

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIZILÇAM (*Pinus brutia*) KABUK TANENİ ELDESİNDE EKSTRAKSİYON  
YÖNTEMLERİNİN VERİM ve KİMYASAL BİLEŞİM ÜZERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Başak ATILGAN**

**Orman Endüstri Mühendisliği  
Anabilim Dalı**

**TEMMUZ 2018**

**BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ❖ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KIZILÇAM (*Pinus brutia*) KABUK TANENİ ELDESİNDE EKSTRAKSİYON  
YÖNTEMLERİNİN VERİM ve KİMYASAL BİLEŞİM ÜZERİNE ETKİSİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Başak ATILGAN  
(141080709)**

**Orman Endsütri Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU  
Eş Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Oktay GÖNÜLTAŞ**

**TEMMUZ 2018**

BTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 141080709 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Başak ATILGAN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “Kızılcam (*Pinus brutia*) Kabuk Taneni Eldesinde Ekstraksiyon Yöntemlerinin Verim ve Kimyasal Bileşim Üzerine Etkisi” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Eş Danışman :** **Dr. Öğr. Üyesi Oktay GÖNÜTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi

**Dr. Öğr. Üyesi Hasan ÖZDEMİR** .....  
Düzce Üniversitesi

**Savunma Tarihi : 26/06/2018**

**FBE Müdürü :** **Doç. Dr. Murat ERTAŞ** .....  
Bursa Teknik Üniversitesi ...../...../.....

## İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Başak ATILGAN





*Bilim camiası adına,*

## ÖNSÖZ

Kızılçam (*Pinus brutia*) Kabuk Taneni Eldesinde Ekstraksiyon Yöntemlerinin Verim ve Kimyasal Bileşim Üzerine Etkisinin incelenmesini konu alan bu çalışma, Bursa Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında, Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmanın tüm aşamaları BTÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

Lisans ve lisanüstü öğrenciliğim boyunca beni her konuda destekleyen, bilgi ve görüşleri ile ışık tutan, bugüne kadar edindiğim bilgi ve meseki tecrübelerin mimarlarından olan tez danışmanım, saygıdeğer hocam sayın Prof. Dr. Sami İMAMOĞLU ve diğer hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma konusunu bana öneren ve başlangıç safhasından bitişine kadar, beraber çalışma fırsatı vererek yakın ilgi, teşvik ve tavsiyelerini esirgemeyen tez eş danışmanım sayın Dr. Öğr. Üyesi Oktay GÖNÜLTAŞ hocama sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım süresince değerli bilgileriyle bana yardımcı olan arkadaşlarımla; Elif ALKAN, Nur SARIALAN ve Yalçın KOCABEY'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tüm çalışmam boyunca sabır ve anlayışları ile bana destek olan, her konuda yardım ve görüşlerini esirgemeyen sevgili eşim Abdi ATILGAN'a gönülden teşekkür ederim.

Haziran 2018

Başak ATILGAN

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>vi</b>
<b>KISALTMALAR</b> .....	<b>viii</b>
<b>SEMBOLLER</b> .....	<b>ix</b>
<b>ŞEKİL LİSTESİ</b> .....	<b>xi</b>
<b>ÖZET</b> .....	<b>xii</b>
<b>SUMMARY</b> .....	<b>xiii</b>
<b>1. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>14</b>
1.1 Giriş .....	14
1.2 Kabuk .....	16
1.2.1 Kabuğun Anatomik Yapısı.....	16
1.2.2 Kabuğun Kimyasal Yapısı .....	17
1.2.3 Temel Bileşenler .....	17
1.2.3.1 Polisakkaritler .....	17
1.2.3.2 Lignin .....	19
1.2.3.3 Anorganik bileşenler .....	20
1.2.3.4 Eksraktif maddeler .....	20
1.2.4 Kabuğun kullanım alanları.....	22
1.3 Tanenler.....	23
1.3.1 Hidrolize Tanenler .....	24
1.3.2 Kondanse Tanenler .....	26
1.3.2.1 Kondanse tanen yapı taşları .....	28
1.3.3 Tanen Kullanımı .....	30
1.3.3.1 Tanenin kullanım alanları .....	30
1.4 Ekstraksiyon Yöntemleri.....	32
1.4.1 Soxhlet ekstraksiyon .....	33
1.4.2 Ultrases destekli ekstraksiyon (UAE).....	35
1.4.3 Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE).....	37
1.4.4 Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu.....	38
1.5 Kızılcım Türü Hakkında Genel Bilgiler .....	39
<b>2. LİTERATÜR ÖZETİ</b> .....	<b>41</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>44</b>
3.1 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama.....	44
3.2 Ekstraksiyon Yöntemleri.....	44
3.2.1 Klasik Sulu Çözelti Ekstraksiyonu .....	44
3.2.2 Soxhlet Ekstraksiyonu.....	45
3.2.3 Ultrases Destekli Ekstraksiyon .....	45
3.2.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon .....	45
3.3 Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi.....	45
3.3.1 Stiasny Sayısı Tayini.....	45

3.3.2 Butanol-HCl Yöntemi .....	45
3.3.3 DNS İndirgen Şeker Tayini.....	46
<b>4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>47</b>
4.1 Kızılcam Kabuğunun Ekstraksiyon Verimi ve Stiasny Sayısı .....	47
4.1.1 Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu.....	47
4.1.2 Soxhlet ekstraksiyonu .....	48
4.1.3 Ultrases destekli ekstraksiyon .....	48
4.1.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon .....	50
4.2 Kızılcam Kabuğunda Fenolik Bileşik Tayin Sonuçları.....	51
4.2.1 Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu.....	51
4.2.2 Soxhlet ekstraksiyonu .....	52
4.2.3 Ultrases destekli ekstraksiyon .....	53
4.2.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon .....	54
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>56</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>58</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>62</b>





## KISALTMALAR

<b>CE</b>	: Siyanidin Ekvivalenti
<b>DMTA</b>	: Dinamik Mekanik Termal Analiz
<b>DNS</b>	: Dinitrosalisilik Asit
<b>FAO</b>	: Dünya Çevre ve Tarım Örgütü
<b>FTIR</b>	: Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre
<b>GAE</b>	: Gallik Asit Ekvivalenti
<b>HPLC</b>	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
<b>MAE</b>	: Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon
<b>KSÇE</b>	: Klasik Sulu Çözelti Ekstraksiyonu
<b>OGM.</b>	: Orman Genel Müdürlüğü
<b>RSM</b>	: Tepki Yüzey Metadojisi
<b>SCWE</b>	: Süperkritik Akışkan Ekstraksiyonu
<b>SFE</b>	: Basınçlı Sıvı Ekstraksiyonu
<b>TAPPI</b>	: Selüloz ve Kâğıt Endüstrisi Teknik Birliği
<b>UAE</b>	: Ultrases Destekli Ekstraksiyon
<b>UMAE</b>	: Ultrases ve Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon
<b>UV</b>	: Ultraviyole

## SEMBOLLER

<b>atm</b>	:	Atmosfer
<b>C</b>	:	Karbon
<b>Ca</b>	:	Kalsiyum
<b>cm<sup>2</sup></b>	:	Santimetrekare
<b>cm<sup>3</sup></b>	:	Santimetreküp
<b>dk</b>	:	Dakika
<b>g</b>	:	Gram
<b>GAE</b>	:	Gallik asit ekivalenti
<b>GHz</b>	:	GigaHertz
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	:	Sülfürik asit
<b>HBr</b>	:	Hidrobromik asit
<b>HCl</b>	:	Hidroklorik asit
<b>K</b>	:	Kelvin
<b>K</b>	:	Potasyum
<b>KHz</b>	:	Kilohertz
<b>M</b>	:	Mol
<b>m<sup>3</sup></b>	:	Metreküp
<b>Mg</b>	:	Magnezyum
<b>mg</b>	:	Miligram
<b>MHz</b>	:	Megahertz
<b>ml</b>	:	Mililitre
<b>Mn</b>	:	Mangan
<b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	:	Sodyum karbonat
<b>NaOH</b>	:	Sodyum hidroksit
<b>OH</b>	:	Hidroksit
<b>pH</b>	:	Hidrojenin gücü
<b>sa</b>	:	Saat
<b>W</b>	:	Watt

## ÇİZELGE LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 1.1:</b> Bazı ağaç kabuklarının kimyasal bileşimi .....	18
<b>Çizelge 3.1:</b> Klasik sulu çözelti ekstraksiyon koşulları .....	44
<b>Çizelge 3.2:</b> UAE parametreleri .....	45
<b>Çizelge 4.1:</b> Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu sonuçları. ....	47
<b>Çizelge 4.2:</b> Soxhlet ekstraksiyonu sonuçları. ....	48
<b>Çizelge 4.3:</b> Ultrases destekli ekstraksiyon sonuçları.....	49
<b>Çizelge 4.4:</b> Mikrodalga destekli ekstraksiyon sonuçları. ....	50
<b>Çizelge 4.5:</b> Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu fenolik analiz sonuçları. ....	52
<b>Çizelge 4.6:</b> Soxhlet ekstraksiyonu fenolik analiz sonuçları. ....	52
<b>Çizelge 4.7:</b> UAE örneklerinin fenolik analiz sonuçları.....	53
<b>Çizelge 4.8:</b> MAE'da fenolik analiz sonuçları .....	54



## ŞEKİL LİSTESİ

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>Şekil 1.1:</b> Lignin yapı taşları.....	20
<b>Şekil 1.2:</b> Hidrolize Tanen Yapıtaşları .....	25
<b>Şekil 1.3:</b> Bazı yapraklı ağaçlarda karşılaşılan monoflavanoid formülleri.....	27
<b>Şekil 1.4:</b> Bazı yapraklı ağaçlarda karşılaşılan monoflavonoid formülleri .....	29
<b>Şekil 1.5:</b> Soxhlet ekstraktör cihazı .....	34
<b>Şekil 1.6:</b> Dinamik ses dalgaları-destekli ekstraksiyonun şematik gösterimi .....	37
<b>Şekil 1.7:</b> Dinamik ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyonun analiz sistemine bağlanmasının şematik gösterimi .....	37
<b>Şekil 1.8:</b> Orman Bölge Müdürlüklerine göre kızılçam ormanlarının alansal dağılımı .....	40

# KIZILÇAM (*PINUS BRUTIA*) KABUK TANENİ ELDESİNDE EKSTRAKSİYON YÖNTEMLERİNİN VERİM VE KİMYASAL BİLEŞİM ÜZERİNE ETKİSİ

## ÖZET

Bu çalışmada; ülkemizde büyük bir potansiyele sahip olan kızılçam (*Pinus brutia*) türünün kabuk tanen verimi ve bileşimi incelenmiştir. Ülkemizde kızılçamın yayılış gösterdiği Yalova ili bölgesindeki ağaçların kesilmesi ile oluşan kabuk artıklarından örnekler alınmıştır. Alınan bu örnekler ekstraksiyon işlemlerine tabi tutularak ardından fenolik bileşik analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonrasında elde edilen sonuçlar doğrultusunda ekstraksiyon yöntemleri birbiri ile kıyaslanmıştır.

Kızılçam kabuk taneni için en yüksek verim ve tanen içeriği geleneksel yöntemlere kıyasla gelişmiş ekstraksiyon yöntemlerinde bulunmuştur. Mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrases destekli ekstraksiyon kıyaslandığında ise aynı kabuk çözücü oranlarında mikrodalga destekli ekstraksiyonda daha yüksek verim değerleri elde edilmiştir. Solvent tüketimine bakıldığında en fazla solvent tüketim miktarı Soxhlet ekstraksiyonu ve klasik sulu çözelti ekstraksiyonunda olmuştur. Bu ekstraksiyon yöntemlerinin uzun ekstraksiyon süresi ihtiyacı gelişmiş ekstraksiyon yöntemlerine göre dezavantajdır.

Günümüzde çevre dostu biyo bazlı materyallerin üretiminde kullanımı gün geçtikçe artmaktadır. Ekstraksiyon aşaması yenilenebilir biyopolimerin üretiminde kritik önem taşır. Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu sırasında yüksek ekstraksiyon sıcaklığı ve uzun ekstraksiyon süresi ekstrakt verimini artırırken, kabuk tanenlerinde oksidatif etki, kondenzasyona, termal bozunmaya ve yüksek safsızlık gibi olumsuz sonuçlara neden olmaktadır. Bu çalışma kapsamında yapılan ekstraksiyon yöntemlerinin kızılçam kabuk taneni ekstraksiyonunda kullanılması ile ekstraksiyon aşamasının iyileştirilerek yüksek verim ve saflığı, daha az solvent ve kimyasal kullanmak ve düşük enerji tüketimi değerlerine ulaşılması amaçlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Ekstraksiyon, tanen, kızılçam kabuğu, ultrases, mikrodalga, fenolik bileşik.

## **THE EFFECT OF EXTRACTION METHODS ON YIELD AND CHEMICAL COMPOUND OF BARK TANNIN FROM REDPINE (PINUS BRUTIA)**

### **SUMMARY**

In this study; phenolic components of the red pine (*Pinus brutia*) bark, which has a great potential in our country, have been examined. Samples were taken from Yalova province region where the red pine widely spreads as the crust residues formed by the cutting of the trees. These samples were subjected to additional extraction procedures and analyzed for phenolic compounds by separating them into their chemical components. Extraction methods are compared with each other in the direction of the results obtained in the case of these analyzes.

The highest tannin yield and contents in red pine have been found in improved extraction methods compared to traditional methods. Microwave assisted extraction and ultrasound assisted extraction yielded higher yield values in microwave assisted extraction at the same shell solvent ratios. When solvent consumption is considered, the maximum amount of solvent consumption is in the case of soxlet extraction and conventional aqueous solution extraction. This extraction is disadvantageous compared to the advanced extraction methods because long time extraction is required.

Today, the use of environmentally friendly bio-based materials in production is increasing. In the production of this renewable biopolymer, the extraction stage is critical. While high extraction temperature and long extraction time increase the yield of extract during classical aqueous solution extraction, it causes negative results such as condensation, high impurity, thermal degradation and oxidative effect in shell tannins. In this study, it is aimed to achieve high efficiency and purity, less solvent and chemical usage and low energy consumption values in red pine bark tannin extraction with improving stage extraction specific extraction methods.

**Keywords:** Extraction, tannin, redpine bark, ultrasonic, microwave, phenolic compounds.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1 Giriş

Ekosistem, canlı organizmaların birbirlerini ve canlı olmayan ortamları, birbirlerine enerji transfer ederek, etkiledikleri herhangi bir birlikteliktir (Kunduz, 2011). Ekosistemin bir parçası olarak görülen ormanlar sadece hayvan, bitki ve mikroorganizma canlı varlıkların bulunduğu alanlar değil insanların yaşamsal faaliyetlerini sürdürebilmesi için gerekli olan ihtiyaçları karşılayabilen kendi içinde dengeleri olan ve kendisini yenileyen doğal kaynaklardır (Akyüz ve ark., 2014).

Günümüzde hızlı nüfus artışı ile birlikte, dünyadaki sosyal, kültürel, ekonomik ve teknolojik gelişmelerin ülkemizi de etkilemesinden dolayı mevcut olan yenilenebilir kaynaklara her geçen gün ihtiyaç hızla artmaktadır. Bu artıştan kaynaklanan olumsuz etkileri azaltmak ve orman varlığımızı yeni nesillere taşıyabilmemiz için ormanlardan elde ettiğimiz yenilenebilir organik hammadde kaynaklarını mümkün olan maksimum verimde kullanmamız gereklidir. Ormanlardan elde edilen organik hammaddelerden en iyi şekilde yararlanabilmek için hammadde kaynaklarının yapısını oluşturan bileşenlerini iyi tanımak ve bu bileşenlerin izolasyon yöntemlerini iyi bilmek gereklidir (Gönültaş, 2013).

Türkiye 78 milyon hektar yüz ölçümüyle, dağlık ve ekocoğrafya bakımından zengin bir çeşitliliğe sahiptir. Bu ekolojik zenginliğe paralel olarak ormanları da tür ve kompozisyon olarak zengindir. Türkiye'nin orman varlığı 22,34 milyon hektar olarak tespit edilmiştir. Bu ormanlık alan miktarı ülke genel alan toplamının % 28,6'sı kadardır (OGM, 2015).

Türkiyedeki orman varlığı içerisinde kızılçam 5,61 milyon hektar ile iğne yapraklı türler içerisinde en fazla yayılışa sahip türdür. Bu alan toplam ibrelili orman alanımızın % 54'ünü, tüm orman alanının ise % 25'ini oluşturmaktadır (OGM, 2015). *Pinus* cinsinin Türkiye'de yayılış gösteren en önemli türü olan kızılçam (*Pinus brutia*) dünyada Akdeniz havzasında yayılış göstermekte ve en geniş yayılışını Türkiye'de yapmaktadır. Orta derecede kıymetli odunu kereste, yapı

malzemesi, ambalaj sektöründe, levha ürünleri üretiminde, tel ve maden direklerinde ve yakacak olarak yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Büyük bir potansiyele sahip olan kızılçam kabukları önemli bir tanen kaynağıdır. Yüksek kabuk potansiyeli ve tanen içeriği ile kızılçam kabukları endüstriyel olarak tanen üretiminde kullanılabilir önemli bir biyokütledir.

Geniş bir yayılışa sahip olan kızılçam, orman ürünleri sanayisinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kızılçam odunları, lif levha, yonga levha ve kağıt endüstrisinde tüketilmekte ancak kabukları için hali hazırda bir kullanım alanı bulunmamaktadır. Atık konumunda bulunan odun kabuğunun kullanılabilir çeşitli alanların meydana getirilmesi ile ülke ekonomisine sağlayacağı fayda açısından önem arz etmektedir (OGM, 2015).

Orman işletmelerinde tomruk üretimi sırasında ve ahşap işleyen endüstriyel kuruluşlarda açığa çıkan kabuk artıkları önemli bir biyokütledir. Ağaç kabukları ise yüksek oranda ekstraktif madde içermektedir. Uzun yıllardır kabuklardan sulu çözelti ekstraksiyonları ile doğal fenolik bileşikler olan tanenlerin izole edilmesi çok bilinen ve uygulanan bir yöntemdir. Tanenler birçok kimyasal bileşik ile reaksiyon verme kabiliyetinde olan doğal biyopolimerlerdir. Tanenlerin bu özeliği bir çok sektörde (ham derinin işlenmesinde, boya endüstrisinde, kimya sektöründe, doğal tutkalların üretimi vb.) kullanım olanağı sağlamaktadır. Bitki tanenleri yenilenebilir doğal polimerler olmaları, birçok kaynaktan elde edilebilmeleri ve çevre dostu özelliklerden dolayı onlara karşı olan ilgi her geçen gün artmaktadır (Gönültaş, 2013).

Bu çalışmadaki amaç, daha önce yapılan çalışmalarda zengin tanen içeriğine sahip olduğu belirlenen kızılçam (*Pinus brutia*) kabuğunun fenolik bileşiklerinin; klasik sulu ekstraksiyon, Soxhlet ekstraksiyonu, ultrases destekli ekstraksiyon ve mikrodalga destekli ekstraksiyon metotları karşılaştırmalı olarak incelenerek, değişik ekstraksiyon parametreleri altında ekstraksiyon veriminin belirlenmesi ve elde edilen ekstraktların fenolik bileşik içeriği analitik yöntemler ile ortaya konulması amaçlanmıştır.



## 1.2 Kabuk

Dünya nüfusunun hızlı bir şekilde artması ve gelişen toplumların tüketim alışkanlıklarının değişmesi nedeni ile doğal kaynaklarımız her geçen gün azalmaktadır. Bu sebepten tüketimi asgari seviyeye indirmek ve kullanılabilir nitelikli artıkları geri dönüştürmek sureti ile doğal kaynakların verimli olarak kullanılması gerekmektedir (URL-1, 2015).

Bu amaç kapsamında son dönemlerde ormanda bir atık olarak düşünülen ağaç kabukları yaklaşık olarak ağacın %10-15'lik hacmini oluşturur (Akyüz ve ark., 2013). Tomruk, kağıt hamuru ve kağıt işletmelerindeki büyük miktarda atık kabuğun ortaya çıkması sonucunda kabukların kullanım oranını artırmak için geniş çapta araştırmalar başlatılmıştır. Ağaç kabukları kül oranının (% 4) fazlalığı ve ıslak olması gibi dezavantajlarından dolayı endüstride kullanımında çeşitli problemler çıkarmaktadır. Kabuklardan daha değerli bir kimyasal ürün üretilmesi ile ekonomik açıdan fayda sağlanması ve çevre kirliliğinin önüne geçilmesi mümkündür. Yapılan çalışmalarda ağaçta kabuk oranının % 8-22 arasında değişiklik göstermektedir (Dönmez, 2013; Krajnc, 2015). Ülkemizde ise ortalama kabuk oranını % 12,5 olduğu bildirilmektedir (Kurt ve Mengeloğlu, 2006)

### 1.2.1 Kabuğun Anatomik Yapısı

Odundan sonra ağaç gövdenin en önemli ikinci doku kısmı kabuktur. Ağacın %10-20'si kabuktan oluşmaktadır. Bu değerler türe ve yetişme koşullarına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir. Kabuk oranı ağacın dallarında ve tepe kısmında % 20-35'lere kadar çıkmaktadır. Yine ağaç gövdesinin dip kısımlarında ve köklerde bu oran gövde kısmından daha yüksektir (Özdemir, 2010; Tsoumis, 1968; Fengel ve Wegener, 1984). Ağaç kabuğu yüksek derecede kompleks, heterojen özellikte bir materyaldir (Harkin ve Rowe, 1971). Primer ve sekonder kalınlaşma ile kabuk tabakaları meydana gelir. Gövde çapının büyümesi ile kabukta bu farklılıklar meydana gelmektedir. İlk aşamada periderm, epidermisin yerine geçmek üzere kortekste belirir. Çap artımı ilerledikçe iç basınca daynamayan peridermin koruyucu görevi kırılmaya başlar. Yeni periderm bu olayla birlikte altta oluşmaya başlar. Ağacın ömrü boyunca devam eden bu süreç periyodik olarak yeni peridermler oluşturur. Kabuk üç tabakadan (fellem, fellogen ve felloderm) meydana gelir. Orta tabaka olan fellogen, gövdenin merkezine doğru felloderm hücrelerini ve gövdenin

dış tarafı istikametinde fellem hücrelerini üretir. Peridemde oluşan fellem hücreleri kısa süre sonra canlılıklarını kaybeder ve fellogen tabakası faaliyetini durdurur (Gönültaş, 2008).

### **1.2.2 Kabuğun Kimyasal Yapısı**

Kabuk kimyasal bileşim açısından, farklı ağaç türleri arasındaki morfolojik elemanlara bağlı olarak farklılık gösterir. Odunun içerisinde bulunan bileşiklerin bir çoğu kabuktada bulunur ama oranları birbirinden farklıdır (Gönültaş, 2008). Kabukta polifenollerin, süberinin bulunması, daha düşük polisakkarit miktarı ve daha yüksek ekstraktif maddelerin bulunması ile odundan ayrılır. Genel olarak iç kabuktan dış kabuğa doğru gidildikçe ekstraktif ve polisakkarit miktarı azalmakta, lignin ve polifenolik maddelerin miktarı artmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Ayrıca kabuktaki anorganik madde miktarı odunkinden daha yüksektir. Çizelge1.1’de bazı türlere ait kabukların kimyasal bileşimi verilmiştir (Hafizoğlu ve Usta, 2005).

### **1.2.3 Temel Bileşenler**

Selüloz, polyoz ve lignin kabuğun ana hücre çeperi bileşenlerini oluşturmaktadır.

#### **1.2.3.1 Polisakkaritler**

Glikoz odunda olduğu gibi kabuk hidrolizi sonucu elde edilen hidrolizatların da temel bileşendir. Miktarı % 16-41 arasında farklılık göstermektedir. İç kabuk, dış kabuğa göre daha fazla glikoz birimi içermektedir. Genel olarak dış kabuktan iç kabuğa doğru ekstraktif ve polisakkarit miktarı artmaktadır. Kabuk selülozu ve odun selülozu aynı kristal yapıya (Selüloz 1) sahiptir, fakat kabuğun krisallik derecesi daha düşüktür (Fengel ve Wegener, 1984). Ortalama kabuk ağırlığının % 30’unu selüloz oluşturmakta, ayrıca odunda bulunan polyoz yapılarının aynıları kabukta da bulunmaktadır (Sjöström, 1992). İğne yapraklı ağaç kabuklarında temel polyoz galaktoglukomannan; yapraklılarda ise arabino-4-O-metilglukuronoksilan’dır. Kalloz odun polyozları arasında sayılmaktadır. Floemde kalburlu boruları tıkayıcı bir madde olarak görev yapmaktadır. Aynı zamanda mantar hücre çeperleri de kalloz içermektedir. Pektik maddelere ait olan polisakkaritler de kabukta bulunmaktadır. *Salix alba* kabuğundan galaktanlar izole edilmiştir. Bu galaktanlar sadece galaktoz birimlerinden veya glaktoz ve arabinoz birimlerinden oluşmaktadır (Sjöström, 1992).

Çizelge 1.1: Bazı ağaç kabuklarının kimyasal bileşimi [15]

Türler	Soğuk su çöz. (%)		Sıcak su çöz. (%)		Alkol-benzen çöz. (%)		% 1 NaOH çöz. (%)		Selüloz (%)		Lignin (%)		Kül (%)	
	Dış kabuk	İç kabuk	Dış kabuk	İç kabuk	Dış kabuk	İç kabuk	Dış kabuk	İç kabuk	Dış kabuk	İç kabuk	Dış kabuk	İç kabuk		
<i>Pinus brutia</i>	10,3	13,5	11,6	14,5	15,2	18,3	39,2	46,9	37,7	31,93	29,3	34,6	3,0	4,6
<i>Pinus nigra</i>	3,8	7,0	5,2	9,4	15,8	20,8	37,2	41,1	37,5	31,4	31,5	34,1	2,2	3,3
<i>Pinus sylvestris</i>	6,8	9,5	10,2	14,6	12,6	15,4	40,2	45,8	38,4	33,9	31,5	33,8	2,2	3,4
<i>Pinus pinea</i>	7,6	8,3	9,1	12,0	11,3	14,2	40,3	42,3	38,5	33,7	35,8	36,8	2,0	2,4
<i>Pinus halepensis</i>	5,7	7,8	8,6	10,9	11,5	18,3	41,6	48,7	38,7	33,2	27,0	28,1	2,0	3,8
<i>Picea orientalis</i>	5,8	7,5	13,3	17,7	13,3	17,7	39,3	43,7	39,5	31,9	15,7	20,2	2,5	4,8
<i>Cedrus libani</i>	8,6	15,0	13,2	19,8	13,2	19,8	35,2	45,9	38,7	25,3	28,9	35,1	4,7	6,0

Arabınan tipteki polisakkaritler *Populus tremuloides*, *Picea glauca* ve *Pinus sylvestris* kabuklarından izole edilmiştir. Arabınanlar  $\alpha$ -1-5 bağlı arabinofuranoz

birimlerinden oluşmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Ayrıca dallanmış bir yapıda olan arabinan özellikle çam türleri olmak üzere bir çok türün kabuğunda bulunur (Sjöström, 1992).

### 1.2.3.2 Lignin

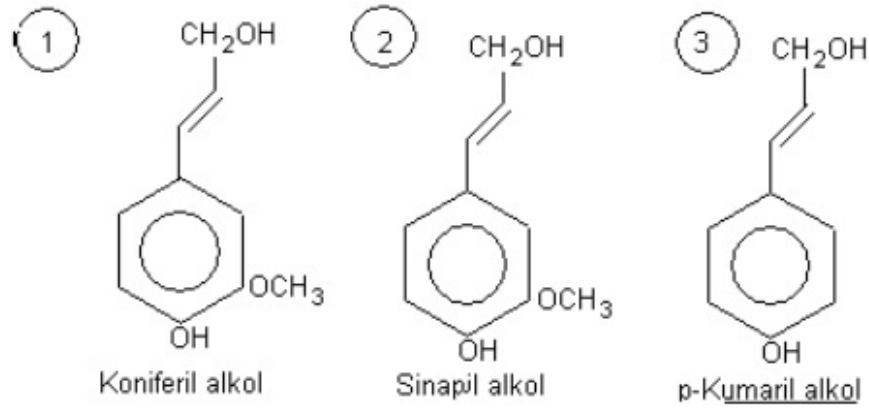
Bitkiler aleminde lignin en önemli organik polimerik maddedir ve selülozdan sonra en fazla ona rastlanır. Lignin ilk olarak Schulze tarafından odunsu anlamına gelen “Ligneuse” sözcüğünden türetilerek odun kimyasına kazandırılmıştır. Lignin odunun diğer makromolekül bileşenlerinden belirgin şekilde farklı kimyasal yapı gösteren amorf bir polimerdir (Gullichsen ve Paulapuro, 2000).

Lignin basıncı stabilize eden, şişmeyi önemli ölçüde önleyen, birbirine yapıştıran odun bileşenidir. Lignin türden türe farklı oranlarda bulunmakla beraber, odunun ¼'ini oluşturmaktadır. Lignin iğne yapraklı ağaç odunlarının % 23-33'unu, yapraklı ağaç odunlarında ise % 16-25'ini oluşturur (Uçar, 1980).

Lignin heterojenitesi nedeniyle ağacın farklı kısımlarındaki lignin dağılımının farklı olması yanında, bir tek hücre çeperindeki lignin dağılımında bile farklılıklar olmaktadır. Örneğin; iğne yapraklı ağaçların dalları, kabukları ve basınç odununda, gövdenin en yüksek, en alçak ve iç kısımları için yüksek lignin değerleri karakteristiktir. İbreler ve yaprakların lignin içerikleri ise muhtemelen gelişimin hangi basamağında olduklarına bağlı olarak, yüksek veya düşük olmak üzere değişkendir (Fengel ve Wegener, 1984).

Bitkilerdeki lignin sentezi oldukça karmaşık biokimyasal, kimyasal ve biyolojik süreçlerin sonucunda gerçekleşmektedir. Bundan dolayı oldukça komplike bir yapıya sahip olması ve kimyasal etkenlere karşı son derece hassas olması, yapısının aydınlatılmasında büyük güçlükler çıkarmaktadır. Lignin biyosentezi sonucunda sistematik bağ şekillerinin ve tekrarlanan birimlerin olmadığı, oldukça fazla dallanma gösteren polifenolik bir makromolekül olduğu ortaya konulmuştur (Fengel ve Wegener, 1984).

Radyoaktif <sup>14</sup>C ile yapılan çalışmalar sonucunda *p*-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkolün bütün ligninlerin yapıtaşları olduğu kanıtlanmıştır. (Şekil 1.1) Hücre çeperi içerisinde üç boyut üzerinde dağılmış olması ve amorf bir yapı göstermesi bakımından, ligninin izole edilmesi ve yapısının tam bir açıklığa kavuşması mümkün olmamaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).



Şekil 1.1: Lignin yapı taşları (Fengel ve Wegener, 1984)

### 1.2.3.3 Anorganik bileşenler

Genel olarak kabuk oduna kıyasla mineral bakımından daha zengindir. Kabukta bulunan elementlerin oranı oduna göre farklılık gösterir. Yapılan bir çalışmada amerikan yapraklı ağaç odununun; kül miktarı kabukta genellikle % 10'un üzerinde tespit edilmiştir ve bu oran odunla kıyaslandığında da 10 kat fazla olduğu tespit edilmiştir. Kabukta temel element kalsiyumdur (% 82-95), potasyum ve magnezyum diğer önemli elementlerdir (Fengel ve Wegener, 1984). Kalsiyumun büyük bir kısmı boyuna paraneşim hücrelerinde birikmiş kalsiyum oksalat kristalleri şeklinde bulunur. Ayrıca kabuk bor, bakır ve mangan gibi eser elementleri de içerir (Sjöström,1992).

Türler arasında ki anatomik yapının farklı olması, kabuktaki mineral ve besin maddeleri miktarındaki farklılıklara sebep olmaktadır. Ağacın yaşının ve çapının artması ile kalsiyum dışında kabukta bulunan asli anorganik mineral besin madde miktarının azaldığı gözlemlenmiştir. Ağaç yaşı ve çapı ile orantılı olarak yükselir. Anorganik madde miktarı bölgenin genel özellikleriyle ilgili olarak değişmektedir (Srivastava, 1966; Olsson,1978).

### 1.2.3.4 Eksraktif maddeler

Lipofilik ve hidrofilik fraksiyonlarla kabuk eksraktif maddelere kabaca ayrılabilir. Kabukla odun karşılaştırıldığında bu maddelerin toplam miktarı genellikle kabukta daha yüksektir. Elde edilen eksraktif miktarı türlere ve ekstraksiyonda kullanılan solventlere göre de değişiklik gösterebilir. Ekstraktif bileşiklerin çok çeşitli

olmasından dolayı çeşitli çözücülerle ardışık ekstraksiyon aşamaları ile elde edilebilirler. Alkali ekstraksiyon ürünleri etanol ekstraktlarında olduğu gibi flavonoid polimerleri ve polifenolik asitler içerir. Sıcak su ekstraksiyonu ile kateşin, kuersetin, taksifolin, gallokateşin, myrisetin ve siyanidin gibi oligomerik flavonoidler, flavonlar, di-, tri- ve monomerik flavanlar, bunların yanında stilbenler de ekstrakte edilebilir. Kateşin ve cis-izomerik epikateşin metanol ekstraksiyonu ile elde edilir. Hegzan, benzen ve eter gibi çözücüler ile yağlar, vakslar, terpenler, steroller ve bileşenleri izole edilebilir (Fengel ve Wegener, 1984).

Apolar çözücülerle (etil eter, benzen, diklorometan) ekstrakte edilebilen lipofillik maddeler; genellikle yağlar, vakslar, terpenoidler ve yüksek alifatik alkollerden oluşmaktadır. Kabukta bulunan reçine kanallarında, mantar hücrelerinde ve yaralanmış odun patalojik sızıntısında (oleoresin) terpenoidler, reçine asitleri ve steroller bulunur (Sjöström, 1992).

Mantar hücrelerinde bulunan süberin; dış kabuğun çözünmez bileşenidir. % 12 polisakkarit, %27 lignin, vakslar, tanen ve kül yanında % 40-45 süberin içermektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Huş kabuğunun periderminde bu oran 20-40 civarındadır (Sjöström, 1992).

Hücre çeperinin içinde orta lamelde değişik formlardaki fenolik bileşikler ve çözünen vakslar ile bütünleşmiş bir yapıdadır.

Mantar dokusundan tamamen izole edilemez süberin, alkali işlem uygulanarak sabunlaştırılması gerekir. Kromatografik yöntemler ile ekstrakte edilen bileşikler ayrılmaktadır. Bileşenlerinin özelliklerinden dolayı süberin, çoğunlukla uzun yağ ve hidroksi yağ asitlerinden oluşan bir poliesterdir (Fengel ve Wegener, 1984). Polistolidler ester bağları ile bağlanmış hidroksi karboksilli asitlerden oluşan karmaşık polimerlerdir. Süberinler 16 ve 18 karbon atomuna sahip moleküller ile zenginleştirilmişlerdir fakat zincir uzunlukları değişkendir. Aynı zaman da eter ve ester çapraz bağlanmalarının mümkün olduğu hidroksil grupları ve çift bağlar bulunmaktadır (Sjöström, 1992).

Molekül ağırlığı ve çözünürlüklerine göre kabukta bulunan polifenoller sınıflandırılmaktadır (Yazaki ve Hillis, 1977). Kondanse tanenler (flobafenler) benzer yapıda olmasına rağmen daha yüksek molekül ağırlığına sahiptir. Molekül ağırlıkları 1000 ile 3000 arasında değişen bileşikler sıcak suda çözünürler. Douglas

göknarı kabuğunda tespit edildiğine göre dihidroquersitin mantar hücreleri lümeninde beyaz kristaller halinde bulunmaktadır. Hücre lümeninde tanen ve diğer fenolik ekstraktiflerin de buldukları görülmektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Az miktarda lignan ve stilbenler (ladin kabuğundaki picea tannol gibi) de kabukta bulunmaktadır. Oldukça heterojen hidrolize tanenler grubuna ait olan bileşikler kabukta bulunan diğer fenolik yapılardır. Ilık suda bile ester bağlarının kısmen hidrolize olmaları sebebiyle bu tanenlerdeki çözünmez ellagik ve gallik asitler kolayca çöktürülür. Çok az miktarda çözünür karbonhidratlar, proteinler, vitaminler vb. kabukta bulunmaktadır. Ayrıca nişasta ve pektinlere ilave olarak floem sızıntılarında rafinoz, stachyose dahil olmak üzere oligosakkaritler tespit edilmiştir (Sjöström, 1992).

#### **1.2.4 Kabuğun kullanım alanları**

Kereste ve kağıt hamuru üretimi esnasında odunların kabuktan ayrılması ile yüksek miktarda atık kabuk ortaya çıkmaktadır. Bu kabukların ağaç işleri endüstrisinin yoğun olduğu bölgelerde biriktirilip kullanılması amaçlanmaktadır. Kabuk hammaddesinin çok geniş kullanım yerlerine sahip olması yanı sıra kabuğun değerlendirilmesinde bazı teknolojik imkanların yeterli olmaması, toplanamaması, yakın yerde işleme sorunları gibi eksiklikleri de önem teşkil etmektedir. Kabuğu soyulma şekli ile ebatları kullanım amacına uygun olmalıdır. Üretime dahil edilecek kabuklar aynı kalite ve ağaç türünden devamlığı temin imkanları sağlanmalıdır. Temin edilen ürünlere sürekli ve güvenilir pazar alanı oluşturulmalıdır (Özdemir, 2010). Kabuktan sepi maddesi üretim işlemi geçmişten günümüze kadar devam eden bir yöntemdir. Sepi maddesi, derinin tabaklanması, petrol sondajlamada inceltici, sanayide tutkal, boya sanayinde tesbit edici, mantar, lif, tutkal, reçine, tatlandırıcılar, lateks materyaller, yiyecekleri korumak ve saklamak amacıyla ve mürekkep yapımında kullanılmaktadır (Dönmez, 2013). Genel olarak kabuğun kullanım alanları şu şekilde sıralanabilir;

Derilerin sepilenmesinde (tabaklanmasında) ya ekstraksiyon yolu ile elde edilmiş ekstraktlar ya da doğrudan doğruya öğütülmüş kabuk unları kullanılmaktadır. Kabuğun sepi maddesi olarak kullanılma imkanı içerisindeki tanen miktarını ile ilişkilidir.

Kabuktan elde edilen en önemli maddelerden biride tanlandırıcı olarak kullanılabilen tarçındır. Sıtmayı önleyici ilaç kinin ve güçlü bir afrodisyak olduğu bilinen yohimbin kabuktan elde edilmiş ürünlere örnektir. Bitki kabuklarında doğal olarak yohimbin, doğal olarak yetiştiği Afrika ve Güney Asya'da yerli halk tarafından geçmiş yıllardan günümüze kadar kuvvet artırıcı olarak kullanılmaktadır. Günümüzde afrodisyak etkisinin yanısıra tip-2 diyabet hastalıklarının tedavisinde de bu kimyasaldan yararlanılmaktadır (Rosseli vd, 2009).

Kabuk şömine ve soba yakıtı olarak briket şeklinde preslenerek de kullanılmaktadır. Kabuktan ayrıca kömür olarak, lif ve yonga levha gibi ürünlerin yapısında, binalarda ses izolasyonu ve ısı yalıtımı amacıyla da kullanılmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

Yurtdışındaki örneklere bakıldığında kabuktan kimyasal madde eldesi, bitkisel tasarım örtü maddesi ve kompost olarak kullanıldığı bilinmektedir. Ülkemizde kabuk hammaddesi fazla üretilmesine rağmen yakacak olarak kullanılmaktadır. Bu sebepten kabuğun farklı kullanım alanları uygulamaya aktarılmalıdır.

### **1.3 Tanenler**

Fotosentez yapabilen canlılar yapılarında alkoloidler, terpenler ve polifenolikler gibi geniş bir ikincil bileşikler yapısında barındırır. Bu bileşiklerin biyosentez, biyodegradasyon ve metabolik enerji çevrimi gibi faaliyetlerde birincil fonksiyonları yoktur. Bunun yanı sıra bu ikincil bileşikler toksidite ve hormonal yapı gibi biyolojik aktivitelerde çeşitli görevleri vardır, bu görevlerin yanı sıra bitkiyi otçul hayvanların zararlarından ve hastalıklarından korur. Tanenler kabuğun en önemli birleşenlerinden biridir. Tanen kelimesi ile ifade edilen bileşikler işlenmiş, hayvan derisinin sepileneceği sonucu, kullanılmış olduğumuz deriye dönüştürülmesine etki etmesi nedeni ile bu isimle adlandırılmıştır (Hagerman, 2002).

Terpenoidler, azot içeren bileşikler ve fenolik bileşikler üç ana sınıfa ayrılarak bitkilerin sekonder bileşenlerini oluşturur. Tanenler molekül ağırlığı 500-20.000 aralığında olup fenolik bileşikler sınıfına dahildir. Yüksek molekül ağırlığına sahip olan yapılar dışında genel olarak suda çözülürler, zayıf asit reaksiyonda koloidal çözelti verirler, alkolde çözünürler, proteinlere bağlanabilir, çözünebilir veya çözünmeyen tanen protein kopleksleri oluştururlar. Çözücüler su-metanol ve su-



aseton karışımları yaygın olarak kullanılan karışımlardır. Tek başına su, metanol veya asetondan karışımlarının etkisinden çok daha etkilidir. Farklı oranlar kullanılan karışımlar içinde eniyi sonuç %50'lik karışımlarda alınmıştır. Eterle çözünemeyen tanenlerin, çözeltilerinden potasyum kromat, kurşun asetat ve alkaloidlerle çökeltilerirler (Özdemir, 2010; Cannas, 2010; Kamalak ve ark., 2005; Silanikove ve ark., 2001).

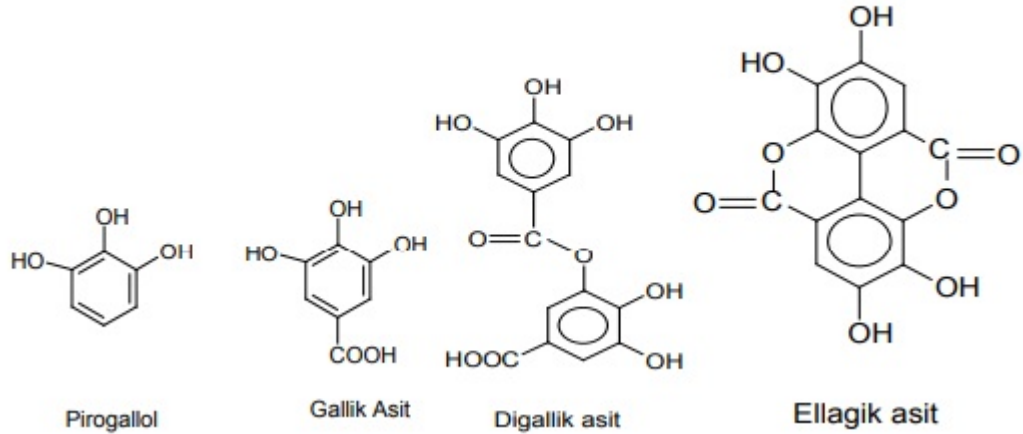
Bitkiler aleminde geniş bir yayılıma sahip olan tanenler kompleks organik birleşikler olup farklı aromatik yapıların karışımından meydana gelen çoğu glikozitleşmiş maddelerdir. Tanenler farklı büyüklükte topluklar halinde ya da amorf yapıda tanecikler halinde stoplazmaya yayılmış durumda ya da erimiş olarak hücre içerisinde bulunurlar. Bazı durumlarda hücre çeperincede nüfuz edebilirler. Bitkilerin farklı dokularında tanenlere rastlamak muhtemeldir. Koruyucu dokulardan olan mantarlarda özellikle fazla miktarda tanen bulunmaktadır (Bisanda ve ark., 2003).

Tanenler değişik renklerde (beyaz, hafif yeşilimsi hatta açık kahverengi gb.) genellikle amorf, nadiren kristal yapıda maddelerdir. Burukluk verici tatları vardır. Tanenler; alkaloid, jelatin ve diğer proteinlerle çökeltme reaksiyonları verebilen doğal fenolik maddelerdir (Özdemir, 2010; Khanbabaee ve Ree, 2001).

### **1.3.1 Hidrolize Tanenler**

Bu tanenler gallik asit, digallik asit, pirogallol ve ellagik asidin monosakkaritler ile özellikle D-glukoz ile oluşturduğu esterlerdir. Bu bileşiklerdeki ester bağları asit, alkali ve enzimlerle hızla hidrolize olurlar. Genellikle hidroliz sonrası gallik asit verenler gallo tanenler, ellagik asit verenler ellagik tanenler olarak adlandırılır (Balaban ve Uçar, 2001). Suda kolayca çözülen hidroliz tanenlerden elde edilen basit fenollerin kimyasal yapıları Şekil 1.2'de verilmektedir (Harvey, 2001).

Hidrolize tanenlerin makromoleküler yapısındaki düşük nükleofiliteden dolayı formaldehite karşı düşük reaktiviteye sahiplerdir. Bu sebepten dolayı biyotutkal formülasyonlarında kullanılmaları zordur. Bu tanenlerin dünyada çapında sınırlı bir üretime sahip olamsı sebebi ile hidrolize tanenlere karşı olan kimyasal ve ekonomik ilgi kondanse tanenlere göre oldukça düşüktür (Gönültaş, 2008).



**Şekil 1.2:** Hidrolize Tanen Yapıtaşları (Kurt ve Mengeloğlu, 2006)

En basit hidrolize tanen olan gallo tanenler, glukozun poligalloil esterleridir. Gallotanenler, 5 gallik asidin glikoz ile esterleşmesiyle oluşan bileşiklerdir.  $\beta$ -glikopentagallinen sık bulunanıdır. Ayriyeten, meta-depsit esterlerinde olduğu gibi depsit bağlanmasıyla galloil birimleri birbirine eklenmektedir. Bu şekilde, poligalloil zincirinin, şimdiye kadar araştırılan gallotanenlerde, glikozun 2. ile 6. karbonlarına bağlanmış olduğu tahmin edilmektedir (Harvey, 2001).

Meta - veya para- depsit bağlardan gallotanenlerde bulunan galloil zinciri (birden fazla gallik asidin bağlanması ile oluşan depsitler) oluşur. Alifatik ester bağlarına göre daha kolay hidroliz olur despit bağları metanollü ortamda zayıf asit ile gerçekleştirilen metanoliz işlemi ile yapıdaki depsit bağları parçalanırken ester bağları dayanıklı kalır. Şeker ve metilgallat kuvvetli mineral asitlerle gerçekleştirilen hidroliz ile hem despit hem de ester bağları parçalanması ile oluşur (Balaban ve Uçar, 2001).

Sumak, mazı ve meşe gallerinde (yaralarında) 12 esterleşmiş galloil grubu içeren gallotanen tespit edilmiştir. Ticari tannik asit, sumak gallerinden (Çin gallotaneni), *Quercus infectoria* gallerinden (Türk gallotaneni) veya sumak yapraklarından elde edilen bir karışımdır. 1,2,3,6-tetragalloilglikoz veya 1,3,4,6-tetragalloilglikoz esterlerinden oluşan ürüne Türk gallotaneni denmektedir. Ayrıca gallotanenler az miktarda bazı meşe öz odunlarında ve kabuklarında bulunurken, *Ceratonia siligua* öz odununda ise önemli miktarda bulunduğu tespit edilmiştir. Birçok gallo tanende

glukoz yerine glusitol, şikimik asit, kinik asit gibi bileşikler bulunmaktadır (Balaban, 2004).

Galloil gruplarının oksidatif birleşmesi ile gallo tanenler ilgili ellag tanenlerine dönüşür. Asidik ortamda hidroliz edilen ellag taneni, ellagik aside benzer asitlerin oluşması sebep olmakta buda gallotanenlerden farklı olduğunu gösterir. Glikoz hidroksilleriyle esterleşen ellag tanenlerin grupları ya farklı galloiller arasında kovalent bağlarla köprüleşmişlerdir ya da hegzahidroksidifenol türevleri şeklinde bulunurlar. Asimetrik merkezle içeren köprüleşen D-glikozun grup-glikozun geriye kalan kısmının yeniden düzenlenmesine imkan sağlar. Ellag taneninin glukoz ile bağlanmasında glukozdaki C<sub>4</sub>/C<sub>6</sub> veya C<sub>2</sub>/C<sub>3</sub> nolu atomlara gerçekleşir. Valeks, Mikrobalan, Divi-divi ve Algarobilla ellagiktanenlerin en önemli kaynaklarıdır (Harvey, 2001).

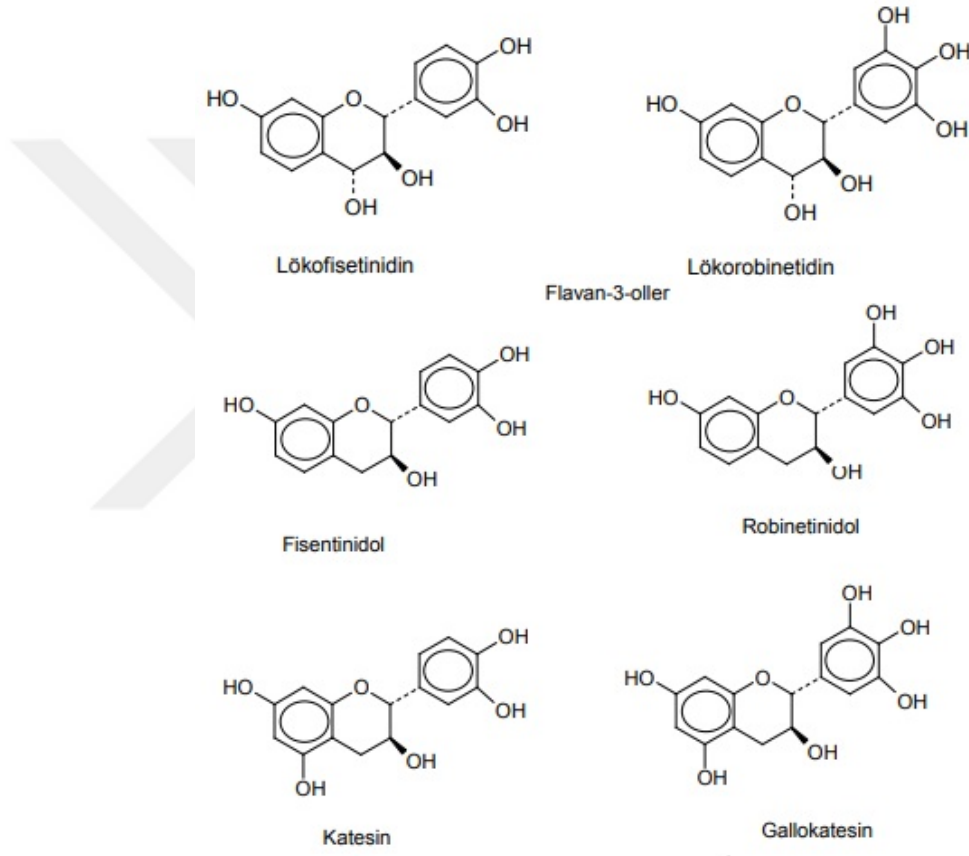
Ellag tanenleri özellikle meşe öz odunu ve kabuğunda bulunmaktadır. Sakallı meşenin (*Quercus valonea*) palamut kadehleri aseton ile ekstraksiyon işlemine tabi tutulduğunda valeks taneni elde edilir. Hidroliz edilirse bu tanen, önemli miktarda ellagik asitle birlikte fenolik asit özelliği gösteren valonik asit dilaktonu elde edilmiş olur (Harvey, 2001).

Hidrolize edile bilen tanenler meşe, okaliptüs, kestane vb. odunlarda önemli miktarda bulunur. Kasnak meşesinin (*Quercus vulcanica*) öz ve diri odunlarında hidrolize tanenlerden özellikle ellag tanenine karşılaşılmıştır (Balaban ve Uçar, 2001). Keçiboynuzunun (*Ceratonia siliqua*) öz ve diri odununda ise büyük oranda gallik asitin bulunduğu, eser miktarda ellagik asit bulunduğu tespit edilmiştir. Bazı tropik ağaçlarda da hidrolize tanenlere rastlamak mümkündür. Fakat bazı meşe ve kestane türlerinde kastelagin ve veskalagin gibi bazı hidrolize tanenlerin büyük oranda bulunduğu tespit edilmiştir (Balaban ve Uçar, 2001).

### **1.3.2 Kondanse Tanenler**

Kondanse tanenler, hidrolizle parçalanmaya dayanıklı flavonoid ünitelerin (flavan-3-ol, flavan-3,4-diol ve diğer flavonoid gibi) oligomer veya polimerleridir (Aydın ve Üstün, 2007). Flavonoid grubuna dahil olan bu bileşikler bitki dünyasında oldukça geniş bir yayılım gösterir. Flavon, flavan, flavanon ve izoflavon olarak flavonoidler gruplandırılırlar. Ekstraktın kimyasal ve fiziksel özelliklerini monoflavonoidler ve azot içeren asitlerin konsantrasyonu etkilemektedir. Bununla birlikte heksoz, pentoz

ve disakkaritler gibi karbonhidratlar ekstraktın viskozitesini düşürürken, hidrokolloid sakızlar viskozitesini artırır. Bu maddelerin oranlarının değişmesi tanenin kondenzasyon derecesinden bağımsız olarak bu değişimlere neden olur (Gönültaş, 2008). Rumen olarak adlandırılan mikroorganizmalar kondanse tanenleri, enzimleri ile parçalayamadıkları bilinmektedir (Balaban ve Uçar, 2001; Yalçın, 2013). Kondanse tanenler bu sebepten dolayı hidrolize tanenlerle benzer toksik etkiyi göstermedikleri bildirilmiştir (Kamalak ve ark., 2005). Kondanse tanen yapı taşları Şekil 1.3’de gösterilmiştir.

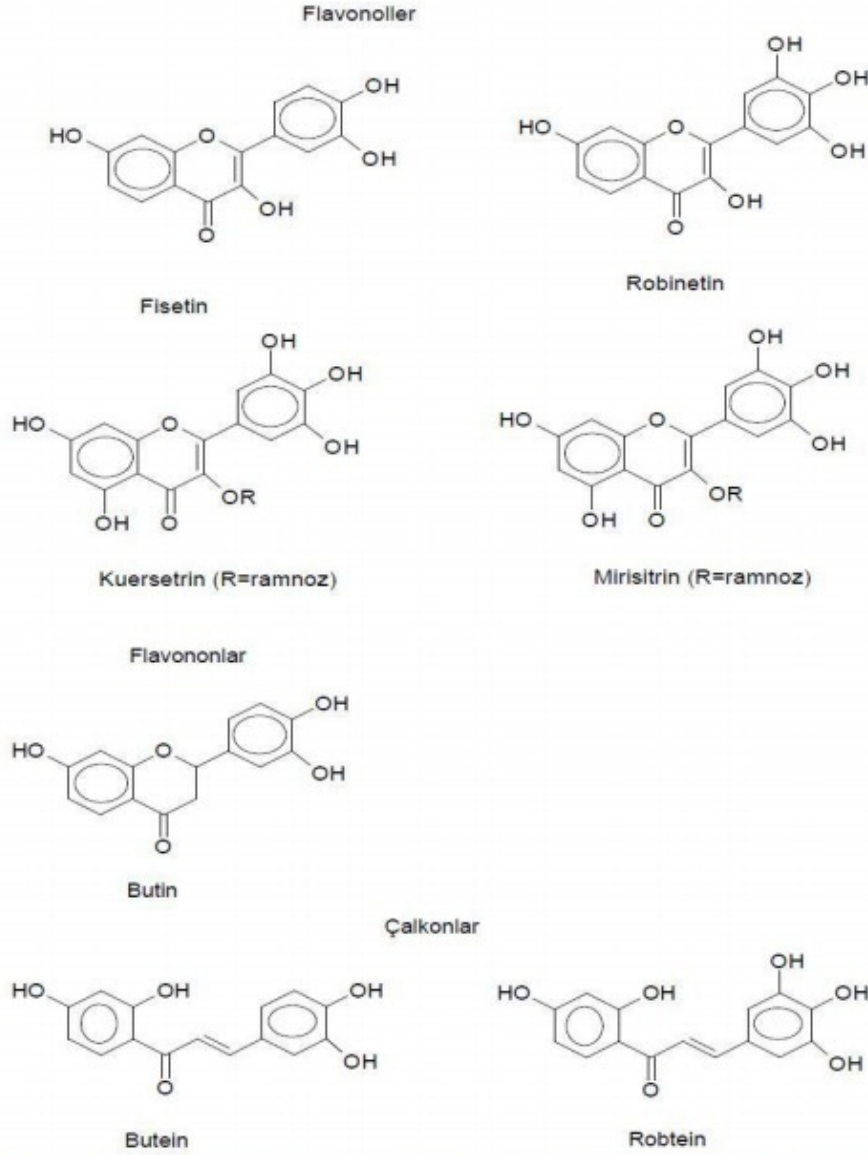


**Şekil 1.3 :**Bazı yapraklı ağaçlarda karşılaşılan monoflavanoid formülleri (Kurt ve Mengeloğlu, 2006)

Dünyada yaklaşık olarak ikiyüzbin ton ticari tanen üretilmektedir. Kondanse tanenler bu üretimin %90’dan fazlasını oluşturmaktadır. Doğada geniş yayılıma sahip olan kondanse tanenler ve bunların flavonoid yapı taşları, odun ve çeşitli ağaç kabuklarında önemli miktarda bulunmaktadır. Akasya, quebracho, tsuga ve sumak bu türler arasında sayılabilir. Bu türlerden ticari tanen ekstraktları üretilmektedir (Özdemir ve ark., 2016).

### 1.3.2.1 Kondanse tanen yapıtaşları

Monoflavonoidler, biflavonoidler, tri ve tetraflavonoidler kimyasal yapılarının basit olması sebebi ile ticari olarak en çok üzerine araştırma yapılan tanen ekstratları grubunu temsil etmektedir. En çok bilinen flavonoid birimlerini flavan -3-ol (kateşin), flavan -3,4-dioller (lökoantosiyanidin), dihidroflavonoidler (flavonoller) flavonoller, çalkonlar kumaran-3-oller oluşturmaktadır. *Acaciamearnsii* kabuğundan elde edilen mimoza taneninde, rezorsinol ve floroglisinol tipteki A halkası ile kateşol ve pirogallol tipteki B halkalarının dört kombinasyonu bulunmaktadır fakat bu yapılar söz konusu ekstraktın toplam fenoliklerinin %3'ü gibi küçük bir oranının temsil etmektedir. Ayrıca rezorsinol A halkası ile pirogallol tipteki B halkasındanana polifenolik yapının oluştuğu belirlenmiştir. Bu yapı söz konusu tanenin % 70'lik oranı oluşturmaktadır. İkinci baskın olan yapı ise resorsinol A halkası ile kateşol tip B halkasının oluşturduğu ve tanenin % 25'ini oluşturan yapıdır. Bu baskın iki grup yaprak ve olgunlaşmamış kabukta fotosentetik proses sonucunda oluşan yapılardır. Kebraho tanenindeki A ve B halkası yapılarında mimoza tanenine benzerdir. Bu tanenlerin ikisinde de floroglisinolik A halkası görülmez. Douglas çam ekstraktı da benzer yapıdadır. Ancak *Pinus ponderosa* (batı sarıçamı) hariç diğer çam türleri (*Pinus radiata*, *eliotae*, *taeda*, *aleppensis*, *sylvestris*, *patula*, *pinaster* vb.) tanenleri tamamen farklı şekillerdeki A ve B halkası yapılarından oluşmaktadır. Floroglisinol A halkası ile kateşol B halkalarından baskın olarak meydana gelmektedir bu tip tanenler. Bunun yanında yine floroglisinol A halkası ile fenol B halkası da görülmektedir. Bu tanenlerde görülen floroglisinol A halkası yapısı bu tanenlerin tutkal uygulamalarında kullanımlarında oldukça önemli sonuçları vardır (Pizzi, 1983).



**Şekil 1.4:** Bazı yapraklı ağaçlarda karşılaşılan monoflavonoid formülleri (Kurt ve Mengeloğlu, 2006)

Hemlok ve duglas göknarında da mimoza ve kebraho ekstraktına benzer yapılar bulunmaktadır. Çam tanenlerinde ise tamamen farklı yapılar ve ilişkiler tespit edilmiştir. Yapılan çalışmalarda bazı çam türlerinde (*P. radiata*, *eliotae*, *taeda*, *halepensis*, *sylvestris*, *patula*, *pinaster*) sadece iki yapı belirlenmiştir. Batı sarıçamı (*Pinus ponderosa*) ana flavonoid şekli mimoza ve kebraho ile benzer özellik göstermesinden diğer çam türlerinin dışında kalır. Birinci tip, floroglisin A halkası ve kateşin B halkasıdır. İkinci tipte ise, A halkası florogilisin ve B halkası fenol'dür. A halkası floroglisinol tipte yapıya sahiptir. Şekil 1.4'de akasya ve çam taneninde bulunan A ve B halka yapıları gösterilmiştir. Tanenlerin tutkal yapımında

kullanılmasında bu durum önem arz etmektedir. Rezorsinol tipte A halkaları ve pirogallol tipte B halkaları hiçbir şekilde bulunmamaktadır (Pizzi, 1983).

### **1.3.3 Tanen Kullanımı**

Farklı kaynaklardan elde edilen tanenler, farklı endüstriyel alanlarda kullanılmasına rağmen insanlar tarafından farklı kullanım alanlarında bulunmaktadır. Eski dönemlerden beri ham derinin işlenmesinde tanenli bitki, kök, kabuk, meyve ve yapraklar kullanılmaktadır. Ayrıca antimikrobiyel özellikleri sebebi ile de ilaç yapımında kullanılmaktadır.

Kabuğun içerisindeki tanen miktarı sepi maddesi olarak kullanılmasında önemli bir etkidir. Derilerin sepiyenmesi işleminde özellikle direkt öğütülmüş kabuk unları yada ekstraksiyon yolu ile elde edilmiş ekstraktlar kullanılmaktadır. Sentetik sepi maddeleri kullanılmasına rağmen genel olarak bitkisel sepi maddeleri kullanımı daha fazla tercih edilmektedir. Ayrıca ağaçların yaprak ve meyvelerinden de sepi maddesi elde edilmektedir (Bozkurt ve Göker, 1981).

Deri üretiminde sepileme esnasında, proteinlerle etkileşime sokulan tanenler derideki proteini çöktürerek derinin bozulmayan, esnek ve bakteri etkilerine karşı dayanıklı olması sağlanmaktadır. Bu sayede derinin şişme kabiliyeti istenilen ölçülere kadar azaltılmış olacak ve deri suya karşı dayanım elde etmiş olur.

Ayrıca bu ağ şeklinde bağların oluşumu ve protein moleküllerinin birbirlerine bağlanması ile yüksek bir yırtılma ve kopma direnci sağlanmış olur. Polifenol olarak adlandırabileceğimiz tanenler sayesinde çapraz bağların oluşumu sağlanmaktadır. Bu polifenoller suda çözünmezler ve kolayca tanınmak mümkündür (Uçar, 1980).

#### **1.3.3.1 Tanenin kullanım alanları**

Tanenler farklı kullanım alanları mevcuttur bunları şu başlıklar altında sınıflandırmamız mümkündür.

##### *Sepi Maddesi Olarak Tanenlerin Kullanılması*

Babilliler tarafından ilkezi tabaklama işleminin yapıldığı ve en eski tabaklama yöntemi olduğu bilinmektedir. İlerleyen zamanlarda deriyi tabaklayan materyalin aslında tanen olduğu farkedilmiştir. Tanen deriye esneklik, dayanıklılık ve dolgunluk verir (Özdemir, 2010).

### *Tanenlerin Boya Yapımında Kullanımı*

Tanenin boya yapımı ve boyacılık işlerinde kullanılması da derinin tabaklaması gibi eski yıllara dayanmaktadır. Tanenler kök boyası olarak tanınan boyaların üretilmesinde kullanılmaktadır. Hidrolize olabilen tanenler spesifik şartlar altında sülfür bileşiklerine daha dayanıklı olmayı sağlar ve böylece boyalarda tanenleri kullanmayı mümkün kılar (Özdemir, 2010).

Tanenler mürekkep imalinde de kullanılmaktadır. Eski mısırdaki mazi taneni, demir bileşikleriyle birlikte kullanılarak mürekkep imalatında kullanılmıştır. Ayrıca hidrolize olan tanen türlerinin bir bileşeni olan galik asit, demir tuzları ile renkli metal kompleksleri oluşturması özeliği sebebiyle mürekkep yapımında kendine yer bulmuştur (Özdemir, 2010).

### *Tanenlerin Tutkal Yapımında Kullanılması*

Tutkal olarak kullanılan tanenler birçok araştırmacı tarafından çalışılarak, tanenlerin kimyası, makromoleküller olarak reaktivitesi ve yapıştırıcı oluşumunun teknolojisini içerecek şekilde kapsamlı olarak tanımlanmıştır. Tutkal olarak tanen kullanımının zorluğu, viskozitesinin tutkallarda gerekli olan düzeyden çok yüksek olmasıdır. Yüksek viskozite, ekstraksiyon esnasında tanen çözeltisi ile sakız gibi maddelerden (suda çözülmüş karbonhidratlar) ileri gelebilmektedir. Bu yüksek viskozite, tutkal karışımına seyreltik alkolün ilavesiyle veya pH ayarlaması ile düşürülebilir (Achmadi ve Choong, 1992).

İleleyen zamanlarda önemli diğer tutkal sistemleri düşük formaldehit emisyonuna sahip veya hiç formaldehit içermeyen tanen-izosiyanat formülasyonlarını kapsayabilir. Odun kompozit malzemeleri için formaldehit emisyon standartları böylece sağlanmış olabilmektedir. Ayrıca odun kompozitlerinde kullanılacak yüksek pres sıcaklığı (200 °C) ham tanen ekstraktlarının yapışma hızını artırmaktadır. Tanen modifiye reçinelerin nem toleransının standart polifenol reçinelerden daha fazla olduğu bilinmektedir (Steiner, 1989).

### *Tanenlerin Tıp ve Eczacılıkta Kullanımı*

Doğu ülkelerinde eski tarihlerden beri mazi türlerinde çok fazla sepi maddesi elde edildiğinden tıp ve endüstri alanında büyük ölçüde kullanılmıştır. M.Ö. 400-500 yıllarında Asyalıların ve Yunanlıların mazıları hem teknik hemde tıbbi maksatlarla kullanılmış olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Hipokrates ve Theophrates tarafından



mazının kullanıldığı bilinmektedir. Yöresel ilaç olarak kullanılan bitkilere in çoğu tanenleri ihtiva etmektedir. Modern eczacılıktada bitkilerle tedavi yöntemi yer almış durumdadır (Özdemir, 2010).

Steiner ve Ezaki tarafından tanenlerin biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri; virüsler, enzimler, bakteriler ve mikroorganizmalara karşı etkileri kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır (Özdemir, 2010).

Tannik asitten elde edilen %10'luk çözelti yanık yüzeylede haricen püskürterek kullanılmaktadır. Bu sayde yanan doku enfeksiyonlara karşı korunmuş olacak ve yaranın su kaybı önlenmiş olacaktır. Ayrıca tannik asit lokal olarak, yağlı ve kokulu merhem veya sprey çözelti şeklinde yararlarda, tannik asit gliseritide ağız ve boğaz iltihaplarında kullanılmaktadır. Son yıllarda, gallik asid ve ellagik asid birimlerini içeren tanenler üzerinde anti-tümör aktiviteleri ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır (Özdemir, 2010).

#### *Tanenlerin Diğer Kullanım Alanları*

Tanenler, demir ve diğer metallerle şelatlar oluşturabilirler. Tannat olarak tanınan şelatlar çözünmediği gibi metalin yüzeyini kaplayarak korozyon etkisini azaltıcı özellik gösterir (Özdemir, 2010). Tanen eksratları sıvı kayıplarını önleyerek petrol kuyusu duvarlarında açılan delikleri kapatmak için kullanırken matkabı yağlamak ve soğutmak için uygun viskozite karakteristiklerine sahip uniform çamur oluşturmuştur. Bu gibi özelliklerinden dolayı tanenler seramik ve çimento endüstrisinde de kullanılabilirler.

Ayrıca plastik ve plastikle ilişkili endüstrilerde kullanılan kondanse tanenler, polifenolik karakter gösterdiklerinden dolayı fenollere potansiyel alternatiflerdir. Bitkisel tanenler, formaldehit ile tepkime verdiği zaman iyon değiştirici reçine olarakta kullanılabilirler. Sülfonlaşmış tanenler sıcak ve soğuk su boruları ile düşük ve orta basınçlı kazanlardan, kazan taşı oluşturan mineralleri gidermek için mükemmel tasfiye sistemleri sağlamıştır.

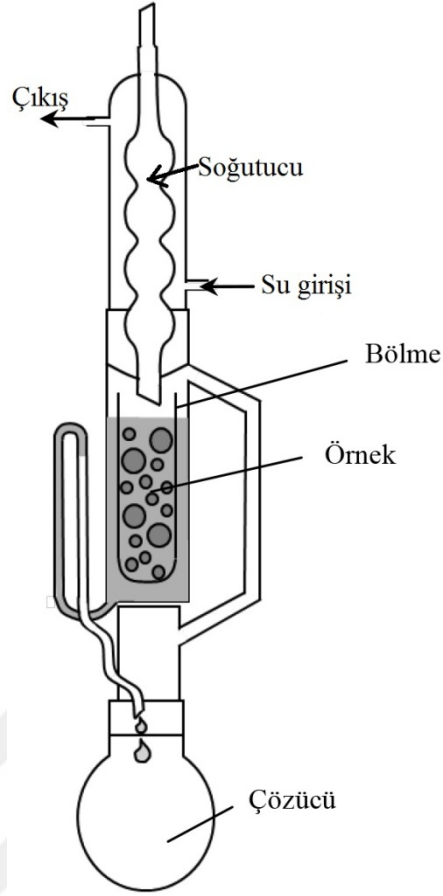
#### **1.4 Ekstraksiyon Yöntemleri**

Geleneksel ve yeni metotla olmak üzere ekstraksiyon yöntemlerini iki gruba ayırabiliriz. Maserasyon işlemi ve soxhlet ekstraksiyonu geleneksel yöntemle arasında olup işlem süresi uzundur. Bunun yanı sıra büyük miktarda çevreyi kirletici

çözücüler kullanılmaktadır. Son yıllarda geliştirilen süperkritik sıvı ekstraksiyonu, mikrodalga ekstraksiyonu ise etkin ve modern yöntemler arasındadır (Özdemir, 2010). Etkin bir ekstraksiyon için sıcaklık önemli bir faktördür. Uçucu ve yarı uçucu bileşiklerin oluştuğu sıcaklık değerleri sırası ile 40-60 °C ve 80-100 °C arasındadır. Sıcaklığın artması artıfak oluşumlarına neden olmaktadır.

#### **1.4.1 Soxhlet ekstraksiyon**

Soxhlet ekstraksiyonu şekil 1.5'deki cihazla gerçekleştirilmektedir. Katı veya yarı katı örnekler için uygundur. En eski ekstraksiyon sistemlerinden olmasına rağmen günümüzde de hala geniş bir kullanım alanına sahip olan yöntemlerden biridir. Soxhlet ekstraksiyon cihazı; bir adet solvent şişesi, orta çemberde bir adet sifon, soğutulmuş bir yoğuşturucu (kondansör) ve ısıtma sisteminden meydana gelmiştir. Numuneler, orta çemberin içerisindeki ekstraksiyon bölmesinin içine yerleştirilir. Solvent alt kısımda bulunan solvent şişesinin içine yerleştirilir. Kaynama sıcaklığının üzerinde ısıtılan ve kaynamaya başlayan solventten gelen buharlar yoğunlaşmanın olduğu kondansatöre hareket eder; yoğunlaşır ve numunelerin üzerine damlar. Burada solvent örneği ıslatır ve daha sonra solvent seviyesi sifonun tepesine ulaşır ulaşmaz, solvent tüm örnek bölmesini boşaltarak, solvent şişesine geri damlamaya başlar. Sıcak solvent birkaç kere örnek içinde sirküle olur bu şekilde. Ekstrakte olan analitler solvent şişesinin içinde kalırken, yalnızca temiz solvent buharlaştığından, her dolaşımında taze solvent kullanılır. Daha iyi bir karşılaştırma yapabilmek için çevrim sayısını ve ekstraksiyon zamanını rapor etmek gerekir. Tipik ekstraksiyon zamanları 6 saatten 24 saate kadardır ve oldukça büyük solvent hacimleri (100-500 mL) gereklidir. Ekstraksiyon solventleri çoğunlukla saf organik solventler veya bunların karışımlarıdır. Soxhlet ekstraksiyonu, esas olarak organik bileşiklerin katı örneklerden ekstraksiyonun da kullanılır. Solventin kaynama sıcaklığında bileşikler termal olarak kararlı olmalıdır (Kellner, 2004).



**Şekil 1.5:** Soxhlet ekstraktör cihazı (Büyüktuncel, 2012)

Bu yöntemde örnek daima yeni solventle ile temas halindedir olması gibi bir avantaja sahiptir. Bu sayede matriksten analitin uzaklaştırılması artar. Distilasyon balonuna uygulanan ısıyla, ekstraksiyon kavitesine ulaşıldığından, sistemin sıcaklığı oda sıcaklığından daha yüksek olur ve sistem bu sıcaklıkta değişmeden kalır. Ayrıca, ekstraksiyondan sonra filtrasyona gerek kalmaz ve örneklerden üretilen madde miktarı, birkaç eşzamanlı ekstraksiyon paralel olarak gerçekleştirilerek arttırılabilir. Maliyetinin düşük olması basit ekipman kullanılması buna olanak sağlar. Kendine alternatif olan ekstraksiyon yöntemlerinden (mikrodalga destekli ekstraksiyon, superkritik sıvı ekstraksiyonu gibi) daha fazla miktarda örnek kütlesi ekstrakte edilebilir (Arthur ve Pawliszyn, 1990; Olariu, 2010). Büyük miktarda organik solvent kullanılması ve uzun zaman gerektirmesi soxhlet ekstraksiyonunun en büyük dezavantajıdır. Bu dezavantaj çevresel problemler açması yanı sıra çok miktardaki solventin zararsız hale getirilmesi pahalı bir süreçtir. Genelde örnekler solventin kaynama noktasından uzun süre ekstrakte edilir. Bu da temel olarak kararsız olan hedef türlerinin bozunmasına yol açabilmektedir. Sürecin hızlanmasına yardımcı

olan çalkalama işlemini geleneksel soxhlet cihazı sağlamaz. Fazla miktarda solvent kullanıldığından, ekstraksiyon sonrası buharlaştırma ve deriştirme basamağı zorunludur. Ayrıca soxhlet tekniği solvent seçiciliği ile sınırlıdır ve otomasyon zordur (Büyüktuncel, 2012).

Geçmişten günümüze kadar olan zaman diliminde soxhlet ekstraksiyonunun avantajları kanıtlanmış ve bu avantajlar bu yöntemin eksiklerinin üstesinden gelmiştir. Soxhlet ekstraksiyonlarının aynı temel prensibe dayanan modern versiyonlarında geliştirilmiştir. Bunlar, basınçlı soxhlet ekstraksiyonu, otomatikleştirilmiş soxhlet ekstraksiyonu, ses dalgaları destekli soxhlet ekstraksiyonu ve mikrodalga destekli soxhlet ekstraksiyonudur. Basınçlı soxhlet ekstraksiyonunda, örnek kartuşuna uygulanan basıncın artması ile solventin örneğe nüfuz etmesi kolaylaşmıştır. Bunun sonucu olarak ekstraksiyon zamanı kısaltılarak ve solvent hacmi de azaltılmıştır. Bununla birlikte yüksek basınçlı ortamda çalışmak, deneysel alanın kurulumunu zorlaştırmaktadır.

Otomatikleştirilmiş soxhlet ekstraksiyonunda kullanılan farklı özellikteki birkaç ticari ekstraktörün ortak noktası; ekstraksiyon süresini kısaltma, çözücü hacmini azaltma ve birkaç örneğin eş zamanlı ekstraksiyonuna olanak sağlamaktır. Bu cihazların en önemli kusuru yüksek maliyet ve çok yönlü olmamasıdır.

Dış enerjilerle ekstraksiyonun desteklenmesi (ultrasonik enerji ve mikrodalga kullanımı) soxhlet ekstraksiyonunun eksiklerinin giderilmesi için en iyi alternatiftir (Büyüktuncel, 2012).

#### **1.4.2 Ultrases destekli ekstraksiyon (UAE)**

Ultrasonik ekstraksiyonu ses dalgaları destekli sıvı ekstraksiyonu olarak adlandırılır. Bu yöntemle örneğe akustik titreşimler ve 20 kHz üstündeki frekanslar uygulanır. Sıvının içerisinden geçen bu titreşimler kavitasyon (boluk oluşumu) meydana gelir. Ultrasonik enerjinin neden olduğu ve kavitasyon olarak bilinen bu etki sıvı ortamda çok sayıda ufacık kabarcıklar oluşturur. Bu olayla katıların mekanik olarak sarsılmasına sebep olarak partüküllerin kopmasına sağlar. Genellikle ses dalgaları analitin iyi geri kazanımıyla sonuçlanan katı ve solvent arasında etkin bir temas sağlar (Capelo ve Mota, 2005).

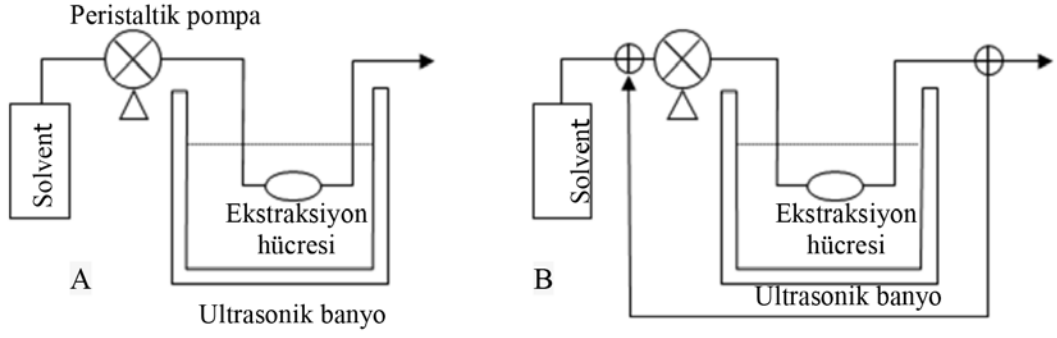
Bu yöntem hem katı hemde sıvı örnek hazırlamada kullanılır. Katı örneklerin ekstraksiyonu, dijesyonu ve bulamaç oluşumunu destekler. Sıvı örneklerde ise sıvı-

sıvı ekstraksiyonu, emülsiyon veya homejenasyonu getirmeyi desteklemek için kullanılır (Tadeo ve ark., 2010).

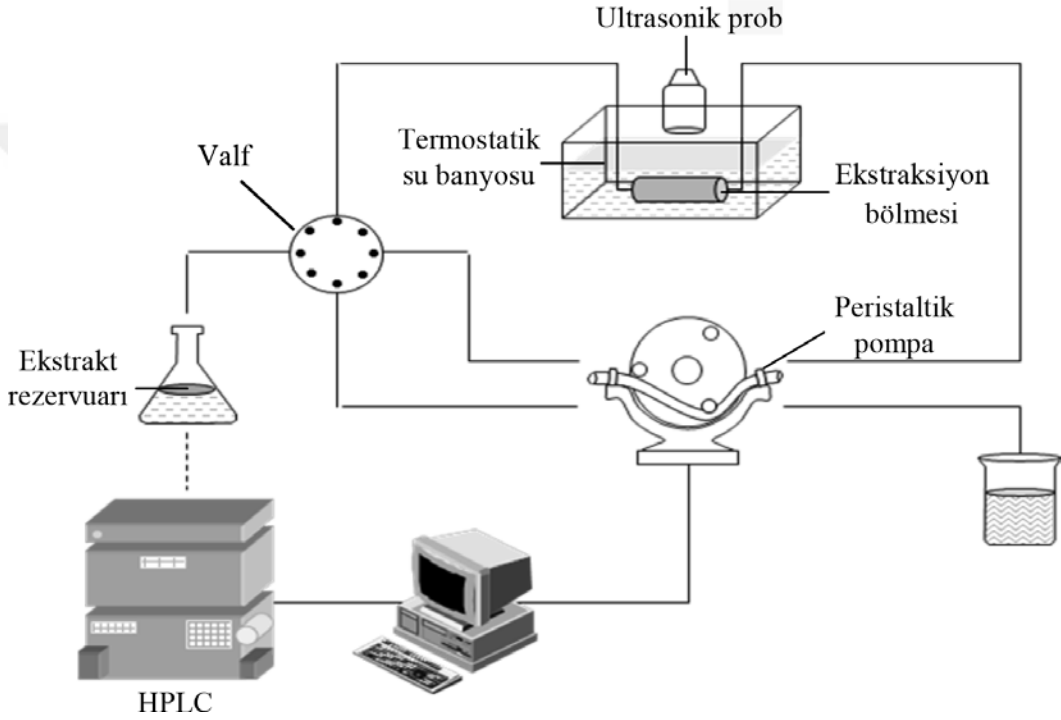
Katı örneklerden analitlerin ekstraksiyonu, su banyosuna ultrasonik radyasyon uygulanmasıyla veya prob diğer cihazlarla gerçekleştirilir (Santos ve Capelo, 2007).

En ucuz ve en çok kullanılan ultrasonik enerji kaynağı ultrasonik banyodur. Banyoda prob arasındaki seçim analiz gerekliliklerine bağlıdır. Mesala amaç katı-sıvı ekstraksiyonu ise, etkili bir prob kullanımı daha faydalı olabilir. Çünkü ekstraksiyon için gerekli zaman azdır. Bununla birlikte çok sayıda örneğin ultrasonik banyo ile analiz edilmesi daha iyi bir seçenektir (Arthur ve Pawliszyn, 1990).

Ekstraksiyonun verimini artırmak için sıcaklık, solvent türü ve sonikasyon koşulları gibi faktörleri optimize etmek gereklidir. Verimi etkileyen diğer parametreler şu şekildedir. Sonikasyon zamanı, kullanılan cihazlar, örneğin miktarı, partikül boyutudur. Yakın zamanda, solvent miktarını azaltmak için analitik örnek hazırlama işlemlerine özen gösterilmektedir. Ultrasonik radyasyonun ilginç bir uygulaması dinamik ses dalgaları-destekli ekstraksiyondur. Bu işlem yapılırken örnek ultrasonik su banyosuna yerleştirilmiş bir ekstraksiyon hücresi veya ultrasonik problu bir su banyosu içine konulur. Bu sistem taze ekstraksiyon solventinin sürekli olarak örneğe pompalandığı çoğalan analit transferi olan açık bir sistem veya kapalı (ekstraktın seyrelmesini engelleyen ekstraksiyon solventinin yeniden dolaştığı) bir sistem olarak kullanılabilir (Şekil 1.6). MAE sistemi gibi, SAE sistemi de statik veya dinamik bir sistem olabilir. Dinamik ekstraksiyon kullanımında analitler katı matristen solvente transfer olur olmaz uzaklaştığından daha avantajlıdır. Bir başka avantajı ise dinamik sistemde örneğin sürekli taze solvente maruz kalmasıdır. Bu olay analitlerin örnek matrisinden solvente transferini artırır. Ekstraksiyon için 20-200 mL solvent gerektirir ve ekstraksiyon zamanı 2 ile 20 dk aralığındadır. Bunların yanı sıra ses dalgaları destekli ekstraksiyon ile enstrümantal analiz yönteminin çevrim içi bağlanması mümkündür (Şekil 1.7) (Büyüktuncel, 2012).



**Şekil 1.6:**Dinamik ses dalgaları-destekli ekstraksiyonun şematik gösterimi  
A-Açık sistem, B-Kapalı sistem (Büyüktuncel, 2012)



**Şekil 1.7:**Dinamik ses dalgaları-destekli sıvı ekstraksiyonun analiz sistemine bağlanmasının şematik gösterimi (Büyüktuncel, 2012)

### 1.4.3 Mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE)

Mikrodalgalar yüksek frekanslı elektronik dalgalardır (0.3-300 GHz). Doğal ürünlerde genelde 2.5-75 GHz'de ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir. Çözücünün içeriği, bitki materyali ve uygulanan mikrodalga gücü mikrodalga enerjisinin başarıyı etkilemektedir. Polar moleküller ve iyonik türlerin bulunduğu durumlarda daha hızlı bir enerji yayılması gerçekleşmektedir (Büyüktuncel, 2012).

Mikrodalga enerji kullanılarak ısıtmanın prensibi, iyonların iletimi ve dipol rotasyonu (dönme) yoluyla molekül üzerine mikrodalganın direkt etkisi temeline dayanır. Elektromanyetik enerji, iyonik iletim ve dipol dönüşüm mekanizmalarını ısıya dönüştürür (Jain, 2009). İyonların yönlerinin sık sık değişmesi, moleküller arasında çarpışmaya neden olur dolayısı ile ısı üretilir. Klasik temas yoluyla ısı iletimi yöntemlerinin aksine, mikrodalgalar örneğin tamamını aynı anda ısıtmaktadır (Jain, 2009).

Mikrodalga ekstraksiyonunun mekanizması üç sıralı adım şeklinde tanımlanmıştır. İlk olarak artan sıcaklık ve basıncı altında örnek matriksinin aktif bölgelerindeki çözünenlerin ayrılması; ikinci olarak örnek matriksin boyunca çözücünün difüzyonu; üçüncüsü ise örnek matrisinden çözücü ve çözünenin serbest bırakılmasıdır (Alupului, 2012).

MAE'nin birçok avantajı Cravotto ve ark. tarafından açıklanmıştır; bitki örneklerinden biyoaktif maddelerin ekstraksiyonu için daha hızlı ısınma, ekipmanların azalması ekstraktif verimin artması şeklindedir. Biyoaktif bileşenler daha hızlı elde edilebilir ve geleneksel yöntemlere göre daha iyibir sonuç elde etmek mümkündür. Ayrıca MAE yeşil bir teknoloji olarak bilinir, çünkü organik solvent kullanımını azaltır. Mikrodalga yardımıyla ekstraksiyon iki farklı sistemle gerçekleştirilmektedir. En yaygın sistem, sıcaklık ve basınç kontrol edilebilen kapalı bir kap içerisinde yapılan kapalı sistem ekstraksiyonudur. Diğer yöntem ise atmosferik basınç altında açık kap içerisinde gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemin avantajı, ekstraksiyon süresinin ve kullanılan çözücü miktarının büyük oranda az olmasıdır. Mikrodalga ekstraksiyon yöntemiyle bitkilerdeki polifenoller ve lignanlar ayrıştırılabilmektedir (Chiremba ve ark., 2012; Büyüktuncel, 2012; Alupului, 2012).

#### **1.4.4 Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu**

Yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılan suyun yüzey gerilimi, viskozitesi ve polaritesi giderek azalır. Suyun ısıtılması ile suda az çözünür olan organik maddeleri bile belirli bir matristen çıkararak ekstrakte olmalarını sağlar. Fakat ekstraksiyon işleminde sıcak suyun kullanılmasıyla ısıl olarak kararsız ve hidrolitik etkiye hassas olan bileşikler parçalayabilir. Bu sebepten ekstraksiyon işleminde, farklı ekstraksiyon sıcaklıkları denenerek optimum sıcaklık parametresinin belirlenmesi gerekir (Bogialli ve ark., 2008).

Bu yöntemin en önemli dezavantajı ekstraksiyon için oldukça uzun süre gerekmesidir. Bu sebepten dolayı enerji tüketimi fazladır. Solvent tüketimi klasik ekstraksiyon yöntemlerinde fazladır.

### 1.5 Kızılçam Türü Hakkında Genel Bilgiler

Kızılçam kuzey yarım kürenin kabaca 15-45° doğu boylamları ile 32-45° kuzey enlemleri arasında kalan bir bölgede yayılış göstermektedir. Bu sınırlar içinde en batı ucu Kalabriya Yarımadası, en doğu noktasını ise Irak'ın kuzeyindeki Zavita Altrush bölgesi oluşturmaktadır. Kızılçam genel yayılışını Güney İtalya, Güney Ege Adaları, Türkiye, Kıbrıs, Lübnan, Ürdün, Kuzey Irak, Batı Suriye, Kırım ve Batı Kafkasya'da yapmaktadır. Kızılçam en geniş yayılışını başta Türkiye olmak üzere, Doğu Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirmektedir (Genç, 2004). Ülkemizde 1500 m'ye kadar yetişir. En geniş yayılış gösteren çam türüdür.

Türkiye'nin toplam alanı 77,9 milyon hektar olup bununun 21,6 milyon hektarı (% 27,60) ormanlarla kaplıdır. Ormanlarımızın 3.207.913,9 hektarı normal, 2.646.758,9 hektarı bozuk olmak üzere toplam 5.854.672,8 hektarı kızılçam ormanlarından oluşmaktadır. Çalışmamızda da materyal olarak Akdeniz, Ege, Güney Marmara ve Karadeniz bölümlerinde saf orman oluşturan ve Pinaceae familyası Pinus L. cinsinde yer alan bir tür olan Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) kullanılmıştır. Kızılçam ülkemiz orman alanının % 27'ini oluşturmaktadır (OGM, 2015). Odun hammaddesi açığının hızla arttığı ülkemizde, beş milyon hektarı aşan miktarda saha kaplayan kızılçam ormanları, 270 milyon m<sup>3</sup>'ü aşan dikili gövde hacmi ve 4 milyon m<sup>3</sup>'e varan yıllık odun verim gücü ile ayrı bir yere sahip olan önemli ağaç türlerinden biridir (OGM, 2015). Kızılçam kapladığı alanla ülkemizin en geniş alana yayılmış ağaç türüdür. Orman Bölge Müdürlüklerine göre kızılçam ormanlarının alansal dağılımı Şekil 1.8'de verilmiştir.



### KIZILÇAM YAYILIŞ HARİTASI



**Şekil 1.8:** Orman Bölge Müdürlüklerine göre kızılçam ormanlarının alansal dağılımı (OGM, 2015)

Kızılcçam odunu gövde formu bakımından genellikle düzgün değildir ve kalın dallara sahiptir. Bundan dolayı odunu fazla kıymetli değildir. Ancak yongalevha üretimi açısından gövde formunun bozukluğu ve dal odunu pek sakınca oluşturmadığı için bu tür yongalevha endüstrisinde tercih edilmektedir Kızılcçam odununu yapı malzemesi, kereste, tel ve maden direği, çit malzemesi, ambalaj yapımı ve bunun yanı sıra kağıt, liflevha, kontrplak ve kompozit levha yapımında da hammadde olarak değerlendirilmektedir (Genç, 2004).

## 2. LİTERATÜR ÖZETİ

Kızılçam odununu birbirini izleyen ekstraksiyonlarda çözünen madde miktarı benzol %5, etilalkol %25,7 ve %1'lik NaOH 19,7 olarak tespit etmiştir. Ayrıca ekstraksiyon sonrası elde edilen analiz sonuçları; kül ile birlikte lignin %46, saf halde lignin %47, holoselüloz %51, holoselüloz'un içindeki  $\alpha$  - selüloz miktarı % 81, izole edilen lignin'in içindeki kül miktarı %2,27 ve kabuğun kül miktarı %2,35 olarak tespit etmiştir (Ayla, 1978).

Khedari tarafından yapılan bir çalışmada, tropik meyve kabuklarının yongalevha endüstrisinde kullanılabilirliği incelenmiş, ancak üretilen yonga levhaların düşük mekanik özellikler vermesi nedeniyle kimyasallarla ön işlem uygulamasına gerek duyulduğu bildirilmiştir (Khedari vd., 2003)

Hafızoğlu ve Usta (2005) tarafından yapılmış çalışmada kızılçamın selüloz oranı öz odunda %52,6, diri odunda %57,9, alfa-selüloz oranı öz odunda %45,2, diri odunda %50,2 ve lignin oranı öz odunda %28, diri odunda %29 olarak bulunmuştur. Ayrıca soğuk su, sıcak su, alkol-benzen ve %1'lik NaOH çözünürlüğü değerleri sırasıyla öz odun ve diri odun için %3,1-2,4, %6,5-5,1, %7,6-5,7 ve %10,2-9,1 olarak tespit edilmiştir.

Özellikle tanen bileşimi açısından çam ve meşe kabuğu oldukça zengindir. Yapılan çalışmada son zamanların çevre dostu yöntemlerinden olan mikrodalga destekli ekstraksiyon, ultrases destekli ekstraksiyon ile sahil çamının tanen analizleri yapılmış ve toplam fenol, kondanse tanen ve stiasny sayısının %1 NaOH ve %5'lik NaOH çözeltilerinde tanen verimi daha iyi sonuç vermiştir (Ndazi ve ark., 2006).

Üzüm kabuğu artıklarının ekstraksiyonu ile ilgili çalışmada reaksiyon parametreleri incelendiğinde sıcaklık (60-120°C), kullanılan sıcaklık (5-10 dk.) ve sodyum karbonat konsantrasyonu (%0-2,5)'dur. Mikrodalga ile yapılan ekstraksiyonlarda geleneksel ekstraksiyona kıyasla daha yüksek verim belirlenmiştir (Chupin ve ark., 2013).

Son zamanlarda bitkilerden biyoaktif fenolik bileşiklerin izole edilmesi işleminde yeni ekstraksiyon tekniklerinin uygulandığı çalışmaların hızla arttığı görülmektedir.

Tohum, yaprak ve kabuklar ile çalışılarak toksik kirletici, düşük ekstraksiyon süresi, organik solvent tüketimi ve kolay uygulama gibi avantajları olan ultrases destekli ekstraksiyon (UAE), ultrases-mikrodalga destekli ekstraksiyon (UMAE), süperkritik akışkan ekstraksiyonu (SFE), kritik altı su ekstraksiyonu (SCWE), mikrodalga destekli ekstraksiyon (MAE) ve yüksek hidrostatik basınç tekniği gibi alternatif ekstraksiyon yöntemleri bitki fenoliklerinin ekstraksiyon işlemlerinde kullanıldığını söylenmektedir (Khoddami vd., 2011).

MAE, UAE ve klasik solvent ekstraksiyon yöntemlerinin mersin bitkisinin (*Myrtus communis*) yaprak polifenollerinin ekstraksiyon işleminde karşılaştırılmalı olarak kullanıldığı bir çalışmada ekstraksiyon aşaması optimize edilmeye çalışılmıştır. Söz konusu ekstraksiyon yöntemleri için etanol konsantrasyonu, mikrodalga gücü, ekstraksiyon süresi ve çözücü katı oranı değişken olarak incelenmiş ve optimum ekstraksiyon şartları mikrodalga destekli ekstraksiyon yönteminde %42 etanol konsantrasyonu, 500 W mikrodalga gücü, 62 saniye ekstraksiyon süresinde 32 ml/g solvent katı madde oranında tespit edildiği gözlenmiştir (Brahim vd., 2014).

Ghitescu tarafından yapılmış çalışmada avrupa ladininin (*picea abies*) ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi kullanarak kabuk polifenollerinin ekstraksiyon işlemi yapılarak ekstraksiyon süresi, sıcaklık ve etanol konsantrasyonu gibi değişkenlerin ekstrakt verimi üzerindeki etkileri incelenmiştir. Farklı yöntemlerle elde edilen ekstraktların fenolik bileşik içeriği toplam fenol yöntemine göre folin-ciocalteu reaktifi kullanılarak tespit edilmiştir. Ekstrakttaki en yüksek polifenol içeriği 60 dk. ekstraksiyon süresi, 54°C ekstraksiyon sıcaklığı ve %70 etanol konsantrasyonunda elde edilmiştir (Ghitescu, 2015).

Kabuğun alkol-benzen, soğuk ve sıcak su ve %1 NaOH içerisindeki çözünme miktarı incelenmiştir. Kabuktaki çözünme miktarının oduna oranla yüksek olduğu belirlenmiştir. Ayrıca ağaç kabuklarındaki kül oranı da incelenmiş ve oranların oduna kıyasla yüksek olduğu tespit edilmiştir (Durmaz vd., 2016). Durmaz 2016'da yapmış olduğu bir diğer çalışmada kabukta bulunan kondanse tanenler ve suda çözünebilir karbonhidratların oranı soğuk ve sıcak su çözünürlüğüyle belirlenmiştir. Kızılcım kabuğunun (%18,55 ve %23,43) soğuk ve sıcak su içerisindeki çözünürlüğü diğer türlere göre en fazladır. Sahil çamı (%10,25 ve %13,55) ve göknar (%11,06 ve %14,40) ağaç kabuklarının soğuk ve sıcak su içerisindeki çözünme değerleri birbirlerine yakın bulunmuştur. Ayrıca yapmış oldukları çalışmada ağaç

kabuklarının % 1 NaOH içerisindeki çözünürlükleri incelendiğinde türler arasında önemli farklılık olduğu görülmektedir. En fazla çözünme kızılçam kabuğunda (%47,02), en az göknar ağaç kabuğunda (%25,00) olarak bulunmuştur.



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1 Materyal Temini ve Örnek Hazırlama

Bu araştırma kapsamında materyal olarak kızılçam (*Pinus brutia*) kabukları kullanılmıştır. Kızılçam kabuk örneği Yalova Orman İşletme Müdürlüğünden temin edilmiştir. Kızılçam kabukları, içerisindeki odun, taş, metal parçaları, yosun ve yapraktan temizlenerek oda sıcaklığında % 10-15 rutubete gelene kadar birkaç hafta bekletilmiştir. Örnekler öğütme işlemi için uygun boyutlara parçalanmış, laboratuvar tipi Fritsch değirmeninde öğütülmüş ve cam kavanozlara konularak etiketlenmiştir.

#### 3.2 Ekstraksiyon Yöntemleri

Dört farklı ekstraksiyon yöntemi kullanılarak ekstraksiyon denemeleri gerçekleştirilmiştir.

##### 3.2.1 Klasik Sulu Çözelti Ekstraksiyonu

Kabuk örneklerinin sulu çözelti ekstraksiyonları sıcak su banyosunda cam reaktörlerde gerçekleştirilmiştir. Klasik sulu çözelti ekstraksiyon parametreleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

**Çizelge 3.1:** Klasik sulu çözelti ekstraksiyon koşulları

Çözelti	Kabuk: Çözücü Oranı	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	Ekstraksiyon Süresi (dk)
Su	1:8	70	30
			60
		100	30
			60
%2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + % 0,50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:8	70	30
			60
		100	30
			60

### 3.2.2 Soxhlet Ekstraksiyonu

Kabuk numunelerinde soxhlet ekstraksiyonları etanol, aseton ve metanol çözücü olarak kullanılacak her bir çözücü için 3 saat ve 6 saatlik ekstraksiyon sürelerinde denemeler yapılmıştır.

### 3.2.3 Ultrases Destekli Ekstraksiyon

UAE Bandelin Digitech DL 510 H ultrasonik banyo kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ultrases destekli ekstraksiyon yöntemine ait değerler Çizelge 3.2’de verilmiştir.

**Çizelge 3.2:UAE parametreleri**

Çözücü (Etonol: Su)	Ultrases Frekansı (kHz)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Kabuk: Çözücü Oranı	Sıcaklık (°C)
0:100	35	5	1:10	40
20:80		10		50
40:60		15	1:20	60
60:40		20		

### 3.2.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon

Ekstraksiyon işlemi, siemens mikrodalga sisteminde gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon süresi çözeltinin kaynama süresidir.

## 3.3 Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi

### 3.3.1 Stiasny Sayısı Tayini

Stiasny reaksiyonu için 50 mL %4’lük sulu ekstrak çözeltisi alınmıştır. Bu çözeltiliye 10 mL %40’lık formaldehit ve %5 mL konsantre HCl çözeltisi ile reaksiyona tabi tutulmuştur. Karışım manyetik karıştırıcı ile 30 dk geri soğutucu altında kaynatılmış süre sonunda çöken maddeler daha önceden tam kuru boş ağırlıkları belirlenmiş porozitesi 3 olan krozelere vakum altında süzülmüştür. Ardından 500 mL kaynar su ile yıkanmış ve 105°C’deki etüvde kurutulup tartılmıştır. Ağırlık kaybından gidilerek stiasny sayısı belirlenmiştir (Yazaki ve Hillis, 1977).

### 3.3.2 Butanol-HCl Yöntemi

0,5 mL sulu ekstrakt teflon kapaklı şişeye alınmış ve üzerine 5 mL anthosiyanidin reaktifi eklenerek karıştırılmıştır. Şişenin ağzı basınç oluşmasını önlemek için gevşek

bir şekilde kapatılarak  $95^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ 'deki su banyosunda 15 dk bekletilmiştir. Süre sonunda şişe soğutularak, spektrofotometrede aynı şekilde hazırlanmış blanka karşı  $\lambda:530$  nm'de absorbansı ölçülmüştür. Sonuçlar siyanidin ekivalenti olarak ifade edilmiştir (Govindarajan ve Mathew, 1965).

### **3.3.3 DNS İndirgen Şeker Tayini**

1 ml numune deney tüpüne alınmış ve üzerine 1,5 ml DNS reaktifi eklenmiştir. 5 dakika kaynar su banyosunda bekletilmiş ve deney tüpü oda sıcaklığındaki banyoda 10 dakika bekletilerek soğuması sağlanmıştır. Bu çözeltiye 6,5 ml su eklenmiş ve çözeltinin absorbansı 540 nm'de ölçülmüştür. Blank çözeltisi 1,5 ml DNS ve 8,5 ml saf su ile hazırlanmıştır (Miller, 1959).

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

Yalova Orman İşletme Müdürlüğüne bağlı üretim kesim noktalarından çıkan yenilenebilir atık durumundaki kızılçam (*Pinus brutia*) kabuk örneklerinden; daha önceki bölümde anlatılan ekstraksiyon yöntemleri ve parametreleri altında gerçekleştirilen ekstraksiyonlar sonrası elde edilen ekstrakt çözeltilerinde gerçekleştirilen analizler sonrası tespit edilen sonuçlar bu kısımda verilmiştir.

### 4.1 Kızılçam Kabuğunun Ekstraksiyon Verimi ve Stiasny Sayısı

#### 4.1.1 Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu

Çizelge 4.1’de ekstraksiyon işlemi sonucunda elde edilen stiasny ve verim sonuçları verilmiştir. Örnek sonuçları incelendiğinde sulu ekstrakt verimi % 28,33’den % 31,90’na kadar yükseldiği, stiasny değerlerinin ise 83,06’dan 81,18 kadar düştüğü görülmüştür. Ekstraksiyon sıcaklığı ve sürenin artması ile kabuğun yapısında bulunan karbonhidratların çözünerek çözeltiliye nüfuz etmesi bu duruma sebep olduğu düşünülmektedir. Artan sıcaklığın kondenzasyon reaksiyonlarına sebep olmasında farklı bir nedendir. Kızılçam kabuğunun sodyum sülfid ve sodyum karbonat içeren ekstraksiyon sonuçları incelendiğinde 70°C sıcaklıkta 30 dk. ekstraksiyon süresinde ekstrakt verimi %28,33’iken 100°C sıcaklık 30 dk. ekstraksiyon süresinde %36,51’e kadar yükselmiştir. Aynı örneklerin stiasny sayısı değerleri incelendiğinde 70°C sıcaklıktan 100°C sıcaklığa gelindiğinde değerlerde düşüş tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.1:** Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu sonuçları.

Örnek	Çözelti	Kabuk:Çözücü Oranı	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Verim (%)	Stiasny Sayısı
KK1	Su	1:8	70	30	28.33	83.06
KK2				60	29.15	82.08
KK3			100	30	31.25	82.02
KK4				60	31.90	81.18
KK5	% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + 0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:8	70	30	31.30	77.07
KK6				60	33.94	78.20
KK7			100	30	36.51	80.13
KK8				60	36.38	80.36



#### 4.1.2 Soxhlet ekstraksiyonu

Soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen verim ve stiasny değerleri izelge 4.2’de gösterilmiştir. Etanol ekstraksiyonunda en yüksek değerler 6 sa. ekstraksiyon süresinde %33,30 verim ve 3 saat ekstraksiyon süresinde 86,73 stiasny değerleri elde edilmiştir. Aseton ekstraksiyonunda ise 6 saatlik ekstraksiyon süresi 3 saatlik ekstraksiyon süresine göre daha yüksek verim elde edilmiştir. Metanol ekstraksiyonunda ise benzer değerler tesbit edilirken en yüksek verim 6 sa. ekstraksiyonundadır. Fakat metanol ekstraksiyonunda stiasny değerleri etanol ve asetona göre farklılık göstermektedir. Bu farklılık 3 saatlik değerinin 6 saatlik değerden daha yüksek tespit edilmesidir.

**Çizelge 4.2:** Soxhlet ekstraksiyonu sonuçları.

rnek	zelti	Ekstraksiyon Süresi (Saat)	Verim (%)	Stiasny Sayısı
KS1	Etanol	3	29.53	86.73
KS2		6	33.30	80.98
KS3	Aseton	3	33.17	27.22
KS4		6	53.93	32.42
KS5	Metanol	3	10.68	91.27
KS6		6	12.64	59.55

#### 4.1.3 Ultrases destekli ekstraksiyon

Çizelge 4.3’de UAE 1:10 kabuk oranında elde edilen verim ve stiasny değerleri verilmiştir. UAE verim ve stiasny sayısı değerleri incelendiğinde 0:100 etanol:su çözücü oranında, verim değerleri artan sıcaklık değerleri ve ekstraksiyon süresine paralel olarak yükseltmiştir. 60°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 15 dk. parametresinde en yüksek verim (%28,40) tespit edilmiştir. 20:80 etanol:su çözücü oranındaki parametrelerinde en yüksek verim ve stiasny değerleri yine 60°C’de bulunmuştur. Stiasny sayısı 15 dk 86,29 ekstraksiyon verimi 20 dk %34 olarak en yüksek değerlerini elde etmiştir. Ekstraksiyon çözeltisinde etanol oranının artmasıyla (40:60) ekstraksiyon stiasny ve verimi değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı tespit edilmiştir. 80:20 etanol:su çözeltili ekstraktların veriminde artma gözlenirken stiasny sayılarında ise ufak bir düşüş meydana gelmiştir. Verim sıcaklığın ve etanol miktarının artışı ile doğru orantılı olarak yükselmiştir. Yapılan çalışmaya ultrases destekli ekstraksiyon, klasik sulu çözelti ekstraksiyonu ve soxhlet ekstraksiyona göre genel olarak daha yüksek verimli sonuçlar elde edildiği gözlemlenmiştir.

Yapılan bir çalışmada avrupa ladinin (*Picea abies*) kabuk fenollerinin ekstraksiyonunda UAE yöntemi kullanmış ve %70 etanol konsantrasyonunda en yüksek değeri tespit etmiştir (Dahmoune ve ark., 2014). Sarıalan yapmış olduğu çalışmada değişik ekstraksiyon yöntemlerinin sahil çamı kabuk taneni verimi ve kimyasal bileşimi üzerine etkisi incelemiş ve ultrases destekli ekstraksiyonu en yüksek verimi 80:20 etanol: su çözeltili oranındaki parametrelerinde bulmuştur (Sarılalan, 2018). Bu bulunan değer ile yapmış olduğumuz çalışma birbirine paralellik göstermektedir.

**Çizelge 4.3:** Ultrases destekli ekstraksiyon sonuçları

Çözücü (Ethanol:Su)	Ultrases Frekansı (kHz)	Kabuk:Çözücü Oranı	Sıcaklık (°C)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Verim (%)	Stiasny Sayısı
0:100	35	1:10	40	5	23.42	78.13
				10	25.13	80.78
				15	26.13	80.63
				20	26.37	80.75
			60	5	27.29	81.28
				10	27.91	81.57
				15	28.40	81.80
				20	28.17	82.50
20:80	35	1:10	40	5	31.42	84.40
				10	31.51	84.43
				15	31.58	84.17
				20	31.64	84.20
			60	5	31.15	86.85
				10	32.47	85.71
				15	33.21	<b>86.29</b>
				20	34.00	85.78
40:60	35	1:10	40	5	29.38	85.00
				10	30.25	84.88
				15	31.10	82.60
				20	31.56	82.87
			60	5	31.60	81.78
				10	32.20	82.10
				15	33.99	82.92
				20	33.69	82.02
80:20	35	1:10	40	5	30.84	83.14
				10	30.71	83.05
				15	30.92	82.97
				20	31.13	82.91
			60	5	30.83	82.56
				10	31.19	81.93
				15	31.07	82.16
				20	31.27	82.98

#### 4.1.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon

MAE sonuçları Çizelge 4.4'de verilmiştir. MAE sonuçlarına bakıldığında mikrodalga gücüne paralel olarak verim ve stiasny değerlerinde artış gözlemlenmiştir. 360 W mikrodalga gücü uygulanan parametrelerde verim en yüksek değer tespit edilmiştir. En yüksek stiasny sayısı 600 W mikrodalga gücünde tespit edilmiştir. 900 W mikrodalga gücünde verim değerlerinde artış olmazken stiasny değerlerinde küçük düşüşler meydana gelmiştir.

Çözeltilerdeki etanol:su oranının stiasny sayısı ve verim üzerine etkisi incelendiğinde, aynı ekstraksiyon şartlarına sahip gruplar içerisinde en düşük verim değerleri 0:100 etanol su oranına sahip örneklerde belirlenirken genel olarak en yüksek 180 W ve 360 W mikrodalga gücünde verim değerleri 60:40 etanol:su oranında, 300 W ve 900 W mikrodalga gücünde ise 80:20 etanol:su oranına sahip numunelerde tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.4:** Mikrodalga destekli ekstraksiyon sonuçları.

Mikrodalga Gücü (W)	Kabuk:Çözücü Oranı	Çözücü (Ethanol:Su)	Verim (%)	Stiasny Sayısı
90	1:10	0:100	28.17	82.15
		20:80	35.37	81.52
		40:60	36.22	82.73
		60:40	36.17	83.26
		80:20	36.14	82.71
180	1:10	0:100	30.17	81.17
		20:80	35.00	81.25
		40:60	36.12	84.12
		60:40	36.65	84.41
		80:20	35.59	83.36
360	1:10	0:100	30.83	82.95
		20:80	35.64	82.15
		40:60	36.12	83.20
		60:40	36.03	83.55
		80:20	36.61	82.85
600	1:10	0:100	31.22	82.10
		20:80	35.80	84.85
		40:60	35.60	83.04
		60:40	35.91	82.35
		80:20	35.82	83.30
900	1:10	0:100	28.05	83.25
		20:80	34.77	84.15
		40:60	35.01	83.25
		60:40	35.19	82.10
		80:20	35.84	81.24

Toplam fenolik bileşik veriminin ekstraksiyon teknikleri açısından farklılığını araştırıldığı çalışmada klasik sulu çözelti ekstraksiyonu, MEA ve UAE karşılaştırmıştır. Mikrodalga destekli ekstraksiyon diğer yöntemlerden daha yüksek verim tespit etmiştir (Chupin; 2013). Yapmış olduğumuz çalışmadaki verim değerleri değerleri literatür çalışmalarıyla uyum göstermektedir.

## **4.2 Kızılçam Kabuğunda Fenolik Bileşik Tayin Sonuçları**

### **4.2.1 Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu**

Çizelge 4.5’de klasik sulu çözelti ekstraksiyonu sonucun elde edilen ekstraktlar ile yapılan toplam fenol tayini, butanol-HCl tayini ve DNS indirgen şeker tayini değerleri verilmiştir. Kızılçam sulu kabuk ekstraktı toplam fenol tayini için eter ve su fazı olarak iki faza ayrılmıştır. Toplam fenol tayinin faz sonuçları incelendiğinde, ekstraksiyon sıcaklığı 70°C’den 100°C’de, ve ekstraksiyon süresi 30 dakikadan 60 dakikaya çıktığında değerler arasında fazla bir farklılık gözlenmemiştir. Toplam fenol tayini eter faz sonuçları incelendiğinde, 70°C ekstraksiyon sıcaklığı 30 dk. ekstraksiyon süresinde, 17,99 değeri tespit edilirken ekstraksiyon süresi 60 dk’ya çıkarıldığında, bu değer 20,05’e yükselmiştir. Sıcak su ekstraksiyonunda sodyum sülfid ve sodyum karbonat içeren ekstraksiyon çözeltisi ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlara göre daha düşük toplam fenol tayini değerleri tespit edilmiştir. Proantosyanidin miktarı tayininde ise sulu çözelti ekstraksiyonu grupları arasında 70°C ekstraksiyon sıcaklığındaki örneklerin, 100°C ekstraksiyon sıcaklığına göre daha düşük değerler tespit edilmiştir. İçeriğinde sodyum sülfid ve sodyum karbonat bulunan çözelti ekstraksiyonun, sulu çözelti ekstraksiyon değerlerine göre daha yüksek değerler bulunmuştur.

Numunelerdeki şeker miktarı sonuçları analiz edildiğinde ekstraksiyon süresinin artması ile birlikte ekstrakttaki safsızlık olan şeker miktarında artış gözlemlenmiştir. Yine aynı çözelti ekstraksiyonlarında sulu çözelti ekstraksiyonuna göre daha yüksek değerler bulunmuştur.

**Çizelge 4.5:** Klasik sulu çözelti ekstraksiyonu fenolik analiz sonuçları.

Çözelti	Ekstraksiyon Sıcaklığı (°C)	Ekstraksiyon Süresi (dk)	Toplam Fenol Tayini (mg/g GAE)		Proantosiyanidinler (mg/g CE)	DNS İndirgen Şeker Tayini (mg/g)
			Eter Fazı	Su Fazı		
Su	70	30	17.99	32.33	46.37	25.30
		60	20.05	32.19	47.05	26.12
	100	30	25.99	32.35	41.77	26.49
		60	29.71	32.73	43.03	26.19
% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + %0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	70	30	22.03	34.87	46.15	26.32
		60	22.14	34.20	47.06	27.07
	100	30	26.96	35.80	47.27	28.43
		60	25.81	35.14	45.52	28.57

#### 4.2.2 Soxhlet ekstraksiyonu

Soxhlet ekstraksiyonundan elde edilen ekstraktlara yapılan toplam fenolik analiz sonuçları Çizelge 4.6’da verilmiştir.

**Çizelge 4.6:** Soxhlet ekstraksiyonu fenolik analiz sonuçları.

Çözelti	Ekstraksiyon Süresi (Saat)	Toplam Fenol Tayini (mg/g GAE)		Proantosiyanidinler (mg/g CE)	DNS İndirgen Şeker Tayini (mg/g)
		Eter Fazı	Su Fazı		
Etanol	3	35,37	35,90	90,63	40,16
	6	38,14	36,01	76,30	45,80
Aseton	3	40,98	30,07	24,25	31,41
	6	43,61	31,78	25,58	33,45
Metanol	3	39,05	37,59	96,74	37,31
	6	39,17	100,58	78,55	40,80

Kızılcıam soxhlet ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktlarda toplam fenol tayini için eter ve su fazı ayırım işlemi yapılmıştır. Aseton ekstraksiyonunda en yüksek değerler eter fazında tespit edilmiştir. Sulu faz sonuçları incelendiğinde en yüksek değerler metanol ekstraksiyonuyla elde edilmiştir. Bunun yanı sıra etanol, aseton, metanolekstraksiyonlarında süresinin 3 saatten 6 saate çıkması ile toplam fenol değerlerinde genel bir artış olduğu bulunmuştur. Proantosiyanidinler incelendiğinde, soxhlet ekstraksiyonu için en yüksek veriler metanol ile hazırlanan çözeltinin 3 sa. örneğinde belirlenirken, en düşük değerler ise 24,25 ile metanol ekstraksiyonu 3 sa. numunesinde belirlenmiştir. Etanol ekstraksiyonu 3 sa. örneğinde 45,80 ile en yüksek DNS indirgen şeker tayini değerleri belirlenmiştir.

### 4.2.3 Ultrases destekli ekstraksiyon

Kızılçam kabuk numunesine ait UAE DNS indirgen şeker tayini sonuçları ve fenolik bileşik Çizelge 4.7’de verilmiştir. UAE kullanılan ekstraksiyon sıcaklığının, süresinin yükselmesi ve etanol oranının artması toplam fenol tayini sonuçlarını olumlu yönde etkilemiştir. 80:20 etanol:su oranında toplam fenol tayininde eter fazı ayrılmamıştır. Örneklerdeki proantosiyanidin miktarı sonuçları bakıldığında 38,49-42,87 arasında değişen değerler bulunmuştur, çözeltide etanol oranının artmasıyla bu değerlerde artış gözlemlenmiştir. En yüksek proantosiyanidin miktarı 40:60 etanol:su oranına sahip çözeltide tespit edilmiş daha sonra ekstraksiyon çözeltisinde etanol oranının yükselmesi ile 80:20 proantosiyanidin miktarında artış gözlemlenmemiştir. DNS indirgen şeker tayini sonuçlarına göre 40:60, 80:20 etanol:su oranına sahip çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilen ekstraksiyonlarda daha yüksek değerler bulunmuştur. 80:20 etanol:su oranına sahip çözelti ile 60°C sıcaklığa sahip numuneler için en yüksek DNS değerlerine sahiptir.

**Çizelge 4.7:** UAE örneklerinin fenolik analiz sonuçları.

Çözücü (Etanol:Su)	Sıcaklık (°C)	Toplam Fenol Tayini (mg/g GAE)		Proantosiyanidinler (mg/g CE)	DNS İndirgen Şeker Tayini (mg/g)	
		Eter Fazı	Su Fazı			
0:100	40		10,86	28,11	38,49	20,54
			14,66	29,32	40,77	20,03
			14,52	29,05	42,02	20,47
			13,11	30,62	43,04	20,06
			15,14	30,81	40,62	18,07
	60		14,86	29,72	42,44	21,08
			15,19	30,37	42,87	20,74
			15,77	31,67	42,70	19,79
			13,41	33,14	41,47	21,65
			14,79	33,42	41,78	21,11
20:80	40		14,85	35,65	42,61	21,64
			15,22	35,95	42,56	21,83
			17,09	37,19	47,74	19,84
			17,27	37,56	48,21	20,31
			17,20	38,64	47,88	19,80
	60		17,46	38,91	47,05	19,93
			20,58	37,57	44,09	21,23
			22,19	38,92	43,75	22,85
			22,58	38,17	45,07	21,01
			22,30	36,21	45,31	22,82
40:60	40		23,07	35,08	50,13	23,65
			24,86	37,72	50,67	24,96
			25,64	37,29	52,14	23,19
	60		25,42	38,06	51,97	25,23
				37,51	44,96	24,21
				39,41	43,34	23,45
80:20	40	Faz ayrılmadı		38,65	43,16	23,10

	37,46	42,55	22,78
	37,13	47,37	24,35
60	37,42	47,50	24,73
	38,16	48,31	24,56
	38,32	48,56	24,08

#### 4.2.4 Mikrodalga destekli ekstraksiyon

MAE'nda elde edilen ekstraktlara yapılan toplam fenol tayini, butanol-HCl tayini ve DNS indirgen şeker tayini analizleri Çizelge 4.8'de verilmiştir. Kızılçam MAE ile elde edilen ekstraktlarda toplam fenol tayini için eter ve su fazı ayırım işlemi sonucunda faz ayırımı meydana gelmemiştir. Sonuç olarak eter fazında tayin yapılamamıştır. Toplam fenol tayininde su fazı sonuçlarınınma bakıldığı zaman mikrodalga gücünün 600 W'a (37,99) kadar artış göstermiş daha sonra kayde değer bir artış gözlemlenemiştir. Örneklerde DNS indirgen şeker tayin sonuçlarında da en yüksek değer 360 W mikrodalga gücünde (24,96) tespit edilmiştir. Numunelerdeki proantosiyanidin sonuçlarına bakıldığında en yüksek değer 90 W mikrodalga gücünde (55,86) tespit edilmiştir.

**Çizelge 4.8:** MAE'da fenolik analiz sonuçları

Mikrodalga Gücü (W)	Kabuk:Çözücü Oranı	Çözücü (Ethanol:Su)	Toplam Fenol Tayini (mg/g GAE)		Proantosiyanidinler (mg/g CE)	DNS İndirgen Şeker Tayini (mg/g)
			Eter Fazı	Su Fazı		
90	1:10	0:100	Faz ayrılmadı	35,11	53,48	20,73
		20:80		35,97	55,11	23,33
		40:60		36,46	54,34	23,94
		60:40		37,32	54,28	24,14
		80:20		36,64	55,86	24,89
180	1:10	0:100	Faz ayrılmadı	36,72	50,19	21,16
		20:80		37,55	52,47	23,80
		40:60		36,91	52,65	23,63
		60:40		36,33	53,26	24,14
		80:20		36,85	52,62	25,37
360	1:10	0:100	Faz ayrılmadı	35,72	51,84	22,46
		20:80		36,82	53,23	24,08
		40:60		37,62	53,42	23,39
		60:40		37,50	53,28	24,35
		80:20		36,68	52,61	24,96
600	1:10	0:100	Faz ayrılmadı	36,08	52,03	21,78
		20:80		37,99	52,49	23,26
		40:60		37,43	52,87	23,73
		60:40		37,30	54,42	24,42
		80:20		37,13	53,19	25,37
900	1:10	0:100		35,48	53,18	21,48

---

<u>20:80</u>	<u>36,03</u>	<u>53,03</u>	<u>23,80</u>
<u>40:60</u>	<u>36,13</u>	<u>54,13</u>	<u>23,56</u>
<u>60:40</u>	<u>36,50</u>	<u>53,20</u>	<u>24,08</u>
<u>80:20</u>	<u>36,92</u>	<u>53,60</u>	<u>24,96</u>

---





## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında dört farklı ekstraksiyon yöntemi ve farklı parametreler denenerek bunların kızılçam (*Pinus brutia*) kabuk taneni verimi ve kimyasal bileşimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Çalışmada klasik sulu çözelti ekstraksiyonu, soxhlet ekstraksiyonu, MAE ile UAE yöntemleri kullanılarak ulaşılan sonuçlar birbiri ile kıyaslanıp çeşitli denemeler yapılarak kızılçam kabuk örnekleri için ekstraksiyon aşaması optimize edilmeye çalışılmıştır.

Sulu çözelti ekstraksiyonu ve soxhlet ekstraksiyonu yöntemleriyle ekstraksiyona kızılçam kabuğu örneklerinin verim ve tanen içeriği değerleri mikrodalga destekli ekstraksiyon ve ultrases destekli ekstraksiyondan daha düşük tespit edilmiştir. Mikrodalga destekli ekstraksiyon ile ultrases destekli ekstraksiyon karşılaştırıldığında ise aynı kabuk ve çözücü oranlarında mikrodalga destekli ekstraksiyonunda daha yüksek verim değerleri bulunurken stiasyn sayısı değerleri düşük sonuçlar göstermiştir. Fenolik bileşik oranlarına bakıldığında da bu durum benzerdir.

Kızılçam kabuğu numuneleri ekstraksiyon yöntemlerine göre verim ve stiasny sayıları analiz edildiğinde klasik sulu çözelti ekstraksiyonunda farklı numunelerde en yüksek verim 31,90 ve stiasny sayısı değeri 83,06 olarak, sodyum sülfid ve sodyum karbonat içeren çözelti ekstraksiyonlarına bakıldığında 36,51 ile en yüksek verim ve 80,36 stiasny sayısı değerleri tespit edilmiştir. Soxhlet ekstraksiyonunda ki verim ve stiasny sayısı değerleri klasik ekstraksiyon yöntemindeki etanol ekstraksiyonuna benzer değerler gösterirken aseton ekstraksiyonunda daha yüksek verim gözlenmiş, stiasny sayısı değerlerinde de düşüş gözlenmiştir. Metanol ekstraksiyonunda ise verim ve stiasny sayısı değerleri daha düşük değerler vermiştir.

UAE'da 20:80 ve 40:60 etanol: su çözücü oranlarında en yüksek verim ve stiasny sayısı değerleri bulunmuştur. Elde edilen veriler klasik sulu çözelti ekstraksiyonu sonuçlarına benzerlik göstermektedir.

Örneklerin MAE ile 90 W mikrodalga gücünde bile kızılçam için en yüksek verim değerleri belirlenmiştir. Kızılçam numuneleri için MAE optimum değerler 360 W mikrodalga gücünde olduğu tespit edilmiştir. Kızılçam numunelerinde fenolik bileşik ve DNS indirgen şeker tayini sonuçlarına bakılarak ekstraksiyon yöntemleri kıyaslandığında, proantosiyanidin miktarı artan sırayla soxhlet ekstraksiyonu, MAE, klasik ekstraksiyon ve UAE şeklindedir. DNS indirgen şeker tayini verilerine göre en düşük değerler yani safsızlık miktarı en yüksek tanen ekstraktı MAE yöntemi ile tespit edilmiştir.

UAE ve MAE ile kısa sürede ekstraksiyon işlemi yapılıyor olması, soxhlet ekstraksiyonu ve klasik sulu çözelti ekstraksiyonuna göre daha dezavantajlı yapmaktadır. Ayrıca soxhlet ekstraksiyonu ve klasik sulu çözelti ekstraksiyonu, yüksek miktarda solvent kullanımı bu yöntemlerin diğer ekstraksiyon yöntemlerine göre başka bir dezavantajdır.

Günümüzde organik kimya endüstrisinde hammadde olarak petrol ve türevleri kullanıldığı bilinmektedir. Petrol ve türevi ürünlerin gelecek yıllar içinde tükenerek olması kaçınılmaz bir gerçektir. Petrol atıkları çevre içinde tehdit oluşturması dezavantajlarından biri olarak görülmektedir. Ancak organik bir polimer olan kabuktan elde edilen ürün ve yan ürünleri, petrol türevi ürünlere ikame olarak kullanmak mümkündür. Yapılan bu çalışmalarla atık olarak görülen kabuk ile çevre dostu hammaddeler yüksek verim ile üretmenin mümkün olduğu ortaya konulmuştur.

Sonuç olarak ülkemizde ahşap işleyen endüstriler ve orman işletmelerinde atık olarak ortaya çıkan kabuğun ekonomiye kazanımını sağlayabilmek için bu alanda çalışacak tesislerin kurulması gerekmektedir. Ayrıca kabuk potansiyeli ile ilgili istatistiksel bilgiler ortaya konulmalı ve kabuktan elde edilen ürünlerin katma değerini yükseltmek amacıyla çalışmalar yapılmalıdır.

Yüksek verim ve düşük maliyetle elde edilebilecek olan kabuk taneni ekstraktifleri, tıp ve eczacılık, kimya, boya endüstrisi, deri sanayisi gibi birçok alanda kullanılması mümkün olduğu bilinmektedir. Tanenlerin eldesinde enerji ve solvent kullanımı en aza indirilerek yüksek verimle yararlanma imkanları sağlanabilir. Ayrıca ekstraksiyon işlemi sonucu artık olarak kalan kabuklar park bahçe düzenlemesinde kullanılabilir özellikte olduğu değerlendirilmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- Achmadi, S.S. & Choong, E.** (1992). *Utilization of Tannins In Indonesia*, Plenum Press, New York.
- Akyüz, H., Kul, M. ve Yaşartürk, F.** (2014). Rekreasyon Açısından Ormanlar ve Çevre, *International Journal Of Science Culture And Sport*, 881,890.
- Akyüz, M., Sahin, A., Alma, A., Bektap, I., & Usta, A.** (2013). Conversion of tree bark into bakelite-like thermosetting materials by phenolation. In XII World Forest Congress, Québec City, Canada.
- Alupului, A.** (2012). Microwave extraction of active principles from medicinal plants.
- Arthur, C.L., Pawliszyn, J.** (1990). Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Analytical Chemistry*, 62: 2145–2148.
- Aydın SA, Üstün F.** (2007). Tanenler 1, Kimyasal yapıları, farmakolojik etkileri, analiz yöntemleri. *İstanbul Üniv. Vet. Fak. Derg.* 33: 21-31.
- Ayla, C.** (1978). Tanen-formaldehit yapıştırıcıları, yurdumuz açısından önemi, pinus brutia kabuk ekstraktı ile yapılan ön çalışmalar. *Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 28(1).
- Balaban, M., Uçar, G.** (2001). Extractives And Structural Components In Wood And Bark Of Endemic Oak *Quercus Vulcanica* Boiss, *Holzforchung*, 55(5), 478-486.
- Balaban, M.** (2004). Identification of the main phenolic compounds in wood of *Ceratonia siliqua* by GC-MS, *Phytochemical Analysis*, 15,385-388.
- Bisanda, E. T. N., Ogola, W. O., & Tesha, J. V.** (2003). Characterisation of Tannin Resin Blends For Particle Board Applications, *Cement and Concrete Composites*, 25(6), 593-598.
- Büyüktuncel, E.** (2012). Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I. *Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi*, 32(2), 209-242.
- Bozkurt, Y. ve Göker, Y.** (1981). *Orman Ürünlerinden Faydalanma*, Ders Kitabı, Orman Fakültesi Yayın No: 379, İstanbul.
- Bogialli, S., D'Ascenzo, G., Corcia, A., Lagana, A., Nicolardi, S.** (2008). A simple and rapid assay based on hot water extraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry for monitoring quinolone residues in bovine milk, *Food Chemistry*, 108, 354-360.
- Brahim, M., Gambier, F., & Brosse, N.** (2014). Optimization of polyphenols extraction from grape residues in water medium. *Industrial Crops and Products*, 52, 18-22.
- Cannas, A.** (2010). Tannins: Fascinating But Sometimes Dangerous Molecules. Animal Science, Cornell University. [www.abc.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/index.html](http://www.abc.cornell.edu/plants/toxicagents/tannin/index.html).
- Capelo, J.L., Mota, A.M.** (2005). Ultrasonication for analytical chemistry. *Current Analytical Chemistry*, 1(2), 193.

- Chiremba, C., Rooney, L.W., Trust, B.J.** (2012). Microwave-assisted extraction of bound phenolic acids in bran and flour fractions from sorghum and maize cultivars varying in hardness. *Journal of Chromatography A* 1012 (2), 119–128.
- Chupin, L., Motillon, C., Bouhtoury, C.E., Pizzi, A., Charrier, B.** (2013). Characterisation of maritime pine (*Pinus pinaster*) bark tannins extracted under different conditions by spectroscopic methods, FTIR and HPLC, *Industrial Crops and Products*, 49, 897– 903.
- Dahmoune, F., Spigno, G., Moussi, K., Remini, H., Cherbal E., Madani, K.** (2014) Pistacia lentiscus leaves as a source of phenolic compounds: Microwaveassistedextraction optimized and compared withultrasound-assisted andconventional solvent extraction, *Industrial Crops and Products*, 61, 31-40.
- Durmaz, S., Kuştaş, S., Özgenç, Ö. Ve Yıldız, Ü.C.** (2016). Bazı odun kabuklarının kimyasal analizi, *Düzce Üniversitesi Bilim ve teknoloji Dergisi*, (4) 438-442.
- Dönmez, İ., Dönmez, Ş.** (2013). Ağaç kabuğunun yapısı ve yararlanma imkânları, *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, Isparta.
- Fengel, D. & Wegener, G.** (1984). *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin, NewYork, ISBN 3-11-008481-3.
- Genç, M.** (2004). *Silvikültür Tekniği*. Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi, Yayın No 46, 357s, Isparta.
- Ghitescu, R.E., Volf, I., Carausu, C., Buhlmann, A.M., Gilca, L.A., Popa, V.I.** (2015). Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from sprucewood bark, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 535-541.
- Govindarajan, V.S. & Mathew, A.G.** (1965). Anthocyanidins from Leucoanthocyanidins, *Phytochemistry*, 4, 985-988..
- Gullichsen, J., ve Paulapuro, H.** (2000). *Forest Products Chemistry*, Printed by Gummerus Printing, Jyvaskyla Finland, 952-5216-03-9
- Gönültaş, O.** (2008). *Fistik Çami (Pinus Pinea) Kozalak, Odun ve İbrelelerinin Kimyasal Karakterizasyonu*, (Yüksek lisans tezi). İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Program, İstanbul.
- Hagerman, A.E.** (2002). Tannin chemistry, Available from: <<http://www.users.muohio.edu/hagermae>>.
- Hafizoğlu, H., & Usta, M.** (2005). Chemical composition of coniferous wood species occurring in Turkey. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63(1), 83-85
- Harkin, J. M., & Rowe, J. W.** (1971). *Bark and its possible uses*
- Harvey, I.** (2001). Analysis of Hydrolysable Tannins, *Animal Feed Science and Tech.*, 91,3-20.
- Jain, T.** (2009). Microwave assisted extraction for phytoconstituents an overview.
- Kellner, R., M.Otto, M.M., Valcarcel, H.M.** (2004). Widmer, Sample Preparation, in *Analytical Chemistry: Modern Approach to Analytical Science*. Wiley: Weinheim. p. 506-508.

- Kamalak, A., Canbolat, Ö., Gürbüz, Y., Özay, O., Erer M., Özkan. Ç.** (2005). Kondanse Taninin Ruminant Hayvanlar Üzerindeki Etkileri Hakkında Bir İnceleme. *KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8(1): 132-137.
- Khanbabaee, K., Ree, T.V.** (2001). Tannins: Classification And Definition, *Natural Product Reports*, 18, 641–649.
- Khedari, J., Charoenvai, S., & Hirunlabh, J.** (2003). New insulating particleboards from durian peel and coconut coir, *Building and Environment*, 38(3), 435-441.
- Khoddami, A., Ghazali, H.M., Yassoralipour, A., Ramakrishnan, Y, Ganjloo, A.** (2011). Physicochemical Characteristics of Nigella Seed (*Nigella sativa* L.) Oil as Affected by Different Extraction Methods, *J am Oil Chemistry Society*, 88, 533-540.
- Krajnc, N.** (2015). Food and agriculture organization of the united nations, Wood Fuels Handbook.
- Kunduz, N.** (2011).Yeşil Pazarlama Faaliyetlerinin Tüketicilerin Satın Alma Davranışlarına Etkilerinin Belirlenmesine Yönelik Bir Araştırma, Selçuk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, İşletme Ana Bilim Dalı, Konya.
- Kurt, R., ve Mengeloğlu, F.** (2006). Potential utilization of bark residues in Turkey, 1st International Non-wood Forest Products Symposium.
- Miller, G.L.** (1959). Use of DNS reagent for determination of reducing sugars, *Analytical Chemistry*, 31, 426-428.
- Ndazi, B., Tesha, J.V., Karlsson, S., & Bisanda, E.T.N.** (2006). Akasya mimoza tanen esaslı reçine ile pirinç kabuğu kompozitler üretimi. *Malzeme bilimi dergisi*, 41 (21), 6978-6983
- OGM** (2015). Türkiye Orman Varlığı, Orman Genel Müdürlüğü Orman İdaresi ve Planlama Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Olsson, M.T.** (1978). Properties and Decomposition of Bark, Sveriges Lantbreksuniversitet Uppsala.
- Olariu, R-I., Vione, D., Grinberg, N., Arsene, C.** (2010). Sample preparation for trace analysis by chromatographic methods, *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 33, 1174–1207.
- Özdemir, H.,** 2010, Bark Tannins from Commercially Important Turkish Conifer Trees and Their Use as Adhesive in Fiberboard, Ph.D. Thesis, Institute of Natural Science, Istanbul University, 154p.
- Özdemir, H., Balaban Uçar, M.** (2016). Kızılçam Ağaç Kabuklarından Elde Edilen Tanenin Tutkal Olarak, *Electronic Journal Of Vocational Colleges*-December6.
- Pizzi, A.** (1983). Wood Adhesives, Chemistry And Technology, Marcel Dekker Inc, Isbn: 0-8247-1579-9, New York.
- Rosselli, S., Bruno, M., Maggio, A., Raccuglia, R.A., Bancheva, S., Senatore, F., Formisano, C.** (2009). Essential Oils From The Aerial Parts Of *Centaurea Cuneifolia* Sibth. & Sm. And *C-Euxina Velen.*, Twospecies Growing Wild In Bulgaria.
- Santos, H.M., Capelo, J.L.** (2007). Trends in ultrasonic-based equipment for analytical sample treatment. *Talanta*, 73(5), 795.

- Sarıalan, N.** (2018). *Değişik Ekstraksiyon Yöntemlerinin Sahil Çamı Kabuk Taneni Verimi ve Kimyasal Bileşimi Üzerine Etkisi*, (Yükseklisansstezi) Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.
- Steiner, P.R.** (1989). Tannins as Specialty Chemicals: An Overview, (Hemingway, R.W. ve Karchesy, J.J., Eds.) *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*, 517-523, Plenum Press, New York.
- Silanikove, N., Perevoltsky, A., Provenza, F.D.** (2001). Use Of Tannin-Binding Chemicals To Assay For Tannins And Their Negative Postingestive Effects In Ruminants. *Animal Feed Science and Technology*, 91: 69-81.
- Srivastava, L.M.** (1966). *Tappi*, 49, 173-183.
- Sjöström, E.** (1992). *Wood Chemistry*. Academic Press Inc.
- Tadeo, J.L., Sanchez-Brunete, C., Albero, B., Garcia-Valcarcel, A.I.** (2010). Application of ultrasound- assisted extraction to the determination of contaminants in food and soil samples. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2415
- Tsoumis, G.** (1968). *Wood as Raw Material*. Pergamon Press.
- Uçar, G.** (1980). *Odun Kimyası Ders Notları 1*.
- URL 1.** (2018). <http://www.cevna.com/neden-geri-kazanim/>
- Yalçın S.** (2013). Yemlerde antinutrisyonel faktörler, yemler ve yem hijyeni ve teknolojisi, Ankara Üniv., Veteriner Fakültesi, Ankara.
- Yazaki, Y., Hillis, W.E.** (1977). Polyphenolic extractives of *Pinus radiata* bark, *Holzforschung*, 31, 20-25.

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

<b>Adı Soyadı</b>	Başak ATILGAN
<b>Uyruğu</b>	T.C.
<b>Doğum Yeri ve Tarihi</b>	ELAZIĞ - 1991
<b>Telefon</b>	-
<b>E- Mail</b>	Bsk.gl.23@hotmail.com



### EĞİTİM BİLGİLERİ

<b>Lisans</b>	Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü
<b>Lise</b>	Hıdır Sever Lisesi- Elazığ