çiçekler, yapraklar, kökler, genç dallar ve sürgünler, çiçek soğanı, yumrular ayrıca ağaçlar, çalılar, otsu bitkiler ve odunlar dışındaki rizomlu mantarlar sayılabilmektedir (Kurt, 2011).

Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'nün (FAO) tanımlamasına göre ağaç en az 7 metre yüksekliğinde bir organizmadır. Tüm ağaçların gövdesi ve öz odun dokusundan oluşan dalları vardır. Gövde hacminin % 9 ila 15 'i ağaç kabuğu tarafından kaplanmaktadır (Harkin ve Rowe, 1971). Ağaç kabukları morfolojik olarak ekolojik koşullara bağlı bir şekilde çeşitlilik gösterir. Bu çeşitlilik ayrıca çevresel koşullara, yangına veya böceklerle dayanıklılık adaptasyonunun bir sonucu olabilir. Bu morfolojik çeşitliliğin nedenleri tam olarak anlaşılamamıştır (Paine vd. 2010).

Kabuk, orman endüstrisinde genellikle yuvarlak odun üretiminin bir yan ürünü olarak ayrılmaktadır. Bu nedenle, mevcut kabuğun miktarı yuvarlak odun üretim miktarlarına bağlıdır. Finlandiya'da hasat edilen yuvarlak odun miktarı, 2002–2011 yılları arasında 41-57 milyon m<sup>3</sup> arasında değişmekteydi; 2002- 2011 yılları arasında Finlandiya'da yuvarlak odun üretim seviyeleri bazında ortalama 52 milyon m<sup>3</sup> (kabuk 5,6 milyon m<sup>3</sup> ağaç kabuğu) olmuştur; Bunun %35 'ini çam kabuğu, %41 'ini ladin ve geniş yapraklı türlerin %24 'ünü, çoğunlukla huş ağacı oluşturmuştur. 2011 yılında enerji üretiminde 4,3 milyon m<sup>3</sup> küçük odun yongası kullanılmıştır; Bu hacmin yaklaşık 600 bin m<sup>3</sup>'lük kısmı kabuklardan oluşmaktadır. Eğer bu üretim potansiyelinden tam olarak yararlanılırsa toplam hasat edilebilir yuvarlak odun miktarı ülke genelinde 63 milyon m<sup>3</sup> olacaktır; bu da yılda 6,9 milyon m<sup>3</sup> ağaç kabuğu anlamına gelmektedir (Räisänen, 2013; URL-2, 2018).

Feng vd. (2013) tarafından Kanada 'da yıllık 17 milyon m<sup>3</sup>'den fazla ağaç kabuğu üretildiğini ve bunların yarısından fazlasının yakıldığını ya da çöplüklere gönderildiği

belirtilmiştir. FAO (2015) 'ya göre, dünya çapında kereste olarak değerlendirilen yuvarlak odun miktarının 3.591.142.000 m<sup>3</sup> olduğu tahmin edilmektedir. Bu nedenle, yıllık % 10 oranında kullanılan ağaç kabuğu miktarı dünya çapında 359.114.200 m<sup>3</sup>'tür.

Dünyada toplam kabuk üretiminin 1972 'de 319 milyon m<sup>3</sup> (katı) olduğu tahmin edilmektedir (Corder, 1976). Toplanan ağaç kabuğunun oranı, ağacın türüne ve çapına bağlı olarak % 5-%28 arasında olabilmektedir (Sopp ve Kolozs, 2000). 2005 yılında toplam 1.392 milyon m<sup>3</sup> endüstriyel yuvarlak odun üreten 20 ülke, toplam küresel endüstriyel yuvarlak odun üretiminin % 81,5 'ini karşılamaktadır (Arets vd., 2011).

Doğal hammaddelerin kullanımı yüzyıllardır insanlığın vazgeçilmezi olmuştur. Odun ve kabuğu, özel kimyasal bileşenleri ve sıradışı yapıları nedeniyle hammadde olarak olağanüstü bir öneme sahiptir. Dünya yıllık kabuk üretiminin 300 ile 400 milyon m<sup>3</sup> arasında olduğu tahmin edilmektedir. Farklı ağaç türlerinin kabuğu, modern teknolojiler ile birlikte yaygın bir şekilde kullanılmıştır (Pásztorly vd., 2016). Ağaç kabuğu; kendine has biyokütlesi, kimyasal bileşimi, tek başına veya başka kimyasallarla etkileşimli olacak şekilde birçok farklı ürün elde etme imkanı sunan, çeşitli materyaller üretmek için umut verici teknolojik bir hammaddedir (Jansone, vd 2017).

İğne yapraklı ağaç kabuğu, önemli miktarlarda bulunması nedeniyle yüksek potansiyele sahip ilginç bir hammaddedir. Kabuk bileşenleri ile ilgili olarak, biyoaktif bileşenlerin, spesifik karbonhidratların ve biyo-bazlı tutkal üretimi için bulunan bazı hammaddelerin değerlendirilmelerine yönelik birçok çalışma yapılmıştır. Bununla birlikte, şimdiye kadar yapraklı ağaç odunları, çoğunlukla tamamen odundan ayrılamayan ince kabukları nedeniyle daha az dikkat çekmiştir. Biyolojik esaslı malzemelerin çeşitli özellikteki çözücülerle ekstraksiyonu, kullanılan solventlere bağlı olarak özelliklerine göre gruplandırılmış ve geniş bir bileşen yelpazesi sağlamıştır (Mozdyniewicz vd., 2017).

Lignin kaynaklı aromatik bileşikler ve tanenler, potansiyel olarak değerli ürünler olarak kabul edilmektedir. Bu aromatik bileşikler kabuk ekstraktiflerinde çok çeşitli

bulunurlar, özellikle de lif levha üretimi için biyolojik esaslı yapıştırıcılara dönüşümü ile ilgili olumlu çalışmalardan dolayı bunların, gelecekte önemli bir rol oynayacağı düşünülmektedir (Pizzi, 2006).

Kabukta bulunan çok önemli başka bir bileşen grubu da karbonhidratlardır. Kabuk veya kabuk artıkları, hem bağlı şekerler olarak selüloz veya pektin içinde, hem de kolayca ekstrakte olabilen serbest mono ve oligosakaritler olarak makul miktarda karbonhidrat içerir Kemppainen vd., (2014). Ağaç kabuklarının, kızılderililerin huş-kabuğu kanolarından Güney Pasifik'in tapa örtülerine kadar uzanan uzun bir faydalanma geçmişi vardır. Tıpa, lif, tanenler, boyalar, zamklar, reçineler, lateks malzemeleri, gıda maddeleri, tatlandırıcılar, antibiyotikler ve ilaçlar kabuktan elde edilebilir. Ağaç kabuğundan elde edilen diğer geleneksel ürünlerden bazıları ise, rustik toplumlarda sağlık bakımı için kullanılan aromalar, tarçın ve anti-sıtma ilaçlarıdır. Bu bileşiklerin veya bunların yarı sentetik türevlerinin ve analoglarının en umut verici tıbbi uygulamalarının antimikrobiyaller alanında olması muhtemeldir (Ogunwusi, 2013).

Bu tez çalışması kapsamında Türkiye'de en çok üretimi yapılan, orman ürünleri ve ağaç işleri sanayiinde en çok kullanılan beş adet ağaç türünün kabukları mümkün olduğunca ekonomik ve verimli şekilde ülke ekonomisine kazandırılması amaçlanmakta ve katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülebilme imkanları araştırılmaktadır. Bu amaçla sanayide atık olarak değerlendirilen ve sadece ısı enerjisi üretmek için kullanılan ak kavak (*Populus alba*) kafkas göknarı (*Abies nordmanniana*) sarıçam (*Pinus sylvestris*), saplı meşe (*Quercus robur*) ve doğu kayını (*Fagus orientalis*) kabuklarının temel bileşen analizleri yapıldıktan sonra, metanol-su ekstraktları üzerinde uçucu olmayan organik bileşenlerin tayini yapılmıştır. Ayrıca, toplam fenolik ve flavanoid madde içerikleri belirlenmiş ve ayrıca bu ekstraktlar üzerinde farklı yöntemler uygulanarak anti oksidan aktiviteleri belirlenmiştir. Ayrıca, taze kabuk örnekleri hegzam çözücüsü ile ekstrakte edilerek elde edilen ekstraktların uçucu organik bileşenleri analiz edilmiştir. Metanol su ekstraksiyonu sonucu atık olarak kalan kabuk posaları seyreltik asit ile muamele edilerek karbonhidratların monosakkaritlere hidrolizi sağlanmış, elde edilen hidrolizatlar uygun standart yöntemler kullanılarak fermante edilen kabuk artıklarından bio ethanol üretimi araştırılmış ve ethanol verimlilikleri karşılaştırılmıştır. Aynı zamanda hidroliz edilen kabuk artıklarından geriye kalan ligninin kül miktarı, fonksiyonel grupları, TGA ve DSC gibi bazı özelliklerinin karakterizasyonları çalışılmıştır. Bu çalışma ile atık olarak

değerlendirilen andüstriyel kabuk bileşenlerinin analizleri yapılarak potansiyel kullanım alanları irdelenmiştir.



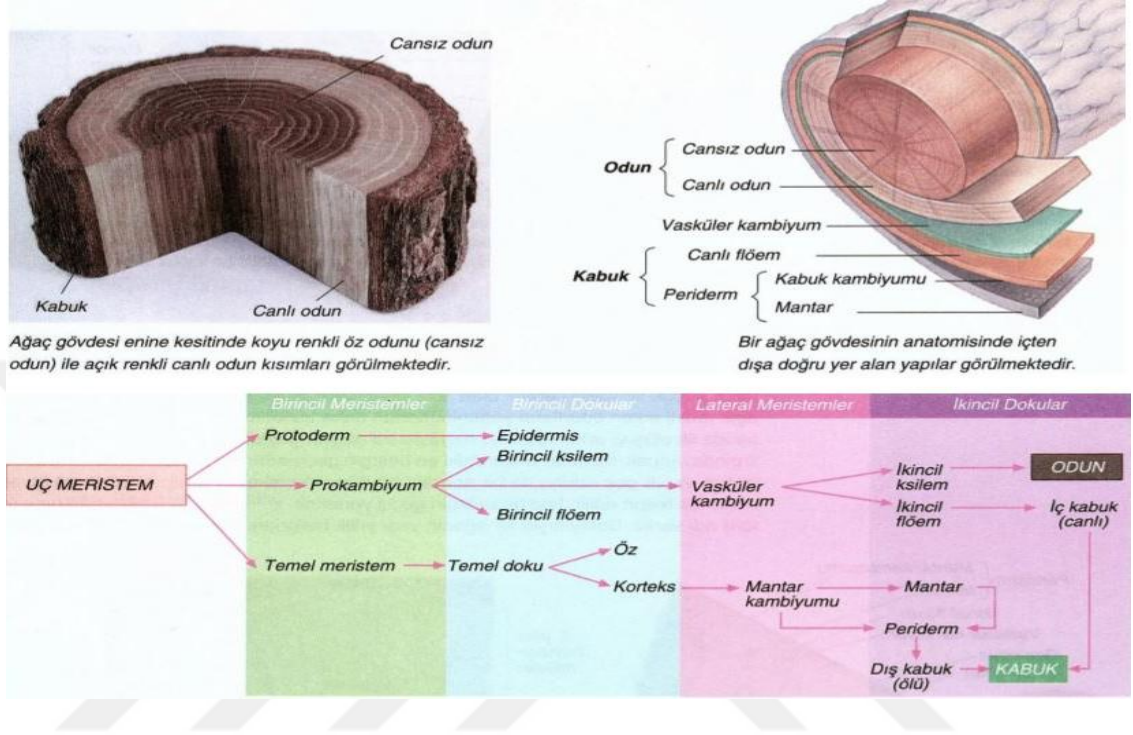
## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Ağaç Kabuğunun Genel Özellikleri

Kabuk; ağaç ve çalılarının gövdelerinde bulunan en dıştaki katmandır ve vasküler kambuyumdan itibaren iç ve dış fluem dokusu olarak gövdedeki tüm dokulara eşlik etmektedir (Evert ve Eichhorn 2006) (Şekil 2.1). Farklı dokularda olduğu gibi, kabuk da karmaşık bir anatomik yapıya sahiptir. En içteki kabuk katmanı vasküler kambiyum tarafından üretilen ve çoğunlukla kalın ve canlı hücrelerden oluşan bir tabaka olan sekonder fluemdir (Roth 1981; Evert ve Eichhorn, 2006). Ayrıca birçok türde, sekonder fluem dışında kabuk kambiyumu tarafından üretilen bir tabaka olan korteks bulunmaktadır.

Korteksin dışında veya korteks olmadığına, farklı bir doku olarak periderm diğer adıyla mantar kambiyumu bulunur. Mantar kambiyumu, gövdenin içine ve dışına doğru mantar doku üretir. Mantar doku genellikle birkaç hücre kalınlığında iken, mantar meşesinde olduğu gibi çok daha kalında olabilir (Roth, 1981). Ölü hücrelerden oluşan bir peridermis topluluğu olan doku ritidom olarak adlandırılmakta olup, ritidomlu türlerde korteks bulunmaz. 6 tabaka canlı hücrelerden oluşan kabuk radyal yönde uzanan fluem özışını paranşim hücreleri içerir (Pfautsch vd., 2015). Bu özışını hücreleri radyal yöndeki hücre bölünmesinin sonucu olarak canlı kabuk dokusunun dış kısmında uzanırlar. Daha fazla hücre çeşitliliği ve üç farklı meristematik orjinden gelmeleri sebebiyle, kabuk anatomik olarak odundan daha karmaşık bir yapıdadır. Bu anatomik karmaşıklık, kabuğun bitkiler için gerçekleştirdiği birçok hayati işlevde ön planda olmasını sağlamaktadır. Türler arasındaki tüm yapısal değişkenliğine rağmen, fonksiyonel olarak, kabuk, ikincil fluem, korteks, phelloderm ve felle (eğer bir periderm varsa) veya ritidom dâhil olmak üzere dış kabuk, iç kabuk şeklinde ayrılabilir (Şekil 2.1), (Romero, 2014; Rosell vd., 2014). Fotosentez ürünlerinin taşınması, en son üretilen ikincil fluemin birkaç hücre katmanı tarafından gerçekleştirilmesine (Evert ve Eichhorn, 2006), rağmen tüm iç kabuk yapısı bazı karbonhidratların, suyun ve diğer bileşiklerin depolanmasında (Srivastava, 1964; Evert ve Eichhorn, 2006) ve yaraların kapatılmasında (Rosell ve Olson, 2014) önemli rol oynar (Romero ve Bolker, 2008).

Çok sayıda türde, iç kabuk da fotosentez aktivitesine katılır (Wittmann ve Pfan, 2014). Buna karşılık dış kabuk, gövdenin çeşitli dış tehlikelerden ve etkilerden korunmasında rol oynar (Pausas, 2015).



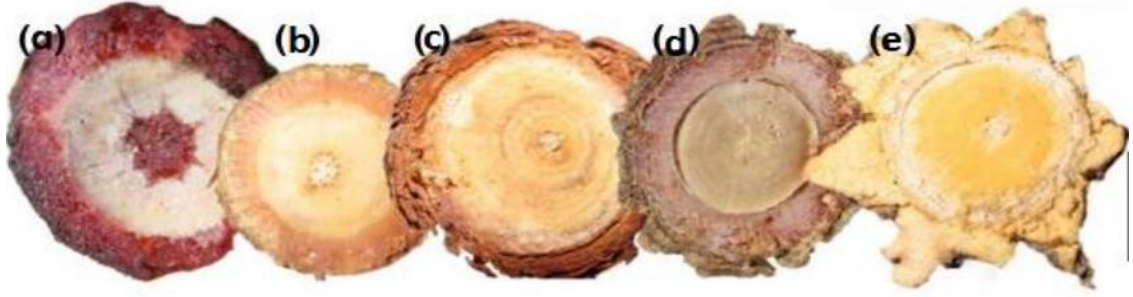
Şekil 2.1. Kabuk ve odun anatomisi dokuları (URL-3, 2005)

Kabuk gövdelere mekanik destek görevi de görür (Niklas, 1999; Rosell ve Olson, 2007). İç ve dış kabuğun göreceli miktarı odunsu bitkilerde büyük ölçüde değişkenlik gösterir ve önemli fonksiyonel etkileri vardır (Graves vd, 2016). Farklı canlı ve ölü doku fraksiyonlarının kabuğun farklı fonksiyonları üzerindeki etkilerine rağmen, kabuğun temel olarak tek bir fonksiyona sahip olduğu ve bu görevin, gövdeyi yangına ve dış etkilere karşı korunması olduğu düşünülmektedir.

### 2.1.1. Ağaç Kabuğu

Genellikle ağaç kabuğu, ağaçların gövdesini kaplayan ölü hücrelerden oluşan en dış tabaka olarak görülür. Kabuk dokuları Şekil 2.2'de görüldüğü gibi dış görünüş olarak çeşitli görünüm ve şekillerde, farklı kalınlık ve enine kesitte bulunur (Rosell, vd, 2014).





Şekil 2.2. Farklı türlerde kabuk görünüşleri (a) *Buchanania obovate*, (b) *Brachychiton paradoxus* (c) *Lophostemon lactifluus* (d) *Planchonia careya* (e) *Alstonia actinophylla*.

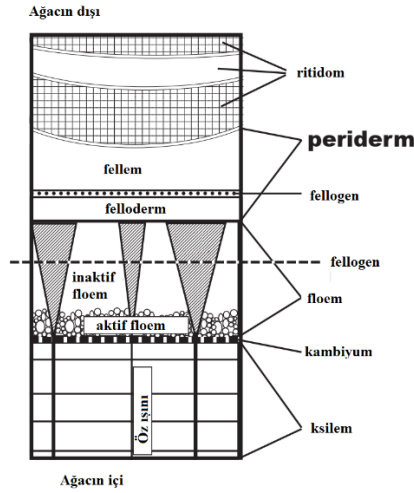
Kabuk ağacın dış etkenlere karşı korunmasını sağlar, yapısal destek sağlar ve besin maddelerini köklerden yapraklara iletir. Gövdeyi, dalları ve kökleri kaplayarak kambiyumu korur ve su kaybını önler (Harkin ve Rowel, 1971).

Kofujita ve Ota (1999), kabuğun genç ağaçlarda genellikle pürüzsüz ve ince olduğunu, yaşlı ağaçlarda kalın ve pürüzlü olduğunu bildirmişlerdir. Dış kabuk tabakaları su geçirmezdir. Kabuk yavaş yavaş sertleştikçe, mikroorganizmalara ve dış etkenlere karşı fiziksel ve kimyasal bariyer oluşturur, gövde içindeki sıcaklığı düzenler ve su kaybını azaltır. Odunsu türlerde ağaç kabuğu toplam ağırlığın % 10-15'ini oluşturur.

Zhao (2013), kabuğun ağaçların vasküler kambiyumunun dışındaki ve çevresindeki tüm dokular olduğunu bildirmiştir. Genellikle tipik bir tomruğun % 9-15'ini oluşturduğunu ve oransal olarak miktarının az olmasına rağmen önemli görevler yaptığını bildirmişlerdir. Karmaşık bir anatomiye ve kimyasal bileşime sahiptirler ve üç temel görevi yerine getirirler: Bunlar; yapraklardan ağacın geri kalanına besin taşınımını sağlamak, hassas iç kambiyumun kurumadan korunması ve ağacın orman yangınları, şiddetli rüzgarın neden olduğu mekanik yaralanmalar, fitopatojenler, fitophagous böcekler, daha büyük hayvanların saldırıları vb. gibi çevresel etkenlere karşı korumadır. Odun endüstrisinde odunun işlenmesinde genellikle ağaç kabukları atık olarak görülerek herhangi bir şekilde değerlendirilmez ya da yakıt olarak kullanılır.

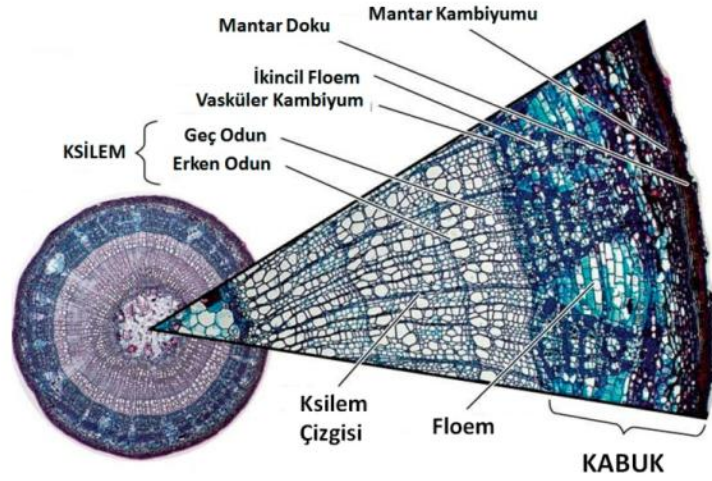
### 2.1.2. Odun Anatomisi ve Kabuk

Değişik ağaç türlerinde ağaç kabuklarındaki farklılıkları açıklamak için odunsu gövdenin anatomisi iyi incelenmelidir. Bir ağaç gövdesi esas itibariyle odun ve kabuktan oluşur. Hem odun hem de ağaç kabuğu, birçok hücrenin birleşiminden oluşur. En iç kambiyum tabakası olan vasküler kambiyum radyal yönde iki doku üretir bunlar sırasıyla ksilem (öz odun) ve ikincil fluemdir. Fellogen olarak adlandırılan kabuk kambiyumu, dışarıya doğru felleme içeri doğru fellodermi üretir. Toplamda, felleme, felloderm ve fellogen, Şekil 2.3 'teki gibi peridermi oluşturmaktadır (Leite ve Pereira, 2017).



Şekil 2.3. Kabuğu oluşturan dokular (Coder, 2014).

Fluem fonksiyonel parçalara (çökmemiş fluem hücreleri) ve fonksiyonel olmayan parçalara (çökmüş fluem hücreleri) ayrılmıştır. İşlevsel fonksiyonu olmayan fluem katmanlarıyla ilişkili ölü periderm ve felleme hücre katmanları ritidomu (dış kabuk) oluşturur (Angyalossy vd., 2016; Leite ve Pereira, 2017). Tomruk hacminin yaklaşık yüzde 10 'unu temsil eden ağaç kabuğu, art arda gövde içinden dışa doğru birden fazla katmandan oluşur, bunlar sırasıyla fluem, periderm ve ritidom'dur (Şekil 2.4) (Harkin ve Rowe, 1971). Kabuk ayrıca Uluslararası Ağaç Anatomistleri Birliği tarafından vasküler kambium dışındaki tüm dokular olarak tanımlanmaktadır (Angyalossy vd, 2016).



Şekil 2.4. Kabuk anatomisindeki farklı dokular (URL-4, 2018)

## 2.2. Kabuk Yapısı ve Bileşimi

Kabuğun potansiyel fonksiyonları kısmen kabuğun spesifik hücre yapısı ile oluşan dokular ve doku hücrelerinde bulunan kimyasal bileşenlerle açıklanabilir. Temel olarak kabuk Şekil 2.5 'de gösterildiği gibi üç farklı dokudan oluşmaktadır.

Fluem veya mantar doku, boş lümenli ölü parankimal hücrelerden yapılmış bir süngerimsi yapıdır. Bu doku esas olarak toplam kabuk hacminin % 90 ila 95'ini temsil eden çok düzenli olarak düzenlenmiş altıgen prizma hücrelerinden oluşur. Bu hücreler birincil kabuk hücreleridir (Pereira, 2015). Bu hücrelerin sıkıca oluşturduğu yapı, hücreler arası boşlukları olmayan kompakt bir yapı oluşturur. Primer kabuk hücreleri tarafından oluşturulan kabuk yapısının belirgin düzenliliği, yıllık olarak daha sonra gelişen kabuk hücreleri tarafından bozulur. Primer kabuk hücrelerine göre daha kalın hücre duvarı ile daha küçük prizmalar şeklindeki hücelere, sekonder kabuk hücreleri denilmektedir. Oluşan bu sekonder kabuk hücreleri sezonsal büyüme halkalarının oluşumuna sebep olur. Ayrıca, türlere göre mantar dokusunun ortasında çok sayıda ve bazen de büyük merceğimsi kanallar da görülebilir ve dokunun düzenliliğini bozabilir (Leite ve Pereira, 2017). Mantar doku hücreleri temel olarak iki bileşik içerir bunlar suberin ve lignindir. Mantar dokunun hücre duvarları %53 suberin içerir. Suberin, hücelere sızdırmazlık, direnç ve sıkıştırılabilirlik özellikleri verir. Hücre duvarının diğer bir önemli bileşeni olan Lignin, bütün dokunun ortalama %26 'sı kadardır. Lignin, hücre duvarına mukavemet veren, önemli oranda üç boyutlu bir moleküler



### **2.3.1. Su İletimi, Şeker Taşınımı ve Doku İletişimi**

Fluem kökten dallara sıvı akışı için dolaşımın sağlandığı dokudur. Bu dolaşım maddesi esas olarak sakarozdan oluşan şekerlerdir (Zimmermann ve Milburn, 1975). Bununla birlikte fotosentetik organlardan taşınan birçok iyon, metabolit, RNA, protein ve hormonları da içerir (Dinant, 2008). Buradaki dolaşımı sağlayan özsu, bitkinin metabolizması için gerekli enerji kaynağını içerir. Bunu ölçmek amacıyla Helfter, vd., (2017), hareketlerinin ve hızının termal bir yöntemle doğrudan algılanmasını sağlayan invazif olmayan bir sistem geliştirmiştir. Bu tür moleküllerin, fluem dolaşım yolundaki RNA veya proteinlerin varlığı, fizyolojik düzenleme ve tepkilerdeki rolünü açıklayabilir Ruiz-medrano vd.,( 1999). Örneğin, jasmonik asit gibi proteinler yaprak geri kazanımı için önemlidir ve elek tüplerinde bulunur (Zhang ve Baldwin, 1997). Fluem savunma süreçlerinde bitki dokuları, büyüme mekanizmaları ve muhtemelen çevresel adaptasyon gibi diğer önemli yollar arasında gerekli iletişimi sağlar (Divol vd., 2005).

### **2.3.2. Su Depolama**

Su depolama kapasitesi, su potansiyeli değişiklikleri durumunda bir bölmeden diğerine çekilebilecek su miktarı olarak tanımlanır. Kabuk su absorplama yeteneği ile suyu depolama yeteneğine sahiptir ve absorpladığı suyun, bitkinin su ihtiyacı arttıkça diğer dokulara aktarılmasını sağlar. Bu su depolama kapasitesi temel olarak dış parankima içinde kuraklığın zarar vermesini önlemek ve su buharlaşmasından kaynaklanan su kaybını azaltmak için çok önemli görülmektedir (Levia ve Herwitz, 2005; Scholz vd., 2007). Su depolama bitki-su ilişkileri açısından türlere göre farklılık gösteren önemli bir faktördür, bu mekanizma kabuk morfolojisi ve dallanma mimarisi ve ağaçların jeoekolojisi ile doğrudan ilişkilidir Scholz vd, (2007). Örneğin, artan kabuk kalınlığı, daha fazla su depolamasına önemli ölçüde katkıda bulunur (Rosell vd., 2014).

### **2.3.3. Su, Gaz Yer Değiştirmesi**

Kabukta su ve gaz değişimleri yatay yönde olur. Bu nakillerde felleme dokuları rol oynar. felleme, çok sayıda ölü hücre ve balmumu katmanından oluşur ve su ve gaz

transferi için bariyer sağlar Lenzian, (2006). Fakat bazı türlerde, fellem, lentisel mantar dokularda yer alır ve su buharı, oksijen ve ağaç ile atmosfer arasındaki karbondioksit alış verişini düzenler. Bu lentisel yapı, çok hücrelidir ve hayati gazların taşınmasına izin veren stomaya benzer şekilde görev yapar Lenzian, (2006). Bununla birlikte, difüzyon oranları türler arasında büyük ölçüde değişen lentikül yoğunluğu ve büyüklüğü ile ilgilidir. Örneğin, hindi mantarı meşe ağacında, mercimek kanalları nadirdir ve gaz değişimleri için gerekli değildir (Şen vd, 2010; Leite ve Pereira, 2017).

Trasportasyon direnci, kabuk kalınlığına ve ayrıca kabuk dokularının içerdiği suberin, lignin ve balmumu miktarı değişimine bağlıdır Lenzian, (2006). Fellem hücre duvarının % 53 'ünü oluşturan suberinler, kabuğun su - gaz geçirgenliğinin azalmasına neden olur (Pereira, 2015; Leite ve Pereira, 2017). Ayrıca, kabuğun yüzeyindeki periderm, suyun buharlaşmasını azaltır ve ağaç ile atmosfer arasındaki gaz değişimi üzerinde olumsuz sonuçlara neden olabilir (Groh vd., 2002).

#### **2.3.4. Gövdeye Mekanik Destek**

Ağacın bulunan bütün elemanları (yapraklar, dallar, gövde) büyük ve ağır bir yapı olan kanopiye oluşturur. Dalların ve gövdesinin kırılmasına karşı dayanıklı olması için mekanik destek gereklidir. Kabuğun, ağacın mekanik desteğinde önemli bir rolü vardır (Romero, 2014). Yaşlı ve genç dallarda farklı ağaç kabuğu kalınlıkları oranları gözlenir: daha fazla ağaç kabuğu uçları kapsar ve sonuç olarak bu alanlarda daha az odun üretilir (Niklas, 1999; Rosell vd., 2014). Genç gövdelerde, kabuk sertliği kabuk kalınlığı ile ilişkilidir. Genç gövdelerde neler olabileceğinin tersine olarak, kabuğun daha sonraki ağaç gelişiminde mekanik desteğe olan katkısı giderek azalır. Sonuç olarak, kabuğun gövde sertliğine katkısının esas olarak kabuk kalitesiyle ilişkili olduğu görülmektedir; ancak, gövde boyunca, kabuğun mekanik desteğe katkısı çoğunlukla doku kalitesinden ziyade daha fazla miktarda kabuktan kaynaklanmaktadır (Rosell vd., 2014). Odun dokusunun mekanik özelliklere olan etkisi kesin olarak bilinmesine rağmen kabuğun ve odun kısmının mekanik dirençte oynadıkları rolde bu işleve eşit olarak katılıp katılmadıkları henüz açıklanamamıştır (Niklas, 1992; Rosell vd., 2014). Odunun, ağacın mekanik desteğindeki katkısı, kabuktan daha önemli olabilir. Fakat, belirli özel çevresel koşullar mekanik destekte kabuğu daha ön plana

çıkarmaktadır. Örneğin, ağaçların daha uzun olabildiği nemli ormanlarda ağaç kabuğu daha sert görünür Rosell vd., (2014) ya da Afrika Baobab'ında sekonder flüem kabuk hacminin % 75'ini kaplar (Kotina ve Oskolski, 2017).

### **2.3.5. Kabuğun Koruyucu Özelliği**

#### **2.3.5.1. Kabuğun koruma mekanizması ve adaptasyonu**

Kabuk zararlılara karşı ilk bariyeri oluşturmada ve dolayısıyla tüm ağacın korunmasında önemli bir rol oynamaktadır. Daha spesifik olarak, kütinleşmiş epidermis veya ağaçların suberinleşmiş periderm dokuları potansiyel patojenlerin ve avcılarının karşılaşabileceği ilk dokular olduğu düşünülürse (Kolattukudy ve Koller, 1983) ve ağaç türlerinin çoğunun yüzyıllarca yaşayabileceği göz önünde bulundurulduğunda, kabuğun ağacın gövdesini korumada etkili bir görev üstlendiği görülmektedir Biggs, (1992). Ağaçlar, mekanik etkilere ve rutin olarak maruz kaldıkları tahribatlara tolerans göstermeye uyum sağlarlar. Adaptasyonlar morfolojik (Campbell, 1986; Cooper ve Ginnett, 1998), sekresyonlar veya toksik ikincil bileşikler gibi metabolik (Coley, vd, 1985; Reichardt vd., 1990; Langenheim, 2003) veya herbivor itici karıncalarla ilişkilerin kurulması gibi davranışsal olabilir (Janzen, 1973; Romero ve Bolker, 2008). Çoğu patojen, dış kabuktan (% 53 suberinleşmiş hücre duvarlarına sahip fellemler gibi) ve ritidomun suberinleşmiş dokularından doğrudan geçmemektedir. Bu dış katmanlar patojen girişine karşı savunma engellerini oluştururlar Biggs, (1992) ve ağacın iç dokularının diğer şeylerin yanı sıra aside karşı dayanıklı olmasına izin verir (Pereira, 2015; Leite ve Pereira, 2017) bir diğer iyi bilinen kabuk fonksiyonu ise yangın hasarlarına karşı koruma sağlamasıdır.

Brando vd., (2012)'e göre, yangın hasarlarına karşı kabuk direnci iki ana parametreye göre anlaşılabilir: ısı transfer hızları (kambiyum yalıtımının tersine olarak) ve ağaç kabuğu ve odunun yoğunluğu. Bu iki parametre ağaç büyüklüğünden, kabuk kalınlığından ve su rezervinden etkilenir. Dahası mantar doku çok dayanıklıdır, sıkıştırma altında kırılmayan esnek bir yapıya sahiptir (Pereira, 2007). Bu özellik, diğer ağaçlardan kaynaklanan gövde hasarlarından korunması için önemlidir.

### **2.3.5.2. Kabuğun kendi kendini onarım mekanizması**

Yaprakların aksine, ağaç gövdelerinin hasar sonrası dirençli olması ve kısa sürede toparlanması gerekir. Hasara duyarlılık, ağaç türleri arasında önemli ölçüde değişir. Bir kez zarar gördükten sonra, kabuğu kapatmak için kabuğun büyüme hızı ağaçlar arasında büyük ölçüde değişir (Romero ve Bolker, 2008). Parankima hücrelerinin iyileşme yeteneği, yaraları çevreleyen hücrelerin meristematik hale gelme kapasitesi ile bağlantılıdır (Zimmerman ve Brown, 1971; Romero ve Bolker, 2008). Kabuğun kendini iyileştirme yeteneği genellikle hız ve verimlilik arasında bir dengedir. Örneğin, *Chorisia speciosa* kabuk yaraları hızlı bir şekilde kapatır ve bu hız kısmi olarak verimsiz çürüme kontrolünü telafi eder. Aksine, *Pseudolmedia laevis*, yaraları yavaşça kapatır, ancak çürümeye karşı etkili savunma yapar. Anatomik veya yapısal özellikler ile hasar tepkisi değişkenleri arasındaki ilişki, örneğin geniş ölçüde açılan özışınlar yaranın hızlı kapanması için uygun özelliklere sahip türlerin, ksilem çürümesinin yayılmasını destekleyen özelliklere sahip olduğunu göstermektedir (Romero ve Bolker, 2008).

### **2.4. Türkiye’de Endüstriyel Ağaç Kabuğu Potansiyeli**

Türkiye, Avrupa ve Asya arasında coğrafi ve kültürel konuma sahiptir. Yaklaşık 80 milyon hektar yüz ölçümünün Şekil 2.6’de gösterildiği gibi, 3’de 1’i orman alanlarını oluşturmakta olup kırsal kalkınmada önemli bir faktördür ve ekonomik ve sosyo kültürel yapı üzerinde önemli bir etkiye sahiptir (Pak, 2009).

Yigit (2014), yapmış olduğu çalışmada odun dışı orman ürünlerinin (ODOÜ) Türkiye ekonomisine katkısının 120 milyon dolar olduğunu ve binlerce köylü için istihdam imkanları oluşturduğunu belirtmiştir.





Şekil 2.6. Türkiye orman varlığı (URL-5, 2019)

Türkiye'nin 22,3 milyon hektarlık orman alanı, ülkenin % 28,6 'sını oluşturmaktadır. Bu alanın % 99 'u bir devlet kurumu olan Orman Genel Müdürlüğü (OGM) ve OGM tarafından yönetilmektedir. Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü'ne (FAO) göre Türkiye'nin sahip olduğu ormanlık alanlarda artış yıldan yıla devam etmektedir. Türkiye, 4 milyon m<sup>3</sup>'ü OGM (çoğunlukla çam, meşe, kavak, selvi ve kayın) tarafından üretilmek üzere yaklaşık 7 milyon m<sup>3</sup> tomruk üretmektedir. Kalan 3 milyon m<sup>3</sup>, özel sektörde üretilen kavak tomruklarıdır. Araştırmacılar OGM 'nin yaklaşık 4 milyon m<sup>3</sup> devkağıt hamuru kalitesinde odun üretimi yapacağını tahmin etmektedir (URL-6, 2018).

2015 yılı verilerine göre (Tablo 2.1), Türkiye Orman ve Su İşleri Bakanlığı, 22,3 milyon hektar orman alanından sorumlu olmuş ve yaklaşık 18,3 milyon m<sup>3</sup> odun materyali üretmiştir. Türkiye'nin değişik orman bölgelerinde bulunan doğal kavak alanlarının toplam alanı 260.681 hektardır (142.322 hektarı saf meşcere, 118.359 hektarı diğer orman ağaçları ile karışık meşcere).

Tablo 2.1. Türkiye’de yıllık odun üretim verileri (URL-6, 2018)

	Üretim Hacmi (m <sup>3</sup> )	İğne Yapraklı	Yapraklı	Genel toplam
		Toplam	Toplam	
		15 949 221	5 291 288	21 240 509
Endüstriyel odun (m <sup>3</sup> )	Tomruk	4 786 774	1 117 242	5 904 015
	Telefon direği	54 257	-	54 257
	Maden direği	619 556	44 134	663 689
	Diğer endüstriyel odunlar	548 661	215 349	764 010
	Kağıtlık odun	2 147 495	227 677	2 375 172
	Lif-yonga odunu	4 641 753	2 224 603	6 866 356
	İnce Direk	8 720	1 378	10 098
	Toplam	12 807 215	3 830 383	16 637 598
Yakacak odun (ster)	Yükesk (kesilebilir)	1 049 039	1 117 317	2 166 356
	Koru (kesilebilir)	58 384	1 181 672	1 240 056
	Saha Aralama v.b.	1 069 403	547 171	1 616 574
	Toplam	2 176 826	2 846 160	50 22 986

Türkiye’de toplam orman alanının %56,9 ’unu (12.704.148 ha) üretim ormanları ve toplam orman alanının %43,15 ’ini (9.64 milyon ha) daha az verimli ve bozuk ormanlar oluşturmaktadır. Türkiye ’deki orman alanlarının %87,8 ’i (hem üretim hem de bozuk orman), bozuk koru ormanından (çoğunlukla doğal ya da insan girişimi ile kurulan orman) oluşmakta, %12,2’si (2.723.217 ha.) ise baltalık ormanlardan oluşmaktadır. 2013 yılı itibariyle 5.373.162 hektarlık alan koruma alanı olarak ilan edilmiş ve bu alanın 1.688.392 hektarı orman alanlarından oluşmaktadır. Plantasyon ormanı, toplam orman alanının %10,4 ’ünü oluşturmakta ve alanı 2.338.073 ha ’dır. Tüm orman alanının odun hacmi 1,6 milyar metreküp, yıllık hacmi ise 45,9 milyon metreküptür. 2015 yılında toplam kereste üretimi 21,635,000 m<sup>3</sup>tür, bunun 5.000.000’ m<sup>3</sup>’ünü yakacak odun oluşturmaktadır Fsc-Cnra-Tr (2018). 2015 yılındaki 21,635,000 m<sup>3</sup> odunda ortalama 2.810.000 m<sup>3</sup> kabuk elde edileceği tahmin edilmiştir.

Türkiyede ağaçların ortalama kabuk oranı %12,5 olarak ifade edilmiş ve birincil ve ikincil orman ürünleri sanayiinde yaklaşık 2 milyon m<sup>3</sup> kabuk potansiyelinin olduğu belirtilmiştir (Kurt ve Mengeloğlu, 2006).

Isparta Sütçülerde yapılan bir araştırmada kızılçam ve karaçam ormanlarından tesadüfi olarak seçilen 10 ağaçtan sırası ile 922,9 ve 997,4 kg kabuk elde edilmiştir (Dutkuner ve Koparan, 2016).

Bir başka çalışmada ülkemizde kabuk oranının %8 ile %22 arasında değiştiği ve ortalama %12,5 olduğu bildirilmiştir. Endüstriyel artık olarak kabuğun, kimya, eczacılık, kozmetik, enerji üretimi, kompost ve yalıtım malzemesi üretimi gibi alanlarda kullanılabileceği ifade edilmiştir (Özlüsoylu ve İstek, 2018).

Türkiye'de odun üretiminde kullanılan başlıca türler; kızılçam (*Pinus brutia*), karaçam (*Pinus nigra*), sarıçam (*Pinus silvestris*), kayın (*Fagus orientalis*), göknar (*Abies bornmülleriana / alba / nordmanniana*), ladin (*Picea orientalis*), sedir (*Cedrus libani*) ve meşe (*Quercus sp.*)'dir. Türkiye ormanlarında 2000-2008 yılları arasında yıllık ortalama odun üretimi 8.3 milyon m<sup>3</sup>'tür (Aksu ve Kurtoğlu, 2011). Doğal kavak ormanları esas olarak titrek kavaktan (*Populus tremula*) oluşur. Odun üretimi yıllık yaklaşık 65.000 m<sup>3</sup>'tür. Bazı doğal Fırat Kavağı (*Populus euphratica*) meşcereleri Güney ve Güneydoğu Anadolu 'da yayılış gösterir. Diğer kavak türleri (*Populus nigra*, *Populus alba* ve *Populus popüs*), Türkiye'nin farklı bölgelerinde tek tek ağaçlar veya küçük gruplar halinde bulunur (Velioğlu ve Akgül, 2012).

Türkiye engebeli dağlık alanlarda meydana gelen habitat çeşitliliklerinden dolayı çok sayıda meşcere tipine sahiptir. Örneğin; sarıçam, kayın, göknar, karaçam ve meşe meşcereleri yarı nemli 1000-1200 m rakımda Kastamonu platosunda yer alan Daday ve Araç ilçeleri arasında kuruludur (Atalay ve Öztürk, 2014).

Sonuç olarak, Türkiye 'de yaklaşık 21.7 milyon hektar ormanlık alanda 1.494.5 milyon m<sup>3</sup> büyüyen biyokütle stoğu olmasına rağmen, biyokütle esaslı biyoenerji üretiminin henüz gelişmediği belirtilmektedir. Bununla birlikte, endüstriyel yuvarlak odun üretiminin toplam miktarı yaklaşık 2,12 kat artarken, Türkiye ormancılık sektöründeki lif yonga levha üretimi son otuz yılda 29 kat artmıştır. Bununla birlikte, geleneksel yakacak odun üretimi % 69 azalmıştır (Eker, 2014).

Duyar (2018), Türkiye ormanlarında, yayılma yeri, iklim ve topografik koşullara bağlı olarak 50 'den fazla ağaç türü olduğunu belirtmiştir. 2015 yılı sonunda Türkiye'deki

toplam orman alanı 22.342.935 hektardır. Bu alanın yaklaşık 15 milyon hektarı meşe türleri, karaçam ve kızılçamdan oluşmaktadır.

Kastamonu ili Türkiye'nin Batı Karadeniz bölgesinde yer almaktadır. Şehir merkezi nüfusu 117.000 gibi oldukça küçük bir il olan Kastamonu'nun orman varlığı oldukça zengindir. Orman Genel Müdürlüğü'ne göre, il Türkiye Ormanlarının yaklaşık % 5,7'sine sahiptir (OGM, 2012). Ormanların bolluğu ve coğrafi açıdan avantajlı konumu nedeniyle, orman ürünleri endüstrisi bu bölgede iyi gelişmiştir (Bayram ve Üçüncü, 2015).

Ağaçtan sonra ağaç kabuğu, bir ağaç gövdesinin ikinci en önemli dokusudur. Türlerle ve yetiştirme koşullarına bağlı olarak bir odunun yaklaşık % 10-20'si kadardır. Kabuk; kimyasal bileşiminde polifenollerin ve suberinin varlığı, düşük polisakarit yüzdesi ve daha yüksek ekstraktifleyici yüzdesi ile odundan farklılık gösterir (Fengel ve Wegener, 1984).

Geçtiğimiz yüzyılda ahşap mühendisliğinin ve dolayısıyla ahşap bazlı hammaddelerin kullanım alanlarında benzeri görülmemiş endüstriyel evrim ve gelişmeye tanık olunmuştur. Bununla birlikte, petrokimyasalların yerine geçen biyolojik kaynakların geliştirilmesi ihtiyacı, kabuk gibi atıkların endüstriyel hammaddelere dönüştürülmesi konusunda ciddi araştırmalar ve geliştirmeleri zorunlu kılmıştır. Yapılan araştırmalar ve gelişmeler ağaç kabuğunun yapıştırıcı ve antimikrobiyal üretimi için sahip olduğu potansiyeli ortaya koymuştur. Kabuk bileşenlerinin ilaç, fungusit ve bitki koruma gibi katma değeri yüksek çevre dostu ürünlerde kullanılmasında önemli ilerlemeler kaydedilmiştir. Ağaç bazlı panellerde yapışkan olarak kabuklu tanenlerin kullanımı, ahşap endüstrisinde en yakın gelecekte petrokimyasalların önemini artırabilecek bir alandır. Ayrıca diğer alanlardaki gelişmeler biyoaktif bileşiklerin özel kimyasallara ve bileşiklere dönüştürülebilen ara maddeler olarak kullanılabilmesini göstermiştir (Ogunwusi, 2013).

Ağaç kabuğu, soyulmadan sonra genellikle ormanda çürümeye bırakılır veya enerji üretimi için yakılır. Ancak, odun talebinin artması ve orman alanlarının azalması insanlığı, yeni kaynaklar aramaya yöneltmiştir. Günümüzde ağaç kabukları bu

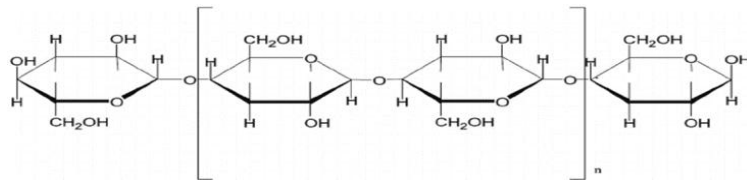
anlamda dikkat çekmektedir ve bu konuda çok çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Özgenc, vd, 2017).

Jansone, vd (2017) tarafından yapılan çalışmada, ağaç kabuğunun; bileşiminin sinerjik biyolojik aktivite katma değeri olması, biyokütle kimyasal yapısının birçok ürün elde etmek için hammadde görevi görmesinden dolayı ümit vaadeden bir hammadde olduğunu belirtilmiştir. Ayrıca kabuğun tek dezavantajının, ürün pazarı yüksek katma değerli ürünler üretmek için yüksek yatırım maliyetleri olduğu bildirilmiştir.

## 2.5. Ağaç Kabuklarının Kimyasal Bileşimi

### 2.5.1. Selüloz

Oduna benzeyen kabuğun ana bileşenleri polisakkaritler ve lignindir. Selüloz (kabuğun hidrolizinden sonra glikoz monomerleri olarak) iğne yapraklı ağaç kabuklarında ağırlıkça % 20 ila % 37 'lik bir oranı temsil eder. Selüloz konsantrasyonu genellikle içten dış dokulara doğru gidildikçe azalır (Fengel ve Wegener 1983b; Krogell vd., 2012). Odun selülozu ile karşılaştırıldığında, kabuk selülozu daha düşük bir polimerizasyon derecesi ve daha yüksek dispersiyon derecesi gösterir (Fengel ve Wegener, 1983a). Selüloz, (1 → 4) -glikosidik bağlarla birbirine bağlanmış β -D- glikopiranoz birimlerinden oluşan poli-dispersiyonlu lineer bir homopolisakarittir. Doğal ahşap selülozun polimerizasyon derecesi (DP) 10000 düzeyindedir. Molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlanma eğiliminin yüksek olması nedeniyle, selüloz moleküllerinin demetleri, yüksek derecede sıralı (kristalli) veya daha az sıralı (amorf) olan mikrofibriller halinde bulunur. Mikrofibriller ayrıca fibrillere ve son olarak selüloz elyaflarına toplanır. Selüloz molekülünün yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



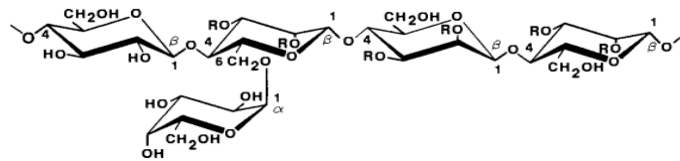
Şekil 2.7. Selülozun kimyasal yapısı

## 2.5.2. Hemiselülozlar

Hemiselülozlar odunda ve kabukta hücre duvarlarında selülozla birlikte bulunan ve alkali ekstraksiyonuyla izole edilebilen dallanmış yapıda heteropolisakkaritlerin genel adıdır. Hemiselülozlar, 5 C'lu pentoz şekerler (ksiloz, arabinoz gibi) ile 6 C'lu heksoz şekerler (mannoz, glukoz, galaktoz gibi) ve şeker asitlerinden (metil-D-glukuronik asit ve D-galakturonik asit gibi) oluşurlar. Yapraklı ağaçlarda bulunan hemiselülozlar yapılarında daha çok ksilan içerirken iğne yapraklı ağaçlarda bulunan hemiselülozlar daha çok glukomannan içermektedir. Zincir yapılarında bulunan şekerler ile dallanma yapan birimlerdeki yapılara göre isimlendirilirler. Selüloz zincirlerinde 7000-15000 birim glukoz molekülü bulunmakta iken hemiselülozlarda yaklaşık 200 birimlik farklı şeker yapıları kısa zincirler şeklinde bulunmaktadır. Genel olarak hemiselülozlar dünya üzerinde bulunan toplam lignoselülozik kütlenin (biyokütlenin) %20-30'ini oluşturmaktadır. Hemiselüloz ağacın türüne göre ve gövde, dallar, kökler ve kabuklar arasındaki bileşimde de önemli farklılıklar vardır (Sjostrom, 1993).

İğne yapraklı ağaçlarda bulunan hemiselülozların en önemlisi galaktoglukomannan'dır (Şekil 2. 8). İğne yapraklı odunların yaklaşık %20'sini oluşturan galaktaglikomannan 1-4 bağlarla bağlı  $\beta$ -D-glikopiranoz ve  $\beta$ -D-mannopiranoz biriminden oluşan ana zincir ve kısmen dallanmış bir zincirden oluşur. İğne yapraklı ağaçlarda bulunan diğer hemiselülozlar çeşitleri ise arabinozglukuronoksilan ve arabinogalaktandır (Sjostrom, 1993).

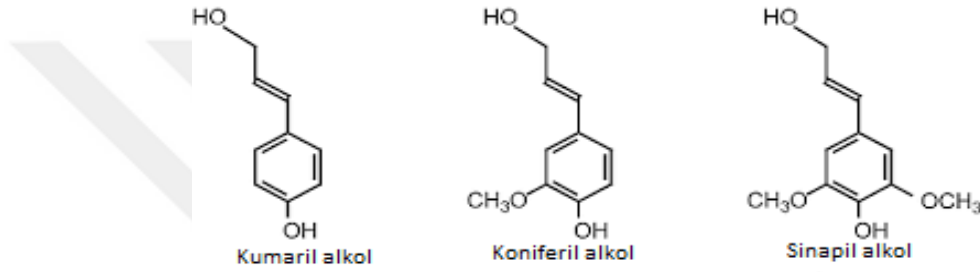
Çeşitli yapraklı ağaç türlerinde hemiselülozlar hem niceliksel hem de niteliksel olarak birbirlerinden farklı olsalar da, ana hemiselüloz bileşeni glukuronoksilan adı verilen O-asetil-4-O-metilglukurono- $\beta$ -D-ksilandır. Diğer hemiselüloz birimi ise glukomannandır (Sjostrom, 1993).



Şekil 2.8. Galaktoglukomannanın yapısı (Sjostrom, 1993).

### 2.5.3. Lignin

Kabukta bulunan fenolik ekstraktların uzaklaştırılmasının ardından Klason metodu ile belirlenen Lignin, İğne yapraklı odun kabuğunun ağırlıkça % 13 ila % 33'ünü ihtiva etmektedir (Dietrichs vd., 1978; Fradinho vd., 2002; Valentin vd., 2010; Miranda vd., 2012). Norveç ladininde, iç kabuktan dış kabuğa doğru gidildikçe lignin konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir (Krogell vd., 2012). Guyasilpropan ve daha sınırlı bir ölçüde, p-hidroksifenilpropan birimleri, ana monomerik birimler olarak tespit edilmiştir (Fengel ve Wegener 1983a; Fradinho vd., 2002).



Şekil 2.9. Lignin yapısı

Zhang ve Gellersted (2008), 2D-NMR analizi ile Norveç ladini kabuğunda yaptıkları lignin analizine göre iç kabukta %3 ve dış kabukta ise %10 oranında saf lignin tespit etmişlerdir. Klason lignini, sulu aseton içerisinde uzun süre tutularak ekstrakte edilen tanen-lignin yapısında hibrit bileşikler de bulunmaktadır. Lignince zengin kabuk ağacı çevresel faktörlere karşı korumak ve mekanik stabilite kazandırmada önemlidir. Lignin 3 farklı manomerden oluşur. Bunlar; koniferil alkol, sinapil alkol ve p-kumaril alkoldür (Şekil 2.9 ). Bu üç birimin oransal olarak miktarları elde edildiği bitkisel kaynağa ve elde edilmiş yöntemine göre değişiklik gösterir. İğne yapraklı ağaç türleri çoğunlukla koniferil alkol birimlerinden oluşurken, yapraklı ağaç türleri sinapil alkol yapı taşlarından oluşur.

### 2.5.4. Ekstraktifler

Ekstraktifler, polar ve polar olmayan çözücüler kullanılarak ekstrakte edilebilen, odunda bulunan çok sayıda düşük moleküler kütleli yapısal olmayan bileşiklerdir (Hillis, 1971; Alen, 2000; Taylor, 2002). Bunlar alkaloitler, mumlar, yağlar, proteinler,

fenolikler, zamklar, pektinler, reçineler, terpenler ve uçucu yağlar gibi bileşikleri içerir (Nascimento, vd, 2013).

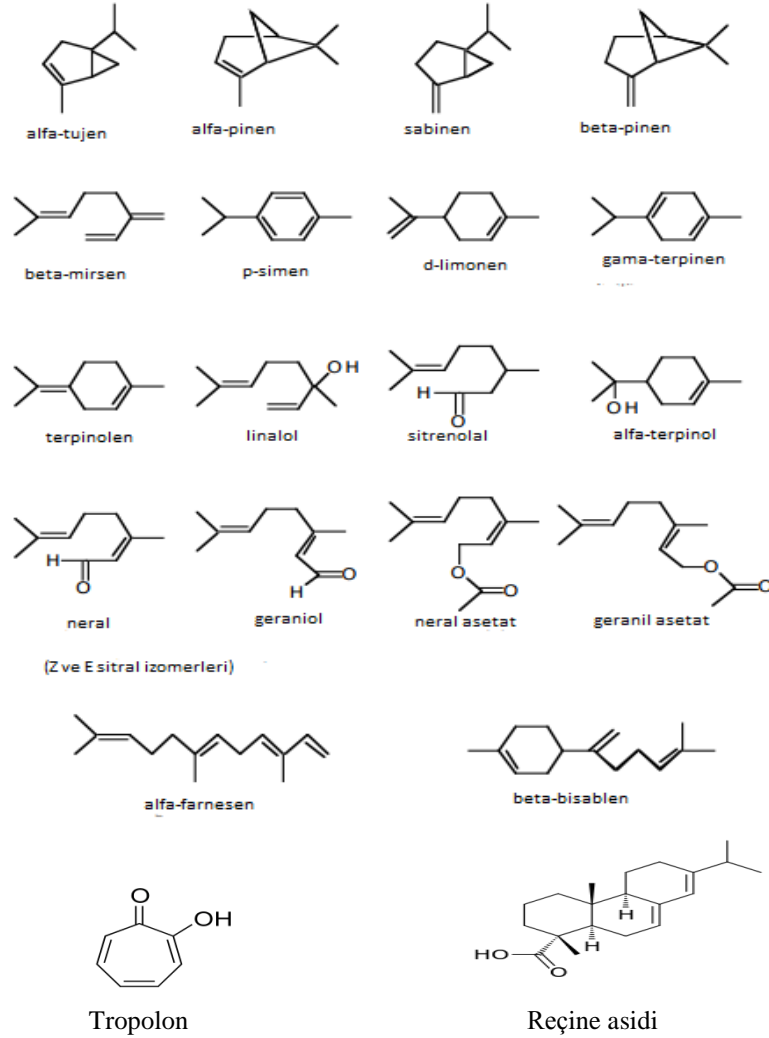
Odunda olduğu gibi, kabuk ekstraktlarının içeriği de kullanılan türe ve çözücüye bağlı olarak farklı olabilir. Loblolly çam kabuğu (*Pinus taeda*) bir dizi petrol eteri, benzen, etanol, soğuk ve sıcak su dizisi kullanılarak ekstrakte edildiğinde toplam ekstraktif madde içeriği % 19,9 olarak belirlenirken, bir diğer araştırmada heksan, benzen, etil eter, etanol, su ve %1 NaOH ile ekstrakte edildikten sonra toplam % 27,5'lik bir ekstraktif madde elde etmiştir. Avrupa ladini ve çam kabuklarının bir dizi eter, etanol ve sıcak su ile ekstraksiyonu sonucu yaklaşık % 20'sini ve kayın ve meşe kabuklarının ekstraksiyonu sonrasında da sırasıyla % 12 ve % 16'sını ekstraktif maddeler oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

#### **2.5.4.1. Terpenler**

Terpenler ve terpenoidler, odun reçinesinde bulunan geniş bir bileşikler grubudur. Terpenler izoprenden türetilir ve terpen molekülündeki izopren birimlerinin sayısına bağlı olarak monoterpen (2 birim), seskiterpen (3 birim), diterpen (4 birim), triterpen (6 birim) ve benzeri olarak sınıflandırılırlar. Terpenler saf hidrokarbonlardır, ancak terpenoidler COOH, OH veya C = O gibi fonksiyonel gruplar taşır. Önemli bir terpenoid sınıfı olan reçine asitleri, bir karboksilik asit grubu (COOH) taşıyan diterpenlerdir. Reçine asitleri sadece iğne yapraklı ağaçlarda bulunur. Terpenler sıklıkla intra-moleküler olarak bağlanır, bir veya daha fazla 6 üyeli halka oluşturur; monoterpenler tipik olarak bir halka, seskiterpenlerden iki ve diterpenlerden üç halkadan oluşur. 7 halkalı terpen türevleri tropolonlar olarak adlandırılır ve *Cupressaeae* familyasında bulunurlar. (Fengel ve Wegener 1989). Terpenler ve terpenoidler odunda yaygın olarak bulunurlar. Monoterpen 'ler esas olarak odun reçinesinin uçucu fraksiyonu olan terebentin içinde bulunurken diterpen ve reçine asitleri esas olarak uçucu olmayan fraksiyonun bir bileşenidir (Sjöström, 1981; Fengel ve Wegener, 1989). Terpenler diri odun, öz odun, budak, ağaç kabuğu, yaprak ve ağaç kozalaklarından elde edilen ve çok sayıda bileşikten oluşurlar. En yaygın monoterpenlerin arasında çamlarda  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, limonen ve  $\Delta^3$ -karen bulunur (Şekil 2.10). En yaygın reçine asitleri, abietic, neoabietic, dehidroabietic, pimaric ve



palustric asitleri içerir Valentin vd., (2010); Conde vd., (2013). Kozalaklı türlerden elde edilen asidik diterpenler reçine asitleri olarak bilinir ve abietik, pimarik asitler ve diğerleri ile temsil edilir (Caron-Decloquement, 2010).



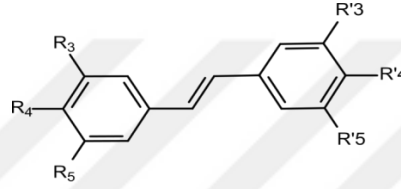
Şekil 2.10. Bazı monoterpenlerin yapısal gösterimleri ve tropolon-reçine asidi

#### 2.5.4.2. Fenolik ekstraktlar

Fenolik ekstraktlar, geniş ve çeşitli bir bileşikler grubudur. Fenolikler yapılarına göre alt gruplara ayrılabilir ve sınıflandırmadaki farklılıklar mevcut olsa da, çoğu sınıflandırma stilbenler, liganlar, flavonoidler ve tanenleri içerir. Basit fenolikler ve fenolik asitler gibi diğer fenolik bileşikler de odunda bulunabilir. (Sjöström, 1981; Hillis, 1987; Fengel ve Wegener, 1989).

### Stilbenler:

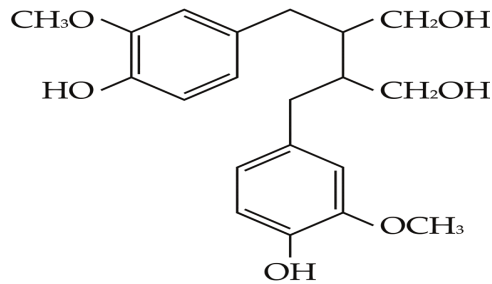
Stilbenler konjuge çift bağ ile bağlanmış iki aromatik halkalı fenolik bileşiklerdir (Sjöström, 1981). Stilbenler tipik olarak kozalaklı ağaçlarda, özellikle de çamlarda öz odun ve budaklarda görülür (Fengel vd., 2003; Hovelstad vd., 2006; Conde vd., 2013). Bununla birlikte, küçük miktarlarda stilbende, odun, ağaç kabuğu ve kozalaklarda bulunabilir (Celimene vd., 1999; Willför vd., 2009; Valentin vd., 2010; Conde vd., 2013). Genellikle çamlarda bulunan stilbenler, Şekil 2.11'de gösterildiği gibi pinosilvin (PS) içerir.



Şekil 2.11. Stilbenlerin yapısı

### Lignanlar:

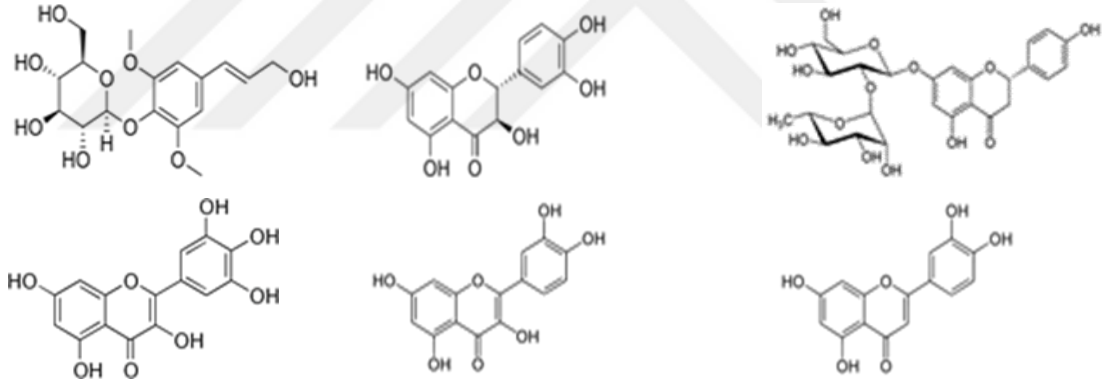
Lignanlar iki aromatik halkalı fenolik bileşiklerdir. Bununla birlikte, lignanlar yapısal olarak stilbenlerden daha fazla çeşitlilik gösterir: lignanlarda bulunan iki fenil propan birimi birbirleriyle çeşitli şekillerde bağlanabilir (Fengel ve Wegener, 1989). Lignanlar yaygın ekstraktiflerdir ve ağaç özsuğu, öz odun, ağaç kabuğu ve ağaç köklerinde bulunurlar, ancak özellikle budaklarda yoğunlaşırlar (Holmbom vd., 2003; Willför, vd., 2003). Çamlarda bulunan lignanlar secoisolariciresinol, matairesinol, nortrachelogenin ve liovil içerir (Willför vd., 2003). Lignanlardan nortrachelogeninin yapısı Şekil 2.12'de gösterilmektedir.



Şekil 2.12. Nortrachelogeninin yapısal formülü

### Flavonoidler:

Flavonoidler, flavonlar, flavanlar, flavanonlar ve izoflavanonlar dahil olmak üzere kimyasal olarak farklı alt grupları içeren bir polifenolik bileşik grubudur. Tüm flavonoidler, bir C6, C3, C6 karbon iskeletine sahiptir ve iki aromatik halka içerir. Tahtada 11 tane flavonoid bağımsız olarak ortaya çıksa da, bazıları kateşinler ve lökoantosiyanidinler olmak üzere bazı flavonoidler ayrıca yoğunlaşmış tanenlerin yapı taşlarıdır (Sjöström, 1981; Fengel ve Wegener, 1989). Flavonoidler aynı zamanda birlikte yaşadıkları stilbenlerle de ilgilidir. Farklı ahşap türlerinin farklı dokularında çok sayıda farklı flavonoid tanımlanmıştır. Bununla birlikte iğne yapraklı ağaçlarda, pinokembrin, pinobanksin, taksifolin ve kateşin en yaygın bileşikler arasındadır ve öz odun, sapwood, budak ve ağaç kabuğu da dahil olmak üzere birçok dokuda bulunur (Fengel ve Wegener 1989; Karonen vd., 2004; Conde vd., 2013). Flavonoid bileşiklerinin bazı kimyasal yapıları Şekil 2.13'te gösterilmektedir.

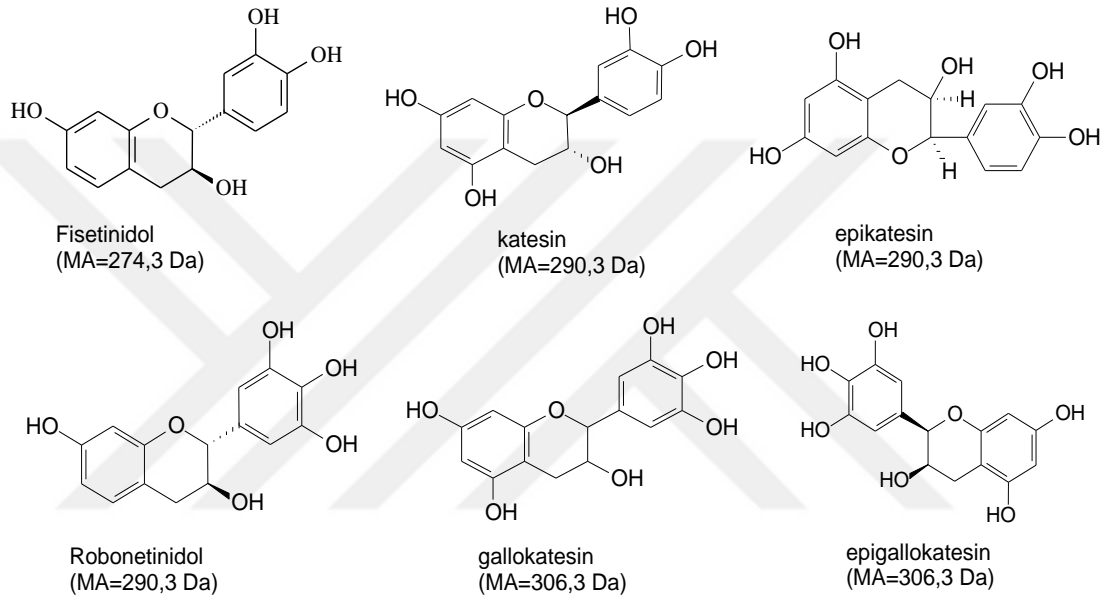


Şekil 2.13. Bazı flavonoidlerin kimyasal yapısı; Sırası ile Eleutheroside, Taksifolin, Naringin, Mirisetin, Kuersetin, Luteolin

### Tanenler:

Tanenler oligomerik ve polimerik, suda çözünür polifenolik bileşiklerdir (Haslam, 1989), Şekil 2.14. Bu bileşiklerin molekül ağırlıkları 500 ila 4000 g/mol arasındadır. Bazı alkaloidler, jelatini ve diğer proteinleri çözümlenenden çöktürecek kimyasal kapasiteye sahiptir ve bu da olası biyolojik fonksiyonlarının daha iyi tanımlanmasına neden olur (Haslam, 1989). Tanenler odun, kabuk, tomurcuk, yaprak dokusu, kökleri ve pek çok bitkiden elde edilen tohumlarda bulunmakta olup, ağaç kabuğu ve öz odunu, bu

tanenlerin en yüksek konsantrasyonda bulunduğu kısımlardır. Hidrolize edilebilir tanenler, bir alifatik poliolün ve gallik veya ellagik asit gibi bir fenolik asidin esterleridir. Kondanse tanenler (proantosiyanidinler), flavonoidlerden türetilen polihidroksifan-3-ol birimlerinin oligomerleri ve polimerleridir (Umezawa, 2001). Kondanse tanenler en yaygın bulunan sınıftır ve bitki savunma mekanizmalarına katılırlar. Ancak hidrolizlenebilir tanenler gibi fenolik birimlerden oluşurlar ve bu nedenle polifenoller olarak sınıflandırılırlar (Haslam, 1989; Umezawa, 2001)



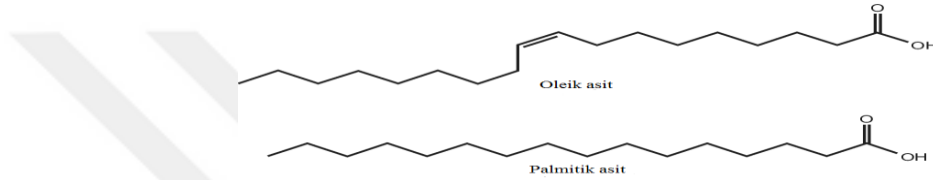
Şekil 2.14. Bazı kondanse tanen yapıları

#### 2.5.4.3. Yağ asitleri

Gliseritler, yağ asitleriyle gliserolün oluşturdukları esterlerdir. Trigliseritler en çok görülen gruptur. Trigliseritler, çam ağacının kağıt hamurunda zift probleminin neden olurlar. Vakslar; yağ asitleri, yağlı alkoller, hidrokarbonlar ve bunların türevlerini içeren alifatik bileşiklerin bir karışımıdır (Umezawa, 2001). Norveç ladininde tanımlanan ana esterleşmiş ve serbest yağ asitleri linolenik, pinolenik, palmitik ve oleik asittir (Ekman ve Holmbom, 1989; Willfor vd., 2003). Esterleşmiş yağ asitleri, digliserit ve trigliseritlerden, steril esterlerden ve diterpenil alkol esterlerden oluşur. Gövde odunu, budak odunundan daha fazla esterleşmiş yağ asidi içermektedir (Ekman ve Holmbom, 1989; Willfor vd., 2003). Kabukların lipofilik ekstraktları esas olarak triterpen (%55), yani betulinik asit, ursolik asit, maslinik asit, korosolik asit ve

oleanolik asitten oluşur. Yağ asitleri, en sık C16 ve C18 olmak üzere küçük bileşikler halinde (ortalama %12,3) bulunur.  $\beta$ -Sitosterol ve stigmastanol, kabuk ekstraktiflerinde en çok bulunan ve toplam tanımlanmış bileşiklerin %6,8 'ini içeren sterollerdir (Ferreira vd., 2015).

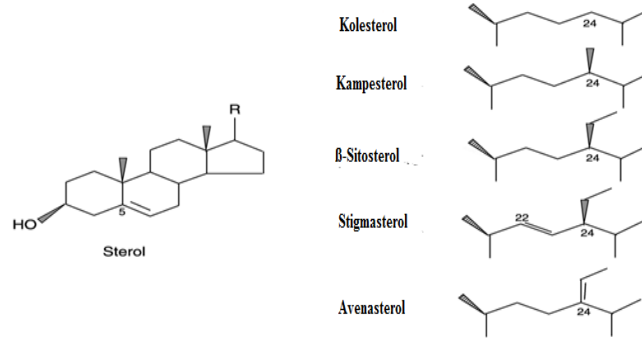
Şekil 2.15'deki gibi yağ ve reçine asitlerinin (örneğin; oleik asit, linoleik asit, behenik asit, izopimarik asit, dehidroabetik asit), İğne yapraklı ağaç kabuğundaki polar olmayan (non-polar) ana ekstraktif maddeler olduğu ve türlere göre miktarlarının değişim gösterdiği bildirilmiştir (Fengel ve Wegener, 1983; Valentín vd., 2010; Krogell vd., 2012).



Şekil 2.15. Yağ asitleri

#### 2.5.4.4. Steroller

Odundaki steroller esas olarak, Şekil 2.16'da görüldüğü gibi esterler halinde bulunurlar. Finlandiya ve ABD'deki altı önemli odun türündeki (sarıçam, loblolly çamı, longleaf çamı, İsveç ladini, Sibirya karaçamı, gümüşi huş) ve bu türlerden elde edilen tipik sülfat siyah çözültisindeki lipofilik ekstraktların miktarını ve bileşimini karşılaştırmak için bir çalışma yapılmıştır (Vikström vd., 2005). Steroller ve triterpenil alkoller, yaygın odun hamuru ve siyah çözülti içerisinde incelenmiştir. Steril esterlerin izolasyonu ve analizi, odunda sitostanol (3- $\beta$ -, 5- $\alpha$ -stigmastan-3-ol) esterlerinin doğal olarak bulunuşunu doğrulamış olup, sterol grubunda, sitosterol ve kampesterolun en fazla bulunduğu ifade edilmiştir (Vikstrom vd., 2005). Genel olarak steroller, Norveç ladininin gövde ve budaklarının içinde düşük miktarlarda bulunur (Willfor vd., 2003).



Şekil 2.16. Sterollerin kimyasal yapısı

Literatürde farklı kabuk türlerinin kimyasal bileşimleri ile ilgili karşılaştırmalı bileşimleri görülmektedir (Tablo 2.2). Kabuk yapısal olarak odundan farklıdır. Büyüme koşullarına, yaşa, bölgeye ve örnekleme yöntemlerine bağlı olarak kabuğun kimyasal bileşiminin farklı olmasına neden olan heterojen bir yapıya sahiptir (Vázquez vd., 1987). Ağaç kabuğu genellikle yüksek ekstraktive ve lignin içeriğine ve nispeten düşük holoselüloza sahiptir (Vázquez vd., 1987; Hafizoğlu ve Usta, 2005; Valentin vd., 2010).

Tablo 2.2. Farklı odun türlerinin kabuklarının kimyasal bileşimleri (%)

Türler	Holoselüloz	Lignin	Ekstraktifler	Kaynaklar
Kızılcım ( Pinus brutia )	34,91	19,23	19,02	Ozgenç vd 2017
Gök nar ( Abies nordmanniana)	50,13	20,53	17,01	Ozgenç vd 2017
Doğu ladini ( Picea orientalis)	52,00	26,00	18,00	Jablonsky vd 2017
Sedir ( Cedrus libani)	40,95	23,75	13,02	Ozgenç vd 2017
Yalancı ceviz ( Carya ovate)	46,7	38,3	11,6	Harun vd 1983
Kestane ( Castanea sativa)	51,48	14,55	15,20	Ozgenç vd 2017
Kayın ( Fagus orientalis)	63,52	24,55	5,50	Ozgenç vd 2017
Meşe ( Quercus pontica)	54,87	15,45	12,50	Ozgenç vd 2017
Fıstık çamı ( Pinus pinea)	37,00	42,2	20,7	Miranda vd 2013
Huş ( Betula pendula)	49,08	26,4	17,6	Miranda vd 2013
Okalıptus ( Eucalyptus globulus)	62,6	26,6	6,5	Miranda vd 2013
Kontorto çamı ( Pinus contorta)	28,9	8,9	11,7	Huang vd 2014
Amerika Titrek kavağı ( Populus tremuloides)	30,2	12,7	22,3	Huang vd 2014
Kağıt huşu ( Betula papyrifera)	44,00	27,3	3,1	Huang vd 2014
Şeker akçaağacı ( Acer saccharum)	44,8	26,9	5,5	Huang vd 2014
Balsam göknar ( Abies balsamea)	37,9	16,1	4,5	Huang vd 2014
Adi kızıl ağaç ( Alnus glutinosa)	51,96	33,55	9,23	Ozgenç vd 2017
Kırmızı akçaağaç ( Acer rubrum)	37,0	37,4	5,3	Harun vd 1983

## 2.6. Kabuk Holoselülozun Değerlendirilmesi

Odun, lignin, selüloz ve hemiselüloz olmak üzere üç değerli polimerden oluşan yenilenebilir bir malzemedir. Biyokütle ile ilgili çoğu uygulamalarda selüloz ve hemiselülozun enerji ve yakıt kaynağı olarak değerlendirilmesine odaklanılmıştır (Fitzpatrick vd., 2010). Kuru odunun ağırlıkça %40-50'si selülozdan oluşur, hücre duvarları ise polisakkaritler, lignin ve holoselülozdan oluşur (Tablo 2.3).

Tablo 2.3. *Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarının ortalama kimyasal bileşimi (Fengel ve Wegener, 1979)*

Bileşen	Yapraklı ağaçlar	İğne yapraklı ağaçlar
Selüloz	45±2	42±2
Hemiselüloz	30±5	27±2
Lignin	20±4	28±3
Toplam ekstraktif	5±3	3±2

Holoselülozlar, arabinoz ( $C_5H_{10}O_5$ ), galaktoz ( $C_6H_{12}O_6$ ), glukoz ( $C_6H_{12}O_6$ ) mannoz ( $C_6H_{12}O_6$ ) ve ksiloz ( $C_5H_{10}O_5$ ) gibi monomerlerden oluşan dallanmış yapılı polimerler iken, selüloz uzun düz zincirli bir polimerdir. Lignin ise selüloz liflerine bağlı fenil propan ünitelerinden oluşan kompleks bir polimerdir (Fengel ve Wegener, 1989).

Miranda vd. (2017) yapmış oldukları çalışmada karaçam kabuğunun daha fazla holoselüloz içeriğine sahip olduğu için karbonhidratlarla ilişkili kullanımlarda öğütülerek kullanımının daha uygun olacağını belirtmişlerdir.

Okalıptüs kabuğu yüksek miktarda selüloz ve hemiselüloz içermektedir. Bu kabuğun üstün lif özellikleri, bir lif kaynağı olarak yüksek potansiyeline işaret etmektedir (Miranda vd., 2013).

Kimyasal olarak kabuk, bileşenleri itibariyle odun ile aynı yapıya sahiptir: Bunlar sırasıyla selüloz, hemiselülozlar, lignin, terpenler, polifenoller ve azot içeren bileşikler gibi ekstraktlardır (Rosales-Castro vd., 2015). İğne yapraklı ve yapraklı ağaç kabuklarının ortalama hücre çeperi bileşenleri Tablo 2.4'te gösterilmiştir.

Tablo 2.4. Ortalama olarak odun ve kabukların kimyasal bileşen oranları (Harkin ve Rowe, 1971)

Bileşen (%)	İğne Yapraklı Ağaç		Yapraklı ağaç	
	Odun	Kabuki	Odun	kabuk
<b>Lignin</b>	25- 30	40-55	18-25	40-50
<b>Polisakkaritler</b>	66-72	30-48	74 -80	32-45
<b>Eksrakatifler</b>	2-9	2-25	2-5	5-10

Ioelovich (2015), dünyada yıllık olarak üretilen bitkisel biyokütlenin en az yaklaşık 10 milyar ton olduğunu, sadece Amerika Birleşik Devletlerinde üç ana bitkisel polimer olan selüloz, hemiselüloz ve lignin içeren biyokütle üretiminin 1 milyar ton civarında olduğunu bildirmiştir. Diğer biyokütle bileşenleri ise mineral maddeler, vakslar, yağlar, pektin, nişasta, protein v.b. organik ekstraktiflerdir.

Shokri ve Adibkia (2013), selülozun insan gıda döngüsünde dolaylı olarak önemli bir rol oynayan doğal bir uzun zincirli polimer olduğunu belirtmiştir. Bu polimer, hayvan yemi, lif ve kağıt üretimi, tekstil, kozmetik ve ilaç endüstrisi gibi birçok endüstride yardımcı madde olarak çok yönlü kullanımlara sahiptir. Selüloz, farmasötik ve kozmetik endüstrisinde yaygın olarak kullanılan yarı sentetik türevlere sahiptir. Selüloz eterleri ve selüloz esterleri, farklı fizikokimyasal ve mekanik özelliklere sahip iki ana selüloz türevi grubudur.

Thuvander (2018), hemiselülozların, bütün bitkilerde bulunan bir grup dallanmış polimerler olduğunu ve toplam bitki biyokütlesinin yaklaşık üçte birini teşkil ettiğini belirtmiştir. Bu polimerler, oksijen bariyer filmler, emülgatörler, köpükler ve probiyotik gıda katkı maddeleri gibi birçok farklı üründe kullanılabilir.

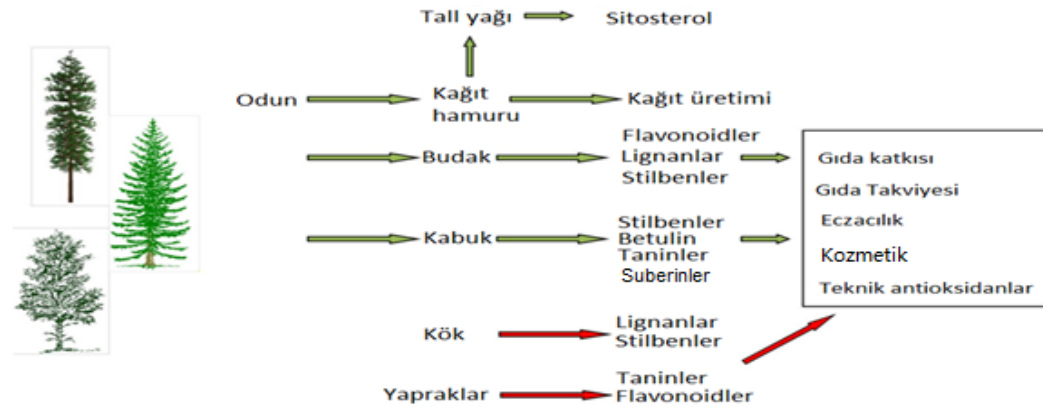
## 2.7. Kabuk Ekstratlarının Değerlendirilmesi

Kabuk, potansiyel olarak biyoaktif molekül bakımından önemli bir hammadde kaynağıdır (Royer vd., 2012). Ağaç kabuğu, genel olarak ağacın toplam hacminin 7-13'ü kadar, kolaylıkla temin edilebilen bir yenilenebilir kaynak olan düşük değerli bir yan üründür (Xavier vd., 2012). Kabuk genellikle, benzersiz biyolojik ve terapötik



özelliklere sahip, yüksek miktarda ekstraktif içerir (Royer vd., 2012). Kabuk, antioksidan, antikanser, bakteri yok edici, mantar öldürücü, antispazmodik, yatıştırıcı, analjezik ve anti-enflamatuar nitelikler gibi özelliklere sahip polifenoller içerir. Odun ekstraktlarının Pietarinen vd. (2006), budak odunu ekstraktlarının (Välímää vd., 2007; Metsämuuronen ve Siren, 2014) ve de kabuk ekstraktlarının (Pietarinen vd., 2006) biyolojik aktiviteleri incelenmiştir. Çin ve Hindistan tıbbi gibi geleneksel tıpta birçok hastalığın tedavisi için çeşitli kabuk ekstraktifleri kullanılmıştır (Holmbom, 2011). Tarihte Norveç ladin ağaçlarının kabuğundan kazınan reçineler, yüzyıllar boyunca Kuzey İsveç ve Finlandiya'da merhem olarak kullanılmıştır. Son zamanlarda bu eski buluş Finlandiya'da yeniden popüler olmuş ve antifungal, antibakteriyel özelliklere sahip ticari bir ürün geliştirerek piyasaya sunmuşlardır. Bu ilacın ülserlere, yanmalara ve enfeksiyonlara karşı etkili olduğu klinik deneylerle ispatlanmıştır.

Şekil 2.17'de değerli biyoaktif ekstraktlar elde etme yollarından bazıları şematize edilmiştir. Hali hazırda kullanılan yollar yeşil oklarla gösterilmekte olup, şu anda ticari olarak kullanılmayan yollar için kırmızı oklar kullanılmıştır. Ancak kullanılmayan yollarla ilgili araştırmalar devam etmektedir (Routa vd., 2017).



Şekil 2.17. Biokütledeki değerli ekstraktifler (Routa vd., 2017).

### 2.7.1. Kabuk Ekstraksiyonu

Ekstraktların ağaçtan ve ağaç kabuğundan izole edilmesi için farklı yöntemler kullanılabilir. Uçucu ekstraktlar, su damıtması ile ayrılabilen yüksek uçucu bileşiklerle temsil edilir. Bunlar esas olarak monoterenler ve diğer uçucu terpenler, terpenoidler ve ayrıca birçok farklı düşük moleküler bileşikten oluşur. Reçine, lipofilik ekstraktlar

için (fenolik maddeler hariç) ortak bir isimdir. Reçine ekstraktları organik solventlerle ekstrakte edilebilir. Suda çözünen bileşikler, soğuk veya sıcak su ile ekstrakte edilebilen çeşitli fenol bileşikleri, karbonhidratlar, glikozitler ve çözünen tuzlardan oluşur (Yang ve Jaakkola, 2011). Çeşitli ekstraksiyon teknikleri mevcut olup, bunlar temelde odundaki ekstraktif maddeyi çözücü yardımı ile çözelti halinde çıkarma prensibine dayanır.

### 2.7.1.1. Sokslet ekstraksiyon

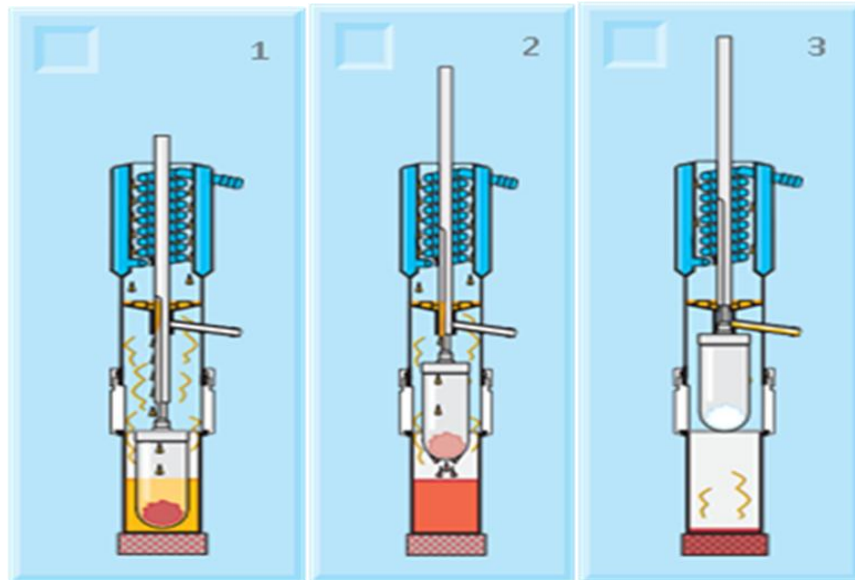
Bu yöntem, ekstraksiyon için yaygın kullanılan en eski ve en klasik yöntemdir. Numune Sokslet ekstraktörüne yüklenen filtre kağıdından yapılmış bir kapsül içine yerleştirilir. Sokslet ekstraktörünün altına geniş boyunlu bir şişe yerleştirilir. Bu şişe, ekstraksiyon çözücüsünü içerir. Ekstraktın tepesinde, sıcak çözücü buharının test materyali üzerine soğumasını ve damlamasını sağlayan bir yoğunlaştırıcı vardır. Test materyalini içeren oda, neredeyse dolana kadar yavaş yavaş ılık çözücü ile doldurulur; sonra sifon eylemi ile şişeye geri çekilerek boşaltılır. Bu döngünün birçok kez tekrarlanmasına izin verilebilir. Her döngü sırasında ekstraktiflerin bir kısmı çözücü içinde çözülür. Bununla birlikte, ekstraktlar çözücü ısıtma balonuna ulaştığında, geçici olarak orada kalırlar ve ekstraksiyon döngüsüne daha fazla katılmazlar. Bu tür bir çıkarma işleminin temel avantajı, kapsüldeki katı maddeyi çıkarmak için sadece temiz ılık çözücü kullanılmasıdır. Bu, örneğin çözücüyle bir şişede basitçe ısıtılması ile karşılaştırıldığında ekstraksiyonun verimini arttırmaktadır (Şekil 2.18) (Caron-Decloquement, 2010).



Şekil 2.18. Sokslet ekstraksiyon

### 2.7.1.2. Sokstec ekstraksiyon

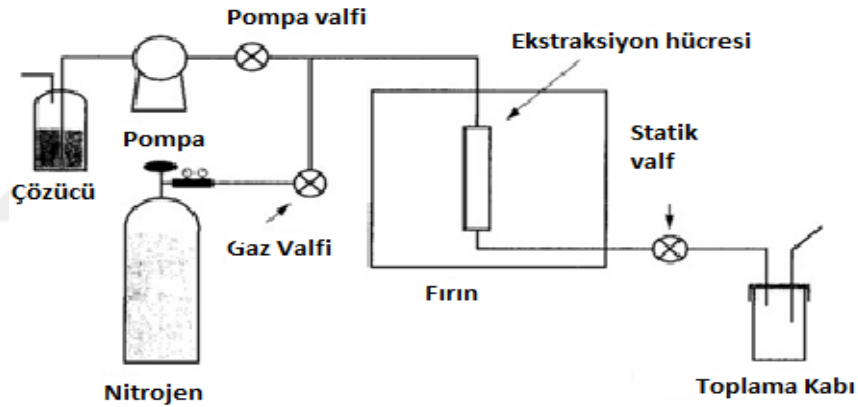
Sokstec ekstraksiyon üniteleri üç aşamada çalışır, Şekil 2.19. Kapsüldeki numune, ekstraksiyona başlamak için kaynar solvante batırılır. Bu adım numuneden ekstrakte edilebilir maddeyi çözündürür. Daha sonrasında kapsül çözücüde ıslatılarak bekletilir ve örnek, numuneden damlayan yoğunlaştırılmış çözücü ile yıkanır (geleneksel Sokshlet ekstraksiyonuna benzer). Son olarak ekstrakt buharlaştırmayla konsantre hale getirilir ve damıtılmış çözücü yeniden kullanım ya da imha için toplanır. Buharlaştırma sırasında, çözücünün toplama kabına yönlendirilerek ekstraksiyon kabına geri dönmesi önlenir. Bu yöntem, Sokslet ekstraksiyonu ile elde edilenlerle göre daha fazla miktarlarda ekstrakt miktarı sağlar. Bununla birlikte, Sokstec değerleri Sokslet ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktif miktarlarından daha düşük olma eğilimindedir. Bunun nedeni, prosedürün durulama aşaması sırasında yapılan yıkama işleminin % 100 etkili olmamasıdır. Bu problemin üstesinden gelmek için, numunelerin çift ekstraksiyonu yapılır ve çift ekstraksiyondan elde edilen ekstraktlar Sokslet ekstraksiyonuna çok yakın sonuçları verir. Sokstec ekstraksiyonunun ana avantajı, çift durulamada bile daha az zaman alması ve çözücü tüketiminde geleneksel Sokshlet yöntemine göre daha düşük olmasıdır (Sithole vd., 1992).



Şekil 2.19. Sokstec ekstraksiyon cihazı; 1- Kaynama. 2- Durulama. 3- Kurtarma (Caron Decloquement, 2010).

### 2.7.1.3. Hızlandırılmış çözeltili ekstraksiyonu

Hızlandırılmış çözücü ekstraksiyonu (ASE), kapalı kaplarda yüksek sıcaklık ve basınçları kullanılarak az miktarda çözücü ile çok kısa sürede ekstraksiyonun tamamlanması esasına dayanır. Sıcak basınçlı çözücüler ekstraktları daha etkili bir şekilde çözebilmekte ve numuneye daha iyi nüfuz edebilmektedir (Gan, vd 1999; Willför, vd, 2006). ASE'nin uygulamalarında iğne yapraklı ağaç odunlarının ekstraktlarının yüksek sıcaklıklarda basınçta ve inert azot atmosferi altında çıkarılmasının iyi sonuçlar verdiği rapor edilmiştir (Şekil 2.20). Bu yöntemin avantajları, çok hızlı olması, otomatikleştirilebilmesi ve daha geleneksel Sokshlet yöntemine kıyasla yalnızca küçük miktarlarda çözücü kullanması nedeniyle art arda ekstraksiyonların yapılmasına daha uygun olmasıdır (Willfor vd., 2006).



Şekil 2.20. Hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu, (Richter vd., 1996)

### 2.7.1.4. FexIKA aparatı kullanılarak yapılan sokshlet ekstraksiyonu

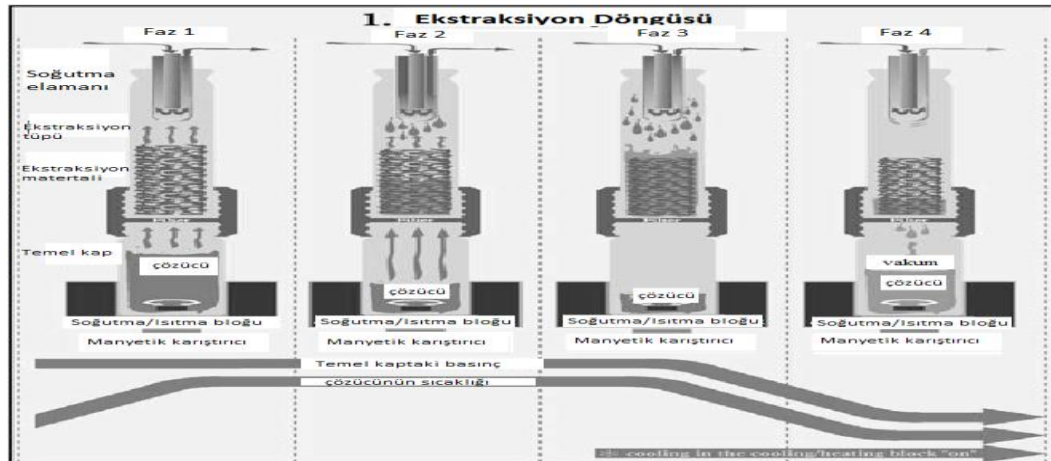
FexIKA aparatı kullanılarak yapılan başka bir yöntem Sokshlet ekstraktörüyle karşılaştırılmış ve Şekil 2.21'de gösterilmiştir. fexIKA ekstraksiyon metodu dört aşamada uygulanmaktadır (Schwanninger ve Hinterstoisser, 2002). Bunlar;

**Faz 1:** Çıkarılacak malzeme, ekstraksiyon tüpüne yüklenir. Kap, çözücü ile doldurulur, manyetik bir karıştırma çubuğu yerleştirilir ve ekstraktifleme tüpü, temel kap üzerine monte edilir. Deneysel koşullar (sıcaklık, döngü sayısı, filtrasyon süresi) otomatik olarak kontrol edilir.

**Faz 2:** Çözücü kaynatıldığında buhar, membran filtreye nüfuz eder. Materyal yoğunlaştırılmış çözücü ile ekstraktiflenir ve çubuk tipi soğutma elemanı üzerinde fazla buhar yoğunlaştırılır. Takip eden sürekli çözücü buhar akışı, ekstraksiyon malzemesini / karışık çözücüyu kaynama sıcaklığında ısıtmaya ve kuvvetli bir şekilde akışkanlaştırmaya yarar. Bu akışkanlaştırılmış yatak tekniği, ekstraksiyonu özellikle etkili kılar.

**Faz 3:** Birkaç ısıtma periyodundan sonra ısıtma kapatılır, karıştırıcı çalışmaya devam eder ve sıvı soğutma sıvısı, soğutma / ısıtma bloğuna yönlendirilir. Bu, bloğun, alt tankın ve içeriğinin hızlı bir şekilde soğutulmasıyla sonuçlanır.

**Faz 4:** Soğutma ve yoğuşma, alt kapta bir vakum etkisi oluşturur ve atmosferik basınca göre ortaya çıkan basınç farkı, ekstraksiyon çözeltisini filtre içinden alt kısma iletir. Bu döngü herhangi bir sayıda tekrarlanabilir. Bu çıkarıcı ile ekstraktiflemeden sonra elde edilen toplam ekstraktifleyici yüzdesi sonuçları Sokshlet ile elde edilen sonuçlara çok benzer kalır. İki ana fark, Sokshlet çıkarıcı için daha büyük olan ekstraktifleme sırasında tüketilen çözücünün hacminde ve ayrıca Sokshlet çıkarıcı ile aynı sonuçlara ulaşması için daha fazla zamana ihtiyaç duyulmasıdır (Schwanninger vd., 2002).

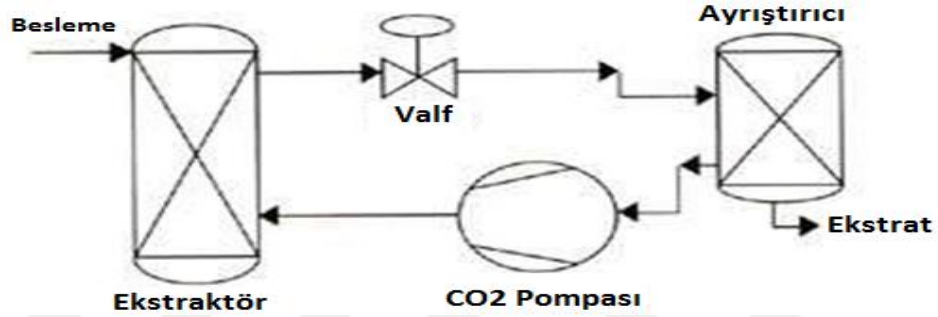


Şekil 2.21. FexIKA aparatı ile ekstraksiyon (Caron-Decloquement, 2010).

### 2.7.1.5. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE)

SFE tekniğinin prensibi süper kritik akışkanların özelliklerine dayanır. Süperkritik haldeki bir akışkan gazınkilere yaklaşan nüfuz etme ve taşıma özelliklerine sahiptir,

ancak numuneyi çözerken bir sıvı gibi davranır (Sithole, 1992) (Şekil 2.22). Karbondioksit, SFE ekstraksiyonu için en yaygın kullanılan çözücüdür, ancak organik solventler de kullanılmıştır. SFE tekniğinde, ekstraksiyon süresinde azalma, (sıvı ekstraksiyon için saat veya gün yerine 10 ila 60 dakika), düşük tehlikeli solvent kullanımı ve analiz edilebilir yüksek oranda ekstrakt oranı gibi avantajlar söz konusudur. Sabit sıcaklıkta, düşük basınçta ekstraksiyon daha az polar analitleri kaldıracak ve yüksek basınçta ekstraksiyon daha polar ve daha yüksek moleküler kütle analitlerini destekleyecektir. Böylece basıncı değiştirerek aynı prosedürde farklı ekstrakt sınıfları analiz edilebilir.



Şekil 2.22. Süperkritik sıvı ekstraksiyonu

### 2.7.2. Ekstraksiyon Çözücüleri

Odundaki ekstraktifler basit olarak reçine asitleri ve yağ asitleri gibi serbest asitlerdir. Bu asitler yağlar ve vaksılar gibi nötr bileşikler olarak ikiye ayrılırlar. Reçine organik çözücülerde çözünür ancak, suda çözünmez ve bu nedenle heksan, diklorometan, dietil eter, aseton veya etanol gibi organik çözücüler ile ekstrakte edilir. Tablo 2.5, farklı ekstraktiflerin farklı çözücülerde çözünürlüğünü göstermektedir. Bellirli bir tür ekstraktifin odundan izolasyonu için farklı polar ve polar olmayan çözücülerin seçilebileceği tablodan anlaşılmaktadır. Lipofilik bileşikler; terpenoidler ve yağlar için polar olmayan çözücüler seçici izolasyon için iyi bir seçim iken, hidrofilik bileşikler için; fenolik maddeler ve bazı karbonhidratlar, polar çözücüler ve su kullanılarak çözülebilirler. Bazı çözücüler, örneğin; aseton, her türlü ekstraktifi çözme yeteneğine sahiptir ve bu nedenle toplam ekstraktif miktarı belirlenmesinde kullanılır (Yang ve Jaakkola, 2011)

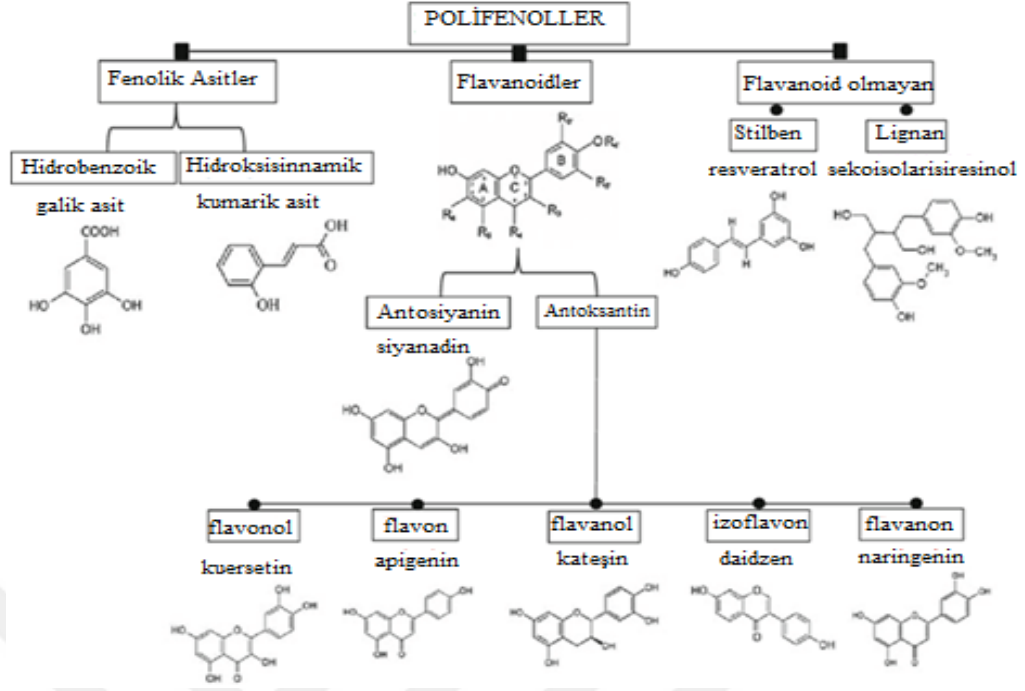
Tablo 2.5. Ekstraktiflerin çözünürlüğü (Sjöström, 1998)

Ekstraktif	Terpenler	Yağlar	Fenolik bileşenler	Karbonhidratlar
Alkanlar	+++	+++	0	0
Eter	+++	+++	+++	0
Di kloro metan	+++	+++	++	0
Aseton	+++	+++	+++	++
Etanol	++	++	+++	+
Su	0	0	+	+++
Çözünürlük	Apolar ve polar çözücüler	Apolar ve polar çözücüler	Polar ve apolar çözücüler	Su

## 2.8. Kabuk Ekstraktlarının Antioksidan Özellikleri

Antioksidanlar, hem orman endüstrisi araştırmacılarının hem de farmakologların ilgilerini çeken en önemli etken maddelerden biridir, çok sayıda fizyolojik süreç sırasında, bazı biyomoleküllere zararlı olan ve kardiyovasküler hastalıklara neden olabilecek serbest radikal ve reaktif oksijen türleri (ROS) üretilir (Frei, 1995).

Soong ve Barlow (2004), yapmış oldukları çalışmada sebzeler, meyveler, tohumlar, gövdeler, odun, ağaç kabuğu, kökler ve yapraklar gibi çeşitli bitki materyallerini, antioksidan bileşiklerin potansiyel kaynakları olarak incelemiştir. Kabuğun karakterizasyonu ile ilgili çalışmada kabuğun çok çeşitli fenolik bileşikler içerdiğini bildirmişlerdir. Bitkiler, çok çeşitli antioksidan özelliklere sahip, geniş bir bileşik sınıfı olan polifenollerin çeşitli formlarını üretir. Yapısal olarak, polifenollerin tümü, alt gruplara sınıflandırmaya izin veren farklı yapısal elemanlara sahip bir veya daha fazla aromatik (fenolik) halkaya sahiptir (Manach vd., 2004). Ayrıca Jimenez-Del-Rio ve Velez-Pardo (2015), yapmış oldukları çalışmada polifenollerin genel olarak fenolik asitler, avonitler, stilbenler ve liganlar olarak sınıflandırılabiliceğinden bahsetmişlerdir. En büyük polifenol grubu olan Flavonoidler, 2 farklı sınıfa ayrılabilir: antosiyaninler ve antoksaninler. Bu gruplar flavonoller, flavanonlar, flavonlar, isoflavonlar ve flavanoller olarak Şekil 2.23 deki gibi ayrılırlar.



Şekil 2.23. Fenolik bileşenlerin türleri (Jimenez-Del-Rio ve Velez-Pardo, 2015).

Antioksidanlar, serbest radikalleri azaltmak ve onları stabil hale getirmek için bir hidrojen atomu verebilen moleküllerdir. Serbest radikaller azaldıktan sonra, zararsız hale gelirler. Bu nedenle antioksidanlar birçok hastalığın önlenmesinde etkilidir ve farmakolojide giderek önem kazanmaktadır. Odun ve kabuk ekstraktiflerinin antioksidan aktivitesi bu nedenle ilgi çekicidir. Antioksidan sonuçlarını geniş bir aralıkta elde etmek için, DPPH radikal giderme deneyi, ABTS radikal katyon giderme yeteneği deneyi ve metal şelatlama aktivitesi dahil olmak üzere üç adet in vitro deneyi gerçekleştirilir (Gao vd., 2007).

Antioksidanlar, hücreleri serbest radikallerin zararlı etkilerine karşı koruyan bileşiklerdir. Antioksidanlar ve serbest radikaller arasındaki dengesizlik oksidatif strese neden olur ve bu da hücre hasarına ve sonunda hastalığa neden olabilir. Araştırmacılar, serbest radikal temizleme özelliklerine sahip bitki kökenli antioksidanların, oksidatif stresin neden olduğu hastalıkları hedef alan potansiyel terapötik ajanlar olduğunu göstermiştir (Saxena vd., 2012).

Oligo- ve polimerik fenolik bileşiklerin yanı sıra çeşitli monomerik bileşikler odunsu bitkilerde, özellikle öz odun, kabuklar, yapraklar, meyveler ve köklerde yaygın şekilde dağılmaktadır (Sjöström, 1998). Bir bitki yaralandığında, polifenoller ve polifenol



oksidaz oksidasyonu başlatır ve savunma mekanizması etkinleştirilir. Ayrıca bitkileri UV radyasyonundan korurlar ve çiçeklerin ve meyvelerin renklendirilmesinden sorumludurlar (Ceymann, 2013).

Kabuk bileşikleri, serbest radikal indirgeyici antibakteriyel, anti-inflamatuar, anti-kanserojen ve diğer birçok terapötik ve nutrasötik özelliklere sahip çeşitli fizyolojik aktiviteler sergiler (Rosales-Castro vd., 2017).

Bitkilerin antioksidan özelliği, tanenler ve flavonoidler gibi fenolik bileşiklerden kaynaklanıyor olabilir. Pek çok hekim ve araştırmacı şimdi, antioksidan tedavilerin karsinogenez sürecini inhibe etmek veya tersine çevirmek için kilit bir strateji olarak kullanılmasını düşünmektedir (Wang vd., 2004).

Yapılan bir çalışmada etanol su ekstraktiflerinin toplam fenolik bileşikleri ve bunların DPPH radikal giderme deneyleri sonucunda Kanada 'da yetişen 5 ağaç türü kabuğunun toplam fenolik madde içeriğinin 200 ve 300 mg/g ekstrakt arasında değiştiği ve kullanılan kabuki türlerinin hemen hepsinin DPPH radikal giderme genişliğinin aynı olduğu görülmüştür (Huang ve Yan, 2014).

Pasifik porsuk ağacının kabuğundaki taksolün keşfi, odunsu bitkilerden ve antikanser ajanlar olarak diğer tıbbi bitkilerden gelen antioksidanlara olan ilgiyi arttırmıştır. Ağaç veya yapraklarla karşılaştırıldığında, kabuk; antioksidan bileşiklerin ekstraksiyonu için en ekonomik ve en uygun kaynaktır. Önceki çalışmalar, içeriğinde polifenol bileşikleri bulunan kabuktan kimyasal bileşiklerin izolasyonu ve tanımlanmasına odaklanmıştır (Habiyaremye vd., 2002).

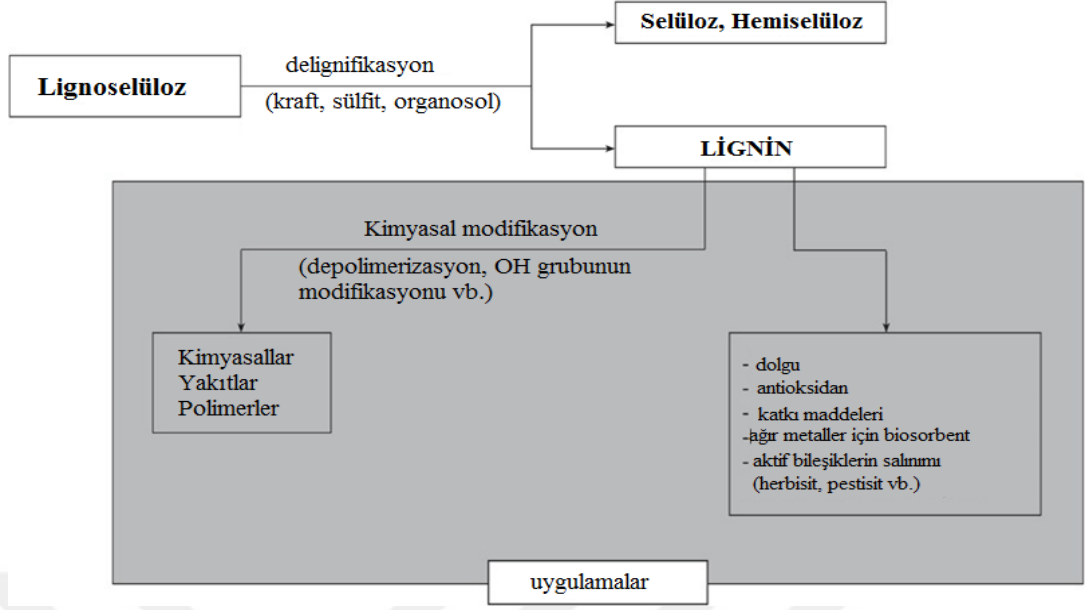
## **2.9. Kabuk Ligninin Değerlendirilmesi**

Norgren, ve Edlund (2014), lignin bazlı malzemelerin ve kimyasalların küresel üretiminin yıllık 50 milyon tonu aşacağını, Milbrandt ve Booth (2016) ise dünya yıllık üretiminin 51.295.000 ton olduğunu bildirmişlerdir.

Spiridon (2018), yapmış olduğu çalışmada ligninin ısı ve elektrik üretmek için çoğunlukla yakıldığını, ancak biyo-rafinörler çerçevesinde değerli kimyasallara

dönüştürülmesi için yoğun ilgi gördüğünü bildirmiştir. Lignin ekonomik açıdan uygun ikinci nesil biyo-tesisler elde edilmesinde kilit bir faktördür. Bu nedenle, artan sağlığa zararsız ürün talebine, reaktivitesine, düşük maliyetine ve çevre dostu özelliklerine sahip bir malzeme olarak lignin; boyalar, bağlayıcılar, emülgatörler, sentetik döşeme, dispersiyon ajanları, boyalar, polimer yapı taşları üretimi ile benzen, tolüen, ksilen, fenol ve vanilin gibi kimyasal aromatik monomerler veya enerji üretimi ya da biyo-yakıt olarak kullanılabilir (Şekil 2.24.) Lignin, anti-tümör, antimikrobiyal, anti-HIV ve antioksidan aktiviteler gibi çeşitli farmakolojik aktivitelere sahiptir. Bununla birlikte, polisakarit bazlı malzemelerin aksine, lignin biyomedikal alanda henüz önemli bir şekilde kullanılmamıştır.

Ayrıca Lignin, çimento suyu azaltıcı, çimento öğütme yardımcıları, bitüm emülsiyonu, sondaj çamuru düzenleyici, tıkama maddesi, viskozite kırma maddesi, yüzey aktif madde ve boya dağıtıcı olarak da kullanılır. Lignin bir tür doğal polimerdir, kendi kendine bağlanır ve sonra fenol, aldehit veya başka bir modifikasyon metodu ile daha iyi bir bağ oluşumu elde edilebilir. Bu nedenle, kauçuk yoğunlaştırıcı, poliolefin ve kauçuk salmastra olarak kullanılabilir. Yeni lignin uygulamaları kompozit malzeme alanlarına doğru yoğunlaşmıştır. Doymamış polyester ve vinil esterlerde, dolgu maddesi ve komonomer olarak kullanılabilir. Lignin selüloz ile doğal bir birlikteliğe sahip olup aynı zamanda lifler arasındaki bağ gücünü artırır ve yapışmada olumlu etki sağlar. Ek olarak, lignin moleküler yapısı çeşitli aktif gruplar içermekte olup, bu nedenle tarımsal ormancılık alanlarında kullanılabilir ve topraktaki mikroorganizmalar tarafından yavaşça bozunduktan sonra humusa dönüştürülebilmekte, üreaz aktivitesi için, bitkilerin büyümesini teşvik eden, toprak koşullarını iyileştiren belirli bir inhibisyonu barındırmaktadır (Chen, 1991).



Şekil 2.24. Ligninin bazı kullanım alanları (Spiridon, 2018).

### 2.9.1. Kabuktan Lignin Elde Edilmesi

Doğal lignin renksiz veya soluk sarı renklidir, ancak asit veya alkali ile muamelede rengi kahverengi veya koyu kahverengiye döner. Lignin türevlerinin fiziksel ve kimyasal özellikleri, elde edilme yöntemine bağlı olarak değişir, örneğin, sülfite hamurundan elde edilen lignosülfonatlar doğal olarak hidrofildir. Oysa kraft hamurundan elde edilen ligninler hidrofobiktir.

Lignin, farklı ekstraksiyon yöntemleri (enzimatik, kimyasal ve mekanik) ile izole edilebilmekte, bağlayıcılar, karbon elyafları, dağıtıcılar, fenoller ve plastik malzemeler gibi ara ürünlerin üretiminde kullanılabilir. Lignin ayrıca aktif karbon, motor yakıtı, sorbent, yüzey aktif maddeler ve vanilin vb. gibi son ürünleri elde etmek için de kullanılabilir. Genellikle bir organik çözücü veya yüksek basınçlı buharla işlemi kullanılarak bitkilerden ekstraktiflenebilen lignin, çeşitli ekstraksiyon yöntemleri ile birlikte farklı tipleri elde edilmektedir (Agrawal vd., 2014).

Lignin, dünya çapında en yaygın olarak kağıt fabrikalarında Kraft bazlı kağıt hamuru işleminin bir yan ürünü olarak elde edilmektedir. Elde edilen siyah çözelti, esas olarak güç üretmek, işletme buharı ihtiyacını karşılamak ve ayrıca kağıt hamuru fabrikasında kimyasalların geri kazanımı için kullanılır. Günümüzde birkaç kağıt hamuru fabrikası

ligninden katma değeri yüksek ürünler elde etmektedir. Ligninin singaza (sentetik gazlara) dönüştürülmesi veya biyo-yağlara pirolizi gibi termomekanik teknikler katma değerinin artmasına katkıda bulunabilir. Siyah çözeltilinin büyük ölçekte gazlaştırılması, bir fabrikada daha verimli enerji üretimini sağlayabilir (Agrawal vd., 2014).

Teknolojik engelleri giderildiğinde, lignin yalnızca kaba bir yakıt kaynağından çıkıp biyo rafineri ünitesinden geçirilerek önemli ve işlenmiş ürüne dönüşebilir. Bu sayede, etanol, karışık alkoller, yeşil yakıtlar veya diğer syngas ürünleri elde edilebilir. Yüksek moleküler ağırlıklı uygulamalar için ligninin makromolekül olarak kullanılması potansiyeli de mevcuttur. Ayrıca, büyük pazar fırsatlarına sahip aromatik ürünler de elde edilebilmektedir (Agrawal vd., 2014).

Sülfite yöntemiyle kağıt hamuru üretiminde lignosülfonatlar, lignosülfonik asidin tuzları olarak elde edilir. Lignosülfonatların bileşimi, lignin yıkımının derecesine ve mevcut sülfonik grupların sayısına göre değişir. Sülfite yöntemiyle kağıt hamuru üreten tesislerde siyah çözeltilinin kireçle muamelesi sonucunda % 90-95 oranında lignosülfonat kalsiyum tuzları şeklinde çökeltir (Agrawal vd., 2014).

İlk olarak Yamasaki (1981) tarafından enzimatik hidrolizle odundan lignin hidrolizinin yapıldığı bilinmektedir. İşlem, karbonhidratların seçici hidrolizi ile çözünmeyen bir tortu olarak ligninin çözünmemesine dayanır. Biyokütle tipik olarak, karbonhidratların tamamen çözünmesini sağlamak ve geri kazanılmış çözünmeyen lignin tortusu miktarını artırmak için art arda enzimatik işlemlere tabi tutulur. Kalan lignin numuneleri % 65-80 lignin, % 7-8 karbonhidrat ve enzimatik işlem sırasında üretilen proteinlerden kalan safsızlıkları içerir. Enzimatik hidroliz yoluyla Lignin izolasyonu, uzun ve tekrarlayan enzimatik işlemler veya genellikle öğütülmüş odun lignini için yaygın olarak kullanılan saflaştırma yöntemleri ile giderilemeyen bazı karbonhidratları içeren dezavantajları mevcuttur (Agrawal vd, 2014).

Keten lifi, yonca, buğday samanı ve çam talaşı gibi farklı biyokütle kaynaklarından organosolv muamelesi kullanılarak ligninin ekstraksiyonu, daha sonra FT-IR, DSC ve TGA test yöntemleri ile karakterize edildiği bir çalışmada, FT-IR spektrumları,

organik çözücülerin muameleleri ile elde edilen lignin numunelerinin kimyasal yapısında homojenlik göstermiştir. Literatürde ligninin, çam talaşından, buğday samanından, yoncadan ve keten elyafından organosolv muamelesi yoluyla çıkarılması konusunda çok sayıda çalışma bildirilmiştir. Elde edilen organosolv ligninin termal özellikleri ve fonksiyonel grupları incelenmiştir (Watkins vd., 2015).

### **2.9.2. Lignin Karakterikleri**

Stark, vd. (2016), yapmış oldukları çalışmada ligninin kimyasal yapısının ve bileşiminin elde edildiği kaynağına, ligninin türüne ve izolasyon yöntemine göre farklılık gösterdiğini ve bu yüzden de karakterizasyonun önemli olduğunu belirtmektedirler. Bir lignin numunesinin moleküler ağırlığının belirlenmesi ve bilinmesi, kimyasal yapısı araştırılmadan önce bile, polimerizasyon derecesi gibi konular hakkında bilgiler verebilir. Kimyasal yapı karakterizasyonu en sık olarak spektroskopik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilir. Kimyasal yapıyı anlamak, lignin kaynaklarını belirlemede, lignin numunelerinin parçalanmasında, fiziksel özellikler ile termal özellikler arasındaki ilişkiyi belirlemede, uygun modifikasyon yöntemlerini seçmede ve modifikasyonların etkinliğini belirlemede faydalı olabilmektedir. Kimyasal yapı karakterizasyon teknikleri, ultraviyole (UV) spektroskopisi, fourier dönüşümlü kızılötesi (FTIR) spektroskopisi, raman spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi ve X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) ile yapılabilmektedir. Termal ve mekanik özellikler gibi fiziksel özellikler, kimyasal yapıya bağlı olarak değişim göstermektedir. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) genellikle ligninin termal özelliklerinin araştırılması sırasında kullan test yöntemleridir.

### **2.10. Hidroliz Ürünlerinin Değerlendirilmesi**

Asit hidrolizi, selüloz biyokütlesini biyoetanole dönüştürmede en eski teknolojidir Graf ve Koehler (2000). Yaygın olarak kullanılan iki temel asit hidroliz işlemi türü vardır bunlar; seyreltik asit ve konsantre asit hidrolizi. Seyreltik asit işlemi yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirilir ve sürekliliği kolaylaştırmak için dakikalara

kadar bir ölçekte reaksiyon süresi vardır. Konsantre asit işleminde, çok daha uzun reaksiyon süreleri olan nispeten hafif koşullar kullanılır (Sun ve Cheng, 2002).

Seyreltik asit hidrolizi, %50-70 oranında bir şeker verimi sağlamasına rağmen alkalen hidroliz %30 oranında düşük bir şeker verimi sağlar. Günümüzde, enzimatik hidroliz %75-95 oranında bir şeker verimi sağlamaktadır ve yapılacak ilerki araştırmalarda bu %85-95 oranında elde edilecektir. Asit hidroliz işlemleri oturmuş teknolojiler olmasına rağmen, enzimatik işlemler; önemli maliyetlere sahip olmasına rağmen teknoloji geliştikçe gelecekte maliyetlerde azalma olma potansiyeline sahiptir. Şeker ürünlerinin ayrışmasını en aza indirmek, nispeten düşük sıcaklıklarda selüloz hidrolizini kolaylaştırmak ve uygun katalizörler geliştirmek için gelecekteki araştırmalara ihtiyaç vardır. Her ne kadar biyoetanol üretimi yeni teknolojilerle büyük ölçüde iyileştirilmiş olsa da, etanolün genel verimini daha da arttırmak, dönüşüm adımlarındaki verimliliği artırmak ve üretim maliyetini düşürmek için çeşitli ve yeni araştırmalara olan ihtiyacı devam etmektedir (Devi vd., 2016).

### **2.10.1. Hidroliz Yöntemi**

#### **2.10.1.1. Seyreltik asit hidrolizi**

Esasında hemiselüloz fraksiyonu selülozik fraksiyondan daha düşük sıcaklıkta depolimerize olur. Seyreltik sülfürik asit, biyokütle ile karıştırılır ve hemiselülozu ksiloz ve diğer şekerlere hidrolize etmek için dakikalar ile saniyeler arasında değişen süreler boyunca 160-220 °C sıcaklıkta tutulur ve daha sonra ksilozu furfural'a indirmeye devam eder (Balat vd., 2007). Seyreltik asit işlemleri, yüksek sıcaklık 215°C 'de sürekli akışlı bir reaktörde yaklaşık %1 'lik bir sülfürik asit konsantrasyonu çözeltisi ile uygulanır (Graf vd., 2000).

#### **2.10.1.2. Konsantre asit hidrolizi**

Bu yöntem, az miktarda degradasyon ile selülozun glikoza ve hemiselülozların da 5-karbonlu şekerlere tam ve hızlı bir şekilde hidrolizini sağlar. Bu süreci ekonomik olarak uygulanabilir hale getirmek için gereken kritik faktörler, şeker geri kazanımını optimize etmek ve asidin geri dönüşüm için uygun maliyetle geri kazanılmasını

sağlamaktır (Dermirbaş, 2005). Konsantre asit işlemi nispeten ılımlı sıcaklıkları ve malzemeleri taşıırken pompalamakla oluşan basıncı kullanır ve tepkime süreleri tipik olarak seyreltik asit işleminden çok daha uzundur (Graf vd., 2000). Konsantre asit işlemi bir reaktörde 2-4 saat boyunca %70 sülfürik asit kullanılarak gerçekleştirilir. Düşük sıcaklık ve basınç şekerin bozunmasını en düşük seviyede tutulmasını sağlamaktadır. Bir sonraki adımda, selülozlar depolimerize olmaktadır. Birinci aşamadaki katı kalıntı sudan arındırılır ve 50 dakika boyunca % 30-40 sülfürik aside batırılır Chandel vd., (2007). Bu yöntem, selülozun tam ve hızlı hidrolizini sağlar. Konsantre asit işleminin birincil avantajı, yüksek şeker geri kazanım verimine sahip olmasıdır (Dermirbaş, 2005).

### **2.10.1.3. Alkalen hidroliz**

Alkalen hidroliz başlıca kireç ((CaO / Ca (OH)<sub>2</sub>), NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), lignin ve asetil gruplarının uzaklaştırılmasında etkilidir Mohan, vd (2006). Alkali hidrolizi yavaş bir işlemdir, nötrleştirme ve eklenen alkalinin de geri kazanılması gerekir. Alkali hidrolizi, yıllık bitkiler ve tarımsal atıklardan lignin uzaklaştırılması için daha uygundur ve yüksek lignin içeriği nedeniyle odunsu biyokütle için uygun değildir (Rabelo vd, 2008).

### **2.10.2. Etanol Üretimi**

Günümüzde etanol, maya gibi biyolojik bir katalizör kullanılarak şekerlerin fermantasyonu yoluyla elde edilebilecek en önemli alternatif yakıtlardan biridir. Etanol üretimi için maya kullanımı önceden kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır. Üretim maliyetlerini en aza indirmeye çalışırken, tarımsal sanayi artıkları ve odun atıklarını içeren selülozik maddelerin kullanımı, biyokütlenin fermantasyonu için önemli bir karbonhidrat kaynağı olarak görünmektedir (Sun ve Cheng, 2002).

Tozluoğlu (2012), dünya nüfusunun 2030 yılına kadar sekiz milyarın üzerinde olması beklendiğini ve bu sayede küresel enerji talebinde % 50 artış olacağını belirtmiştir. İnsan nüfusundaki bu artışın gelecekte enerji kıtlığı ile sonuçlanacağı beklenmektedir. Şu anda, enerji ihtiyaçları çoğunlukla geleneksel fosil yakıtlardan karşılanmakta olup

fosil yakıtların kullanımı çevreyi kirletmekte ve böylece atmosferdeki sera gazlarını büyükölçüde arttırmaktadır.

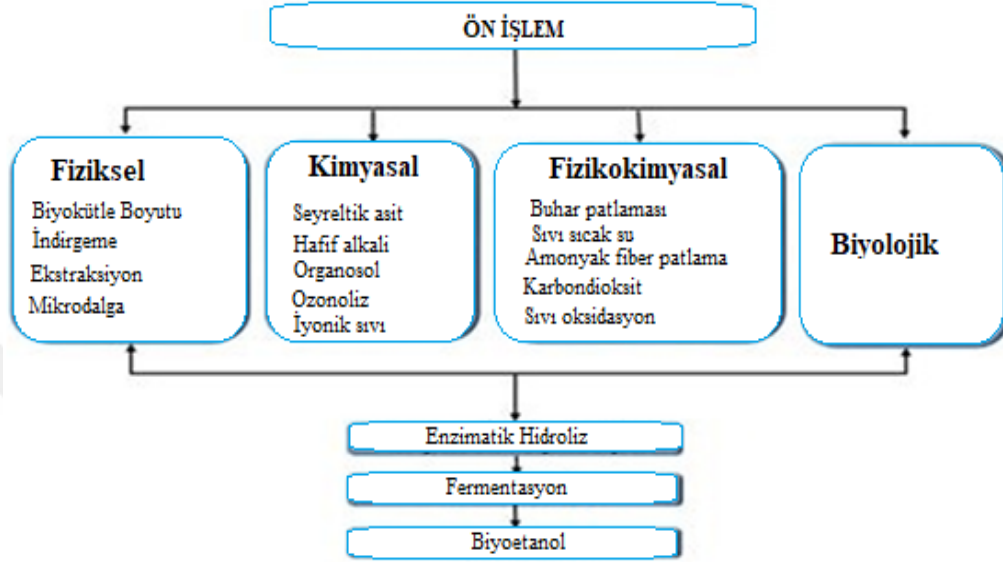
Doğrudan enerji kaynağı yerine ekstraksiyon veya termokimyasal dönüştürme veya biyo-etanol üretimi için biyo dönüştürme yoluyla kabuktan kimyasalların elde edilmesi ve çeşitli malzemelerin üretilmesi uygulanabilirlik ve ekonomiklik açısından avantajlı olmasından dolayı son zamanlarda araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Feng vd., 2013).

Muktham vd. (2016), yapmış oldukları çalışmada biyoetanol üretimi için lignoselülozik biyokütlenin hidrolizi, ön işlem görmüş hammaddenin selüloz ve hemiselülozlarını basit şekerlere dönüştürmek için hidroliz edilmesi gerektiğini belirtmişlerdir. Bu nedenle, daha fazla biyoetanol üretimi için selüloz ve hemiselülozun serbest şekerlere dönüşümünde besleme stoğunun ön hidroliz aşaması üzerinde çalışılarak iyileştirilmesi gerekir. Şekerlerin sentezi için lignoselülozik biyokütlenin hidrolizi, Şekil 2.25'teki gibi asit veya enzim muamelesi kullanılarak gerçekleştirilebilir. Lignoselülozik biyokütlenin asit hidrolizi, şeker elde etmek için asit varlığında biyokütlenin suyla muamele edildiği bir işlemdir. Asitle muamele işlemi selülozu ve hemiselülozu şekerlere dönüştürür. Asit hidrolizi, hemen hemen herhangi bir asidin ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ ) kullanılabilirdiği biyokütlenin mayalanabilir şekerlere dönüşümü için en yaygın yöntemdir. Şekerlerin salınması için biyokütlenin hidrolizi, seyreltik bir asit muamelesi veya konsantre asit muamelesi yoluyla gerçekleştirilebilir. Selüloz ve lignoselülozik biyokütlenin hemiselüloz bileşenlerinin enzimatik hidrolizi, oldukça spesifik olan selülaz ve hemiselülaz enzimleri tarafından gerçekleştirilir. Selülazlar esas olarak bir endoglukan, ekzoglukan ve  $\beta$ -glukozidaz karışımıdır ve selülozun hidrolizini basit şekerler halinde katalize eder. Ksilanazlar ve  $\beta$ -ksilozidazlar, hemiselülozun ana zincirine saldıran enzimlerdir ve ksiloz monomerlerinin elde edilmesine neden olurlar.

Lignoselülozik biyokütle ön işleminin temel amacı, biyokütle bileşenlerini, yani selülozu, hemiselülozu ve lignini ayırmak ve sonunda selülozun kristallliğini azaltırken, biyokütle malzemesinin porozitesini artırarak hemiselülozu kaybetmeden lignini çıkarmaktır. Biyokütlenin ön işleminden geçirilmesi için bir takım teknikler

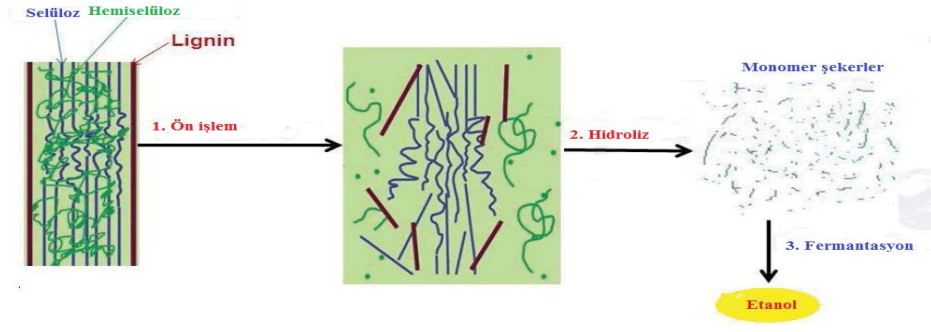


mevcuttur; bunlar arasında sıcak su ile muamele, buhar patlaması, amonyak lifi patlaması, alkali muamelesi, organik çözücü ile muamele ve enzimatik hidroliz bulunmaktadır (Robak ve Balcerek, 2018).



Şekil 2.25. Çeşitli ön işlem yöntemleri (Tayyab vd., 2018).

Horst vd. (2011a), çalışmalarında selülozun mineral asitlerin etkisiyle glukoz hidrolize edilebileceğini bildirmişlerdir. Bu glikoz alkol üretmek için mayalanabilir. Bu işlemler, selüloz moleküllerini parçalayan bir enzim olan selüloz salgılayan mantarlar ve bakteriler ve şekerlerin de maya ile alkole fermantasyonuyla gerçekleştirilir. Selülozik materyalden etanol üretmenin teknolojik süreci şematik olarak bölünebilir ve ham maddeden şekerlerin çıkarılması, fermantasyonu ve damıtılması gibi üç aşamada gerçekleştirilebilir. Çoğu durumda, ön bir hidroliz, selülozun ana hidrolizinden önce daha kolay hidrolizlenebilir şekerlerin çıkarılması için uygulanabilir. Odundan elde edilecek glikozun biyo etanol üretiminde büyük bir kullanılabilir potansiyeli vardır. Dolayısı ile ağaç kabuğunda bulunan poli sakkaritlerin oduna benzerliğinden yola çıkılarak, etanol üretiminde kullanımının kayda değer ve araştırılabilir olduğu bildirilmiştir (Hu vd., 2008).



Şekil 2.26. Biyoetanol üretimi (Madadi ve Abbas, 2017).

Kabuğun şu andaki mevcut tüm kullanım alanları düşük değerli ve sınırlı pazarı olan ürünlerdir. Ağaç kabukları endüstriyel olarak genellikle ısı enerjisi üretmek için yongalanmış olarak kullanılmaktadır. Ayrıca çeşitli bina yalıtım levhaları lif levha ve yonga levhalarda kullanılmaktadır. Kağıda küçük miktarlar da eklenerek kullanılabilirse de, kabuk en çok toprak özelliklerini iyileştirici olarak kullanılmaktadır. (Garcia-Perez vd., 2009). Kabuk ve kabuk kalıntıları içeren orman artıkları, etanol üretimi için potansiyel bir hammadde olmasına rağmen, kabuğun daha az değerli bileşiminden dolayı odun yongalarının daha iyi bir hammadde olduğu düşünülmektedir (Frankó vd., 2015). Kabuk ve bundan üretilen ürünlerin değerlendirilmesi, üretilmesi, pazarlanması ve katma değeri yüksek ürünler üretmek için yapılan uygulamaların yüksek yatırım maliyetleri ve çok fazla zaman gerektirmesi gibi sebeplerden dolayı zayıf gelişim göstermektedir (Janson vd., 2017).

### 3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Farklı çam ağacı türlerinin kabuklarının ekstraksiyon içerikleri karşılaştırılmış ve bu oranlar *Pinus pinea*, *Pinus sylvestris*, *Pinus taeda*, *Pinus pinaster* ve *Pinus elliotti* kabuğunda sırasıyla %19,1; %20,7; %18,3; %11,4 ve %35,8 bulunmuştur. Ayrıca *Pinus sylvestris* kabuğundaki kül içeriğinin %1-4 arasında olmasının yanısıra *Pinus pinea* kabuğunda bulunan kül içeriğinin %2,3 oranında olduğu bildirilmiştir (Harju vd., 2002; Werkelin vd., 2005; Nunes vd., 1999; Miranda vd., 2012). Ayrıca, sarıçamın kök odunundaki kül içeriğinin %0,2; daldaki kül içeriğinin ise %0,48 olduğu görülmüştür. Kabuğun kül içeriği %1,78 iken, kök odununkinden yaklaşık 10 kat daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır (Dibdiakova vd., 2015).

Miranda vd. (2017), fıstıkçamı (*Pinus pinea*) kabuğunun kimyasal bileşiminin kül için %1,1; ekstraktlar için %20,6; lignin için %43,0 ve holoselüloz içeriği için % 37,6 olduğunu belirtmiştir. %1 NaOH ile ekstraksiyon sonrası çözünme miktarını da %42,3 olarak bildirmişlerdir.

Vázquez vd. (1987a), % 1 NaOH'de sahil çamı kabuğunda çözünmenin %20,6 olduğunu ve (Kofujita vd., 1999) Japon Kızılçamı kabuğunda bu oranın %49,7 olduğunu bildirmiştir. Ayrıca (Miranda vd., 2012) sarıçam kabuğunun % 50,4 'ünün % 1 NaOH ekstraksiyonuyla çözüldüğü sonucuna varmıştır.

Diğer iğne yapraklı odun türleriyle karşılaştırıldığında sarıçam kabuğunun ekstraktif içeriğinin Nunes vd. (1999) tarafından yapılan çalışmada fıstık çamı için bildirilen % 19,1 değerine ve sahil çamı kabuğu için belirttiği sırasıyla %18,0; %11,4 ve %16,6 değerlerine yakın ya da bu değerlerin üzerinde olduğu anlaşılmaktadır (Vázquez vd., 1987a; Nunes vd., 1996; Fradinho vd., 2002). Yüksek polar ekstraktif içeriği sahil çamı kabuğu için %14,6 (Vázquez vd., 1987a) ve % 13,5 (Fradinho vd., 2002) olarak bazı çalışmalarda tespit edilmiştir. Kofujita vd. (1999), tarafından yapılan çalışmada etanol/benzen ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktiflerin Japon kızılçamı (*Pinus densiflora*) kabuğunda %8,3 olduğu bildirmiştir.

Sarıçam kabuğu için lignin içeriği Weissmann'ın (1983) yaptığı çalışmada %23,9 olarak bildirilmiştir; Vázquez vd., (1987a) ve Fradinho vd., (2002) sahil çamı kabuğu için bu değerleri çalışmalarında sırasıyla %34,2 ve %33,2 olarak bildirmişlerdir. Bunun yanısıra Japon kızılçamı kabuğu lignin içeriği Kofujita vd., (1999) tarafından yapılan çalışmada %24,9 olarak bildirilirken; Odabaş ve Gumuşky (2006) ve Valentin vd., (2010) tarafından sarıçam kabuğu üzerine yapılan çalışmada lignin içerikleri sırayla %49,2 ve %44,9 olarak bildirilmiştir. Buna ek olarak kızılçam üzerine Turgut ve Burak (2011) tarafından yapılan çalışmada bu değer %25,5 olarak bildirilmiştir. Ayrıca Miranda vd., (2012) sarıçam kabuğu için lignin miktarının %33,7 olduğunu ve Normark vd., (2014) ise %28,1 miktarında olduğunu bildirmişlerdir.

Holoselüloz içeriğinin sahil çamı kabuğunda Vázquez vd., (1987b) tarafından yapılan çalışmada %25-32,1 arasında olduğu, Fradinho vd., (2002) ise çalışmalarında % 48,4 olduğu bildirilmiştir. Farklı çalışmalarda sarıçam kabuğu için holoselüloz miktarı sırasıyla %40,1 ve %37,6 olarak bildirilmiştir (Valentín vd., 2010; Miranda vd., 2012).

Dietrichs (1978), tipik olarak kabuğun gövde hacminin %10 - %20'sini oluşturduğunu ve bu oranın ağaç yaşının artması ile azaldığını belirtmiştir. *Quercus robur* L. kabuğu, esas olarak selüloz, hemiselüloz ve ligninden oluşmaktadır. Bu oranların selüloz için ortalama %25, hemiselülozlar için %9 ve %38 lignin için %38 olduğu belirlemiştir. Külün ise toplam kuru ağırlığın % 2 'sini temsil ettiğini ve ekstraksiyon bileşenlerinin yaklaşık %16 olduğu bildirmiştir.

Dedrie vd. (2015), *Quercus robur* ve *Quercus petraea* kabuklarının holoselüloz içeriğinin sırasıyla % 39, % 38 ve lignin içeriğinin %32,7, % 27 olduğu, ekstraktif içeriğin % 23, %15 olduğu bildirmiştir. Ferreira vd. (2018), *Quercus faginea* kabuğu kül içeriğinin % 14,6; ekstraktların % 13,2; suberin % 2,9; polisakkaritlerin % 41,1 ve ligninin % 28,2 olduğu tespit edilmiştir. *Quercus faginea* kabuğu sonuçlarının ekstrakt içeriği diğer *Quercus* türlerinin kabuğunda bulunanlardan çok daha yüksektir. Değerler çalışmada *Quercus robur*'da %4,6; *Quercus petraea*'da %2,1; *Quercus vulcanica*'da %5,6; *Quercus alba*'da % 5,4; kestane meşe ağacında %6,6 ve *Quercus stellata*'da %5,8 olarak bulunmuştur. Diğer *Quercus* türlerinin *Quercus faginea* kabuğu lignin içeriği karşılaştırması *Quercus robur* (%25 ila 35), *Quercus petraea*

(%17 ila 30), *Quercus alba* ve *Quercus stellata* (%14 ila 26) ve *Quercus vulcanica* (%25) olarak bildirilen değerlerle benzerlik göstermektedir.

Gönültaş ve Uçar (2017), çalışmasında Artvin ve Trabzon'dan elde ettikleri doğu ladin kabuğundaki kül içeriği değerlerini sırasıyla %4,31 ve %3,99 olarak belirtmişlerdir. Söz konusu çalışmada meşe örneklerindeki sıcak su çözünürlüğü değeri %10,02 çıkmış ve ladin kabuğu örneklerinin sıcak suda çözünürlüğü bu değerden yüksek çıkmıştır. Çalışmada Artvin'den alınan ladin kabuğu örneklerinin ve Trabzondan alınan ladin ve meşe kabuklarından elde edilen lignin içerikleri sırasıyla %19,5; %20,6 ve %18,49 ve  $\alpha$ -selüloz içerikleri %37,28; %37,92 ve %41,59 olarak bulunmuştur.

Eyüboğlu (2010), *Quercus* türlerinin kabukları üzerine yaptığı çalışmada *Quercus petraea*'nın lignin içeriğinin %33,06; holoselüloz içeriğinin %73,20 ve soğuk suda çözünürlüğünün %8,63 sıcak suda çözünürlüğünün %11,65 ve %1 NaOH'de çözünürlüğünün %35,58 olduğunu bildirmiştir. Bu çalışmada, *Quercus hartwisiana*'da lignin içeriği %18,3, holoselüloz içeriği %75,50 olarak tespit edilmiş; ayrıca soğuk suda çözünürlük %11,99 ve sıcak suda çözünürlük %15,08; %1 NaOH'da çözünürlük %39,94 olarak tespit edilmiştir. *Quercus pontica*'da lignin içeriği %32,57 holoselüloz içeriği %70,22; soğuk suda çözünürlüğü %16,98 sıcak suda çözünürlüğü %23,81 ve %1 NaOH çözünürlüğü, %41,88 olarak bulunmuştur.

Survey (1979), doğu kayını kabuğunun üzerine yapmış olduğu çalışmasında lignin içeriğinin %37, holoselüloz içeriğinin %36,4, kül içeriğinin %8,7 ve ekstraktların %18,3 oranında bulunduğunu bildirmiştir. Odabaş ve Gumuskaya (2006), çalışmasında *Fagus sylvatica* kabuğunun kimyasal özelliklerini belirlerken holoselüloz içeriğini %24,71, lignin içeriğini %17,8; kül içeriğini %4; sıcak suda çözünürlüğü %14,45; %1 NaOH çözünürlüğünü %26 ve alfa selüloz içeriğini de %61,5 olarak bildirmişlerdir. Bu sonuçlara ek olarak (Oppermann vd., 2015), çalışmalarında Avrupa kayını kabuğunun başlıca %40,4 lignin içerdiğini; Özgenç vd. (2016) ise doğu kayını kabuğunun yapısında %63,52 holoselüloz, %32,87 lignin olduğunu ve %1 NaOH çözünürlüğünün %26,93 olduğunu belirtmiştir.

Blankenhorn vd. (2007), yapmış oldukları çalışmada Kanada kavağı kabuğunun kimyasal bileşiminde %20,6 lignin, %44,9 holoselüloz, %39,2 alfa selüloz ve %35,15 ekstratiflerin olduğunu bildirmiştir. Aynı şekilde Yemele vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, Amerika titrek kavağı kabuğundaki kimyasal bileşenlerin %66,2 holoselüloz, %27 lignin ve %23 ekstraktlar olduğunu bildirmişlerdir.

Farklı bir çalışmada kavak kabuğu lignin içeriğini %33, kül içeriğini %12,22 sıcak suda çözünürlüğü %23,5 soğuk suda çözünürlüğü %14,5 olarak bildirmişlerdir (Safdari vd., 2011). Ayrıca, Akgül vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, Kanada kavağı ağacının dış ve iç kabuğunun bileşenlerinin sırası ile holoselüloz miktarlarının %56,65-61,30; alfa selüloz miktarlarının %31,33-50,35; lignin miktarının %36,04-27,10; kül miktarlarının %8-6,6; sıcak su çözünürlüğü miktarlarının %2,14 – 11,8; soğuk su çözünürlüğü miktarlarının %12,85-13,70 ve %1 NaOH çözünürlüğü miktarlarının ise %46,68-31,98 şeklinde olduğu bildirilmişlerdir.

Odabaş ve Güleç (2014), Doğu Karadeniz göknarı kabuğu üzerinde yapmış oldukları çalışmalarında kimyasal bileşiminde; %62,72 holoselüloz, %34,72 alfa selüloz, %29,44 lignin, %1,84 kül içeriği bulundurduğunu ve buna ek olarak %1 NaOH çözünürlüğü, soğuk su çözünürlüğü ve sıcak su çözünürlüğünün sırasıyla %33,52, %10,62 ve %10,32 olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca Durmaz vd. (2016) yaptıkları çalışmada, *Abies nordamanniana* kabuğunun kimyasal bileşiminde holoselüloz, alfa selülozu ve ligninin sırasıyla %44,60; %32,86; %34,54 oranında olduğunu, %1 NaOH çözünürlüğü, soğuk su ve sıcak su çözünürlüğünün sırasıyla %25; %11,06; %14,40 olduğunu belirtmiştir. Buna ek olarak farklı bir çalışmada *Abies nordamanniana* kabuğunun holoselüloz, lignin ve %1 NaOH çözünürlüğünün sırasıyla %50,13; %28,05; %25,54 olduğunu bildirilmiştir (Özgenc vd., 2017).

Hafizoglu ve Holmbom (1995), *Abies nordamanniana* kabuğunun 1% NaOH çözünürlüğünün %20,70 – 23,81 arasında, sıcak su çözünürlüğünün %20,58-21,35 arasında ve ekstraktif maddelerin de %29,48 - 30,86 arasında olduğunu belirtmiştir.

*Pinus sylvestris* kabuğunda yapılan bir çalışmada toplam fenolik madde miktarı 76 mg GAE/g DW olarak bulunmuştur (Kähkönen vd., 1999). En yüksek antioksidan

aktiviteleri *Pinus pinea* (%88.6), *Pinus nigra* (%87,2) ve *Pinus brutia* (%86,4) kabuğu ekstratlarında bulunmuş ardından (%78.5) ile *Pinus sylvestris*'de elde edilmiştir (Yeşil vd., 2009a). DPPH'nin bitki ekstratlarının radikal indirgeme faaliyetleri %0,19 ile %94,51 arasında değişmiştir. Çam (*Pinus maritima*) ekstresi, DPPH inhibisyonunun en yüksek antioksidan kapasitesini (%94,51) gösterirken (Dudonné vd, 2009), çam kabuğunun karışık su / etanol toplam fenolik madde içeriğini (73,48±1,48 mg GAE / g DM) olarak, ardından etanol ekstratında 63,38±1,26 mg GAE / gDM ve su ekstratında ise 50,09±4,70 mg GAE/g DM olarak bulunmuştur (Vieito, vd., 2018) .

Balaban ve Uçar (2001), *Quercus robur* odunundaki toplam fenol miktarının yaklaşık 24 mg/g olduğunu ve *Quercus robur*un kabuğunun da 25 mg/g fenol içerdiğini, bu değerlerin de *Quercus vulcanica* meşesi ile aynı olduğunu belirtmiştir.

Dudonné vd. (2009), çalışmasında meşe (*Quercus robur*) kabuğu DPPH inhibisyon değerinin %88,60 olduğunu belirtmiştir. Drózdź ve Pyrzyńska, (2018) tarafından yapılan araştırmada, Polonya'nın merkez bölgesinde yetişen meşe kabuğundan (*Quercus robur* L.) elde edilen toplam polifenollerin ve flavonoidlerin, ekstraksiyon verimi de değerlendirilmiş, su-etanol (60, 40 v/v ve su ekstarları içerisindeki) toplam fenolikler sırasıyla 71,0–79,3 ve 55,4–60,4 mg gallik asit/g aralığında bulunmuştur. Ayrıca, bu ekstraktlardaki toplam flavonoid içeriği 72,0–78,4 mg ve 35,1–38,0 kateşin / g arasında belirlenmiştir.

Yeşil-Çelikaş ve Parlar (2009b), *Pinus pinea*'nın toplam fenol içeriğinin en yüksek 83,0 mg GAE/g olduğunu belirtirken, *Pinus parviflora*'nın toplam fenol içeriği en düşük 17,6 mg GAE/g ve *Pinus sylvestris* kabuğu ekstraktının 42 mg GAE/g değerine sahip olduğunu belirtmiştir. Ayrıca araştırmalar en yüksek radikal indirgeme aktivitesinin *Pinus pineada* (%81) 'dan elde edildiğini, *Pinus parviflora*'nın ise en düşük aktivite (%31,9) gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca, *Pinus sylvestris* ekstratı için (%58,4; %46,4) ve *Pinus nigra için de* (%53,7; %52,3) aralığında olduğu vurgulanmıştır.

Bocalandro vd. (2012), monterey çamı (*Pinus radiata*) kabuğu ekstratında antioksidan özellikler sergileyen fenolik asitleri, kateşin, epikateşin, prosiyanidin B2, taksifolin,

kersetin, sirinjin ve homovanilik asitlerin bulunduğunu bildirmiştir. Amalinei vd. (2014), ise çam kabuğu ekstraktının toplam fenolik içeriğinin yüksek (% 48,16) olduğunu belirtmiş olup, RP-HPLC-UV/ESI-MS analizi sonucu taksifolin, bir taksifolin-heksosid ve birkaç prosiyanidin (iki monomer, üç dimer ve üç trimer) olduğunu göstermiştir. *Pinus pinaster* ve *Pinus eldarica* örneklerinin HPLC kromatogramlarında referans standardın retensiyon süresi ile karşılaştırıldığında, (kateşin, kafeik asit, ferulik asit ve taksifolin) dört bileşen belirlenmiştir (Iravani ve Zolfaghari, 2014).

Bouras vd. (2015), *Quercus robur* L kabuğunun fenolik bileşenlerinin belirlenmesi LC-MS analizleri kullanılarak yapılmıştır. LC analiz sonuçları, (+) - kateşin, (-) - epikateşin, (-) - epigallokateşin, siringik asit, p-kumarik asit, sinapik asit ve naringenin içeriğini göstermiştir. Bütün bu bileşikler, retensiyon sürelerinin standart bileşiklerinkilerle karşılaştırılmasıyla tanımlanmıştır.

Hofmann vd. (2015a), kayın kabuğunun toplam polifenol içeriğini (etanol: su, % 80: 20 çözeltisi ile ekstraksiyon sonrasında) 49,9 mg kuersetin / g ; (metanol: su % 80: 20 çözeltisi ile ekstraksiyon sonrasında) 39,93 mg kuersetin / g olduğunu bildirmiştir.

Tanase vd. (2018a), toplam *Fagus sylvatica* polifenollerinin maksimum ekstraksiyon verimini (72,716 mg gallik asit eşdeğeri/g kayın kabuğu), 20 dakikalık bir işlem süresi, 65 °C'lik bir ekstraksiyon sıcaklığı ve %70 'lik bir etanol çözücü konsantrasyonu kullanılarak elde ettiklerini bildirmişlerdir. Tanase vd. (2018b) yaptıkları çalışmada, *Fagus sylvatica* L'nin ekstre edilmiş polifenollerinin veriminin, 22,9 mg gallik asit/g kuru kabuk olduğunu belirtmiş ve HPLC ile tanımlanan bileşiklerin, vanilik asit, kateşin, taksifolin ve siringin olduğunu bildirmişlerdir. Coşarçâ vd. (2019) tarafından yapılan çalışmada, klasik yöntem kullanılarak kayın kabuğu ekstraktındaki (*Fagus sylvatica* L.) toplam fenol içeriğinin 36,6 mg GAE/g ektrat, ultrason destekli yöntem kullanıldığında ise toplam fenol içeriği değerinin 40,24 mg GAE / g ektrat olarak daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir.



Fazli vd. (2013), kayın ağacı kabuğu ekstratlarının antioksidan özelliklerinin henüz tam olarak çalışılmadığını, ancak literatürde sadece sınırlı veriler bulunduğunu belirtmişlerdir.

Hofmann vd. (2015b), kayın ağacı kabuğundan elde edilen başlıca fenolik bileşikleri (+) - kateşin, (-) - epikateşin, kuersetin-O-heksosit taksifolin-O-heksositler, taksifolin-O-pentositler, B tipi ve C tipi prosiyanidinler, siringin asidi ve kumarin, vanilik asit, taksifolin ve eletherosid B olarak tanımlamışlardır. Vanilin asidi ilk kez kayın kabuğu sulu ekstraktifinde iretansiyon süresi, çoklu dalga boyu analizi ve ilave standartı ile tespit edilmiştir.

Diouf vd. (2009), *Populus tremuloides* kabuğunun toplam sıcak su ekstratlarının ve toplam flavonoitlerinin 113,5 mg gallik asit/g ektrat ve 11,5 mg kersetin/g ekstresi olduğunu bildirmiştir. Diouf vd. (2009), Tert-butil metil eter (TBME) fraksiyonunu 218,0 mg gallik asit/g ve 12,5 mg kersetin/g ektrat, etil asetat (EtOAc) fraksiyonunu 159,9 mg gallik asit/g ve 9,3 mg kersetin/g ektrat, n-bütanol (BuOH) fraksiyonunu 139 mg gallik asit/g ve 10,0 mg kuersetin/g ektrat aralıklarında bulmuşlardır.

Hofmann vd. (2014), sarıçam (*Pinus sylvestris*), akkavak (*Populus alba*), yalancı akasya (*Robinia pseudoacacia*), sapsız meşe (*Quercus petraea*) ağaç türlerinin iç ve dış kabuk dokularının ekstraksiyonlarını çalışmış ve antioksidan içeriklerini değerlendirmişlerdir. Hofmann vd. (2014) sonuç olarak, 4:1 metanol: su ekstraksiyonu sonuçları en yüksek toplam fenol ve antioksidan kapasitesi değerleri meşe ve kavakta görülmüştür.

Boeckler (2014), kara kavak (*Populus nigra* L) fenolik bileşiminin, HPLC ve LC/MS analizinin kabuk dokusu ve yapraklardaki metanol ekstratlarının UV, kütle spektrumları ve kromatografik tutunma süreleriyle standartları kıyaslayarak dört ana fenolik sınıfı bulunduğunu ortaya koymuştur. Boeckler (2014), Tanımlanan ana bileşiklerin salisinoidler (salisin, naringin, homalosid D ve salicortin), flavanoller (kateşin), flavonol glikozitler (rutin, kuersitrin) ve basit fenolik asitler (kafeik asit, ferulik asit ve 3,4-dimetoksi kafeik asit, trichocarpin) şeklinde olduğunu bildirmişlerdir.

Pek çok ağaç kabuğunun uçucu organik bileşikler (VOC) terpenler/terpenoidler, alkanlar, alkoller ve aldehidlerden oluşur (Elumalai, Kesavan, Ramganeshe ve Murugesan, 2011). VOC 'ler ekosistemlerdeki önemli bir ikincil metabolit bileşenleridir (Gao vd., 2005). Bir ağaç kabuğu yaralandığında veya saldırıya uğradığında, fenolik bileşikler ve/veya VOC'ler çevre ile etkileşime girerek faaliyete geçer (Ouellette vd, 1992). Zararlı patojenler, bir ağacın savunmasına katkıda bulunan uçucu organik bileşiklerle inhibe edilir (Lerdau vd, 1994). Bu VOC'ler ayrıca ağacın büyümesini ve gelişmesini de destekler (Czerwińska ve Szparaga, 2015). Hatta kabuk ve yaprakta bulunan uçucu organik bileşikler herbivor ve patojen türlere karşı savunma faaliyetine katılırlar (Courtois vd., 2012). Özellikle tarçın yaprağı ve kabuğunun uçucu yağları ve oleoresinleri, biyolojik aktivitede antioksidan ve anti-mikrobiyal özelliklere sahiptir (Singh vd., 2007). Bu nedenle uçucu organik bileşikler son yıllarda beslenme, sağlık, tıp ve biyoloji alanlarında çokça çalışılmıştır (Gollob, 1980; Jerez vd., 2007). Odun kabuğunun kimyasal yapısı ve özellikleri, homojen olmayan yapısı nedeniyle değişkenlik göstermektedir. Kimyasal bileşenler, uçucu organik bileşikleri de etkileyen yaş, bölge ve habitatlara göre birbirlerinden farklıdır (Vázquez vd., 1987; Guynot vd., 2003). Bunun bir sonucu olarak, VOC'lerin büyük bir kısmı terpenlerden oluşur ve bu bileşikler, hem türler içinde hem de türler arasında oldukça çeşitlilik gösterir (Bilá vd., 2006; Courtois vd., 2012).

Strömvall ve Petersson (1993), yaptıkları çalışmada, sarıçam (*Pinus sylvestris*) için baskın bisiklik monoterenlerden alfa-pinen ve 3-karen, avrupa ladini (*Picea abies*) için alfa-pinen ve ardından beta-pinenin ana bileşenler olduğunu belirtmişlerdir.

Vrkočová vd. (2000) tarafından, erken ve geç meşe kabuğu örneklerinden alınan numunelerde kompleks alifatik, aromatik ve terpenoid bileşik karışımlarının tanımlandığı ortaya konulmuştur. Karışım içerisinde (E)-2-hegzanal ve hegzanal gibi aldehitlerin sırasıyla %8,7 ve %12,8 oranında ana bileşen olarak bulunduğu bildirilmiştir. n-Alkanlar %13,7 ile %5,1 ve alifatik alkoller %6,2 ile %4,3 oranlarında bulunmuştur. Monoterpen ve seskiterpen hidrokarbonları ise alfa-pinen %0,27 ve limonen %1,33 oranlarında az miktarda bulunmuştur.

Szmigielski vd. (2012) tarafından *Pinus sylvestris* kabuğunun, tanımlanmış bileşenlerinin terpenleri (alfa-pinen,  $\Delta$ -3-karen ve para-simenen), oksijenli terpenleri (alfa-terpineol ve verbenon), seskiterpenleri ( $\alpha$ - longipinen, longifolen, E-  $\beta$ -farnesen,  $\gamma$ -cadinen ve pentadekan) ve diterpenleri (manoil oksit ve (+) - pimaral) içerdiğini belirtmişlerdir.

Salem vd. (2015) tarafından yapılan çalışmada, *Pinus sylvestris* 'in kabuğunun  $\alpha$ -metil-y-brolikton ve izodesil oktil phthalat içerdiği bildirilmiş, bazı *Pinus sylvestris* türlerinin dal ve kabuklarında da karen ve limonen bileşenleri bulunmuştur.

Özgenç vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, *Pinus sylvestris* ağacı kabuğunun içeriğinde, p-cymene (%11,4), o-cymene (%10,3) ile yüksek miktarda mono ve seskiterpen hidrokarbonlara (%26,6 ve %19,3), a-terpineol (%7,9), allo-aromadendren (%7,8), bornil asetat (%6,5),  $\beta$ -bisabolen (%5,0), limonen (%4,9), a-muurolen (%4,8) ve timol metil eter (%4,1) tespit edilmiştir. Önceki araştırmalar, *Pinus sylvestris* 'in bol miktarda monoterpen hidrokarbonlara ( $\alpha$ -pinen ve  $\Delta$ -3-karen) sahip olduğunu ve *Abies nordmanniana* ağacı kabuğunun ana uçucu organik bileşiklerinin %36,7 hegzanal, %4,8  $\alpha$  -pinen, %4,2 oktanal, %3,9 o-cymen, %5,1 nonanal, %5 verbenon ve %6,7 allo-aromadendren içerdiğini göstermektedir (Özgenç vd., 2017).

Hafizoğlu ve Reunanen (1994), *Abies nordmanniana* ağaç kabuğundan elde edilen taze oleoresin örneklerinin pinenin, her iki oleoresin numunesindeki (%21,9 ve konide % 17,2) monoterpenlerin baskın bileşeni olduğunu belirtmiştir.  $\beta$ -Pinen de (%9,7) kabukta önemli miktarda görünen bileşendir (Satou vd., 2011; Tumen vd., 2010). Genel olarak, *Abies* türlerinin uçucu yağlarının bileşenleri çeşitli kromatografik teknikler kullanılarak belirlenmiş olup, bu ana bileşenler  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, limonen, kampen,  $\beta$ -fenantren ve bornildir.

Özgenç vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, *Fagus orientalis* ağaç kabuğunun baskın bileşenlerinin, heksanoik asit etil ester (%32,4), allo-aromadendren (%13,8), oktanoik asit etil ester (%12,5), 2-amilfuran (%8,1) ve heksanaldan (%5,8) oluştuğunu bildirilmiştir.

Kukina vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada *Populus nigra* kabuğu ve *Pinus alba* kabuğu ve *Pinus tremula* kabuğundaki triterpen alkol ve sterollerin kalitatif bileşimlerinin kampesterol,  $\beta$ -sitosterol,  $\beta$ -amirin,  $\alpha$ -amirin + lupeol sikloartenol, 24-methylenecycloartanol, euphol, butirospermol, moretenol, citrostadienol olduğunu belirtilmiştir.

Vanholme vd. (2010) tarafından yapılan çalışmada, ligninin, bitki biyokütlesinin % 10 - % 25 'ini oluşturan bol miktarda doğal bir biyopolimer olduğunu ve yenilenebilir bir hammadde olarak, ligninin petrokimyasal maddelerden tedarik edilen herhangi bir ürünün yerine geçme potansiyeline sahip olduğunu belirtilmiştir. Çeşitli lignin uygulamaları arasında emülgatörler, boyalar, bağlayıcı maddeler, termoset tutkallar ve yakıtlar bulunduğunu bildirmişlerdir.

Lu vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, ligninin oldukça dallanmış fenolik polimer olduğunu ve ağırlıkça lignoselülozik biyokütlenin %15-30 'unu oluşturduğu bildirilmiştir. Ligninin moleküler yapısının, farklı bağlar ile bağlı üç farklı bileşenden oluştuğunu ve bununla birlikte, ligninin yapısı, elde edildiği reaktörün tipine göre önemli ölçüde değiştiği vurgulanmıştır. Fonksiyonel gruplar ve lignin içindeki bileşenlerin ve bozunma ürünlerindeki bağlar hakkında spektroskopik teknikler nitel ve nicel bilgiler sağlayabilir. Ultraviyole spektroskopisi, fourier-dönüştürülmüş kızılötesi spektroskopisi, raman spektroskopisi ve nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi gibi çeşitli spektroskopik yöntemler, ligninin yapısal ve bileşimsel özelliklerini karakterize etmek için kullanılır.

FT-IR spektroskopisi, yıkıcı olmayan, hızlı ve güvenilir bir teknik olmasından dolayı ağaç kabuklarının kimyasal yapısını incelemek için sıklıkla kullanılmaktadır (Pandey ve Pitman 2003; Petrou vd, 2009).

Ghetti vd. (1996) lignoselülozik malzemelerde, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termogravimetrik analiz (DTG) kombinasyonu, lignin içeriğinin belirlenmesini sağladığını belirtmiştir. Barneto vd. (2008), termogravimetrik analizin (TGA), malzemelerin enerji kalitesini belirlemek için uygulanabilecek bir alternatif

olduğundan ve bunun her bir bileşenin termal ayrışmasından dolayı karmaşık karışımları kantitatif olarak çözebileceğinden bahsetmiştir.

Özgenç vd. (2017) tarafından yapılan çalışmada, sekiz farklı ağaç kabuğu arasındaki kimyasal farklılıkları tanımlamak için ATR-FTIR spektroskopisini kullandıklarını belirtmiştir. 1508-1510 ve 1608-1610  $\text{cm}^{-1}$  lignin bantlarındaki en yüksek piklerin yapraklı ağaçlar arasında akçaağaç kabuğu ve iğne yapraklı ağaçların arasında sedir ağacı kabuğu içinde tespit edilmiştir. 1157-1159  $\text{cm}^{-1}$  selüloz ve hemiselüloz ve 1101-1102  $\text{cm}^{-1}$  polisakarit bantlarında, en yüksek pikler, iğne yapraklı ağaçlar arasında göknar kabuğunda ve yaprak döken ağaçlar arasında kayın ağacı kabuğunda bulunmuştur (Özgenç vd. 2017).

Nunes vd. (1999), *Pinus pinea* L. kabuğunun polisakaritleri monomerik bileşiminin ortalama olarak yaklaşık % 37 'ye tekabül ettiğini ve monosakarit bileşiminin: glukoz %44,6; manoz %18,2; %20,7 ksiloz, %7,6 galaktoz ve %8,9 arabinoz sahip olduğunu belirtmişlerdir.

Frankó ve Wallberg (2015), ladin kabuğu monosakaritlerinin bileşimini kuru madde miktarı yüzdesi olarak; glukoz %23,1; ksilan %3,6; galaktan %0,8; arabinan %4,3; mannan %3,4 olarak bildirmişlerdir. Buna ek olarak Ferreira vd. (2018), aynı tür için, polisakaritlerin %41,13 olduğunu ve monosakaritlerin içeriğinin arabinoz %4,7; Galactos %3,09; Glukoz %50,27; Manos %0,97; Ksiloz %35,14 olduğunu bildirmişlerdir.

Gharpuray vd. (1983) seyreltik asit hidrolizinin, muhtemelen kimyasal ön muamele yöntemleri arasında en sık uygulanan yöntem olduğu, enzimatik hidrolizin lignoselülozun materyalinin ön muamelesi olarak veya mayalanabilir şekerleri hidrolize etmenin etkili bir metodu olarak kullanılabilceğini bildirmiştir.

Sun ve Cheng (2002), yaptıkları çalışmada, seyreltik asit ön işleminin temel avantajı, hemiselüloz şekerlerinin yüksek bir kısmının (örneğin % 90) geri kazanılmasına olanak sağlaması olduğunu belirtmişlerdir. Sun ve Cheng (2002), yaptıkları çalışmada hemiselüloz, özellikle ksilan veya mannan, birçok lignoselülozik malzemedeki toplam karbonhidratın üçte birine karşılık geldiğini, bu nedenle, hemiselülozun geri

kazanımının (örneğin, yüksek ksilandan ksiloz dönüşüm verimlerinin elde edilmesi) lignoselülozik malzemeden etanol üretiminin genel işlem ekonomisi üzerinde oldukça olumlu bir etkiye sahip olduğunu bildirmişlerdir.

Ağaç kabuğu daha az çalışılmış fermente edilebilir şeker kaynağı olarak önemli bir hammaddedir. Kabuk hidroliziyle ilgili yayınlanmış sadece birkaç makale vardır. İncelenen az sayıdaki hammaddelerden bir tanesi okalıptüs (Matsushita vd., 2010; Lima vd., 2013), yalamuk ağacı (Ahmed vd., 2013), kavak (Torget vd., 1991), kayın (Walch vd., 1992), çam (Vazquez vd., 1987a; Salehian ve Karimi, 2013) ve ladin kabuklarıdır (David ve Atarhouch, 1987). Kabuk; lignin ve ekstrakt içeriği yüksek olduğu için genellikle zorlu bir hammadde olarak kabul edilir (Robinsono vd., 2002; Torget vd., 1991; Vazquez vd., 1987a).

Ahmed vd. (2013) tarafından yapılan çalışmada, *Melaleuca leucadendron* 'un dökülen kabuğunun lignoselülozik hammaddesini kullanılarak biyoetanol üretiminin fizibilitesini araştırmışlardır. Ön işlem parametrelerinin (sıcaklık, zaman ve asit konsantrasyonu) şeker ve inhibitörlerin verimleri ve optimal ön işlem koşulları üzerindeki etkileri belirlenmiştir. Çok düşük şiddetlerde, enzimatik hidrolizden sonra yaklaşık %85 oranında glukan çözülme koşulları elde edilmiştir. Endüstriyel bir *Saccharomyces cerevisiae* kültürü, %2'lik (h / h) bir inokulum büyüklüğünde 24,7 g/L<sup>1</sup> etanol verecek şekilde %20 'lik (h/h) bir inokulum boyutunda (%91 etanol verimi) glikozu temsil eden ham hidrolizatı kolaylıkla fermente etmiştir. Bulgular, dökülen ve soyulan kabukların biyoetanol üretimi için potansiyel bir hammadde olarak değerlendirilebileceğini göstermiştir (Ahmed vd., 2013).

Frankó vd. (2015), farklı oranlarda ladin kabuğu ve odun yongalarının karışımlarının, 210 °C 'de beş dakika boyunca SO<sub>2</sub> katalizli buhar ön işlemine tabi tutulduğunu ve bunun ladin ağacı yongalarının ön işleminde etkili olduğunu göstermişlerdir. Nihai etanol konsantrasyonunun, kabuksuz en yüksek seviyede olduğunu ve her iki işlem konfigürasyonunda kabuk oranlarının artmasıyla önemli ölçüde azaldığını bildirmişlerdir. Sonuçlar, ladin kabuğunu hidrolize etmenin monomerik şekerlere odun talaşlarından çok daha zor olduğunu, kabuğun düşük enzimatik

hidrolizlenebilirliği nedeniyle tüm biyo-dnm süreci üzerinde olumsuz bir etki yaptığı gözlemlenmiştir (Frank vd., 2015).

Tayyab vd. (2018), etanol üretimi için, lignoselülozik biyokütlenin n işlemden geçirilmesinin çok maliyetli olduğunu; ilk n işlem uygulanması yaklaşımlarının fiziksel, fizikokimyasal ve biyolojik yöntemleri ierirdiğini belirtmişlerdir. Tayyab vd. (2018), n muamele yöntemlerinin, etanolün biyokütleden verimli şekilde üretilmesi üzerinde önemli bir etkisi bulunduğunu, bununla birlikte lignoselülozik biyokütlenin etanole dönüştürülmesi için yeni ve daha verimli n-muamele işlemlerinin geliştirilmesi adına kapsamlı araştırmaların yapılması gerektiğini belirtmişlerdir.



## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Örneklerin Temin Edilmesi

Türkiye 'de orman ürünleri sanayisinde en çok kullanılan endüstriyel ağaç türlerinin kabukları, araştırma materyali olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda da Kastamonu ili sınırları içerisinde yetiştirme alanı bulan ve endüstriyel olarak işlenen bu türler akkavak (*Populus alba*), kafkas göknarı (*Abies nordmanniana*), sarıçam (*Pinus sylvestris*), saplı meşe (*Quercus robur*) ve doğu kayınıdır (*Fagus orientalis*). Örnekler Kastamonu'da bulunan endüstriyel işleme tesislerinden temin edilmişlerdir. Kabuk örnekleri iki parçaya bölünmüş, birinci parça metanol-su ekstraksiyonu için iki hafta boyunca oda sıcaklığında kurutulduktan sonra, ince toz haline getirilmiştir. Standartlara uygun olarak elenen ve tasnif edilen toz haline getirilmiş kabuk örnekleri Fotoğraf 4.1'de gösterildiği şekilde deneyler için hazır hale getirilmiştir. Diğer grup kabuk örnekleri ise hegzan ekstraksiyonu için taze halde, kapalı plastik poşetlerde muhafaza edilerek doğrudan ekstraksiyon işlemine tabi tutulmuştur.



Fotoğraf 4.1. İşlenmiş kabuk örnekleri.

### 4.2. Kullanılan Hammeddeler

#### 4.2.1. Sarıçam (*Pinus sylvestris*)

Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), çamgiller familyasının bir üyesi olan sarıçam dünyada en çok yayılış gösteren ağaç türlerinden biridir. İskoçya'dan başlayarak, Alpler'in her tarafına, Asya'nın yüksek dağlarında ve kuzeyde 70'inci coğrafi enleme kadar yayılmaktadır. Türkiye'de Kuzey Anadolu, Orta Anadolu ve nadir olarak Doğu Anadolu'da yayılış gösteren bir familyadır. Karadeniz'in doğu kıyısını, genellikle

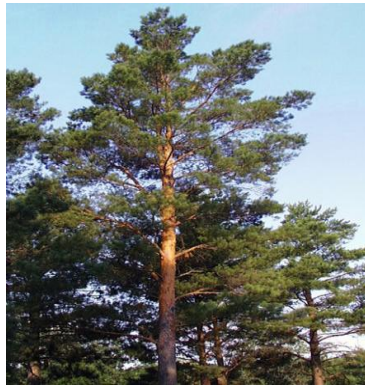


*Picea orientalis*, *Abies bornmulleriana*, *Pinus nigra*, *Fagus orientalis* ve *Quercus* türleri gibi türlerle karışık ormanlar oluşturur. Türkiye'de 757.426 hektar sarıçam orman alanı bulunmakta olup, kerestesinin çok çeşitli kullanım alanlarından dolayı önemli bir ağaçtır. Ayrıca, böcek ve mantar zararlarında diğer Avrasya çam türlerine göre daha dayanıklı bir çam türüdür (Giray, 1994; Turna, 2003).



Fotoğraf 4.2. Çam kabuğu (*Pinus sylvestris* L.).

Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) orta boylu kozalaklı bir ağaç türüdür. Ortalama 23-27 m metre boylanabilirler ancak 40 metreye kadar da boylandığı gözlemlenmiştir. 400 yıl ve daha fazla süre yaşayabilirler, buna örnek olarak Finlandiya/Lapland'da 750 yaşındaki sarıçam ağacının varlığı verilebilir. Gövdenin üst kısmındaki ağaç kabuğu, belirgin bir kırmızımsı-turuncu renk geliştirirken, alt kısım kahverengiden gri-kahverengiye dönüşür ve derinden parçalanır (Fotoğraf 4.2). Mavi-yeşil veya gri-yeşil iğneleri çiftler halindedir, genellikle hafifçe bükümlüdür ve yaklaşık 5-7 cm uzunluğundadır. Ağacın üzerinde en az 2, bazı durumlarda 6 yıla kadar kalırlar. İğne yaprakları, su kaybına karşı korumak için kalın duvarlı epidermin üzerine gömülü stomalara ve balmumu tabakasına sahip olup soğuk ve kuraklık adabte olmuşlardır (Durrant vd., 2016).



Fotoğraf 4.3. Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ağaç gövdesinin genel bir görünümü (URL-7, 2015)

#### 4.2.2. Saplı Meşe (*Quercus robur* L.)

Genellikle İngiliz meşesi denilen *Quercus robur*, Britanya Adaları 'ndan Kafkasya 'ya kadar karışık ormanlık alanlara özgü yayılış gösterir. 1600 'lerden beri Kuzey Amerika 'da yaygın olarak plantasyonu yapılmıştır. Ak meşe grubunun büyük, görkemli, yaprak dökken bir meşe ağacıdır Garden, (2012). Saplı meşe ya da İngiliz meşesi olarak bilinen *Quercus robur* L., geniş yayılış gösteren Avrupa'nın çoğuna özgü, sağlam, geniş yapraklı, yaprağını dökken bir türdür. Bireyler çok uzun ömürlü (bazı durumlarda 1000 yıldan fazla) ve üç ila dört metre çaplara sahip olacak şekilde (40m'den uzun) olabilir. Daha genel olarak bu meşeler 30 m yüksekliğe ve 1 m çapa ulaşabilirler. Bu ağaç türleri, diğer meşe ağaçlarının yanı sıra morfolojik olarak çok değişkendir ve doğal olarak hibritleşebilir, ara özellikleri gösteren bireyler meydana getirebilirler, böylece bunları yalnızca gözlemlerle ayırt etmek zor olabilir. *Q. Robur* 'un ana gövdesi, kıvrık dallı düzensiz dallar geliştirerek tepe tacında kaybolma eğilimindedir. Kabuğu gri renkte çatlaklı uzunlamasına dikdörtgen bloklar oluşturur (Fotoğraf 4.4). Loblu, dişli ve nadiren komple kenarlı ve kısa ya da uzun saplı, farklı boyut ve görünümde yapraklara sahiptir. Tek evciklidir. Çiçeklenme Ağustos-Eylül aylarında; tek evcikli; erkek çiçekler sarı-yeşil renkte, ince bir eksen üzerinde sarkık kurulu; dişi çiçekler 1 mm boyunda, pembe-kırmızı renkte, bir ya da iki adedi bir sap ucundadır. Dişi çiçekler ilk yaprakların çıkmasından hemen sonra oluşurlar (Eaton vd., 2016) (Fotoğraf 4.5).



Fotoğraf 4.4. Saplı meşe ağaç kabuğu



Fotoğraf 4.5. Saplı meşe (*Quercus robur*) ağacının genel bir görünümü (URL-8, 2019)

#### 4.2.3. Kafkas Göknaarı (*Abies nordmanniana*)

Kafkas Göknaarı (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach.) Kazdağlarından Kuzeydoğu Anadolu'nun dağlık yörelerinden Kafkasya kadar uzanan bir yayılış alanına sahiptir. Yurdumuzun önemli ağaç türlerinden birisi olan Kafkas Göknaarı, dallanması çok sık, geniş primidal formu ile 40-50 m 'ye kadar boylanabilir ve 1,5-2 m'ye kadar çap yapabilir. Kabuğu gençliğinde gri renkli ve çatlaksız ileriki yaşlarda ise hafif çatlaklıdır (Fotoğraf 4. 6), (Akkemik, 2018). Genel olarak, soğuğa karşı Ladine göre daha dayanıklı olup, ladin ve sarıçam arasında yer almaktadır. Türkiye 'de doğal olarak yayılış gösteren üç göknar türü tohumlarında (*A. nordmanniana*, *A. bornmülleriana* ve *A. equi-trojani*) yapılan Doğu Karadeniz Göknaarı, özellikle güzel ve çok dekoratif oluşuyla hem park ve bahçe ağaçlandırmaları için, hem de sık dallı, uzun ve sarmal ibreli görünüşüyle "Noel ağacı" yetiştirmek için son derece uygun bir türdür (Karaşahin vd., 2001).



Fotoğraf 4.6. Göknaar kabuğu

Göknar, kutu, kafes ambalaj, kasa, fiçı, oyuncak vb. ürünlerin yanı sıra mobilya, ahşap panel, korniş, kaplama levha ve inşaat malzemeleri üretmek için kullanılır (Caudullo ve Tinner, 2016a).



Fotoğraf 4.7. Doğu Karadeniz göknarı (*Abies nordmanniana* subsp. *nordmanniana*) ağacının genel bir görünümü (URL-9, 2016)

#### 4.2.4. Doğu Kayını (*Fagus orientalis*)

Doğu kayını (*Fagus orientalis* Lipsky), Fagaceae familyasına ait, 30-40 metre yüksekliğe ulaşan yaprak döken geniş yapraklı bir ağaçtır. Nadir durumlarda, yüksekliği 50 metreyi bulur. Gövde çapı, göğüs yüksekliğinde yaklaşık 1 m 'ye ulaşabilir. Kayın ağacı türleri düz ve gümüş grisi gövdeleriyle karakterize edilir, kök rengi daha açık gridir (Fotoğraf 4.8). Türkiye'de en geniş yayılı alanını Karadeniz sahiline paralel uzanan dağların orta ve yüksek kesimlerinde yapmakla beraber Marmara ve Anadolu'da da yer yer görülür, saf ormanlar oluşturdukları gibi ibrelili ve yapraklı türlerle de karışık orman oluştururlar (Kandemir ve Kaya, 2009), (Fotoğraf 4.9).



Fotoğraf 4.8. Kayın ağacı kabuğu (*Fagus orientalis* Lipsky)



Fotoğraf 4.9. Doğu kayını (*Fagus orientalis*) ağacının genel bir görünümü (URL-10, 2019)

#### 4.2.5. Ak kavak (*Populus alba* L.)

Akkavak (*Populus alba* L.), 30 m yüksekliğe ulaşabilen ve 1 m çapında, nadiren 40 m'ye kadar boylanabilen ve 300-400 yıl kadar yaşayan, orta büyüklükte bir ağaçtır. Gövde asla düz değil, genellikle bir tarafa yaslanmış, taç normalde geniş ve yuvarlak, düzensiz bir şekilde oluşmuş, genellikle çatallanmış olan büyük dallar ile yuvarlanmıştır. Siyahımsı bir renge sahip olan gövde kısımları derin ve çatlaklı bir yapıdadır. Yapraklar sıralı, morfolojik olarak değişkendir, lobları 3-5 kaba dişli, 6-12 cm uzunluğunda olup, üst kısmı koyu yeşil renktedir ve alt kısmı yoğun tüylerle beyaz renktedir. Diğer kavaklarda olduğu gibi, ikievrekli bir türdür. Çiçekler erken ilkbaharda yapraklardan önce açar. Erkek çiçekler, 5-8 cm uzunluğunda kırmızı stamenler ile gridir; dişi çiçekler grimsi yeşil, 10-15 cm uzunluğunda, erken yaz aylarında kabarık tohumlar oluşturur (Fotoğraf 4.11), (Caudullo, ve de Rigo, 2016b).



Fotoğraf 4.10. Ak kavak ağacı kabuğu (*Populus alba*)



Fotoğraf 4.11. Akkavak (*Populus alba*) ağacının genel bir görünümü (URL-11, 2019)

### 4.3. Kabuk Örneklerinin Kimyasal Bileşimi

Kabuk bileşenlerinin sıcak ve soğuk suda çözünürlük, % 1 NaOH çözeltisi içerisinde çözünürlük, holoselüloz içeriği, alfa selüloz içeriği, lignin içeriği ve kül içeriği gibi bazı analiz ve kimyasal içeriklerin belirlenmesinde kullanılan standartlar Tablo 4.1’de verilmiştir. Her bir deney 3 (üç) tekrar halinde yapılmıştır.

Tablo 4.1. Kabuk bileşenlerinin kimyasal içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan analizler ve standartları

Deneyler	Standartlar
Sıcak ve soğuksu çözünürlüğü (%)	TAPPI 207 om -88 (TAPPI 1988a)
%1 NaOH çözünürlüğü (%)	TAPPI 212om -93 (TAPPI 1993a)
Holoselüloz miktarı (%)	Klorit metodu (Wise et al. 1946)
Alfa selüloz miktarı (%)	Rowell, 2005
Lignin Miktarı (%)	TAPPI 222 om -88 (TAPPI 1988b)
Kül miktarı (%)	TAPPI 211 om -93 (TAPPI 1993d)

#### **4.4. Kabuk Örneklerinin Ekstraktif Miktarlarının Tayini**

##### **4.4.1. Metanol – Su Ekstraksiyonu**

Hava kurusu hale gelinceye kadar kurutulan ve eleme sonucunda 60 mesh ile 40 mesh arasında kalan numuneler metanol-su karışımı (% 65-35 hacim / hacim) kullanılarak 6 saat boyunca (TAPPI T 204 cm 97) göre bir sokslet ekstraksiyon cihazında ekstrakte edilmiştir. Daha sonra, olduğu gibi ekstrakt filtre antioksidanların etkinliğini belirlemek için -84 °C sıcaklıkta ultra düşük sıcaklıkta liyofilizasyon cihazıyla soğuk ortamda kurutulmuştur.

##### **4.4.2. Hekzan Ekstraksiyonu**

Kabuk örneklerinin kimyasal bileşenleri arasında bulunan uçucu kimyasal bileşenlerin analiz edilebilmesi için kabuk örneklerine hekzan çözücüsünde sokslet ekstraksiyon cihazında 6 saat süreyle TAPPI standardına (TAPPI T 204 cm-97) göre ekstraksiyon uygulanmıştır. Ekstraktlar whatman filtre kağıdı (No 4) ile süzüldükten sonra, analizlerin yapılacağı zamana kadar 4°C 'de gün ışığından uzak bir ortamda muhafaza edilmişlerdir.

#### **4.5. Kabuk Ekstraktlarının Uçucu Bileşen Analizleri**

Ağaç kabuğu örneklerinin hekzan ekstraktifleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında Bulunan Shimadzu GCMS QP 2010 ULTRA marka GCMS Cihazında RTX-5MS Kapiler kolonunda (30m; 0.25 mm; 0.25  $\mu$ m) taşıyıcı gaz olarak helyum kullanılarak aşağıda belirtilen ortam şartlarında gerçekleştirilmiştir.

Kolon fırını sıcaklığı: 40 °C

Enjeksiyon sıcaklığı: 250 °C

Basınç: 100 kPa

Enjeksiyon split oranı: 5

Enjeksiyon hacmi: 1ul

Fırın sıcaklık programı: 40 °C'de 3 dk, 40 °C'den 240 °C'ye 4°C/dk artışla, 240 °C 10dk, 240 °C'den 260 °C'ye 4 °C/dk artışla, 260 °C'de 10dk. Toplam 78dk.

İnterface sıcaklığı: 250 °C

Iyon kaynağı sıcaklığı: 200 °C

#### 4.6. Kabuk Ekstraktlarının Uçucu Olmayan Bileşiklerinin Analizleri

Kabuk numunelerinin metanol su ekstraksiyonu sonu elde edilen ekstraktifler, Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarından bulunan Intersil ODS-3 kolonu (5 µm-25x4.6 mm) ile donatılmış HPLC LC20-A Prominence Shimadzu marka HPLC cihazında aşağıda belirtilen şartlarda spektral eşleştirme kombinasyonu kullanılarak analiz edilmiştir. Analizde mobil faz %3 asetik asit (Mobil Faz A:) ve metanol (Mobil Faz B:) ile Tablo 4. 2'de verilen oranlarda ve dakikalarda gradyan karışım oluşturularak analiz edilmiştir.

Tablo 4. 2. HPLC analizinde mobil faz olarak kullanılan gradyan çözelti miktarları

Time (dk)	Mobil Faz A: (%)	Mobil Faz B (%)
0 ile 20 arasında	93	7
20 ile 28 arasında	72	28
28 ile 35 arasında	75	25
35 ile 60 arasında	70	30
60 ile 70 arasında	58	42
70 ile 73 arasında	50	50
73 ile 75 arasında	30	70
75 ile 77 arasında	20	80
77 ile 78.5 arasında	15	85
78.5 ile 80 arasında	10	90
80 ile 81,25 arasında	8	92
81,25 ile 81,5 arasında	5	95
81,05 ile 91 arasında	0	100
91 ile 95 arasında	93	7

#### Cihaz Özellikleri:

Degazör: DGU-20 A 5R Prominence

Pompa: LC-20 AT Prominence

Kontrol Ünitesi: CBM-20A Prominence

Dedektör: SPD-M20A DAD

Otomatik Örnek Enjeksiyon Ünitesi: SIL-20AC HT



Kolon Fırını: CTO-10AS VP

Akış Hızı: 0,6 mL/dk

Mobil Faz A: %3 Asetik Asit Mobil Faz B: Metanol

#### **4.7. Kabuk Ekstraktlarının Toplam Fenolik Madde İçeriğinin Belirlenmesi**

Toplam fenolik madde içeriği (TPC) Folin-Ciocalteu test protokolü ile belirlenmiştir (Ateş vd., 2015). Stok Çözeltiler, her kurutulmuş ekstrakt tipinden yaklaşık 1000 ug / mL ile hazırlanmıştır; 500 µL ekstraksiyon çözeltisi, 7 mL metanol ile seyreltildi ve 500 uL Folin-Ciocalteu reagenti ilave edilmiştir. 6 dakika sonra karışıma Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> çözeltisi (2mL, %20) eklenmiştir. Çözelti 10 dakika tutulmuştur, sonra 4500 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir. Gallik asit, 760 nm'de standart olarak bir Shimadzu UV mini-1240 spektrofotometresi (Kyoto, Japonya) kullanılarak uygulanmıştır. Toplam fenol içeriği, kuru kuru özüt birimlerinin (GAE mg/g) başına mg gallik asit eşdeğeri cinsinden ifade edilmiştir.

#### **4.8. Kabuk Ekstraktlarının Toplam Flavonoid İçeriğinin Belirlenmesi**

Toplam flavonoid içeriği (TFC) kolorimetrik yöntemle belirlenmiştir (Ateş vd., 2015). 500 µL ekstraksiyon çözeltisi, 1.5 mL metanol ile seyreltilmiştir. Daha sonra AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O (0.1 mL,% 10) ve potasyum asetat (0.1 mL, 1M) çözeltileri ilave edilmiştir. Toplam çözelti hacmi metanol ile 5 mL'ye ayarlanmış ve 0.5 saat tutulmuştur. Kateşin, 415 nm'de standart olarak uygulanmıştır. Toplam flavonoid içeriği, mg kateşin/g kuru kabuk ekstrakt ünitelerinde (CE mg / g) ifade edilmiştir.

#### **4.9. Kabuk Ekstraktlarının Antioksidan Aktivitelerinin Belirlenmesi**

##### **4.9.1. DPPH Yöntemi**

DPPH (radikal giderme aktivitesi) deneyi 1, 0,5; 0,25 ve 0,125 g/L konsantrasyonlarında hafif modifikasyon çözeltileri ile yapılmış ve ekstraksiyon örneklerinden elde edilmiştir. Her bir örnek için test tüplerine 2 ml numune alınmış ve bunlara 40 mM 2 ml DPPH çözeltisi eklenmiştir. 10 dakika 4500 rpm devirle

santrifüjlendiğinde ve UV spektrometrede 520 nm'de ölçümler yapılmıştır (Özkan vd., 2016).

#### **4.9.2. FRAP Yöntemi**

Frap (ferrik indirgeyici antioksidan gücü) işlemi, hafif modifikasyonlarla Özkan vd. (2016) tarafından açıklandığı gibi gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon örneklerinden 1, 0,5; 0,25 ve 0,125 g/L konsantrasyonlarına sahip çözeltiler elde edilerek her bir konsantrasyon örneğinin için test tüplerine 0.5 ml numune konuldu ve bunlara 4,5 ml metanol eklendi. Bundan sonra, 2,5 ml % 1  $K_3(FeCN)_6$  eklenmiştir. Bu karışım bir su banyosunda 20 dakika boyunca 50 °C ısıtılmış ve buna 2,5 ml triklorik asit (TCA) eklenmiştir. İlk önce, 520 nm'de UV emilimi 0 dakikada ölçülmüştür. Numuneler 4500 rpm 'de santrifüjlendiğinde, numuneler başka bir test tüpüne alınmış ve tüpe 2,5 ml alkol ve %0,1  $FeCl_3$  eklendikten sonra ikinci defa 700 nm'de UV absorpsiyonu ölçülmüştür.

#### **4.9.3. $H_2O_2$ İndirgeme Aktivitesi**

Hidrojen peroksit indirgeme aktivitesi Güder ve Kormaz (2012a) tarafından yapılan çalışmaya göre belirlenmiştir. Yaklaşık 4 ml olan nihai hacme göre 40 mM fosfat çözeltisi kullanılarak hazırlanan  $H_2O_2$  çözeltisine 170 µl metanol-su ekstraktı ilave edilmiştir. Bundan sonra, 230 nm'deki emilim UV-Vis spektrofotometresi ile belirlenmiştir.

#### **4.9.4. Metal Şelatlama Aktivitesi**

Demir iyonlarının ekstrakt ve standartlarla metal şelatı, Güder ve Kormaz (2012a) tarafından açıklanan yöntemle göre küçük değişikliklerle belirlenmiştir. Farklı ekstraksiyon konsantrasyonları hazırlanmış ve 50 µl  $FeCl_2$  çözeltisine (2 mM) 0,4 ml ekstrakt eklenmiştir. Reaksiyon, karışıma 0,2 ml ferrozin (5 mM) ilave edildiğinde başlatılmış ve kuvvetlice çalkalanmıştır. Bundan sonra, çözelti 10 dakika oda sıcaklığında bırakılmıştır. Son olarak, 562 nm 'de UV absorpsiyonu bir spektrofotometre kullanılarak ölçülmüştür.

#### **4.10. Kabuk Numunelerinin Ekstraksiyon Atıklarının Monosakkarit İçeriğinin Belirlenmesi**

Metanol / su ekstraksiyonu ile ekstraktiflerinden arındırılan kabuk atıkları içerisinde bulunan polisakkaritlerin hidrolize edilmesi için Sluiter vd. (2008), tarafından geliştirilen yöntem uygulanmıştır. Bu yönteme göre; ağırlığı  $300,0 \pm 10,0$  mg olan her bir kabuk örneğine,  $3 \pm 0,01$  mL (veya  $4,92 \pm 0,01$  g) %72'lik sülfürik asit eklenip teflon karıştırma çubuğu ile örnek iyice karıştırılmıştır. Numune tüpleri bir su banyosunda  $30 \pm 3$  °C'ye ayarlanarak  $60 \pm 5$  dakika inkübe edilmiştir. Karıştırma ubuğu kullanılarak örnekler su banyosundan çıkarılmadan her 5 ila 10 dakikada bir karıştırılmıştır. 60 dakikalık hidrolizi tamamlanarak; örnek tüpleri su haznesinden çıkarılmıştır.  $84 \pm 0,04$  mL deiyonize su eklenerek asidik seviyesi %4 konsantrasyona gelecek şekilde seyreltilmiştir. %4 zeltiden 86,73 ml alınarak tüplere konulmuş ve bu tüpler 121 °C'de bir saat süreliğine bir otoklava yerleştirilmiş, her zeltiden yaklaşık 20 mL alınarak 50 mL'lik bir erlenmeyere aktarılmıştır. Her bir örneğin pH'sı 5-6 olacak şekilde kalsiyum karbonat kullanılarak nötralize edilmiştir.

Hidrolize edilen kabuk atıklarından elde edilen hidrolizat, LC20-A Prominence HPLC system (Shimadzu, Kyoto, Japan) HPLC shodex sugar sp0810 column koşulları: enjeksiyon hacmi; konsantrasyon ve dedektör limitlerine bağlı olarak 10–50 µl, mobil faz; HPLC dereceli su, 0,2 µm filtre edilmiş ve gazı alınmış, akış hızı; 0,6 ml/dakika, Kolon sıcaklığı; 80–85 °C, detektör sıcaklığı; sütun sıcaklığına mümkün olan en yakın sıcaklık, dedektör; kırılma indeksi, çalışma süresi; 35 dakika olarak ayarlanmıştır (Sluiter vd., 2008). Çalışmada kullanılan şeker standartları olarak; Glukoz, Galaktoz, Mannoz, Arabinoz, Ksiloz, Sellobioz Sigma Alderich ® firmasından temin edilmiştir.

#### **4.11. Ekstrakte Edilmiş Kabuk rneklerinden Biyoetanol Eldesi**

Selülozik etanol üretimi için öncelikle örnekler hidroliz edilmiş, sonra fermantasyona uğratılmış ve elde edilen biyoetanol damıtılmıştır. Damıtılan örneklerdeki etanol verimi titrasyon yöntemi ile tespit edilmiştir.

#### 4.11.1. Örneklerinin Hidrolize Edilmesi

Bu çalışmada kullanılan kabuk örneklerine Gebrehiwot vd. (2018) tarafından yapılan çalışmadaki koşullar uygulanmıştır. Buna göre; her deney için parçacık büyüklüğü 1-3 mm olan 50 g kabuk örneği kullanılmıştır. Hidroliz işlemi için % 5 asit konsantrasyonuna sahip 100 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 110 ° C sıcaklıkta, 120 dk boyunca uygulanmıştır.

#### 4.11.2. Hidrolizatlarının Fermantasyonu

Karışımın pH'ı, fermentasyon için uygun olan 5 ila 6 arasında olacak şekilde ayarlandıktan sonra 250 ml karışım, bir erlene alınmıştır. Anaerobik bir ortam hazırlamak için 1 N kireç çözeltisi hazırlanmış ve tuzaklara koyulmuştur. 20 ml ılık suya ve yaklaşık 0,5 g maya *Saccharomyces cerevisiae* eklenmiş ve ardından mayayı etkinleştirmek için yaklaşık 5 dakika çalkalanmıştır. 250 ml'lik numune karışımına ilave edilmiştir ve daha sonra sıkıca kapatılmıştır. Bütün karışım dört gün süresince 32 °C'de sıcaklıkta mayalanmaya bırakılmıştır (Fotoğraf 4.12), (Adeeyo vd., 2015).



Fotoğraf 4.12. Fermantasyon işlemi

### **4.11.3. Elde edilen alkolün damıtılması**

Dört gün sonra, 32 °C 'de numune karışımları etanol üretimi sonrasında süzölmüştür, sonra elde edilen etanolün saflaştırması için distilasyon uygulanmıştır. Bu çalışmada, 85 °C sıcaklıkta ve 150 dakikalık bir sürede döner buharlaştırıcı ile ayırma işlemi yapılmıştır (Gebrehiwot vd., 2018).

### **4.11.4. Etanol Veriminin Belirlenmesi**

Etanol verimi aşağıdaki işlem basamakları takip edilerek belirlenmiştir;

10 mL asit dikromat çözeltisi hazırlanmış ve 250 mL'lik bir erlene aktarılmış ve ağzı kapatılmıştır. Seyreltilmiş numuneden 3 tekrar olacak şekilde 1 mL'lik örnekler 5ml lik bir behere aktarılmıştır. Numunedikromat çözeltisinin üzerine bir kauçuk tutucu yardımı ile asılmıştır. Örnekler gece boyunca oda sıcaklığında 25–30 °C 'de saklanmış ve süre sonunda numune dikkatlice alınmış, şişenin dışın damıtılmış suyla durulanmış ve içindeki çözeltiye yaklaşık 100 mL damıtılmış su ve 1 mL potasyum iyodür çözeltisi ilave ederek karıştırılmıştır. 10 mL asit dikromat çözeltisi eklenmiş, 100 mL destile su ve 1 ml potasyum iyodür çözeltisini ilave edilmiştir. 3 adet boş titrasyon örneği hazırlanmıştır. Bir burete sodyum tiyosülfat çözeltisi doldurularak her bir örnek sodyum tiyosülfat ile titre edilmiş. Kahverengi iyot rengi sarıya döndüğünde, 1 ml nişasta çözeltisi eklenip ve mavi renk kaybolana kadar titrasyona devam edilmiştir. Elde edilen alkol miktarının hesabı titrasyonda kullanılan sodyum tiyosülfatın miktarına oranlanarak hesaplanmıştır (URL-12, 2019)

## **4.12. Lignin Özellikleri**

### **4.12.1. Kabuk Ligninlerinin Kül İçeriği Tayini**

Ak kavak, karkas göknarı, sarıçam, saplı meşe ve doğu kayını numunelerin kül içeriği, 525° C'de yakıldıktan sonra gravimetrik olarak belirlenmiştir (TAPPI metodu T 211 om-93, 1999). Yaklaşık 0,5 g tam kuru numune tartılmış ve 4 saat 525±25°C 'de bir fırına yerleştirilmiştir. Sıcaklık yavaş yavaş 250 °C'ye yükseltilmiştir, böylece numune alevlenmeden karbonize edilmiştir. Isıtma işleminin sonunda, numuneler bir

desikatöre yerleştirilmiş ve tartılmadan önce oda sıcaklığına soğutulmuştur. Numuneler analitik bir terazide en yakın 0.1 mg hassasiyetle tartılmıştır. Kül içeriği,  $Miktar (\%) = (A / B) \times 100$  olarak belirlenmiştir; A, kül kütlesi (g) ve B, test numunesinin kütlesi (kurutulmuş) (g) şeklinde hesaplanmıştır.

#### **4.12.2. Kabuk Ligninlerinin Fonksiyonel Grup Analizi**

Ak kavak, kafkas göknarı, sarıçam, saplı meşe ve doğu kayını kabukları numunelerinden 0,35 g ekstrakte edilmiş, lignin sülfürik asit (%72, 3 ml) ilave edilmiş ve karışım, 1 saat boyunca 30 ° C'de bir su banyosuna yerleştirilmiştir, daha sonra numune, %3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonuna seyreltilmiştir ve 120 °C'de 1 saat süreyle hidrolize edilmiştir. Numune bir pota içinden vakumla süzölmüş ve kaynar saf suyla yıkanmıştır. Lignin, 105 °C'de kurutulduktan sonra katı tortunun kütlesi olarak belirlenmiştir. Kabuktan elde edilen lignin örneklerinin FTIR analizleri Bruker marka Infrared Spektrometre cihazı ile Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

#### **4.12.3. Kabuk Ligninlerinin Termogravimetrik Analizi (TGA)**

Elde edilen lignin örneklerinin TGA analizleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Analizde Hitachi marka STA7300 model cihazda örnekler 0-600 °C arasındaki sıcaklıktaki termal davranışları TS ISO EN 11358-1 standartlarına göre belirlenmiştir.

#### **4.12.4. Kabuk Ligninlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)**

Elde edilen lignin örneklerinin DSC analizleri Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma Merkezinde gerçekleştirilmiştir. Analizde Hitachi marka DSC 7020 cihazda termal davranışları ISO EN 11357-2 standardına göre incelenmiştir.

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 5.1. Kabuk Numunelerinin Kimyasal Bileşimi

Kabuk; gelişimi, anatomisi ve kimyasal yapısıyla diğer tüm bitki kısımlarından farklıdır. Diğer bitki kısımlarında düşük konsantrasyonlarda bulunan kimyasal bileşikler bazı durumlarda ağaç kabuğunda yüksek miktarlarda bulunabilirler (Young, 1971). Bazı kabuklar aynı zamanda değişik maddeler içerir (Romero, 2012). Kabuk içinde yer alan çeşitli kimyasal bileşenlerin ve çeşitli yabancı maddelerin miktarları örneklenen ağacın yaşına, büyüme bölgesine ve incelenen kabuğun oranına bağlı olarak tek bir türde bile değişiklikler gösterebilir (Langenheim, 2003). Bu çalışmada, beş farklı ağaç kabuğunun kimyasal bileşimleri incelenmiş, ana hücre çeperi bileşenlerinin (holoselüloz, alfa selüloz ve lignin) miktarı tespit edilmiş, soğuk su, sıcak su ve %1 NaOH ve metanol-su çözünürlükleri incelenmiştir. Ayrıca, kül miktarları da araştırılmıştır. Bu çalışmada elde edilen kabuk örnekleri için kimyasal bileşimin sonuçları Tablo 5.1'de verilmiştir. Tabloya göre en yüksek metanol-su ekstraktifi %19,4 ile kavak kabuğunda bulunurken en düşük ekstraktif madde içeriğine ise %15,50 ile kayın kabuklarının sahip olduğu görülmektedir. Kül içeriği %2,4 ile sarıçam kabuğunda çıkarken en düşük değer %1,60 ile kavak kabuğu için bulunmuştur. Kimyasal bileşenler açısından bakıldığında holoselüloz, lignin ve alfa selüloz içerikleri en yüksek sırasıyla kavak, meşe ve gene kavak kabuğunda %54,93; %32,6 ve %35,5 olarak bulunmuştur. Çözünürlük değerleri incelendiğinde ise sarıçam kabuklarının %1'lik NaOH içerisinde %38,26 ile en yüksek, Meşe kabuklarının sıcak suda %25,5 ile ve kavak kabuklarının da soğuk suda %16,9 ile en yüksek çözünürlük değeri verdiği görülmektedir.

Kabuk örneklerinin heksan çözücüsü ile ekstraksiyonunda tespit edilen en yüksek çözünürlük değeri %14,25 ile meşe kabuğundan, en düşük çözünürlük değeri ise %4,83 ile göknar kabuğundan elde edilmiştir. Diğer kabuk örneklerinin heksan çözünürlükleri sırasıyla kayın kabuğunda %11,4; kavak kabuğunda %7,46 ve sarıçam kabuğunda %7,06 olarak tespit edilmiştir. Roze vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada adi kızılâğaç kabuğunun heksan çözünürlüğünü %2,5 olarak belirtilmiştir.

Farklı bir çalışmada Avrupa kızılğacının kabuğunun heksan çözünürlüğü miktarı %4,5 olarak bulunmuştur (Bikovens vd., 2014).

Huang ve Yan (2014) yaptıkları çalışmada beş farklı ağaç kabuğu türünün bileşen karakterizasyonunu çalışmışlardır. Çalışmada sonuçlarında kantorta çamı, titrek kavak, balsam göknarının heksan çözümlüklerini sırasıyla %15,0; %8,6 ve %8,9 olarak tespit etmişlerdir. Ayrıca huş ve şeker akçağacının kabuğunun heksan çözünürlüğünün %2'nin altında olduğunu vurgulamışlardır. Çalışmada elde ettiğimiz heksan çözümlükleri genel olarak literatürle uyumlu olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 5.1. Kabuk örneklerinin kimyasal bileşimleri (%)

Türler	Çözünürlükler								
	Holoselüloz	Alfa selüloz	Lignin	Kül	Metanol	Hekzan	Sıcak su	Soğuk su	%1 NaOH
Sarıçam	49,60	32,58	27,28	2,40	18,33	7,06	18,72	14,87	38,26
Saplı meşe	45,91	20,79	32,67	1,73	18,75	14,25	25,52	12,11	34,45
Kafkas göknarı	52,00	25,80	24,72	2,2	19,10	4,83	17,93	16,77	27,43
Doğu kayını	50,07	32,30	24,63	1,95	15,50	11,14	18,65	17,28	37,35
Ak kavak	54,93	35,58	28,17	1,60	19,43	7,46	22,81	16,92	34,82

Çam kabuklarının metanol-su ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktif miktarı toplam kuru hammaddeye oranla %18,3 dir. Literatürle karşılaştırıldığında Räsänen ve Athanassiadis ( 2013) tarafından bildirilen %25,2'den az, Nunes vd. (1996), Miranda vd. (2012), çalışmalarında belirttiği sırasıyla %20,7 ve %18,8 değerlerine yakın oranda bulunmuştur. Çam kabuğu ekstratlarının diğer iğne yapraklı odun türleri ile karşılaştırıldığında Nunes vd. (1999) 'nin fıstıkçamı üzerine yapmış olduğu çalışmasındaki %19,1 değerine ve Vázquez vd. (1987a) sahil çamı üzerine yapmış olduğu çalışmasındaki %18 değerine yakın olduğu görülmüştür. Harju vd. (2002); Werkelin vd. (2005); Saarela vd. ( 2005); Miranda vd. (2012) çalışmalarında sarıçam kabuğundaki kül oranının %1-4 arasında olduğunu bildirmişlerdir. Ayrıca Dibdiakova vd. (2015), çalışmalarında sarıçam kabuğundaki kül içeriğini %1,78 olarak bildirmişlerdir. Normark vd. (2014) ise sarıçam kabuğundaki ortalama kül içeriğini %2 olarak bildirmişlerdir.



Bu çalışmada sarıçam için elde edilen holoselüloz içerikleri değeri % 49,6 bulunmuş olup bu değer, Nunes vd. (1996); Valentin vd. (2010); Miranda vd. (2012); Răisănen ve Athanassiadis, (2013)'ın çalışmalarında buldukları sırasıyla belirtilen %41,7; %40,1; %37,6 ve %33,3 değerlerinden yüksek çıkmıştır. Ayrıca çam için elde edilen bulgular Fradinho vd. (2002); Odabaş ve Gumuskaya (2006); Moncada vd. (2016)'nın sırasıyla *Pinus sylvestris*, *Pinus pinaster* ve *Pinus patul* kabukları ile yapmış oldukları çalışmalarında belirttikleri %48,4; %43,70; %50 değerlerine yakın çıkmıştır.

Aynı şekilde Turgut ve Burak (2011), kızılçam kabuğundaki holoselüloz içeriğininin % 74,5 oranla daha yüksek olduğunu bildirmişlerdir. Dönmez vd., (2013) ise yaptıkları çalışmada holoselülozün sarıçam kabuğunun iç kısmında %30,3 - % 47,6; dış kısmında ise %25,4 - %41,3 arasında olduğunu bildirmişlerdir.

Bu çalışmada sarıçam kabuğunda lignin içeriği %27,2 olarak bulunmuştur (Tablo 5.1). Bu değer Weissmann (1983)'in yapmış olduğu çalışmada bulduğu %23,9 değerinden yüksek; Odabaş ve Gumuskaya (2006); Valentin vd. (2010); Miranda vd. (2012)'nin çalışmalarında sarıçam kabuğunda bildirdiği sırasıyla %49,2; %44,9; %33,7 değerlerinden az olup, Normark vd. (2011)'in belirttiği Meksika ağlayan çamı kabuğundaki %28,1 değerine çok yakın çıkmıştır. Moncada vd. (2016)'de Meksika ağlayan çamındaki lignin değerinin %25 olduğunu belirtmiştir.

Tablo 5.1 'de görüldüğü gibi %1 NaOH çözünürlüğü %38,2 ile Weissmann (1983)'in çalışmasındaki %39,1 değerine yakın çıkmıştır. Kofujita vd. (1999), Japon kızılçamı kabuğu üzerine yapmış olduğu çalışmasındaki %1 NaOH çözünürlüğü %49,7 değerinden az çıkmıştır. Ayrıca Odabaş ve Gumuskaya (2006); Miranda vd. (2012); Özgenç vd. (2016)'nin sarıçam kabuğu üzerine yapmış oldukları %1 NaOH çözünürlük değerlerinden sırasıyla %45,2 ; %50,4; %43,5 değerlerinden daha az bulunmuştur.

Çalışmanın bulgularına göre sıcak su çözünürlüğü %18 olarak bulunmuş ve bu değer, Weissmann (1983); Odabaş ve Gumuskaya (2006)'nın sarıçam üzerine yapmış oldukları çalışmada sırasıyla %4,8 ve %10,8 olarak bildirilmiştir. Ayrıca Durmaz vd.

(2016) 'nin kızılçam ve sahil çamında yapmış oldukları çalışmada bu değer sırasıyla %23,4 ve % 13,5 olarak bulunmuştur.

Tablo 5.1 'de soğuk suda çözünürlük değeri %14,8 ;  $\alpha$  selüloz içeriği %32,5 olarak bildirilmiştir. Durmaz vd. (2016), kızılçam ve sahilçamı üzerine yapmış olduğu çalışmasında soğuk suda çözünürlük değerini sırasıyla %18,5; 23,4 ve  $\alpha$  selüloz içeriğini %15,1 ve %23,5 olarak bildirmiştir.

Miranda vd. (2017), kabukların kimyasal içeriği karşılaştırılırken dikkat edilmesi gerektiğini belirtmiştir. Genel olarak, çam kabuklarının kimyasal bileşimi ile ilgili nispeten az sayıda çalışma vardır ve bunlar genellikle kabukların yapısal ve kimyasal karmaşıklığı verilen spesifik sonuçları etkileyebilecek analitik yöntemler ve numune hazırlama prosedürleri bakımından farklıdır.

Dietriches vd. (1978), çalışmasında saplı meşe kabuk holoselüloz içeriğini %35 ila 40,1 ve lignin içeriğini %19,5 ila 32,7 ekstraktif içeriğini ise %8,2 ila 22,1 arasında olduğunu oysa Jensen vd. (1955) ve Labosky (1979) yapmış oldukları çalışmalarında holoselüloz miktarının %35 ile %45 arasında değiştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca Harun ve Labosky (1983), holoselüloz içeriğini %43,6 lignin içeriğini ise %38,1 olarak belirtmiştir. Ek olarak, Usia ve Kara (1997) kızıl meşe kabuğunun lignin içeriğinin %33,1 olduğunu belirtirken, Eyüboğlu (2010) başka bir *Quercus* türünün *Q.petraea* kabuğunun lignin içeriği %33; holoselüloz %73,2; soğuk suda çözünürlüğü %8,6; sıcak suda çözünürlüğü %11,6 ve %1 NaOH çözünürlüğü %35,5 olduğunu belirtmiştir, Ayrıca *Quercus hartwisiana*'nın lignin içeriğinin %18,3, holoselüloz içeriğinin %75,5; soğuk suda çözünürlüğün %11,99; sıcak suda çözünürlüğün %15,0 ve %1 NaOH çözünürlüğün %39,9; *Q.pontica*'nın ise lignin içeriğinin %32,5; holoselüloz içeriğinin %70,2; soğuk suda çözünürlüğün 16,9; sıcak suda çözünürlüğün %23,8 ve %1 NaOH çözünürlüğün %41,8 olduğunu bildirmiştir.

Diğer taraftan Fengel vd. (2013), endemik meşe kabuğu üzerine yapmış oldukları çalışmada lignin içeriğini %30,8; holoselüloz içeriğini %50,5 ve %1 NaOH çözünürlüğünü %37,4 olarak bildirmişlerdir. Dedrie vd. (2015) saplımeşe holoselüloz içeriğinin %34 lignin içeriğinin %38 kül içeriğinin % 2 ve ekstratların % 16

olduğundan bahsetmiştir. Ayrıca, Gönültaş ve Uçar (2017), meşe kabuğundaki holoselüloz içeriğinin %44,7; lignin içeriğinin %18,4 ;  $\alpha$  selüloz içeriğinin %41,5; %1 NaOH çözünürlüğünün 47,6; sıcak suda çözünürlüğün %18,3 ve kül içeriğinin % 10,0 olduğunu bildirmiştir. Bunlara ek olarak, Ferreira vd. (2018) meşe türlerindeki lignin içeriğinin *Quercus robur* için %25–35, *Quercus petraea* için % 7–30, *Quercus alba* için %14–26, *Quercus stellata* ve *Quercus vulcanica* için %25 olduğunu ifade etmiştir. Bu çalışmada bulunan değerin önceki çalışmalarda bulunan diğer meşe türlerindeki değerlerle eşleştiğini, aradaki farklılıkların çevresel şartlardan kaynaklanabileceği bildirilmiştir.

Gökmar (*Abies nordmanniana*) kabuğu örneklerinin kimyasal bileşimleri Tablo 5.1 'de verilmiştir. Ekstraktifler %19,1; holoselüloz %52; kül %2,2; lignin %27,7;  $\alpha$  selüloz %28,8; %1 NaOH çözünürlüğü %27,4; sıcak suda çözünürlük %17,9; soğuk suda çözünürlük %16,7 olarak bulunmuştur.

Hafizoğlu ve Holmbom (1995), *Abies nordmanniana* kabuğu %1 NaOH çözünürlüğünün %20,7 ila %23,8 olduğunu, öte yandan Hafizoğlu ve Usta (2005) kül içeriğinin %2,6 olduğunu belirtmiştir. Odabaş ve Güleç (2014), *Abies nordmanniana* 'nın kimyasal bileşiminde holoselüloze içeriğinin %62,7 ;  $\alpha$  selüloz içeriğinin %34,7; ligninin içeriğinin %29,4; kül içeriğinin %1,8 ve %1 NaOH, soğuk su, sıcak suda çözünürlüğünün sırasıyla %33,5; %10,6 ve %10,3 olduğunu belirtmiştir. Ayrıca, türler arasındaki kimyasal farklılıklara ek olarak Miranda vd. (2012), farklı ekstraksiyon teknikleri gibi analiz için kullanılan yöntemlerin de elde edilecek içeriklerin miktarlarında farklılıklar gösterebileceğini bildirmiştir.

Durmaz vd. (2016), *Abies nordmanniana* kabuğundaki holoselüloz, alfa selüloz ve lignin içeriğinin sırasıyla % 44,6 ; %32,8 ; %34,54 olduğunu ve %1 NaOH, soğuk su ve sıcak su çözünürlüğü ile kül varlığının sırasıyla %25; %11,0 ; %14,4 ve %3,6 olduğunu bildirmiştir. Ayrıca Ögençe vd. (2017), holoselüloz, lignin ve % 1 NaOH çözünürlüğünü, ekstraktifler sırasıyla %50,1; %28,0; % 25,5 ve %17 olarak belirtmiştir.

Kayın kabuğunun kimyasal bileşimi (*Fagus orientalis*) Tablo 5.1 'de görülmektedir. Buna göre kabukta ekstraktifler %15,50; holoselüloz %50,5; kül %1,9; lignin %24,6;  $\alpha$ -selüloz %23,3 ve %1 NaOH çözünürlüğü %37,3; sıcak suda çözünürlüğü %18,6; soğuk suda çözünürlüğü %17,2 oranına sahiptir. Kayın kabuklarının kimyasal analizi sonucunda lignin %37; holoselüloz %36,4; kül %8; ekstrakt maddesi %18,3 bulunmuştur (Survey, 1979). Buna ek olarak Odabaş ve Gumuskaya, (2006) *Fagus sylvestris*'in kabuğunun kimyasal bileşimini %61,5  $\alpha$  selüloz, %24,7 holoselüloz, %17,8 lignin, %4 külün oluşturduğunu ve %14,4 sıcak su çözünürlüğü, %1 NaOH çözünürlüğünün %26 olduğunu bildirmiştir. Avrupa kayını kuru kabuk ağırlığı %40,4 lignin içermektedir Oppermann vd. (2015). *Fagus orientalis*'in kimyasal bileşimi holoselüloz %63,5; lignin %32,8; %1 NaOH çözünürlüğü %26,9 bulunmuştur. Elde edilen sonuçların literatürdeki diğer araştırmacılar tarafından bildirilen sonuçlarla uyumlu olduğu değerlendirilmiştir (Özgenç vd., 2017).

Kavak kabuğunun (*Populus alba*) kimyasal bileşimi Tablo 4.1 'de görülmektedir. Kabukta ekstratifler %19,4 holoselüloz; %54,9 kül; %1,60, lignin %28,1;  $\alpha$  selüloz %35,58 ve %1 NaOH çözünürlüğü %34,82; sıcak su çözünürlüğü %22,81; soğuk su çözünürlüğü %16,9 olarak bulunmuştur. Blankenhorn vd. (2007), yapmış oldukları çalışmada hibrid kavak kabuğunun kimyasal bileşiminde lignin %20,6; holoselüloz %44,9;  $\alpha$ -selüloz %39,2 ve ekstratlar %35,1 olduğunu belirtmiştir. Bununla birlikte Yamel vd. (2010), *Populus tremuloides* kabuğunda %66,2 holoselüloz, %27 lignin ve %23 ekstrat bulunduğunu belirtirken Safdari vd. (2011), kavak kabuğu bileşenlerinde %33 lignin, %12,2 kül, olduğunu; sıcak su çözünürlüğünün %23,5; soğuk su çözünürlüğünün %14,5 olduğunu belirtmiştir. Dahası Akgül vd., (2013), Kanada kavağının iç ve dış kabuğunun kimyasal bileşiminde sırasıyla holoselüloz içeriğinin (%56,6 - 61,3 ),  $\alpha$ - selüloz içeriğinin (%31,3 - 50,3), lignin içeriğinin (%36,0 4 - 27,1 ) , kül içeriğinin (%5,8 - 6,6 ) , sıcak su çözünürlüğünün (%2,14-11,8), soğuk su çözünürlüğünün (%12,8 -13,7 ), %1 NaOH çözünürlüğünün (%46,68-31,98) olduğunu bildirmiştir. Yapılan bu önceki çalışmalar bulgularımızdan çok farklı sonuçlar göstermemektedir.

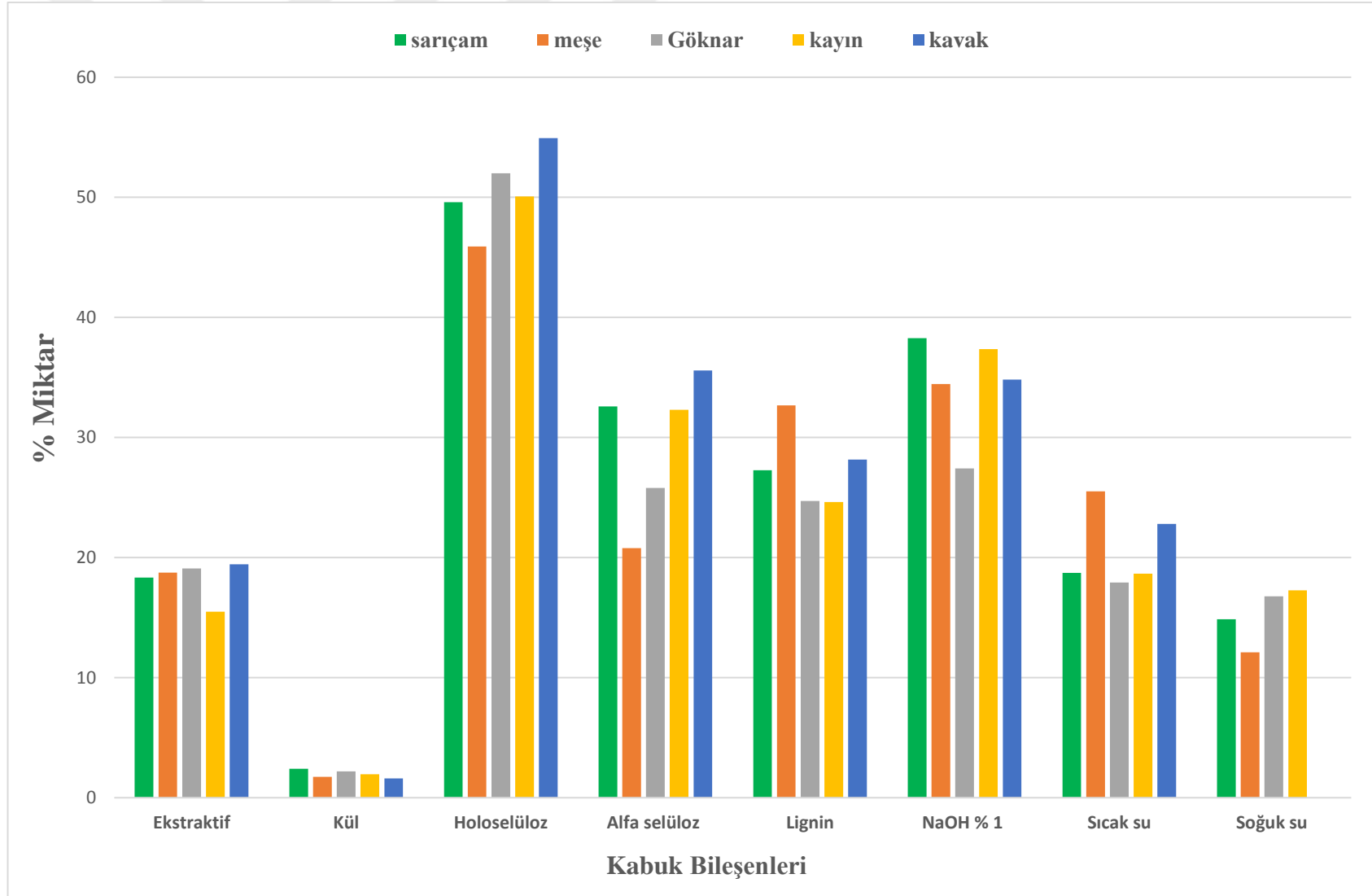
Yüksek kimyasal bileşen çeşitliliğine sahip ağaç kabuklarının karakterizasyonu oldukça önemlidir. Bu çalışmada, beş farklı kabuğun temel bileşenleri ve farklı

çözücüler içindeki çözünürlükleri incelenmiştir. Şekil 5.1 'e göre, elde edilen sonuçlar, incelenen kabuk türleri arasında ekstraktif madde miktarlarında farklılıklar bulunduğunu, metanol ve su ekstraktif madde miktarlarınınını %15,5 ila 19,5 arasında değiştiğini, kavak kabuğunun ekstraktif maddece en zengin olduğu (%19,4) gösterirken, kayında kabuğunun en az %15,5 ekstratif madde içerdiğini ortaya koymuştur. Üstelik incelenen tüm kabuk örneklerinde holoselüloz miktarı en yüksek kavak %54,9 ve göknar %50,7 kabuğunda ölçülmüş, ölçülen beş örnekten en düşük değer ler ise %45,9 ile meşe kabuğunda görülmüştür. Kabuğun temel bileşenlerinden biri olan ligninin maksimum miktarı %32,6 ile meşe ağacı kabuğu içinde ve en düşük lignin içeriği %24,6 ile kayın ağacı kabuğunda bulunmuştur. Aynı şekilde kül değeri çam kabuğu için %2,40, kavak kabuğu için %1,60; alfa selüloz içeriği meşe kabuğunda %20,7, kavak kabuğunda ise %35,5 ölçülmüştür. Ayrıca göknar kabuğunun %1 NaOH çözünürlüğü %27,4; çam kabuğunun çözünürlüğü %38,2; sıcak su çözünürlüğü %25,5 ile en yüksek meşe kabuğunda %17,9 ile en düşük göknar kabuğunda gözlenmiştir. Kayın kabuğu soğuk suda %17,2 oranla en fazla çözünen kabuk olmuştur.

Fengel vd. (2013) göre, kabuk yenilenebilir bir kimyasal bileşik kaynağıdır. Özellikle aromatik bileşikler içeren çok miktarda ekstraktif ve lignin içermektedir.

Kabuktaki ekstraktların oranı türler arasında ve ağacın yaşına göre değişir ve ayrıca bir ağacın yüksekliğine ve konumuna da bağlıdır (Pásztor vd., 2016).

Özgenç vd. (2017), ağaç kabuğu ana hücre duvarı bileşenlerinin içeriğinin farklı olmasında türlerin yanı sıra yetiştirme koşulları, bölge ve yaşın etki ettiğinden bahsetmektedir. Bununla birlikte, hücre duvarı bileşenlerinin oranlarındaki farklılıklar dikkate değer görülmüştür.


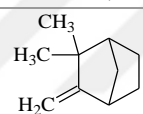
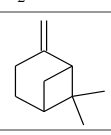
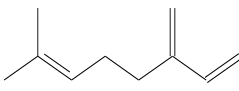
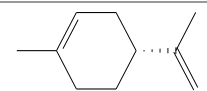
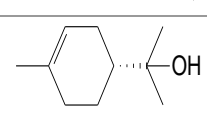
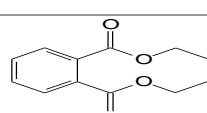
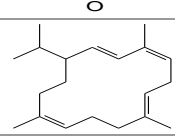
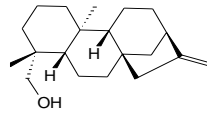


Grafik 5.1. Tüm kabuk örneklerinin kimyasal bileşimi

## 5.2. Uçucu Organik Bileşiklerin Analizi

Çam, meşe, göknar, kayın ve kavak türleri kabuklarının uçucu organik bileşen analizi hekzan çözücüsü ile ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktların Kastamonu Üniversitesi Merkezi Araştırma ve Uygulama Laboratuvarında bulunan GC-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Sarıçam kabuğunun hekzan ekstraktların GC-MC analizi sonucunda içerisinde tespit edilen uçucu organik bileşenlerin (VOC), tutunma süreleri (Ts), moleküler formülleri, molekül ağırlıkları ve yüzdece konsantrasyonları EK1 'de % 2'den büyük bileşen oranları Tablo 5.2 'de gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Sarıçam (*Pinus sylvestris*) kabuklarının hekzan ekstraktlarının ana bileşenleri ( $\geq\% 2$ )

No	Bileşen	Bileşen yapısı	Ts (min)	Mol. kütlesi	Mol. Formülü	%
1	$\alpha$ -Pinen		9,133	136,234	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>41,43</b>
2	Kamfen		9,682	136,234	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>2,04</b>
3	$\beta$ -pinen		10,783	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>6,88</b>
4	Mirsen		11,468	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>3,20</b>
5	D-Limonen		12,899	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>4,51</b>
6	Alfa-terpineol		19,300	154,25	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	<b>4,83</b>
7	Dietil fitalat		32,919	222,24	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	<b>6,56</b>
8	Sembren		48,008	272,47	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub>	<b>6,26</b>
9	Kaur-16-en-19-ol		49,970	288,475	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O	<b>3,18</b>

Tablo 5.2 'de Sarıçam kabuğunda bulunan ekstraktiflerinin uçucu ana bileşenleri gösterilmiştir. Bu bileşikler sırası ile  $\alpha$ -pinen (%41,43 ),  $\beta$ -pinen (%6,88), dietil fitalat (%6,56 ), Terpeneol (%4,83 ), D-Limonene (%4,51 ), Mirsen (%3,20), ve Kaur-16-en-19-ol (%3,18), Kamfen (%2,04) şeklinde belirlenmiştir.


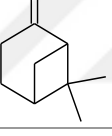
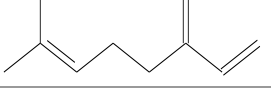
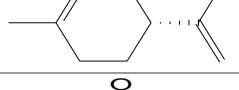
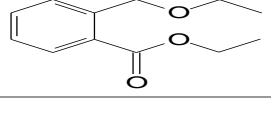
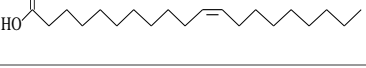
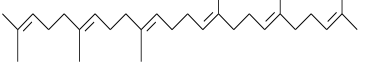
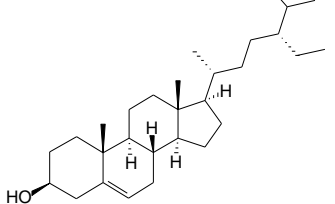
Heksan ekstraktlarının kimyasal bileşimleri GC-MS ile analiz edilerek uçucu bileşenleri önemli miktarda tanımlanmıştır. Çam kabuğu heksan ekstraktı sekonder metabolitleri  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, limonen, alfa-terpeneol, kamfen, mirsen bakımından zengin çıkmıştır. Bu sonuçlar Strömvall vd. (1993)'nin çalışmasındaki sarıçam için bahsettiği ana bileşenler bisiklik monoterenler  $\alpha$ -pinen ve 3-karen ağırlıklı  $\alpha$ -tüjene -  $\alpha$  -pinen - kamfen -  $\beta$  -pinen - mirsen - a - phellandrene -  $\alpha$  - terpinen,  $\beta$  - phellandren - limonen - terpinolen - p-siyemen - karen'dir. (Sjödın vd., 1996),  $\alpha$  pinen, kampen,  $\beta$ -pinen, sabinen, limonen ve 3-karen dal flueminde ve çam kabuğunda bulunduğunu belirtmiştir. Ayrıca (Judzentiene ve Kupcinskiene, 2008), *Pinus sylvestris*'in monoteren hidrokarbonlar ( $\alpha$ -pinen ve  $\Delta$  3-caren) yönünden oldukça zengin olduğunu bildirmiştir. Benzer şekilde Szmigielski vd. (2012) tanımlanan bileşenlerden terpenleri ( $\alpha$ -pinen,  $\Delta$ 3-karen ve para-siyenen) ve oksijenli terpenleri ( $\alpha$ -terpeneol ve verbenon) içerdiğini bildirmiştir. (Özgenç vd., 2017) *Pinus sylvestris* ağaç kabuğunun p-simen (%11,4 ), o-simen (%10,3 ),  $\alpha$ -terpeneol (%7,9), alloaromadendron (%7,8), bornil asetat (% 6,5),  $\beta$ -bisabolen (%5), limonen (%4,9),  $\alpha$ -muurolene (%4,8) ve timol methyl eter (%4,1 ) ile birlikte yüksek miktarda mono ve seskiterpen hidrokarbonlara (%26,6 ve % 19,3), sahip olduğunu, bunların terpen hidrokarbon içeriğinde en bol ve dominant bileşikler olduğunu bildirmiştir.

$\alpha$ -Pinen, en baskın monoteren olarak bulunmuştur ve bu sonuç, Yang vd. (2016) 'nın  $\alpha$ -Pinen'in çam esansiyel yağlarının ana monotereni olduğunu bildirdiği çalışmasıyla uyum göstermektedir. Gıda lezzetlendirici bir madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır ve ABD FDA (FDA, 2015) tarafından GRAS (Genel Olarak Güvenli Tanınır) tarafından bir gıda katkı maddesi olarak onaylanmıştır. Ek olarak, bir dizi çalışma ile anti-mikrobiyaller de dahil olmak üzere biyolojik özellikleri tanımlanmıştır (Gomes vd., 2005).



Saplı meşe kabuğunun (*Quercus robur*) hekzan ekstraktların GC-MC analizi sonucunda içerisinde tespit edilen uçucu organik bileşenlerin (VOC), tutunma süreleri (Ts), moleküler formülleri, molekül ağırlıkları ve yüzde konsantrasyonları EK2'de %2 'den büyük bileşen oranları Tablo 5.3'de gösterilmiştir. Sonuçlara göre, uçucu bileşiklerin saplı meşe (*Quercus robur*) kabuğundaki içerikleri  $\alpha$ -Pinen %12,9,  $\beta$ -pinen %12,53, mirsen % 4,44, D-limonen %7,21, Dietil fitalat % 16,7, cis-11-eikosenoik asit % 2,55, skualen % 4,16, Stigmast-%5,42 olarak bulunmuştur. Meşe kabuklularının hekzan ekstraktı, değerli bir hidrokarbon karışımıdır.

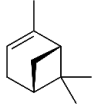

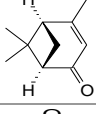
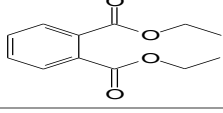
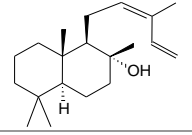
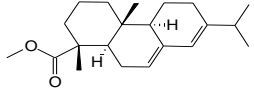
Tablo 5.3. Saplı Meşe *Quercus robur* Kabuklarında Oluşan Heksan Ekstratlarının Ana Bileşenleri ( $\geq\% 2$ )

No	Bileşen	Bileşen yapısı	Ts (min)	Mol. kütlesi	Mol. Formülü	%
1	$\alpha$ -Pinen		9,131	136,234	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>12,99</b>
2	$\beta$ -pinen		10,781	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>12,53</b>
3	Mirsen		11,466	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>4,44</b>
4	D-Limonen		12,895	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>7,21</b>
5	dietil fitalat		32,922	222,24	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	<b>16,71</b>
6	cis-11-Ekosenoik asit		56,263	310,51	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	<b>2,55</b>
7	Skualen		66,339	410,73	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	<b>4,16</b>
8	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)-		67,099	414,718	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	<b>5,42</b>



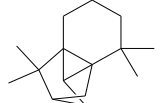
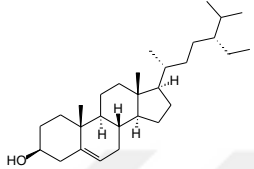
Vrkočová vd. (2000), *Quercus robur* kabuklarının, aldehitlerin (E)-2-heksenal ve heksenal, n-Alkanlar ve alifatik alkoller,  $\alpha$ -Pinen, Limonen, Mirsen tarafından oluşturulduğunu belirtmiştir. *Quercus leucotrichophora* ile ilgili yapılan başka bir çalışmada ana bileşenlerin; 1,8-sineol (%40,3 ),  $\gamma$ -terpinen (%16,3 ),  $\beta$ -pinen (%11), p-simen (%6,22),  $\alpha$ -pinen (%5,33), 4-terpineol (%3,70), aromadendron (%1,76), p-menth-1-en-8-ol (% 1,60), ve  $\beta$ -eudesmol (% 1,05) olduğunu belirtmiştir (Sati vd. 2012). *Quercus pontica* ağaç kabuğunda tanımlanmış ana bileşikler aromadendron (%81,5), viridifloren (%8,2) ve allo-aromadendron (%4,6) olarak belirlenmiştir (Özgenç vd., 2017).

Göknar (*A. nordmanniana*) ağaç kabuğunun GC-MS analizi sonuçları EK 3 'de ve başlıca uçucu bileşiklerinin Tablo 5.4 'de verilmiştir. Sonuçlara göre göknar kabuğunun başlıca bileşenleri;  $\alpha$ -Pinen (%36,2 ), abienol (%3,04), skualen (%2,14), stigmast-5 (%5,12), fitalat (% 9,34), verbenon (%4) ve sikloisolongifolen (%3,79) olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 5.4. *Kafkas göknarı (Abies nordmanniana) kabuklarının heksan ekstratlarının ana bileşenleri ( $\geq$ % 2)*

No	Bileşen	Bileşen yapısı	Ts (min)	Mol. kütle	Mol. Formülü	%
1	$\alpha$ -Pinen		9,132	136,234	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>36,27</b>
2	$\beta$ -pinen		10,785	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>2,01</b>
3	Verbenon		19,943	150,21	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O	<b>4,01</b>
4	Dietil fitalat		32,920	222,24	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	<b>9,34</b>
5	(12Z)-Abienol		49,199	290,491	C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O	<b>3,04</b>
6	Metil abitat		53,133	316,485	C <sub>21</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	<b>6,23</b>

Tablo 5.4' ün devamı

7	1- Oktakosanol (CAS)		61,430	410,76	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> O	<b>2,38</b>
8	Skualen		67,107	410,73	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	<b>2,14</b>
9	Cycloisolong ifolen		51,202	204,35	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub>	<b>3,79</b>
10	Stigmast-5- en-3-ol, (3.beta.)- (CAS)		67.180	414,718	C <sub>29</sub> H <sub>50</sub> O	<b>5,12</b>

Göknar kabuğu uçucu bileşiklerinin arasında oransal olarak en yüksek konsantrasyona sahip baskın bileşik % 36,2 'lik oranla  $\alpha$ -pinen olmuştur. Genel olarak,  $\alpha$ -pinen daha önce yapılan bazı çalışmaların sonucuna göre göknar kabuğunda bulunan baskın uçucu bir bileşiktir (Hafizoğlu vd., 1994; Ramdani vd., 2014; Özgenç vd., 2017).

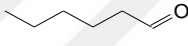
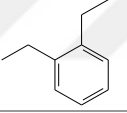
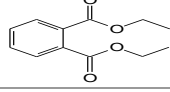
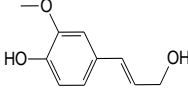
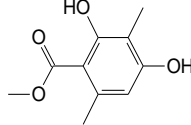
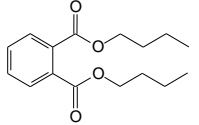


Çam ve göknar ekstratları, aromalarda, kokularda, ilaçlarda ve ince kimyasallarda yaygın olarak kullanılan en yüksek  $\alpha$ -pinen içeriğine sahiptir (Yang vd., 2013). Abies türlerinin uçucu bileşenleri, çeşitli kromatografik teknikler kullanılarak saptanmıştır, Abies türlerinin uçucu ana bileşenleri;  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen, limonen, kampen,  $\beta$ -phellandron ve bornildir Ramdani vd. (2014). Bununla birlikte Özgenç vd. (2017), *A. nordmanniana* ağaç kabuğundaki ana organik uçucu bileşiklerin heksanal (% 36,7),  $\alpha$ -pinen (%4,8), oktanal (%4,2), o-simen (%3,9), nonanal (% 5,1), verbenon (%5) ve allo-aromadendron (%6,7) olduğunu belirtmişlerdir. Çalışmamızda göknar kabuklarında Çam kabuğundan farklı olarak limonen tespit edilmemiş olsada Ek 3'de yer alan GC-MS sonuçlarına göre, %2'den düşük miktarlarda limonenin oksitlenmiş hali olan pinocarvone ve pinocarveol tespit edilmiştir.

Doğu kayını (*Fagus orientalis*) kabuğunda bulunan ana uçucu bileşikler (Tablo 5.5) Ftalat dietil- (%23,8 ), Skualen, (%8,23), Hidroksi-1-propenil (%5,51), Heksan

(%2,57), Eicosanol (%0,03), Benzen, 1,2-dietil- (CAS) (% 2,29), Dibutil fitalat (%3,12) olarak bulunmuş ve GC-MS sonuçları EK 4'de verilmiştir.

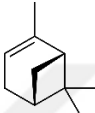



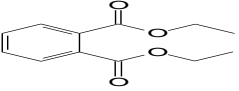

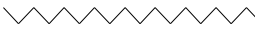

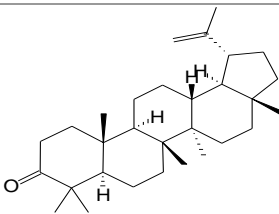
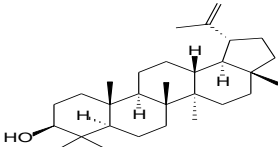
Özgenç vd. (2017), kayın ağacı kabuğunun ana bileşenlerinin hekzanoik asit etil ester (%32,4), allo-aromadendron (%13,8), oktanoik asit etil ester (%12,5), 2-amilfuran (%8,1), ve heksanal (%5,8) olduğunu bildirmişlerdir. Genel olarak, *Fagus orientalis*'in kabuğunda bulunan uçucu organik bileşiklerden seskiterpen hidrokarbon bileşiklerinin sayısı, diğer yaprak dökken ağaç türlerinin kabuklarında bulunandan çok daha düşüktür. Bu çalışma sonucunda kayın kabuğu örneklerinde heksan ekstratının ana bileşeni olan dietil fitalat az bir oranda (%2,57) bulunmuştur. Öte yandan, ekstratların birkaç ana bileşeni, veri kütüphanesinde bulunmadığı için tespit edilememiştir.

Tablo 5. 5. Doğu kayını (*Fagus orientalis*) kabuklarının heksan ekstratlarının ana bileşenleri ( $\geq\% 2$ )

No	Bileşen	Bileşen yapısı	Ts (min)	Mol. kütle	Mol. Formülü	%
1	Heksanal (CAS)		4,745	100,16	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O	<b>2,57</b>
2	Benzen, 1,2-dietil- (CAS)		13,975	134,222	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	<b>2,29</b>
3	Dietil fitalat		32,916	222,24	C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	<b>23,89</b>
4	4- (1E)-3-Hidroksi-1-propenil)-2-metoksifen		35,281	180,203	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>3</sub>	<b>5,51</b>
5	Benzoic acid, 2,4-dihidroksi-3,6-dimetil-, metil ester		36,431	196,202	C <sub>10</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	<b>2,01</b>
6	Dibutil ftalat		42,962	278,34	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	<b>3,12</b>
7	1-Eicosanol (CAS)		54,897	298,55	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O	<b>2,03</b>
8	Squalene		66,329	410,73	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	<b>8,23</b>
9	n.i.	-----	67,055	-----	-----	<b>6,18</b>
10	n.i.	-----	60,103	-----	-----	<b>7,96</b>

Akkavak (*Populus alba*) kabuğundan elde edilen heksan ekstraktlarının GC-MS sonuçları Ek 5'te verilmiş ve içerisinde tespit edilen ana bileşikler Tablo 5.6 'da gösterilmiştir. Bunlar; Lup-20(29)-en-3-one (13,5 %), Lupeol (%10,5 ),  $\alpha$ -Pinen (%6,89), fitalat dietil (%6,19),  $\beta$ -pinen (%5,59), 1-Heptacosanol (%3,65), D-Limonen (% 3, 44), Skualen (%2,79), Mirsen (%2,80).

Tablo 5.6. Akkavak (*Populus alba*) kabuklarının heksan ekstraktlarının ana bileşenleri ( $\geq\% 2$ )

No	Bileşen	Bileşen yapısı	Ts (min)	Mol. kütle	Mol. Formül ü	%
1	$\alpha$ -Pinen		7,559	136,234	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>6,89</b>
2	$\beta$ -pinen		9,627	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>5,59</b>
3	Mirsen		10,545	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>2,80</b>
4	D-Limonen		12,165	136,238	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	<b>3,44</b>
5	Dietil fitalat		32,904	222,24	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	<b>6,19</b>
6	Squalene		66,327	410,73	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>	<b>2,79</b>
7	Octadecanal		66,644	268,47	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O	<b>3,87</b>
8	Heptacosanol (CAS)		68,643	396,74	C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> O	<b>4,96</b>
9	Lup-20(29)-en-3-one		70,665	424,70	C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O	<b>13,9</b>
10	Lupeol		72,436	426,72	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	<b>10,5</b>

Bu sonuçlar Isidorov ve Vinogorova (2003) tarafından bildirilen önceki çalışmalarla benzerlik taşımaktadır. Bu araştırmacılar, iki kavak türünün (*Populus balsamifera* ve *Populus nigra*) tomurcuklarından elde edilen heksan ve eter ekstraktlarının bileşimini GC-MS metodu ile araştırmışlardır. 54 adet “nötr” bileşik kaydedilmiş, bunların en büyük miktarlarda olanları seskiterpen ve n-alkanlardır. Eter ekstraktlarının 56 bileşeni arasından, birçok alifatik asit ve hidroksi asit tespit edilmiştir. Ayrıca (Zhou vd., 2010), *Populus deltoides* odununun  $\beta$ -Pinen, Dibutil fitalat, karyofilen içerdiğini bildirmişlerdir.

Russo, (2011), limonen, mirsen,  $\alpha$ -pinen, linalol, b-kardiyofilen, karyofilen oksit, nerolidol gibi terpenoidlerin, ABD Gıda ve İlaç İdaresi ve diğer düzenleyici kurumlar tarafından genel olarak güvenli tanımlanmış olduğunu, insan diyetlerinde kullanılan lezzet ve koku bileşenleri olduğunu, kenevir bazlı bazı tıbbi ekstratların teşvik edici etkilerine anlamlı bir şekilde katkıda bulunabilecek benzersiz terapötik etkiler gösterdiğini belirtmiştir. Fitokanabinoid-terpenoid etkileşimleri, ağrı, iltihaplanma, depresyon, anksiyete, bağımlılık, epilepsi, kanser, fungal ve bakteriyel enfeksiyonların tedavisi konusunda yardımcı olabilir niteliktedir.

*Populus tremula* L.'nin kabuk bileşimi:  $\alpha$ -Pinen %0,4–9,0;  $\Delta^3$ -caren %0,4–1,1;  $\alpha$ -terpinen %0,1–1,0; dipenten %0,1–7,4;  $\alpha$ -kopaen %0,7-1,2; kafur %0,6-2,8 (Azimova vd., 2011). Ayrıca Kukina vd., (2017), *Populus nigra* kabuğu, *Populus alba* kabuğu ve *Populus tremula* kabuğundaki triterpen alkol ve sterollerin kalitatif bileşimlerinin kampesterol, si-sitosterol skualen, + lupeol sikloartenol, heptakozan, euphol, butirospermol, moretenol, oktakosol olduğunu bildirmişlerdir. Ek olarak Özgenç vd. (2017), Allo-aromadendren (%93,8), viridifloren (%2,8) ve aromadendren (%2,3) in, *Populus tremula* ağaç kabuğunun uçucu organik bileşiklerinin ana bileşenleri olduğunu belirtmiştir.

GC-MS analizleri ile yapılan bu çalışmada, beş kabuk numunesinin (çam, meşe, göknar, kayın ve kavak) kimyasal bileşenlerinin heksan ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktlarının ana kimyasal bileşenlerinin analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.2 'deki verilere göre  $\alpha$ -pinen çam kabuğu örneğinde %41,4 oranla bulunan ana bileşiktir. Bunu %36,7 ile göknar, %12,9 ile meşe ve %6,89 ile kavak takip

etmiştir. Ek olarak  $\beta$ -pinen meşe, çam, kavak ve göknar kabuk örneklerinde sırasıyla %12,53; %6,88; %5,95 ve % 2,01 oranında bulunan en dominant bileşik olmuştur. D-limonen, meşe, çam ve kavakta sırasıyla %7,21; %4,51; %3,44 oranlarında bulunmuştur. Göknarda ise limonenin oksitlenmiş halleri tespit edilmiştir. Mirsen meşe, çam ve kavakta sırasıyla %4,44; %3,20; %2,80 oranında bulunmuştur. Skualen Kayın kabuğu örneğinde %8,23; meşe kabuğu örneğinde %4,16; kavak kabuğu örneğinde %2,79 ve göknar kabuğu örneğinde %2,14 bulunurken Stigmast-5-en-3-ol (3.beta) göknar kabuğunda %5,12 ve meşe kabuğunda %5,42 olarak bulunmuştur.

Dietil fitalat; kayın, göknar, çam ve meşe kabuğu örneklerinde sırasıyla %23,89; %9,34; %6,56 ve %4,83 oranında bulunmuştur. Fitalat ve ilgili fitalik asit esterleri daha önce farklı ağaç türlerinin gövde kabuğunun n-heksan ekstraktiflerinde; 1,2-benzenedikarboksilik asit, mono (2-etilheksil) fitalat, dietil fitalat, di (2-etilheksil) fitalat, di-n-ostil fitalat, bis (2-etillheksil) fitalat, isodesil ostil fitalat, fitalik asit mono (2-etilheksil) ester hali bulunmuştur (Ghalib vd. 2010; Salem vd., 2015; Singh vd., 2015; Mohareb vd., 2017; Tajik vd., 2018 ).

Ayrıca kabuk örneklerinin heksan ekstratları bileşiminde GC-MS ile yapılan bu çalışmada çam kabuğunda alfa terpineol %4,83; kamfen % 2,04; Cembrene %6,26; Kaur-16-en-19-ol %3,18 oranında meşe kabuğunda cis-11-Eikosanoid asit % 2,55 oranında çıkmıştır. Göknar kabuğundaki numunelerde verbenon %4,01; (12Z) - Abienol %3,04 ve Metil%6,23; 1-oktakosanol (CAS) %2,38; Sikloisolongifolen % 3,79 oranında saptanmıştır. Ayrıca Kayın'da Heksan (CAS) %2,57; Benzen, 1,2-dietil- (CAS) %2,29; 4- (1E) -3-Hidroksi-1-propenil) -2-metoksifen %5,51; Benzoik asit, 2,4-dihidroksi-3,6-dimetil-metil ester %2,01; Dibutil fitalat %3,12; 1-Eicosanol (CAS) %2,03 bulunmuştur. Kavak kabuğundaki Oktadekanal %3,87; Heptacosanol (CAS) %4,96; Lup-20 (29) -en-3-one %13,9; lupeol %10,5 bulunmuştur.

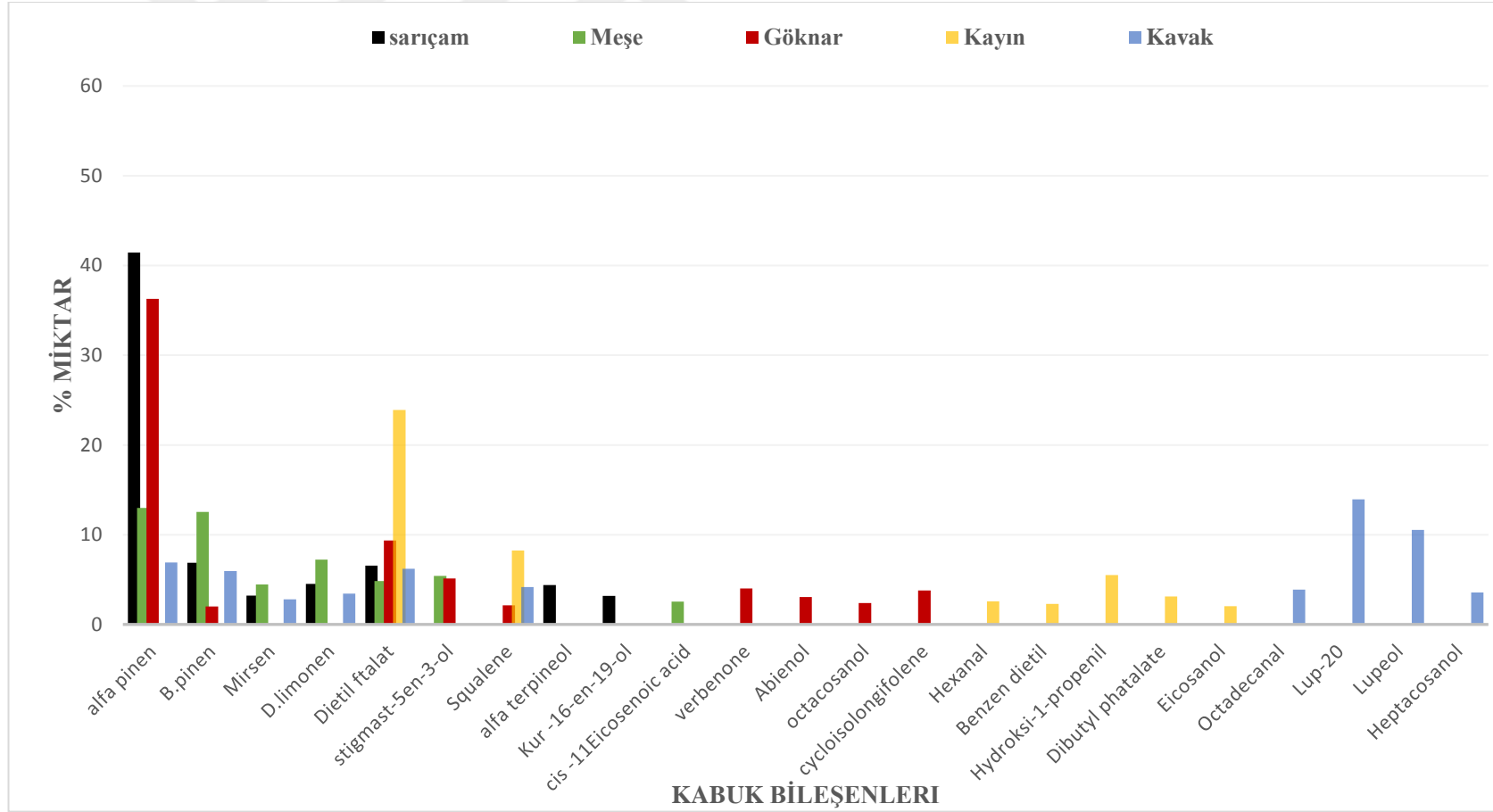
Ayrıca GC-MS kabuk ekstrat profili monoterpen, hidrokarbon ve ester bileşiklerinden oluşan farklı bileşiklerin varlığını ortaya koymuştur. Bulgularımız, Çam, Meşe, Göknar, Kayın ve Kavak kabuğu örneklerinin büyük bir biyoaktif bileşen kaynağı olduğunu göstermektedir (Grafik 5.2).

Odun kabuğunun kimyasal yapısı homojen olmayan yapısı nedeniyle değişkindir, kimyasal bileşenler de uçucu organik bileşikleri de etkileyen ağaç yaşı, coğrafi bölge ve habitatlara göre farklılık gösterir Vázquez vd. (1987); Guynot vd. (2003).

Literatür çalışmalarında ve mevcut çalışmada kabuk yapısında bulunan kimyasal bileşenlerdeki ve miktarlarındaki farklılığın sebebi, ağaçların odun dokusundaki canlı hücrelerin miktarı, büyüme hızı, ağacın sağlıklı olup olmaması ve karbon / besin dengesi hipotezi ve / veya coğrafi ve çevresel konumlar gibi bazı fizyolojik etmenlerle ilgilidir (Kramer ve Kozlowski, (1979); Bryant vd., (1983).







Grafik 5.2. Kabuklarının heksan ekstratları

### 5.3. Uçucu Olmayan Bileşenlerin Analizi

Beş farklı ağaç türünden elde edilen kabuk numunelerinin metanol-su ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktiflerin HPLC de 280 nm'de analizinin sonucunda (Ek6 - Ek10) elde edilen bileşenler ve bunların karakteristiklerine ait bulguları Tablo 5.7 'de gösterilmiştir. Kabuk numuneleri çok çeşitli flavonoidlere sahiptir, toplam sekiz farklı flavonoid içeriği belirlenmiştir. Numune çözeltileri sulu metanolde hazırlanmış ve HPLC tahlili ile analiz edilmiştir. Ye vd. (2012), çoğu flavonoid bileşeninin hassas şekilde tespit edilebildiği 280 nm'de analizlerin yapılabileceğini belirtmiştir. Ayrıca Kumar (2017), fenolik bileşikler ve bunların türevleri için en yaygın tespit aralığının 280 nm olduğunu ifade etmiştir.

Tablo 5.7 'de görüldüğü gibi çam kabuğundaki flavonoidlerin içeriği mirisetin %20,80; eleutherosid %9,45; kuarsetin %3,98; taksifolin %1,87 dominant polifenoller olmuştur. Buna ek olarak %1,07; butein, liteolin %0,10; kamferol %0,81 ve naringin %0,38 oranındaki spektral veriler HPLC analizinde bildirilen önceki yapılan çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür.

Karonen vd. (2004), sarıçam kabuğu ekstresinin, antioksidan ve antiinflamatuvar etkileri olan zengin bir polifenol kaynağı, yüksek polimerler ve diğer fenolik bileşikler (taksifolin, taksifolin-3'-0 yoluyla monomerlerden prosiyanidinler, - $\beta$ -D-glukozit, dihidro-koni feril alkol, pinoresinol, matairesinol, p-hidroksibenzoik asit, vanillik ve ferulik asitlerin glukozitleri, vanilin,  $\beta$ -hidroksipropiovanillon) içerdiğini belirtmiştir.

Yeşil-Çelikaş vd. (2009a), *Pinus maritima* dışındaki Pinus türlerinin kesin olarak yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduklarını ve bu nedenle gıda ve ilaç endüstrisinde kullanılmak için büyük bir potansiyel sunduğunu bildirmiştir. Buna ek olarak Şahin ve Üner (2011), bitki materyallerinin başlıca fenolik bileşiklerin neden olduğu antioksidan aktivitelerini belirterek bu alanda çok fazla araştırmanın bulunduğunu, ancak Türkiye 'de *Pinus sylvestris* ve *Pinus nigra* olan doğal ağaç türlerimiz üzerinde hiçbir çalışmanın bulunmadığını vurgulamıştır.

Rohdewald vd. (2002), Senthilmohan vd. (2003) ve Yeşil-Çeliktas vd. (2009a), flavonoidlerin ve fenolik asit gibi basit fenoliklerin farklı çam türlerinde farklı olarak bulunduğunu belirtmişlerdir.

Çam kabuğu ekstraktının ana bileşenleri, geniş ölçüde monomerler (örneğin, kateşin, epikateşin ve taksifolin) ve yoğunlaştırılmış flavonoidler (örneğin, oligomeriklerden polimerik proantosiyandinlere) olarak iki grup, fenolik bileşikler olarak tanımlanmıştır Jerez vd. (2009).

Maimoona vd. (2011) çam türlerinin flavonoid ve fenolik içeriği bakımından zengin olduğunu, kabuklar ve iğne yapraklar çeşitli türleri içermekte olup bitki flavonoidlerinin ve fenoliklerin işlevinin, mantar ve böceklere karşı direnç sağlamak olduğunu açıklamıştır. Ayrıca Amalinei (2014), çam kabuğu ekstraktını yüksek bir toplam fenolik içeriğe (%48,1) sahip olduğunu belirterek, RP-HPLC-UV / ESI-MS analizi ile taksifolin, bir taksifolin-heksosid ve birkaç prosiyanidin (iki monomer, üç dimer ve üç trimer) tanımlamasını sağlamıştır. Ayrıca, Benković vd. (2014) Monteri çamı (*Pinus radiata*) kabuğu ekstraktlarında antioksidan özellikler sergileyen kateşin, epikateşin, prosiyanidin B2, taksifolin, kersetin, sirinjin ve homovanillik asitler bulunduğunu göstermişlerdir.

Karapandzova vd. (2015), *Pinus* türlerinde görülen flavonoidlerin Kamferol, ramnitin, isorhamnetin, miriketin, larisitrin, siringetin, taksifolin, luteolin, naringenin, kuersetinin çam kabuğu ve iğne yapraklarda tespit edildiğini belirtmiştir.

Rosales-Castro vd. (2017), taksifolin, mirisetin, kuersetin ve trimeric / tetrameric procyanidins gibi *Pinus durangensis* kabuğundan izole edilen ve tanımlanan bileşiklerin, biyoaktif fitokimyasallar olduğunu bildirmişlerdir. Bu bileşiklerin, picnogenol ve diğer *Pinus* türlerinde bildirilen polifenollere benzer olduğunu, bu nedenle bu bulguların, çam türlerinin kabuklarını, nutrasötik bileşenlerin yanı sıra iyi bir tedavi edici sağlık ürünü kaynağı olarak destekleyebileceğinden bahsetmiştir.

Tablo 5.7 'ye göre sapsi meşe kabuğunun (*Quercus robur*) ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktiflerinin HPLC yöntemi ile fenolik bileşen analizleri görülmektedir, kabuk ekstraktlarında tanımlanan ana flavonoid bileşenleri ve oranları şu şekildedir;

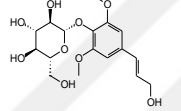
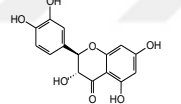
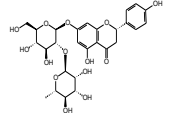
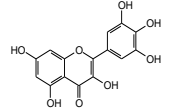
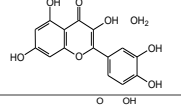
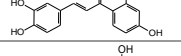
mirisetin %7,97; kuarsetin %1,96; taksifolin %1,38; kamferol %0,70; naringin %0,35; luteolin %0,47; butein %0,35 ve eleutheroside %0,67'dir. Bu veriler literatürde belirtilenlerle uyumaktadır. Noori ve Ahmadi (2015) daha önce çalışılan tüm *Quercus* örneklerinde flavonoid bileşikler bulunduğunu ve en çok flavonoid bileşik çeşitliliğinin yaprak ve kabukta olduğu bildirilmiştir. Çalışmaların sonuçları, çalışılan taksonlarda apigenin, kamferol, miriketin, narengenin, kuerdetin, rutin ve viteksin bulunduğunu göstermiştir. Noori ve Ahmadi (2015), flavonoidlerin kemotaksonomik çalışmalar için popüler bileşikler olduğunu belirtmişlerdir.

Yaşar vd. (2017) tarafından kermes meşesi (*Quercus coccifera*) odunu izole edilmiş fenolik ekstrat analizleri, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) kullanılarak yapılmış ve sonuçlar gallik asit 0.03 mg/g, kateşin 0,69 mg/g, p-hidroksibenzoik asit 0,05 mg/g, klorojenik asit 0,29 mg/g, kafeik asit 0,09 mg/g, epikateşin 0,28 mg/g, sirinjit asit 0,05 mg/g, p-kumarik asit 0,05 mg/g olarak bulunmuştur.

Tablo 5.7 'de göknar kabuklarının HPLC analizine göre tanımlanan flavonoid ana bileşikleri mirisetin %10,8; taksifolin %4,24; Kuersetin %3,22; butein %1,78; naringin %0,56; luteolin %0,34; kamferol %0,77; eleutheroside %0,42 olarak bulunmuştur. Benković vd. (2014), Avrupa göknarı (*Abies alba*) kabuğunda (kateşin, epikateşin ve kateşin tetrametil eter) üç adet flavonoid tanımlamışlardır

Tuncel ve Yılmaz (2010), *Abies nordmann*'in fenolik asit bileşimlerini (gallik, protokathechuic, p-hidroksi benzoik, vanilya, kafeik, klorojenik, p-kumarik, ferulik, rosemarinik, o-kumarik ve trans-sinamik asitler) bildirmiştir. 280 nm dalga boyunda ters faz-yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (RP-HPLC) ile galon 0,46±0,12; protokateşik 2,11±0,68; p-hidroksi benzoik 0,65±0,08; kafeik 1,6±0,56; şırınga 1,86±0,31; ferulik 2,21±0,07 mg / 100 g olarak belirlenmiştir.

Tablo 5.7. Kabuk örneklerinin uçucu olmayan bileşiklerinin 280 nm'de HPLC analizi

Bileşik	Yapı	Molekül ağırlığı g/mol	Molekül Formülü	Çam		Meşe		Gök nar		Kayın		Kavak	
				Ts. dk	Kons. mg/L	Ts. dk	Kons. mg/L	Ts. dk	Kons. mg/L	Ts. Dk	Kons. mg/L	Ts. Dk	Kons. mg/L
<b>Eleutherosid</b>		742,724	C <sub>34</sub> H <sub>46</sub> O <sub>18</sub>	31,30	9,45	31,34	0,69	31,68	0,43	31,05	2,90	30,96	14,27
<b>Taksifolin</b>		304,25	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub>	55,45	1,87	55,52	1,39	55,47	4,25	55,20	1,16	54,16	4,14
<b>Naringin</b>		580,53	C <sub>27</sub> H <sub>32</sub> O <sub>14</sub>	72,03	0,38	72,56	0,35	72,21	0,57	72,63	0,48	73,01	2,26
<b>Mirisetin</b>		318,23	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>8</sub>	79,21	20,80	79,19	7,98	79,29	10,83	79,21	2,54	79,22	87,76
<b>Kuersetin</b>		302,23	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub>	81,18	3,98	81,31	1,97	81,24	3,22	81,33	1,30	81,18	13,34
<b>Butein</b>		56,10	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub>	81,38	1,07	81,40	0,33	81,39	1,78	81,39	0,08	81,46	1,15
<b>Luteolin</b>		286,23	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	81,80	0,10	81,86	0,47	81,84	0,34	81,75	0,23	81,80	0,75
<b>Kamferol</b>		286,23	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> O <sub>6</sub>	82,47	0,81	82,44	0,70	82,41	0,77	82,51	0,50	82,60	1,92

Kayın (*Fagus orientalis*) kabuğundaki HPLC flavonoid profilinde tanımlanan ana bileşiklerin mirsetin %2,54; Eletherosid 2,896; kuarsetin %1,30; taksifolin %1,16; kamferol %0,50; naringin %0,48; butein %0,08; luteolin %0,232 oranlarında bulunduğu görülmektedir (Tablo 5.7). Załuski vd. (2011) eletherositlerin, sterollerin, kumarinlerin ve oleanolik asidin glikozitleri olduğunu; bu bileşiklerin de antioksidan, antikanser, hipokolesterolemik, immünohistimülator, koletik, anti-enflamatuar ve immünohistimülator, kolinerjik özellikler gösterdiğini bildirmişlerdir. Buna ilave olarak, Petrakis vd. (2011), kayın ağacı kabuğunda yedi fenolik bileşik bulunduğunu bunları; kateşin-taksifolin-glukodistilin-R-glukodistilin-cis-şirinjin-sis-izoconiferin- ve cis coniferin olduğunu belirtmişlerdir.

Dübeler vd. (1997) ve Hofmann vd. (2015a) çalışmalarında; kayın ağacı kabuğundan elde edilen ana fenolik bileşikleri, (+) - kateşin, (-) - epikateşin, kersetin-O-heksosid taksifolin-O-heksositler, taksifolin-O-pentositler, B-tip ve C tipi prosiyanidinler, sirinjig asit ve kumarin dahil olmak üzere tanımlamışlardır. Ayrıca Hofmann vd. (2017), kayın kabuğundaki genel olarak en etkili beş antioksidanın; (+) - Kateşin, Procyanidin B dimer 2, (-) - Epikateşin, Coniferin izomer bileşikleri, Procyanidin B dimerlerinin ve C trimerlerinin izomerleri olduğunu bildirmişler ve bunların farklı antioksidan verimine sahip olduğunu belirtmişlerdir.

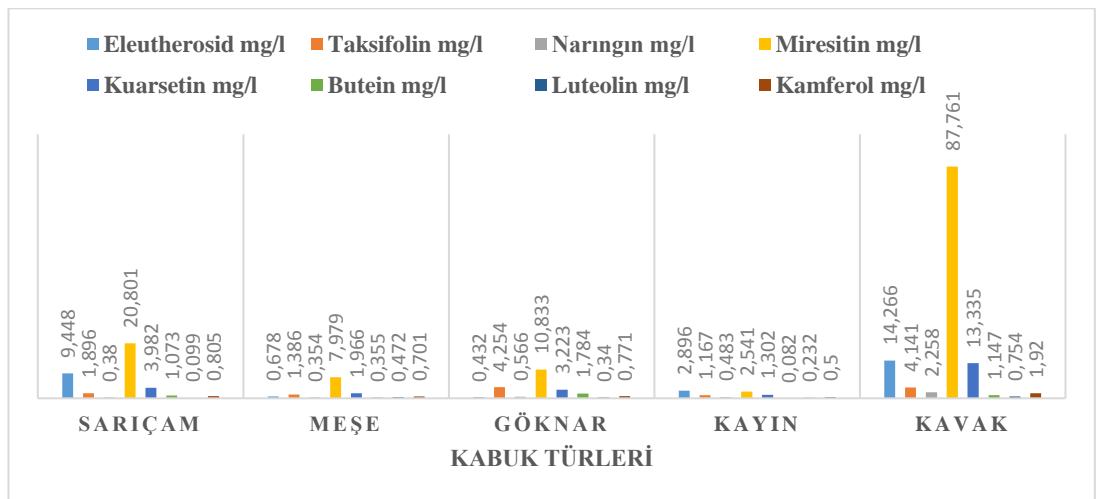
Tanase vd. (2018), HPLC ile tanımlanan kayın kabuğu ekstraktif bileşiklerinin; kateşin, vanillik asit, taksifolin ve eletherosid, az miktarda B (sirinjini) olduğunu bildirmişlerdir; analizler cihazda tutunma süresinin sonuçlarına göre, çoklu dalga boyu analizi ile yapılmıştır. Vanilik asit kayın kabuğu sulu ekstraktında ilk defa bu çalışmada rapor edilmiş ve bu tanımlama, çoklu dalga boyu analizi ile yapılmıştır.

Çalışmamızda kavak (*Populus alba*), kabuğu örneklerinin çok çeşitli flavonoidlere sahip olduğu görülmektedir (Tablo 5.7). Bu kapsamda toplamda, sekiz farklı flavonoid içeriği mirisetin (87,7 mg/L), eletherosid (14,2 mg/L), kuarsetin (13,3 mg/L), taksifolin (4,14 mg/L), kamferol (1,92 mg/L), naringin (2,26 mg/L), butein (1,15 mg/L), luteolin (0,75 mg/L) belirlenmiştir. En yüksek mirisetin içeriği (87,7 mg/L) olarak kavak kabuğunda görülmüştür. Mirisetin, Japonya'da atıştırılabilir gıdalarda, süt ürünlerinde ve içeceklerde aroma verici olarak kullanılmaktadır.

Mirisitrin, ABD Lezzet ve Özü Üretici Birliği tarafından "genel olarak güvenli kabul edilir" olarak işaretlenmiş ve yakın zamanda Birleşmiş Milletler Ortak Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) / Dünya Sağlık Örgütü (WHO), Gıda Katkı Maddeleri Uzman Komitesi tarafından şu andaki tahmini diyet maruziyetlerinde güvenli olduğu düşünülmektedir (Hobbs vd. 2015).

Bulunan sonuçlar diğer araştırmacıların farklı kavak türlerinin kabuklarında bulunduğu sonuçlarla uyum içerisinde çıkmıştır. Ham vd. (2002) *Populus alba*, *Populus euramericana* ve *Populus nigra maximounczii* gibi birkaç kavak türünün kabuğunda bazı flavanoid ve salicin türevlerini tespit etmişlerdir. Bunları; *Populus alba glandulosa* 'dan, (+) - kateşin, taksifolin, aromadendrin, eriodiktiol, naringenin, sakuranetin, sakuranetin-5-O-D-glukopiranosid, neosaturanin, salireposid, p-kumarik asit ve eskulin, *Populus euramericana*'dan (+) - kateşin, salireposide, populosid ve salikortin ve *Populus nigra maximounczii* 'den (+) - kateşin, kuersetin, padmatin, salireposid, populosid ve salikortin olarak elde etmişlerdir.

Ayrıca populus türlerinden fenolik asitler, flavonoidler ve terpenoidler gibi birçok biyoaktif bileşikler izole edilmiştir, elde edilen sonuçlar, bitki hastalıklarının kontrolüne yardımcı olmak için bu bitkiden elde edilen ekstrakt ve flavonoidlerin potansiyel kullanımları için umut verici temel bilgiler sağlamıştır. İçerisinde kafeik, p-kumarik ve sinamik asitler gibi fenolik bileşikler tanımlanmıştır (Dudonné vd., 2011; Zhong vd., 2012).



Grafik 5.3. Kabuk numunelerinin uçucu olmayan bileşenleri 280 nm (mg/l) analizi

Kavak kabuğunda en yüksek mirisetin içeriğinin 87,7 mg/L olduğu görülmüştür. Bu da ekstraktın güçlü bir antioksidan aktivitesinin olduğunu göstermektedir (Gordon vd., 1998; Chobot ve Hadacek, 2011; Barzegar, 2016). Mirsetin kayın kabuğu hariç diğer bütün türlerde en fazla görünen flavonoid bileşeni olmuştur. Çam, göknar ve meşe türlerinin kabuklarında flavonoid içeriği kayın türü kabuğunda bulunan flavonoid içeriğinden biraz daha yüksek çıkmıştır. Literatürdeki diğer çalışmalar çam ve göknar kabuğu ekstraktlarının taksifolin, kateşin ve birkaç prosiyanidin gibi çok çeşitli flavonoidlere sahip olduğunu bildirmiştir (Karonen vd., 2004; Cretu vd., 2013; Amalinei vd., 2014; Benković vd., 2014; Iravani vd., 2014).

Beş farklı ağaçtürüne ait kabuk örneklerinden elde edilen metanol-su ekstraktlarının HPLC analizi ile elde edilen flavonoid içerikleri Grafik 5. 3'te gösterilmiş ve sekiz ana flavonoid bileşiğinin varlığı belirlenmiştir. Bunlar; mirisetin, eleutherosid, luteolin, kuersetin, taksifolin, naringin, butein ve kamferoldür. Yapılan analizlerde beş kabuk örneği arasında en fazla mirisetin, eleutherosid, kuersetin, taksifolin, naringin, kamferol ve luteolinin içeriği kavak kabuğunda bulunmuştur. Kayın kabuğu ekstratları test edilen ağaç kabuğu türleri arasında en düşük flavonoid içeriğine sahipken; çam, göknar ve meşe türlerinde biraz yüksek seviyede mirisetin görülmüştür. Bu nedenle, araştırılan kabuk materyallerinin ekstratları, özellikle kavak, en yüksek toplam flavonoid ve nispeten daha yüksek toplam fenolik içeriğe sahiptir. Bu yüzden kolay erişilebilir bir doğal antioksidan kaynağı olarak kullanılabilir. Gelecekteki çalışmalarda, bu ağaç kabuğu ve flavonoid bileşenleri laboratuvar ortamı çalışmaları için büyük önem arz etmektedir.

Ekstraktların verimleri, önemli ölçüde ekstraksiyon yöntemine ve çözücüye bağlıdır. Ekstraksiyon için kullanılan çözücü ve ekstraksiyon yönteminin kendisi, ekstraktif fraksiyonunun gravimetrik miktarını ve ayrıca bileşimini bir dereceye kadar etkiler. Ayrıca, analiz tekniklerinin bazı sınırlamaları vardır buna örnek olarak, tüm kimyasal bileşiklerin gaz kromatografisi (GC) ile tespit edilemeyebileceği gösterilebilir. Bunlar, GC-kolon boyutları ve/veya GC-fırın sıcaklık programının neden olduğu bazı kısıtlamalardan kaynaklıdır. GC-kolonunun sabit bir fazında bazı bileşiklerin tutulmasından dolayı çok düşük veya yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklerle ilgili olabilir. Bu nedenle gerçek gravimetrik ekstrakt miktarları, gaz kromatografisi (GC)



tarafından belirlenen miktardan farklıdır. Ek olarak, farklı analiz yöntemleri de (GC, HPLC ve NMR) analiz sonuçlarında farklılıklara neden olabilir (Routa vd., 2017).

#### 5.4. Kabuktaki Toplam Fenolik Madde ve Toplam Flavonoidlerin Miktarı

Analizlerde hammadde olarak kullandığımız sarıçam, saplı meşe, doğu kayını, akkavak ve kafkas göknarı odunlarına ait kabuk örnekleri içerisinde toplam fenolik madde ve toplam flavonoid tayini yapılabilmesi için kabuk örnekleri metanol-su çözücüsü ile ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Elde edilen ekstraktların kimyasal bileşenleri, toplam fenolik bileşenlerin miktarını belirlemek için standart yöntemler uygulanarak bir UV-Vis spektrofotometresi ile incelenmiştir. Tablo 5.8 'deki sonuçlara göre, kabuk örneği ekstraktlarının fenolik bileşenleri toplam kuru ağırlıklarının yaklaşık %5 ila 10 'unu oluşturduğu görülmüştür

Tablo 5. 8. Kabuk örneklerine ait toplam fenoller ve toplam flavonoidlerin içerikleri

Deney	Sarıçam	Saplı meşe	Kafkas göknarı	Doğu Kayını	Ak kavak
Toplam fenolik madde içeriği (TPC) (GAE mg/g)	88	48	73	42,2	100
Toplam flavanoid içeriği (TFC) (CE mg/g)	22	32	38	31	54,1

Tablo 5.8 'de *Pinus sylvestris*'e ait toplam fenol içeriği; 88 mg GAE/g ekstat ve toplam flavonoid içeriği 22 mg CE/g ekstat olarak görülmektedir. Bulunan bu değerler literatür çalışmalarında yer alan *Pinus sylvestris*'in metanol ekstatındaki toplam fenol içeriği olan 76 mg GAE/g ekstat Kähkönen vd (1999) ile uyumludur. Yesil-Celiktas vd. (2009), *Pinus pinea* 'nın en yüksek toplam fenol içeriğinin 83,0 mg GAE/g ekstat, *Pinus parviflora*'nın en düşük toplam fenol içeriğinin 17,6 mg GAE/g ve *Pinus sylvestris* 'in toplam fenol içeriğinin ise 42 mg GAE/g olduğunu belirtmiştir. Apetrei vd. (2011) *Pinus cembra* kabuğundaki toplam fenol içeriğini  $299,3 \pm 1,4$  mg GAE/g ve flavonoid içeriğini  $125,3 \pm 1,2$  mg kateşin /g ekstat olarak belirtmiştir.

Maimoona vd. (2011), iki çam türünün n-Heksan kabuk ekstatında *Pinus roxburghii* 'de toplam flavonoidlerin 257 mg QE/100 g, toplam fenoliklerin 1331 mg GAE/100

g; *Pinus wallichiana*'da toplam flavonoidlerin 943 mg QE/100 g ve toplam fenoliklerin 515 mg GAE/100 g olduğunu açıklamışlardır.

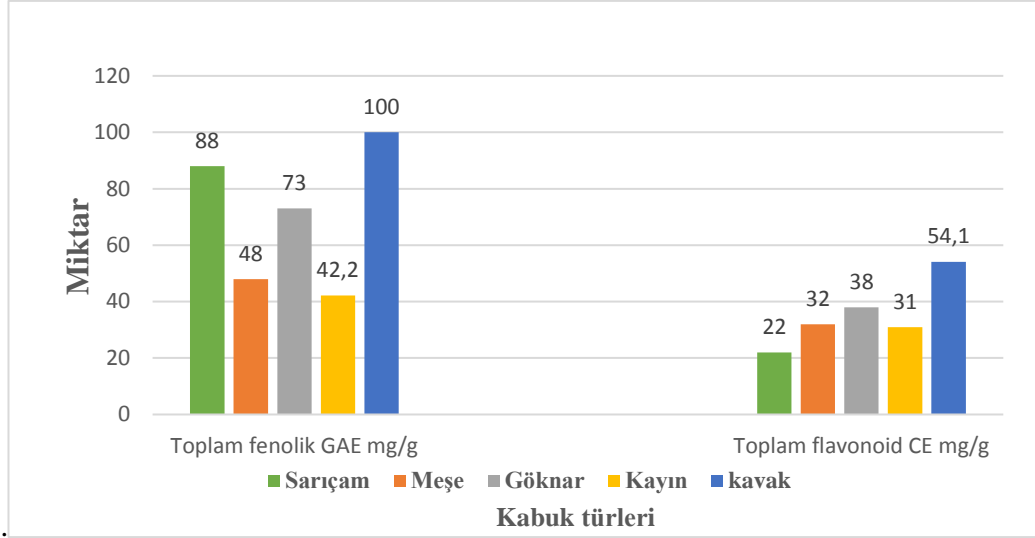
Tablo 5.8 'de belirtildiği gibi meşe kabuğundaki (*Quercus robur*) toplam fenol içeriği 48 GAE mg/g ve toplam flavonoid içeriği 32 CE mg / g olarak bulunmuştur. Önceki çalışmalardan *Quercus robur* 'da total fenol içeriğinin % 25,2 mg / g olduğu tespit edilmiştir (Scalbert vd. 1989). Buna ilave olarak Balaban vd. (2001), *Quercus robur* odunundaki toplam fenol miktarının yaklaşık 24 mg/g olduğunu ve *Quercus robur*'un kabuğunun da 25 mg/g fenol içerdiğini, bu nedenle bu değerlerin *Q. vulcanica* ile aynı olduğunu söylemişlerdir. Ayrıca Duda-Chodak vd. (2011), *Quercus robur* kabuğunda 74,2 mg kateşin / g göreceli olarak yüksek miktarda polifenoller olduğunu göstermişlerdir. Drózdź ve Pyrzyńska (2018) meşe kabuğundan su ve etanol karışımı ile elde ettikleri ekstraktiflerin toplam fenolik madde miktarının 71-79 mg GAE / g arasında değiştiğini ve toplam flavonoid miktarında 72 -73,4 mg kateşin / g arasında değişim gösterdiğini bulmuşlardır. Ayrıca söz konusu çalışmada sadece su ekstraktifinde ise toplam fenolik madde miktarının 55,4 – 60,4mg GAE/g arasında ve toplam flavonoid madde miktarının 35,1-38 mg kateşin/g arasında olduğu belirtilmiştir (Drózdź ve Pyrzyńska 2018).

Tablo 5.8 'deki sonuçlar, kayın kabuğu toplam fenol içeriğinin 42,4 (GAE mg / g) ve toplam flavonoid içeriğinin 31 CE mg/g olduğu belirtilmiştir ki bu sonuçların literatürdeki mevcut sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. Hoffman vd. (2015) ve Tanase vd. (2018b) kayın kabuğu toplam polifenol içeriği için (etanol: su -80: 20) değerinin 49,9 mg kuersetin / g olduğunu ve kayın kabuğu sulu ekstraktının toplam polifenol içeriğinin sırasıyla 22,9 mg GAE / ml kuru kabuk olduğunu bildirmişlerdir. Tanase vd. (2018a), kayın kabuğu toplam polifenollerinin % 70 etanol çözücü konsantrasyonunda maksimum ekstraksiyon veriminin (72,7 mg gallik asit eşdeğeri / g) olduğunu bildirmiştir. Hofmann vd., (2015a), kayın ağacı kabuğu ekstraktının antioksidan özelliklerinin henüz tam olarak çalışılmadığını, literatürde sınırlı sayıda veri bulunduğunu bildirmişlerdir. Coarcă vd. (2019), kayın kabuğu ekstraktındaki TPC'nin 36,6 mg GAE / g ila 40,2 mg GAE / g arasında olduğunu bildirmiştir.

Yeşil-Çelikleş vd. (2009a) kayın ağacı kabuğu için, aktif bileşenlerin değişkenlik miktarlarının, türlerin yetişme ortamlarından ve coğrafi konumlarından kaynaklı iklim stresine bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Tablo 5.8 'de belirtilen çalışma bulgularına göre, kavak kabuğunun toplam polifenoları 100 mg GAE/g ve toplam flavonoid içerikleri 54,1 CE mg / g'dır. Diouf vd. (2009), *Populus tremuloides* kabuğunun ham sıcak su ekstraktının toplam fenoller ve toplam flavonoidlerinin sırasıyla 113,5 mg gallik asit / g ekstresi ve 11,5 mg kuersetin / g ekstresi değerinde çıktığını bildirmişlerdir. Ayrıca Diouf vd. (2009), Tert-butil metil eter fraksiyonu 218,0 mg gallik asit / g ve 12,5 mg kuersetin / g ekstresi tespit etmişlerdir. Bu çalışmada EtOAc etil asetat fraksiyonu, 159,9 mg gallik asit / g ve 9,3 mg kuersetin / g ekstrat, OH butanolik fraksiyonunda, 134 mg gallik asit / g ve 10,0 mg kuersetin/g ekstrat bulunmuştur.

Tablo 5.8 'de göknar kabuğu toplam polifenol içeriğinin 73 GAE mg/g ve toplam flavonoid içeriğinin sırasıyla 38 CE mg/g olduğunu göstermektedir. Vasincu vd. (2013), Orta Avrupa göknarı (*Abies alba*) kabuğunun etil asetat fraksiyonunun toplam fenolik madde içeriğini 47,74 – 47,72 g GAE/g olarak rapor etmişlerdir. Huang vd. (2014), balsam göknar kabuğundan elde edilen etanolde çözünür ekstraktın toplam fenolik içeriğinin sadece 131 mg/g ekstrakt olduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca Sládková vd. (2016) Avrupa ladininin etanol ekstresinin doğal kabuğundaki polifenol içeriğinin, 100 gram kuru kabuk başına 42,7 ila 265 mg GAE arasında değiştiğini bildirmiştir. Bununla beraber, Gönültaş vd. (2017), *Picea orientalis* kabuğu toplam fenol içeriğinin 18,47 mg/g olduğunu belirtmişlerdir. Ek olarak Coşarcă vd., (2019), ladin kabuğu ekstraktından (*Picea abies* L.) elde edilen TPC değerinin 84,28 mg GAE / g ila 113,56 mg GAE / g aralığında olduğunu belirtmişlerdir.



Grafik 5.4. Kabuk örneklerinin toplam fenolik ve toplam flavonoid içeriği

Grafik 5.5 beş farklı endüstriyel ağaç türü kabuk örneklerinin metanol-su çözücüsü ile ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktların toplam fenol içeriklerinin 42-100 GAE mg/g arasında önemli varyasyonlarda değiştiğini göstermektedir. En fazla fenolik içerik kavakta 100 GAE mg/g olarak görülmüş, daha sonra bunu çam 88 GAE mg/g, göknar 73 GAE mg/g, meşe 48 GAE mg/g ve en düşük kayında 42,4 GAE mg/g değeri takip etmiştir.

Kabuk örneklerinin toplam flavonoid içeriklerinin 54 ila 22 CE mg/g arasında değişen önemli bir varyasyona sahipken, en yüksek flavonoid içeriği kavakta 54 mg/g ve ardından sırasıyla göknarda 38, meşede 32, kayında 31, çamda 22 CE mg/g olarak bulunmuştur.

Kayın, önceki çalışmalarda bildirilen yüzdelerle göre daha düşük fenolik madde içeriğine sahip çıkmıştır (Diouf vd., 2009; Yeşil-Çelikleş vd., 2009; Maimoona vd., 2011; Legault vd., 2013 ve Hofmann vd., 2015a). Bu farklılık, yetiştirme yeri koşulları gibi çevresel faktörlere bağlanabilir. Klasik sulu ekstraksiyon ile ilgili olarak, etkinliğinin ekstraksiyon süresi, bitki ürününün örnek boyutunun, ekstraksiyon sıcaklığı ve çözücünün tipi toplam polifenollerin içeriğini ve ekstraktın antioksidan aktivitesini etkileyebilmektedir (Gullón vd., 2017).

Toplam fenol içeriği ve antioksidan aktivitesi arasındaki çok yüksek korelasyon; fenolik bileşiklerin, araştırılan numunelerin antioksidan aktivitesine katkıda bulunan en sorumlu bileşikler olduğunu düşündürmektedir. Fenollerin sağlık üzerinde yararlı bir etkisi olduğu iyi bilinmektedir, bu nedenle gıda ürünlerine ham ekstratın eklenmesi, nedeniyle fonksiyonel gıdaların hazırlanması konuları oldukça ilgi çekici olmaktadır (Kopjar, 2009).

Elde edilen sonuçlara dayanarak, kabukların yüksek bir biyolojik aktiviteye sahip olduğu, çalışmada kullanılan endüstriyel ağaç türlerinin, atık niteliğindeki kabuklarına ait ekstrakt ürünlerinin, gıda, ilaç endüstrisi ve diğer kozmetikte veya sağlıkla ilgili uygulamalarda kullanımının büyük dikkat çekebileceğini göstermiştir. Bu çalışmanın sonucu, farklı kabuk ekstraktlarının farklı miktarlarda flavonoid ve fenolik bileşik içerdiğini göstermiştir. Tüm numuneler farklı derecelerde FRAP ve DPPH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> temizleme aktivitesi sergilemişlerdir ve metal şelatlama daha yüksek etki göstermiştir. Ekstraktların bu özelliğinin, kabuklarda bulunan yüksek miktardaki flavonoid ve fenolik bileşiklerle ilgili olabileceği düşünülmektedir.

### 5.5. Kabuk Örneklerinin Antioksidan Aktivitesi

5 farklı endüstriyel odun türüne ait kabuk örneklerinden metanol-su ekstraksiyonu ile elde edilen ekstraktiflerinin antioksidan kapasiteleri, FRAP, Metal şelatlama, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve DPPH indirgeme dahil dört farklı yöntem ile test edilmiştir, çünkü antioksidan kapasitesi tek bir yöntemle tam olarak tanımlanamamaktadır. Bu yöntemlerle elde edilen antioksidan aktivitelere ait ölçüm sonuçları Tablo 5.9 'da verilmiştir.

Tablo 5.9. Kabuklara ait ekstraktların antioksidan aktivite (%)

Örnekler	FRAP	DPPH	Metal Şelatlama	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Sarıçam	45,8	57,7	54	57,8
Saplı Meşe	36,6	43,8	38	48,3
Kafkas göknarı	57,6	52,3	48	56,5
Doğu kayını	37,05	41,1	45,1	46,4
Ak kavak	69,2	60,3	65,1	64,5

Ferrik indirgeyici antioksidan gücü (FRAP) yöntemi, antioksidanların değerlendirilmesi için önemlidir. FRAP, seviyesini doğrulamak için ekstraktların

antioksidan potansiyeli ile ilişkilendirilmiştir Pohanka vd. (2009). Bu analizde, numunelerin varlığında  $Fe^{+3} / Fe^{+2}$  dönüşümü araştırılmış ve absorbands değerleri 700 nm 'de ölçülmüştür. Ek olarak, farklı kabuk ekstraktların FRAP aktivitesinin önemli farklılıkları tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre özellikle kavak kabuğu ekstraktlarının diğerlerinden daha yüksek FRAP aktivitesine sahip olduğu görülmüştür.

DPPH yöntemi araştırmacılar tarafından radikal süpürücü faaliyetlerin belirlenmesinde çoğunlukla kullanılmaktadır. Ekstraktların serbest radikal temizleme faaliyetleri, antioksidan bileşiklerin hidrojen kaybetme kabiliyetine ve bu bileşenlerin yapısal konformasyonuna bağlıdır (Aksoy vd., 2013).

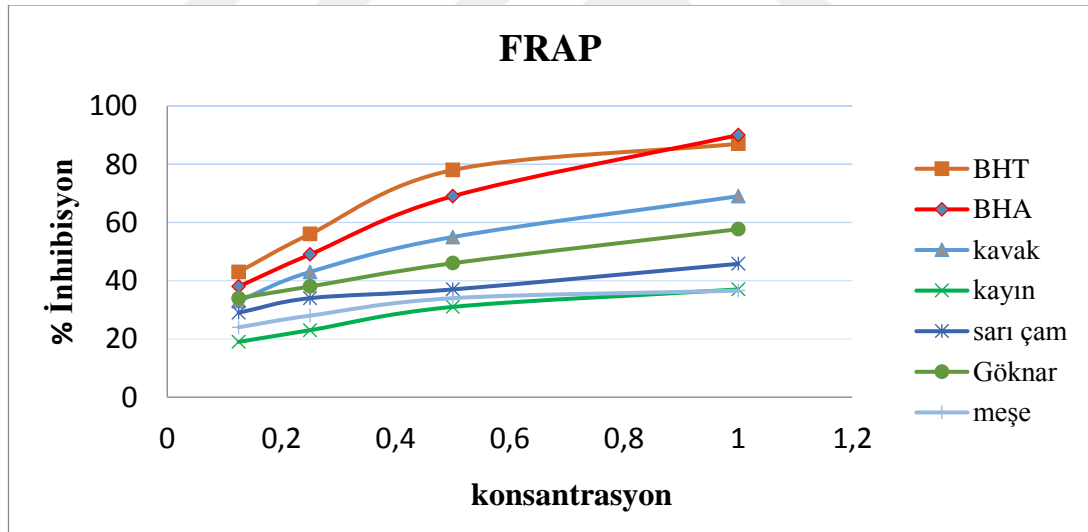
Ayrıca reaktif oksijen türleri (ROS), yani hidrojen peroksit, singlet oksijen, hidroksil ve süperoksit radikalleri, enerji üretimi, fagositoz, hücreler arası sinyal transferi, hücre büyümesi düzenlemesi ve önemli biyolojik bileşiklerin sentezi gibi önemli etkilere sahiptir (Shastri ve Potdar 2014). Hidrojen peroksit çok reaktif olmamasına rağmen, hücrelerde dönüşüm hidroksil radikalleri nedeniyle hücreye toksik özellik gösterebilir. Bu sayede  $H_2O_2$  atma aktivitesi hücre veya gıda sistemlerinde antioksidan savunma için çok önemlidir (Guder ve Korkmaz, 2012b).

Demir ve bakır, krom, kobalt, vanadyum, kadmiyum, arsenik, nikel gibi diğer geçiş metalleri serbest radikal reaksiyonlarındaki katalizör özellikleri nedeniyle oksidasyona sebep olurlar. Bu geçiş metalleri, aralarındaki redoks reaksiyonu sırasında tek elektronları bağışlar. Bazı bileşikler metalleri şelatladığında, pro-oksidan aktiviteleri redoks potansiyellerini azaltarak ve metalin okside olmuş şeklini stabilize ederek azalır (Huang vd., 2012).

Yeşil-Çeliktas vd. (2009a), çalışmasında en yüksek radikal indirgeme aktivitesinin *Pinus pinea* (%88,6), *Pinus nigra* (%87,2), *Pinus brutia* (%86,4) kabuğu ekstratlarında görüldüğünü ve ardından *Pinus sylvestris* kabuğu ekstratında (%78,5) oranında görüldüğünü bildirmiştir. Yeşil-Çeliktas vd. (2009b), 7 süperkritik sıvı ekstraksiyonu (SFE) ekstraktının RSA değerlerini belirlemiş, en yüksek radikal temizleme aktivitesinin *Pinus pinea* (%81,0) kabuğunda elde ederken, *Pinus parviflora* en düşük aktiviteyi göstermiştir (%31,9). Ayrıca, SFE için *Pinus sylvestris* (%58,4; %46,4) ve

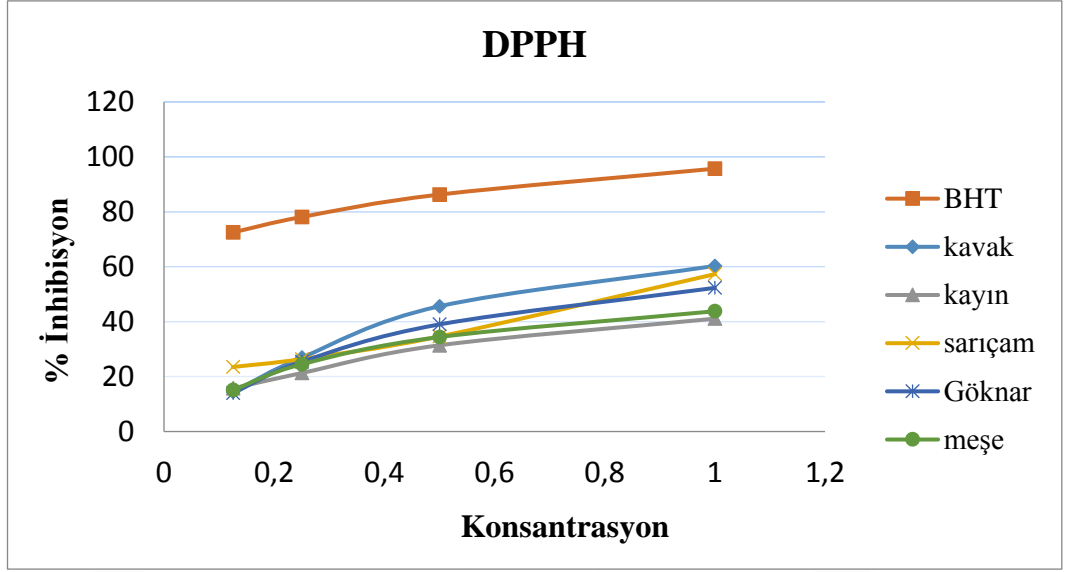
*Pinus nigra* (%53,7; %52,3) ekstratlarının Türkiye ve Almanya'dan toplandığı belirtilmiştir.

Bazı çam türlerinden elde edilen ağaç kabuğu ekstratlarının, güçlü antioksidan aktiviteye sahip olduğu bildirilmiştir. *Pinus sylvestris*, *Pinus pinea* ve *Pinus massoniana* kabuk ekstratları, insan kanseri hücrelerine karşı sitotoksik aktivite göstermiştir. Buna ek olarak, *Pinus sylvestris* ve *Pinus massoniana* kabuğu ekstratlarının, iltihaplanmayı azalttığı, *Pinus pinea* ve *Pinus densiflora* kabuğu ekstratlarının, sırasıyla glikoz emilimi ve karbonhidrat-hidrolize edici enzimler üzerindeki önleyici etkileri nedeniyle, diyabet tedavisi için umut verici olduğu bulunmuştur. Bütün bu veriler, farklı çam türlerinden elde edilen ağaç kabuğu ekstratlarının, önemli biyolojik etkilere sahip olduğunu, dolayısıyla çam kabuğunu gıda ve ilaç endüstrisi için değerli bir hammadde haline getirdiğini göstermektedir. (Kim vd., 2004; Karonen vd., 2004; Yeşil-Çelikleş vd., 2009a; Apetrei vd., 2011).



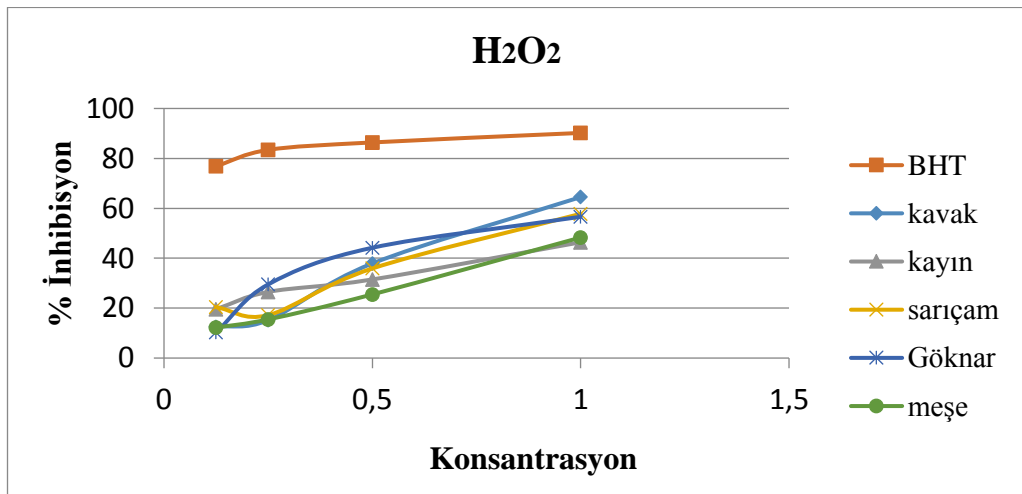
Grafik 5 5. Kabuk örneklerine ait ekstratlarının FRAP inhibisyonu

Grafik 5.5 'de görüldüğü gibi FRAP inhibisyon aktivitesi varyasyonu %36,6 'dan %69,2'ya kadar değişmektedir. FRAP inhibisyonu aktivitesi çam kabuğu ekstratında %45,6; kayın kabuğu ekstratında %37,0; göknar ekstratında %57,6; meşe ekstratında %36,6 ve kavak kabuğu ekstratında %69,2 bulunmuştur.



Grafik 5.6. Kabuk numunesi ekstraktiflerinn DPPH antioksidan aktivitesi

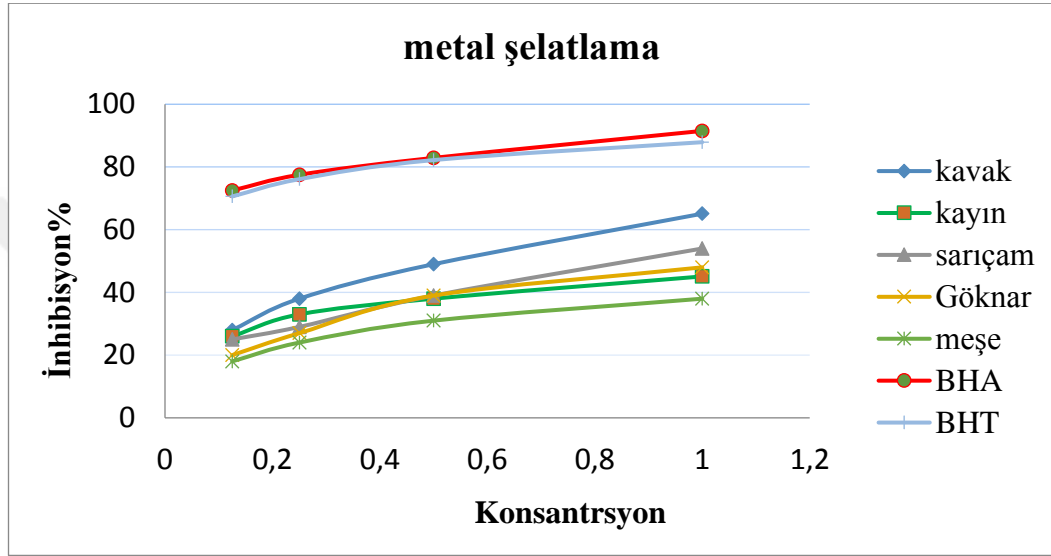
Kabuk örneği ekstraktları stabil bir serbest radikal olan DPPH ile analiz edilmiştir. DPPH bir serbest radikal temizleyicinin varlığında bir elektron aldığından emilim azalır ve sonuçta ortaya çıkan renk değişimi kazanılan elektronların sayısı ile ilgilidir. Kabuk örneklerinden elde edilen ekstraktlara ait DPPH radikal indirgeme (%) aktivitesi, Grafik 5.6 'da gösterilmiştir, DPPH radikal indirgeme aktivitesi çam kabuğu ekstratında %57,7; meşe kabuğu ekstratında, %52,3; göknar kabuğu ekstratında %43,8; kavak kabuğu ekstratında %60,3; kayın kabuğu ekstratında ise %41,1 olarak bulunmuştur.



Grafik 5.7. Kabuk ekstraktlarının hidrojen peroksit indirgeme aktivitesi

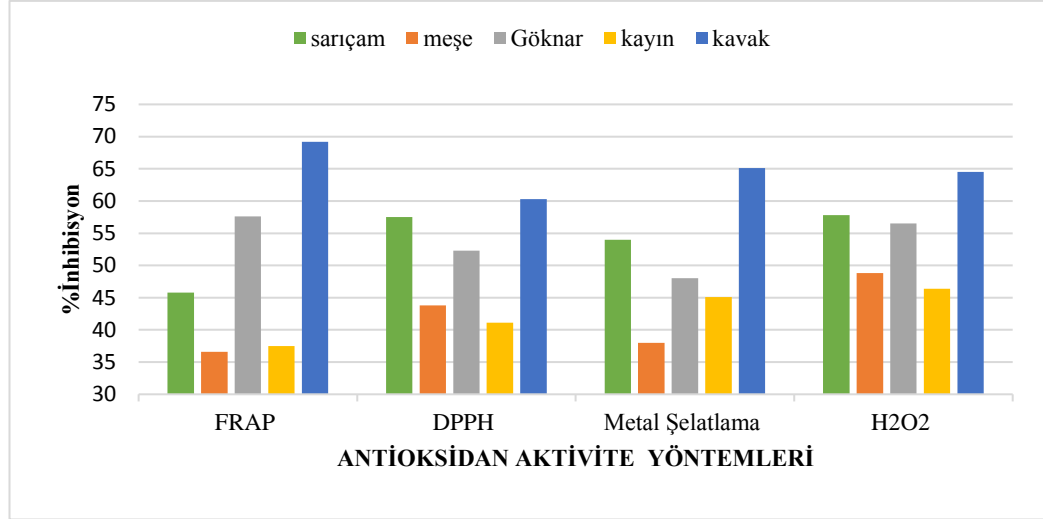


Kabuk ekstraktlarının H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aktivite değerleri Grafik 5.7 'de grldği gibi %46,4 ila %64,5 aralığında değişim göstermektedir. am kabuğu ekstraktifleri H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inhibisyon aktivitesinin %57,8 'ini gösterirken, bu değer meşe kabuğu ekstraktiflerinde %48,3, göknar kabuğu ekstraktiflerinde %56,5, kayın kabuğu ekstraktiflerinde %46,4 ve kavak kabuğu ekstraktiflerinde %64,5 BHT (Butylated Hydroxytoluene) 'de ise %89'dur.



Grafik 5.8. Kabuk ekstraktlarının örneklerinin metal Şelatlama aktivitesi

Grafik 5.8 'e göre, kabuk ekstraktlarının metal Şelatlama aktivitesi am kabuğu ekstraktlarında %54 ve meşe kabuğunda % 38, göknar kabuğu ekstraktlarında %48, kayın kabuğu ekstratlarında %45,1 ve kavak kabuğu ekstratlarında %65,1'dir. Çalışmada kullanılan yapay anti oksidantlar sırası ile BHT (Butylated Hydroxytoluene), %86 BHA (Butylated hydroxyanisole) ise %91 değerlerinde olduğu bulunmuştur.



Grafik 5.9. Kabuk örneklerinin antioksidan indirgeme aktiviteleri

Kabuk ekstraktları, bütillenmiş hidroksianisol (BHA) ve bütillenmiş hidroksitolüen (BHT) ile karşılaştırıldığında daha düşük antioksidan aktivitelere sahiptirler. Kullanılan beş kabuk türü içerisinde kavak kabuklarına ait ekstratların en yüksek antioksidan aktiviteye sahip oldukları belirlenmiştir. Kavak kabuğundaki yüksek flavonoid içeriği ve yüksek mirisetin içeriği HPLC analizi ile belirlenmiştir. Bu çalışmada çam kabuğu ekstraktlarının antioksidan aktivitesi, Yeşil-Çeliktaş vd. (2009a)'ın DPPH yöntemini kullanarak elde ettikleri bulgulardan daha düşük çıkmıştır. Kağıt hamuru endüstrisi tarafından kullanılan yaygın olarak kullanılan çamların uçucu bileşenlerinin hava ortamında oksitlenebileceği ifade edilmiştir (Kırcı, 2000).

Grafik 5.9. 'da kayın kabuğu ekstratları, FRAP, metal şelatlama, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgeme aktivitesi, DPPH indirgeme aktivitesi yöntemlerini kullanarak elde edilen sonuçlarda (%37,05; % 45,1; %46,4; %41,1) en düşük antioksidan aktiviteyi göstermiş, farklı metod ve farklı çözücüler kullanılarak yapılan önceki çalışmalarda daha yüksek sonuçların elde edildiği görülmüştür (Hofmann vd., 2015a). Bunun sebebi olarak da elde edilen örneklerin bulunduğu yetişme yeri, iklim vb., coğrafi özelliklerin etkili olduğu söylenebilir.

Meşe kabuğu ekstraktları antioksidan aktiviteleri FRAP metodunda %36,6 iken, DPPH indirgeme aktivitesi metodunda %43,8; metal şelatlama aktivitesinde %38 ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgeme aktivitesinde %48,3 olarak bulunmuş ve bu örnekler arasında nispeten

yüksek antioksidan aktivitesi göstermiştir. Çam ve göknar kabuğu örneklerinin antioksidan değerleri sırasıyla FRAP (%45,8; %57,6), DPPH indirgeme aktivitesi (%57,7; %53,3), Metal şelatlama aktivitesi (%45, %48) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgeme aktivitesi (%57,8; %56,5) olarak tespit edilmiştir.

Ayrıca, Grafik 5.9 'da görüldüğü üzere kavak kabuğunda en yüksek antioksidan seviyesi analizlerinde; FRAP indirgeme aktivitesi % 69,2; Metal şelatlama aktivitesi % 65,1; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> indirgeme aktivitesi % 64,5 ve DPPH indirgeme aktivitesi % 60,3 olarak gözlemlenmiştir. Üstelik kavak kabuğu, güçlü antioksidan aktivite gösteren en yüksek mirisetin içeriğine (87,7 mg/L) sahiptir. Hofman vd. (2014), kavak kabuğunun yüksek antioksidan aktiviteye ve yüksek bir toplam fenolik içeriğe sahip olduğunu bildirdiği. Toplam fenolik içerik ve antioksidan aktivite arasında iyi bir korelasyon bulunmaktadır, kabuğun bütün sulu ekstrat içeriklerinde fenolik bileşiklerin antioksidan aktivitelerinden sorumlu olduğu düşünülmektedir (Legault vd., 2013).

## **5.6. Etanol Üretimi**

Beş farklı ağaç türüne ait kabuk örneklerinden kalan ekstraktifleri uzaklaştırılmış kabuk atıkları seyreltik asit uygulaması yöntemine göre hidrolize edilerek içeriğinde bulunan polisakkaritler uygun yöntemler kullanılarak tamamıyla hidrolize edilmiştir.

### **5.6.1. Hidrolizatların Monosakkarit Bileşimleri**

Ekstraktiflerden arındırılmış kabuk atıklarının hidrolizatları HPLC kullanılarak analiz edilmiş ve örneklerin sakkarit içeriği bakımından kaydadeğer değişkenlikler gösterdiği görülmüştür. Hidrolizatlar içerisinde en çok tespit edilen sakkaritlerin sırasıyla glukoz, ksilan, mannan, galaktan, arabinan şeklinde olduğu Tablo 4.10 'da tespit edilmiş ve elde edilen bulguların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Polisakkaritlerin kimyasal yapısı glukozun toplam sakkarit varlığının %22,46; %22,88; %26,85; %21,70; %23,75'ından sorumlu olan ana şeker olduğunu ve ksilanın da %17,68; %21,57; %19,88; %21,13; %18,10 değeriyle sırasıyla çam, meşe, göknar, kayın ve kavakta gözlemlenen ikinci önemli sakkarit olduğu görülmüştür. Hidroliz

çözeltileri içerisinde galaktan, mannan ve arabinan oranları Tablo 5.10'da görüldüğü gibi oransal olarak gösterilmiştir.

Tablo 5.10. Kabuk ekstraksiyon örneklerinden elde edilen hidrolizatların monomerik bileşimleri (%)

	Sarıçam	Saplı Meşe	Kafkas göknarı	Doğu kayını	Ak kavak
<b>Glukan</b>	22,46988	22,88824	26,85935	21,70363	23,75431
<b>Ksilan</b>	17,68384	21,5763	19,8839	21,13036	18,10171
<b>Galaktan</b>	1,405651	0,832881	0,295206	0,194981	0,899979
<b>Arabinan</b>	1,57616	1,751147	1,160963	0,853238	0,960727
<b>Mannan</b>	1,566811	0,442529	3,335404	0,0705507	0,306322
<b>Toplam</b>	44,70234	47,4911	51,53482	43,95272	44,02305

Nunes vd. (1996), *Pinus pinaster* kabuğu için monomerik polisakkarit bileşiminin çoğunluğunun glukoz (%51,9) ve önemli kısım bileşiminin ise ksiloz (%26,2) dan oluştuğunu bildirmişler ve bununla birlikte %13,3 mannoz, %4,5 arabinoz ve %4,1 galaktoz bulunduğunu belirtmişlerdir.

Literatürde benzer şekilde ladin kabuğu içeriğinde %16,8 glukoz, %1,5 mannoz, %2,1 galaktoz, %2,1 ksiloz bulunurken, çam kabuğunda %19,8 glukoz, %3,1 mannoz, %1,8 galaktoz, %3,4 ksiloz, ayrıca huş ağacı kabuğunda %13,3 glukoz, %0,5 mannoz, %0,9 galaktoz, %7,5 ksiloz bulunmuştur (Taherzadeh vd.,1997).

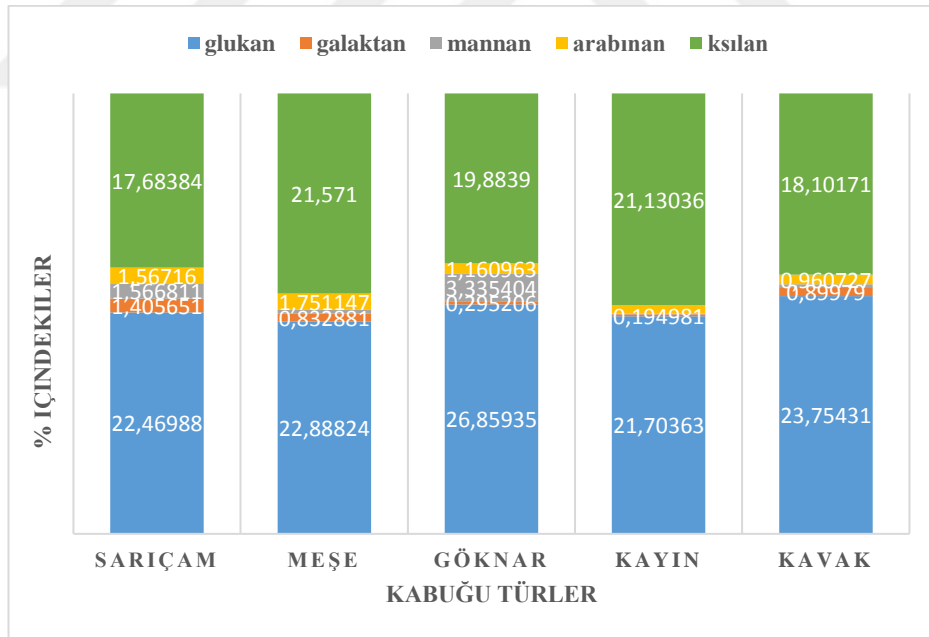
Etanol-benzen ile ekstrakte edilmiş *Pinus densiflora* kabuğunda glukoz %53,4; ksiloz %11,9; galaktoz %11,4; mannoz %8,5; arabinoz %14,8; *Fagus crenata* kabuğunda glukoz %38,9; ksiloz %35,7; arabinoz %10,6; mannoz %9,1; galaktoz %5,7; *Quercus mongolica* kabuğunda glikoz %61,1; ksiloz %21,2; arabinoz %6,1; mannoz %7,8 ve galaktoz %3,8 oranında belirlenmiştir (Kofujita vd., 1999).

*Pinus pinea* L. kabuğunda, ortalama olarak çam kabuğunun yaklaşık %37'sine tekabül eden polisakkarit monomerik bileşimi, %44,6'lık bir glikoz baskınlığı göstermektedir. Hemiselülozlarda, ksilan ve mannozlar sırasıyla toplam monosakaritlerin %20,7 ve %18,2'sine karşılık gelmekte olup önemli bir miktara sahiptir. Bunlara ilave olarak, arabinoz önemli miktarlarda (monosakaritlerin %9'unda) galaktoz %7,6'sında bulunmuştur (Nunes vd. 1999).

Endemik bir meşe olan *Quercus vulcanica* 'nın kabuğunun monosakarit bileşimi; glukoz % 20,27; ksiloz %10,91; galaktoz % 0,71; arabinoz % 1,83 olarak tespit edilmiştir (Balaban vd., 2001).

Polisakaritlerin % monomerik bileşimi, hem *Picea abies* hem de *Pinus sylvestris*'de sırasıyla glukoz % 66,1-60,35; mannoz % 9,1-8,1; galaktoz % 4,7-7,5; rhamnoz % 1,0 -1,25; ksiloz % 9,2 – 10,1; arabinoz % 9,9 – 12,9 olarak birbirlerine benzer oranlarda çıkmıştır (Miranda vd., 2012).

Kavak kabuğunun toplam nötr şeker bileşenlerinin oranı % 72,3 olarak tespit edilmiş, en çok görülen monosakaritler ise sırasıyla glukoz % 44,2; ksiloz % 23,8; mannoz % 2,3; arabinoz % 0,9 ve galaktoz % 0,8 olarak bulunmuştur (Chung vd., 2012). *Quercus faginea* 'nın kabuğunun polisakaritlerinin esas olarak % 50,3 glukoz ve % 35,1 ksilozdan oluştuğu, bunun yanında arabinozun % 4,71, galaktozun % 3,09, mannozu % 0,79 oranında bulunduğu görülmüştür Ferreira vd., (2018).



Grafik 5. 10. Kabuk örneklerine ait hidrolizatların monosakarit bileşimleri

Lignoselülozük materyallerin hidrolizi genellikle asit muamelesiyle yapılır; elde edilen hidrolizat daha sonra maya gibi mikroorganizmalar tarafından biyoetanol fermentasyonu için kullanılır. Bu tür lignoselüloz hidrolizatı sadece glikoz değil, aynı zamanda ksiloz, mannoz, galaktoz, arabinoz ve oligosakaritler gibi çeşitli

monosakaritler içerdiğinden, bu tür şekerlerin başarılı endüstriyel üretimi için verimli bir şekilde fermente edilmesi amacıyla mikroorganizmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Katahira vd., 2006).

Grafik 5.10 'da görüldüğü gibi polisakaritlerin bileşimi, glukoz ve ksilan ana içerikleri bakımından beş kabuk örneğinde de benzer sonuçlar vermiştir. Glukoz varlığı göknar, kavak, meşe, çam, ve sırasıyla %26,85; %23,75; %22,88; %22,46 oranında bulunurken en az kayında %21,70 oranında tespit edilmiştir. Ksilan ise meşe, kayın, göknar, kavakda sırasıyla %21,58 ; %21,13; %19,88; %18,10 oranında bulunurken en az çamta %17,68 oranında bulunmuştur. Galaktan, mannan, ve arabinan litaratürle uyumlu olarak örneklerde düşük oranlarda çıkmıştır.

### 5.6.2. Etanol Üretimi

Kabuk, etanol üretimi için ucuz bir hammadde görevi görme potansiyeline sahip, insan besin zincirini etkilemeyen ve çevresel atık olarak değerlendirilen önemli bir doğal kaynaktır. Selülozun kabuktan, fermente edilebilir şekerler elde etmek için hidrolizindeki en büyük zorluk, onu çevreleyen ve erişimi zorlaştıran ligninden ayırmaktır. Asit hidrolizi, yüksek miktarda etanol elde edilmesinde kabuk içeriğinin fermentasyona yatkın hale gelmesi için kullanılan ön muamele yöntemlerinden biridir. Hidroliz edilen kabuk örnekleri literatürde belirtilen yöntemlerle fermentasyona uğratıldıktan sonra etanol üretim verimleri tespit edilmiştir. Ekstrakte edilmiş ağaç kabuğu örneklerinin etanol verimi, en yüksek 2,28 ml/100 g ile göknarda belirlenmiş olup, ardından bunu kayın, meşe, çam ve kavak sırasıyla 2,17, 2,02, 1,95 ve 1,87 ml/100 g olarak takip etmiştir (Tablo 5.11.).

Tablo 5. 11. *Kabuk örneklerinden elde edilen etanol miktarları (ml/100gram)*

Kabuk türü	Etanol verimi
Sarıçam	1,95
Saplı Meşe	2,02
Kafkas göknarı	2,28
Doğu kayını	2,17
Ak kavak	1.87

Horst vd. (2011b), on iki ağaçtan (*Hymenolobium petraeum*, *Tabebuia cassinoides*, *Myroxylon peruiferum*, *Nectandra lanceolata*, *Ocotea catharinensis*, *Cedrelinga catenaeformis*, *Cedrela fissilis Vell*, *Ocotea porosa*, *Laurus nobilis*, *Balfourodendron riedelianum*, *Pinus Elliotti*, *Paulownia imperialis*) elde ettiği odun yongalarının sülfirik asitle hidrolize edilip mayalandıktan sonra 6 l/ 100 kg ve 12,9l / 100kg arasında değişen etanol verimine sahip olduklarını belirtmişlerdir.

Yenilebilir gıda ürünlerinden etanol üretimine bağlı olmadan, odunların testere talaşından etanol üretimi mümkündür. Etanol verimi yaklaşık olarak % 3,0 veya 30,9 mg/ml olarak tahmin edilmiştir (Nwakaire vd., 2013).

Cotana vd. (2014), çam ağacı yongasını, tarımsal ormancılık sektöründen biyoetanol üretim sürecinde tamamlayıcı biyokütle kalıntısı olarak incelemişlerdir. Deneysel olarak test edilmiş örneklerin en iyi performansı (maksimum verim 10,60 g etanol / 100 g ham kuru malzeme) arasında yüksek değerler olarak elde edilmiştir.

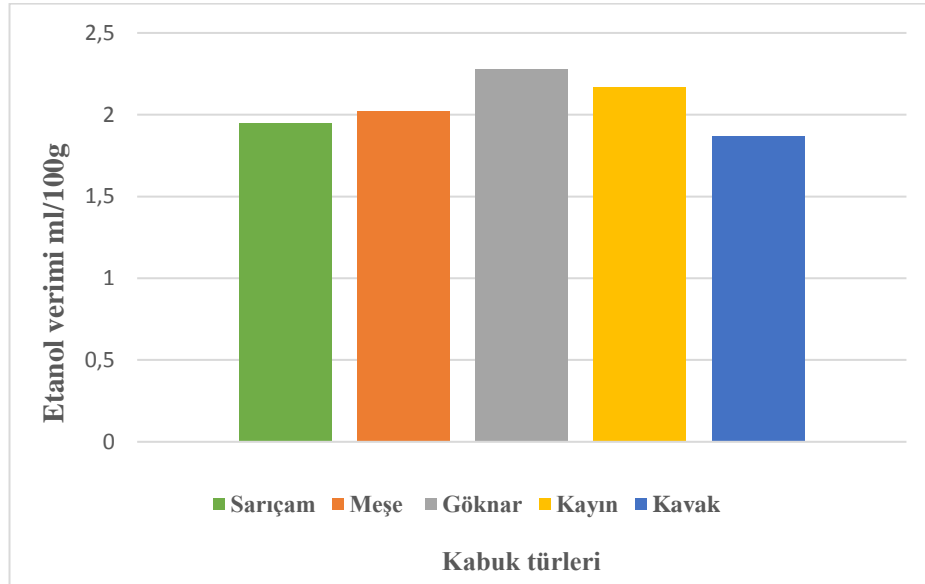
Frankó vd. (2015), *Picea abies* kabuğunun hacimsel etanol verimliliğinin ilk iki saatinde 1,7 'den 4,0 g/L'ye belirtmiştir. Ayrıca (Moncada vd., 2016) *Pinus patula*'nın en yüksek biyoetanol konsantrasyonunun 15-15,5 g/l civarında olduğunu bildirmiştir.

Victor vd., (2015), *Pinus radiata*'dan gelen çam kozalaklarının biyoetanol üretimi için potansiyel bir hammadde olduğunu belirtmiştir. Deneysel koşullar altında ekmek mayası (*Saccharomyces cerevisiae*) kullanılarak alkali (NaOH) ön muamalesinde 100 g çam kozalağı atığından 5,7 g etanol üretilebileceğini ifade etmişlerdir.

Afe (2016), yapmış olduğu çalışmada eku, maun ve gmelina ağaçlarının etanol verimliliklerinin sırasıyla 50,61 g/l 100 g kuru talaş ağırlığı, 55,43 g/l 100 g kuru talaş ağırlığı ve 53,01 g/l 100 g kuru talaş ağırlığı olduğunu belirtmiştir.

Ekmek mayası kullanılarak okaliptüs ağacından etanol üretimi sonrası elde edilen alkol miktarı 180 mg ve *Prosopis juliflora* kabuğunun fermantasyonuyla elde edilen maksimum biyoetanol konsantrasyonunun 21,45 g/l olduğunu belirtilmiştir (Sivarathnakumar vd., 2017).

Grafik 5.11’ de görüldüğü gibi en yüksek etanol verimi 2,28 ml/100 g ile göknar kabuğunda, 2,17 ml/100 g ile kayın kabuğunda, 2,02 ml/100 g ile meşe kabuğunda, 1,95 ml/100 g ile çam kabuğunda görülmüş en düşük değer ise 1.87 ml/100 g ile kavak kabuğunda görülmüştür. Etanol verimine ait bulgular literatür ile karşılaştırıldığında nispeten daha az çıkmıştır. Bunun nedeni olarak; çalışmanın ön-seyreltilmiş sülfirik asit hidrolize ve ardından hemen fermentasyonla yapılmış olması, ikinci kademe ilave hidroliz prosesinin gerçekleştirilmemiş olması söylenebilir. Buna ilave olarak içeriğinde bulunan yüksek miktarda lignin ve ekstraktif bileşenlerden dolayı kabuk, fermantasyon aşamasında uygun bir şeker kaynağı olarak kabul edilmemektedir (Kim vd., 2005); Robinson vd., (2002); Torget vd., (1991); Vazquez vd., (1987b). Ayrıca, Taherzadeh vd. (1997), kabuğun kimyasal bileşiminin ve yapısının odununkinden önemli ölçüde farklı olduğunu belirtmiştir. Kabuk, önemli ölçüde daha az karbonhidrat, ancak daha fazla ekstraktif ve kül içerir. Bu fiziksel ve kimyasal özellikler etanol üretim sürecini, bunun ve uygulanabilirliğini etkilemektedir. Ayrıca Menind vd. (2012), kabuğun biyoetanol üretimi için çok yetersiz bir hammadde olduğunu bildirmiştir. Kabukların kimyasal bileşimi, etanol üretimi için ideal değildir, çünkü kabukta selüloz içeriği nispeten daha az bulunmaktadır (Garcia-Perez, 2009).



Grafik 5. 11. Ağaç kabuğu örneklerinde etanol verimi (ml/100g )



## 5.7. Lignin Karakterizasyonu

Türkiye de en çok kullanılan endüstriyel ağaç türlerinden beş tanesine ait kabuk örneklerinin öncelikle ekstraktiflerinin uzaklaştırılması, sonrasında kalan atık maddenin hidrolize edilerek karbonhidratlarının uzaklaştırılmasının ardından uygun standart yöntemler kullanılarak kalan lignin elde edilmiş ve kalıntı lignine ait bir takım analizler yapılarak endüstriyel olarak değerlendirilebilme imkânları çalışılmıştır.

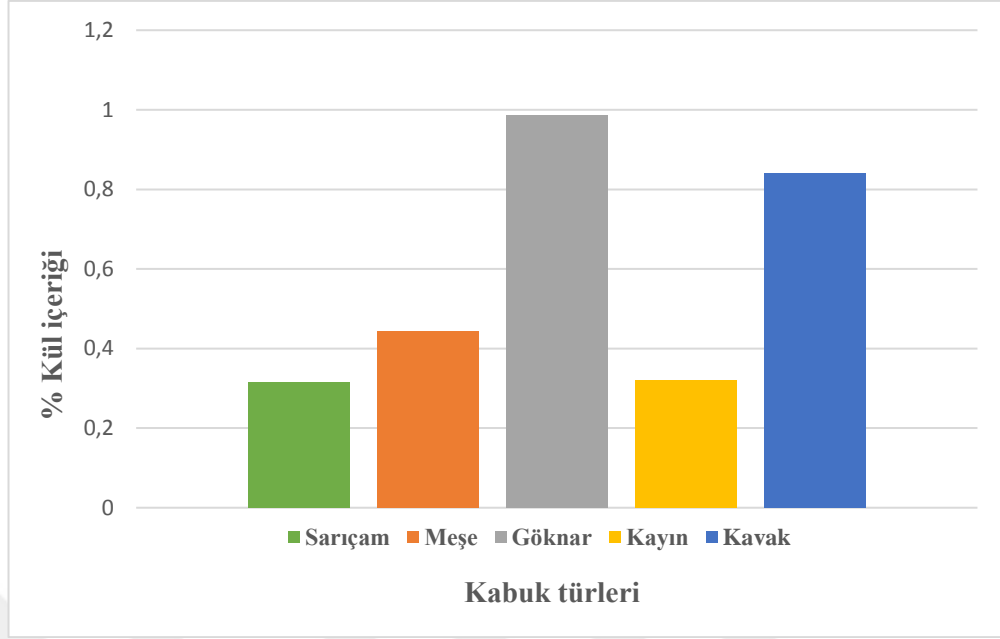
### 5.7.1. Kabuk Ligninlerinin Kül İçeriği

Lignin örneklerinin kül içeriği Tablo 5.12’de belirtildiği üzere materyalin oldukça az bir kısmını temsil etmektedir. Kül içerikleri göknar kabuğunda %0,99, kavak kabuğunda %0,84, meşe kabuğunda % 0,44, kayın kabuğunda ve çam kabuğunda %0,32 oranında bulunmuştur.

Tablo 5. 12. *Lignin örneklerinin kül içeriği (%)*

Kabuk örneği	%
Sarıçam	0,32
Saplı Meşe	0,44
Kafkas göknarı	0,99
Doğu kayını	0,32
Ak kavak	0,84

Grafik 5.12. farklı kabuk ligninlerindeki kül içeriği değerlerinin birbirleri ile karşılaştırmasını göstermektedir. Sonuçlar, lignin örneklerindeki kül içeriğinin göknar kabuğunda yüksek içeriğe sahip olduğunu ve bunu sırasıyla, kavak, meşe, kayın, çam kabuğu örneklerinin takip ettiğini ortaya koymuştur. Bulgularımız, göknarın en yüksek kül içeriğinin %0,99 olduğunu ve ayrıca en düşük kül içeriğinin çam içerisindeki çam kabuğu lignininde %0,32 olduğunu göstermektedir. Luo, (2010), lignin ekstratındaki kül içeriğinin %0,16 olduğunu bildirmiştir. Ayrıca %0 ve %2 yeşil çözelti ekstraksiyonu deneylerinden elde edilen lignin örneklerinde kül değerleri çok düşük bulunmuştur ve buğday samanı ligninindeki kül içeriği %1,9 bulunmuştur (Boeriu vd., 2004). Ház vd. (2019) kraft lignin tozunda % 0,22; odun dışı kaynaklardan elde edilen ligninde %0,66 ve yapraklı ağaç kraft ligninde %3,85 kül içeriği olduğunu bildirmiştir.



Grafik 5. 12. Kabuk örneklerinden elde edilen ligninin kül içeriği

### 5.7.2. Lignin Kabuğu Örneklerinde Fonksiyonel Grupların Tayini

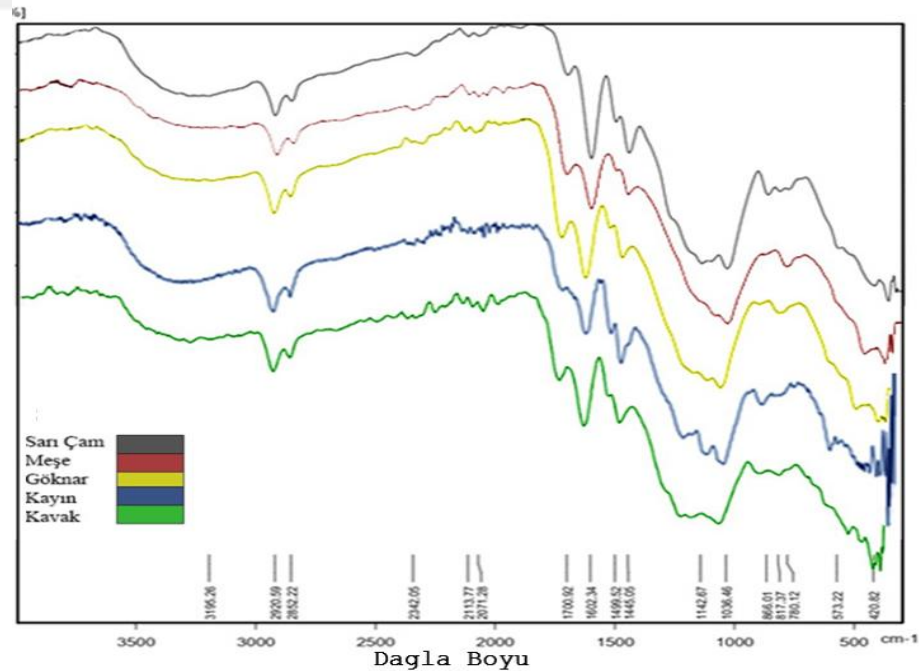
Yaygın olarak kullanılan bir yöntem olan FT-IR spektroskopisi, moleküler yapı ve bağ yapıları hakkında bilgi verir. Lignin iskeletinin karakteristik bantlarının ve fonksiyonel gruplarının analizi literatür verilerine göre yapılmıştır (Boeriu vd., 2004).

Tablo 5. 13. FTIR spektrumundaki sinyallerin lignin içindeki fonksiyonel gruplara atanması  $cm^{-1}$

Lignin kaynağı	Sarıçam kabuğu	Saplı Meşe kabuğu	Kafkas göknarı kabuğu	Doğu kayını kabuğu	Ak kavak kabuğu	Dalga boyu açıklaması
Dalga boyu ( $cm^{-1}$ )	3195	3153	3244	3261	3275	O-H daki gerilme titreşimi
	2920	2921	2922	2918	2920	CH daki gerilme titreşimi
	2852	2852	2852	2850	2850	Tersiyer CH grubları
	1700	1703	1704	1604	1703	Karbonil-karboksil gerilme
	1602	1601	1603	1496	1600	Aromatik gerilme bandı
	1499	1497	1499	1455	1449	C-H deformasyonu
	1142	1081	1148	1192	1128	C-O gerilme, aromatik (fenil)
	1036	1031	1090	1023	1028	C-O deformasyon (metoksil grup)
	866	784	869	867	772	guasil birimlerindeki 2, 5 and 6'daki C-H titreşim düzlemi

Tablo 5.13. dalga numaralarını ve bulunan önemli bant tanımlarını göstermektedir. Tüm ligninler, fenolik ve alifatik yapılarıdaki hidroksil gruplarına atfedilen 3153-3275  $\text{cm}^{-1}$ 'de geniş bir bant ve frekansları 2920 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir Karbonil, konjuge ya da konjuge olmayan karbonil gerilme titreşimlerinden kaynaklanan pikler 1700  $\text{cm}^{-1}$  civarında kuvvetli pik olarak bulunmaktadır. Aromatik iskelet titreşimleri 1600, 1496  $\text{cm}^{-1}$  ile the C–H deformasyonu ve aromatik halka titreşimleri ise 1497 and 1450  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenmektedir.

Grafik 5.13. çalışılan ligninlerin kızılötesi spektrumlarını ve bunların fraksiyonlarını göstermektedir. FT-IR spektrumları kimyasal yapı ve ligninlerin saflığı hakkında bilgi vermektedir. Spektrumda, her lignine özgü belirli titreşimlerin yanı sıra ortak özellikler de bulunur. Aşağıda, bu çalışmada kullanılan lignin örneklerinin kaydedilen spektrumlarının analizi Faix (1992)'ye göre yapılmış ve sonuçlar verilmiştir. Elde edilen beş lignin örneğinin IR spektrumları incelendiğinde, kaynağından bağımsız olarak spektrumlarının işlevsel grup bakımından yüksek benzerlik içerdiği görülmektedir.



Grafik 5.13. Kabuk örneklerinden elde edilen lignin fraksiyonlarının FTIR spektrumları

Çam kabuğu numunesinin FTIR spektrumlarına göre; tepe noktası  $3195,26 \text{ cm}^{-1}$  olan yayvan absorpsiyon piki, O-H gerilme titreşimine karşılık gelmekte olup,  $2920,59 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2850,22 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ise, alifatik C-H gerilme titreşimlerini (metoksi, metil, metilen metin gibi alifatik grup varlığını destekler),  $1602,34 \text{ cm}^{-1}$ 'deki bir pik ise, C=C titreşim bandının karşılık gelebilir (Grafik 5.13). Alifatik yapıdan kaynaklanan C-H bükülme titreşimi  $1499,52 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1445,05 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ile karakterize edilirken,  $1142,67 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1036,46 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler alkol ve  $866,01 \text{ cm}^{-1}$ 'deki küçük bir pik ise, lignin içeriğinde bulunan aromatik C-H fonksiyonel grubu ile karakterize edilir.

Meşe kabuğu numunesinin FTIR spektrumunda, benzer şekilde tepe noktası  $3153,21 \text{ cm}^{-1}$  olan yayvan absorpsiyon bandı, çoğunlukla fenol, alkol ve su gibi yapılarda bulunan O-H gerilme titreşimine karşılık gelmektedir.  $2921,48 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2852,78 \text{ cm}^{-1}$ 'deki orta şiddetli pikler ise alifatik C-H titreşimlerini,  $1601,88 \text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf pik C=C titreşim bandına karşılık gelmektedir ki bu durum aromatik yada alkenik yapının bulunabileceğini gösterir. Alifatik C-H bükülme titreşimi  $1497,52 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1448,07 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf pikler olarak karşımıza çıkarken,  $1081,89 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1031,37 \text{ cm}^{-1}$ 'deki ise alkollerdeki C-O bağına karşılık geldiği belirlenmiştir.

Grafik 5.13. göknar kabuğu numunesinin FTIR spektrumlarını göstermektedir, diğerlerinde olduğu gibi burada da tepe noktası  $3244 \text{ cm}^{-1}$ 'deki yayvan pik O-H gerilme;  $2922 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2852 \text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf pik C-H gerilme ve OH gerilme;  $1603 \text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf pik alkenik yada aromatik C=C titreşimine karşılık geldiği düşünülmektedir. Alifatik C-H bükülme titreşimi,  $1499,52 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1449,11 \text{ cm}^{-1}$  (zayıf pikler), alkol yapısındaki C-O bağının titreşimi,  $1148,65 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1090,79 \text{ cm}^{-1}$  pikleri ile karakterize edilmiştir.

Kayın kabuğundan elde edilen lignin numunesinin IR spektrumunda: OH grubu: tepe noktası  $3261 \text{ cm}^{-1}$  olan yayvan pik ile, alifatik C-H titreşimleri;  $2918,77$  ve  $1850,85 \text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf pikler ile, Aromatik ya da alkenik C=C titreşimleri,  $1604 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir pik ile, alkol bileşik sınıfının C-O bağ titreşimi  $1091 \text{ cm}^{-1}$  ve  $1023 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ile karakterize edilmiştir.

Kavak kabuğundan elde edilen lignin numunesinin IR spektrumunda: OH grubu: tepe noktası  $3275,82 \text{ cm}^{-1}$  olan yayvan pik ile, alifatik C-H titreşimleri;  $2920,50$  ve  $2850,53 \text{ cm}^{-1}$ 'deki zayıf pikler ile, Aromatik ya da alkenik C=C titreşimleri,  $1600,11 \text{ cm}^{-1}$ 'de zayıf bir pik ile, alkol bileşik sınıfının C-O bağ titreşimi  $1028,18 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler ile karakterize edilmiştir (Fițigău, Peter, ve Boeriu, 2013). Spektrumların ayrıntılı incelenmesinde görüldüğü gibi farklı kaynaklardan elde edilen lignin örneklerine ait işlevsel grup titreşimleri oldukça benzerdir.

Kabuk örneklerinin birbirinden farkları genel olarak  $1400 \text{ cm}^{-1}$ 'e kadar olan ve parmak izi bölgesi olarak adlandırılan bölgededir. Sarıçam ve göknar kabuğu ligninde sırasıyla  $1142$  ve  $1148 \text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan fenolik C-C-O bağı temsil eden pik diğer ligninler bulunmamakta ve diğer ligninlerde fenolik C-O bağı temsil eden piklerin ise farklı dalga boylarında meydana geldiği görülmüştür. Bu diğer ligninlerde aril grupları ile metoksil grupları arasındaki ester bağı ya da aril gruplara bağlı -OH gruplarında var olabileceğini göstermektedir. Ayrıca guasil birimlerindeki 2, 5 and 6'daki C-H titreşim düzlemini temsil eden pik saplı meşe ve kavakta  $784$  ve  $772 \text{ cm}^{-1}$  'de gözlemlenirken diğer ligninlerde  $866-869 \text{ cm}^{-1}$  arasında gözlemlenmiştir. Doğu kayınında  $1192 \text{ cm}^{-1}$  de oluşan pik fenolik halka ile ilişkilendirilmiştir.

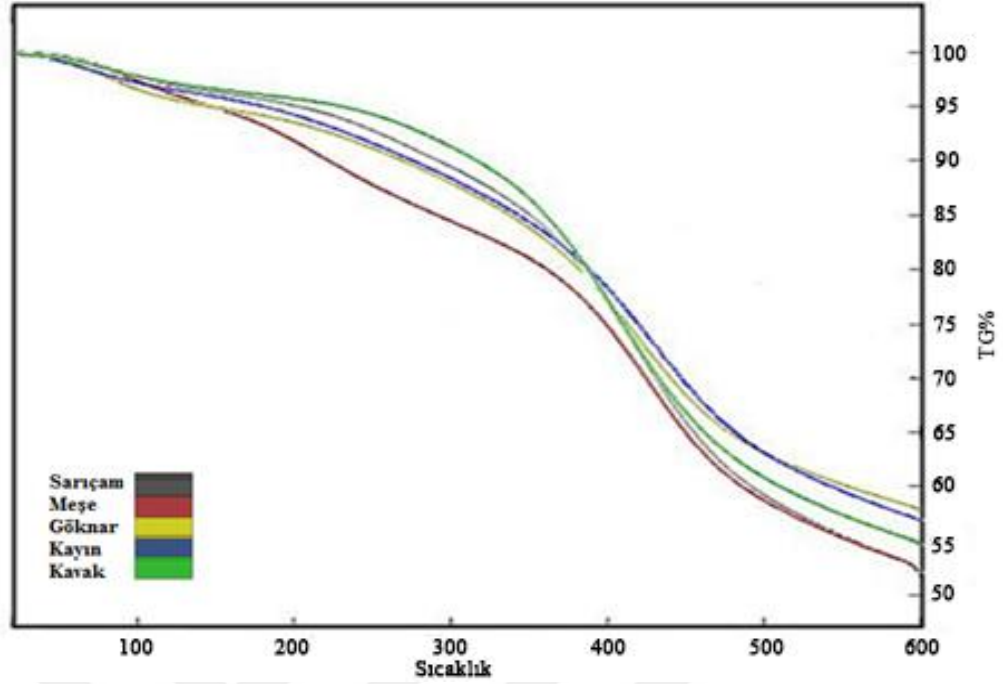
### **5.7.3. Kabuk Örneklerinin Termogravimetrik Analizleri (TGA)**

Hammaddelerin Thermo-gravimetrik analiz (TGA) profili, numunelerde bulunan yüzeye bağlı su, uçucu madde, hemiselülozlar, selüloz ve ligninin salınmasından dolayı sıcaklıktan kaynaklanan ağırlık kaybı hakkında net bir tahmin yapılabilmesine imkân verir. TG, DTG ve DTA çalışmalarında kavak, kayın, çam, göknar ve meşe kabuklarına ait lignin örnekleri  $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılmış ve ağırlık kayıpları yüzde olarak sıcaklık değişimine göre belirlenmiştir.

Tablo 5.14. Kabuk numunelerinin termo-gravimetrik analizleri (TGA, DTA, DTG)

Örnekler	Kütle kayıp sıcaklık aralığı	Kütle kaybı %	Toplam Kütle kaybı %	DTA°C	DTG <sub>maks</sub>
Sarıçam	0-100	2,3	2,3	157 ekzo	90
	100-244	5,2	7,5	261 endo	274
	244-489	31,5	39	439 ekzo	424
	489-600	13	52	546 ekzo	
Saplı Meşe	0-100	2,6	2,6	172 ekzo	112
	100-186	4,9	7,5	441 ekzo	219
	186-480	33,5	41	545 ekzo	429
	480-600	14,5	55,5		
Kafkas göknarı	0-100	3,7	3,7	153 ekzo	86
	100-230	3,8	7,5	271 ekzo	256
	230-492	33,5	41	433 ekzo	423
	492-600	15	56	552 ekzo	
Doğu kayını	0-100	2,3	2,3	140 ekzo	82
	100-225	3,7	6	263 ekzo	240
	225-497	34	40	444 ekzo	427
	497-600	13	53	546 ekzo	
Ak kavak	0-100	2	2	152 ekzo	80
	100-240	3	5	270 ekzo	260
	240-500	36	41	405 ekzo	400
	500-600	6,5	47,5	543 ekzo	

Tablo 5.14. çam kabuğu lignin örneklerine ait termal degradasyonlar incelendiğinde, lignin ayrışmasından kaynaklı olarak 0-244 °C’de %7,5 ağırlık kaybını, 244-489 °C’de %39 ağırlık kaybını ve 489-600 °C’de yüksek ayrışmadan dolayı % 2 ağırlık kaybını göstermektedir. Benzer şekilde göknar kabuğu örneğinde lignin ayrışmasından kaynaklı olarak 0-230 °C’de % 7,5 ağırlık kaybı, 230-429 °C’de %41 ağırlık kaybı ve 492-600 °C’de yüksek ayrışmada %56 ağırlık kaybı yaşanmıştır. Meşe kabuğu örneğinde lignin ayrışmasından kaynaklı olarak 0-186 °C’de % 7,5 ağırlık kaybı, 186-480 °C’de %41 ağırlık kaybı ve 480-600 °C’de yüksek ayrışmadan dolayı %55 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Ek olarak kayın kabuğu örneğinde lignin ayrışmasından kaynaklı 0-225 °C’de % 6 ağırlık kaybı, 225-479 °C’de %40 ağırlık kaybı ve 497-600 °C’de yüksek ayrışmaya bağlı olarak %53 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Ayrıca kavak kabuğu örneğinde 0-240 °C %5 ağırlık kaybı, 240-500 °C’de %41 ağırlık kaybı ve 500-600 °C’de yüksek ayrışmada %47,5 ağırlık kaybı gözlemlenmiştir.

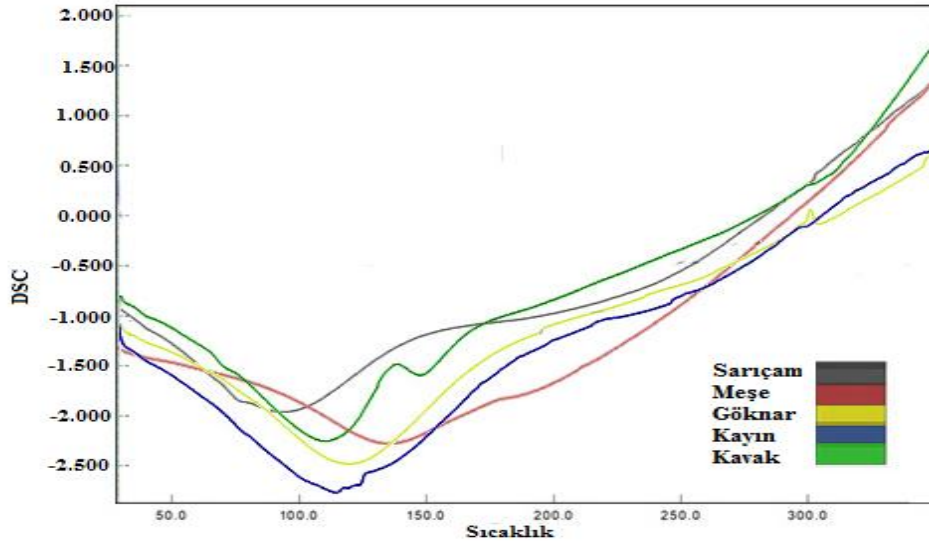


Grafik 5. 14. Farklı kabuk örneklerine ait lignin numunelerinin TGA grafikleri

Yapılan TGA analizleri sonucunda lignin numunelerine ait bozunma grafikleri Grafik 5.14 'de toplu halde verilmiştir. Örneklerin 600 °C 'ye kadar ısıtılmasıyla meydana gelen ağırlık kayıplarının %47,5 ile %56 oranında değiştiği görülmüştür. Beş kabuk örneğinden elde edilen lignin numuneleri, oluşan fiziksel ve kimyasal değişimlerle 3 aşamalı çoklu değişim durumu göstermişlerdir. İlk aşama sıcaklığın 0 °C'den 186-244 °C'ye ulaşmasıyla görülen nem içeriği ve uçucu madde salınımına bağlı %5 ile %7,5 arasında değişen ağırlık kayıpları görülmüştür. Bu sonuçlar literatür bulguları ile de örtüşmektedir (Wyasu vd., 2016). İkinci aşama sıcaklığın 186-244 °C 'den 480-500 °C'lere çıkarılmasıyla oluşan %31,5 'den %36 'ya varan ağırlık kaybının yaşanmasıdır. Bu kütle kaybı kuvvetle muhtemel, lignin içerisinde kalan selüloz ve hemiselüloz bileşenlerinin bozulmasından kaynaklanıyor olabilir (Wyasu vd., 2016). Son aşama ise sıcaklığın 480-500 °C'lerden 600 °C'ye çıkarılarak %47,5 ile %56 'ya varan oranlarda ağırlık kaybı olmasıdır. Bu ağırlık kaybı ligninin degradasyonu ve parçalanmasından kaynaklı olabilir (Wyasu vd., 2016). TGA analizlerine ait bütün grafikler Ek 4'te verilmiştir.

#### 5.7.4. Kabuk Örneklerine Ait Lignin Numunelerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) Analizleri

5 Adet endüstriyel odun türüne ait kabuk örneklerinden elde edilen lignin numunelerinin DSC analizleri, sertleşme sıcaklıklarının çalışılan 5 örnek için de farklı olduğunu göstermiştir. Meşe kabuğu lignininin sertleşme sıcaklığı 135 °C ile nispeten yüksek çıkmış, daha sonra göknar kabuğunda 119 °C, kayın kabuğunda ve kavak kabuğunda 114 °C ve en düşük çam kabuğunda 107 °C olarak elde edilmiştir. Genel olarak, lignin içindeki sertleşme sıcaklığı, çoğu sentetik polimerlerin sertlik sıcaklığı değerleriyle karşılaştırıldığında yüksek olan 100 ila 180 °C arasındadır (Feldman vd., 2001). Yüksek sertleşme sıcaklığı, lignin ana zincirindeki fenolik hidroksil grupları arasında hidrojen bağı oluşumu ile ilişkilidir (Buranov vd., 2010). Lignin ana zincirindeki daha yüksek miktarda aromatik halka da yüksek sertleşme sıcaklığına katkıda bulunur (Buranov vd., 2010).



Grafik 5. 15. Kabuk lignini örneklerinin DSC analizi grafikleri

Grafik 5.15 'te farklı tür kabuklarından elde edilen lignin numunelerine ait DSC grafikleri karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. Bu analizlere göre ısı akış modeli beş farklı türe ait kabuk lignini örneklerinden (çam, meşe, göknar, kayın, kavak) elde edilen sonuçlara dayanmaktadır. Çalışılan örneklerin sertleşme sıcaklıkları 91 ila 135 °C arasında belirlenmiştir. Sertleşme sıcaklıkları çam kabuğu lignini için 91 °C, meşe kabuğu lignini için 135 °C, göknar kabuğu lignini için 119 °C, kayın kabuğu lignini



için 114 °C ve kavak kabuğu lignini için 107 °C bulunmuştur. Elde edilen değerler literatür çalışmalarında elde edilen değerlerle uyum içindedir. Literatürde lignin için cam geçiş sıcaklık aralığı 100-180 °C'dir (Poletto, 2017). DSC analizi grafiklerinin tamamı Ek 5'te verilmiştir.



## 6. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 6.1. Sonuç

Türkiye 'de üretimi yapılan ve endüstriyel amaçlı kullanılan ağaçlar bünyelerinde önemli oranda, biyokütle olarak değerlendirilen bir yan ürün olan ağaç kabuğunu bulundurmaktadırlar. Orman ürünleri endüstrisinde kullanılan ve endüstriyel türlerin işlenmesi sırasında açığa çıkan ve sadece yakıt olarak değerlendirilen kabuktan içerisinde kıymetli kimyasalların olduğu değerli bir ekstrasat kaynağı olarak yararlanılabilir. Türkiye'de en çok işlenen ağaç türlerimizden sarıçam, saplı meşe, karkas göknarı, doğu kayını ve akkavak kabuğu örneklerinin kimyasal bileşimlerinin analizi ile başlayan çalışmamızda kabuk örnekleri metanol su ve hegzan çözücülerini ile iki farklı yöntemle ekstrakte edilmiştir. Elde edilen ekstraktlar uygun yöntemler kullanılarak analiz edilmiştir ekstraksiyon içeriğindeki farklılıklar, incelenen kabuk türleri arasında ölçülmüş ve ekstrakt içeriğindeki karşılaştırmalarda kavak kabuğunun metanol-su çözeltilisindeki ekstraktif madde miktarının yüksek olduğu görülmüştür. İncelenen tüm kabuk örneklerinin %45,9 ile %54,9 arasında holoselüloz içeriği olduğu görülmüş ve en fazla ligninin %32,6 gibi yüksek içeriğiyle meşe kabuğunun ana bileşenlerinden biri olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan ekstraksiyon sonucunda elde edilen kabuk ekstraktlarının GC-MS analizi sonuçları uçucu bileşenlerin monoterpenler gibi farklı hidrokarbon bileşiklerinden oluştuğunu göstermiştir. Bulgularımız çam, meşe, göknarı, kayın ve kavak kabuklarının, biyo aktif bileşiklerin elde edilemesi için çok büyük bir hammadde kaynağı olduğunu göstermektedir. Bu kapsamda endüstriyel ağaç türü kabuklarından sanayide en çok kullanılan beş türün kabuklarından elde edilen ekstraktif bileşenleri içerisindeki uçucu organik bileşikler (VOC), GC / MS yöntemleri kullanılarak teşhis edilmiştir.

Bu çalışmada, beş kabuk numunesinin (çam, meşe, göknar, kayın ve kavak) hegzan ekstraktlarının ana bileşenlerinin, kimyasal yapıları tespit edilmiştir.  $\alpha$ -pinen değerleri çam %41,4 ve ardından göknar %36,2, meşe %12,9 ve kavak %6,89 örneklerinde en yüksek içerikte tespit edilmiştir. Buna ilave olarak  $\beta$ -pinen, meşede %12,53; çamda

%6,88; kavakta %5,95 ve göknar kabuğunda %2,01 örneklerinde ikinci en baskın bileşik olmuştur. Ayrıca D-limonen, meşe'de %7,21; çam %4,51 ve kavak %3,44 bulunmuştur. Üstelik mirsen, %4,44 meşe, %3,2 çam ve %2,80 kavak'ta bulunma oranıyla dikkatleri çekmiştir. Dietil fitalat içeriği kayın kabuğunda %23,89 ile yüksek oranda bulunurken kuru örnek ağırlığına oranla göknar kabuğunda %9,34; çam kabuğunda %6,56 ve meşe kabuğunda %4,83 bulunmuştur. Ayrıca skualen, kayın kabuğunda %8,23; meşe kabuğunda %4,16; kavak kabuğunda %2,79 ve göknar kabuğunda %2,14 olarak bulunmuştur. Stigmast-5-en-3-ol (3.beta) Göknar'da %5,12 ve meşe kabuğu numunesinde %5,42 olarak bulunmuştur.

Ayrıca, çam kabuğu ekstraktif örneklerinde terpineol % 4,83; camphene %2,04; cembrene %6,26; kaur-16-en-19-ol %3,18 gibi uçucu organik bileşikler, biraz yüksek oranda bulunurken, meşe örneklerinde cis-11-eicosenoic asit %2,55 bulunmuştur. Ek olarak göknar kabuk örneklerinde verbenon %4,01; (12Z) -abienol %3,04 ve metil abietate %6,23, 1-sekizkosanol (cas) %2,38, sikloisolongifolen %3,79'dur. Kayın kabuğunda heksanal (cas) %2,57 benzen, 1,2-dietil- (cas) %2,29 -- 4(1e) -3-hidroksi-1-propenil) -2-metoksifen %5,51, benzoik asit, 2,4-dihidroksi-3,6-dimetil-metil ester %2,01, dibutil fitalat %3,12, 1-Eicosanol (CAS) % 2,03 bulunmuştur. Ayrıca kavakta kabuğunda, oktadekanal %3,87; heptacosanol (CAS) % 4,96; lup-20 (29) -en-3-one %13,95; lupeol %10,54 bulunmuştur.

Metanol su ekstraksiyonu sonucunda elde edilen kabuk ekstraktiflerinin 280 nm'de HPLC analiz edilmiştir. Sonuçlarda, kabuk ekstraktlarının toplam sekiz farklı flavonoid içerdiğivtespit edilmiştir; kavak kabuğunda en yüksek oranda mirisetin (87,76mg/l) bulunurken bununla birlikte eletheroside (14,2 mg/l), kuersetin (13,3 mg/l), taksifolin (4,14mg/l), kamferol (1,92mg/l), naringin (2,26mg/l), luteolin (0,75mg/l), kamferol (1,92mg/l) gözlemlenmiştir. Çam kabuğu ekstraktif örneğinde ise mirisetin 20,80 mg/l; eletheroside ( 9,45 mg/l); kuersetin ( 3,98 mg/l); taksifolin (1,87 mg/l) oranında belirlenmiştir. Buna ek olarak %1,07 butein ve luteolin %0,10; kamferol %0,81 ve naringin (0,38mg/l) oranında bulunmuştur. Bunun yanı sıra meşe kabuğu flavonoidlerinin HPLC analizinde mirisetin (7.98 mg/l); kuersetin (1,97 mg/l); taksifolin (1,39 mg/l); kamferol (0,70 mg/l )ve naringin (0,35 mg/l), luteolin(0,47 mg/l); butein (0,36 mg/l); eletheroside (0,69 mg/l) olarak bulunmuştur. Göknar

kabuğunda, mirisetin (10,8 mg/l) olarak bulunurken, taksifolin (4,24 mg/l); kuersetin (3,22 mg/l); butein (1,78 mg/l); naringin (0,57 mg/l); luteolin (0,34 mg/l); kamferol (0,77 mg/l); eleutheroside (0,42 mg/l); içerikleri bir miktar yüksek bulunmuştur. Kayın kabuğu ekstraktlarının, test edilen ağaç kabuğu türleri arasında en düşük flavonoid içeriğine sahip oldukları görülmüştür. Kayın kabuğu flavanoid bileşikleri olarak; mirisetin (2,54 mg/l); eleutheroside (2,90 mg/l); kuersetin (1,30 mg/l), taksifolin (1,17 mg/l); kamferol ( 0,50 mg/l); naringin (0,48 mg/l; butein (0,08 mg/l ve 0,23 mg/l) oranında luteolin tespit edilmiştir.

Bulgularımız metanol su ekstraksiyonu sonucunda elde edilen kabuk ekstraktlarının toplam fenolik madde içeriklerinin kavak kabuğunda en yüksek toplam fenol içeriği 100 GAE mg/g bulunmuş, ardından bunu Çam 88 GAE mg/g ve Gökmar 73 GAE mg / g, Meşe 48 GAE mg/g ve en düşük içerik ise Kayın 42,4 GAE mg/g olarak takip ettiği tespit edilmiştir. Toplam flavonoid içeriği, Kavak 54 CE mg / g, ardından bunu Gökmar 38 CE mg / g, Meşe 32 CE mg/g ve Kayın 31 CE mg / g, Çam 22 CE mg/g takip ettiği ortaya konulmuştur.

En yüksek antioksidan aktivitesi kavak kabuğu ekstraktları için elde edilmiş olup bunlar; FRAP %69,2; metal şelatlama %65,1; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> temizleme aktivitesi % 64,5; ve DPPH indirgeme aktivitesi % 60,3 olarak bulunmuştur. Kavak kabuğu en yüksek mirisetin içeriğine (87,7 mg/l ), sahip olduğundan dolayı güçlü antioksidan aktivitesi göstermektedir. Çam kabuklarına ait metanol su ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri FRAP %45,8; DPPH %57,8; Metal şelatlama %45; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> temizleme aktivitesi ise %57,8 iken meşe kabuğu ekstraktlarının antioksidan aktiviteleri FRAP %36,6; metal şelatlama %38; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> %48,3 ve DPPH temizleme aktivitesi %43,8. Ayrıca kayın kabuğu ekstraktlarının FRAP %37,0 ; DPPH %41,1; metal şelatlama %45,1 ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> temizleme aktivitesi %46,4 ile en düşük antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir.

Ekstrakte edilmiş kabuk örneklerinden elde edilen atıkların derişik asit hidrolizi sonucunda elde edilen hidrolizatlarının monosakkarit kompozisyonları içerisinde en baskın olanı glukan varlığı gökmar, kavak, meşe, çam, ve sırasıyla % 6,85; %23,75; %22,88; %22,46 oranında bulunurken en az kayında %21,70 oranında tespit edilmiştir.

Ksilan ise meşe, kayın, göknar, kavakda sırasıyla %21,58 ; %21,13 ; %19,88; %18,10 oranında bulunurken en az çamta %7,68 oranında bulunmuştur. Ekstraktiflerinden arındırılmış kabuğun etanol üretiminde değerlendirilebilirliği araştırılmıştır. Etanol üretim verimi göknar kabukları için % 2,28ml/100g; meşe kabukları için 2,17 ml/100g; meşe kabukları için 2,02 ml/100g ve çam kabukları için 1,95 ml/100g iken en düşük etanol üretimi ise kavak kabuğunda 1,87 ml/100g olarak elde edilmiştir.

Öte yandan, ekstraktiflerden arındırılmış ve karbonhidratları da hidrolize edilerek uzaklaştırılmış beş farklı türe ait kabuk örneğinin kalıntı lignin örneklerinin kül içeriği miktarları göknar için %0,99, kavak için %0,84; meşe için %0,44; kayın için %0,32 ve çam için %0,32 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen kabuk lignini numunelerindeki fonksiyonel gruplarının belirlenmesi için FTIR spektrumları elde edilmiştir. 3153-3275  $\text{cm}^{-1}$  bant aralığı fenolik ve alifatik yapılarıdaki hidroksil gruplarına atfedilmektedir. 2920 ve 2850  $\text{cm}^{-1}$  merkezli olan bantlar ağırlıklı olarak aromatik metoksil grupları ve yan zincirlerin metil ve metilen gruplarındaki C-H'nin bağlarını göstermektedir. 1700  $\text{cm}^{-1}$  bölgesi de konjüge edilmemiş karbonil / karboksil gruplarını belirtmektedir. 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de Aromatik iskelet titreşimi ile 1496  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-H deformasyonu yaklaşık 1497'de 1450  $\text{cm}^{-1}$  deki aromatik halka titreşimiyle birleşmiştir. Spektrumların ayrıntılı incelenmesinde görüldüğü gibi farklı kaynaklardan elde edilen lignin örneklerine ait işlevsel grup titreşimleri oldukça benzerdir. Kabuk örneklerinden izole edilen lignin numunelerinin ayrışması Thermo-gravimetrik analizi (TGA) kullanılarak, ligninde meydana gelen ağırlık kaybı ölçümlenerek belirlenmiştir. İlk aşamada 0 °C ila 186-244 °C sıcaklıklar arasında ağırlıkça %5 ila %7,5'lik bir kayıp oluşmuştur. İkinci ayrışma aşamasında 186-244 °C ila 480-500 °C sıcaklık aralığında %31,5 ila 36'dır. Profilin son aşamasında 480-500 °C ila 600 °C sıcaklık aralığında ise ağırlıkça %6,5-15 kayıp görülmüştür.

Türkiye'de en çok hammadde olarak kullanılan beş ağaç türü kabuğundan izole edilen lignin örneklerinin camsı geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetresi (DSC) cihazı kullanılarak belirlenmiş ve camlaşma (camsı geçiş, glass transition) sıcaklıkları kavak kabuğu lignini için 107 °C, kayın kabuğu lignini için 114 °C, çam kabuğu

lignini için 91 °C, göknar kabuğu lignini için, 119 °C ve meşe kabuğu lignini için 135 °C olarak belirlenmiştir.

## 6.2. Öneriler

Yapılan bu çalışmanın amacı Türkiye’de endüstriyel olarak en çok üretimi yapılan ve değerlendirilen 5 farklı ağaç türüne ait kabuktan katma değeri yüksek faydalı ürünler üretilmesi yönündeki imkânların araştırılmasıdır. Ağaç kabuğu, farmasötik ve biyoaktif kimyasallar olarak kullanılacak farklı değerli bileşiklerin elde edilmesi için uygun bir hammaddedir. Kabuktan çıkan bu çeşitli kimyasal bileşikler, farklı endüstriyel alanlarda kullanılabilir.

Ağaç kabuklarından kimya endüstrisinde kullanılacak yeni ve katma değeri yüksek ürünler üretilmesi için farklı kabuk örneklerinin kimyasal karakterizasyonlarının ve biyolojik aktivitelerinin çok iyi tanımlanması gerekir. Bu çalışmada, Türkiye orman ürünleri sanayiinde en çok kullanılan endüstriyel beş ağaç türü kabukları temel bileşen analizleri yapıldıktan sonra hem uçucu organik bileşenler ve hem de uçucu olmayan organik bileşenlerin etkili bir şekilde elde edilebilmesi için sırasıyla hegzan ve metanol-su çözücülerıyla ekstrakte edilmiştir. Elde edilen bu ekstraktların uygun standart yöntemlerle kimyasal karakterizasyon (toplam fenol, toplam flavonoid) ile biyolojik karakterizasyon (antioksidan aktivite) analizleri yapılmıştır.

Terpenoid içeriği yüksek olan kabuk örneklerinin; gıdalar, ilaçlar, kozmetik ürünleri, hormonlar, vitaminler ve benzeri alanlar gibi bir çok endüstride rahatlıkla değerlendirme imkânı bulacağı açıktır. Ayrıca, bu kabuk türlerinde yüksek fenolik madde içeriği ve sekiz farklı flavonoid bileşeninin bulunması, gıda ve ilaç endüstrisinde potansiyel uygulamaları olan doğal bir koruyucu madde olarak kullanımının oldukça uygun olduğunu göstermektedir.

Kabuk ekstraktlarının çeşitli potansiyel kullanım alanları vardır ve antimikrobiyal özelliklerinin insanlar tarafından biliniyor ve güncel hayatta uygulanıyor olması buna güzel bir örnektir. Kabuk ekstraktları çeşitli kimyasal bileşenler içerir ve çalışma sonuçları fenolik bileşiğin ve terpenoidin antimikrobiyal etkisi için ümit verici maddeler olduğunu göstermektedir.

Ağaç kabuklarından terpenoidler ve bunların monoterpenleri gibi birçok uçucu bileşenler yiyeceklerde ve içeceklerde tatlandırıcı katkı maddeleri olarak, kozmetiklerde parfüm ve parfüm kimyasalları imalatında ara maddeler olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca ev ürünlerinde (örneğin, deterjanlar, sabunlar, oda spreyleri ve böcek kovucular) koku olarak ve bazı eski ilaçlarda aktif bileşen olarak kullanılabilir. Örneğin pinen, monoterpen karışımının ana bileşenlerinden biridir ve monoterpenleri çözmek için kullanılır. Monoterpenleri genellikle güvenli maddeler olarak kabul etmekle birlikte, Terpenlerin biyolojik etkinliğinden dolayı, ağaç kabuklarından elde edilen ürünlerin çeşitli insan hastalıklarının tedavisi için kemoterapötik ajanlar olarak potansiyel kullanım olanağını da artırmaktadır.

Ağaç kabuğu terpenoid bileşenlerinin en önemlilerinden birisi  $\alpha$ -pinen dir. En çok açığa çıkan, ucuz ve farklı uygulamaları daha önce detaylı olarak çalışılmış bileşendir. Parfümeri, farmakoloji, vernik ve boyalar, nakliye ve havacılık yakıtlarında katkı maddesi olarak değerlendirilebilmektedir.

Limonen, temel olarak kozmetikte, tıpta - doğal tıptaki aromaterapi dahil, parfüm endüstrisinde, gıda endüstrisinde (aroma ve koku katkı maddeleri) kullanılan limonen, büyük şirketler tarafından üretilen gazlı içeceklerde de kullanılmaktadır. limonenlerin hoş kokulu bir bileşik olması ve meyve sularında bir dengeleyici olarak kullanımının yanında dondurmalarda ve tatlılarda kullanılabilir. Antibakteriyel ve dezenfekte edici özelliklere sahip olmasından dolayı tarımda ekolojik özellikli böcek ilacı olarak ve ayrıca kanatlı hayvan yemlerinin bir bileşeni olarak da kullanılabilir. Limonen, organik kimya endüstri için birçok faydalı ara maddenin sentezinde ve ayrıca organik sentezler için alternatif bir çözücü olarak da kullanılabilir.

Kabuk ekstraktları içerisinde yer alan fitalatlar polivinil klorür (PVC) üretiminde kullanılan yaygın plastikleştiricilerdir, ağırlıkça plastik ürünlerin %10-60 'ına kadar bulunabilirler. Esnekliği ve şeffaflığı artırma yeteneklerinden dolayı bu tür ürünlerin yapımında kullanılırlar. 2004 yılında dünya çapında italat üretiminin yıllık 6.000.000 ton olduğu tahmin ediliyor. Fitalatlar, vinil döşeme, duş perdeleri, yiyecek kapları ve ambalajları, oyuncaklar, yer karoları, yağlayıcılar, sızdırmazlık maddeleri

ve yapıştırıcılar dahil olmak üzere çok çeşitli ürünlerde bulunur. Fitalatlar ayrıca parfüm, göz farı, nemlendirici, oje, saç spreyi ve sıvı sabun gibi kozmetiklerde çözücü olarak kullanılabilir.

Ayrıca, skualen ve lupeol gibi eczacılık ve gıda endüstrilerinde uygulama alanı olan birçok bileşik de kabuk ekstraktifleri içerisinde bulunmaktadır. Skualenin en önemli biyolojik etkileri, ciltte bir kanser inhibitörü antitümör ve antioksidan madde olarak göze çarpmakta, ilaç ve kozmetik sektöründeki uygulamalarının önümüzdeki on yılda daha fazla talep göreceği beklenilmektedir.

Son çalışmalarda lupeol ve bazı analogların yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduğu ve ayrıca kanser, koroner ve hepatik hastalıkları önlemek için besin takviyesi olarak tüketilmesi potansiyeli olduğu söylenebilmektedir. Klinik olarak kullanılan anti-enflamatuar ilaçların yapımında kullanılmakta olduğu da söylenebilir.

Kabuktaki fenolik maddelerin yüksek içeriği nedeniyle kozmetikte, besin takviyesi gibi çok çeşitli ticari ürünlerde, eczacılıkta, gıdalarda koruyucu ve antioksidan, hayvan yemlerin üretiminde ve tahıllar için biyostimülatör olarak kullanılan taksifolin gibi birçok hayati bileşenden oluşan fenolik bileşikler üretilmek ve kullanım alanını yaygınlaştırmak oldukça önem arz ediyor. Örneğin ABD'de taksifolin, gıda takviyesi olarak pazarlanmaktadır. Sadece Rusya'da yıllık karaçam üretiminin 30 milyon m<sup>3</sup> olduğu göz önüne alındığında, yılda 40.000 ton taksifolin üretilbileceği anlamına gelmektedir. Günümüzde bu üretim 100 t/a 'nın altında, ancak Avrupa Gıda Güvenliği Otoritesi, yakın zamanda taksifolin yeni bir gıda maddesi olarak onaylamıştır. Taksifolin pazarı bu sebeple Avrupa Birliği Ülkelerinin oluşturduğu büyük pazarda gelecekte önemli bir ürün haline alacaktır.

Kuersetin insanlarda yaşam tarzıyla ilgili hastalıkların tedavisi için çeşitli şekillerde ve dozajlarda piyasada bulunmaktadır. Gelecekte, atık olarak değerlendirilen endüstriyel kabuklardan ekonomik yöntemlerle elde edilmesi ve yararlanması halinde farklı çalışmalar konu olabilecek önemli bir bileşendir.

Bitkisel ürünlerin kullanımı yaygın bir uygulama olmasına rağmen, kabuk flavonoidlerinin kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde kullanımı konusunda bu



çalışma ile birlikte yeni uygulamalar geliştirilebilir. Flavonoidlerin ana kullanım uygulamaları; yaşlanma, selülit, anti-couperosis ve cilt temizleme ürünlerinde, yatıştırıcı, sıkılaştırma, bakterisit özellikleri gibi uygulamalardır. Saflaştırılmış flavonoidlerin kullanımı, kişisel bakım ve kozmetiklerde önemli bir potansiyele sahiptir. Kuersetin, kuercitrin, isokuersetin, apigenin, biochanin, genisteine, daidzein ve rutin gibi bazı flavonoidler ticari olarak temin edilebilmektedirler.

Naringin ve naringenin, antibakteriyel, antiinflamatuvar, östrojen karşıtı, adipoliz aktivitesi, antidiyabetik, anti - alzheimer hastalığı, apoptoz, antiviral, anti-alerjenik, anti-obezite ve Akciğer kanseri, meme kanseri, rahim ağzı kanseri v.b. çeşitli kansellere karşı anti-kanser aktivitesi gibi önemli farmakolojik aktivitelere sahiptir. Yukarıda bahsedilenler yüzünden, naringin ve naringenin yakın zamanda diyet takviyesi olarak büyük ilgi görmüştür.

Ağaç kabuğundaki flavonoidlerin yüksek içeriği, gıdalarda oksidasyonu önlemek için kullanılabilir doğal antioksidanların gıda endüstrilerine yoğunlaşmasını işaret etmektedir. Flavonoidler, yağ ve yağların oksidasyonunu önlemek için gıda koruyucu olarak hayvan yemlerine destek, vitaminler ve enzimlerin muhafazası, gıda maddelerinde mikrobiyal büyümenin inhibisyonu ve gıdalarda ve besin takviyelerinde fonksiyonel bileşen olarak kullanılırlar. Gıdalarda flavonoidlerin en çok çalışılan uygulamaları, kırmızı etlerde ve kümes hayvanlarında, lipit oksidasyonunu inhibe etmek, gıdalarda ve etlerde bozulmaya neden olan mikroorganizmaların üremesini geciktirici doğal fonksiyonel katkı maddesi olarak kullanılabilir. Bazı çalışmalar bu bileşiklerin et kalitesi ve diğer ürünler üzerinde koruyucu etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Kabuk flavonoidleri literatürde son 10 yılda çok fazla ilgi görmüştür ve çeşitli potansiyel yararlarını ortaya koyan çok sayıda çalışma yapılmıştır. Fakat insan sağlığına zararlı olan sentetik ilaçların ve katkı maddelerinin yerini alabilecek çok daha fazla sayıda flavonoidin keşfedilmesi ve insanoğlunun hizmetine sunulmasına ihtiyaç bulunmaktadır.

Değerli bileşenleri içerisinde bulunduran kabuk ekstraktiflerinin kabuktan alınmasının ardından kalan atık ürünlerden hidroliz ve fermantasyonla üretilen biyoetanol, yakıt katkı maddesi olarak kullanımının yanında alkol bazlı ürünlerin üretiminde de değerlendirilebilmektedir. Fakat bu konu ile ilgili olarak daha ekonomik, çevre dostu ve aynı zamanda daha verimli alkol üretmek için çok daha fazla araştırmaya ihtiyaç vardır. Zira kabuk atıkları içerisinde bulunan karbonhidrat içeriğinin oduna oranla daha az olması etanol veriminin artırılmasını veya bu atıkların daha etkili kullanımını gerektirmektedir. Bundan hareketle ekstraktiflerden arındırılmış kabuk atıkları, değerli bir biyokütle olarak yenilenebilir bir enerji kaynağı ve ayrıca kompost olarak da değerlendirilebilir nitelikte olduğunun vurgulanması gerekir. Üretim verimlilikleri açısından tatminkar seviyelerde olmasa da, ağaç kabuğundan ve lignoselüloz biyokütleden etanol üretimi, enerji ihtiyaçlarını karşılama ve çevresel faydalar sağlama açısından önemli potansiyele sahiptir. Biyoetanol yakıt dışında, çok çeşitli kimyasalların (olefinler, plastikler ve organik çözücüler) ve fermente edilebilir şekerler, çözücüler ve içecek yumuşatıcılar gibi katma değerli ürünlerin üretiminde değerlendirilebilirler. Birçok madde için çözücü olarak ve parfüm, boya, vernik ve patlayıcı madde yapımında oldukça yaygın kullanım alanı bulunmaktadır

Ağaç kabuklarının lignin içeriklerinin yüksek oluşu nedeniyle, bu ligninin izole edilerek endüstriyel üretimde kullanılması oldukça ilgi çekici görülmektedir. 2014 yılında, lignin çoğunlukla küresel Pazar hacminin %65 'ini aşan oranlarda makromoleküllerin imalatında kullanılmıştır. Makromoleküllerde lignin, çeşitli endüstrilerde dağıtıcı, bağlayıcı ve emülgatör olarak uygulama alanı bulabilir, ancak birçok durumda ligninin bu kullanımları çoğunlukla düşük değerli ürünlerin elde edilmesi anlamı taşımaktadır. Bununla birlikte, lignin tutkal üretiminde fenol ile süstitüe edilerek kullanılabilmesi gibi lignin; inşaat ve otomotiv, havacılık ve uzay endüstrisi (uçak), rüzgar enerjisi fabrikaları ve spor ekipmanları (bisiklet, tenis raketi) vb. alanlarda oldukça geniş kullanım alanı bulan plastik ve karbon fiber (CF) üretiminde de kullanılabilir.

Odun esaslı endüstrilerin ana atıklarından biri olan endüstriyel ağaç kabukları, gerek zengin kimyasal bileşimi ve gerekse de farklı yöntemler kullanılarak işlenmesi ile, farklı endüstriyel ürünlere verimli bir şekilde dönüştürebilir. Bu durumdan dolayı

sadece enerji üretimi için yakılarak kullanılması yerine, yüksek katma değerli ürünlerin üretiminde yaygın olarak kullanılabilme potansiyeline sahip olan sürdürülebilir ve ekolojik bir hammaddedir.



## KAYNAKLAR

- Adeeyo, O. A., Oladimeji, T. E., & Oresgun, O. M. (2015). Acid Hydrolysis of Lignocellulosic Content of Sawdust to Fermentable Sugars for Ethanol Production. *International Journal of Scientific ve Engineering Research*, 6(3).
- Afe, A. J. (2016). Comparative studies of the chemical nature of ethanol product of selected wood species. *Forest Research*, 5, 185.
- Agrawal, A., Cashore, B., Hardin, R., Shepherd, G., Benson, C., & Miller, D. (2013). Background Paper 1: Economic contributions of forests. *In Background paper prepared for the United Nations Forum on Forests*.
- Ahmed, I.N, Sutanto, S., Huynh, L. H., Ismadji, S., & Ju, Y. H. (2013). Subcritical water and dilute acid pretreatments for bioethanol production from *Melaleuca leucadendron* shedding bark. *Biochemical engineering journal*, 78, 44-52.
- Akgül, M., Gücüş, M. O., Demir, S., & Üner, B. (2013). Wood and bark chemical composition of Euramerican poplars (*Populus euramericana* (I-214)). *Düzce Üniversitesi Orman Fakültesi Ormancılık Dergisi*, 9(2), 105-110.
- Akkemik, Ünal, (2018). Türkiye'nin Ağaçları & Çalılıarı, *T.C. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü*, ISBN: 978-605-9550-14-7
- Aksoy, L., Kolay, E., Ağılönü, Y., Aslan, Z., & Kargıoğlu, M. (2013). Free radical scavenging activity, total phenolic content, total antioxidant status, and total oxidant status of endemic *Thermopsis turcica*. *Saudi journal of biological sciences*, 20(3), 235-239.
- Aksu, B., Huuml, K., & Kurtoğlu, A. (2011). The forest products industry in Turkey. *African Journal of Business Management*, 5(6), 2370-2377.
- Alen, R. (2000): Structure and chemical composition of wood. In: Stenius P (ed.) *Forest Products Chemistry*: 11–57. Gummerus Printing. Jyväskylä, Finland
- Amalinei, R. L. M., Trifan, A., Cioanca, O., Miron, S. D., Mihai, C. T., Rotinberg, P., & Miron, A. (2014). Polyphenol-rich extract from *Pinus sylvestris* L. bark–chemical and antitumor studies. *The Medical-Surgical Journal*, 118(2), 551-557.
- Angyalossy, V., Pace, M. R., Evert, R. F., Marcati, C. R., Oskolski, A. A., Terrazas, T & Machado, S. R. (2016). IAWA list of microscopic bark features. *IAWA JOURNAL*, 37.
- Apetrei, C. L., Tuchilus, C., Aprotosoiaie, A. C., Oprea, A., Malterud, K. E., & Miron, A. (2011). Chemical, antioxidant and antimicrobial investigations of *Pinus cembra* L. bark and needles. *Molecules*, 16(9), 7773-7788.

- Arets, E. J. M. M., Van der Meer, P. J., Verwer, C. C., Hengeveld, G. M., Tolkamp, G. W., Nabuurs, G. J., & Van Oorschot, M. (2011). Global wood production: assessment of industrial round wood supply from forest management systems in different global regions (No. 1808). *Alterra Wageningen UR*.
- Atalay, I., Efe, R., & Öztürk, M. (2014). Ecology and classification of forests in Turkey. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, 120, 788-805.
- Ateş, S., Gür, M., Özkan, O. E., Akça, M., Olgun, Ç., & Güder, A. (2015). Chemical contents and antifungal activity of some durable wood extractives vs. *Pleurotus ostreatus*. *BioResources*, 10(2), 2433-2443.
- Azimova, S. S., Glushenkova, A. I., & Vinogradova, V. I. (Eds.). (2011). Lipids, lipophilic components and essential oils from plant sources. *Springer Science ve Business Media*.
- Balaban, M., & Uçar, G. (2001). Extractives and structural components in wood and bark of endemic oak *Quercus vulcanica* Boiss. *Holzforschung*, 55(5), 478-486.
- Balat, M., Balat, H. & Cahide, O. (2007) Progress in bioethanol processing. *Progress Energy Combust Science* 34, 1-23
- Barneto, A. G., Carmona, J. A., & Conesa, J. A. (2008). Effects of the composting and the heating rate on biomass gasification. *Energy ve Fuels*, 23(2), 951-957
- Barzegar, A. (2016). "Antioxidant activity of polyphenolic myricetin in vitro cell-free and cell-based systems," *Molecular Biology Research Communications* 5(2), 87-95
- Bayram, B., Akyüz, İ., & Üçüncü, T. (2015). The Economic Importance of Kastamonu Province in Turkish Forest Products Industry In Terms of Some Engineered Products. *Kastamonu Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 15(1), 90-97.
- Benković, E. T., Grohar, T., Žigon, D., Švajger, U., Janeš, D., Kreft, S., & Štrukelj, B. (2014). Chemical composition of the silver fir (*Abies alba*) bark extract Abigenol® and its antioxidant activity. *Industrial crops and products*, 52, 23-28.
- Biggs, A. R. (1992). Anatomical and physiological responses of bark tissues to mechanical injury. In *Defense mechanisms of woody plants against fungi* (pp. 13-40). *Springer*, Berlin, Heidelberg.
- Bilá, A., Májek, P., & Surina, I. (2006). Application of methodology of terpenes and terpenoids analysis in Norway spruce assimilation organs (*Picea abies* (L.) Kars t.) within monitoring health conditions of forest tree species. *Ekologia(Bratislava)/Ecology(Bratislava)*, 25(2), 208-222.

- Blankenhorn, P. R., Bowersox, T. W., Kuklewski, K. M., & Stimely, G. L. (2007). Effects of rotation, site, and clone on the chemical composition of *Populus* hybrids. *Wood and fiber science*, 17(3), 351-360.
- Bocalandro, C., Sanhueza, V., Gómez-Caravaca, A. M., González-Álvarez, J., Fernández, K., Roeckel, M., & Rodríguez-Estrada, M. T. (2012). Comparison of the composition of *Pinus radiata* bark extracts obtained at bench-and pilot-scales. *Industrial Crops and Products*, 38, 21-26.
- Boeckler, A. (2014). Phenolics in black poplar (*Populus nigra*)-patterns of abundance and processing in herbivores (Doctoral dissertation, *Friedrich-Schiller-Universität Jena*).
- Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J., & van Dam, J. E. (2004). Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial crops and products*, 20(2), 205-218.
- Bouras, M., Chadni, M., Barba, F. J., Grimi, N., Bals, O., & Vorobiev, E. (2015). Optimization of microwave-assisted extraction of polyphenols from *Quercus* bark. *Industrial Crops and Products*, 77, 590-601
- Brando, P. M., Nepstad, D. C., Balch, J. K., Bolker, B., Christman, M. C., Coe, M., & Putz, F. E. (2012). Fire-induced tree mortality in a neotropical forest: the roles of bark traits, tree size, wood density and fire behavior. *Global Change Biology*, 18(2), 630-641.
- Bryant, J. P., Chapin III, F. S., & Klein, D. R. (1983). Carbon/nutrient balance of boreal plants in relation to vertebrate herbivory. *Oikos*, 357-368.
- Buranov, A. U., Ross, K. A., & Mazza, G. (2010). Isolation and characterization of lignins extracted from flax shives using pressurized aqueous ethanol. *Bioresource technology*, 101(19), 7446-7455.
- Büyüklimanlı, A. (2015). Sonbahar Atığı Yapıktan Poliüretan Üretimi (Doctoral dissertation, *Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi*).
- Campbell, B. M. (1986). Plant spinescence and herbivory in a nutrient poor ecosystem. *Oikos*, 168-172.
- Caron-Decloquement, A. (2010). *Extractives from Sitka spruce* (Doctoral dissertation, *University of Glasgow*).
- Caudullo, G., & de Rigo, D. (2016b). *Populus tremula* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. European Atlas of Forest Tree Species, pp. e01f148. *Luxembourg: Publication Office of the European Union*
- Caudullo, G., & Tinner, W. (2016a). *Abies–Circum-Mediterranean firs* in Europe: Distribution, habitat, usage and threats. European Atlas of Forest Tree Species (pp. 50-51). *Luxembourg: Publication Office of the European Union*

- Celimene C. C., Micales J. A., Ferge L., Young R. A., (1999). Efficacy of Pinosylvins against White-Rot and Brown-Rot Fungi. *Holzforschung*. Vol. 53:5 p. 491–497
- Ceymann, M. (2013). Polyphenol content and profile in apples and its potential relevance to human health (Doctoral dissertation, *ETH Zurich*).
- Chandel, A. K., Chan, E. S., Rudravaram, R., Narasu, M. L., Rao, L. V., & Ravindra, P. (2007). Economics and environmental impact of bioethanol production technologies: an appraisal. *Biotechnology and Molecular Biology Review*, 2(1), 14-32.
- Chen, C. L. (1991). Lignins: Occurrence in wood tissues, isolation, reactions and structures. *Wood Structures and Composition*.
- Chobot, V., & Hadacek, F. (2011). “Exploration of pro-oxidant and antioxidant activities of the flavonoid myricetin,” *Redox Report* 16(6), 242-247. DOI: 10.1179/1351000211Y.0000000015
- Chung, B. Y., Lee, J. T., Bai, H. W., Kim, U. J., Bae, H. J., Wi, S. G., & Cho, J. Y. (2012). Enhanced enzymatic hydrolysis of poplar bark by combined use of gamma ray and dilute acid for bioethanol production. *Radiation Physics and Chemistry*, 81(8), 1003-1007.
- Coșarcă, S. L., Moacă, E. A., Tanase, C., Muntean, D. L., Pavel, I. Z., & Dehelean, C. A. (2019). Spruce and beech bark aqueous extracts: source of polyphenols, tannins and antioxidants correlated to in vitro antitumor potential on two different cell lines. *Wood Science and Technology*, 53(2), 313-333.
- Coder K. D., (2014) Periderm appearance. *Tree Anatomy Series*, Warnell School of Forestry & Natural Resources University of Georgia.
- Coley, P. D., Bryant, J. P., & Chapin, F. S. (1985). Resource availability and plant antiherbivore defense. *Science*, 230(4728), 895-899
- Conde, E., Díaz-Reinoso, B., Moure, A., Hemming, J., Willför, S., Domínguez, H., & Parajó, J. (2013). Extraction of phenolic and lipophilic compounds from *Pinus pinaster* knots and stemwood by supercritical CO<sub>2</sub>. *J. Supercrit. Fluids*, 81(5), 193-199.
- Cooper, S. M., & Ginnett, T. F. (1998). Spines protect plants against browsing by small climbing mammals. *Oecologia*, 113(2), 219-221.
- Corder, S. E. (1976). Properties and uses of bark as an energy source. Research Paper, School of Forestry, *Forest Research Laboratory Oregon State University Corvallis, Oregon*
- Cotana, F., Cavalaglio, G., Gelosia, M., Nicolini, A., Coccia, V., & Petrozzi, A. (2014). Production of bioethanol in a second generation prototype from pine wood chips. *Energy Procedia*, 45, 42-51.

- Courtois, E. A., Baraloto, C., Paine, C. T., Petronelli, P., Blandinieres, P. A., Stien, D., & Chave, J. (2012). Differences in volatile terpene composition between the bark and leaves of tropical tree species. *Phytochemistry*, 82, 81-88.
- Cretu, E., Karonen, M., Salminen, J. P., Mircea, C., Trifan, A., Charalambous, C & Miron, A. (2013). In vitro study on the antioxidant activity of a polyphenol-rich extract from *Pinus brutia* bark and its fractions. *Journal of medicinal food*, 16(11), 984-991.
- Czerwińska, E., & Szparaga, A. (2015). Antibacterial and antifungal activity of plant extracts. *Rocznik Ochrona Środowiska*, 17(cz. 1), 209-229
- David, C., & Atarhouch, T., (1987). Utilization of waste cellulose VII. Enzymatic hydrolysis of spruce bark by cellulases of *Trichoderma viride*. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 16, 51-59
- Dedrie, M., Jacquet, N., Bombeck, P. L., Hébert, J., & Richel, A. (2015). Oak barks as raw materials for the extraction of polyphenols for the chemical and pharmaceutical sectors: A regional case study. *Industrial Crops and Products*, 70, 316-321
- Dermirbaş, A. (2005). Estimating of structural composition of wood and non-wood biomass samples. *Energy Sources*, 27(8), 761-767.
- Devi, S., Dhaka, A., & Singh, J.(2016) acid and alkaline hydrolysis technologies for bioethanol production: an overview. *International journal advanced techenology in engeneerin and science*
- Dibdiakova, J., Wang, L., & Li, H. (2015). Characterization of ashes from *Pinus Sylvestris* forest biomass. *Energy Procedia*, 75, 186-191.
- Dietrichs, H. H., Graves, K., Behrenwsdorf, D., & Sinner, M. (1978). Studies on the carbohydrates in tree barks. *Holzforschung*, 32(2), 60-67.
- Dinant, S. (2008). Phloème, transport interorgane et signalisation à longue distance. *Comptes Rendus Biologies*, 331(5), 334-346.
- Diouf, P. N., Stevanovic, T., & Cloutier, A. (2009). Antioxidant properties and polyphenol contents of trembling aspen bark extracts. *Wood science and technology*, 43(5-6), 457-470.
- Divol, F., Vilaine, F., Thibivilliers, S., Amselem, J., Palauqui, J. C., Kusiak, C., & Dinant, S. (2005). Systemic response to aphid infestation by *Myzus persicae* in the phloem of *Apium graveolens*. *Plant molecular biology*, 57(4), 517-540.
- Dönmez, İ. E., Hafizoğlu, H., & Kılıç, A.(2013). Effect of Altitude on the Main Chemical Composition of Scots pine (*Pinus sylvestris* L.). *International Caucasian Forestry Symposium*, Artvin, Turkey



- Dönmez, İ. E., Hemming, J., & Willför, S. (2016). Bark extractives and suberin monomers from *Arbutus andrachne* and *Platanus orientalis*. *BioResources*, *11*(1), 2809-2819.
- Drózd, P., & Pyrzynska, K. (2018). Assessment of polyphenol content and antioxidant activity of oak bark extracts. *European Journal of Wood and Wood Products*, *76*(2), 793-795.
- Ducatez-Boyer, L., & Majourau, P.(2017). The multiple functions of tree bark <http://www.ecofog.gf/spip.php?article1088>
- Duda-Chodak, A., Tarko, T., & Rus, M. (2011). Antioxidant activity and total polyphenol content of selected herbal medicinal products used in Poland. *Herba Polonica*, *1*(57).
- Dudonné, S., Poupard, P., Coutiere, P., Woillez, M., Richard, T., Mérillon, J. M., & Vitrac, X. (2011). Phenolic composition and antioxidant properties of poplar bud (*Populus nigra*) extract: individual antioxidant contribution of phenolics and transcriptional effect on skin aging. *Journal of agricultural and food chemistry*, *59*(9), 4527-4536.
- Dudonne, S., Vitrac, X., Coutiere, P., Woillez, M., & Merillon, J. M. (2009). Comparative study of antioxidant properties and total phenolic content of 30 plant extracts of industrial interest using DPPH, ABTS, FRAP, SOD, and ORAC assays. *Journal of agricultural and food chemistry*, *57*(5), 1768-1774
- Durmaz, S., Kuştaş, S., Özgenç, Ö., & Yıldız , Ü. C. (2016). Bazı Odun Kabuklarının Kimyasal Analizi. *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, *4*(2).
- Durrant, T. H., De Rigo, D., & Caudullo, G. (2016). *Pinus sylvestris* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. *European atlas of forest tree species*, 132-133.
- Dutkuner, İ., & Koparan, İ. (2016). Kızılcım ve Karaçım kabuk miktarı ve kullanım olanakları. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, *2*, 1-10.
- Duyar, A. (2018). A projection about the contribution of rehabilitation studies on forest assets and carbon sequestration in the forest of Turkey. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, *20*(2), 373-381.
- Dübeler, A., Voltmer, G., Gora, V., Lunderstädt, J., & Zeeck, A. (1997). Phenols from *Fagus sylvatica* and their role in defence against *Cryptococcus fagisuga*. *Phytochemistry*, *45*(1), 51-57.
- Eaton, E., Caudullo, G., Oliveira, S., & De Rigo, D. (2016). *Quercus robur* and *Quercus petraea* in Europe: distribution, habitat, usage and threats. *European atlas of forest tree species*, 160-163

- Eker, M. (2014). Trends in woody biomass utilization in Turkish forestry. *Croatian Journal of Forest Engineering. Journal for Theory and Application of Forestry Engineering*, 35(2), 255-270.
- Ekman, R., & Holmbom, B. (1989). Analysis by gas chromatography of the wood extractives in pulp and water samples from mechanical pulping of spruce. *Nordic Pulp ve Paper Research Journal*, 4(1), 16-24..
- Elumalai, S., Kesavan, R., Ramganes, S., & Murugesan, R. (2011). Isolation, purification and identification of the anti-diabetic components from *Cinnamomum zeylanicum* and *Cinnamomum cassia* bark oil extracts. *Current Botany*.
- Evert, R. F. (2006). *Esau's plant anatomy: meristems, cells, and tissues of the plant body: their structure, function, and development. John Wiley & Sons.*
- Eyüboğlu, Ş. (2010). Doğu Karadeniz Bölgesinde yaygın olarak bulunan meşe türlerinin (*Quercus Ssp.*) kimyasal analizi (Master's thesis, *Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*).
- Faix, O. (1992). Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in lignin chemistry* (pp. 83-109). Springer, Berlin, Heidelberg.
- FAO (2007), Codex Alimentarius Commission, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, & World Health Organization. *Codex alimentarius Commission: procedural manual*. Food ve Agriculture Org.
- Fazli, R., Nazarnezhad, N., Ebrahimzadeh, M. A., & Zabihzadeh, M. (2013). Evaluation of the Antioxidant capacities and Total Phenolic Contents of beech and oak Barks. *Armaghane danesh*, 18(2), 137-145.
- FDA, U. (2015). Guidance for industry: scientific considerations in demonstrating biosimilarity to a reference product. *Maryland: FDA*.
- Feldman, D., Banu, D., Campanelli, J., & Zhu, H. (2001). Blends of vinylic copolymer with plasticized lignin: thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 81(4), 861-874.
- Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M., & Xu, C. C. (2013). Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 560-578.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1983a). Polyoses (Hemicellulose). in: *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin*, 106-131
- Fengel, D., & Wegener, G. (1983b). Bark Constituents. in: *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, Berlin*, 240-267

- Fengel, D., & Wegener, G. (1984). Wood: chemistry, ultrastructure. *Reactions*, 613, 1960-1982.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989) Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions; *Walter de Gruyter: New York*.
- Ferreira, J. P., Miranda, I., Sousa, V. B., & Pereira, H. (2018). Chemical composition of barks from *Quercus faginea* trees and characterization of their lipophilic and polar extracts. *PloS one*, 13(5).
- Ferreira, J. P., Miranda, Jorge Gominho, V. B., & Pereira, H. (2015). Composition of lipophilic extracts from barks of different eucalypt species. *Conference: 7th ICEP - 7th International Colloquium of Eucalypt Pulping, At Vitoria, Brazil*
- Fițiǵău, I. F., Peter, F., & Boeriu, C. G. (2013). Structural analysis of lignins from different sources. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 7(4), 167-172
- Fitz Patrick, M., Champagne, P., Cunningham, M. F., & Whitney, R. A. (2010). A biorefinery processing perspective: treatment of lignocellulosic materials for the production of value-added products. *Bioresource technology*, 101(23), 8915-8922.
- Fradinho, D. M., Neto, C. P., Evtuguin, D., Jorge, F. C., Irle, M. A., Gil, M. H., & De Jesus, J. P. (2002). Chemical characterisation of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, 16(1), 23-32.
- Frankó, B., Galbe, M., & Wallberg, O. (2015). Influence of bark on fuel ethanol production from steam-pretreated spruce. *Biotechnology for biofuels*, 8(1), 15
- Frei, B. (1995). Cardiovascular disease and nutrient antioxidants: role of low-density lipoprotein oxidation. *Critical Reviews in Food Science ve Nutrition*, 35(1-2), 83-98.
- Fsc-Cnra-Tr (2018). Centralized National Risk Assessment for Turkey Approval body: *FSC International Center: Performance and Standards* <https://ic.fsc.org/file-download.fsc-cnra-tr-v1-0.a-7400.pdf>
- Gan, J., Papiernik, S. K., Koskinen, W. C., & Yates, S. R. (1999). Evaluation of accelerated solvent extraction (ASE) for analysis of pesticide residues in soil. *Environmental science ve technology*, 33(18), 3249-3253
- Gao, H., Shupe, T. F., Eberhardt, T. L., & Hse, C. Y. (2007). Antioxidant activity of extracts from the wood and bark of Port Orford cedar. *Journal of wood science*, 53(2), 147-152.

- Gao, Y., Jin, Y. J., Li, H. D., & Chen, H. J. (2005). Volatile organic compounds and their roles in bacteriostasis in five conifer species. *Journal of Integrative Plant Biology*, 47(4), 499-507.
- Garcia-Perez, M., Chen, S., Zhou, S., Wang, Z., Lian, J., Johnson, R. L., & Das, O. (2009). New Bio-refinery Concept to Convert Softwood Bark to Transportation Fuels. *Washington State Department of Ecology, Ecology Publication*, (09-07), 061.
- Garden, M. B. (2012). Tropicos | Name-Escallonia myrtilloides L. f. *Recuperado de* <http://www.mobot.org/mobot/fm>.
- Gebrehiwot, G., Jabasingh, S. A., & Yimam, A. (2018). Production of Cellulosic Ethanol from Wood Sawdust by Sulphuric acid Hydrolysis. *Journal of Petroleum Engineering ve Technology*, 7(3), 30-35.
- Ghalib, R. M., Hashim, R., Sulaiman, O., Awalludin, M. F. B., Mehdi, S. H., & Kawamura, F. (2011). Fingerprint chemotaxonomic GC-TOFMS profile of wood and bark of mangrove tree *Sonneratia caseolaris* (L.) Engl. *Journal of Saudi Chemical Society*, 15(3), 229-237..
- Gharpuray, M. M., Lee, Y. H., & Fan, L. T. (1983). Structural modification of lignocellulosics by pretreatments to enhance enzymatic hydrolysis. *Biotechnology and bioengineering*, 25(1), 157-172.
- Ghetti, P., Ricca, L., & Angelini, L. (1996). Thermal analysis of biomass and corresponding pyrolysis products. *Fuel*, 75(5), 565-573.
- Giray, N. (1994). *Pinus sylvestris. Ormancılık Arastirma Enstitusu Yayinlari, El Kitabı Dizisi: 7*, Ankara
- Gollob, L. (1980). Monoterpene composition in bark beetle-resistant loblolly pine. *Naturwissenschaften*, 67(8), 409-410.
- Gomes-Carneiro, M. R., Viana, M. E., Felzenszwalb, I., & Paumgarten, F. J. (2005). Evaluation of  $\beta$ -myrcene,  $\alpha$ -terpinene and (+)- and (-)- $\alpha$ -pinene in the Salmonella/microsome assay. *Food and chemical toxicology*, 43(2), 247-252.
- Gordon, M. H., & Roedig-Penman, A. (1998). "Antioxidant activity of kuersetin and myricetin in liposomes," *Chemistry and Physics of Lipids* 97(1), 79-85. DOI: 10.1016/S0009-3084(98)00098-X
- Gönültaş, O., & Uçar, M. B. (2017). Chemical composition of oriental spruce (*Picea orientalis*) and oak (*Quercus* spp.) barks. *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 18(4), 321-327.
- Graf, A., & Koehler, T. (2000). Oregon cellulose-ethanol study. *Oregon Office of Energy. Salem OR USA*.

- Graves, S. J., Rifai, S. W., & Putz, F. E. (2014). Outer bark thickness decreases more with height on stems of fire-resistant than fire-sensitive Floridian oaks (*Quercus* spp.; Fagaceae). *American Journal of Botany*, 101(12), 2183-2188.
- Groh, B., Hübner, C., & Lenzian, K. J. (2002). Water and oxygen permeance of fellemes isolated from trees: the role of waxes and lenticels. *Planta*, 215(5), 794-801.
- Gullón B., Gullón P., Lú-Chau T.A., Moreira MT, Lema JM & Eibes G (2017) Optimization of solvent extraction of antioxidants from *Eucalyptus globulus* leaves by response surface methodology: characterization and assessment of their bioactive properties. *Ind Crops Prod* 108:649–659
- Guynot, M. E., Ramos, A. J., Seto, L., Purroy, P., Sanchis, V., & Marin, S. (2003). Antifungal activity of volatile compounds generated by essential oils against fungi commonly causing deterioration of bakery products. *Journal of Applied Microbiology*, 94(5), 893-899.
- Güder, A., & Korkmaz, H. (2012a). Investigation of Antioxidant Activity and Total Anthocyanins from Blackberry (*Rubus hirtus* Waldst. and Kit) and Cherry Laurel (*Laurocerasus officinalis* Roem). *Asian Journal of Chemistry*, 24(10).
- Güder, A., & Kormaz, H., (2012b). Evaluation of the in-vitro antioxidant properties of hydroalcoholic solution extracts *Urtica dioica* L., *Malva neglecta* Wallr. and their mixture. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 11(3), 913-923.
- Habiyaremye, I., Stevanovic-Janezic, T., Riedl, B., Garneau, F. X., & Jean, F. I. (2002). Pentacyclic triterpene constituents of yellow birch bark from Quebec. *Journal of wood chemistry and technology*, 22(2-3), 83-91.
- Hafizoğlu, H., & Deniz, İ. (2011). *Odun Kimyası Ders Kitabı*, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Trabzon
- Hafizoğlu, H., & Usta, M. (2005). Chemical composition of coniferous wood species occurring in Turkey. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63(1), 83-85
- Hafizoglu, H., & Holmbom, B. (1995). Chemical composition of extractives from *Abies nordmanniana*. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 53(4), 273-275.
- Hafizoğlu, H., & Reunanen, M. (1994). Composition of oleoresins from bark and cones of *Abies nordmanniana* and *Picea orientalis*. *Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood*, 48(1), 7-11.
- Ham, Y. H., Kim, J. K., Lee, S. K., & Bae, Y. S. (2002). Bark Extractives of Several *Populus* Trees. *Journal of the Korean Wood Science and Technology*, 30(1), 63-71.

- Harju, L., Saarela, K. E., Rajander, J., Lill, J. O., Lindroos, A., & Heselius, S. J. (2002). Environmental monitoring of trace elements in bark of Scots pine by thick-target PIXE. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 189(1-4), 163-167.
- Harkin, J. M., & Rowe, J. W. (1971). Bark and its possible uses. (*Research note FPL; 091*): 56 p., 91.
- Harun, J., & Labosky, P. (1983). Chemical constituents of five northeastern barks. *Wood and Fiber science*, 17(2), 274-280
- Haslam, E. (1989). Plant polyphenols: vegetable tannins revisited. *CUP Archive*.
- Ház, A., Jablonský, M., Šurina, I., Kačík, F., Bubeníková, T., & Ďurkovič, J. (2019). Chemical Composition and Thermal Behavior of Kraft Lignins. *Forests*, 10(6), 483.
- Helfter, C., Shephard, J. D., Martínez-Vilalta, J., Mencuccini, M., & Hand, D. P. (2007). A noninvasive optical system for the measurement of xylem and phloem sap flow in woody plants of small stem size. *Tree physiology*, 27(2), 169-179.
- Hillis, W. E. (1971). Distribution, properties and formation of some wood extractives. *Wood Science and technology*, 5(4), 272-289.
- Hobbs, C. A., Swartz, C., Maronpot, R., Davis, J., Recio, L., Koyanagi, M., & Hayashi, S. M. (2015). Genotoxicity evaluation of the flavonoid, myricitrin, and its aglycone, myricetin. *Food and Chemical Toxicology*, 83, 283-292.
- Hofmann, T., Nebehaj, E., & Albert, L. (2015b). The high-performance liquid chromatography/multistage electrospray mass spectrometric investigation and extraction optimization of beech (*Fagus sylvatica* L.) bark polyphenols. *Journal of Chromatography A*, 1393, 96-105.
- Hofmann, T., Nebehaj, E., Eső, I., Fehér, S., Albert, L., & Stefanovits-Bányai, É. (2014). Comparative analysis of antioxidant extractives in the bark tissues of selected wood species. *IAWS Plenary Meeting 2014 - Sopron (Hungary) – Vienna (Austria)*
- Hofmann, T., Nebehaj, E., Stefanovits-Bányai, É., & Albert, L. (2015a). Antioxidant capacity and total phenol content of beech (*Fagus sylvatica* L.) bark extracts. *Industrial Crops and Products*, 77, 375-381.
- Hofmann, T., Tálos-Nebehaj, E., Albert, L., & Németh, L. (2017). Antioxidant efficiency of Beech (*Fagus sylvatica* L.) bark polyphenols assessed by chemometric methods. *Industrial Crops and Products*, 108, 26-35.
- Holmbom, B. (2011). Extraction and utilisation of non-structural wood and bark components. *Biorefining of forest resources*, 176-224.

- Holmbom, B., Eckerman, C., Eklund, P., Hemming, J., Nisula, L., Reunanen, M., & Willför, S. (2003). Knots in trees—A new rich source of lignans. *Phytochemistry Reviews*, 2(3), 331-340.
- Horst, D. J., Behainne, J. J. R., & Petter, R. R. (2011a). Analysis of hydrolysis yields by using different acids for bioethanol production from Brazilian woods. In *XVII International Conference on Industrial Engineering and Operations Management. Belo Horizonte, Brazil* (pp. 4-7).
- Horst, D. J., Petter, R. R., & Behainne, J. J. R. (2011b). Comparative analysis of different acids utilization for cellulosic hydrolysis by using Brazilian wood wastes for fibers and bioethanol production yields. *Revista Gestão Industrial*, 7(2).
- Hovelstad, H., Leirset, I., Oyaas, K., & Fiksdahl, A. (2006). Screening analyses of pinosylvin stilbenes, resin acids and lignans in Norwegian conifers. *Molecules*, 11(1), 103-114.
- Hu, G., Heitmann, J. A., & Rojas, O. J. (2008). Feedstock pretreatment strategies for producing ethanol from wood, bark, and forest residues. *BioResources*, 3(1), 270-294.
- Huang G. J., Lin Y. C., Deng J. S., Chen H. J., Liao J. C., Huang S. S., Chang S. J., & Lin Y. H. (2012) A novel trypsin inhibitor from sweet potato (*Ipomoea batatas* Lam.) leaves and its synthesized peptides with antioxidant activities in vitro. *Bot Stud* 53:215–222
- Huang, Z., & Yan, N. (2014). Characterization of major components in barks from five Canadian tree species. *Wood Fiber Sci*, 46, 167-174.
- Ioelovich, M. (2015). Methods for determination of chemical composition of plant biomass. *J SITA*, 17, 208-14.
- Iravani, S., & Zolfaghari, B. (2014). Phytochemical analysis of *Pinus eldarica* bark. *Research in pharmaceutical sciences*, 9(4), 243.
- Isidorov, V. A., & Vinogorova, V. T. (2003). GC-MS analysis of compounds extracted from buds of *Populus balsamifera* and *Populus nigra*. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 58(5-6), 355-360.
- Jablonsky, M., Nosalova, J., Haz, A., Skulcova, A., Kreps, F., Malvis, A., & Surina, I. (2017). Phytochemical analysis of *Picea abies* bark obtained by accelerated solvent extraction. *Int J Recent Sci Res*, 8(3), 16075-16079.
- Jansone, Z., Muizniece, I., & Blumberga, D. (2017). Analysis of wood bark use opportunities. *Energy Procedia*, 128, 268-274.
- Janzen, D. H. (1973). Evolution of polygynous obligate acacia-ants in western Mexico. *The Journal of Animal Ecology*, 727-750.

- Jensen, W., Fremer, K. E., Sierila, P., & Wartiovarra V. (1955). The chemistry of bark. Pages 587-666 in B. Browning, ed., The chemistry of wood. *Krieger Pub. Co., Huntington, NY.*
- Jerez, M., Selga, A., Sineiro, J., Torres, J.L., & Núñez, M.J., (2007). A comparison between bark extracts from *Pinus pinaster* and *Pinus radiata*: antioxidant activity and procyanidin composition. *Food Chemistry* 100, 439–444.
- Jerez, M., Sineiro, J., & Nuñez, M. J. (2009). Fractionation of pine bark extracts: selecting procyanidins. *European Food Research and Technology*, 229(4), 651-659.
- Jimenez-Del-Rio, M., & Velez-Pardo, C. (2015). Alzheimer's disease, drosophila melanogaster and polyphenols. In *Natural Compounds as Therapeutic Agents for Amyloidogenic Diseases* (pp. 21-53). Springer, Cham.
- Judzentiene, A., & Kupcinskiene, E. (2008). Chemical composition on essential oils from needles of *Pinus sylvestris* L. grown in northern Lithuania. *Journal of Essential Oil Research*, 20(1), 26-29.
- Kähkönen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., & Heinonen, M. (1999). Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of agricultural and food chemistry*, 47(10), 3954-3962.
- Kandemir, G., & Kaya, Z. (2009). Euforgen Technical guidelines for genetic conservation and use for Oriental beech (*Fagus orientalis*). *The European Forest Genetic Resources Programme.*
- Karapandzova, M., Stefkov, G., Cvetkovikj, I., Stanoeva, J. P., Stefova, M., & Kulevanova, S. (2015). Flavonoids and other phenolic compounds in needles of *Pinus peuce* and Other pine species from the Macedonian Flora. *Natural product communications*, 10(6), 1934578X1501000647.
- Karavaşin, H., Tulukçu, M., Şengün, S., & Nur, M. (2001). Doğu Karadeniz göknarı (*Abies nordmanniana* (Stev.) Spach.) kozalaklarının to-hum verimi. *Türkiye Cumhuriyeti Çevre ve Orman Bakanlığı Orman Ağaçları ve Tohumları Islah Araştırma Müdürlüğü, Ankara.*
- Karonen, M., Hämäläinen, M., Nieminen, R., Klika, K. D., Loponen, J., Ovcharenko, V. V., & Pihlaja, K. (2004). Phenolic extractives from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and prostaglandin E2. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(25), 7532-7540.
- Katahira, S., Mizuike, A., Fukuda, H., & Kondo, A. (2006). Ethanol fermentation from lignocellulosic hydrolysate by a recombinant xylose-and celooligosaccharide-assimilating yeast strain. *Applied microbiology and biotechnology*, 72(6), 1136-1143.



- Kemppainen, K., Siika-aho, M., Pattathil, S., Giovando, S., & Kruus, K. (2014). Spruce bark as an industrial source of condensed tannins and non-cellulosic sugars. *Industrial Crops and Products*, 52, 158-168.
- Kim, K. H., Tucker, M., & Nguyen, Q. (2005). Conversion of bark-rich biomass mixture into fermentable sugar by two-stage dilute acid-catalyzed hydrolysis. *Bioresource technology*, 96(11), 1249-1255.
- Kim, Y. M., Wang, M. H., & Rhee, H. I. (2004). A novel  $\alpha$ -glucosidase inhibitor from pine bark. *Carbohydrate research*, 339(3), 715-717.
- Kirci, H. (2000) . Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları. K.T.Ü. Orm. Fak. *Yayın No:63. Trabzon. 274s*
- Kofujita, H., ETTYU, K., & Ota, M. (1999). Characterization of the major components in bark from five Japanese tree species for chemical utilization. *Wood science and technology*, 33(3), 223-228.
- Kolattukudy, P. E., & Koller, W. (1983). Fungal penetration of the first line defensive barriers of plants. In *Biochemical plant pathology* (pp. 79-100). John Wiley Chichester, UK.
- Kopjar, M., Piližota, V., Hribar, J., & Simčić, M. (2009). Total phenol content and antioxidant activity of water solutions of plant extracts. *Croatian journal of food science and technology*, 1(1), 1-7.
- Kotina, E. L., Oskolski, A. A., Tilney, P. M., & Van Wyk, B. E. (2017). Bark anatomy of *Adansonia digitata* L.(Malvaceae). *Adansonia*, 39(1), 31-40.
- Kramer, P. J., & Kozlowski, T. T. (1979). Physiology of woody plants *Academic Press. New York, 811*
- Krogell, J., Holmbom, B., Pranovich, A., Hemming, J., & Willför, S. (2012). Extraction and chemical characterization of Norway spruce inner and outer bark. *Nordic Pulp ve Paper Research Journal*, 27(1), 6-17.
- Kukina, T., Elshin, I., & Eltsov, I. (2017). Integration of “willow energy” with extraction nologies. *Journal of International Scientific Publications: Ecology ve Safety*, 11(1000022), 299-306.
- Kumar, B. R. (2017). Application of HPLC and ESI-MS techniques in the analysis of phenolic acids and flavonoids from green leafy vegetables (GLVs). *Journal of pharmaceutical analysis*, 7(6), 349-364
- Kurt, R. (2011). Türkiye Odun Dışı Orman Ürünlerinin Mevcut Durumu ve Dış Ticaret Analizi, Yüksek Lisans Tezi, *Bartın Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Bartın, 141s.*

- Kurt, R., & Mengeloğlu, F. (2006). Potential utilization of bark residues in Turkey, *1st International Non-wood Forest Products Symposium* 1-4 November.
- Labosky Jr, P. (1979). Chemical constituents of four southern pine barks [Pinus taeda, Pinus echinata, Pinus elliotii, Pinus virginiana]. *Wood Science*.
- Langenheim, J. H. (2003). Plant resins: chemistry, evolution, ecology, and ethnobotany (No. 620.1924 L275p). *Oregon, US: Timber Press*.
- Legault, J., Girard-Lalancette, K., Dufour, D., & Pichette, A. (2013). Antioxidant potential of bark extracts from boreal forest conifers. *Antioxidants*, 2(3), 77-89.
- Leite, C., & Pereira, H. (2017). Cork-containing barks—a review. *Frontiers in Materials*, 3, 63.
- Lenzian, K. J. (2006). Survival strategies of plants during secondary growth: barrier properties of fellems and lenticels towards water, oxygen, and carbon dioxide. *Journal of Experimental Botany*, 57(11), 2535-2546.
- Lerdau, M., Litvak, M., & Monson, R. (1994). Plant chemical defense: monoterpenes and the growth-differentiation balance hypothesis. *Trends in Ecology ve Evolution*, 9(2), 58-61.
- Levia, D. F., & Herwitz, S. R. (2005). Interspecific variation of bark water storage capacity of three deciduous tree species in relation to stemflow yield and solute flux to forest soils. *Catena*, 64(1), 117-137.
- Lima, M. A., Lavorente, G. B., da Silva, H. K., Bragatto, J., Rezende, C. A., Bernardinelli, O. D., & Polikarpov, I. (2013). Effects of pretreatment on morphology, chemical composition and enzymatic digestibility of eucalyptus bark: a potentially valuable source of fermentable sugars for biofuel production—part 1. *Biotechnology for biofuels*, 6(1), 75.
- Lu, Y., Lu, Y. C., Hu, H. Q., Xie, F. J., Wei, X. Y., & Fan, X. (2017). Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. *Journal of Spectroscopy*, 2017. Volume 2017, Article ID 8951658, 15 pages.
- Luo, J. (2010). *Lignin-based carbon fiber* (Doctoral dissertation, *University of Maine*).
- Madadi, M., Tu, Y., & Abbas, A. (2017). Recent status on enzymatic saccharification of lignocellulosic biomass for bioethanol production. *Electronic Journal of Biology*, 13, 135-143.
- Maimoona, A., Naeem, I., Saddiqe, Z., Ali, N., Ahmed, G., & Shah, I. (2011). Analysis of total flavonoids and phenolics in different fractions of bark and needle extracts of Pinus roxburghii and Pinus wallichiana. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(13), 2724-2728.

- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C., & Jiménez, L. (2004). Polyphenols: food sources and bioavailability. *The American journal of clinical nutrition*, 79(5), 727-747.
- Matsushita, Y., Yamauchi, K., Takabe, K., Awano, T., Yoshinaga, A., Kato, M., & Fukushima, K. (2010). Enzymatic saccharification of Eucalyptus bark using hydrothermal pre-treatment with carbon dioxide. *Bioresource technology*, 101(13), 4936-4939.
- Menind, A., Oper, L., Hovi, M., Kers, J., Tutt, M., & Kikas, T. (2012). Pretreatment and usage of pulp and paper industry residues for fuels production and their energetic potential. *Estonian Research Institute of Agriculture*, 10, 149-155.
- Metsämuuronen, S., & Siren, H. (2014). Antibacterial compounds in predominant trees in Finland. *Journal of Bioprocessing ve Biotechniques*, 4(5), 1.
- Milbrandt, A., & Booth, S. (2016). Carbon fiber from biomass (No. NREL/TP-6A20-66386). *National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States)*.
- Miranda, I., Gominho, J., Mirra, I., & Pereira, H. (2012). Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes. *Industrial Crops and Products*, 36(1), 395-400.
- Miranda, I., Gominho, J., Mirra, I., & Pereira, H. (2013). Fractioning and chemical characterization of barks of *Betula pendula* and *Eucalyptus globulus*. *Industrial Crops and Products*, 41, 299-305.
- Miranda, I., Mirra, I., Gominho, J., & Pereira, H. (2017). Fractioning of bark of *Pinus pinea* by milling and chemical characterization of the different fractions. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 19(2), 185-194.
- Mohan, D., Pittman, C.U. & Steele, P.H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Energy ve Fuels* 20, 848-889
- Mohareb, A. S. O., Kherallah, I. E. A., Badawy, M. E. I., Salem, M. Z. M., & Hamed, A. Y. (2017). Chemical composition and activity of bark and leaf extracts of *pinus halepensis* and *Olea europaea* grown in AL-Jabel AL-Akhdar region, Libya against some plant phytopathogens. *J Appl Biotechnol Bioeng*, 3(3), 331-342.
- Molnar, S. (2004). Faanyagismeret ( Wood Science ), *Mezőgazdasági Szaktudás kiadó, Budapest, Hungary*.
- Moncada, J., Cardona, C. A., Higueta, J. C., Vélez, J. J., & López-Suarez, F. E. (2016). Wood residue (*Pinus patula* bark) as an alternative feedstock for producing ethanol and furfural in Colombia: experimental, techno-economic and environmental assessments. *Chemical Engineering Science*, 140, 309-318.

- Mozdyniewicz, D. J., Herchl, R., Böhmendorfer, S., & Potthast, (2017) A. Composition of Pulp Mill Bark Waste. *Lenzinger Berichte*, 93, 01 – 07
- Muktham, R., Bhargava, S. K., Bankupalli, S., & Ball, A. S. (2016). A review on 1st and 2nd generation bioethanol production-recent progress. *Journal of Sustainable Bioenergy Systems*, 6(03), 72.
- Nascimento, M.S., Santana, A.L., Maranhao, C.A., Oliveira, L.S., & Bieber, L. (2013): Phenolic extractives and natural resistance of wood. – *In Biodegradation – Life of Science*, Edited by Chamy, R. and Rosenkranz, F. In Tech, 378 p,
- Niklas, K. J. (1992). Plant biomechanics: an engineering approach to plant form and function. *University of Chicago press*.
- Niklas, K. J. (1999). The mechanical role of bark. *American Journal of Botany*, 86(4), 465-469.
- Noori, M., Talebi, M., & Ahmadi, T. (2015). Comparative Studies of Leaf, Gall and Bark Flavonoids in Collected *Quercus brantii* Lindl.(Fagaceae) from Lorestan Province, Iran. *Int J Plant Res*, 5, 42-49.
- Norgren, M., & Edlund, H. (2014). Lignin: Recent advances and emerging applications. *Current Opinion in Colloid ve Interface Science*, 19(5), 409-416.
- Normark, M., Winstrand, S., Lestander, T. A., & Jönsson, L. J. (2014). Analysis, pretreatment and enzymatic saccharification of different fractions of Scots pine. *BMC biotechnology*, 14(1), 20
- Nunes, E.; Quilhó, T., & Pereira, H. (1999). Anatomy and chemical composition of *Pinus pinea* L. bark. *Annals of forest science*, 56(6), 479-484.
- Nunes, E.; Quilho, T.; Pereira, H. (1996). Anatomy and chemical composition of *Pinus pinaster* bark. *IAWA Journal* 17(2):141-149
- Nwakaire, J. N., Ezeoha, S. L., & Ugwuishiwu, B. O. (2013). Production of cellulosic ethanol from wood sawdust. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal*, 15(3), 136-140.
- Odabaş Serin, Z., & Güleç, T. (2014). Pityokteines curvidensin *Abies nordmanniana* ssp. *Nordmanniana*'nın kimyasal bileşimine etkisi. 151.
- Odabaş-Serin, Z., & Gumuşkaya, E.(2006). Ağaç Kabuklarının alternatif kullanım alanları, I. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu, Trabzon-Türkiye
- Ogunwusi, A.A (2013). Potentials of industrial utilization of bark. *Journal of Natural Sciences Research*, 3, 106-115.

- Oppermann, C., Engel, N., Ruth, W., Nebe, B., & Kragl, U. (2015). Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015, 7 (5): 175-185. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 7(5), 175-185.
- Ouellette, G. B., Rioux, D., Blanchette, R. A., & Biggs, A. R. (1992). Defense Mechanisms of Woody Plants Against Fungi. Springer Series in Wood Science, editor; Robert A. Blanchette, Alan R. Biggs. Online ISBN 978-3-662-01642-8, Springer, Berlin, Heidelberg.
- Özgenç, Ö., Durmaz, S., Yıldız, Ü. C., & Erişir, E. (2017). A comparison between some wood bark extracts: Antifungal activity. *Kastamonu University Journal of Forestry Faculty*, 17(3), 502-508.
- Özgenç, O., Durmaz, S., & Kuştaş, S. (2017). Chemical Analysis of Tree Barks using ATR-FTIR Spectroscopy and Conventional Techniques. *BioResources*, 12(4), 9143-9151.
- Özgenç, Ö., Durmaz, S., Çelik, G., Korkmaz, B., & Yaylı, N. (2017). Comparative phytochemical analysis of volatile organic compounds by SPME-GC-FID/MS from six coniferous and nine deciduous tree bark species grown in Turkey. *South African Journal of Botany*, 113, 23-28.
- Özgenç, Ö., Durmaz, S., Kuştaş, S., & Erişir, E. (2016). Bazı ağaç kabuk ekstraktlarının antifungal özelliklerinin belirlenmesi. *İleri Teknoloji Bilimleri Dergisi*, 5(1).
- Özkan, O. E., Zengin, G., Akça, M., Baloğlu, M. C., Olgun, Ç., Altuner, E. M., Ateş, S., Aktümsek A., & Vurdu, H. (2016). DNA protection, antioxidant, antibacterial and enzyme inhibition activities of heartwood and sapwood extracts from juniper and olive woods. *RSC Advances*, 5(89), 72950-72958.
- Özliusoylu, İ., & İstek, A. (2018). ağaç kabuklarının izolasyon levha üretiminde değerlendirilmesi. *Uluslararası Multidisipliner Çalışmaları Kongresi, Girne-KKTC*, 400-410.
- Paine, C. E. T., Stahl, C., Courtois, E. A., Patiño, S., Sarmiento, C., & Baraloto, C. (2010). Functional explanations for variation in bark thickness in tropical rain forest trees. *Functional Ecology*, 24(6), 1202-1210.
- Pak, M. (2009). Economic valuation of externalities linked to Turkish forests. *African Journal of Agricultural Research*, 4(11), 1251-1259.
- Pandey, K. K., & Pitman, A. J. (2003). FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown rot and white-rot fungi. *International biodeterioration ve biodegradation*, 52(3), 151-160.
- Pásztory, Z., Mohácsiné, I. R., Gorbacheva, G., & Börcsök, Z. (2016). The utilization of tree bark. *BioResources*, 11(3), 7859-7888.

- Pausas, J. G. (2015). Bark thickness and fire regime. *Functional Ecology*, 29(3), 315-327.
- Pereira, H. (2015). The rationale behind cork properties: a review of structure and chemistry. *BioResources*, 10(3), 6207-6229.
- Pereira, H. (Ed.). (2007). Cork: biology, production and uses. *Elsevier*.
- Petrakis, P. V., Spanos, K., Feest, A., & Daskalakou, E. (2011). Phenols in leaves and bark of *Fagus sylvatica* as determinants of insect occurrences. *International journal of molecular sciences*, 12(5), 2769-2782.
- Petrou, M., Edwards, H. G., Janaway, R. C., Thompson, G. B., & Wilson, A. S. (2009). Fourier-transform Raman spectroscopic study of a Neolithic waterlogged wood assemblage. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 395(7), 2131-2138.
- Pfautsch, S., Hölttä, T., & Mencuccini, M. (2015). Hydraulic functioning of tree stems—fusing ray anatomy, radial transfer and capacitance. *Tree Physiology*, 35(7), 706-722.
- Pietarinen, S. P., Willför, S. M., Vikström, F. A., & Holmbom, B. R. (2006). Aspen knots, a rich source of flavonoids. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26(3), 245-258.
- Pizzi, A. (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. *Journal of adhesion science and technology*, 20(8), 829-846.
- Pohanka, M., Bandouchova, H., Sobotka, J., Sedlackova, J., Soukupova, I., & Pikula, J. (2009). Ferric reducing antioxidant power and square wave voltammetry for assay of low molecular weight antioxidants in blood plasma: Performance and comparison of methods. *Sensors*, 9(11), 9094-9103.
- Poletto, M. (2017). Assessment of the thermal behavior of lignins from softwood and hardwood species. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 19(1), 63-74
- Poursorkhabi, V., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2013). “Extraction of lignin from a coproduct of the cellulosic ethanol industry and its thermal characterization,” *BioResources* 8(4), 5083-5101.
- Rabelo, S.C., Filho, R.M. & Costa, A.C. (2008) A comparison between lime and alkaline hydrogen peroxide pretreatments of sugarcane bagasse for ethanol production. *Appl Biochem Biotechnol* 144, 87100
- Räisänen, T., & Athanassiadis, D. (2013). Basic chemical composition of the biomass components of pine, spruce and birch. *Forest Refine*.

- Ramdani, M., Lograda, T., Chalard, P., & Figueredo, G. (2014). Chemical and antimicrobial properties of essential oils of abies numidica, endemic species of Algeria. *International Journal of Phytopharmacology*, 5, 432-440.
- Reichardt, P. B., Bryant, J. P., Mattes, B. R., Clausen, T. P., Chapin, F. S., & Meyer, M. (1990). Winter chemical defense of Alaskan balsam poplar against snowshoe hares. *Journal of Chemical Ecology*, 16(6), 1941-1959.
- Rennie, E. A., & Turgeon, R. (2009). A comprehensive picture of phloem loading strategies. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106(33), 14162-14167.
- Richter, B. E., Jones, B. A., Ezzell, J. L., Porter, N. L., Avdalovic, N., & Pohl, C. (1996). Accelerated solvent extraction: a technique for sample preparation. *Analytical Chemistry*, 68(6), 1033-1039.
- Robak, K., & Balcerek, M. (2018). Review of second generation bioethanol production from residual biomass. *Food technology and biotechnology*, 56(2), 174.
- Robinson, J., Keating, J., Boussaid, A., Mansfield, S., & Saddler, J. (2002). The influence of bark on the fermentation of Douglas-fir whitewood pre-hydrolysates. *Applied microbiology and biotechnology*, 59(4-5), 443-448.
- Rohdewald, P. (2002). A review of the French maritime pine bark extract (Pycnogenol), a herbal medication with a diverse clinical pharmacology. *International journal of clinical pharmacology and therapeutics*, 40(4), 158-168.
- Romero, C. (2012). Bark Ecology. *Ecology*. Gainesville Florida.
- Romero, C. (2014). Bark structure and functional ecology. *Bark: Use, Management and Commerce in Africa*..
- Romero, C., & Bolker, B. M. (2008). Effects of stem anatomical and structural traits on responses to stem damage: an experimental study in the Bolivian Amazon. *Canadian Journal of Forest Research*, 38(3), 611-618.
- Rosales-Castro, M., González-Laredo, R. F., Rivas-Arreola, M. J., & Karchesy, J. (2017). Chemical analysis of polyphenols with antioxidant capacity from Pinus durangensis bark. *Journal of wood chemistry and technology*, 37(5), 393-404.
- Rosales-Castro, M., Honorato-Salazar, J. A., Reyes-Navarrete, M. G., & González-Laredo, R. F. (2015). Antioxidant phenolic compounds of ethanolic and aqueous extracts from pink cedar (Acrocarpus fraxinifolius Whight ve Arn.) bark at two tree ages. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 35(4), 270-279.

- Rosell, J. A. (2016). Bark thickness across the angiosperms: more than just fire. *New Phytologist*, 211(1), 90-102.
- Roth I. 1981. Structural patterns of tropical barks, *Encyclopedia of Plant Anatomy Berlin: Gebruder Borntraeger*
- Rosell, J. A., & Olson, M. E. (2007). Testing implicit assumptions regarding the age vs. size dependence of stem biomechanics using *Pittocaulon* (*Senecio*) *praecox* (*Asteraceae*). *American Journal of Botany*, 94(2), 161-172.
- Rosell, J. A., & Olson, M. E. (2014). The evolution of bark mechanics and storage across habitats in a clade of tropical trees. *American Journal of Botany*, 101(5), 764-777.
- Rosell, J. A., Gleason, S., Méndez-Alonzo, R., Chang, Y., & Westoby, M. (2014). Bark functional ecology: evidence for tradeoffs, functional coordination, and environment producing bark diversity. *New Phytologist*, 201(2), 486-497.
- Roth, I. (1981). Structural patterns of tropical barks. *Encyclopedia of Plant Anatomy Berlin: Gebruder Borntraeger*
- Routa, J., Brännström, H., Anttila, P., Mäkinen, M., Jänis, J., & Asikainen, A. (2017). Wood extractives of Finnish pine, spruce and birch—availability and optimal sources of compounds. *Natural resources and bioeconomy studies*, Natural Resources Institute Finland, Helsinki.
- Rowell, R. M. (2005). Handbook of wood chemistry and wood composites. CRC press.
- Royer, M., Houde, R., Viano, Y., & Stevanovic, T. (2012). Non-wood forest products based on extractives—a new opportunity for the canadian forest industry part 1: Hardwood forest species. *Journal of Food Research*, 1(3), 8.
- Roze, L., Bikovens, O., & Telysheva, G. (2011). Determination and separation of diarylheptanoids from alder growing in Latvia. *Environment. Technology. Resources (Latvia)*.
- Ruiz-Medrano, R., Xoconostle-Cázares, B., & Lucas, W. J. (1999). Phloem long-distance transport of CmNACP mRNA: implications for supracellular regulation in plants. *Development*, 126(20), 4405-4419.
- Russo, E. B. (2011). Taming THC: potential cannabis synergy and phytocannabinoid-terpenoid entourage effects. *British journal of pharmacology*, 163(7), 1344-1364.
- Saarela, K. E., Harju, L., Rajander, J., Lill, J. O., Heselius, S. J., Lindroos, A., & Mattsson, K. (2005). Elemental analyses of pine bark and wood in an environmental study. *Science of the Total Environment*, 343(1-3), 231-241.



- Safdari, V., Khodadadi, H., Hosseinihashemi, S. K., & Ganjian, E. (2011). The effects of poplar bark and wood content on the mechanical properties of wood-polypropylene composites. *BioResources*, 6(4), 5180-5192
- Salehian, P., & Karimi, K. (2013). Alkali pretreatment for improvement of biogas and ethanol production from different waste parts of pine tree. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 52(2), 972-978.
- Salem, M. Z. M., Zeidler, A., Böhm, M., Mohamed, M. E., & Ali, H. M. (2015). GC/MS Analysis of Oil Extractives from Wood and Bark of *Pinus sylvestris*, *Abies alba*, *Picea abies*, and *Larix decidua*. *BioResources*, 10(4), 7725-7737.
- Santos, S.A.O., Pinto, P.C.R.O., Silvestre, A.J.D., & Neto, C.P., (2010). Chemical composition and antioxidant activity of phenolic extracts of cork from *Quercus suber* L. *Ind. Crops Prod.* 31, 521–526
- Sati, S. C., Sati, N., Sati, O. P., Biswas, D., & Chauhan, B. S. (2012). Analysis and antimicrobial activity of volatile constituents from *Quercus leucotrichophora* (Fagaceae) bark. *Natural product research*, 26(9), 869-872.
- Satou, T., Matsuura, M., Takahashi, M., Murakami, S., Hayashi, S., Sadamoto, K., & Koike, K. (2011). Components of essential oils extracted from leaves and shoots of *Abies* species in Japan. *Chemistry ve biodiversity*, 8(6), 1132-1138.
- Saxena, M., Saxena, J., & Pradhan, A. (2012). Flavonoids and phenolic acids as antioxidants in plants and human health. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res*, 16(2), 130-134.
- Scalbert, A., Monties, B., & Janin, G. (1989). Tannins in wood: comparison of different estimation methods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 37(5), 1324-1329.
- Scholz, F. G., Bucci, S. J., Goldstein, G., Meinzer, F. C., Franco, A. C., & Miralles-wilhelm, Fernando (2007). Biophysical properties and functional significance of stem water storage tissues in Neotropical savanna trees. *Plant, cell ve environment*, 30(2), 236-248.
- Schwanninger, M., & Hinterstoisser, B. (2002). Comparison of the classical wood extraction method using a Soxhlet apparatus with an advanced extraction method. *European Journal of Wood and Wood Products*, 60(5), 343-346.
- Senthilmohan, S. T., Zhang, J., & Stanley, R. A. (2003). Effects of flavonoid extract Enzogenol® with vitamin C on protein oxidation and DNA damage in older human subjects. *Nutrition research*, 23(9), 1199-1210.
- Shastri, A. R., & Potdar, S. V. (2014). Antioxidant property analysis of tobacco leaves in ayurvedic formulations. *Biolife*, 2(4), 1022-1026.

- Shokri, J., & Adibkia, K. (2013). Application of cellulose and cellulose derivatives in pharmaceutical industries. In *Cellulose-medical, pharmaceutical and electronic applications*. IntechOpen.
- Singh, G., Maurya, S., & Catalan, C. A. (2007). A comparison of chemical, antioxidant and antimicrobial studies of cinnamon leaf and bark volatile oils, oleoresins and their constituents. *Food and chemical toxicology*, 45(9), 1650-1661.
- Singh, R., Singh, S. K., Maharia, R. S., & Garg, A. N. (2015). Identification of new phytoconstituents and antimicrobial activity in stem bark of *Mangifera indica* (L.). *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 105, 150-155.
- Sithole, B. B. (1991). Composition of Soxtec and Soxhlet systems for determining extractives content. *TAPPI J*, 74, 187-191.
- Sithole, B. B. (1992). Modern methods for the analysis of extractives from wood and pulp - a Review. *Appita Journal* 45, 260-264
- Sivarathnakumar, S., Baskar, G., Bharathiraja, B., Kumar, R. P., Chozhavendhan, S., & Arulraj, J. V. (2017). *Prosopis Juliflora* Bark—An Alternate Feedstock in the Production of Bioethanol Using Thermo Tolerant Yeast *Kluyveromyces Marxianus*. *Biosciences Biotechnology Research Asia*, 14(3), 945-951.
- Sjostrom E. (1993). Wood chemistry: fundamentals and applications. *Academic press Inc, New York, USA*. 223 p. ISBN 0-12-647480-X
- Sjödin, K., Persson, M., Borg-Karlson, A. K., & Norin, T. (1996). Enantiomeric compositions of monoterpene hydrocarbons in different tissues of four individuals of *Pinus sylvestris*. *Phytochemistry*, 41(2), 439-445
- Sjöström, E., & Alén, R. (Eds.). (1998). Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking. *Springer Science ve Business Media*.
- Sládková, A., Benedeková, M., Stopka, J., Šurina, I., Ház, A., Stržincová, P., & Šima, J. (2016). Yield of polyphenolic substances extracted from spruce (*Picea abies*) bark by microwave-assisted extraction. *BioResources*, 11(4), 9912-9921.
- Sluiter, A., Hames, B., Ruiz, R., Scarlata, C., Sluiter, J., Templeton, D., & Crocker, D. (2008). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory analytical procedure*, 1617, 1-16.
- Soong, Y. Y., & Barlow, P. J. (2004). Antioxidant activity and phenolic content of selected fruit seeds. *Food chemistry*, 88(3), 411-417.
- Sopp, L., & Kolozs, L. (2000). Fatömegszámítási táblázatok (Volume tables for tree species). *Állami Erdészeti Szolgálat, Budapest*.

- Spiridon, I. (2018). Biological and pharmaceutical applications of lignin and its derivatives: a mini-review. *cellulose chemistry and techenology*, 52(7-8), 543-550.
- Srivastava, L. M. (1964). Anatomy, chemistry, and physiology of bark. In *International review of forestry research* (Vol. 1, pp. 203-277). Elsevier.
- Stark, N. M., Yelle, D. J., & Agarwal, U. P. (2016). Techniques for characterizing lignin. *Lignin in Polymer Composites*, 49-66.
- Strömvall, A. M., & Petersson, G. (1993). Monoterpenes emitted to air from industrial barking of Scandinavian conifers. *Environmental Pollution*, 79(3), 215-218.
- Sun, Y., & Cheng, J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource technology*, 83(1), 1-11.
- Survey of Biomass Gasification (1979). *Solar Energy Research Institute*
- Szmigielski, R., Cieslak, M., Rudziński, K. J., & Maciejewska, B. (2012). Identification of volatiles from *Pinus silvestris* attractive for *Monochamus galloprovincialis* using a SPME-GC/MS platform. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(7), 2860-2869.
- Şahin, Y., & Üner, B. (2011, September). Comparison of *Pinus sylvestris*, *Pinus nigra* Cones Content of Total Phenolics, Flavonols and Proanthocyanidines and Their Antioxidant Activities. In *2nd International Non-Wood Products Symposium* (p. 91).
- Şen, A., Miranda, I., Santos, S., Graça, J., & Pereira, H. (2010). The chemical composition of cork and phloem in the rhytidome of *Quercus cerris* bark. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 417-422.
- Taherzadeh, M. J., Eklund, R., Gustafsson, L., Niklasson, C., & Lidén, G. (1997). Characterization and fermentation of dilute-acid hydrolyzates from wood. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 36(11), 4659-4665.
- Tajik M., Yoosefic M., & Adlnasab L., (2018) Identification of Organic and Inorganic Compounds as Sustainable Bioproducts in *Eucalyptus camaldulensis*, *Salix alba*, *Albizia julibrissin* Wood and Bark Extractives by Analytical Instruments. *J Material Sci Eng 7*: 476. doi: 10.4172/2169-0022.1000476
- Tănase, C., Coşarcă, S., Toma, F., Mare, A., Man, A., Miklos, A & Boz, I. (2018b) Antibacterial activietes of beech bark (*Fagus sylvatica* L.) Polyphenolic extract. *Environmental Engineering ve Management Journal (EEMJ)*, 17(4).
- Tanase, C., Domokos, E., Coşarcă, S., Miklos, A., Imre, S., Domokos, J., & Dehelean, C. A. (2018a). Study of the Ultrasound-assisted Extraction of Polyphenols from Beech (*Fagus sylvatica* L.) Bark. *BioResources*, 13(2), 2247-2267.

- TAPPI, (1988 a). Solvent extractives of wood and pulp. Test Method T 204 om-88. *Approved by the Chemical Properties Committee of the Process and Product Quality Division. TAPPI*
- TAPPI, (1988 b). Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Test Method T 222 om-88. *Approved by the Standard Specific Interest Group for this Test Method TAPPI*
- TAPPI, (1993 a). Water solubility of wood and pulp. Test Method T 207 om-93 *Approved by the Pulp Properties Committee of the Process and Product Quality Division TAPPI*
- TAPPI, (1993 b). One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. Test Method T 212 om-93. *Approved by the Standard Specific Interest Group for this Test Method TAPPI*
- TAPPI, (1993 c). Alpha-, beta- and gamma – cellulose in pulp. Test Method T 203 om-93. *Approved by the Chemical Properties Committee of the Process and Product Quality Division TAPPI*
- TAPPI, (1993 d). Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 °C Test Method T 211 om-93. *Approved by the Standard Specific Interest Group for this Test Method TAPPI*
- Taylor, A. M., Gartner, B. L., & Morrell, J. J. (2002). Heartwood formation and natural durability-a review. *Wood and Fiber Science*.
- Tayyab, M., Noman, A., Islam, W., Waheed, S., Arafat, Y., Ali, F & Lin, W. (2018). Bioethanol production from lignocellulosic biomass by environment-friendly pretreatment methods: A review. *Appl. Ecol. Environ. Res*, 16, 225-249.
- Thuvander, J. (2018). Recovery of Hemicelluloses Extracted from Spruce and Wheat Bran: Membrane Filtration Process Development and Cost Estimates. *Lund University*
- Torget, R., Himmel, M. E., & Grohmann, K. (1991). Dilute sulfuric acid pretreatment of hardwood bark. *Bioresource Technology*, 35(3), 239-246.
- Tozluoglu, A. (2012). Bioethanol production via enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: wheat straw corn stalks and hazelnut husks. Doctoral Dissertation of Forest Industry Engineering .*Düzce University, Düzce*
- Tumen, I., Hafizoglu, H., Kilic, A., Dönmez, I. E., Sivrikaya, H., & Reunanen, M. (2010). Yields and constituents of essential oil from cones of Pinaceae spp. natively grown in Turkey. *Molecules*, 15(8), 5797-5806.
- Tuncel, N. B., & Yılmaz, N. (2010). Determination of phenolic acid composition of some herbs from Kaz Mountains, Turkey by high performance liquid chromatography. *Akademik Gıda*, 8(3), 18-23.

- Turgut Sahin, H., & Burak Arslan, M. (2011). Weathering performance of particleboards manufactured from blends of forest residues with Red pine (*Pinus brutia*) wood. *Maderas. Ciencia y tecnología*, 13(3), 337-346.
- Turna, I. (2003). Variation of some morphological and electrophoretic characters of 11 populations of Scots pine in Turkey. *Israel journal of plant sciences*, 51(3), 223-230.
- Umezawa, T. (2001). Wood and cellulosic chemistry: Chemistry of extractives. Hon, D.N.,-S., and Shiraishi, N., *New York*, pp 213-241.
- URL-1. (2005) FAO 19.08.2019 tarihinde <http://www.fao.org/forest-resources/assessment/past-assessments/fra-2005/maps-and-figures/en/> adresinden alınmıştır.
- URL-2. msxlab (2018) 19.08.2019 tarihinde <https://www.msxlab.org/forum/botanik/441223-bitki-anatomisi-govde-2.html> adresinden alınmıştır.
- URL-3. kariyerdersleri (2019) 21.08.2019 tarihinde <http://www.kariyerdersleri.com/nedir/odunun-yapisi-ve-odun-cesitleri.aspx> adresinden alınmıştır.
- URL-4. Biyoloji kutusu (2018) 21.08.2019 tarihinde <http://www.biyoloji-kutusu.com/dersnotlari/BitkilerinGenelYapisi.pdf> adresinden alınmıştır.
- URL-5. OGM (2019) 10.06.2019 tarihinde <http://www.ogm.gov.tr/Sayfalar/Ormanlarimiz/Turkiye-Orman-Varligi-Haritasi.aspx> adresinden alınmıştır.
- URL-6. OGM (2018) 10,06.2019 tarihinde <https://www.ogm.gov.tr/.../Turkiye%20Orman%20Varligi-2016-2017> adresinden alınmıştır.
- URL-7. Ağaclar.net (2015) 21.08.2019 tarihinde <http://www.agaclar.net/agaclar.net/agacturleri/saricam.htm> adresinden alınmıştır.
- URL-8. vdberk (2019) 21.08.2019 tarihinde <https://www.vdberk.co.uk/trees/quercus-robur/> adresinden alınmıştır.
- URL-9. conifers.org (2016) 21.08.2019 tarihinde [https://www.conifers.org/pi/Abies\\_nordmanniana.php](https://www.conifers.org/pi/Abies_nordmanniana.php) adresinden alınmıştır.
- URL-10. Vdberk (2019) 21.08.2019 tarihinde <https://www.vdberk.co.uk/trees/fagus-orientalis> adresinden alınmıştır.
- URL-11. İES-OWS –JCR (2019) 30.08.2019 tarihinde [http://ies-ows.jrc.ec.europa.eu/efdac/download/Atlas/pdf/Populus\\_alba.pdf](http://ies-ows.jrc.ec.europa.eu/efdac/download/Atlas/pdf/Populus_alba.pdf) adresinden alınmıştır.
- URL-12. canterbury (2019) 01.02.2019 tarihinde <https://www.canterbury.ac.nz/media/documents/science.../ethanol.pdf> adresinden alınmıştır.

- Usia, M., & Kara, S. (1997). The chemical composition of wood and bark of *Cedrus libani* A. Rich. *European Journal of Wood and Wood Products*, 55(2), 268-268.
- Valentín, L., Kluczek-Turpeinen, B., Willför, S., Hemming, J., Hatakka, A., Steffen, K., & Tuomela, M. (2010). Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: potential substrate for bioremediation. *Bioresource Technology*, 101(7), 2203-2209
- Välilmaa, A. L., Honkalampi-Hämäläinen, U., Pietarinen, S., Willför, S., Holmbom, B., & von Wright, A. (2007). Antimicrobial and cytotoxic knotwood extracts and related pure compounds and their effects on food-associated microorganisms. *International Journal of Food Microbiology*, 115(2), 235-243.
- Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2010). Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology*, 153(3), 895-905
- Vasincu, A., Cretu, E., Geangalau, I., Amalinei, R. L., & Miron, A. (2013). Polyphenolic content and antioxidant activity of an extractive fraction from *Abies alba* bark. *Rev. Med. Chir. Soc. Med. Nat. Iasi*, 117(2), 545-550.
- Vázquez, G., Antorrena, G., & Parajó, J. C. (1987a). Studies on the utilization of *Pinus pinaster* bark. *Wood Science and Technology*, 21(2), 155-166.
- Vázquez, G., Parajó, J. C., Antorrena, G., Thonart, P., & Paquot, M. (1987b). Sugars from pine bark by enzymatic hydrolysis effect of sodium chlorite treatments. *Wood Science and Technology*, 21(2), 167-178.
- Vazquez, S. E., Buxedas, L., Bonifacino, S., Ramirez, M. B., Lopez, A., & Lopretti, M. (2017). Evaluation of Bioethanol Production from *Eucalyptus* wood with *Saccharomyces cerevisiae* AND SACS-10 1. *Revista Árvore*, 41(4).
- Velioglu, E., & Akgül, S. (2012). Poplars and willows in Turkey: country progress report of the National Poplar Commission. *Time period*, 2015.
- Victor, A., Pulidindi, I. N., & Gedanken, A. (2015). Assessment of holocellulose for the production of bioethanol by conserving *Pinus radiata* cones as renewable feedstock. *Journal of Environmental management*, 162, 215-220.
- Vieito, C., Fernandes, E., Velho, M. V., & Pires, P. (2018). The Effect of Different Solvents on Extraction Yield, Total Phenolic Content and Antioxidant Activity of Extracts from Pine Bark (*Pinus pinaster* subsp. *atlantica*). *Chemical Engineering Transactions*, 64, 127-132.
- Vikström, F., Holmbom, B., & Hamunen, A. (2005). Sterols and triterpenyl alcohols in common pulpwoods and black liquor soaps. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63(4), 303-308.

- Vrkočová, P., Valterova, I., Vrkoč, J., & Koutek, B. (2000). Volatiles released from oak, a host tree for the bark beetle *Scolytus intricatus*. *Biochemical Systematics and Ecology*, 28(10), 933-947.
- Walch, E., Zemann, A., Schinner, F., Bonn, G., & Bobleter, O. (1992). Enzymatic saccharification of hemicellulose obtained from hydrothermally pretreated sugar cane bagasse and beech bark. *Bioresource technology*, 39(2), 173-177.
- Wang, S. Y., Wu, J. H., Cheng, S. S., Lo, C. P., Chang, H. N., Shyur, L. F., & Chang, S. T. (2004). Antioxidant activity of extracts from *Calocedrus formosana* leaf, bark, and heartwood. *Journal of Wood Science*, 50(5), 422-426
- Watkins, D., Nuruddin, M., Hosur, M., Tcherbi-Narteh, A., & Jeelani, S. (2015). Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *Journal of Materials Research and Technology*, 4(1), 26-32.
- Weissmann, G. (1983). Studies on pine bark extracts. *International journal of adhesion and adhesives*, 3(1), 31-35.
- Werkelin, J., Skrifvars, B. J., & Hupa, M. (2005). Ash-forming elements in four Scandinavian wood species. Part 1: Summer harvest. *Biomass and Bioenergy*, 29(6), 451-466.
- Willför, S. M., Smeds, A. I., & Holmbom, B. R. (2006). Chromatographic analysis of lignans. *Journal of Chromatography A*, 1112(1-2), 64-77.
- Willför, S., Ali, M., Karonen, M., Reunanen, M., Arfan, M., & Harlamow, R. (2009). Extractives in bark of different conifer species growing in Pakistan. *Holzforschung*, 63(5), 551-558.
- Willför, S., Hemming, J., Reunanen, M., Eckerman, C., & Holmbom, B. (2003). Lignans and lipophilic extractives in Norway spruce knots and stemwood. *Holzforschung*, 57(1), 27-36.
- Wise, L.E., Murphy, M., & D'Addieco, A.A., (1946). Chlorite holocellulose, its fractionation and bearing on summative wood analysis and on studies on the hemicelluloses. *Pap. Trade J.* 122 (2), 35-43.
- Wittmann C, & Pfanz H. (2014). Bark and woody tissue photosynthesis: a means to avoid hypoxia or anoxia in developing stem tissues. *Functional Plant Biology* 41:940-53.
- Wyasu, G., Gimba, C. E., Agbaji, E. B., & Ndukwe, G. I. (2016). Thermo-gravimetry (TGA) and DSC of thermal analysis techniques in production of active carbon from lignocellulosic materials. *Adv. Appl. Sci. Res*, 7(2), 109-115.
- Xavier, D., Emmanuel, F., Philippe, G., & Eric, M. (2012). Spruce bark hydrolysis to optimize phenolic content. *Cellulose chemistry and technology*, 46(9-10), 541-550.

- Yamasaki, T. (1981). Characterization of residual lignin in Kraft pulp. In *International symposium on wood and pulping chemistry, Stockholm, June 9-12.* (Vol. 2, pp. 34-42).
- Yang, G., & Jaakkola, P. (2011). Wood chemistry and isolation of extractives from wood. *Literature study for BIOTULI project-Saimaa University of Applied Sciences*, 10-22.
- Yang, H., Woo, J., Pae, A. N., Um, M. Y., Cho, N. C., Park, K. D., & Cho, S. (2016).  $\alpha$ -Pinene, a major constituent of pine tree oils, enhances non-rapid eye movement sleep in mice through GABAA-benzodiazepine receptors. *Molecular pharmacology*, 90(5), 530-539.
- Yang, J., Nie, Q., Ren, M., Feng, H., Jiang, X., Zheng, Y., Liu M., Zhang H., & Xian, M. (2013). Metabolic engineering of *Escherichia coli* for the biosynthesis of alpha-pinene. *Biotechnology for biofuels*, 6(1), 60.
- Yang, P., & Jenkins, B. M. (2008). Wood residues from sawmills in California. *Biomass and Bioenergy*, 32(2), 101-108. 4.
- Yaşar, S., Beram, A., & Güler, G. (2017). Kermes meşesi (*Quercus coccifera* L.) odunu fenolik ekstraktifleri. *MAKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8, 73-78.
- Ye, M., Yang, W. Z., Liu, K. D., Qiao, X., Li, B. J., Cheng, J., & Zhao, Y. Y. (2012). Characterization of flavonoids in *Millettia nitida* var. *hirsutissima* by HPLC/DAD/ESI-MSn. *Journal of pharmaceutical analysis*, 2(1), 35-42.
- Yemele, M. C. N., Koubaa, A., Cloutier, A., Soulounganga, P., & Wolcott, M. (2010). Effect of bark fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 41(1), 131-137
- Yesil-Celiktas, O., Ganzera, M., Akgun, I., Sevimli, C., Korkmaz, K. S., & Bedir, E. (2009 a). Determination of polyphenolic constituents and biological activities of bark extracts from different *Pinus* species. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 89(8), 1339-1345.
- Yesil-Celiktas, O., Otto, F., & Parlar, H. (2009 b). A comparative study of flavonoid contents and antioxidant activities of supercritical CO<sub>2</sub> extracted pine barks grown in different regions of Turkey and Germany. *European Food Research and Technology*, 229(4), 671-677.
- Yığıt, N. (2014). Some Non-Wood Forest Products of Kastamonu Region (Herbal Products Potential). *International Journal of Pharmaceutical Science Invention Volume 3 Issue 12 PP.42-45*



- Young, H. E. (1971). Preliminary estimates of bark percentages and chemical elements in complete trees of eight species in Maine. *Forest Products Journal*, 21(5), 56.
- Załoski, D., Smolarz, H. D., & Szpilewska, M. (2011). Eleutherosides in aerial parts of *Eleutherococcus* species cultivated in Poland. *Journal of AOAC International*, 94(5), 1422-1426
- Zhang, L., & Gellerstedt, G. (2008). 2D heteronuclear (1H-13C) single quantum correlation (HSQC) NMR analysis of Norway spruce bark components. *Characterization of Lignocellulosic Materials*. Editor(s): Dr. Thomas Q. Hu B.Sc.
- Zhang, Z. P., & Baldwin, I. T. (1997). Transport of [2-14 C] jasmonic acid from leaves to roots mimics wound-induced changes in endogenous jasmonic acid pools in *Nicotiana sylvestris*. *Planta*, 203(4), 436-441.
- Zhao, Y. (2013). Development of bio-based phenol formaldehyde resol resins using mountain pine beetle infested lodgepole pine barks (Doctoral dissertation). A Faculty of Forestry University of Toronto p.7
- Zhong, L., Zhou, L., Zhou, Y., Chen, Y., Sui, P., Wang, J., & Wang, M. (2012). Antimicrobial flavonoids from the twigs of *Populus nigra* × *Populus deltoides*. *Natural product research*, 26(4), 307-313.
- Zhou, X. Y., Zhang, Z. F., Peng, W. X., & Wu, Q. D. (2010). DT-GC-MS Analysis on Environmental Risk of Poplar Engineering Biocomposites. In *Advanced Materials Research*(Vol. 129, pp. 780-783). Trans Tech Publications.
- Zimmermann, M. H., & Brown, C. L. (1971). Trees: structure and function. Trees: Structure and Function. Retrieved from <https://www.cabdirect.org/cabdirect/abstract/1972930518>. *Springer Science ve Business Media*.
- Zimmermann, M. H., & Milburn, J. A. (Eds.). (1975). Transport in plants I: Phloem transport (Vol. 1). *Springer Science ve Business Media*.

## EKLER

<b>EK 1</b>	<b>Sarıçam Ekstrakt Kabuk GC/MS Analizi</b>
<b>EK 2</b>	<b>Saplı Meşe Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi</b>
<b>EK 3</b>	<b>Göknarı Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi</b>
<b>EK 4</b>	<b>Doğu Kayını Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi</b>
<b>EK 5</b>	<b>Ak Kavaki Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi</b>
<b>EK 6</b>	<b>Sarıçam Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi</b>
<b>EK 7</b>	<b>Saplı meşe Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi</b>
<b>EK 8</b>	<b>Göknarı Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi</b>
<b>EK 9</b>	<b>Doğu Kayını Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi</b>
<b>EK 10</b>	<b>Ak Kavaki Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi</b>
<b>EK 11</b>	<b>Sarıçam Kabuk lignini FTIR Analizi</b>
<b>EK 12</b>	<b>Saplı meşe Kabuk lignini FTIR Analizi</b>
<b>EK 13</b>	<b>Göknarı Kabuk lignini FTIR Analizi</b>
<b>EK 14</b>	<b>Doğu Kayını Kabuk lignini FTIR Analizi</b>
<b>EK 15</b>	<b>Ak Kavaki Kabuk lignini FTIR Analizi</b>
<b>EK 16</b>	<b>Sarıçam Kabuk lignini TGA Analizi</b>
<b>EK 17</b>	<b>Saplı meşe Kabuk lignini TGA Analizi</b>
<b>EK 18</b>	<b>Göknarı Kabuk lignini TGA Analizi</b>
<b>EK 19</b>	<b>Doğu Kayını Kabuk lignini TGA Analizi</b>
<b>EK 20</b>	<b>Ak Kavaki Kabuk lignini TGA Analizi</b>
<b>EK 21</b>	<b>Sarıçam Kabuk lignini DSC Analizi</b>
<b>EK 22</b>	<b>Saplı meşe Kabuk lignini DSC Analizi</b>
<b>EK 23</b>	<b>Göknarı Kabuk lignini DSC Analizi</b>
<b>EK 24</b>	<b>Doğu Kayını Kabuk lignini DSC Analizi</b>
<b>EK 25</b>	<b>Ak Kavaki Kabuk lignini DSC Analizi</b>

# EK 1 Sarıçam Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi



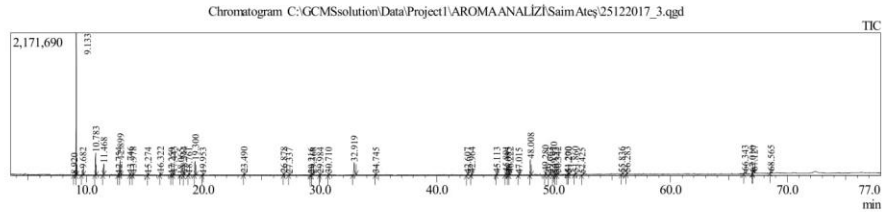
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
MERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVAR  
GCMS ANALİZ RAPORU



26.12.2017

## Sample Information

Analyzed : 25.12.2017 12:10:56  
Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_3.qgd  
Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\metod aroma\metod aroma\_5split\_78c



## Peak Report TIC

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	8.920	33253	0.26	
2	9.133	5367031	41.43	.ALPHA.-PINENE, (-)-
3	9.682	264341	2.04	Camphene
4	10.783	890840	6.88	Pinene <beta->
5	11.468	414842	3.20	Myrcene
6	12.754	43202	0.33	Cymene <para->
7	12.899	584676	4.51	D-Limonene
8	13.746	41426	0.32	Benzene, 1,2-diethyl- (CAS)
9	13.978	64809	0.50	Benzene, 1,2-diethyl-
10	15.274	59153	0.46	CYCLOHEXENE, 1-METHYL-4-(1-METHYLETHYLIDENE)-
11	16.322	84142	0.65	Fenchol <alpha->
12	17.259	39001	0.30	Isopinocarveol
13	17.443	94329	0.73	(+)-2-Bornanone
14	18.065	37203	0.29	Bicyclo[3.1.1]heptan-3-one, 2,6,6-trimethyl-, (1.alpha.,2.alpha.,5.alpha.)-
15	18.344	90948	0.70	endo-Borneol
16	18.761	42889	0.33	Terpinen-4-ol
17	19.300	625979	4.83	Terpineol <alpha->
18	19.953	52267	0.40	Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (1S)-
19	23.490	75205	0.58	clohexanemethanol, 4-hydroxy-.alpha.,.alpha.,4-trimethyl-, monohydrate, cis- (CA
20	26.878	68793	0.53	Longifolene
21	27.337	35261	0.27	Caryophyllene
22	29.216	43317	0.33	.alpha.-Amorphene
23	29.368	74875	0.58	Germacrene D
24	29.984	38142	0.29	Murolene <alpha->
25	30.710	66508	0.51	.delta.-Cadinene (CAS)
26	32.919	850347	6.56	Phthalate <diethyl->
27	34.745	29916	0.23	.alpha.-Cadinol
28	42.607	58450	0.45	Sandaracopimaradiene

## EK 1'in Devamı

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
29	42.964	62495	0.48	Dibutyl phthalate
30	45.113	61695	0.48	Guiaia-1(10),11-diene
31	45.891	128565	0.99	Guiaia-1(10),11-diene
32	46.085	46193	0.36	9,12-Octadecadienoic acid (Z,Z)-, methyl ester
33	46.222	61947	0.48	11-Octadecenoic acid, methyl ester
34	47.015	37960	0.29	Cembrene
35	48.008	810665	6.26	Cembrene
36	49.280	146653	1.13	Andrographolide
37	49.663	77522	0.60	1-(1'-Methoxycyclopropyl)-6,6-dimethyl-2,4-cyclooctadien-1-ol
38	49.970	411579	3.18	Kaur-16-en-19-ol
39	50.152	38075	0.29	
40	50.342	78052	0.60	dehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1.a
41	51.200	66923	0.52	
42	51.270	59792	0.46	
43	51.860	64567	0.50	Methyl dehydroabietate
44	52.425	35678	0.28	
45	55.836	40719	0.31	Docosanoic acid, methyl ester
46	56.283	71752	0.55	
47	66.343	164910	1.27	Squalene
48	67.010	29757	0.23	
49	67.127	204195	1.58	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)- (CAS)
50	68.565	82565	0.64	Pentacosane
		12953404	100.00	

## EK 2 Saplı Meşe Kabuk Ekstraktı GC/MS Analizi



KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ

MERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVARI



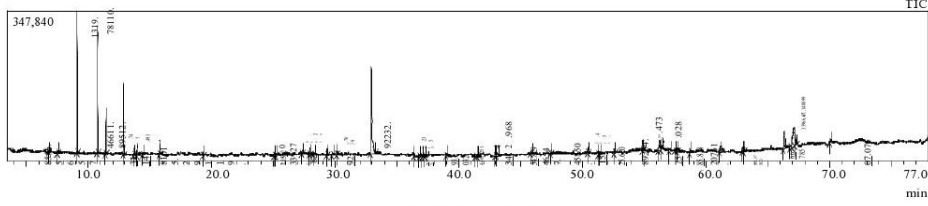
GCMS ANALİZ RAPORU

26.12.2017

Sample Information

Analyzed : 25.12.2017 15:03:29  
 Data File : C:\GCMSSolution\Data\Project\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_5.qgd  
 Method File : C:\GCMSSolution\Data\Project\AROMA ANALİZİ\metod aroma\metot aroma\_5split\_78d

Chromatogram C:\GCMSSolution\Data\Project\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_5.qgd



Peak Report TIC

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	6.855	31517	0.51	XYLENE
2	7.565	29380	0.47	
3	9.131	807624	12.99	.ALPHA.-PINENE, (-)-
4	10.781	779465	12.53	Pinene <beta->
5	11.466	276052	4.44	Myrcene
6	12.895	448662	7.21	D-Limonene
7	13.747	46883	0.75	Benzene, 1,2-diethyl- (CAS)
8	13.974	83448	1.34	Benzene, 1,2-diethyl-
9	14.493	39277	0.63	
10	15.810	97453	1.57	1,6-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl-
11	19.291	34750	0.56	.BETA. FENCHYL ALCOHOL
12	25.151	36939	0.59	
13	25.250	27664	0.44	
14	27.339	33519	0.54	Caryophyllene
15	27.959	47314	0.76	.alpha.-Guaiene
16	28.298	29091	0.47	
17	29.335	56857	0.91	Amorphene <alpha->
18	29.769	31111	0.50	
19	30.159	31393	0.50	Bulnesene <alpha->
20	32.922	1039186	16.71	Phthalate <diethyl->
21	36.415	29180	0.47	
22	36.795	31122	0.50	
23	37.020	30474	0.49	
24	37.235	30557	0.49	
25	39.032	27357	0.44	
26	41.325	35247	0.57	
27	41.465	32757	0.53	
28	42.968	83731	1.35	Dibutyl phthalate

## EK 2'nin devamı

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
29	43.113	38003	0.61	
30	45.829	45028	0.72	Heptadecyl alcohol
31	47.465	27242	0.44	Oxacycloheptadec-8-en-2-one, (8Z)
32	50.458	51322	0.83	1-Heneicosanol
33	51.251	45331	0.73	
34	51.456	33009	0.53	
35	52.620	39429	0.63	1-[3-(2,6,6-Trimethyl-cyclohex-2-enyl)-4,5-dihydro-3H-pyrazol-4-yl]-ethanone
36	54.892	118443	1.90	n-Tetracosanol-1
37	56.263	158652	2.55	cis-11-Eicosenoic acid
38	56.473	54084	0.87	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (CAS)
39	57.028	33305	0.54	
40	57.505	28278	0.45	
41	57.668	54298	0.87	
42	58.818	38898	0.63	
43	61.207	117176	1.88	1-Heptacosanol (CAS)
44	62.975	36417	0.59	
45	63.023	51407	0.83	
46	66.339	258633	4.16	Squalene
47	66.785	28029	0.45	
48	67.099	336850	5.42	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)- (CAS)
49	67.140	269020	4.33	
50	70.075	47843	0.77	
		6218707	100.00	



## EK 3 Gökürü Kabuk Ekstrakt GC/MS Analizi



KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
MERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVARI



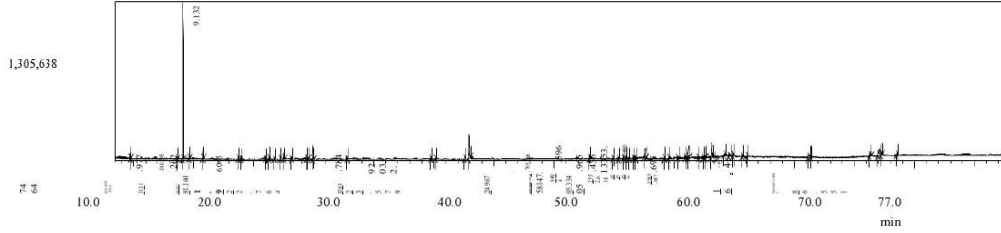
### GCMS ANALİZ RAPORU

26.12.2017

#### Sample Information

Analyzed : 25.12.2017 13:37:00  
Data File : C:\GCMSSolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_4.qgd  
Method File : C:\GCMSSolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\metod aroma\metot aroma\_5split\_78d

Chromatogram C:\GCMSSolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_4.qgd



#### Peak Report TIC

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	4.746	79428	0.90	Capronaldehyde
2	8.661	27599	0.31	Tricyclene
3	9.132	3192340	36.27	ALPHA.-PINENE, (-)-
4	9.685	48436	0.55	Camphene
5	10.785	177114	2.01	Pinene <beta->
6	13.749	48241	0.55	Benzene, 1,2-diethyl- (CAS)
7	13.977	70685	0.80	Benzene, 1,4-diethyl-
8	16.010	51860	0.59	p-mentha-E-2,8(9)-dien-1-ol
9	16.295	35356	0.40	Maltol
10	16.762	25261	0.29	2,3,3-Trimethyl-3-cyclopentene acetaldehyde
11	17.262	62623	0.71	Pinocarveol <trans->
12	17.527	147685	1.68	Verbenol
13	18.160	27108	0.31	Pinocarvone
14	19.446	25919	0.29	Bicyclo[3.1.1]hept-2-ene-2-carboxaldehyde, 6,6-dimethyl- (CAS)
15	19.540	37875	0.43	Benzene, (2-methylbutyl)- (CAS)
16	19.943	352781	4.01	Verbenone
17	22.764	34572	0.39	Anethole <(Z)->
18	29.784	27722	0.31	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-
19	30.168	46979	0.53	Juglone
20	32.579	112152	1.27	3H-1,4-Benzodiazepin-2,5(1H,4H)-dione
21	32.920	821733	9.34	Phthalate <diethyl->
22	42.967	84461	0.96	Dibutyl phthalate
23	44.920	23823	0.27	Resibunofenin
24	45.384	45118	0.51	rene, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,1,4a-trimethyl-7-(1-methylethyl)-, (4aS-tran
25	45.795	58784	0.67	SCLAREOLIDE
26	46.006	69146	0.79	3,6,10-Cyclotetradecatetraene, 3,7,11-trimethyl-14-(1-methylethyl)-, [S-(E,Z,E,E)
27	46.220	28813	0.33	9-Octadecenoic acid, methyl ester, (E)-
28	46.636	71866	0.82	Phenanthrene, 9-dodecyltetradecahydro- (CAS)

## EK 3'ün devamı

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
29	46.784	52883	0.60	(11E,13Z)-11813-LABDADIEN-8-OL
30	47.581	267586	3.04	(12Z)-ABIENOL
31	49.199	25091	0.29	
32	49.596	42304	0.48	Methyl palustrate
33	50.334	35015	0.40	aldehyde, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1R-(1.alpha.)]
34	50.965	47889	0.54	Podocarpa-8,11,13-triene-7.beta.,13-diol, 14-isopropyl-
35	51.202	333445	3.79	Cycloisolongifolene, 9,10-dehydro-
36	52.080	32612	0.37	ecene, 2,3,11,12-tetraethenyl-1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16,17,18-octadec
37	52.436	41058	0.47	anol, 1,2,3,4,4a,9,10,10a-octahydro-1,4a-dimethyl-7-(1-methylethyl)-, [1S-(1.alpha.)]
38	52.614	66279	0.75	2,10,10-Trimethyltricyclo[7.1.1.0(2,7)]undec-7-en-6-one
39	53.133	548159	6.23	Methyl abietate
40	54.162	69826	0.79	Tricyclo[5.2.2.0(1,6)]undecan-3-ol, 2-methylene-6,8,8-trimethyl-
41	54.600	105559	1.20	2-Heptanone, 6-methyl-6-[3-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-cyclopropen-1-yl]-
42	54.912	77380	0.88	1-Docosanol (CAS)
43	55.695	49064	0.56	
44	56.087	31467	0.36	
45	61.204	209109	2.38	1-Octacosanol (CAS)
46	61.430	20769	0.24	
47	66.346	188286	2.14	Squalene
48	67.107	450183	5.12	Stigmast-5-en-3-ol, (3.beta.)- (CAS)
49	67.180	178176	2.02	
50	68.551	93370	1.06	Pentacosane
		8800990	100.00	





## EK 4 Doğu Kayını Kabuk ekstrakt GC/MS Analizi



KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
MERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVARI



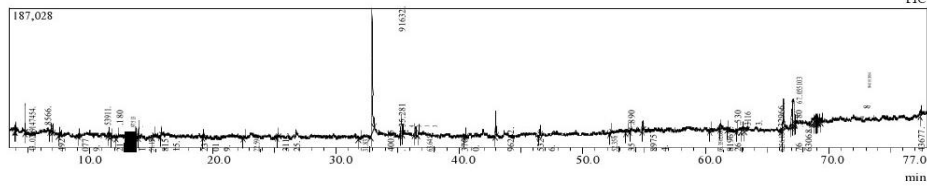
GCMS ANALİZ RAPORU

26.12.2017

### Sample Information

Analyzed : 25.12.2017 10:45:10  
Data File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_2.qgd  
Method File : C:\GCMSsolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\metod aroma\metot aroma\_5split\_78d

Chromatogram C:\GCMSsolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_2.qgd



Peak Report TIC

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	3.914	21191	0.65	Benzene, methyl- (CAS)
2	4.020	24868	0.76	1-Pentanol (CAS)
3	4.745	83693	2.57	Hexanal (CAS)
4	6.856	26115	0.80	Benzene, 1,2-dimethyl- (CAS)
5	7.007	22022	0.68	Hexanol <n->
6	7.492	20425	0.63	
7	9.077	19404	0.60	
8	11.539	31769	0.97	
9	11.769	22799	0.70	4-Ethylcyclohexanol
10	12.180	20183	0.62	
11	13.744	41684	1.28	Benzene, 1,2-diethyl- (CAS)
12	13.975	74475	2.29	Benzene, 1,2-diethyl- (CAS)
13	15.178	19359	0.59	
14	15.815	37620	1.15	Linalool
15	19.230	19227	0.59	
16	22.590	28861	0.89	
17	25.311	22951	0.70	
18	31.832	19489	0.60	
19	32.916	778480	23.89	Phthalate <diethyl->
20	35.281	179669	5.51	4-((1E)-3-Hydroxy-1-propenyl)-2-methoxyphenol
21	35.400	20945	0.64	
22	36.431	65612	2.01	Benzoic acid, 2,4-dihydroxy-3,6-dimethyl-, methyl ester
23	36.645	19127	0.59	
24	40.376	25633	0.79	
25	42.962	101732	3.12	Dibutyl phthalate
26	46.532	31979	0.98	Phytol
27	52.356	19531	0.60	
28	53.585	37677	1.16	

Peak#	R.Time	Area	Area%	Name
29	53.890	19545	0.60	
30	54.897	66120	2.03	1-Eicosanol (CAS)
31	60.350	24871	0.76	
32	61.205	47035	1.44	1-Heptacosanol
33	61.819	25806	0.79	
34	62.530	19132	0.59	
35	62.920	37426	1.15	
36	63.311	40691	1.25	
37	66.125	31402	0.96	
38	66.329	268146	8.23	Squalene
39	67.055	201538	6.18	
40	67.103	259486	7.96	
41	67.270	45464	1.40	
42	67.380	22359	0.69	
43	68.630	54644	1.68	
44	68.910	63756	1.96	
45	68.994	33763	1.04	
46	69.040	43261	1.33	
47	69.130	24046	0.74	
48	69.207	29720	0.91	
49	69.414	27929	0.86	
50	77.436	36062	1.11	
		3258722	100.00	



# EK 5 Akkavak Kabuk EKSTRAKT Gc/Ms Analizi



KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
MERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVARI

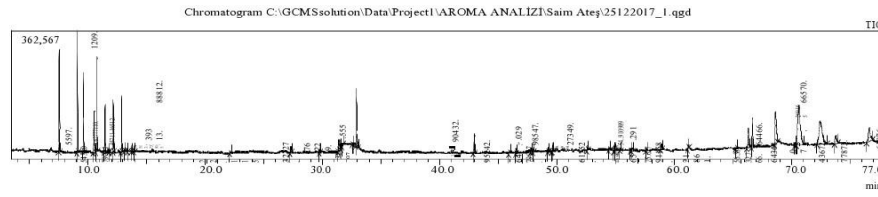


## GCMS ANALİZ RAPORU

26.12.2017

### Sample Information

Analyzed : 25.12.2017 09:19:50  
Data File : C:\GCMSSolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\Saim Ateş\25122017\_1.qgd  
Method File : C:\GCMSSolution\Data\Project1\AROMA ANALİZİ\metod aroma\metot aroma\_5split\_78d



### Peak Report TIC

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
1	7.559	888182	6.89	.ALPHA.-PINENE, (-)-
2	9.120	858853	6.66	.ALPHA.-PINENE, (-)-
3	9.627	721511	5.59	Pinene <beta->
4	10.545	361746	2.80	Myrcene
5	10.771	707543	5.49	Pinene <beta->
6	11.457	359211	2.79	Myrcene
7	11.797	31148	0.24	7-Oxabicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-one
8	12.165	444129	3.44	D-Limonene
9	12.888	442211	3.43	D-Limonene
10	13.145	38398	0.30	Benzene, 1,2-diethyl- (CAS)
11	13.393	72292	0.56	Benzene, 1,2-diethyl-
12	13.739	44200	0.34	Benzene, 1,2-diethyl- (CAS)
13	13.971	68835	0.53	Benzene, 1,2-diethyl-
14	22.115	33027	0.26	
15	27.323	78794	0.61	Carvophyllene
16	29.762	39559	0.31	Cycloheptasiloxane, tetradecamethyl-
17	31.409	143276	1.11	Phthalate <diethyl->
18	31.555	53526	0.41	Phthalate <diethyl->
19	31.697	49482	0.38	
20	32.598	36215	0.28	a tetradecanol ?
21	32.767	47931	0.37	
22	32.904	798214	6.19	Phthalate <diethyl->
23	42.952	186980	1.45	Dibutyl phthalate
24	46.029	41387	0.32	
25	46.558	63245	0.49	2-Hexadecen-1-ol, 3,7,11,15-tetramethyl-, [R-[R*,R*-(E)]]- (CAS)
26	47.799	44051	0.34	ETHYL LINOLELATE
27	47.985	55210	0.43	Androstan-17-one, 3-ethyl-3-hydroxy-, (5.alpha.)- (CAS)
28	49.273	46774	0.36	3-Oxatricyclo[20.8.0.0(7,16)]triacenta-1(22),7(16),9,13,23,29-hexaene

Peak#	R. Time	Area	Area%	Name
29	49.590	31604	0.25	
30	49.649	63679	0.49	1-(1'-Methoxycyclopropyl)-6,6-dimethyl-2,4-cyclooctadien-1-ol
31	52.612	47242	0.37	Pyrrolidine-2,5-dione, 1-adamantan-1-ylmethyl-3-benzyl-
32	54.445	54846	0.43	9,12-Octadecadienoyl chloride, (Z,Z)-
33	54.910	90776	0.70	1-Pentadecanol (CAS)
34	54.989	77143	0.60	Heneicosane
35	55.412	39619	0.31	
36	56.291	31358	0.24	
37	56.474	64319	0.50	1,2-Benzenedicarboxylic acid, bis(2-ethylhexyl) ester (CAS)
38	57.627	51925	0.40	
39	58.911	88167	0.68	Octadecanal
40	61.218	70670	0.55	Octacosyl trifluoroacetate
41	65.380	34237	0.27	
42	66.327	359341	2.79	Squalene
43	66.644	499076	3.87	Octadecanal
44	68.643	639277	4.96	1-Heptacosanol
45	70.260	38990	0.30	
46	70.365	32386	0.25	
47	70.665	1798981	13.95	Lup-20(29)-en-3-one
48	72.436	1359722	10.54	Lupeol
49	73.778	197816	1.53	Octadecanal
50	76.618	470751	3.65	1-Heptacosanol (CAS)
		12897855	100.00	

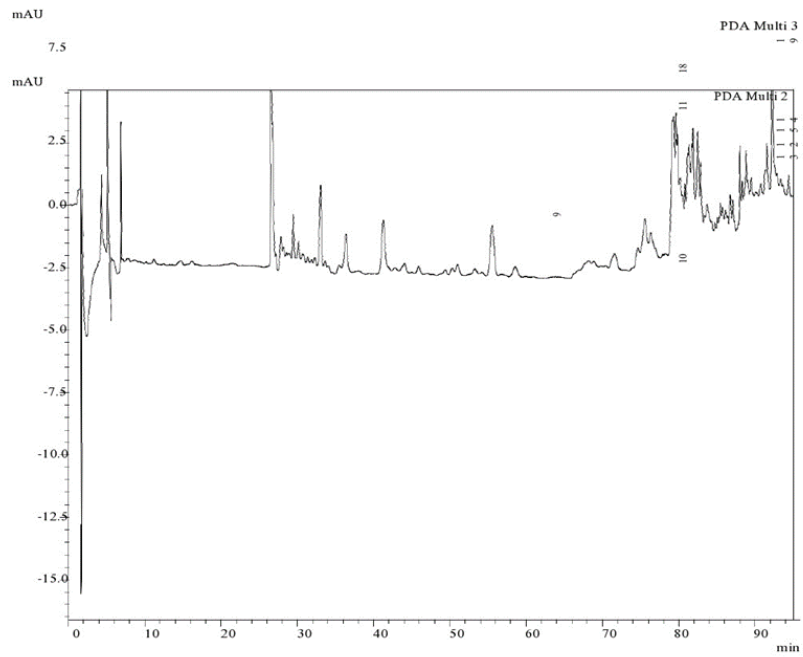
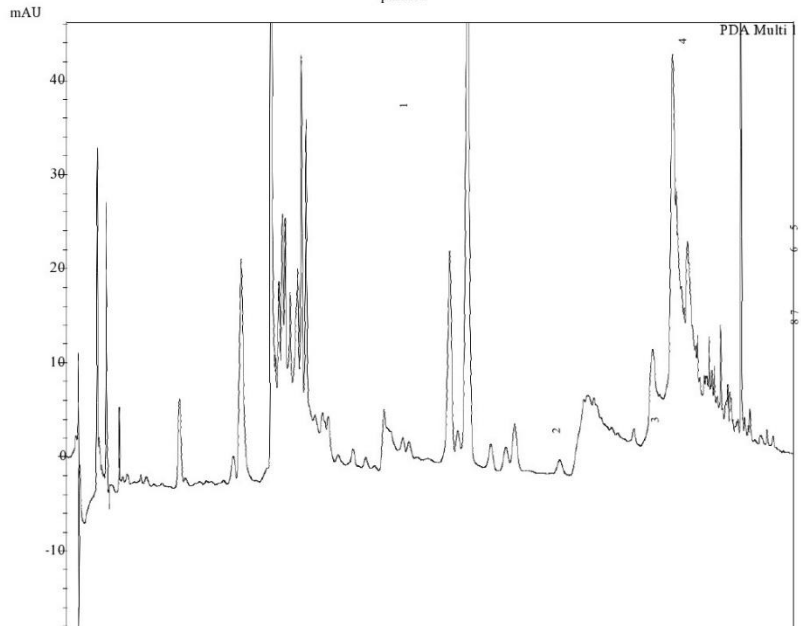
## EK 6 Sarıçam Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ

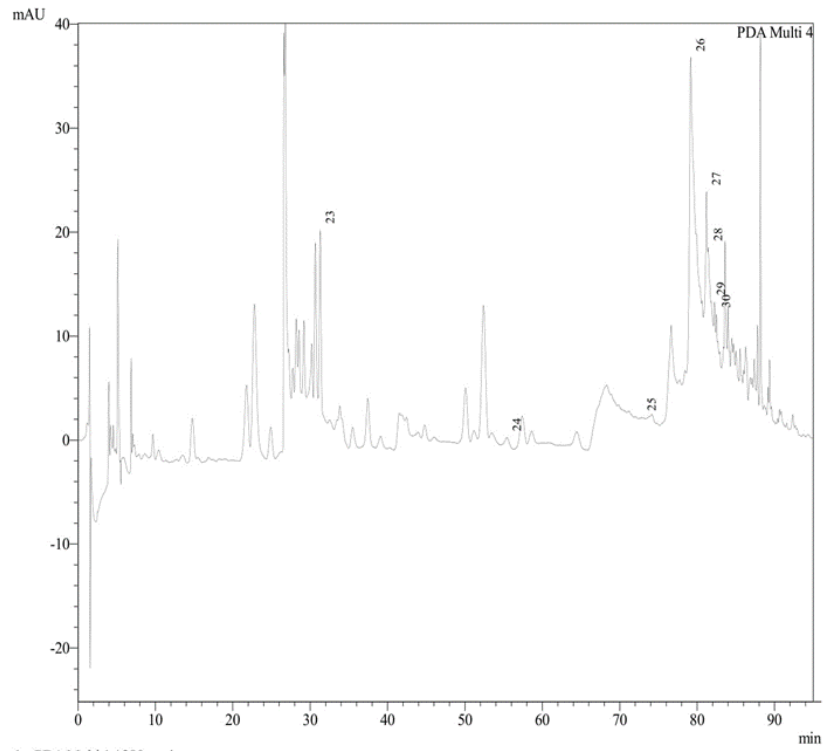
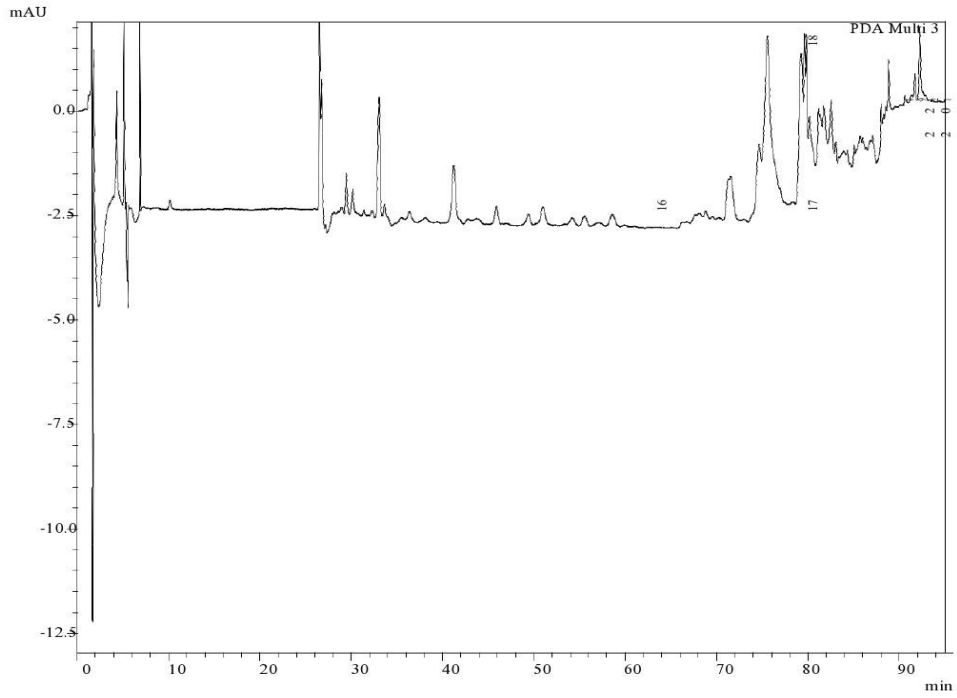
ERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVU



Chromatogram  
SaimAtes\_3 C:\Users\Hp\Desktop\work\fenolik\_06032017\Saim Ateş\SaimAtes  
pine.lcd



## EK 6 'nın devamı



- 1 PDA Multi 1 / 280nm 4nm
- 2 PDA Multi 2 / 320nm 4nm
- 3 PDA Multi 3 / 360nm 4nm
- 4 PDA Multi 4 / 260nm 4nm

## EK 6'nin devamı

### Quantitative Results

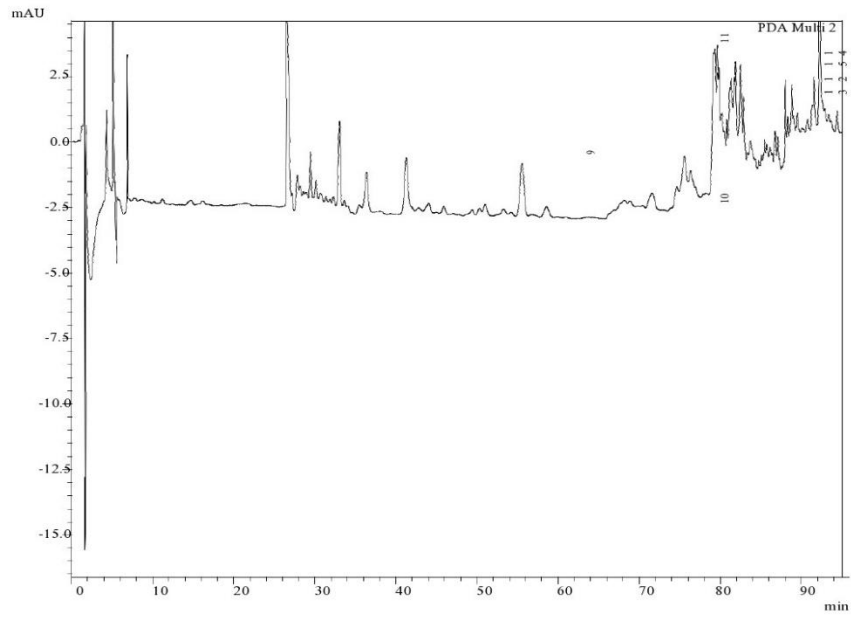
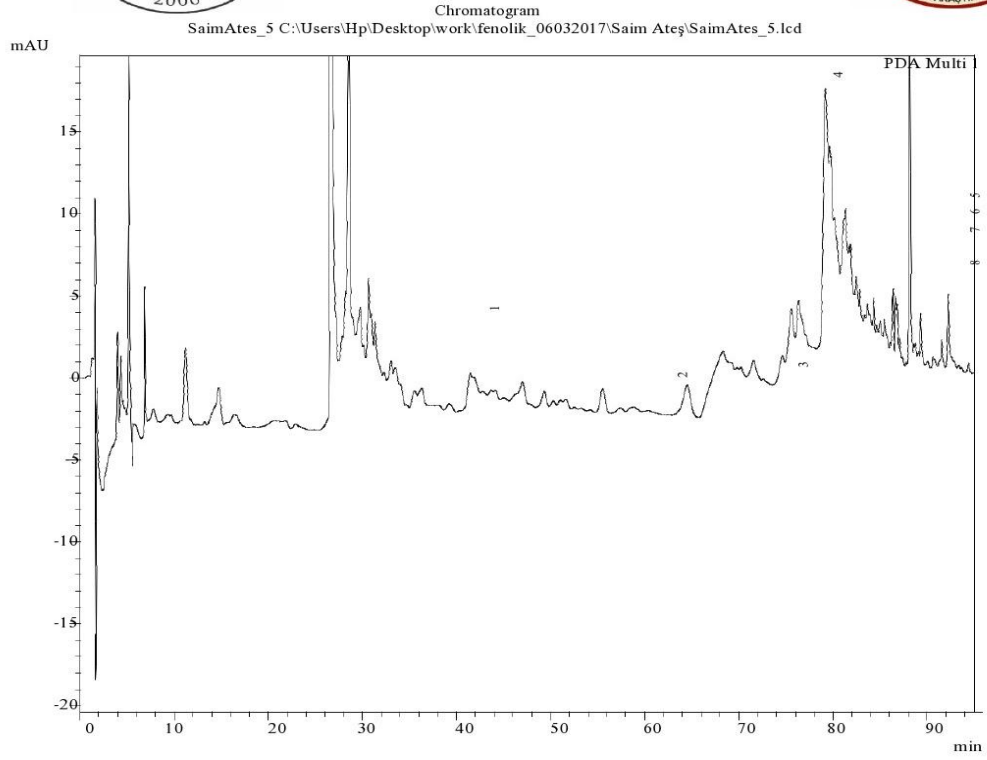
PDA

ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
1	Eleutoroside	31.296	9.448	mg/L	Ch1
2	Taxifolin	55.452	1.869	mg/L	Ch1
3	Naringin	72.028	0.380	mg/L	Ch1
4	Mirsetin	79.209	20.801	mg/L	Ch1
5	Quarctetin	81.179	3.982	mg/L	Ch1
6	Butein	81.376	1.073	mg/L	Ch1
7	Luteolin	81.800	0.099	mg/L	Ch1
8	Kampferol	82.471	0.805	mg/L	Ch1
9	Taxifolin	55.505	3.395	mg/L	Ch2
10	Naringin	71.860	0.558	mg/L	Ch2
11	Mirsetin	79.163	7.625	mg/L	Ch2
12	Quarctetin	81.200	2.284	mg/L	Ch2
13	Butein	81.515	0.247	mg/L	Ch2
14	Luteolin	81.808	0.116	mg/L	Ch2
15	Kampferol	82.475	0.799	mg/L	Ch2
16	Taxifolin	55.478	2.932	mg/L	Ch3
17	Naringin	72.551	0.370	mg/L	Ch3
18	Mirsetin	79.153	1.380	mg/L	Ch3
19	Quarctetin	81.201	1.352	mg/L	Ch3

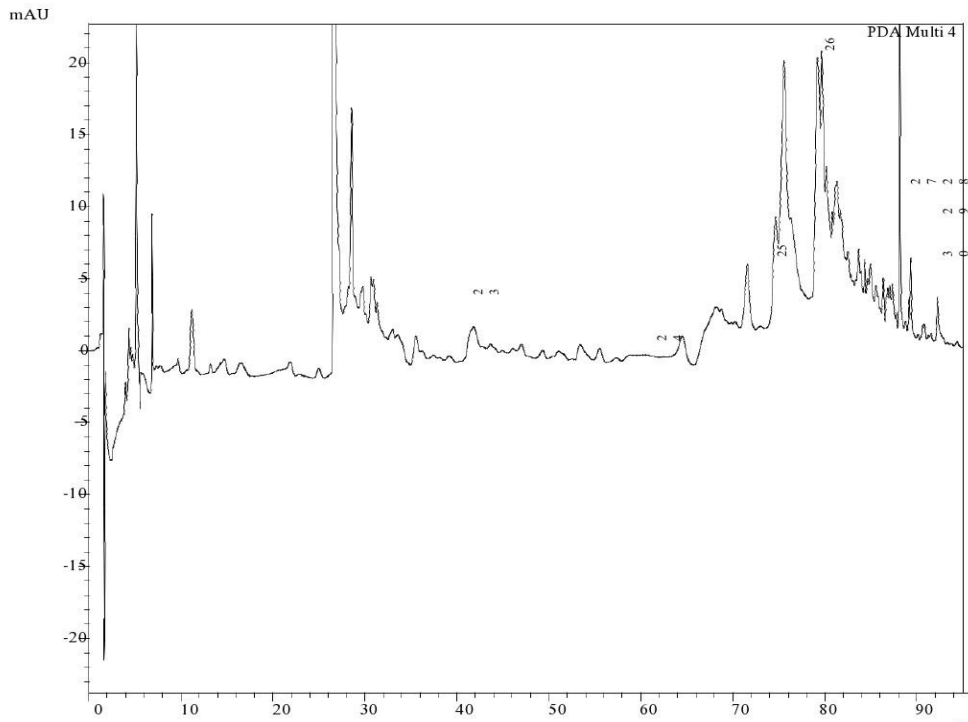
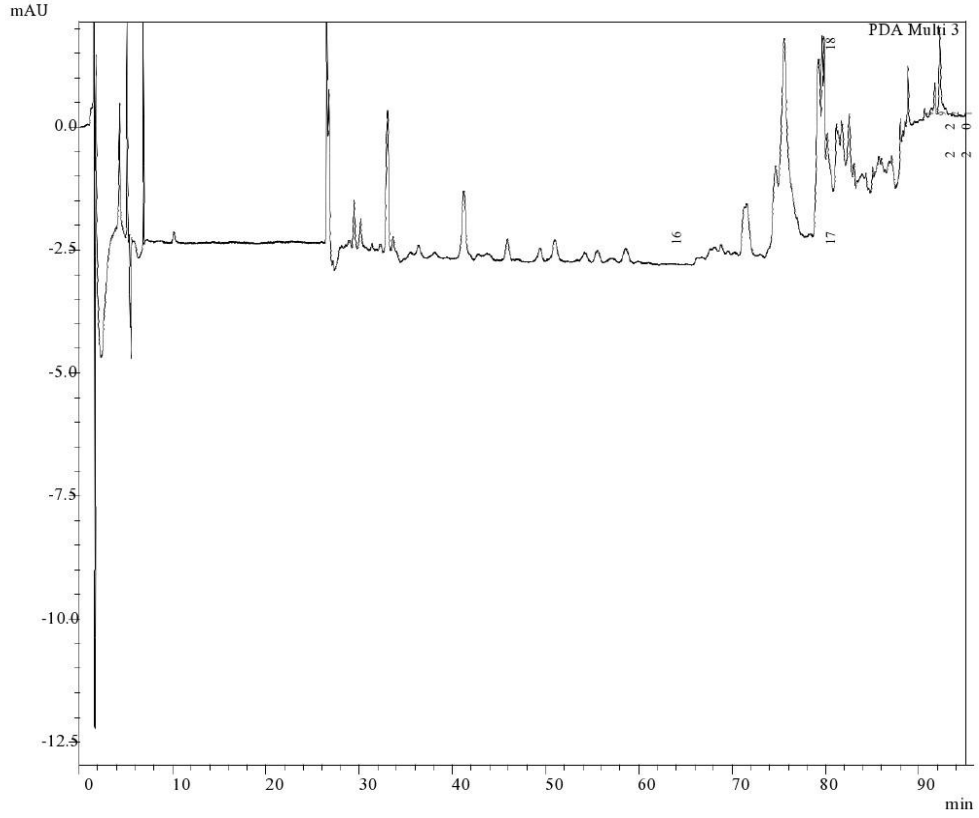
ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
20	Butein	81.397	0.430	mg/L	Ch3
21	Luteolin	81.816	0.295	mg/L	Ch3
22	Kampferol	82.620	0.510	mg/L	Ch3
23	Eleutoroside	31.296	3.144	mg/L	Ch4
24	Taxifolin	55.428	2.595	mg/L	Ch4
25	Naringin	72.861	0.251	mg/L	Ch4
26	Mirsetin	79.162	8.015	mg/L	Ch4
27	Quarctetin	81.196	2.202	mg/L	Ch4
28	Butein	81.426	1.795	mg/L	Ch4
29	Luteolin	81.805	0.295	mg/L	Ch4
30	Kampferol	82.477	0.574	mg/L	Ch4

## EK 7 Saplı Meşe Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
ERKEZİ ARAŞTIRMAVE UYGULAMA LABORATUVU



## EK 7'nin devamı





## EK 7'nin devamı

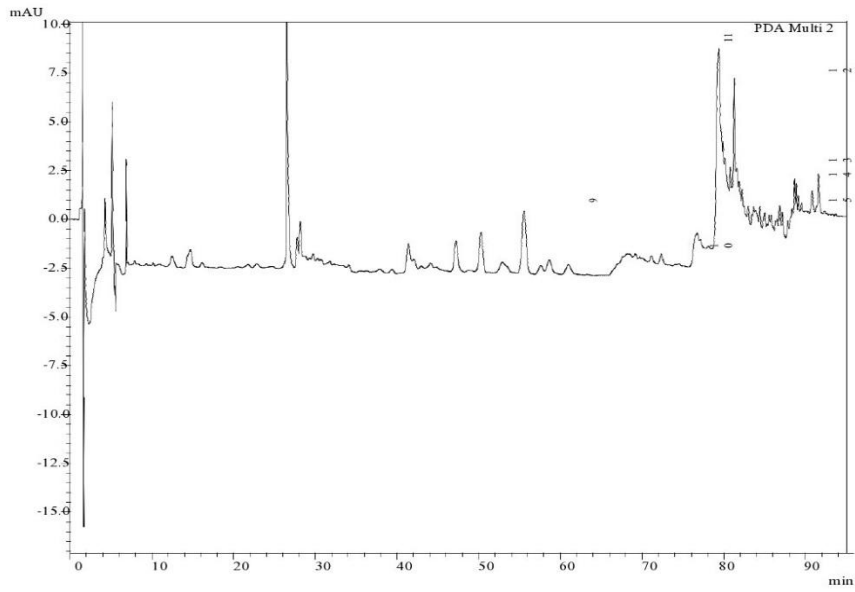
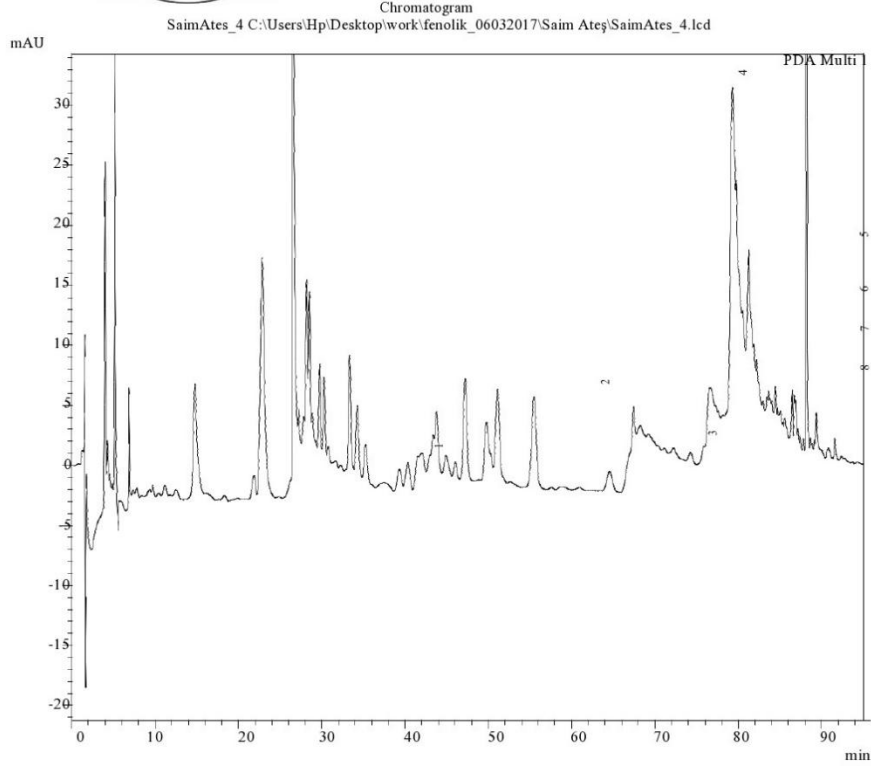
PDA  
Quantitative Results

ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
1	Eleutoroside	31.341	0.678	mg/L	Ch1
2	Taxifolin	55.516	1.386	mg/L	Ch1
3	Naringin	72.560	0.354	mg/L	Ch1
4	Mirsetin	79.185	7.979	mg/L	Ch1
5	Quarctetin	81.314	1.966	mg/L	Ch1
6	Butein	81.397	0.335	mg/L	Ch1
7	Luteolin	81.856	0.472	mg/L	Ch1
8	Kampferol	82.442	0.701	mg/L	Ch1
9	Taxifolin	55.544	3.841	mg/L	Ch2
10	Naringin	72.764	0.566	mg/L	Ch2
11	Mirsetin	79.297	2.657	mg/L	Ch2
12	Quarctetin	81.168	0.788	mg/L	Ch2
13	Butein	81.440	0.319	mg/L	Ch2
14	Luteolin	81.858	0.456	mg/L	Ch2
15	Kampferol	82.447	1.018	mg/L	Ch2
16	Taxifolin	55.527	2.858	mg/L	Ch3
17	Naringin	72.967	0.500	mg/L	Ch3
18	Mirsetin	79.267	1.436	mg/L	Ch3
19	Quarctetin	81.158	0.851	mg/L	Ch3

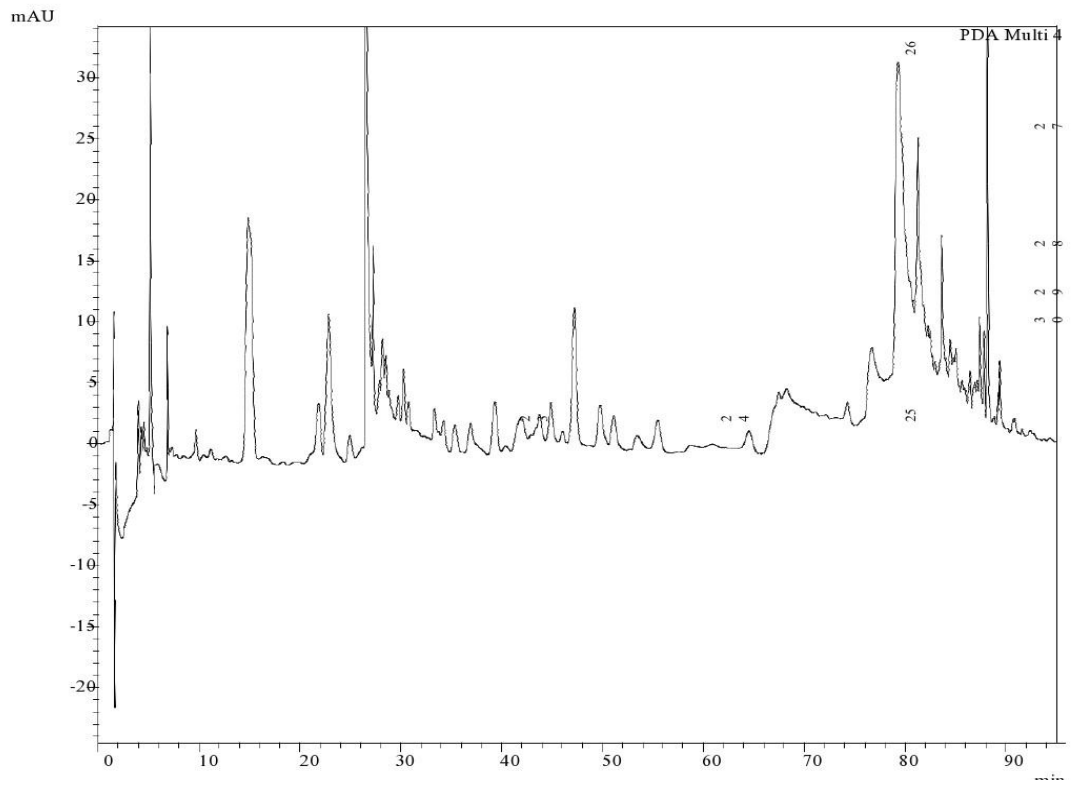
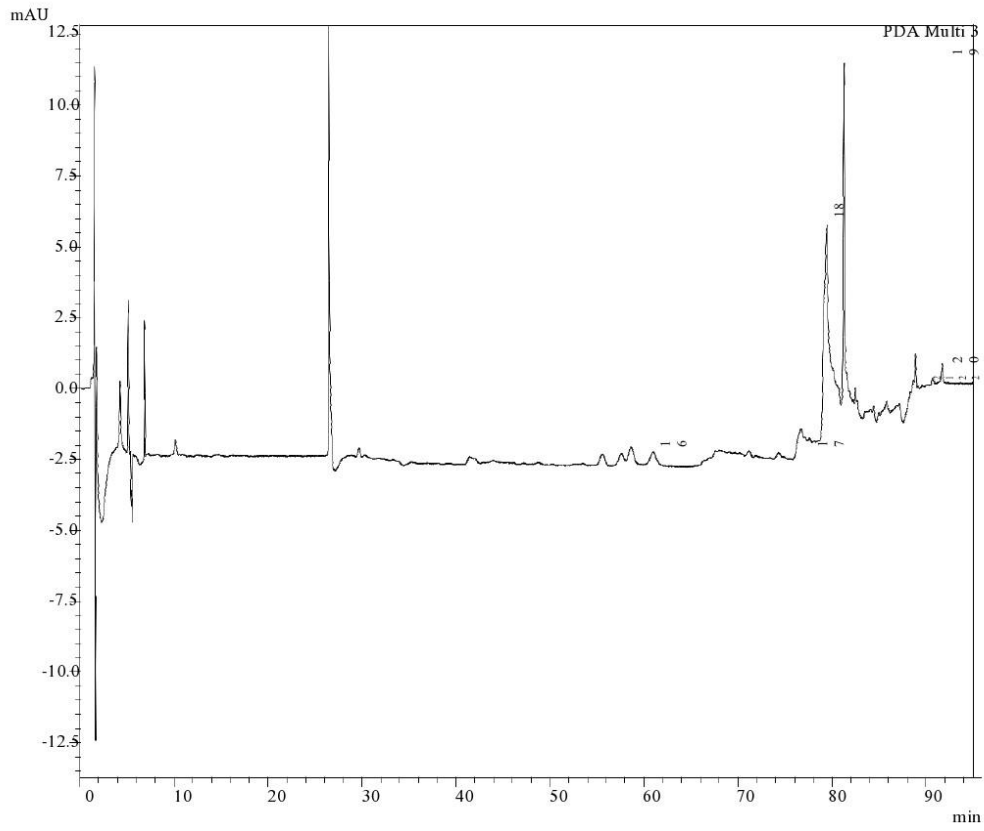
ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
20	Butein	81.451	0.379	mg/L	Ch3
21	Luteolin	81.795	0.330	mg/L	Ch3
22	Kampferol	82.720	0.469	mg/L	Ch3
23	Eleutoroside	31.334	0.150	mg/L	Ch4
24	Taxifolin	55.485	2.366	mg/L	Ch4
25	Naringin	71.557	8.479	mg/L	Ch4
26	Mirsetin	79.181	4.300	mg/L	Ch4
27	Quarctetin	81.300	1.447	mg/L	Ch4
28	Butein	81.419	0.342	mg/L	Ch4
29	Luteolin	81.824	0.247	mg/L	Ch4
30	Kampferol	82.476	0.585	mg/L	Ch4

## EK 8 Gökürü Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
ERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVU



**EK 8'in devamı**



## EK 8'in devamı

- 1 PDA Multi 1 / 280nm 4nm
- 2 PDA Multi 2 / 320nm 4nm
- 3 PDA Multi 3 / 360nm 4nm
- 4 PDA Multi 4 / 260nm 4nm

min

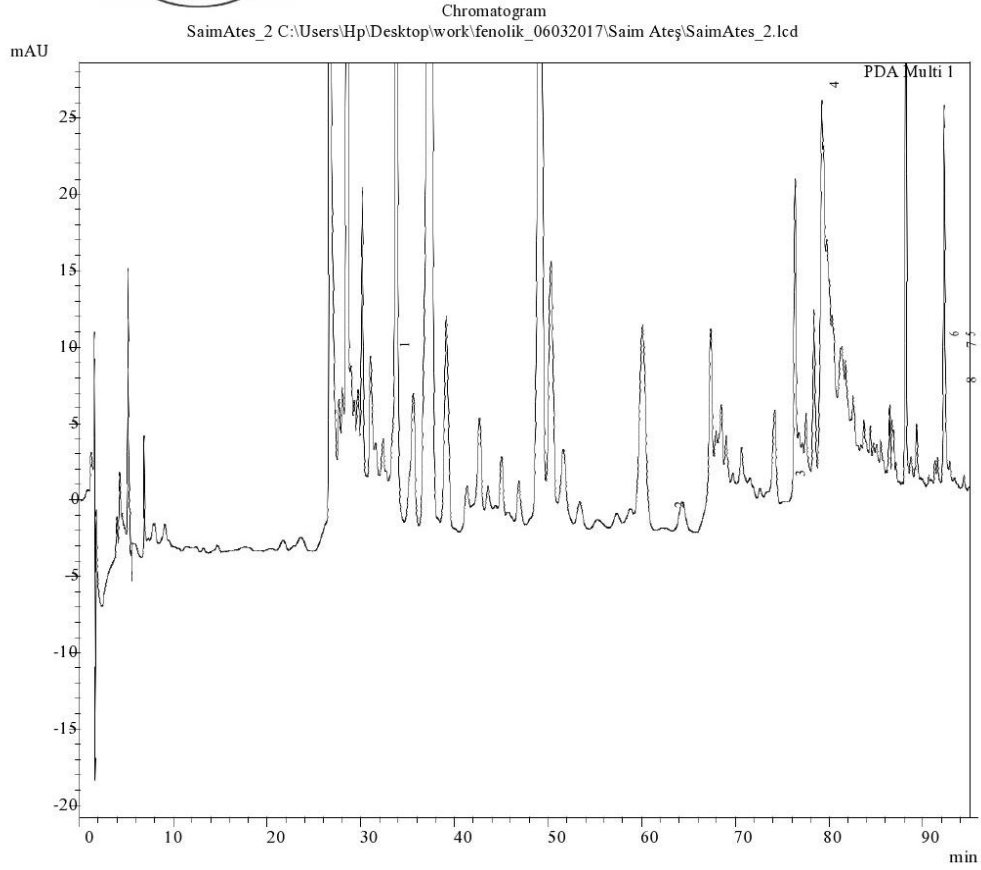
### Quantitative Results

PDA					
ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
1	Eleutoroside	31.675	0.432	mg/L	Ch1
2	Taxifolin	55.467	4.254	mg/L	Ch1
3	Naringin	72.210	0.566	mg/L	Ch1
4	Mirsetin	79.287	10.833	mg/L	Ch1
5	Quarctin	81.237	3.223	mg/L	Ch1
6	Butein	81.387	1.784	mg/L	Ch1
7	Luteolin	81.835	0.340	mg/L	Ch1
8	Kampferol	82.411	0.771	mg/L	Ch1
9	Taxifolin	55.547	5.825	mg/L	Ch2
10	Naringin	72.321	1.537	mg/L	Ch2
11	Mirsetin	79.360	5.338	mg/L	Ch2
12	Quarctin	81.243	1.699	mg/L	Ch2
13	Butein	81.587	0.352	mg/L	Ch2
14	Luteolin	81.843	0.161	mg/L	Ch2
15	Kampferol	82.389	0.525	mg/L	Ch2
16	Taxifolin	55.539	4.238	mg/L	Ch3
17	Naringin	71.910	0.818	mg/L	Ch3
18	Mirsetin	79.450	3.575	mg/L	Ch3
19	Quarctin	81.243	1.746	mg/L	Ch3

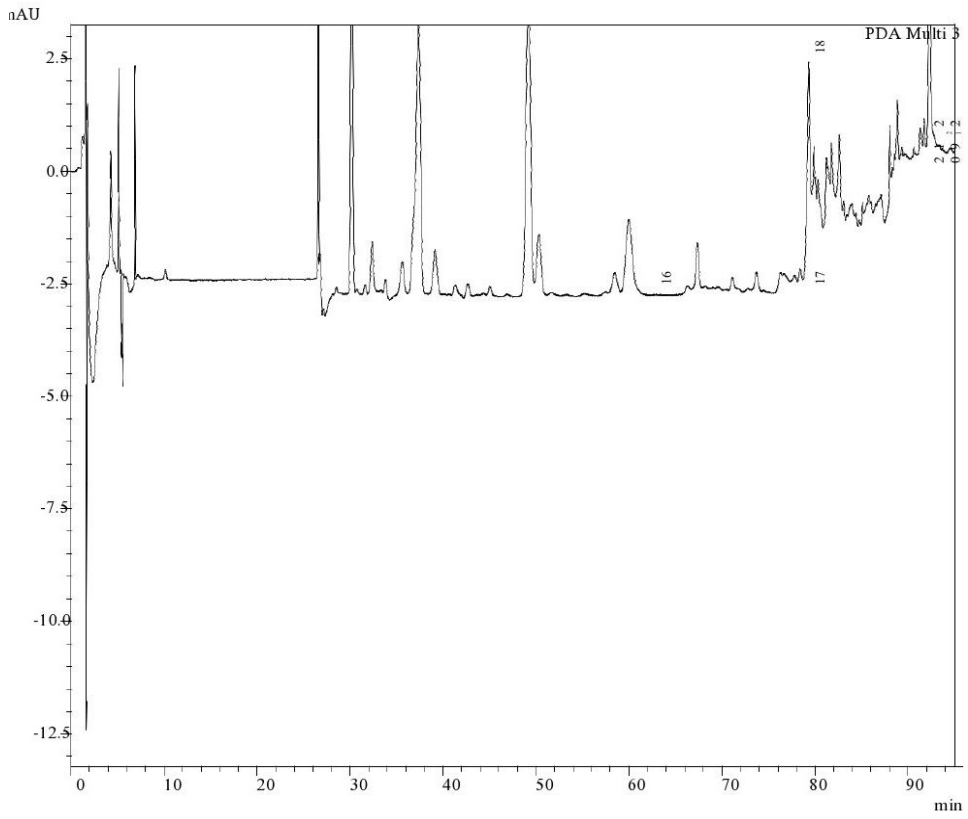
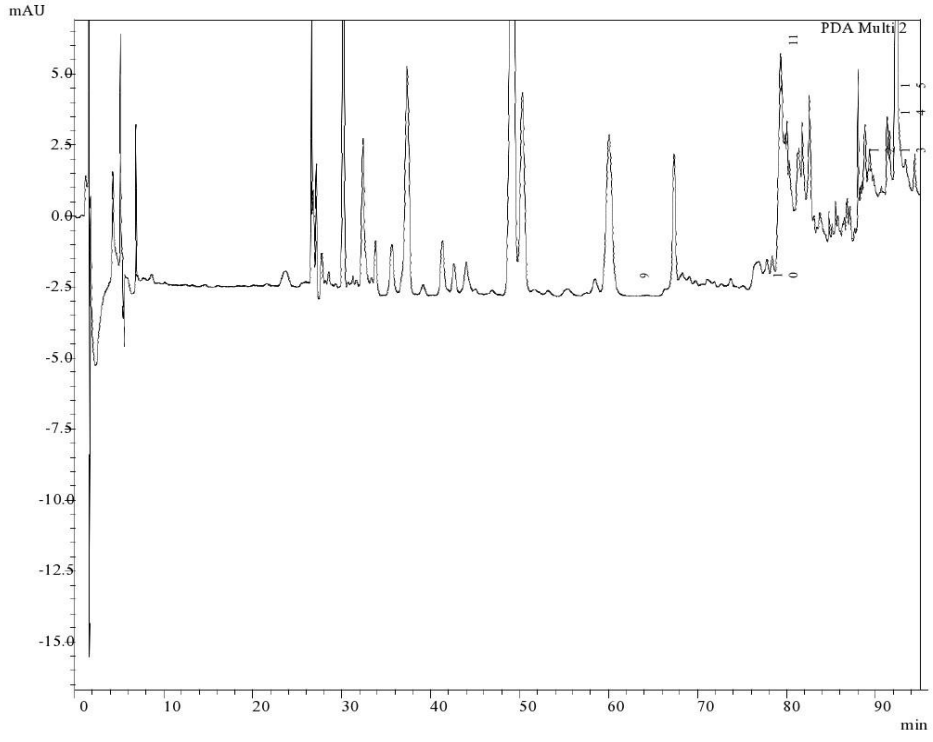
I D #	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
20	Butein	81.472	0.429	mg/L	Ch3
21	Luteolin	81.728	0.292	mg/L	Ch3
22	Kampferol	82.448	0.500	mg/L	Ch3
23	Eleutoroside	31.235	0.054	mg/L	Ch4
24	Taxifolin	55.470	6.540	mg/L	Ch4
25	Naringin	72.132	0.468	mg/L	Ch4
26	Mirsetin	79.276	8.035	mg/L	Ch4
27	Quarctin	81.243	2.228	mg/L	Ch4
28	Butein	81.419	1.189	mg/L	Ch4
29	Luteolin	81.749	0.300	mg/L	Ch4
30	Kampferol	82.473	0.520	mg/L	Ch4

## EK 9 Doğu Kayını Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi

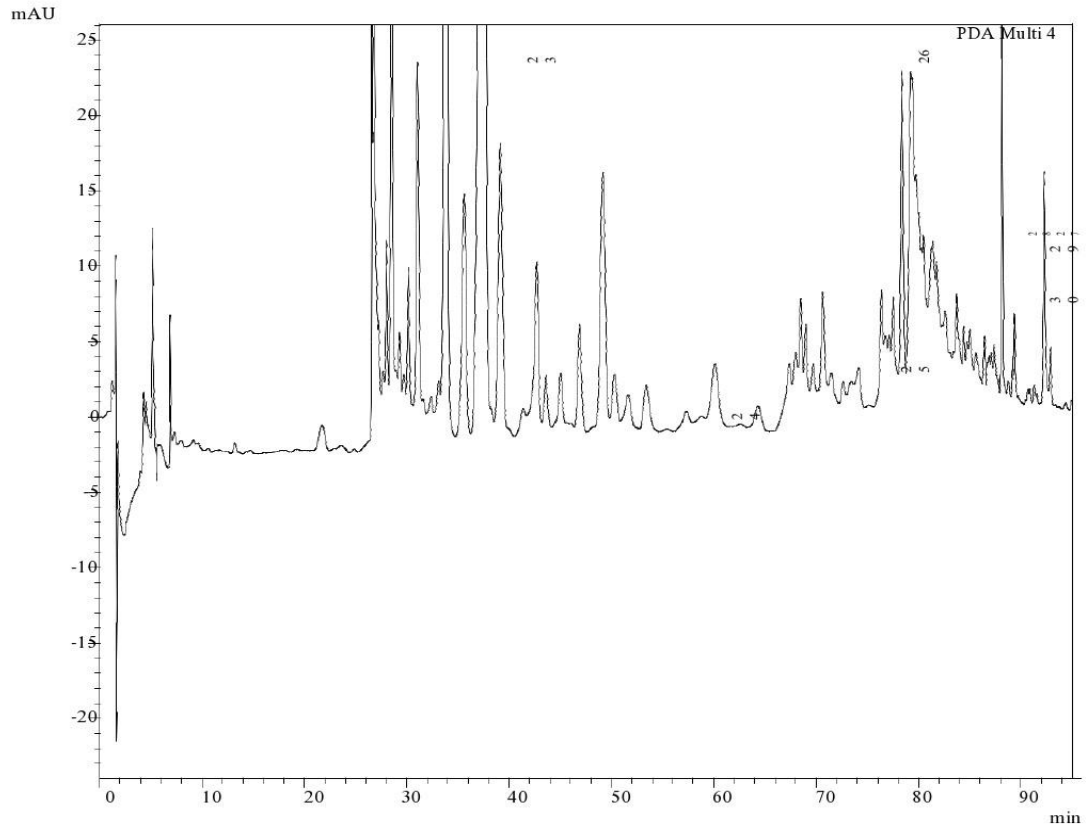
KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
ERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVU



**EK 9'un devamı**



## EK 9'un devamı



- 1 PDA Multi 1 / 280nm 4nm
- 2 PDA Multi 2 / 320nm 4nm
- 3 PDA Multi 3 / 360nm 4nm
- 4 PDA Multi 4 / 260nm 4nm

### Quantitative Results

PDA					
ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
1	Eleutoroside	31.047	2.896	mg/L	Ch1
2	Taxifolin	55.197	1.167	mg/L	Ch1
3	Naringin	72.626	0.483	mg/L	Ch1
4	Mirsetin	79.210	2.541	mg/L	Ch1
5	Quarctin	81.330	1.302	mg/L	Ch1
6	Butein	81.387	0.082	mg/L	Ch1
7	Luteolin	81.747	0.232	mg/L	Ch1
8	Kampferol	82.508	0.500	mg/L	Ch1
9	Taxifolin	55.291	1.304	mg/L	Ch2
10	Naringin	72.637	0.695	mg/L	Ch2
11	Mirsetin	79.303	1.446	mg/L	Ch2
12	Quarctin	81.344	0.987	mg/L	Ch2
13	Butein	81.461	0.199	mg/L	Ch2
14	Luteolin	81.743	0.265	mg/L	Ch2
15	Kampferol	82.511	1.053	mg/L	Ch2
16	Taxifolin	55.366	1.335	mg/L	Ch3
17	Naringin	72.752	0.639	mg/L	Ch3
18	Mirsetin	79.303	1.326	mg/L	Ch3
19	Quarctin	81.208	0.871	mg/L	Ch3

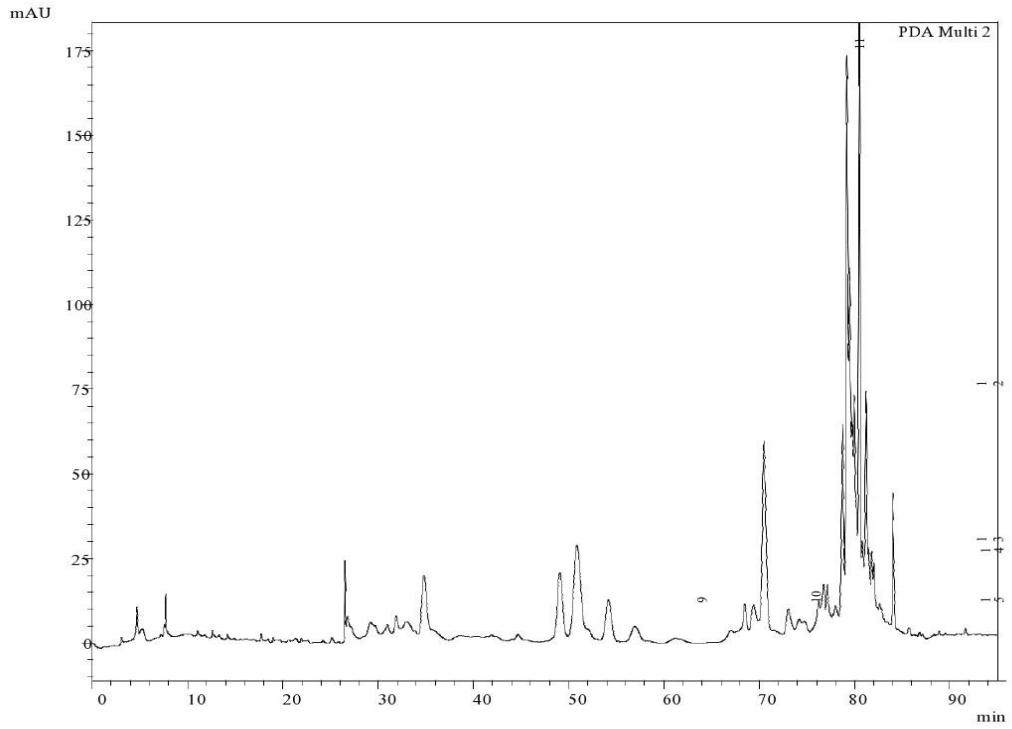
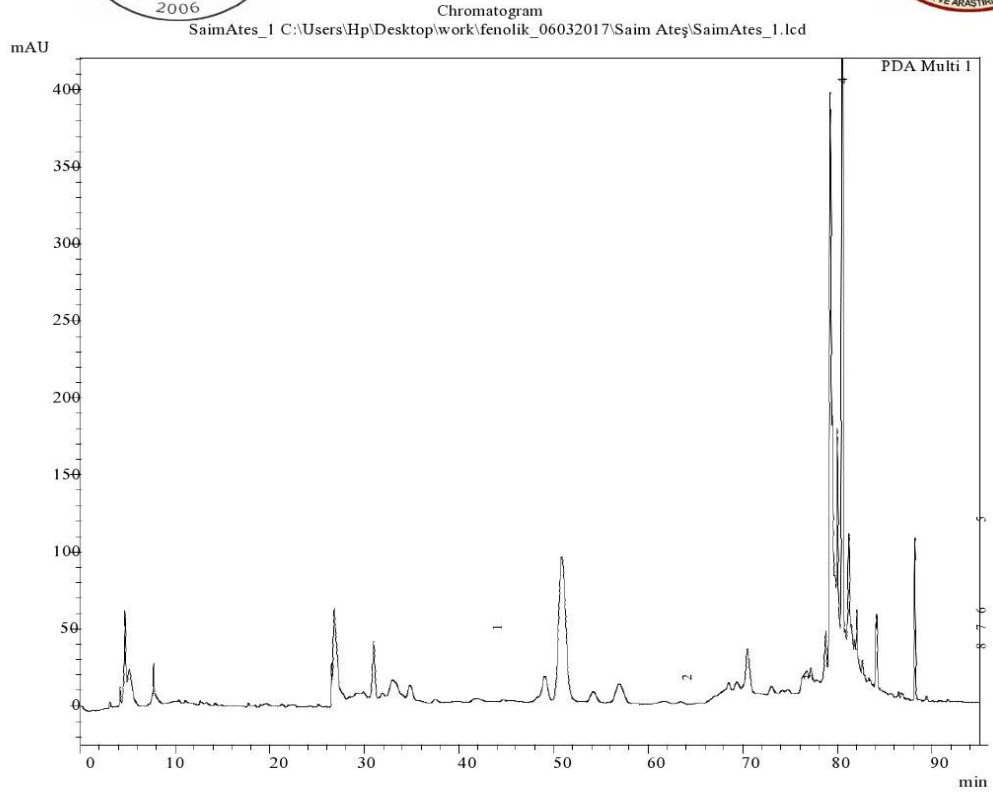
## EK 9'un devamı

I D #	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
20	Butein	81.432	0.364	mg/L	Ch3
21	Luteolin	81.750	0.315	mg/L	Ch3
22	Kampferol	82.574	0.638	mg/L	Ch3
23	Eleutoroside	31.041	4.676	mg/L	Ch4
24	Taxifolin	55.423	0.953	mg/L	Ch4
25	Naringin	72.634	1.323	mg/L	Ch4
26	Mirsetin	79.225	2.335	mg/L	Ch4
27	Quarcetin	81.357	1.329	mg/L	Ch4
28	Butein	81.419	0.601	mg/L	Ch4
29	Luteolin	81.749	0.654	mg/L	Ch4
30	Kampferol	82.521	0.657	mg/L	Ch4

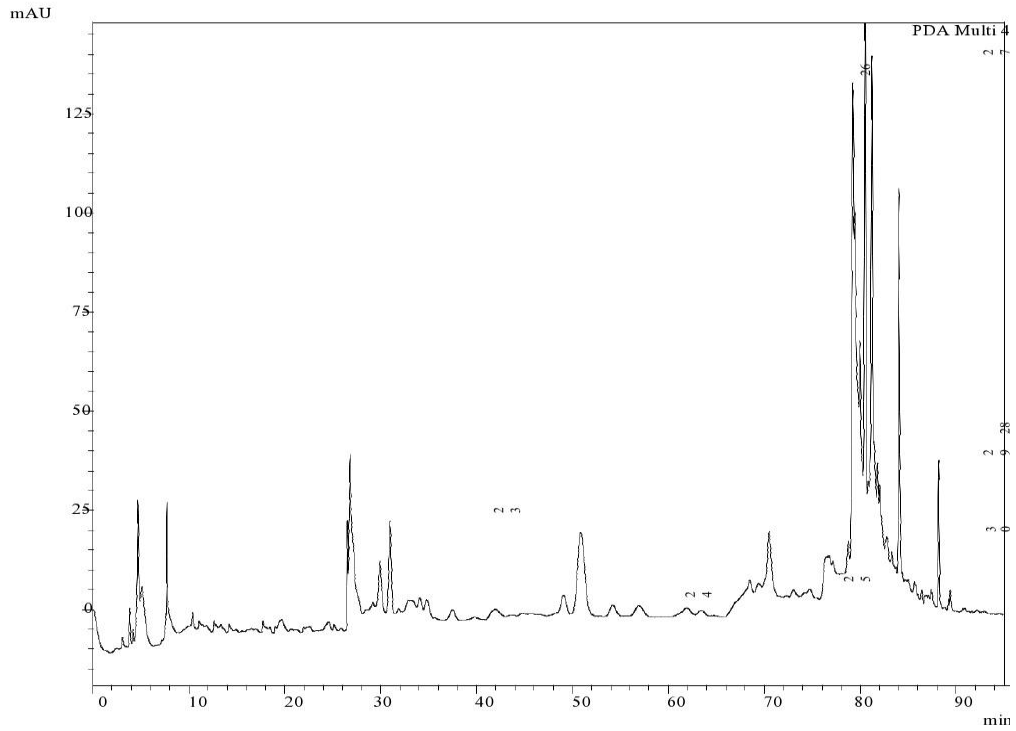


## EK 10 Akkavak Kabuk Ekstrakt HPLC Analizi

KASTAMONU ÜNİVERSİTESİ  
ERKEZİ ARAŞTIRMA VE UYGULAMA LABORATUVU



## EK 10'un devamı

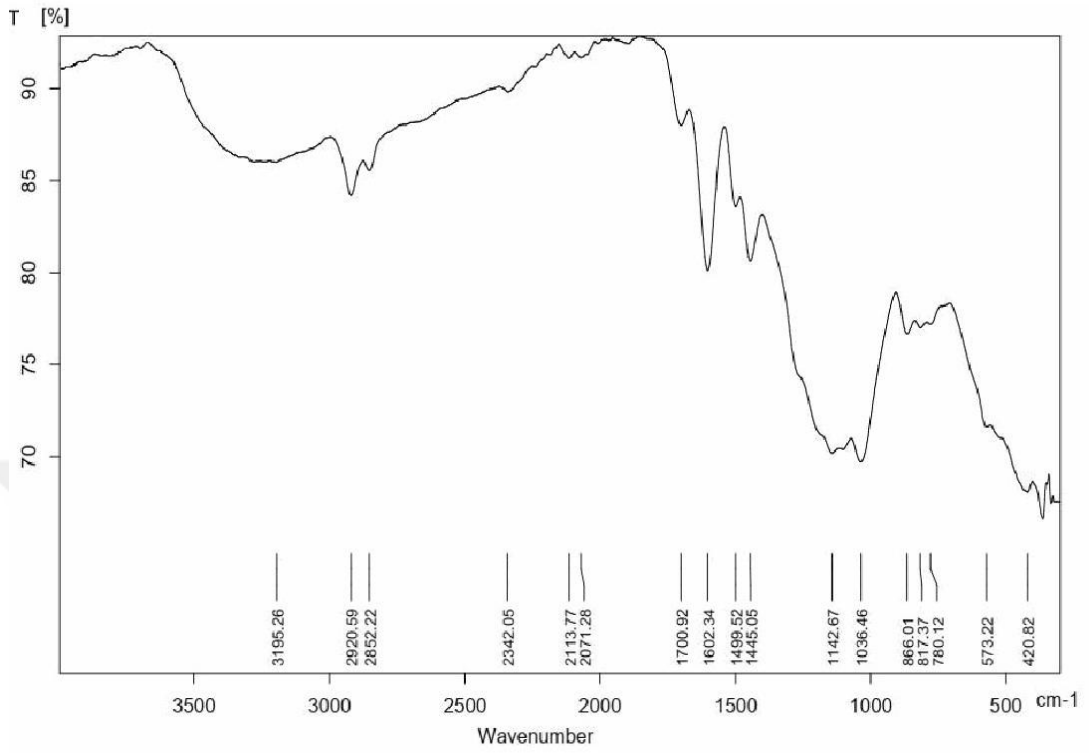


- 1 PDA Multi 1 / 280nm 4nm
- 2 PDA Multi 2 / 320nm 4nm
- 3 PDA Multi 3 / 360nm 4nm
- 4 PDA Multi 4 / 260nm 4nm

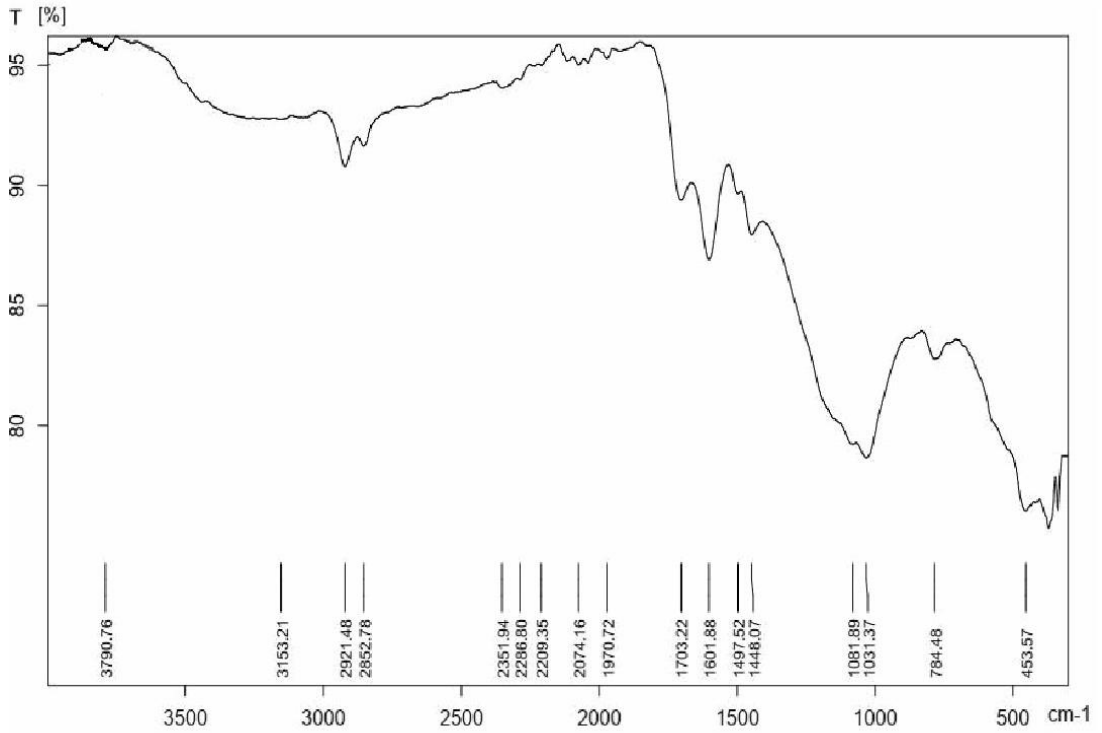
### Quantitative Results

PDA					
ID#	Name	Ret. Time	Conc.	Units	Channel
1	Eleutoroside	30.964	14.266	mg/L	Ch1
2	Taxifolin	54.156	4.141	mg/L	Ch1
3	Naringin	73.011	2.258	mg/L	Ch1
4	Mirsetin	79.223	87.761	mg/L	Ch1
5	Quarctetin	81.175	13.335	mg/L	Ch1
6	Butein	81.455	1.147	mg/L	Ch1
7	Luteolin	81.791	0.754	mg/L	Ch1
8	Kampferol	82.605	1.920	mg/L	Ch1
9	Taxifolin	54.158	22.213	mg/L	Ch2
10	Naringin	73.057	18.692	mg/L	Ch2
11	Mirsetin	79.177	37.595	mg/L	Ch2
12	Quarctetin	81.186	9.508	mg/L	Ch2
13	Butein	81.450	0.682	mg/L	Ch2
14	Luteolin	81.794	0.877	mg/L	Ch2
15	Kampferol	82.605	0.643	mg/L	Ch2
16	Taxifolin	54.152	17.746	mg/L	Ch3
17	Naringin	73.028	9.332	mg/L	Ch3
18	Mirsetin	79.180	5.594	mg/L	Ch3
19	Quarctetin	81.190	9.060	mg/L	Ch3

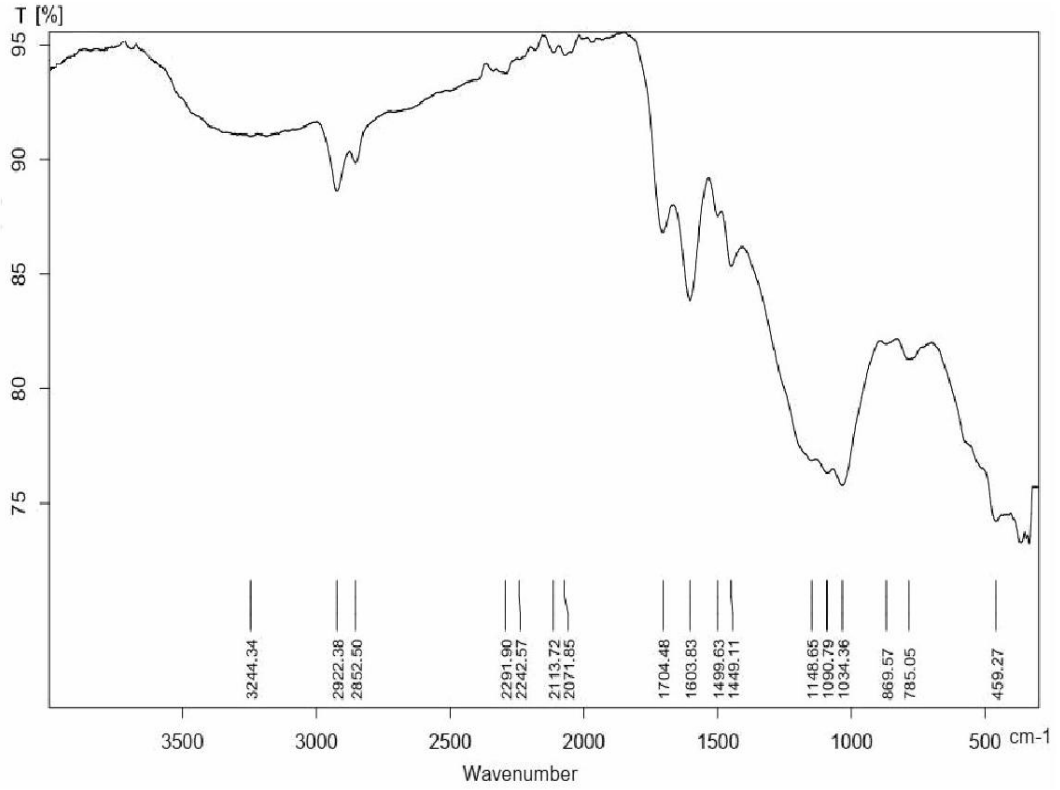
## EK 11 Sarıçam Kabuk Lignin FTIR Analizi



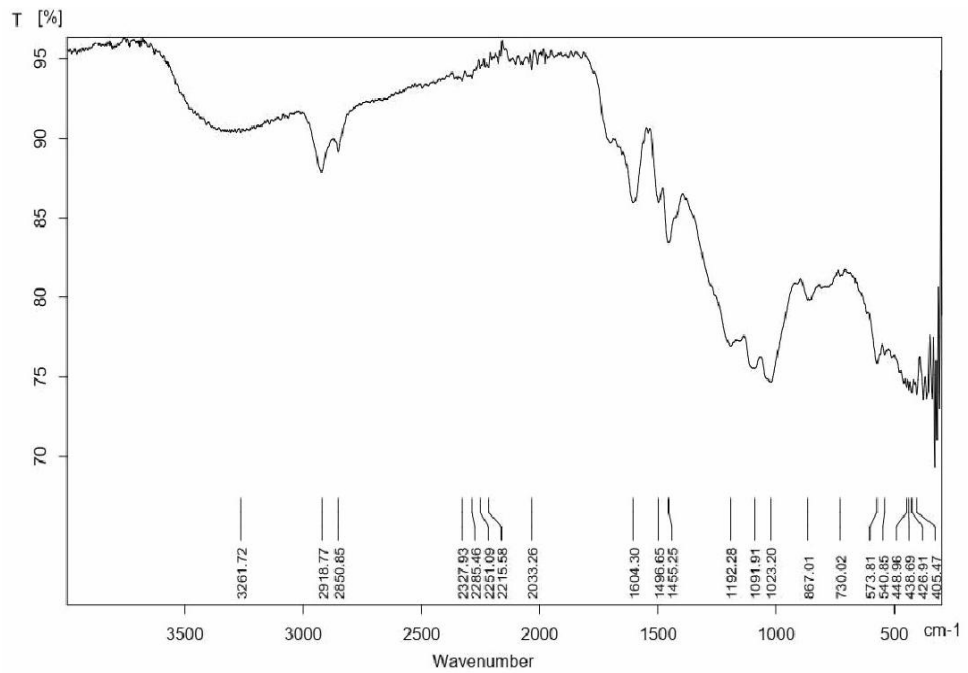
## EK 12 Saplı Meşe Kabuk Lignin FTIR Analizi



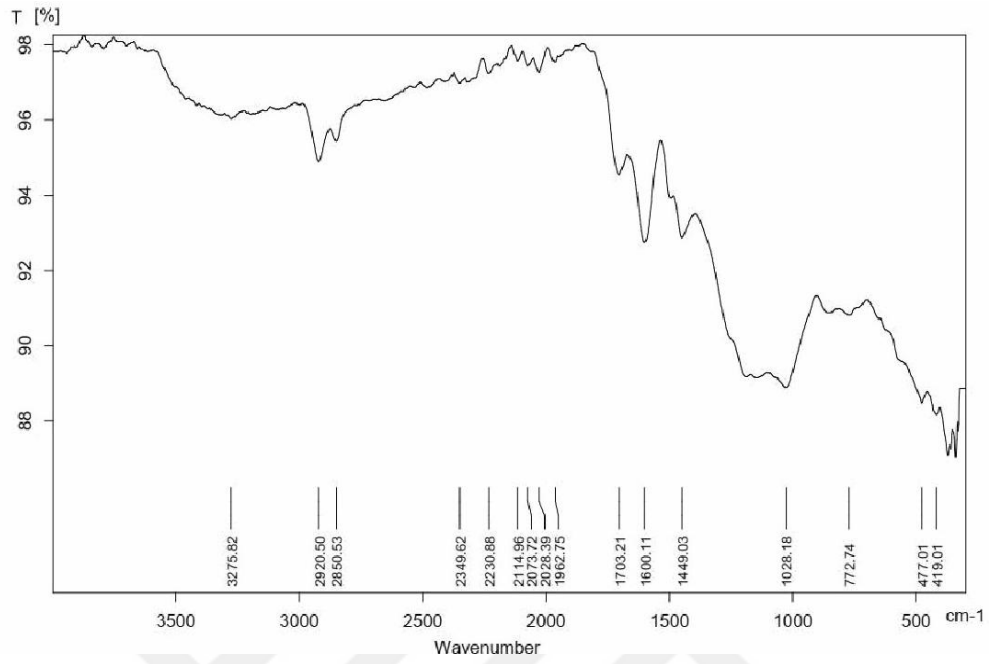
### EK 13 Gökürarı Kabuk Lignin FTIR Analizi



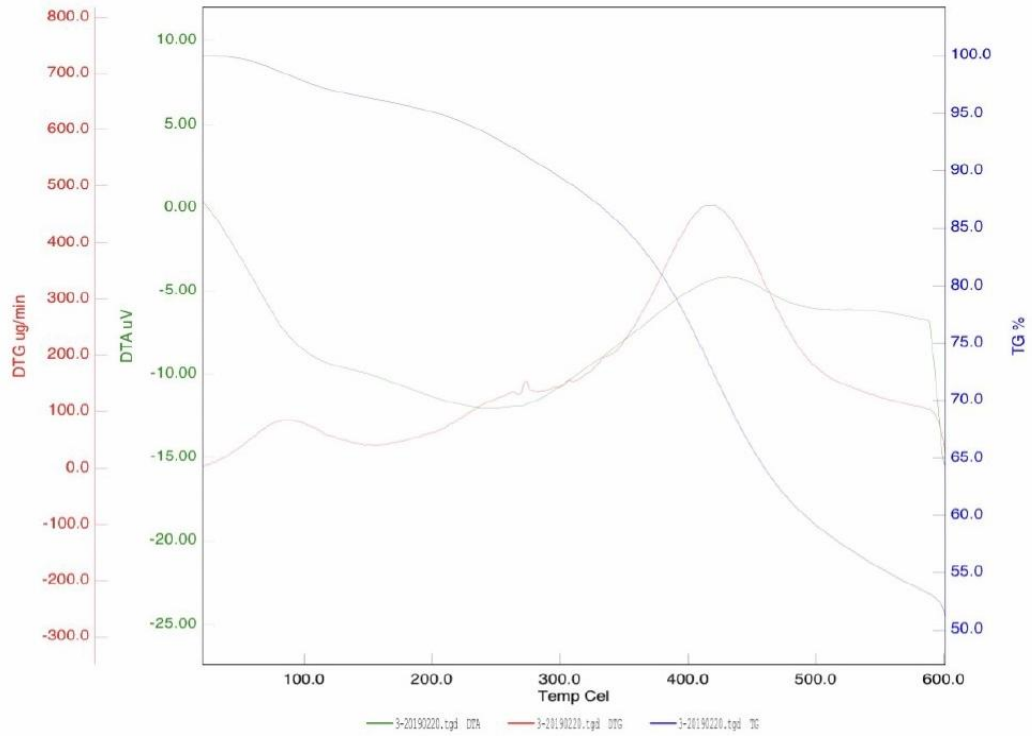
### EK 14 Doğü Kayını Kabuk Lignin FTIR Analizi



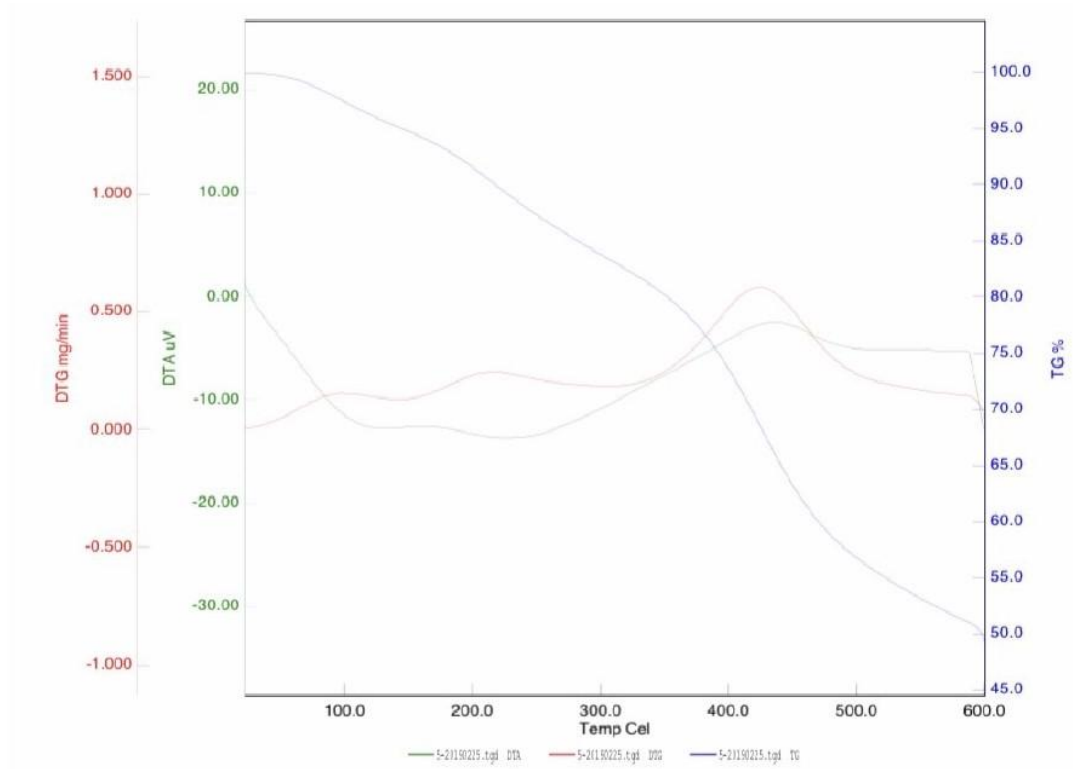
## EK 15 Akkavak Kabuk Lignin FTIR Analizi



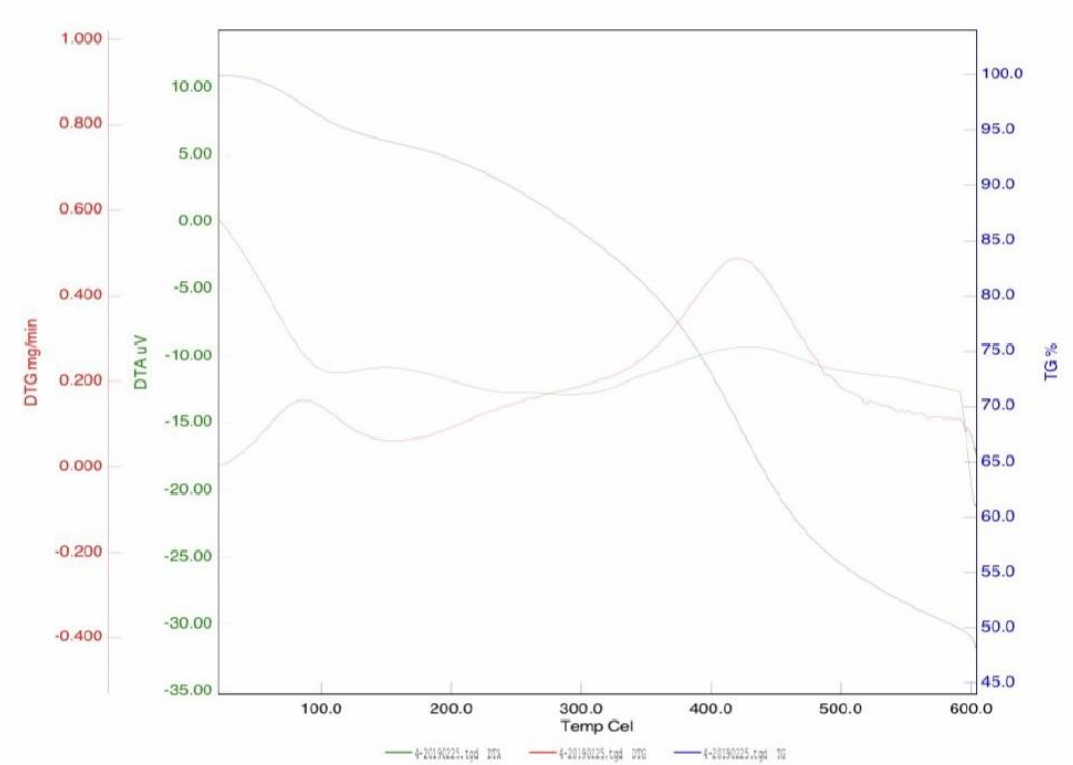
## EK 16 Sarıçam Kabuk Lignin TGA Analizi



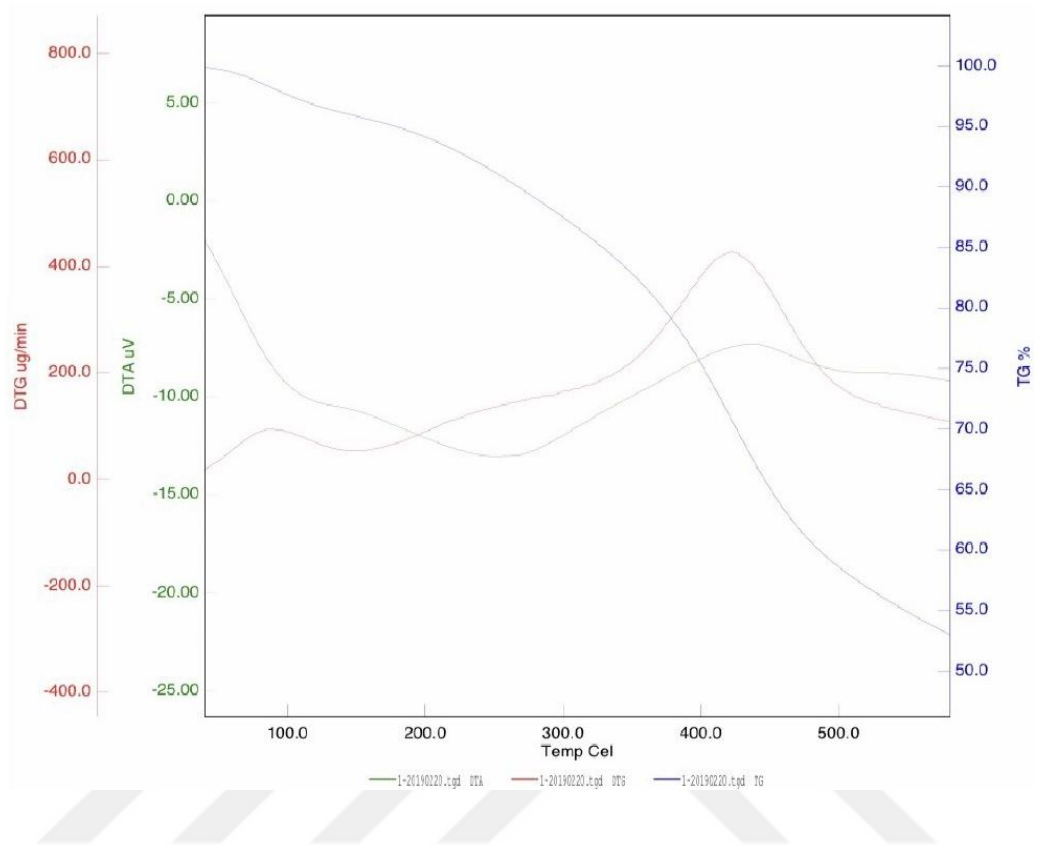
## EK 17 Saplı Meşe Kabuk Lignin TGA Analizi



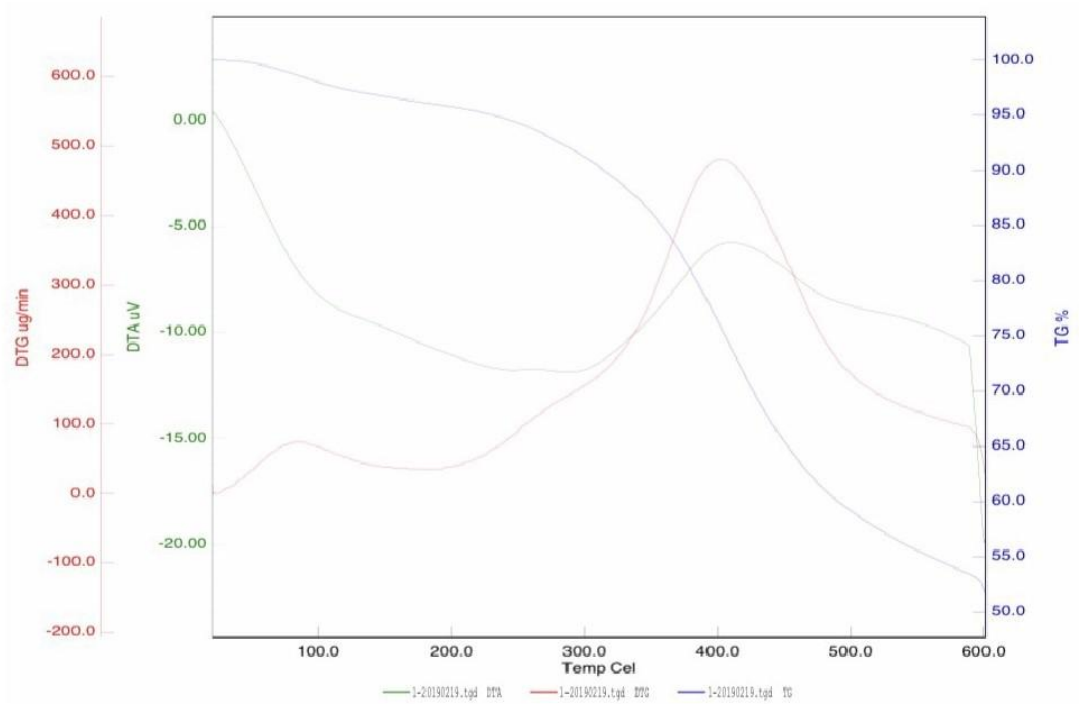
## EK 18 Gök nar Kabuk Lignin TGA Analizi



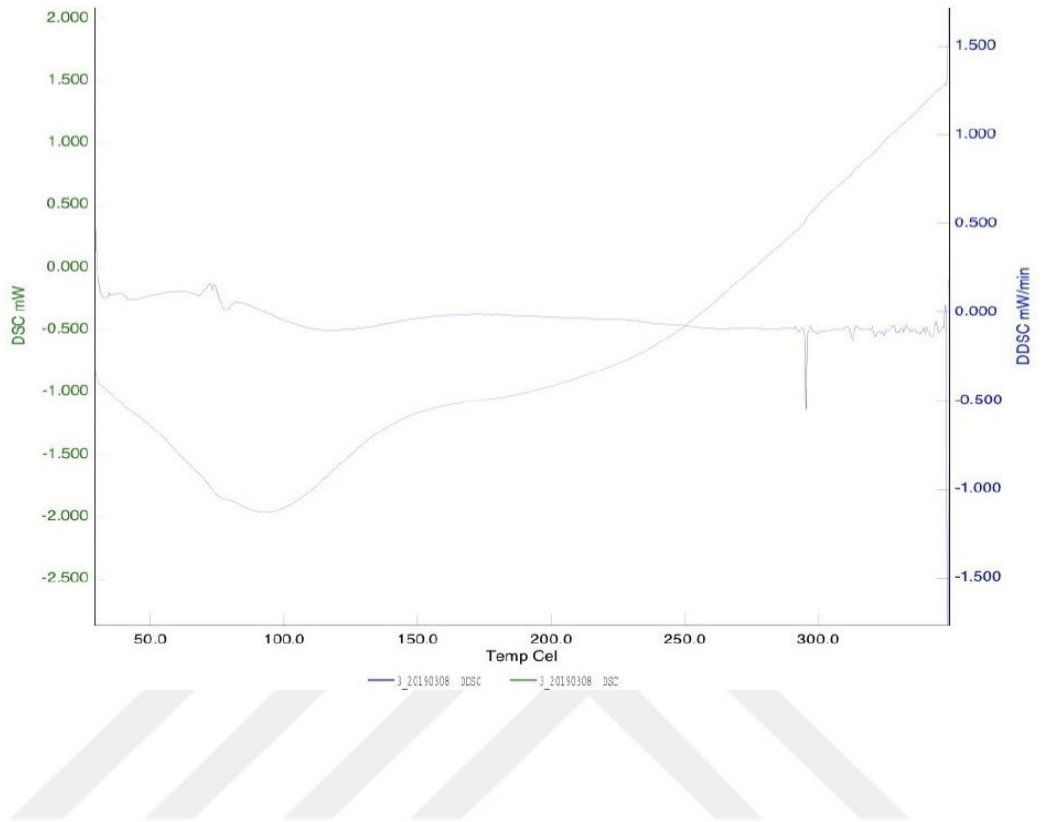
## EK 19 Doğu Kayını Kabuk Lignin TGA Analizi



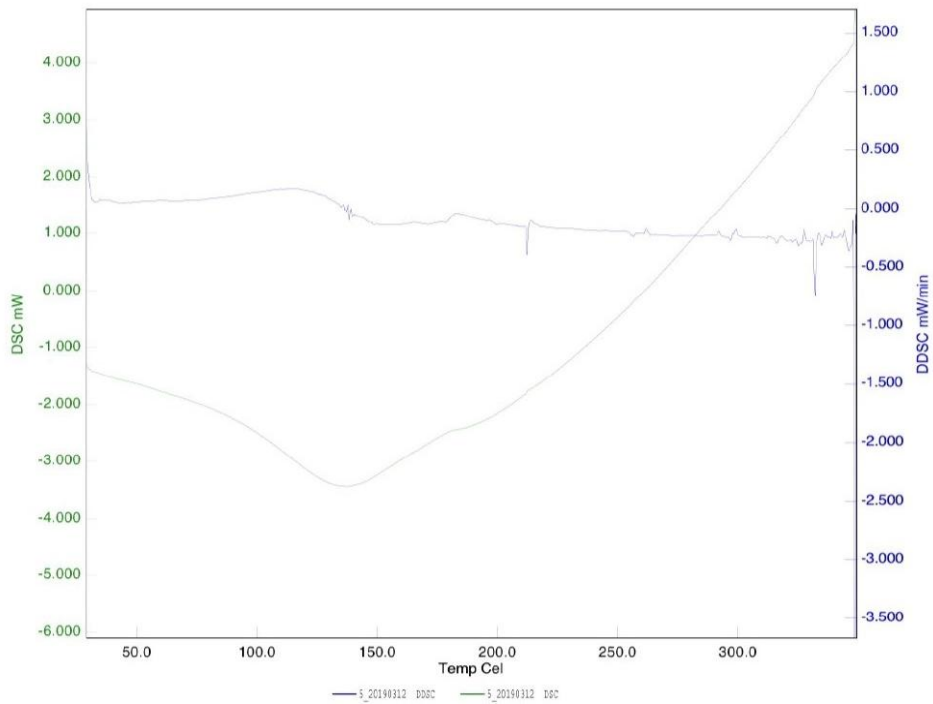
## EK 20 Akkavak Kabuk Lignin TGA Analizi



## EK 21 Sarıçam Kabuk Lignin DSC Analizi

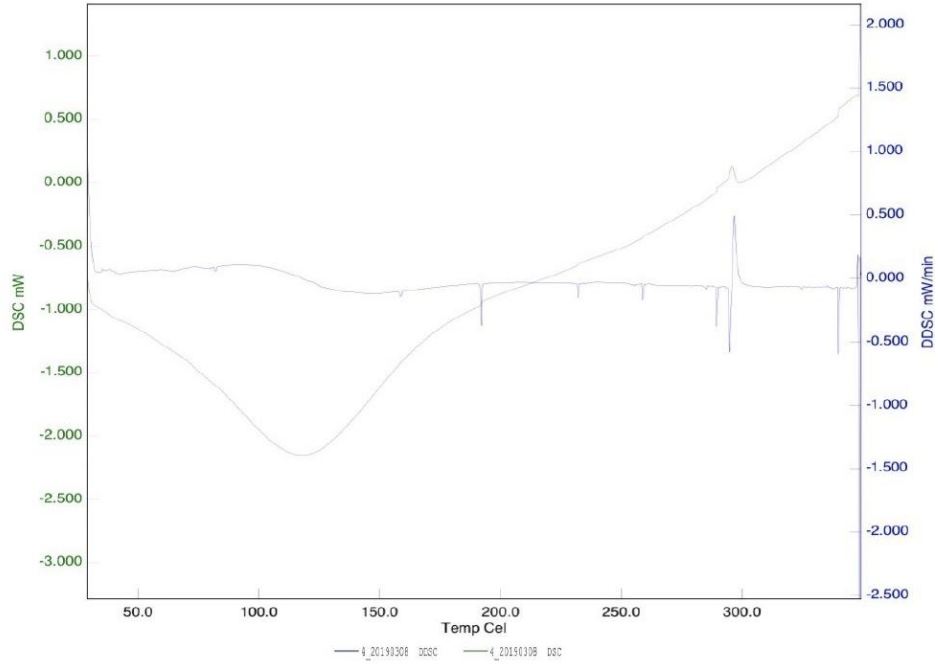


## EK 22 Saplı Meşe Kabuk Lignin DSC Analizi

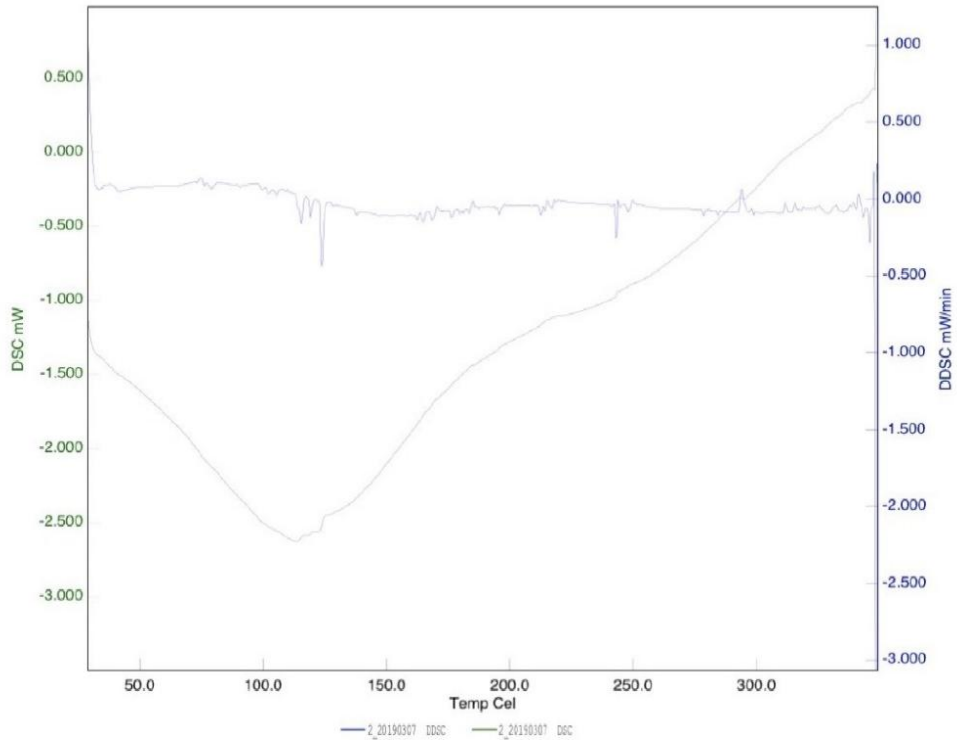




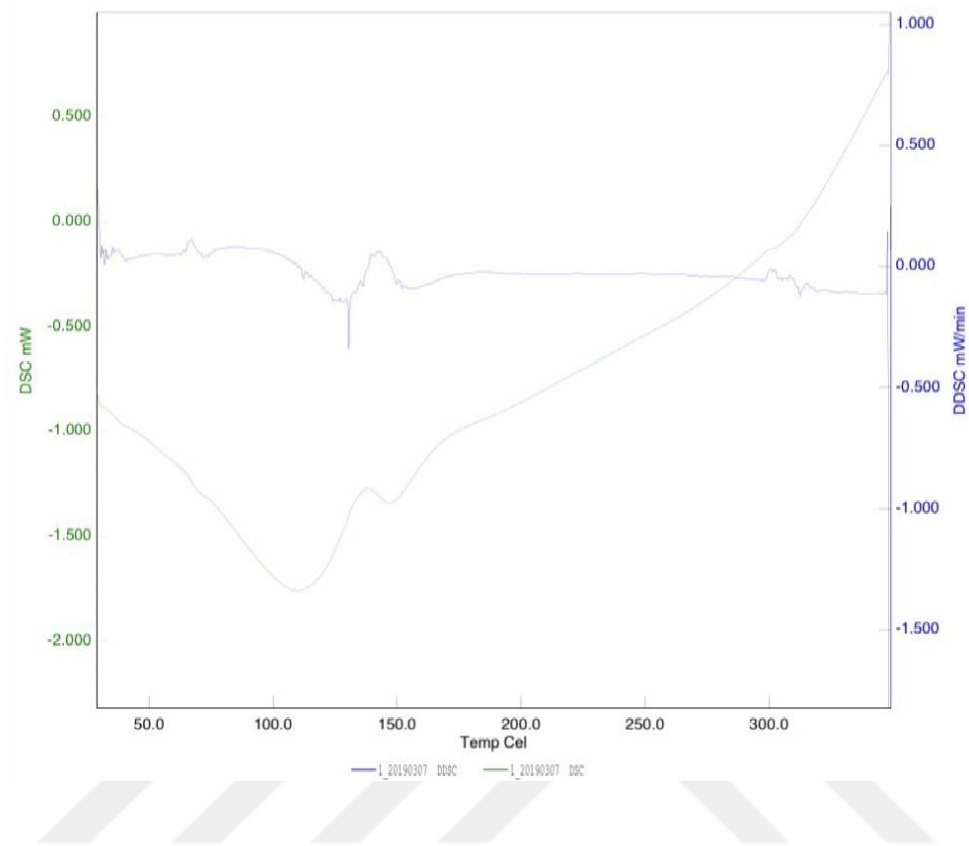
## EK 23 Gökıarı Kabuk Lignin DSC Analizi



## EK 24 Doğu Kayını Kabuk Lignin DSC Analizi



## EK 25 Akkavak Kabuk Lignin DSC Analizi



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmed M. A. HAMAD  
Doğum Yeri ve Yılı : Albiede - 1962  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce ve Türkçe  
E-posta : ahmedbgt2014@gmail.com



### Eğitim Durumu

Lise : Albiede Lisesi (1977 – 1980)  
Lisans : Omar Muhtar Üniversitesi / Gıda Teknolojisi (1981- 1985)  
Yüksek Lisans : Omar Muhtar Üniversitesi / Gıda Teknolojisi (2004 -2007)

### Mesleki Deneyim

İş Yeri : Omar Muhtar Üniversitesi / Gıda Teknolojisi (2008-.... halen)

### Yayınları

- Hamad, A. M. A., Ates, S., Olgun, Ç., & Gur, M. (2019). Chemical Composition and Antioxidant Properties of Some Industrial Tree Bark Extracts. *BioResources*, 14(3), 5657-5671.
- Hamad A. M. A., Ateş. S., Olgun Ç., & Gür. M., (2018), Determination of Antioxidant Activity Chemical Composition of Some Industrial Tree Barks' Extracts. *ICELIS2018 Abstract book* 521s.
- Hamad, A. M. A., Ateş, S., & Durmaz, E. (2016). Evaluation of the Possibilities for Cellulose Derivatives in Food Products, *Kastamonu University, Journal of Forestry Faculty*, 16 (2): 383-400