

T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

*Myrtus communis, Fontanesia philliraeoides ve Paliurus spina-christi*  
TÜRLERİNİN KİMYASAL İÇERİĞİNİN VE FENOLİK  
EKSTRAKTİFLERİNİN İNCELENMESİ

Faruk DEMİR

Danışman  
Doç. Dr. SAMİM YAŞAR

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ISPARTA – 2016



© 2016 [Faruk DEMİR]

## TEZ ONAYI

Faruk DEMİR tarafından hazırlanan “*Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides* ve *Paliurus spina-christi* Türlerinin Kimyasal İçeriğinin ve Fenolik Ekstraktiflerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

**Danışman**

**Doç. Dr. Samim YAŞAR**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Prof. Dr. Mustafa CENGİZ**  
Süleyman Demirel Üniversitesi



**Jüri Üyesi**

**Yrd. Doç. Dr. Devrim DEMİRAY SOYASLAN**  
Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi




**Enstitü Müdürü**

**Doç.Dr. Yasin TUNCER**

## TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

**Faruk DEMİR**



# İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI .....	
TAAHHÜTNAME .....	
İÇİNDEKİLER .....	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT .....	iv
TEŞEKKÜR .....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	viii
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1.Maki Vejetasyonu ve Çalışmada Kullanılan Türler Hakkında Bilgiler .....	3
1.1.1. <i>Myrtus communis</i> (Mersin) .....	4
1.1.2. <i>Fontanesia philliraeoides</i> (Çılbırtı) .....	5
1.1.3. <i>Paliurus spina-christi</i> (Karaçalı).....	7
1.2. Odunun Kimyasal Yapısı .....	9
1.3. Fenolik Ekstraktifler .....	14
1.3.1. Fenolik asitler.....	15
1.3.1.1. Hidroksisünamik asitler .....	16
1.3.1.2. Hidroksibenzoik asitler .....	17
1.3.2. Flavonoidler .....	17
1.3.2.1. Antosiyanidinler .....	18
1.3.2.2. Flavonlar ve flavonoller .....	19
1.3.2.3. Flavanonlar.....	20
1.3.2.4. Kateşinler (flavanoller) .....	21
1.3.2.5. Proantosiyanidinler .....	22
1.3.2.6. İzoflavonoidler .....	23
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ .....</b>	<b>25</b>
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>32</b>
3.1. Materyal .....	32
3.1.1. Bitki örneklerinin alındığı sahanın tanıtımı .....	32
3.1.2. Araziden örnek alımı.....	32
3.1.3. Örneklerin öğütülmesi.....	33
3.2. Yöntem.....	33
3.2.1. Örneklerin rutubetini belirleme (TAPPI T 264 om-88) .....	33
3.2.2. Etanol-sikloheksan çözünürlüğü.....	33
3.2.3. Holoselüloz tayini .....	33
3.2.4. Selüloz tayini.....	34
3.2.5. $\alpha$ -selüloz tayini (TAPPI T 203 os-71) .....	34
3.2.6. Lignin tayini (TAPPI T 222 om-88).....	34
3.2.7. Kül tayini (TAPPI T 211 om-85) .....	35
3.2.8. Suda çözünürlük (TAPPI T 207 om-88) .....	35
3.2.8.1. Soğuk su çözünürlüğü.....	35
3.2.8.2. Sıcak su çözünürlüğü .....	35
3.2.9. %1'lik NaOH çözünürlüğü (TAPPI T 212 om-88).....	35
3.2.10. Fenolik ekstraktif madde analizi .....	36
3.2.11. İstatistik değerlendirme.....	36
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>38</b>
4.1. Etanol-sikloheksan çözünürlüğü.....	38

4.2. Holoselüloz miktarı.....	40
4.3. Selüloz miktarı .....	41
4.4. $\alpha$ -selüloz miktarı .....	43
4.5. Lignin miktarı .....	44
4.6. Kül miktarı .....	46
4.7. Soğuk su çözünürlüğü .....	47
4.8. Sıcak su çözünürlüğü .....	49
4.9. %1'lik NaOH çözünürlüğü .....	50
4.10. Kimyasal bileşenler ve çözünürlük değerleri.....	52
4.11. HPLC (Yüksek performans sıvı kromatografisi) bulguları.....	53
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR .....</b>	<b>57</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>63</b>



## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

*Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides* ve *Paliurus spina-christi*  
TÜRLERİNİN KİMYASAL İÇERİĞİNİN VE FENOLİK  
EKSTRAKTİFLERİNİN İNCELENMESİ

Faruk DEMİR

Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Samim YAŞAR

Maki bitkileri olan *Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides* ve *Paliurus spina-christi* türlerini ele alan bu çalışmada, söz konusu türlerin kimyasal bileşimleri ve fenolik ekstraktifleri belirlenmiş, antioksidan üretiminde ve orman endüstrisinde hammadde olarak kullanılabilirlikleri değerlendirilmiştir.

*Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides* ve *Paliurus spina-christi* bitkilerine ait örneklerde şu değerler elde edilmiştir: Holoselüloz %72.64-74.64, selüloz %50.93-53.48,  $\alpha$ -selüloz %41.16-43.50, lignin %22.22-24.11, kül %1.76-2.55, etanol sikloheksan çözünürlüğü %2.33-2.91, soğuk su çözünürlüğü %10.23-12.04, sıcak su çözünürlüğü %12.27-12.85 ve %1 NaOH çözünürlüğü %28.11-28.75 aralığında sıralanmıştır. HPLC analizleri gallik asitin (0.59 mg/g) *Myrtus communis*'de, kateşinin (0.08 mg/g) *Fontanesia philliraeoides*'de ve epikateşinin (0.85 mg/g) *Paliurus spina-christi*'de en yüksek değere sahip fenolik ekstraktif madde olduğunu göstermiştir.

Sonuçlar, elde edilen değerler ışığında adı geçen maki türlerinin orman endüstrisinde alternatif hammadde olabilecek ve ticari antioksidan üretiminde kullanılacak düzeyde olduğunu ortaya koymuştur.

**Anahtar Kelimeler:** *Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides*, *Paliurus spina-christi*, kimyasal kompozisyon, fenolik ekstraktifler.

2016, 73 sayfa

## ABSTRACT

M.Sc. Thesis

### INVESTIGATION OF CHEMICAL COMPOSITION AND PHENOLIC EXTRACTIVES OF *Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides* ve *Paliurus spina-christi*

Faruk DEMİR

Süleyman Demirel University  
Graduate School of Applied and Natural Sciences  
Department of Forest Industrial Engineering  
Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Samim YAŞAR

In this study which focused on the maquis plants *Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides* and *Paliurus spina-christi* the chemical composition and the phenolic extractives in the mentioned species were determined and their practicability as raw material in the forest industry and in the production of antioxidant was examined.

In the samples from *Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides* and *Paliurus spina-christi*, the following values were determined: Holocellulose 72.64-74.64%, cellulose 50.93-53.48%,  $\alpha$ -cellulose 41.16-43.50%, lignin 22.22-24.11%, ash 1.76-2.55%, ethanol cyclohexane solubility 2.33-2.91%, cold water solubility 10.23-12.04%, hot water solubility 12.27-12.85 % and 1% NaOH solubility between 28.11-28.75%. HPLC analyses indicated that gallic acid (0.59 mg/g) was the major phenolic extractive in the *Myrtus communis*, catechin (0.08 mg/g) in the *Fontanesia philliraeoides* and epicatechin (0.85 mg/g) in the *Paliurus spina-christi*.

The results showed that the obtained values from mentioned maquis species were found to be at a sufficient level for a raw material in the forest industry and in the production of commercial antioxidant.

**Keywords:** *Myrtus communis*, *Fontanesia philliraeoides*, *Paliurus spina-christi*, chemical composition, phenolic extractives.

2016, 73 page



## TEŞEKKÜR

Bu alıőmanın her aşamasında bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösteren değerli danışman hocam Do. Dr. Samim YAŞAR'a ve alıőmada kullanılan materyallerin temin edilmesinde yardımını esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Yasin KARATEPE'ye teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalıőmalarımnda yardımlarını esirgemeyen arkadaőım Abdullah CANIYILMAZ'a ve çalıőmalarım boyunca yanımda olan ve desteğini esirgemeyen arkadaőım Ali Uğur CEVİZ'e teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında beni yalnız bırakmayan aileme sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Faruk DEMİR  
ISPARTA, 2016

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. <i>Myrtus communis</i> 'in doğal görünümü.....	4
Şekil 1.2. <i>Myrtus communis</i> 'in yayılış alanları.....	5
Şekil 1.3. <i>Fontanesia philliraeoides</i> 'in doğal görünümü.....	6
Şekil 1.4. <i>Fontanesia philliraeoides</i> 'in yayılış alanları.....	7
Şekil 1.5. <i>Paliurus spina-christi</i> 'nin doğal görünümü.....	8
Şekil 1.6. <i>Paliurus spina-christi</i> 'nin yayılış alanları.....	8
Şekil 1.7. Selüloz molekül yapısı.....	10
Şekil 1.8. Hemiselülozların şeker yapıtaşları bileşenleri.....	11
Şekil 1.9. Yapraklı ağaçlarda ligninin strüktürel yapısı.....	13
Şekil 1.10. İğne yapraklı ağaçlarda ligninin strüktürel yapısı.....	13
Şekil 1.11. Fenolik asitlerin kimyasal yapıları.....	16
Şekil 1.12. Hidroksisinamik asitler.....	16
Şekil 1.13. Hidroksibenzoik asitler.....	17
Şekil 1.14. Flavonoidlerin genel yapısı (Fraga, 2010).....	18
Şekil 1.15. Antosiyanidin ve antosiyanin pigmentlerinin genel yapısı.....	19
Şekil 1.16. Flavonollar ve flavonların kimyasal yapıları.....	20
Şekil 1.17. Flavanon.....	20
Şekil 1.18. Yaygın olarak bulunan kateşinlerin kimyasal yapıları.....	21
Şekil 1.19. Proantosiyanidinlerin kimyasal yapısı.....	23
Şekil 1.20. İzoflavonoidlerin kimyasal.....	24
Şekil 4.1. Etanol-sikloheksan ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktif madde miktarı.....	39
Şekil 4.2. Örneklere ait holoselüloz miktarları.....	41
Şekil 4.3. Örneklere ait selüloz miktarları.....	42
Şekil 4.4. Örneklere ait $\alpha$ -selüloz miktarları.....	44
Şekil 4.5. Örneklere ait lignin miktarları.....	45
Şekil 4.6. Örneklere ait kül miktarları.....	47
Şekil 4.7. Örneklerdeki soğuk su çözünürlük değerleri.....	48
Şekil 4.8. Örneklerdeki sıcak su çözünürlük değerleri.....	50
Şekil 4.9. Örneklerdeki %1'lik NaOH çözünürlüğü.....	51
Şekil 4.10. Standartlara ait HPLC kromatogramı.....	53
Şekil 4.11. Mersin örneğine ait HPLC kromatogramı.....	54
Şekil 4.12. Çılbırtı örneğine ait HPLC kromatogramı.....	54
Şekil 4.13. Karaçalı örneğine ait HPLC kromatogramı.....	55

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Gradient programı .....	36
Çizelge 4.1. Etanol-sikloheksan ekstraksiyonu sonucu örneklerdeki ekstraktif madde miktarlarına ait varyans analizi .....	38
Çizelge 4.2. Etanol-sikloheksan ekstraksiyonu sonucu örneklerdeki ekstraktif madde miktarına ait Duncan testi sonuçları .....	39
Çizelge 4.3. Örneklerdeki holoselüloz miktarlarına ait varyans analiz sonuçları.....	40
Çizelge 4.4. Örneklerdeki holoselüloz miktarlarına ait Duncan testi sonuçları.....	40
Çizelge 4.5. Örneklerdeki selüloz miktarlarına ait varyans analiz sonuçları.....	41
Çizelge 4.6. Örneklerdeki selüloz miktarlarına ait Duncan testi sonuçları.....	42
Çizelge 4.7. Örneklerdeki $\alpha$ -selüloz miktarlarına ait varyans analiz sonuçları .....	43
Çizelge 4.8. Örneklerdeki $\alpha$ -selüloz miktarlarına ait Duncan testi sonuçları .....	43
Çizelge 4.9. Örneklerdeki lignin miktarlarına ait varyans analiz sonuçları.....	44
Çizelge 4.10. Örneklerdeki lignin miktarlarına ait Duncan testi sonuçları.....	45
Çizelge 4.11. Örneklerdeki kül miktarlarına ait varyans analiz sonuçları .....	46
Çizelge 4.12. Örneklerdeki kül miktarlarına ait Duncan testi sonuçları .....	46
Çizelge 4.13. Örneklerdeki soğuk su çözünürlüğüne ait varyans analiz sonuçları....	47
Çizelge 4.14. Örneklerdeki soğuk su çözünürlüğüne ait Duncan testi sonuçları.....	48
Çizelge 4.15. Örneklerdeki sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analiz sonuçları .....	49
Çizelge 4.16. Örneklerdeki sıcak su çözünürlüğüne ait Duncan testi sonuçları .....	49
Çizelge 4.17. Örneklerdeki %1'lik NaOH çözünürlüğüne ait varyans analiz sonuçları .....	50
Çizelge 4.18. Örneklerdeki %1'lik NaOH çözünürlüğüne ait Duncan testi sonuçları .....	51
Çizelge 4.19. Örneklerdeki kimyasal bileşenlere ait miktarlar ve çözünürlük değerleri .....	52
Çizelge 4.20. Örneklerdeki fenolik madde kompozisyonu (mg/g).....	56

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

°C	derece (Celcius)
m	metre
cm	santimetre
mm	milimetre
g	gram
mg	miligram
mL	mililitre
mμ	mikrometre
<i>m-</i>	meta
<i>o-</i>	orto
<i>p-</i>	para
ppm	milyonda 1 birimlik madde
α	alfa
β	beta
γ	gama

## 1. GİRİŞ

Odun bilinen en eski yapı malzemelerinden birisidir. Son yıllarda bazı alanlarda odunun yerine çeşitli yeni malzemeler kullanılmaya başlanmış olsa da insanın doğal yaşama duyduğu ilgi, doğramacılık, mobilyacılık ve iç dekorasyon gibi alanların gelişmesini beraberinde getirmiş, bu durum odunun kullanımında sürekli bir artışa neden olmuştur (Kurtoğlu, 1981). Endüstrideki gelişmelerle birlikte yenilenebilir kaynaklara olan talebin artması odunu, sadece mobilya ve kereste endüstrisine ait bir hammadde değil, içerisinde barındırdığı kimyasal maddelerle eczacılık, kozmetik ve gıda endüstrisi gibi farklı üretim kollarında da yararlanılan ve aranan bir hammadde durumuna getirmiştir (Dönmez, 2010).

Dünyada nüfusun hızla artması ve buna paralel olarak sanayileşme ile birlikte son yıllarda orman ürünlerine olan talep giderek artmıştır. Dünya nüfusundaki artış, yılda yaklaşık olarak 90 milyona ulaşmıştır. Odun orman endüstrisinde tercih edilen hammaddelerin başında gelmektedir ve dünyada yılda olarak 3.5 milyar ton kurutulmamış odun kullanılmaktadır. Kişi başına düşen odun miktarı 0.7 ton düzeyindedir. Bu tüketimin aynı hızla devam edeceği düşünülürse, odun kaynaklı lif tüketimi yılda 60 milyon ton kadar artacaktır. Orman kaynaklarının azalması günden güne artan bu talebin karşılanabilmesi için kaynakların planlı ve verimli bir şekilde kullanılmasının gerekliliğini gözler önüne sermiştir. Ayrıca, odun hammaddesinin her geçen gün çok değişik alanlarda kullanımı artmaktadır. Dolayısıyla odun hammaddesine olan talep ve mevcut arz arasındaki dengesizliğin kaçınılmaz olacağı ortadadır. Bu nedenle, odun esaslı liflerin yerine zirai ve diğer kökenli alternatif liflerin kullanılması, kullanılan hammaddenin geri dönüşümü, daha etkin teknolojiler ve yeni, daha iyi kaliteli ürünlerin geliştirilmesi gelecekte odun arz ve talep dengesinin düzenlenmesinde önemli bir rol oynayacaktır (Cooper ve Balatinecz, 1999). Küresel ısınmanın etkilerini hissetmeye başladığımız şu günlerde ormanlarımızın değeri ve önemi bir kez daha net olarak anlaşılmış bu yönde de gerekli önlemlerin alınması ve gerekli çalışmaların yapılması kaçınılmaz olmuştur (Öner ve Aslan, 2002; Çömlekçioğlu, 2005).

İnsanlığın çok hızlı gelişen teknoloji ve çevre korumaya yönelik ihtiyaçları, orman endüstrisi üzerine daha az hammadde ile daha çok üretim yapmaları konusunda

devamlı artan bir baskı oluşturmaktadır. Bunun pratikteki anlamı ise odun lif kaynaklarının korunması ve verimli bir şekilde kullanılması, devamlı azalan kaynaklardan daha fazla lif üretilmesi, daha çevreci yöntem ve teknolojilerin geliştirilmesi ve odun kökenli olmayan diğer lignoselülozik liflerin endüstriyel ürünler için kullanımının düşünülmesidir (Cooper ve Balatinecz, 1999).

Orman ürünleri endüstrisinde oduna alternatif olabilecek özellikteki hammaddelerin araştırılması dünya genelindeki orman alanlarının azalmasıyla hız kazanmıştır. Bu nedenle çalışmada, iğne yapraklı ve yapraklı ağaçlardan farklı olarak kullanılabilir veya birlikte değerlendirilebilecek bitkisel kaynak niteliği taşıyan ve maki vejetasyonu içerisinde geniş bir yayılış alanına sahip olan *Myrtus communis* (Mersin), *Fontanesia phillreaoides* (Çılbırtı) ve *Paliurus spina-christi* (Karaçalı) türleri kimyasal kompozisyon ve fenolik ekstraktif madde çeşitliliği yönünden incelenmiştir.

Bitki ve baharatların doğal antioksidan kaynaklar olarak kullanımlarını araştıran çalışmaların sayısı da gün geçtikçe artış göstermektedir. Bu konuda yapılan araştırmalar bitkisel materyallerin güçlü antioksidan ve antimikrobiyal aktiviteye sahip çok sayıda fitokimyasal bileşik içerdiğini göstermiştir. Bilindiği üzere, doğal kaynaklardan elde edilen antioksidanlar gıda endüstrisi, ilaç endüstrisi, fungusitler ve pestisitler gibi doğal biositlerde de kullanılmaktadır. Fenolik maddelerin doğal antioksidan olmakla beraber kalp hastalıklarında ve kanser tedavisinde de önleyici rol oynadıkları ortaya konulmuştur. Bu nedenle; son yıllarda yeni, daha güvenli ve ucuz antioksidan maddelerin bulunması için doğal ürünlerin üzerinde yaygın çalışmalar yapılmaktadır (Faydaoğlu ve Sürücüoğlu, 2013; Willför vd., 2003).

Endüstriyel anlamda önem taşıyan bitkisel bileşiklerin sıkça araştırılması (Willför vd., 2003; Kähkönen vd., 1999) nedeniyle, çalışmada üç ayrı maki bitkisi olan mersin, çılbırtı ve karaçalıda fenolik ekstraktiflerin miktar ve çeşitliliği incelenmiştir.

Araştırmamızın diğer bir amacı materyal olarak kullanılacak olan mersin, çılbırtı ve karaçalı bitkilerindeki fenolik ekstraktiflerin kompozisyonunu ortaya koymak ve hammadde bakımından kullanılabilirliklerini araştırmaktır.

Mersin, ılıbırtı ve karaçalı bitki türlerinin kimyasal içeriği ve fenolik ekstraktifleri ortaya koyularak söz konusu bitkiler odun hammaddesine alternatif olabilmeleri veya birlikte kullanılabilimleri yönünden değerlendirilmiştir. Mersin, ılıbırtı ve karaçalı bitkilerinin endüstriyel üretim alanlarına kazandırılmalarının hem ekonomiye hem de toplumsal refaha katkı sağlayacağı düşünülmüştür.

### **1.1. Maki Vejetasyonu ve çalışmada Kullanılan Türler Hakkında Bilgiler**

Türkiye'nin konumu ve coğrafi özelliklerinin yarattığı iklim farklılıkları doğal bitki örtüsünde orman, ağaççık veya çalı, ot gibi çeşitli bitki formasyonlarının oluşumuna neden olmuştur. İklimin etkisine bağlı olarak nemli, yarı nemli veya kurakçıl karakterdeki bu topluluklar coğrafi yayılışları, morfolojik, ekolojik ve floristik özellikleri yönünden birbirinden farklı çeşitli bitki türlerinden oluşur. Türkiye'de 12.000 civarında bitki taksonu (tür, alt tür ve varyete) bulunmaktadır. Bu sayı Avrupa kıtasının tümünde yayılış gösteren bitki türlerinin sayısına yakındır. Akdeniz bölgesinde orman formasyonunun yayılış alanları Toros dağları ve Amanos dağları'dır. Yılın yarısına yakın bir kurak devrenin mevcut olduğu bölgede hakim orman formasyonunu kuru ormanlar oluşturur (Gnal, 2013).

Türkiye Holarktık flora aleminin içerisinde yer alıp  fitocoğrafik bölgeye ayrılmaktadır. Bu fitocoğrafik bölgelerin önemli kısmı Akdeniz flora bölgesi bünyesinde bulunur. Ilıman ve yağışlı kışlar, sıcak ve kurak yazlarla karakterize edilen Akdeniz iklimi kserofil karakterde bitki örtüsünün gelişmesine imkan sağlamıştır. Maki ve garig bitkileri bu iklim kuşağı içerisinde önemli topluluklar oluşturur. Birçok farklı bitki türüne sahip olan maki rts, Türkiye'de ağırlıklı olarak Akdeniz Bölgesi'nde hem yatay hem de dikey yönde çok geniş alanlara yayılarak Türkiye'nin önemli ekosistemlerini oluşurmaktadır (Kaya ve Aladağ, 2009).

Maki, Türkiye'de Akdeniz İkliminin etkin olduğu sahalarda olduğu kadar, Avrupa'da da geniş bir yayılışa sahiptir (Gorissen vd., 2004; Gratani vd., 2012). Akdeniz havzasındaki ülkelerde 100 milyon hektarın üzerinde maki alanı bulunmaktadır (Rogosic vd., 2006; özel vd., 2012). Bu miktar Avrupa'daki birçok ülkenin yzlmnden daha fazladır (Rogosic vd., 2006).

## 1.2. Odunun Kimyasal Yapısı

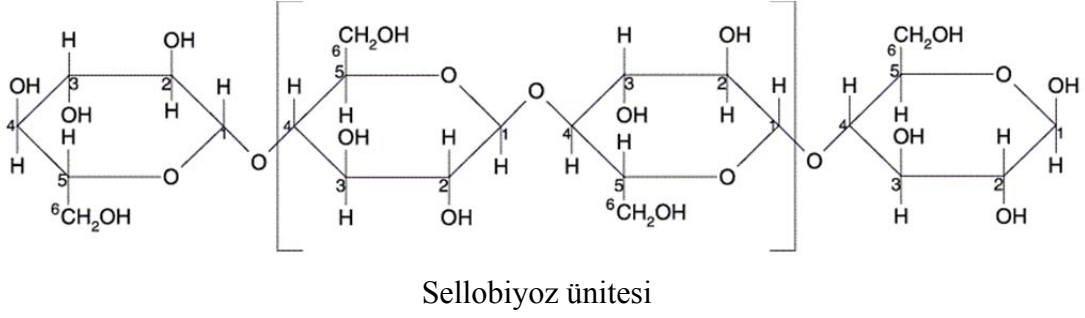
Bir türün kimyasal bileşimi; alınan örneğin, ağacın hangi kısmına ait olduğuna yetiştirme ortamına, iklim şartları ve yükselti gibi birçok nedene bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Ayrıca, ağaç türlerinin kimyasal bileşimi o türün sahip olduğu belirli karakteristik özellikleri ortaya koymaktadır. Genellikle iğne yapraklı ve yapraklı ağaçların kimyasal yapılarında önemli ölçüde farklılıklar görülmektedir (Fengel ve Wegener, 1984).

Odunlar, kimyasal içerik olarak yaklaşık %90-99 oranında, üç doğal polimerden; selüloz, lignin ve hemiselülozlardan oluşmaktadırlar. Ayrıca daha az olmakla birlikte %1-10 oranında inorganik (kül) ve organik (ekstraktif) maddelerde bulunmaktadır (Şahin vd., 2007).

Selüloz, lignoselülozik biyokütlenin ve hücre çeperinin ana bileşeni olup hücrenin direnç değerinden sorumludur. Odunun ağırlıkça % 40-50'si selülozdan oluşmaktadır (Gurgel vd., 1995; Granstorm vd., 2001).

Selüloz  $\beta$ -1,4 bağı ile bağı glukoz birimlerinden oluşmaktadır (Granstorm vd., 2001). Yapı olarak lineer olan selüloz molekülünde, her glukoz ünitesi komşusuna  $180^\circ$  açıyla bakmaktadır. Bu nedenle polimerin tekrarlanan ünitesi glukoz olarak değil sellobiyoz olarak adlandırılmaktadır (Akpınar, 2003; Palonen, 2004) (Şekil 1.7). Selüloz zincirlerinin içerdikleri hidroksil grupları ile hidrojen köprü bağları oluşturarak bir araya gelmesiyle fibriller meydana gelmektedir (Granstorm ve vd., 2001). En küçük demet elementer fibril olup, aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünden oluşmaktadır. Elementer fibrillerin meydana gelmesinde selüloz molekülündeki hidrojen ve vanderwalls bağları rol oynamaktadır. Elementer fibriller birleşerek daha büyük demetleri, mikro fibrilleri oluşturmaktadır. Mikro fibriller, fibrilleri, fibriller ise lamelleri meydana getirmektedir (Fengel ve Wegener, 1984).





Şekil 1.7. Selüloz molekül yapısı (Fengel ve Wegener, 1984)

Elementer fibrillerde, selüloz molekülleri tamamen düzenli, kısmen düzenli ve düzensiz (amorfl) kısımlar oluştururlar. Düzenli kısımlar kristalit olarak bilinmektedir. Kristalitlerle, amorf kısımlar arasında kesin sınırlar yoktur. Kristalitlerin uzunluğu  $100 \pm 20$  nm, amorf kısımların uzunluğu ise 30-40 nm olup, selüloz zinciri elementer fibrilde, kristal ve amorf kısımlar arasından geçerek onları birbirine kovalent bağlarla bağlamaktadır (Fengel ve Wegener, 1984).

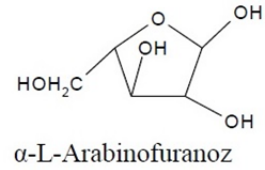
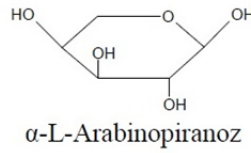
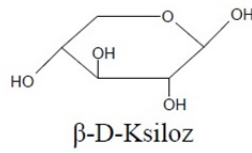
Selüloz üzerinde kristal, kristal olmayan, reaksiyona açık veya açık olmayan bölgeler bulunmaktadır. Kristal bölgede selüloz yüzeyleri dış etkilere karşı açık, fakat iç kısımlar açık değildir. Kristal olmayan (amorfl) selülozun büyük çoğunluğu etkilere açıktır, fakat hemiselüloz ve ligninle çevrilmiş kısımları ise, dış etkilere karşı açık olmamaktadır. Dış etkilere karşı açık olup olmama, rutubet alış verişi, pişirme, kimyasal değişim, ekstraksiyon ve mikroorganizmalarla etkileşim için önemlidir (Rowell, 2005).

Lignoselülozik maddelerin selülozdan sonraki en önemli bileşenleri hemiselülozlardır. Hemiselülozların odundaki miktarı %20-30 arasında türlere göre değişiklik göstermektedir. Odunun üç ana bileşeni arasında ısıya en duyarlı olanı hemiselülozlardır ve 200-260 °C arasında bozunurlar (Yoon vd., 2005). Hemiselülozlar, selülozdan bazı özellikleri ile ayrılırlar. Hemiselülozlar selülozdan daha heterojendirler ve odunun diğer elemanlarından ayrıldıktan sonra seyreltik alkali çözeltisinde ve kaynayan suda çözünebilirler (Robert ve Auston, 1982).

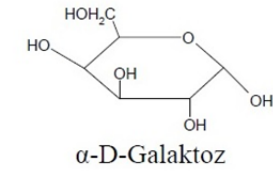
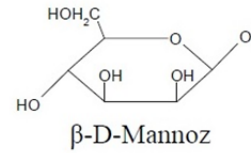
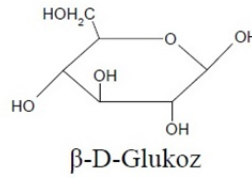
Hemiselülozlar polimerizasyon dereceleri 150-200 arasında değişen oldukça amorf ve düzensiz dallanmalara sahiptirler, düz zincirler şeklinde düzenlenmiş selüloza göre reaksiyonlara daha duyarlıdır (Mutlu, 1990). Odun hemiselülozları odun

dokularında çeşitli bağlanmalardan ve dallanma tiplerinden oluşmaktadır. Yapısal farklılıkların bir kısmı da C2 ve C3'deki yan grup ve zincirlerden kaynaklanmaktadır. Hemiselüzdaki şeker bileşenleri D-ksiloz, L-arabinoz, D-glukoz, D-galaktoz, D-mannoz, D-glukuronik asit, 4-O-metil-D-glukuronik asit, D-galakturonik asit ve az miktarda L-ramnoz ve çeşitli O-metillenmiş nötral şekerlerden oluşmaktadır. Hemiselüloz monomerleri şekil 1.8'de gösterilmiştir (Al Manasrah, 2008).

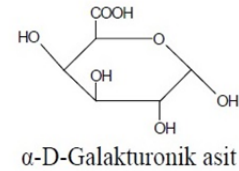
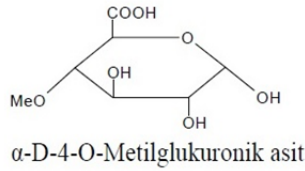
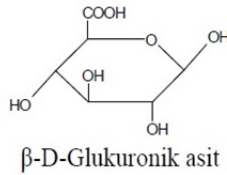
#### Pentozlar



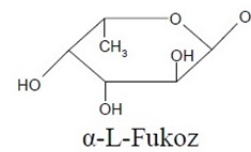
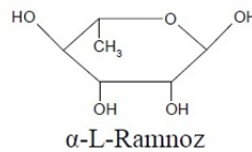
#### Heksozlar



#### Heksuronik asitler



#### Deoksi-heksozlar



Şekil 1.8. Hemiselülozların şeker yapıtaşları bileşenleri (Fengel ve Wegener, 1984)

Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarındaki hemiselüloz bileşenleri, molekül zincirinin yapısında ve yüzdesel bakımdan değişiklikler göstermektedirler. Odunda bulunan nonglukozik şeker birimlerine dair iğne yapraklı ağaçların yapraklı ağaçlara oranla daha çok mannoz ve galaktoz birimlerine sahip olduğu, buna karşın yapraklı

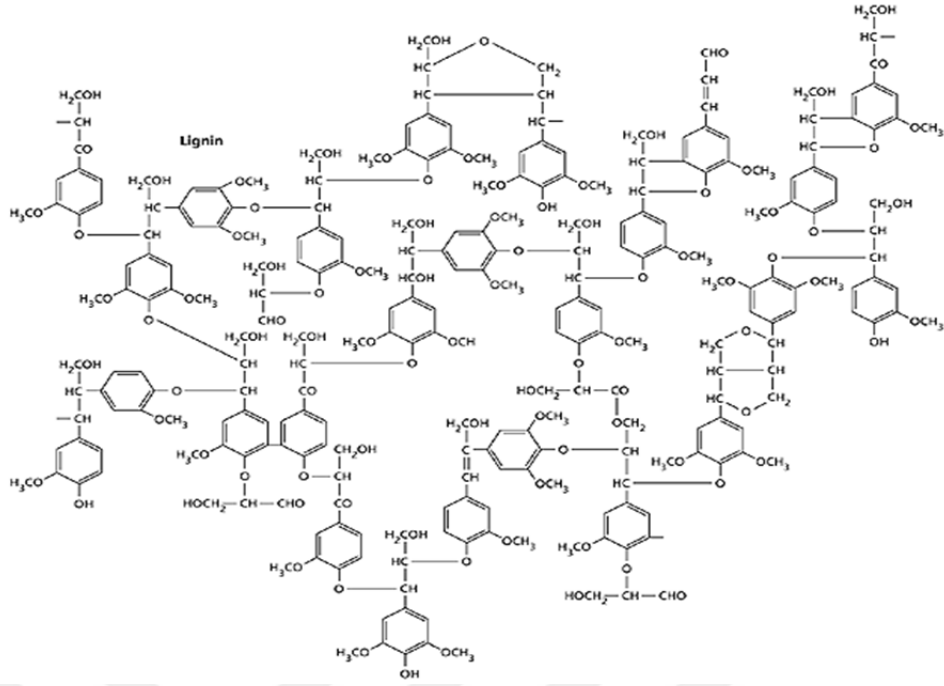
ağaçların ise iğne yapraklı ağaçlardan daha fazla asetil grupları ve yüksek oranda ksiloz birimlerine sahip olduğu söylenebilir (Fengel ve Wegener, 1984).

Lignin, selülozdan sonra bitkiler alemindeki en önemli polimerik organik maddedir. Lignin miktarı iğne yapraklı ağaçlarda %23-33, yapraklı ağaçlarda %16-25 civarındadır. Lignin, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlar gibi gelişmiş bitkilerin dokularının onlara has kimyasal ve morfolojik bir bileşenidir. Özellikle tipik bir şekilde, mekanik dayanıklılığı ve sıvı taşımakla görevli, damarlı dokularda bulunmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984; Santos vd., 1999).

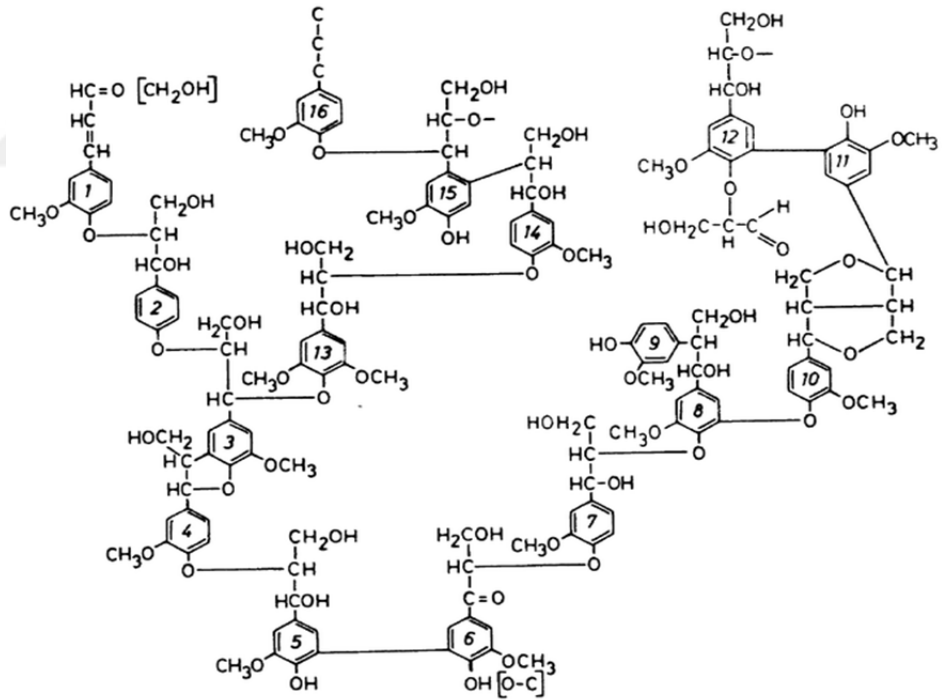
Lignin bir karbonhidrat olmamakla beraber fonksiyonları bakımından karbonhidratlara yakın bir maddedir. Hücrede sekonder çeper yapısına büyük oranda bulunur. Hücre çeperini oluşturan selüloz misellerin arasını amorf lignin doldurur ve böylece dokuda odunlaşma meydana gelir (Hirofimi vd., 1999).

Ligninin kimyasal yapısını incelediğimizde birbirine yakın üç aromatik bileşikten meydana geldiğini görürüz. Bu maddeler koniferil alkol, sinapil alkol ve *p*-kumaril alkoldür. Lignin asitlerle kolayca hidroliz olmaz. Bu alkoller içinde koniferil alkol esas bileşen olup, iğne yapraklı ağaçların lignininde %90, yapraklı ağaçların lignininde ise %50 oranında koniferil alkol bulunur (Chrestini ve vd., 1998).

İğne yapraklı ağaç odunları lignininden esas itibari ile “guayasil” kalıntısı taşıyan parçalanma ürünleri elde edilmesine karşılık, yapraklı ağaç odunu lignininden “siringil” kalıntısı taşıyan ürünler de elde edilmektedir (Sarkanen ve Ludwig, 1971). Şekil 1.9 ve 1.10’da ligninin yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunundaki moleküler yapıları görülmektedir.



Şekil 1.9. Yapraklı ağaçlarda ligninin strüktürel yapısı (Nimz, 1974)



Şekil 1.10. İğne yapraklı ağaçlarda ligninin strüktürel yapısı (Adler, 1977)

Odununda makro moleküler maddelere ilaveten az miktarlarda da olsa düşük molekül ağırlığına sahip maddeler de mevcuttur. Bunlar ekstraktif maddeler ve minerallerdir. Bu bileşenlerin miktarında, odunun türüne göre değişiklikler görülmektedir. Bu bileşenler, odun kütlesinin çok düşük bir kısmını oluşturuyor olmasına rağmen,

odunun özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan maddelerdir (Fengel ve Wegener, 1984).

Odun ekstraktifleri, su ve nötral çözücülerde çözünebilmekte olup, oduna kendine özgü renk ve koku vermekle birlikte odunun geçirgenlik, dış hava koşullarına dayanım, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine de etki etmektedirler (Fengel ve Wegener, 1984; Sjöström, 1993).

### **1.3. Fenolik Ekstraktifler**

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

Fenolik maddeler bitkilerin tüm kısımlarında görülen polifenolik bileşenlerdir. Doğal antioksidanların en önemli gruplarını oluştururlar. Bunların besinlerde bulunan ve kolaylıkla oksitlenebilen maddeleri oksidasyondan korudukları bilinmektedir (Tunalıer vd., 2002).

Fenolik maddeler veya polifenoller bitkiler aleminde en yaygın bulunan maddeler grubunu oluşturmaktadırlar. Bu bileşikler bitkilerin ikincil metabolizma ürünleri olarak tanımlanmakta ve günümüzde 8000'den fazla fenol bileşiği yapısı bilinmektedir. Bitkisel polifenollerin sağlık üzerine etkisi ile ilgili birçok çalışma yapılmış ve bu bileşiklerin güçlü bir antioksidan oldukları, DNA, enzimler ve proteinlere bağlanabilme özellikleri nedeniyle vücutta oluşan serbest radikalleri nötralize ederek kalp-damar hastalıklarını engelledikleri belirlenmiş ve hatta yaşlanmayı geciktirdiği ileri sürülmüştür (Kafkas vd., 2006).

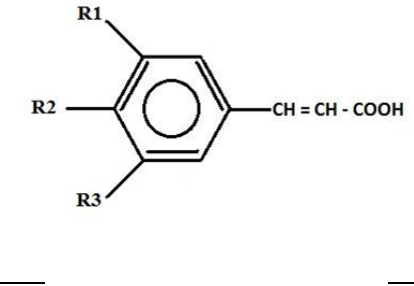
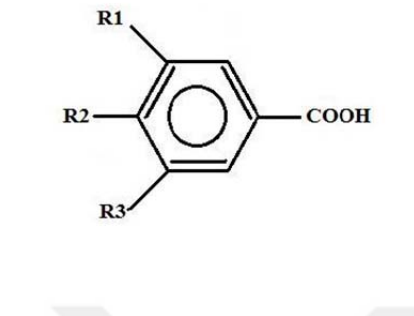
Fenolik ekstraktifler temelde fenolik asitler ve flavonoidler olmak üzere iki ana başlıkta incelenmektedirler. Flavonoidler, fenolik bileşiklerin geniş bir grubunu

oluştururlar. Bu grupta; flavonoller (kuersetin, kaemferol, kuersatagetin), flavanoller (kateşin, epikateşin, epikateşin galat, epikateşin-3-gallat), antosiyaninler (depihidin-3-glukozit, siyanidin-3-glukozit, petunidin-3-glukozit, malvidin-3-glukozit), izoflavonoidler (genistein, formononotein, diadzein), flavonlar (rutin, apigenin, luteolein), flavononlar (mirisetin, naringin, naringenin), kumarinler, taninler ve lignan gibi önemli maddeler bulunmaktadır. Fenolik asitler, bitkilerdeki en basit fenolik bileşenlerdir. Hidroksibenzoik asit (gallik asit, siringik asit, total galatlar) ve hidroksisinamik asit (kafeik asit, ferulik asit, *p*-kumarik asit) olmak üzere iki alt gruptan meydana gelir ve flavonoidlerin prekürsörüdürler (Meral vd., 2012).

### 1.3.1. Fenolik asitler

Fenolik asitler son yıllarda özellikle kanser ve koroner kalp hastalıkları gibi ölümcül hastalıklara karşı koruyucu etkide bulunma potansiyelleri nedeniyle üzerinde oldukça yaygın çalışmalar yapılan bileşiklerdir (Mattila ve Kumpulainen, 2002).

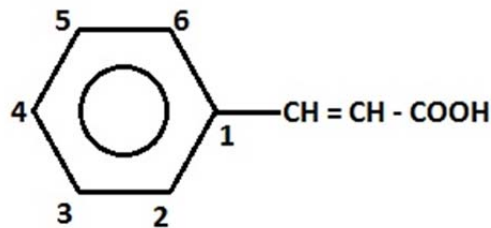
Fenolik asitler; kimyasal olarak, benzoik ve sinamik asitlerin hidroksillenmiş türevleridirler. En yaygın hidroksisinamik asit türevleri *p*-kumarik, kafeik, klorojenik, sinapik ve ferulik asitlerdir. Bunlar gıdalarda kuinik asit veya glukoz ile basit esterler formunda yaygın olarak bulunmaktadırlar. Hidroksisinamik asitlerin aksine hidroksibenzoik asit türevleri gıdalarda genel olarak glukozit formunda bulunmaktadırlar. En yaygın olanları, gallik, *p*-hidroksibenzoik, siringik, vanilik ve protokateşik asitlerdir (Balasundram vd., 2006) (Şekil 1.11).

	<b>Asit</b>	R1	R2	R3
	<i>p</i> -Kumarik	H	OH	H
	Kafeik	H	OH	OH
	Ferulik	CH <sub>3</sub> O	OH	H
	Sinapik	CH <sub>3</sub> O	OH	CH <sub>3</sub> O
	<b>Asit</b>	R1	R2	R3
	<i>p</i> -Hidroksibenzoik	H	OH	H
	Protokateşik	H	OH	OH
	Vanilik	CH <sub>3</sub> O	OH	H
	Siringik	CH <sub>3</sub> O	OH	CH <sub>3</sub> O
	Gallik	OH	OH	OH

Şekil 1.11. Fenolik asitlerin kimyasal yapıları (Jackson, 2000; Fraga, 2010)

### 1.3.1.1. Hidroksisinamik asitler

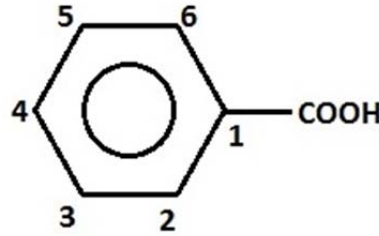
Hidroksisinamik asitler, bitkisel gıdalarda yaygın olarak bulunurlar ve fenilpropan halkasına bağlanan hidroksil grubunun konumu ve sayısına göre farklı özellikler gösterirler (Şekil 1.12). Bunlar arasında ferulik asit, kafeik asit, ve *p*-kumarik asit önemli olanlarıdır. Hidroksisinamik asitler çok az miktarlarda serbest halde, çoğunlukla asit türevleri halinde bulunurlar. Hidroksisinamik asit glukozitleri ve amidleri de birçok bitkide mevcuttur. Bitkilerde hidroksisinamik asit biyosentezi fenilalanin ile başlar ve dört aşamada dört farklı enzim katalizörlüğünde gerçekleştirilir (Öztürk ve Tunalıer, 2002).



Şekil 1.12. Hidroksisinamik asitler (Öztürk ve Tunalıer, 2002)

### 1.3.1.2. Hidroksibenzoik asitler

Hidroksibenzoik asitler bitkisel gıdaların yapısında az miktarlarda (10 ppm kadar) bulunurlar veya hiç bulunmayabilirler (Şekil 1.13). Bunların içinde salisilik asit, *m*-hidroksibenzoik asit, *p*-hidroksibenzoik asit, gallik ve vanilik asit gibi asitler gösterilebilir. Hidroksibenzoik asitler, hidroksisinamik asitlerden yağ asitlerinin β-oksidasyonu ile kökeni ve yapısındaki farklılıklara rağmen aynı işlevi gösteren iki organ olan bir reaksiyon zinciri sonucunda meydana gelmektedirler (Öztürk ve Tunalıer, 2002).



Şekil 1.13. Hidroksibenzoik asitler (Öztürk ve Tunalıer, 2002).

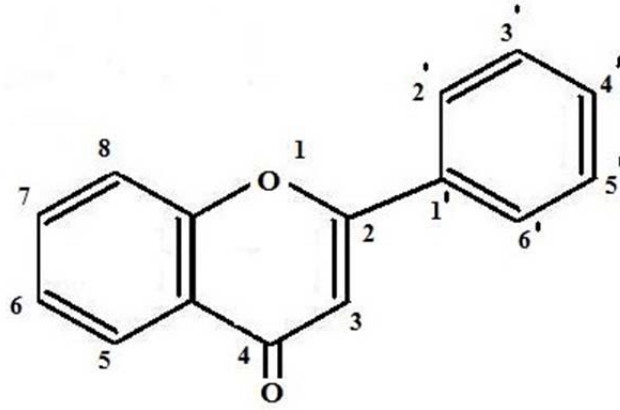
### 1.3.2. Flavonoidler

Sarı renkli olmaları nedeniyle latince sarı anlamına gelen ‘flavus’ sözcüğünden türetilerek flavonoid adını almışlardır. 15 C atomlu yapıları nedeniyle polifenolik bileşikler olarak kabul edilirler (Bosr vd., 1990; Pütün, 1987; Formica ve Regelson, 1995) (Şekil 1.14). Flavonoidleri P vitamini olarak kabul eden görüşler de mevcuttur (Sorata ve vd., 1984). Flavonoidler aglikon veya glukozitler şeklinde bulunmaktadırlar. Aglikonun farklı hidroksil gruplarına en az 8 ayrı monosakkarit veya bunların birleşmesi ile oluşan di-tri-sakkaritlerin bağlanması sonucu glukozit formlar meydana gelmektedir (Erlund vd., 2001). Antosiyanidinler, flavonlar, flavonoller, kateşin ve lökoantosiyanidinler ile protoantosiyanidinler olmak üzere 6 alt kategoride incelenirler (Öztürk ve Tunalıer, 2002).

Flavonoidlerle ilgili ilk çalışma 1936 yılında Rusznyak ve Szent-Gyorgyi tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada flavonoidlerin biyolojik aktiviteleri sorgulanmıştır (Çapanoğlu vd., 2010). İlk zamanlarda bitkilerdeki renk, tat ve bitki fizyolojisindeki



etkilerinin ortaya çıkmasıyla önem kazanmıştır. Antioksidan ve serbest radikal yakalama fonksiyonlarıyla, koroner kalp hastalıkları ve çeşitli kanser türlerinin engellenmesinde rol oynadığı birçok çalışmayla gösterilmiştir (Chen ve ark 1996; Serafini ve ark 2006).



Şekil 1.14. Flavonoidlerin genel yapısı (Fraga, 2010)

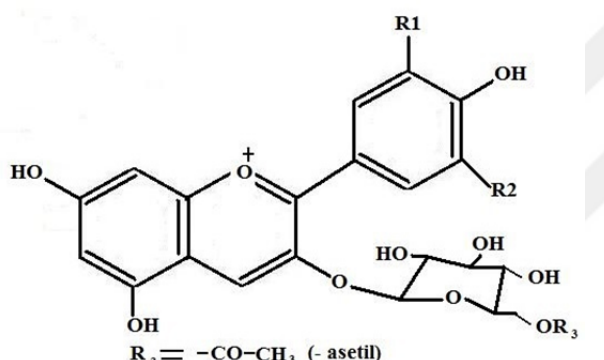
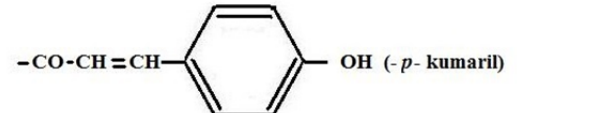

### 1.3.2.1. Antosiyanidinler

Flavonoid bileşikler arasında yer alan antosiyaninler meyve sebzelerin yanı sıra çiçeklerde de bulunurlar ve suda çözünen doğal pigmentler arasında en önemli grup olarak kategorize edilirler. Bunlar meyve ve sebzelere mavi, kırmızı, mor rengi veren pigmentlerdir. Bu doğal pigmentlere antioksidan, antikanser, antidiabetik ve iltihap önleyici gibi sağlığa yararlı özellikleri ve aynı zamanda çekici renkleri nedeniyle gıda sanayinde ve alternatif tıpta büyük ilgi gösterilmektedir (Clifford, 2000; Copper-Driver, 2001; Wang vd, 2009; Castañeda Ovando vd, 2009; Garzón ve Wrolstad, 2009; Prior ve Wu, 2006). Antosiyanin çeşitlerinde siyanidin türevleri en dominant bileşendir. Siyanidinin ardından delphinidin, peonidin, pelargonidin, petunidin ve malvidin türevleri onu izlemektedir (Oomah ve Mazza, 1999). Meyve, sebze ve çiçeklerdeki mor renkten siyanidin, mavi ve kırmızı renklerden delphinidin ve pelargonidin sorumludur (Lee vd., 2005; Mazza vd., 2004). Antosiyaninler, düşük yoğunluktaki lipoprotein (LDL) konsantrasyonunu yani kötü kolesterolün oluşumunu önlerler. Ayrıca kemoprotektif, antiinflamatuvar ve üriner enfeksiyonları önleyici etkilerinin de olabileceği bildirilmiştir (Yılmaz, 2010).

Antosiyanidinler doğada serbest halde bulunmazlar, şekerlerle glukozit yapmış olarak bulunurlar ve antosiyanin olarak adlandırılırlar (Şekil 1.15). Antosiyanidinlere yaygın olarak bağlanan monosakkaritler glukoz, galaktoz, ramnoz ve arabinozdur. Bağlanma sonucunda genellikle 3-glukozit veya 3,5-diglukozit yapı meydana gelmektedir. Bitki dokularında mevcut olan antosiyaninler; bitkinin genetik mirasına, büyümesi sırasındaki çevresel faktörlere, bitkinin maruz kaldığı stres koşullarına, kullanılabilir su miktarına ve topraktaki mineral ve organik bileşiklerin varlığı ve miktarına bağlı olarak farklı konsantrasyonlarda sentezlenmektedirler. Ayrıca yetiştirme yılı ile olgunluk derecesi ve hasat sonrası depolama süresi ve sıcaklığı da meyvedeki antosiyanin miktarının değişmesine sebep olmaktadır (Öztürk ve Tunalier, 2002).

Antosiyanidinler	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Siyanidin	OH	OH
Delfinidin	OH	OH
Peonidin	OCH <sub>3</sub>	H
Petunidin	OCH <sub>3</sub>	OH
Malvidin	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

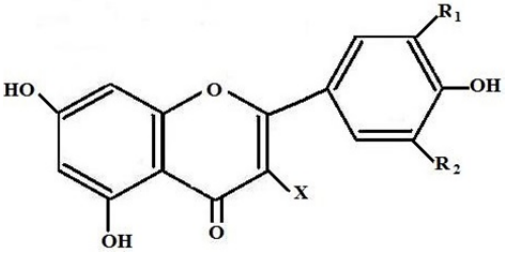
  

 <p>R<sub>3</sub> = -CO-CH<sub>3</sub> (-asetil)</p>	 <p>-CO-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH (-p- kumaril)</p>	 <p>-CO-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OH)<sub>2</sub> (-kafeil)</p>
--	--	--

Şekil 1.15. Antosiyanidin ve antosiyanin pigmentlerinin genel yapısı (Jackson, 2000; Moreno-Arribas ve Polo, 2009; Fraga, 2010)

### 1.3.2.2. Flavonlar ve flavonoller

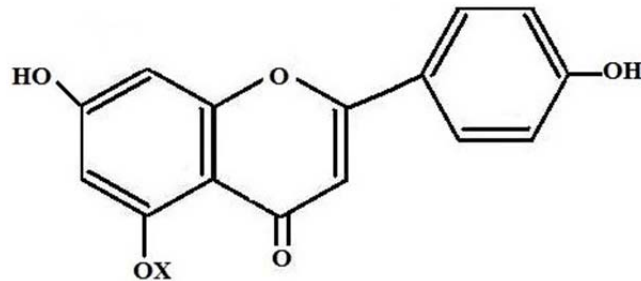
Ana flavonoid molekülünde orta halkanın 3. karbon atomuna flavonlarda (H), flavonollarda (OH) grubu bağlanmıştır (Şekil 1.16). Antosiyanidinlere benzer olarak bunlarda şekerlerle bağ yaparak glukozit şeklinde bulunurlar. Kamferol, kuersetin, mirisetin ve izoramnetin bunların başlıcalarıdır (Nizamlıoğlu ve Nas, 2010).

	<b>Flavonoller (X=OH)</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>
	Kamferol	H	H
	Kuersetin	OH	H
	Mirisetin	OH	OH
	İzoramnetin	OCH <sub>3</sub>	H
	<b>Flavonlar (X = H)</b>	<b>R<sub>1</sub></b>	<b>R<sub>2</sub></b>
	Apigenin	H	H
	Luteolin	OH	H
	Krisoeriol	OCH <sub>3</sub>	H
	Trisin	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>

Şekil 1.16. Flavonoller ve flavonların kimyasal yapıları (Jackson, 2000; Fraga, 2010)

### 1.3.2.3. Flavanonlar

Flavanonlar doğada genellikle glukozit formda bulunurlar (Şekil 1.17). Flavanon glukozitlerine turunçgil meyvelerinde sıklıkla rastlanmaktadır. Bunlara örnek olarak naringin, hesperidin ve naringenin gösterilebilir. Naringin turunçgil sularının sahip olduğu acımsı tadı verir. Dihidrokalon yapısına sahip bileşiklerden gıda bileşeni olarak önem arz eden, floretin ve floridzin'dir. Özellikle elma ve armutlarda önemli düzeyde bir dihidrokalon glukoziti olan floridzin mevcuttur. Flavanonlardan elde edilen dihidrokalonların bir bölümünden gıda endüstrisinde lezzet verici olarak yararlanılmaktadır (Öztürk ve Tunalier, 2002).

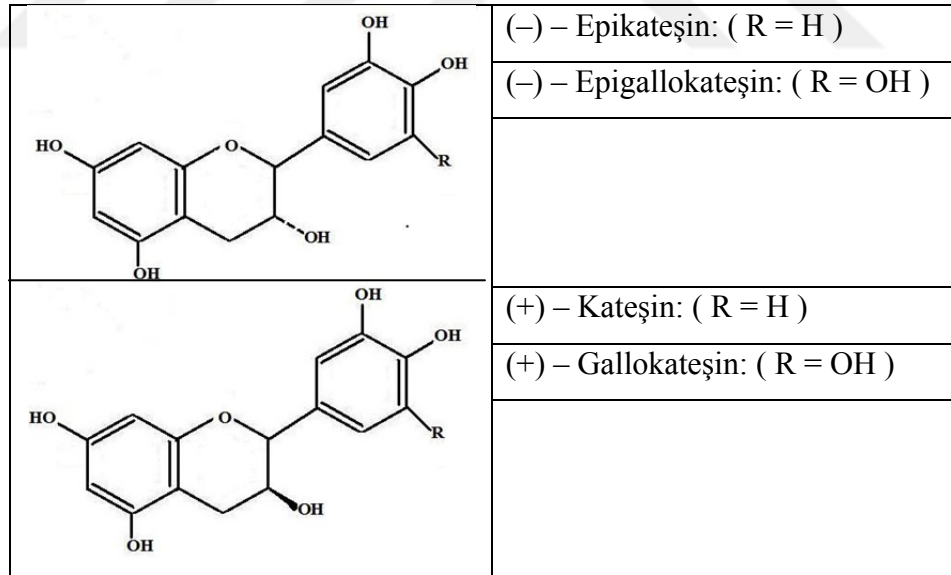


Şekil 1.17. Flavanon (Öztürk ve Tunalier, 2002)

#### 1.3.2.4. Kateşinler (flavanoller)

Kateşinler en çok çayda, kırmızı şarapta ve çikolatada bulunmakta olup renksiz bileşiklerdir. Başlıca kateşinler, (+) kateşin, (-) epikateşin, (+) gallokateşin, (-) epigallokateşindir. (Şekil 1.18). Kateşin taze çay filizlerindeki kuru maddenin %16-28'ini oluşturur ve yeşil çayda bulunan en önemli flavanoidlerdir. Antioksidan, antikanserojen ve obeziteyi önleyici özelliklerinden dolayı büyük ilgi görürler. Kateşinin plazma yarı ömrünün kısa olmasından dolayı nütrosötik faydalarından yararlanabilmek için sık sık tüketilmesi gerekir. Yeşil çaydan izole edilen çay kateşinleri ve teaflavinlerin antiviral (örn. grip), antibakteriyel (örn., karyojenik bakteri, *Streptococcus mutans*, *Helicobacter pylori*) ve ağız kokusunu önleyici etki gösterdiği belirtilmiştir (Başer, 2002; Lee vd., 2009).

Kateşinler, C<sub>3</sub> atomuna bağı bir OH grubu içerdiğinden sistematik olarak flavan-3-ol şeklinde isimlendirilirler. Kateşinler yapılarındaki iki asimetrik karbon atomundan dolayı dört izomere sahiptirler (Margalit, 2004).

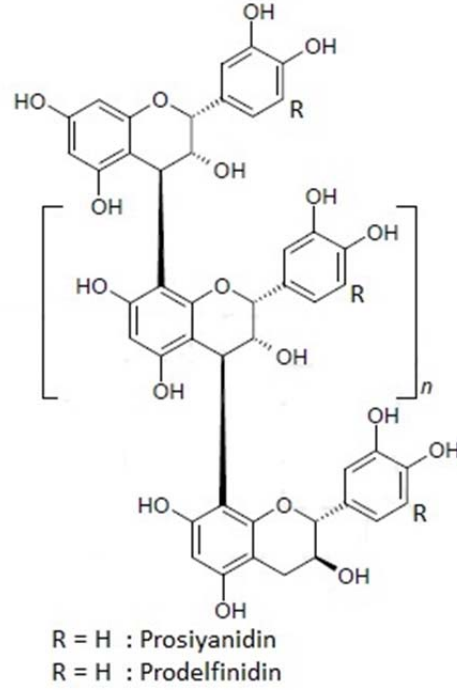


Şekil 1.18. Yaygın olarak bulunan kateşinlerin kimyasal yapıları (Jackson, 2000; Fraga, 2010)

### 1.3.2.5. Proantosiyanidinler

Proantosiyanidinler doğal yollarla meydana gelen bitki metabolitidirler. Meyveler, sebzeler, fındık, tohum, çiçek ve ağaç kabuğunda sıkça görülürler. Proantosiyanidinler, antioksidan aktivitelerinden dolayı beslenme ve sağlık bakımından önemli rol oynarlar. Proantosiyanidinler iltihap oluşumunu önleme, astım önleme, kanser önleme, antimikrobiyal, antialerjik, hipertansiyon önleme ve kalbi koruyucu etki gösterme gibi bir dizi biyolojik faaliyet ile ilişkilidir. İnsan sağlığı üzerindeki proantosiyanidinlerin yararlı etkileri güçlü serbest radikal temizleyicisi olmalarından ve antioksidan aktivitelerinden kaynaklanmaktadır (Torras vd., 2005; Lau vd., 2004; Ray vd., 2005; Kohama vd., 2004; Cimino vd., 2007).

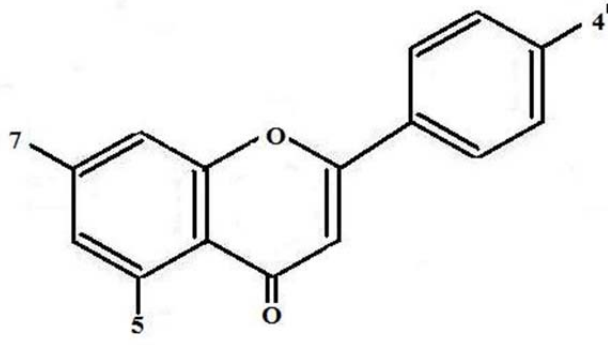
Proantosiyanidinler kateşinlerden veya löykoantosiyanidinlerden meydana gelen polimerik yapılardır. Oluşumunda kateşin ünitelerinin aralarındaki bağ yapıları genellikle  $C_4-C_8$  kondensasyonu şeklindedir (Şekil 1.19). Bu sayede çoğunlukla doğrusal (lineer) proantosiyanidinler oluşur. Saf kateşin/epikateşin ünitelerinin kondensasyonu ile meydana gelen bileşiğe prosiyanidin adı verilmektedir. 68 monomerli proantosiyanidinler meyve ve sebzelerin buruk tadına neden olurken, 35 monomerli olanların ise acı bir tat verdikleri vurgulanmaktadır (Nizamlıoğlu ve Nas, 2010).



Şekil 1.19. Proantosiyanidinlerin kimyasal yapısı (Fennema, 1996)

### 1.3.2.6. İzoflavonoidler

İzoflavonlar bitkilerden izole edilen renksiz ve kristal fenolik keton yapılarıdır (Şekil 1.20). Fenolik maddelerin en yaygın olarak bulunan flavonoid sınıfı içinde yer alırlar. Zayıf östrojenik aktivite gösterirler. Soya ve ürünleri en yaygın olarak buldukları (1.0-4.0 mg/g km) kaynaklar olup, kırmızı yonca, alfalfa, kudzu kökü, keten tohumu ve nohut gibi diğer bitkisel kaynaklar da bulunmaktadır. Soya esaslı ürünlerde izoflavonlar hem serbest halde (aglikon; daidzein, genistein ve glisitein) hem de asetil, malonil, veya  $\alpha$ -glukozit konjüгатlar (genistin, daidzin, glisitin) halinde bulunurlar (Liu, 2004).



Şekil 1.20. İzoflavonoidlerin kimyasal yapısı (MEB, 2013)

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

İğne yapraklı ve yapraklı ağaç türlerinin kimyasal bileşimini içeren ve literatürde yer alan çalışmalara ait veriler aşağıda sunulmuştur.

Kırcı vd. (2002) tarafından yapılan çalışmada Anadolu karaçamı (*Pinus nigra subsp. Pallasiana*) odununda holoselüloz %72.3, selüloz %51.9, lignin %26.4, kül %0.18, sıcak su çözünürlüğü %3.2, %1 NaOH çözünürlüğü %13.1 ve alkol-benzen çözünürlüğü %3.5 şeklinde tespit edilmiştir.

Çopur vd. (2007)'nin çalışmasında karaçam (*Pinus nigra*) odununda holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz, lignin ve kül miktarları sırasıyla %64.7, %35.5, %33 ve %0.9, alkol-benzen, sıcak su, soğuk su ve %1 NaOH çözünürlükleri ise sırasıyla %2.5, %2.25, %3.88 ve %19 şeklinde saptanmıştır.

Kılıç vd. (2010) tarafından sarıçam (*Pinus sylvestris*) odununda holoselüloz %71.4,  $\alpha$ -selüloz %48.6, lignin %27.6, kül %0.3, sıcak su çözünürlüğü %3.1, soğuk su çözünürlüğü %1.7 alkol-benzen çözünürlüğü %2.81 ve %1 NaOH çözünürlüğü %12.9, karaçam (*Pinus nigra*) odununda holoselüloz %71.5,  $\alpha$ -selüloz %50.4, lignin %26.7, kül %0.2, sıcak su çözünürlüğü %4.2, soğuk su çözünürlüğü %2.1, alkol-benzen çözünürlüğü %3.16 ve %1 NaOH çözünürlüğü %12.8, kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odununda ise holoselüloz %72.6,  $\alpha$ -selüloz %46.5, lignin %27.3, kül %0.4, sıcak su çözünürlüğü %3.3, soğuk su çözünürlüğü %2.6 alkol-benzen çözünürlüğü %2.32 ve %1 NaOH çözünürlüğü %12.6 olarak belirlenmiştir.

Tutuş vd. (2010) tarafından sarıçam (*Pinus sylvestris*) odununda holoselüloz %73.7, selüloz %46.9, lignin %28.6, kül %0.5, sıcak su çözünürlüğü %3.8, soğuk su çözünürlüğü %3.4, %1 NaOH çözünürlüğü %16.3 ve Alkol-Benzen çözünürlüğü %6.7 olarak tespit edilmiştir.

Petersen (1984)'in çam (*Pinus strobus* L.) odunu üzerine yapmış olduğu çalışmada holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz, lignin ve kül miktarları ile sıcak su, %1 NaOH ve etanol-sikloheksan çözünürlükleri sırasıyla %68, %45, %27, %0.2, %4, %15 ve %6, ladin (*Picea engelmanni*) odununu incelediği çalışmada ise holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz, lignin



ve kül miktarları sırasıyla %69, %45, %28 ve %0.2, sıcak su, %1 NaOH ve etanol-sikloheksan çözünlükleri ise %2, %11 ve %2 şeklinde bulunmuştur.

As vd. (2001) tarafından kızılçam (*Pinus brutia*) odununda holoselüloz %80.96, selüloz %49.98, lignin %27.3 ve alkol-benzen çözünlüğü %2, Avrupa ladini (*Picea excelsa*) odununda ise holoselüloz %82.5, selüloz %40.4, lignin %28.8, kül %0.3 ve alkol-benzen çözünlüğü %1.4 şeklinde tespit edilmiştir.

Tank (1964) tarafından yapılan çalışmada Kazdağı göknarı (*Abies nordmanniana*) odununda holoselüloz lignin ve kül miktarları sırasıyla %68.5, %28.7 ve %0.5 olarak sıcak su, %1 NaOH ve alkol-benzen çözünlükleri ise sırasıyla %1.7, %8.9 ve %3.9 şeklinde rapor edilmiştir.

As vd. (2001)'nin çalışmasında ak kavak (*Populus alba* L.) odununda selüloz %49, lignin %23 ve kül %0.2 olarak, titrek kavak (*Populus tremula*) odununda ise holoselüloz %80.3, selüloz %48, lignin %18.1, kül %0.4 ve alkol-benzen çözünlüğü %3.8 şeklinde bulunmuştur.

Akgül ve Kırıcı (2002)'nin çalışmasında melez kavak (*Populus euramericana*) odununda holoselüloz, selüloz,  $\alpha$ -selüloz lignin ve kül miktarları sırasıyla %80.6, %49.2, %42.8, %19.3 ve %0.51 şeklinde, sıcak su, soğuk su, %1 NaOH ve alkol-benzen çözünlükleri ise sırasıyla %2.5, %1.9, %20.04 ve %1.88 olarak bulunmuştur.

Petersen (1984)'in çalışmasında Amerikan titrek kavak (*Populus tremoides*) odununda holoselüloz %78,  $\alpha$ -selüloz %49, lignin %19, kül %0.4, sıcak su çözünlüğü %3, %1 NaOH çözünlüğü %18 ve etanol-sikloheksan çözünlüğü %3, kırmızı akçağaç (*Acer rubrum* L.) odununda holoselüloz %77,  $\alpha$ -selüloz %47, lignin %21, kül %0.4, sıcak su çözünlüğü %3, %1 NaOH çözünlüğü %16 ve etanol-sikloheksan çözünlüğü %2, kağıt huşu (*Betula Papyrifera*) odununda ise holoselüloz %78,  $\alpha$ -selüloz %45, lignin %18, kül %0.3, sıcak su çözünlüğü %2, %1 NaOH çözünlüğü %17 ve etanol-sikloheksan çözünlüğü %3 şeklinde tespit edilmiştir.

Huş (1959), çalışmasında huş (*Betula lutea*) odununda holoselülozu %77,  $\alpha$ -selülozu %49.7, lignini %19.3, külü %0.4, sıcak su çözünürlüğünü %1.28, soğuk su çözünürlüğünü %1 ve alkol-benzen çözünürlüğünü %1.4 olarak saptamıştır.

Huş (1975)'un okalıptüs (*E. camaldulensis* Dehnh) odunu üzerine yaptığı diğer bir çalışmada, holoselüloz %72.7, lignin %29.4, kül %0.6, sıcak su özünürlüğü %2.6, %1 NaOH özünürlüğü %12.5 ve alkol-benzen çözünürlüğü %1.5 olarak saptanmıştır.

Akgül ve Akça (2014) tarafından iğde ağacı (*Elaeagnus angustifolia* L.) odununda holoselüloz %80.9,  $\alpha$ -selüloz %50.3, lignin %24, kül %0.7, soğuk su çözünürlüğü %4.3, sıcak su çözünürlüğü %5.2 ve %1 NaOH özünürlüğü %14.7 şeklinde bulunmuştur.

Doğu ınarı (*Platanus orientalis*) odununun incelendiği diğer bir çalışmada holoselüloz %79.1, lignin %19.2, kül %0.9, sıcak su özünürlüğü %6.4, %1 NaOH özünürlüğü %25.3 ve alkol-benzen çözünürlüğü %4.2 olarak tespit edilmiştir (Tank, 1980).

Eroğlu ve Usta (1989) tarafından yapılan çalışmada ak soğüt (*Salix alba* L.) odununda holoselüloz %78.1,  $\alpha$ -selüloz %43.2, lignin %21.6, sıcak su özünürlüğü %7.4, %1 NaOH özünürlüğü %21.5 ve alkol-benzen çözünürlüğü % 3.15 olarak saptanmıştır.

İstek (1994)'in çalışmasında sığla ağacı (*Liquidambar orientalis*) odununda holoselüloz %73.7, lignin %25.7, kül %0.8, sıcak su çözünürlüğü %5.5 ve soğuk su çözünürlüğü %4.5 şeklinde tespit edilmiştir.

Gülsoy (2003) tarafından yapılan çalışmada saplı meşe (*Quercus robur* Ten.) odununda holoselüloz %68, selüloz %42.46, lignin %23, kül %0.6, sıcak su çözünürlüğü %9, soğuk su özünürlüğü %6, %1 NaOH özünürlüğü %22.4 ve etanol-benzen çözünürlüğü %6.6, ova akçaağacı (*Acer campestre*) odununda holoselüloz %75.2, selüloz %50.91, lignin %23.3, kül %0.7, sıcak su çözünürlüğü %6, soğuk su özünürlüğü %3, %1 NaOH özünürlüğü %16.7 ve etanol-benzen

çözünürlüğü %4.06 ve adi gürgen (*Carpinus betulus*) odununda holoselüloz %80, selüloz %49.12, lignin %18.6, kül %0.4, sıcak su çözünürlüğü %6, soğuk su çözünürlüğü %5, %1 NaOH çözünürlüğü %20 ve etanol-benzen çözünürlüğü 4.89 şeklinde bulunmuştur.

Akgül ve Üner (2008)'in çalışmasında adi ceviz (*Juglans regia* L.) odununda holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz, lignin ve kül miktarlarını sırasıyla %79.2, %46.3, %21.8, %0.8 olarak sıcak su, soğuk su ve %1 NaOH çözünürlüklerini ise sırasıyla %3.3, %2.5, %20 şeklinde saptanmıştır.

Kırcı (1986)'nın çalışmasında yalancı akasya (*Robinia pseudoacacia* L.) odununda holoselüloz %82, selüloz %53.1, lignin %21.3, kül %0.6, sıcak su çözünürlüğü %8.1, %1 NaOH çözünürlüğü %22.1 ve alkol-benzen çözünürlüğü %4.2 olarak tespit edilmiştir.

Bostancı (1985)'nin çalışmasında adi kızılgağaç (*Alnus glutinosa* L.) odununda holoselüloz %79.2, selüloz %53.6, lignin %25.3, kül %0.3, sıcak su çözünürlüğü %3.4, %1 NaOH çözünürlüğü %20 ve alkol-benzen çözünürlüğü %3.8 şeklinde bulunmuştur.

Kılıç vd. (2011) tarafından gerçekleştirilen çalışmada Türkiye'de yetişen iğne yapraklı ağaçlardaki kozalakların ve meyvelerin fenolik ekstraktifleri tespit edilmiştir. Sarıçam (*Pinus sylvestris*) kozalağında 3,4-dihidroksibenzoik asit (0.03 mg/g) ve kateşin (0.03 mg/g) bulunduğu rapor edilmiştir. Fenoliklerin toplam miktarı göknar türlerinde 0.68-3.69 mg/g aralığında saptanmıştır. Çam türlerinde 0.06-1.7 mg/g, doğu ladininde (*Picea orientalis* L.) 0.54 mg/g, servi türlerinde 3.31-6.39 mg/g ve ardıç türlerinde 0.2-0.6 mg/g şeklinde belirlenmiştir. Deneysel şartlar aynı kalacak şekilde Toros sedirinin (*Cedrus libani*) kozalağında ve bazı ardıç meyvelerinde fenolik bulgulara rastlanmamıştır. Flavanoidler ve özellikle kateşinin tüm kozalak ve meyvelerde etken fenolik bileşen olduğu görülmüştür. Lignanlar sadece göknar türlerinin kozalaklarında tespit edilmiştir. 3,4-dihidroksibenzoik asit, kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) ve doğu ladini (*Picea orientalis* L.) dışında tüm kozalaklarda bulunmuştur. Kaz dağı göknarında (*Abies equi-trojani*) pirogallol 0.07 mg/g, 4-hidroksibenzoik asit 0.08 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.20 mg/g, 3,4,5-

trihidroksibenzoik asit 0.02 mg/g, kateşin 0.16 mg/g, matairesinol 0.05 mg/g, nortrachelogenin 0.02 mg/g, larisiresinol 0.04 mg/g ve pinoresinol 0.04 mg/g, Toros göknarında (*Abies cilicica*) pirogallol 0.11 mg/g, 4-hidroksibenzoik asit 0.15 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.04 mg/g, kateşin 0.30 mg/g, matairesinol 0.29 mg/g, nortrachelogenin 0.03 mg/g ve pinoresinol 0.02 mg/g, Doğu Karadeniz göknarında (*Abies nordmanniana*) pirogallol 0.09 mg/g, 4-hidroksibenzoik asit 0.11 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.28 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 0.02 mg/g, kateşin 0.36 mg/g, matairesinol 0.04 mg/g, nortrachelogenin 0.02 mg/g, larisiresinol 0.11 mg/g ve pinoresinol 0.10 mg/g, Uludağ göknarında (*Abies bornmülleriana*) pirogallol 0.06 mg/g, 4-hidroksibenzoik asit 0.04 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 2.04 mg/g, kateşin 0.71 mg/g, matairesinol 0.39 mg/g, nortrachelogenin 0.03 mg/g, larisiresinol 0.24 mg/g ve pinoresinol 0.18 mg/g, Halep çamında (*Pinus halepensis*) vanilin 0.05 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.06 mg/g, 3,4-dihidroksisünamik asit 0.01 mg/g, pinosilvin 0.09 mg/g, kateşin 1.26 mg/g, gallokateşin 0.05 mg/g, isolarisiresinol 0.08 mg/g ve taksifolin 0.10 mg/g, fıstık çamında (*Pinus pinea*) vanilin 0.03 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.03 mg/g ve kateşin 0.23 mg/g, sarıçamda (*Pinus sylvestris*) 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.03 mg/g ve kateşin 0.03 mg/g, karaçamda (*Pinus nigra*) vanilin 0.05 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.05 mg/g ve kateşin 0.36 mg/g, kızılçamda (*Pinus brutia*) vanilin 0.03 mg/g, kateşin 0.28 mg/g, gallokateşin 0.07 mg/g ve taksifolin 0.02 mg/g, Doğu ladininde (*Picea orientalis*) 4-hidroksisünamik asit 0.36 mg/g ve taksifolin 0.18 mg/g, servi varyeteleri olan *Cupressus semp. var. Horizontalis*'de kateşin 3.31 mg/g iken *Cupressus semp. var. Pyramidalis*'de 6.39 mg/g, boylu ardıçta (*Juniperus excelsa*) kateşin 0.20 mg/g iken Finike ardıcında (*Juniperus phoenicea*) 0.60 mg/g olarak belirlenmiştir.

Çelikleş vd. (2009)'nin çalışmasında 4 farklı çam türünün kabukları kullanılmıştır. Kızılçam (*Pinus brutia*) ve karaçam (*Pinus nigra*) ekstraktları, sarıçam (*Pinus sylvestris*) ve fıstık çamı (*Pinus pinea*) ile karşılaştırıldığında fenolik bileşenlerin daha yüksek seviyede olduğu belirlenmiştir. *Pinus brutia*'da taksifolin miktarı yüksektir. Kateşin miktarı *Pinus brutia*'da 0.13 mg/g, *Pinus pinea*'da 0.16 mg/g, *Pinus sylvestris*'de 0.16 mg/g ve *Pinus nigra*'da 0.02 mg/g olarak saptanmıştır. Taksifolin miktarı *Pinus brutia*'da 0.17 mg/g, *Pinus pinea*'da 0.15 mg/g, *Pinus sylvestris*'de 0.41 mg/g ve *Pinus nigra*'da 0.71 mg/g şeklinde tespit edilmiştir.

Kılıç ve Niemz (2012) tarafından yapılan çalışmada 12 farklı tropik odun türünün fenolik ekstraktiflerinin kompozisyonu ve miktarları ortaya koyulmuştur. Çalışmalarında; *Ramin*'de 4-hidroksibenzoik asit 0.02 mg/g, vanilik asit 0.67 mg/g, kateşin 0.05 mg/g, isolarisiresinol 0.41 mg/g, stigmasterol 0.01 mg/g ve sitosterol 0.01 mg/g, *Danta*'da vanilik asit 0.23 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 2.48 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 0.02 mg/g, kateşin 0.07 mg/g ve sitosterol 0.01 mg/g, *Afzelia*'da 4-hidroksibenzoik asit 0.89 mg/g, dihidrokamferol 5.45 mg/g, naringenin 2.61 mg/g, kateşin 0.13 mg/g, kamferol 4.80 mg/g, kampesterol 0.01 mg/g ve sitosterol 0.03 mg/g, *Gaboon*'da 4-hidroksibenzoik asit 0.11 mg/g, vanilik asit 0.41 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 2.47 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 0.50 mg/g, 4,4'-dihidroksi-3,3'-dimetoksistilben 0.05 mg/g, kateşin 0.87 mg/g, kampesterol 0.04 mg/g, stigmasterol 0.05 mg/g ve sitosterol 0.22 mg/g, *Canalete*'de vanilik asit 0.07 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 3.03 mg/g, 4,4'-dihidroksi-3,3'-dimetoksistilben 0.03 mg/g, isolarisiresinol 0.05 mg/g, kampesterol 0.01 mg/g, stigmasterol 0.04 mg/g ve sitosterol 0.13 mg/g, *Wenge*'de 3-hidroksibenzoik asit 0.03 mg/g, vanilik asit 0.11 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 0.13 mg/g, 4,4'-dihidroksi-3,3'-dimetoksistilben 0.03 mg/g ve sitosterol 0.02 mg/g, *Opepe*'de vanilik asit 0.17 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 0.01 mg/g, 4,4'-dihidroksi-3,3'-dimetoksistilben 0.01 mg/g ve sitosterol 0.07 mg/g, *Bongossi*'de 3-hidroksibenzoik asit 0.01 mg/g, vanilik asit 0.12 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.82 mg/g, 4,4'-dihidroksi-3,3'-dimetoksistilben 0.01 mg/g ve sitosterol 0.02 mg/g, *White Lauan*'da 3-hidroksibenzoik asit 0.01 mg/g, vanilik asit 0.18 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 0.28 mg/g, 4,4'-dihidroksi-3,3'-dimetoksistilben 0.02 mg/g ve sitosterol 0.06 mg/g, *Merbau*'da 3-hidroksibenzoik asit 0.03 mg/g, vanilik asit 0.09 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 1.45 mg/g, 4,4'-dihidroksi-3,3'-dimetoksistilben 0.01 mg/g ve sitosterol 0.06 mg/g, *Mansonia*'da, vanilik asit 0.68 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.14 mg/g, 3,4-dihidroksisinamik asit 0.04 mg/g ve sitosterol 0.01 mg/g, *Zebrano*'da 3-hidroksibenzoik asit 0.02 mg/g, vanilik asit 0.21 mg/g, 3,4-dihidroksibenzoik asit 0.27 mg/g, 3,4,5-trihidroksibenzoik asit 0.04 mg/g, 3,5,3',4'-tetrahidroksisitolben 0.26 mg/g, kampesterol 0.01 mg/g ve sitosterol 0.04 mg/g şeklinde tespit edilmiştir.

Bushway vd. (1983)' nin çalışmasında patatesde kafeik asit 0.018 mg/g, kumarik asit 0.016 mg/g, ferulik asit 0.016 mg/g ve klorojenik asit 0.097-0.187 mg/g olarak saptanmıştır.

Hertog (1993)'un çalışmasında bazı meyvelere ait fenolik ekstraktifler incelenmiştir. Çilekte kuersetin 0.0086 mg/g, kamferol 0.012 mg/g, kafeik asit 0.002 mg/g, kumarik asit 0.014-0.027 mg/g, ferulik asit 0.002 mg/g olarak tespit edilmiştir. Üzüm de ise kuersetin 0.012-0.015 mg/g, kamferol 0.002 mg/g, mirisetin 0.0045 mg/g, kateşin 0.019 mg/g ve kumarik asit 0.001-0.003 mg/g şeklinde belirlenmiştir.

Spanos ve Wrolstad (1992) tarafından yapılan çalışmada elmada kuersetin 0.036 mg/g, kamferol 0.002 mg/g, floridzin 0.004-0.019 mg/g, kateşin 0-0.018 mg/g, epikateşin 0.023-0.030 mg/g, kafeik asit 0.002-0.01 mg/g, klorojenik asit 0.002-0.228 mg/g ve armutta kuersetin 0.0001-0.028 mg/g, kamferol 0.0001-0.012 mg/g, kateşin 0.013-0.03 mg/g, epikateşin 0.01 ve klorojenik asit 0.03-0.07 mg/g şeklinde tayin edilmiştir. Gorinstein vd. (2001)'in çalışmasında ise elmada epikateşin 0.009 mg/g, ferulik asit 0.122 mg/g, gallik asit 0.162 mg/g, protokateşik asit 0.162 mg/g, vanilik asit 0.006 mg/g ve *p*-kumarik asit 0.411 mg/g olarak belirlenmiştir.

Köksal (2008)'in çalışmasında şeftali meyvesine ait fenolik ekstraktifler ortaya koyulmuştur. Klorojenik asit 0.0358-0.0862 mg/g, kateşin 0.0023-0.1138 mg/g, epikateşin 0.0027-0.0063 mg/g, siyanidin-3-rutinosit 0.0028-0.0284 mg/g, kuersetin-3-galaktozit 0.0005-0.0042 mg/g, gallik asit 0.0006-0.0014 mg/g şeklinde bulunmuştur.

Pehluvan ve Güteryüz (2004)'ün yapmış olduğu çalışmada böğürtlen meyvesinde antosiyanin 0.83-3.26 mg/g, ellajik asit 0.0369 mg/g, kuersetin 0.0005-0.0035 mg/g, kamferol 0.0001-0.0003 mg/g olarak saptamıştır. Kırmızı ahududu da ise antosiyanin 0.2-0.65 mg/g, ellajik asit, 0.0339 mg/g, kuersetin 0.000118-0.000121 mg/g, kamferol, 0.0001-0.001 mg/g ve mirisetin 0.0023 mg/g şeklinde bulunmuştur.

Pande ve Akoh (2009)'un çalışmasında, nar posasında kafeik asit 0.123-0.144 mg/g, *p*-kumarik asit 0.066-0.081 mg/g, ferulik asit 0.013-0.02 mg/g, kateşin 0.827-1.012 mg/g, epikateşin 0.096- 0.117 mg/g ve kuersetin 0.667-0.771 mg/g olarak tespit edilmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Çalışmada üç ayrı maki bitkisi *Myrtus communis* (Mersin), *Fontanesia phillireaoides* (Çılbırtı) ve *Paliurus spina-christi* (Karaçalı)'den alınan dal ve gövde örnekleri materyal olarak kullanılmıştır.

##### 3.1.1. Bitki örneklerinin alındığı sahanın tanıtımı

Örnekler Aşağıgökdere'nin (Isparta) doğusunda yer alan bölgeden temin edilmiştir. Saha ekolojik özellikler bakımından;

(1.) Deniz Etkisine Açık Yetiştirme Ortamı Bölgeleri Grubu

(1.1.) Batı Akdeniz Yetiştirme Ortamı Bölgesi

(1.1.2.) Alt Kızılçam Kuşağı (100-500 m)

(1.1.2.2.) Antalya-Anamur Yöresi

içerisinde bulunmatadır (Kantarıcı, 1991). Bitki örneklerinin toplandığı bölgede Akdeniz iklim etkisi hakimdir.. Alanı en iyi temsil edebilecek ve sahaya en yakın olan Sütçüler meteoroloji istasyonu verilerine göre yıllık ortalama yağış 950.1 mm, yıllık ortalama sıcaklık 13.1 °C'dir (DMİ, 2006). Thornthwaite yöntemine göre iklim tipi B2 B1' s2 b3' simgesi ile ifade edilen nemli, mezotermal, yazın çok kuvvetli su eksikliği olan, deniz iklimi etkisine benzer iklim tipidir (Thornthwaite, 1948).

Bitki örneklerinin alındığı sahanın genel bakışı batı, ortalama yükseltisi 350 metredir. Alt yamaçta yer alan sahanın anakayasası kilitaşlıdır (Karatepe, 2014). Araştırma alanında topraklar killi balçık türünde, toprak reaksiyonu hafif alkalin (pH=7.5-8.0) ve çok kireçli (%10-20) düzeydedir (Gürlevik vd., 2009).

##### 3.1.2. Araziden örnek alımı

Çalışmada 2010 yılı Eylül ayı 2. haftasında her bir tür için beş farklı bireyden dal ve gövde örnekleri toplanmıştır. Dal örnekleri bitkinin en yüksek noktasından aşağıya doğru tepe tacının 1/3'lük kısmının alt sınırından dört farklı yönde olacak şekilde alınmıştır. Gövde örnekleri ise gövdenin orta kısımlarından alınmıştır.

### **3.1.3. Örneklerin öğütülmesi**

Temin edilen dal ve gövde örnekleri öncelikle yongalanmış ve hava kurusu hale getirilerek karıştırılmış ve sonrasında Retsch SK1 değirmeni ile öğütülüp 40-100 mesh'lik eleklerden geçirilmiştir.

## **3.2. Yöntem**

### **3.2.1. Örneklerin rutubetini belirleme (TAPPI T 264 om-88)**

Her bir türe ait 2 g materyal behere konularak etüvde kurutulmuştur. Daha sonra örneğin tam kuru ağırlığı yüzdesel olarak hesaplanmıştır.

### **3.2.2. Etanol-sikloheksan çözünürlüğü**

Her bir türe ait 12 g materyal ekstraksiyon balonuna konulmuş ve 300 mL'lik etanol-sikloheksan (1:2) karışımı ile 6 saat ve devamında etanol ile ekstrakte edilmiştir. Çözünen madde miktarı tam kuru materyal yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

### **3.2.3. Holoselüloz tayini**

Her bir türe ait ekstraktan arındırılmış 5 g materyal; 160 mL su, 1.5 g NaClO<sub>2</sub> ve 0.5 mL saf asetik asitle erlene konularak ağzı kapatılmış ve bir saat süre ile 78-80 °C deki su banyosunda bekletilmiştir. Bir saat sonra karışıma 1.5 g NaClO<sub>2</sub> ve 0.5 mL saf asetik asit ilave edilerek bir saat süreyle ısıtmaya devam edilmiştir. Bu işlem bir kez daha tekrarlandıktan sonra karışım cam krozeden süzümüştür. Ortaya çıkan kalıntı önce asetonla daha sonra soğuk saf su ile tekrar yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak saptamıştır (Wise ve Karl, 1962).



### 3.2.4. Selüloz tayini

Daha önce alkol-sikloheksan ekstraksiyonuna uğratılmış örnekten 2 g alınarak balon içerisine konulmuştur. Üzerine 40 mL etanol ve 10 mL HNO<sub>3</sub> ilave edilerek bir ısıtıcıda, geri soğutucu altında kaynamaya bırakılmıştır. Bir saat sonra kroze yardımıyla sıvı balondan süzülerek uzaklaştırılmış ve yeniden etanol-HNO<sub>3</sub> karışımı örneğe ilave edilerek kaynatma işlemine devam edilmiştir. Aynı işlem bir saat arayla 3 kez daha tekrarlanmıştır. İşlem sonunda karışım 2 nolu krozeden süzülerek sıcak su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak tespit edilmiştir (Kurschner ve Hoffer, 1969).

### 3.2.5. α-selüloz tayini (TAPPI T 203 os-71)

Her bir holoselüloz örneğinden 2 g alınarak, α-selüloz tayininde kullanılmıştır. Örnek behere konulduktan sonra üzerine 10 mL %17.5'luk NaOH çözeltisinden ilave edilip, iyice karıştırılmıştır. 5 dakika sonra 5 mL %17.5'luk NaOH çözeltisinden tekrar ilave edilip karıştırılmış ve bu işlem 5 dakika arayla iki kez daha tekrar edilmiştir. Karışım 20 °C deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 33 mL saf su ilave edilerek karıştırılmıştır. 1 saat süreyle bekletildikten sonra krozeden saf su ile süzülmüştür.

Her bir örnek sırayla % 8.3'lük NaOH çözeltisi ve saf suyla yıkandıktan sonra üzerine %10'luk asetik asit dökülerek 3 dakika süreyle bekletilmiştir. Daha sonra tekrar saf suyla yıkanıp, etüvde kurutulmuştur. Tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak belirlenmiştir.

### 3.2.6. Lignin tayini (TAPPI T 222 om-88)

Daha önceden alkol sikloheksan çözünürlüğüne uğratılan örnekten 1 g tartıldıktan sonra behere aktarılmış ve üzerine 15 mL % 72' lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiştir. Örnek ara ara karıştırılarak 20 °C sıcaklıkta iki saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda materyal 1000 mL'lik erlenmayer içine alınmış ve üzerine 560 mL saf su eklenerek, bir geri soğutucu altında 4 saat süreyle kaynatılmıştır. Kaynatama işlemi sonunda dört nolu

krozeden süzülerek, 500 mL sıcak saf su ile yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Tam kuru ekstraktan arındırılmış materyal yüzdesi olarak hesaplanmıştır.

### **3.2.7. Kül tayini (TAPPI T 211 om-85)**

Her bir türe ait 2 g materyal porselen krozede ilk olarak bek alevinde hafif ateşte tüm karbon uzaklaştırılıncaya kadar yakıldıktan sonra kül fırınında  $575\pm 25$  °C' de sabit tartıma ulaşıncaya kadar yakılmıştır. Kül miktarı tam kuru materyal yüzdesi olarak saptanmıştır.

### **3.2.8. Suda çözünürlük (TAPPI T 207 om-88)**

#### **3.2.8.1. Soğuk su çözünürlüğü**

Her bir türe ait 2 g materyal behere konulmuş ve üzerine 300 mL saf su eklenmiştir. Bu karışım  $23\pm 2$ °C' de 48 saat süreyle sık sık karıştırılmıştır. Bu sürenin sonunda örnek krozeden süzülerek, saf suyla yıkanmış ve etüvde kurutulmuştur. Tam kuru materyal yüzdesi olarak belirlenmiştir.

#### **3.2.8.2. Sıcak su çözünürlüğü**

100 mL saf su ile birlikte 2 g örnek geri soğutucu altında 200 mL'lik erlene yerleştirilmiştir. Erlen kaynayan su banyosuna konulmuş ve 3 saat bekletilmiştir. Sonra karışım krozeden süzölmüş ve sıcak suyla yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. Tam kuru materyal yüzdesi olarak saptanmıştır.

### **3.2.9. %1'lik NaOH çözünürlüğü (TAPPI T 212 om-88)**

Her bir türe ait 2 g materyal 200 mL'lik beher içerisine konulmuş üzerlerine %1'lik NaOH çözeltisinden 100 mL eklendikten sonra beherin ağzı kapatılmış ve su banyosuna ( $87-100$  °C) yerleştirilmiştir. Beherin su banyosuna yerleştirilmesinden sonraki 10., 15. ve 25. dakikalarda 3 defa karıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. 1 saat sonra beherdeki karışım krozeden süzölüp, 50 mL %10'luk asetik asit ile daha sonra

sıcak saf su ile yıkanarak etüvde kurutulmuştur. Tam kuru materyal yüzdesi olarak belirlenmiştir.

### 3.2.10. Fenolik ekstraktif madde analizi

Fenolik ekstraktif madde analizi örneklerin soxhlet cihazında 6 saat süreyle metanol ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktlarda SHIMADZU sistem HPLC cihazı ile Caponio vd., (1999)'ne ait metod modifiye edilerek gerçekleştirilmiştir. Kullanılan gradient programı çizelge 3.1'de gösterilmiştir.

HPLC analizi aşağıda belirtilen çalışma koşulları altında yapılmıştır.

Dedektör: DAD dedektör ( $\lambda_{max}=278$ )

Auto sampler: SIL-10AD vp

Systemcontroller: SCL-10Avp

Pump: LC-10ADvp

Degasser: DGU- 14A

Columnoven: CTO-10Avp

Kolon: Agilent Eclipse XDB-C18 (250x4.60 mm) 5 mikron

Mobil faz: A: %3 asetik asit, B: Metanol

Akış Hızı: 0.8 mL / dakika

Kolon sıcaklığı: 30 °C

Enjeksiyon hacmi: 20 mikrolitre

Çizelge 3.1. Gradient programı

Zaman (dk)	0.1	20	28	35	50	60	62	70	73	75	80	81
%A	93	72	75	70	70	67	58	50	30	20	0	93
%B	7	28	25	30	30	33	42	50	70	80	100	7

### 3.2.11. İstatistik değerlendirme

Çalışmada kullanılan örneklere ait yüzdesel değerlerden ayrı ayrı 3 elemanlı gruplar halinde veri kütükleri oluşturulmuş ve yüzdesel değerlerin  $\text{ArcsinP}^{1/2}$  dönüşümleri yapılmıştır. İlk olarak aritmetik ortalamaların kontrolü için Basit varyans analizi

(Anova Testi) gerçekleştirilmiştir. Anova testi sonucunda istatiksel açıdan farklılığın oluştuğu durumlarda farklı grupların tespit edilebilmesi için Duncan testi kullanılmıştır.



## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1. Etanol-sikloheksan çözünürlüğü

Örneklere uygulanan etanol-sikloheksan ekstraksiyonu sonucunda elde edilen ekstraktiflerin miktarlarına ait verilerin aritmetik ortalamaları basit varyans analizi (Anova testi) ile kontrol edilmiş ve saptanan sonuçlar çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Etanol-sikloheksan ekstraksiyonu sonucu örneklerdeki ekstraktif madde miktarlarına ait varyans analizi

Varyans Kaynağı	Tüm Varyans	Serbestlik Derecesi	Varyans	F-Oranı	Olasılık (P)
Guruplar arası	2.010	2	1.005	12.763**	0.007
Guruplar içi	0.472	6	0.079		
Toplam	2.482	8			

\*P<0.05, \*\*P<0.01, \*\*\*P<0.001

Anova testi sonucuna göre F=12.763 iken P<0.01 olup, ekstraktif madde miktarına ait gruplar aritmetik ortalamalar bakımından farklılık göstermiştir.

Anova testi sunucunda görülen farklılık neticesinde Duncan testine geçilmiştir. Duncan testi sorası elde edilen sonuçlara göre çalışmada kullanılan mersin ve çilbirtü türleri homojen bir grup oluşturarak karaçalıdan ayrılmıştır (Çizelge. 4.2).

#### 4.2. Holoselüloz miktarı

Örneklerdeki holoselüloz yüzdelerinin aritmetik ortalamalarının kontrolü basit varyans analizi (Anova testi) ile saptanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Örneklerdeki holoselüloz miktarlarına ait varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynağı	Tüm Varyans	Serbestlik Derecesi	Varyans	F-Oranı	Olasılık (P)
Guruplar arası	2.530	2	1.265	21.767**	0.002
Guruplar içi	0.349	6	0.58		
Toplam	2.879	8			

\*P<0.05, \*\*P<0.01, \*\*\*P<0.001

Örneklerdeki holoselüloz miktarlarına uygulanan Anova testi sonucu F=21.767 ve P<0.01 olup, holoselüloz gurupları aritmetik ortalamalar bakımından farklılık göstermiştir.

Anova testinde oluşan farklılaşma sebebiyle Duncan testine geçilmiş ve elde edilen sonuçlara göre çalışmada kullanılan örnekler arasında homojen bir guruplaşma oluşmamıştır (Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4. Örneklerdeki holoselüloz miktarlarına ait Duncan testi sonuçları

	N	1	2	3
Mersin	3	58.4839		
Çılbırtı	3		59.0780	
Karaçalı	3			59.7906
Olasılık		1.000	1.000	1.000

N: Tekrar Sayısı

Örneklerdeki ortalama holoselüloz değerleri şekil 4.2'de gösterilmiştir. Ortalama holoselüloz miktarları sırasıyla mersinde %72.64, çılbırtıda %73.55 ve karaçalıda

#### 4.4. $\alpha$ -selüloz miktarı

Örneklerdeki  $\alpha$ -selüloz miktarlarına ait değerlerin aritmetik ortalamalarının kontrolü basit varyans analizi (Anova testi) ile saptanmış ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.7’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.7. Örneklerdeki  $\alpha$ -selüloz miktarlarına ait varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynağı	Tüm Varyans	Serbestlik Derecesi	Varyans	F-Oranı	Olasılık (P)
Guruplar arası	2.763	2	1.382	72.815***	0.000
Guruplar içi	0.114	6	0.19		
Toplam	2.877	8			

\*P<0.05, \*\*P<0.01, \*\*\*P<0.001

Anova testi sonucunda F=72.815 iken P<0.001 olup,  $\alpha$ -selüloz gurupları aritmetik ortalamalar bakımından farklılık göstermiştir.

Aritmetik ortalamaların farklılık göstermesi sonucunda Duncan testi uygulanmış olup, elde edilen sonuçlara göre örneklerin farklı guruplarda yer aldığı görülmüştür (Çizelge 4.8).

Çizelge 4.8. Örneklerdeki  $\alpha$ -selüloz miktarlarına ait Duncan testi sonuçları

	N	1	2	3
Mesin	3	39.9285		
Çılbırtı	3		40.5505	
Karaçalı	3			41.2842
Olasılık		1.000	1.000	1.000

N: Tekrar Sayısı

Örneklerin ortalama  $\alpha$ -selüloz değerleri şekil 4.4’te gösterilmiştir. Ortalama  $\alpha$ -selüloz miktarları sırasıyla mersinde %41.16, çılbırtıda %42.23 ve karaçalıda %43.50

#### 4.6. Kül miktarı

Örneklerdeki kül miktarlarına ait sonuçların aritmetik ortalamalarının kontrolü basit varyans analizi (Anova testi) ile tespit edilmiş olup, elde edilen sonuçlar çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.11. Örneklerdeki kül miktarlarına ait varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynağı	Tüm Varyans	Serbestlik Derecesi	Varyans	F-Oranı	Olasılık (P)
Guruplar arası	3.713	2	1.857	111.444***	0.000
Guruplar içi	0.100	6	0.017		
<b>Toplam</b>	<b>3.813</b>	<b>8</b>			

\*P<0.05, \*\*P<0.01, \*\*\*P<0.001

Anova testine göre F=111.444 iken P<0.001 olup, kül miktarlarına ait guruplar aritmetik ortalamalar bakımından farklılık göstermiştir.

Farklılaşma sonucunda yapılan Duncan testine göre çalışmada kullanılan türlere ait örnekler arasında homojen bir gruplaşma oluşmamıştır (Çizelge 4.12).

Çizelge 4.12. Örneklerdeki kül miktarlarına ait Duncan testi sonuçları

	N	1	2	3
Mersin	3	8.3362		
Çılbırtı	3		7.6273	
Karaçalı	3			9.1982
Olasılık		1.000	1.000	1.000

N: Tekrar Sayısı

Örneklerin ortalama kül değerleri şekil 4.6’da gösterilmiştir. Ortalama kül miktarları sırasıyla mersinde %2.1, çılbırtıda %1.76 ve karaçalıda %2.55 olarak saptanmıştır. En düşük kül miktarı çılbırtıda, en yüksek kül miktarı ise karaçalıda belirlenmiştir.



#### 4.8. Sıcak su çözünürlüğü

Örneklerdeki sıcak su çözünürlüğüne ait değerlerin aritmetik ortalamalarının kontrolü basit varyans analizi (Anova testi) ile belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.15'te gösterilmiştir.

Çizelge 4.15. Örneklerdeki sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analiz sonuçları

Varyans Kaynağı	Tüm Varyans	Serbestlik Derecesi	Varyans	F-Oranı	Olasılık (P)
Guruplar arası	0.384	2	0.192	30.943***	0.000
Guruplar içi	0.037	6	0.006		
Toplam	0.421	8			

\*P<0.05, \*\*P<0.01, \*\*\*P<0.001

Anova testi sonucunda F=30.943 ve P<0.001 ile sıcak su çözünürlüğü grupları aritmetik ortalamalar bakımından farklılık göstermiştir.

Anova testi sonucunda meydana gelen farklılık neticesinde Duncan testi uygulanmıştır. Elde edilen sonuçlarına göre mersin, çılıbırtı ve karaçalı türlerinin homojen gruplaşma oluşturamadığı görülmüştür (Çizelge 4.16).

Çizelge 4.16. Örneklerdeki sıcak su çözünürlüğüne ait Duncan testi sonuçları

	N	1	2	3
Mersin	3	21.0196		
Çılıbırtı	3		20.5181	
Karaçalı	3			20.8248
Olasılık		1.000	1.000	1.000

N: Tekrar Sayısı

Örneklerdeki ortalama sıcak su çözünürlüğü değerleri şekil 4.8'de gösterilmiştir. Buna göre ortalama sıcak su çözünürlüğü sırasıyla mersinde %12.85, çılıbırtıda

#### 4.10. Kimyasal bileşenler ve çözünürlük değerleri

Örneklerin kimyasal bileşenlerine ait miktarlar ve çözünürlük değerleri çizelge 4.19'da gösterilmiştir.

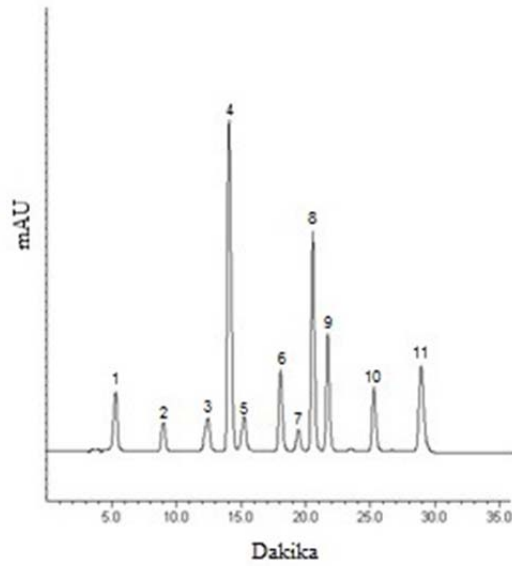
Çizelge 4.19. Örneklerdeki kimyasal bileşenlere ait miktarlar ve çözünürlük değerleri

<b>Analiz</b>	<b>Mersin (%)</b>	<b>Çılbırtı (%)</b>	<b>Karaçalı (%)</b>	<b>Anova testi (P&lt;0.01 için)</b>	<b>Anova testi (P&lt;0.001 için)</b>
<b>Etanol-sikloheksan çözünürlüğü</b>	2.33 <sup>a</sup>	2.39 <sup>a</sup>	2.91 <sup>b</sup>	F=12.763	
<b>Holoseülüz miktarı</b>	72.64 <sup>a</sup>	73.55 <sup>b</sup>	74.64 <sup>c</sup>	F=21.767	
<b>Selüloz miktarı</b>	50.93 <sup>a</sup>	52.17 <sup>b</sup>	53.48 <sup>c</sup>		F=110.757
<b><math>\alpha</math>-selüloz miktarı</b>	41.16 <sup>a</sup>	42.23 <sup>b</sup>	43.50 <sup>c</sup>		F=72.815
<b>Lignin miktarı</b>	24.11 <sup>a</sup>	23.13 <sup>b</sup>	22.22 <sup>c</sup>		F=75.744
<b>Kül miktarı</b>	2.10 <sup>a</sup>	1.76 <sup>b</sup>	2.55 <sup>c</sup>		F=111.444
<b>Soğuk su çözünürlüğü</b>	10.23 <sup>a</sup>	10.45 <sup>b</sup>	12.04 <sup>c</sup>		F=326.026
<b>Sıcak su çözünürlüğü</b>	12.85 <sup>a</sup>	12.27 <sup>b</sup>	12.63 <sup>c</sup>		F=30.943
<b>%1'lik NaOH çözünürlüğü</b>	28.75 <sup>a</sup>	28.11 <sup>b</sup>	28.45 <sup>c</sup>		F=38.847

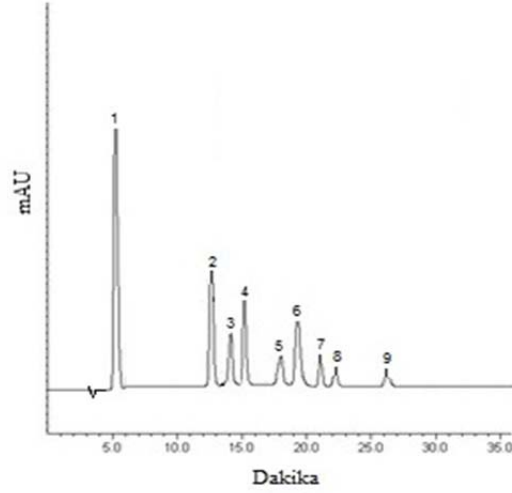
#### 4.11. HPLC (Yüksek performans sıvı kromatografisi) bulguları

Çalışmaya ait örneklerdeki fenolik ekstraktif madde miktarı tayininde HPLC tekniğinden yararlanılmıştır. Örneklerdeki fenolik ekstraktiflerin tespitinde kullanılan standartlara ait kromatogram şekil 4.10'da gösterilmiştir.

Standartlar sırasıyla gallik asit, protokateşik asit, kateşin, *p*-hidroksibenzoik asit, klorojenik asit, kafeik asit, epikateşin, siringik asit, vanilin, *p*-kumarik asit ve ferulik asit şeklindedir.

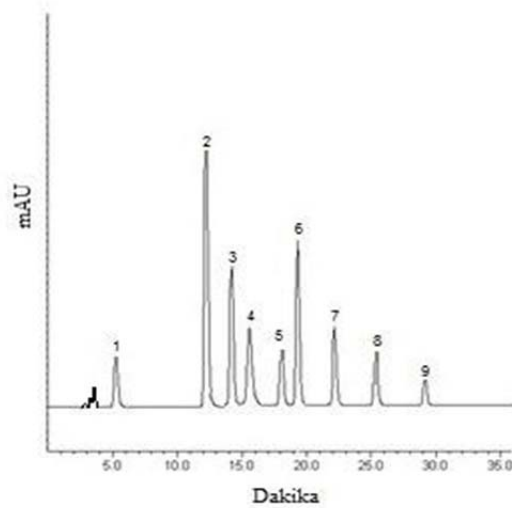


Şekil 4.10. Standartlara ait HPLC kromatogramı (1:gallik asit, 2:protokateşik asit, 3:kateşin, 4:*p*-hidroksibenzoik asit, 5:klorojenik asit, 6:kafeik asit, 7:epikateşin, 8:siringik asit, 9:vanilin, 10:*p*-kumarik asit ve 11:ferulik asit)



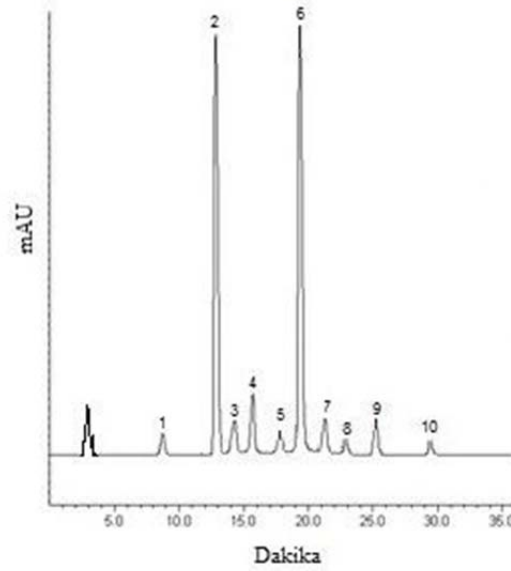
Şekil 4.11. Mersin örneğine ait HPLC kromatogramı (1:gallik asit, 2:kateşin, 3:*p*-hidroksibenzoik, 4:klorojenik asit, 5:kafeik asit, 6:epikateşin, 7:siringik asit, 8:vanilin ve 9:*p*-kumarik asit)

Mersin örneğinde fenolik ekstraktif madde olarak gallik asit, kateşin, *p*-hidroksibenzoik, klorojenik asit, kafeik asit, epikateşin, siringik asit, vanilin ve *p*-kumarik asit, saptanmıştır (Şekil 4.11). Örnekte tespit edilen miktarı en yüksek fenolik bileşenlerin 0.59 mg/g ile gallik asit ve 0.25 mg/g ile kateşin olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12. Çılbırtı örneğine ait HPLC kromatogramı (1:gallik asit, 2:kateşin, 3:*p*-hidroksibenzoik asit, 4:klorojenik asit, 5:kafeik asit, 6:epikateşin, 7:vanilin, 8:*p*-kumarik asit ve 9:ferulik asit)

Çılbırtıda fenolik ekstraktif madde olarak gallik asit, kateşin, *p*-hidroksibenzoik asit, klorojenik asit, kafeik, epikateşin, vanilin, *p*-kumarik asit ve ferulik asit tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Elde edilen sonuçlar içerisinde en yüksek değerlere 0.08 mg/g ile kateşin, 0.047 mg/g ile epikateşin ve 0.042 mg/g ile *p*-hidroksibenzoik asitin sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.13. Karaçalı örneğine ait HPLC kromatogramı (1:protokateşik asit, 2:kateşin, 3:*p*-hidroksibenzoik asit, 4:klorojenik asit, 5:kafeik asit, 6:epikateşin, 7:siringik asit, 8:vanilin, 9:*p*-kumarik asit ve 10:ferulik asit)

Karaçalıda tespit edilen fenolik ekstraktifler protokateşik asit, kateşin, *p*-hidroksibenzoik asit, klorojenik asit, kafeik asit, epikateşin, siringik asit, vanilin, *p*-kumarik asit ve ferulik asit şeklindedir (Şekil 4.13). Bileşenler içerisinde en yüksek değerlere 0.85 mg/g ile epikateşin ve 0.84 mg/g ile kateşinde rastlanmıştır.

Örneklerde tespit edilen fenolik ekstraktifler tam kuru materyalde mg/g olarak çizelge 4.20’de verilmiştir.

Çizelge 4.20. Örneklerdeki fenolik madde kompozisyonu (mg/g)

<b>Fenolik Bileşenler</b>	<b>Mersin (mg/g)</b>	<b>Çılbırtı (mg/g)</b>	<b>Karaçalı (mg/g)</b>
gallik asit	0.59	0.02	-
protokateşik asit	-	-	0.03
kateşin	0.25	0.08	0.84
<i>p</i> -hidroksibenzoik asit	0.10	0.04	0.05
klorojenik asit	0.17	0.03	0.09
kafeik asit	0.04	0.02	0.02
epikateşin	0.15	0.05	0.85
siringik asit	0.05	-	0.05
vanilin	0.02	0.03	0.01
<i>p</i> -kumarik asit	0.02	0.02	0.06
ferulik asit	-	0.01	0.01
<b>Toplam</b>	<b>1.39</b>	<b>0.30</b>	<b>2.01</b>

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Orman ürünleri endüstrisinin gelişimi ve buna paralel olarak odun hammaddesine duyulan gereksinimin gün geçtikçe artması, ihtiyaç dorultusunda daha fazla talep meydana getirmiş olup, sınırlı olan mevcut kaynakların yerine odun hammaddesine alternatif olabilecek veya birlikte kullanılabilecek bitkiler üzerine yapılan araştırmaları artırmıştır. Çalışmada ülkemizde oldukça yaygın olarak bulunan ancak kullanım alanları düşünüldüğünde henüz etkin bir şekilde yararlanılamayan mersin, çılıbırtı ve karaçalı türlerinin kimyasal içeriği ile fenolik ekstraktiflerinin çeşit ve miktarları ortaya konularak bu türlerin orman endüstrisinde kullanılabilirliği tartışılmıştır.

Gerçekleştirilen literatür incelemesinde, günümüz endüstrisinde odun hammaddesi olarak kullanılan türlerin kimyasal yapısı ve fenolik ekstraktifleri üzerine yapılan çok sayıda çalışmaya rastlanmıştır (Bkz. 2).

Kaynak özetinde bulunan iğne yapraklı türlere ait holoselüloz değerleri ortalaması %72.31, yapraklı türlerde %77.59 şeklindedir (Bkz. 2). Mersin, çılıbırtı ve karaçalı bitkilerinde holoselüloz miktarları ise sırasıyla %72.64, %73.55 ve %74.64 olarak tespit edilmiş olup elde edilen sonuçlar iğne yapraklı ve yapraklı türlere ait ortalama değerler aralığında sıralanmaktadır.

Selülozun yapıtaşı birimi olan glukoz, hidroliz sonucunda ürün olarak elde edilmektedir. Glukozun asit ile muamele, hidrilleme ve fermantasyon işlemleri sonucunda önemli dönüşüm ürünleri ortaya çıkmaktadır, diğer polisakkarit gruplarını meydana getiren hemiselülozların yapı taşı birimleri de mayalandırma, hidrilleme ve asit uygulanması gibi yöntemlerle farklı ürünlere dönüştürülebilmektedir (Wegener, 1982; Fengel ve Wegener, 1984). Mersin, çılıbırtı ve karaçalı bitkilerinde saptanan holoselüloz (selüloz ve hemiselülozlar) miktarları iğne yapraklı türlerle benzerlik göstermekte olup, bu açıdan değerlendirildiğinde araştırma konusu türler, oduna eşdeğer bir hammadde olabilecek ya da birlikte kullanılabilecek özellik göstermektedirler.

Lif üretiminde kullanılacak hammaddenin kimyasal yapısının bilinmesi elde edilecek kağıt hamurunun miktarını ve özelliklerini belirlemede oldukça önemlidir. Selüloz

oranının düşük veya yüksek olması verim üzerine, lignin oranının düşük veya yüksek olması pişirme koşullarının belirlenmesinde bir göstergedir. Diğer taraftan hemiselülozların oranı ve çeşidi liflerin sağlamlığını ve dövülme kabiliyetini çeşitli yönlerden etkilemektedir (Eroğlu 1980).

Literatürdeki çalışmalarda elde edilen sonuçlara göre selüloz miktarlarının ortalaması iğne yapraklı türlerde %47.92 ve yapraklı türlerde %49.44 olarak belirlenmiştir (Bkz. 2). Mersin, çılıbırtı ve karçalı bitkilerinde bulunan selüloz miktarları sırasıyla %50.93, %52.17 ve %53.48 şeklinde olup elde edilen değerlerin yapraklı ve iğne yapraklı türlere ait ortalama değerden yüksek olduğu görülmektedir.

Çalışmadaki türlerde  $\alpha$ -selüloz miktarları mersinde %41.16, çılıbırtıda %42.23 ve karçalıda %43.50 şeklinde tespit edilmiştir. Kaynak özetinde sunulan iğne yapraklı türlerde ortalama değer %44.12 iken yapraklı türlerde bu değer %46.67 şeklindedir (Bkz. 2). Çalışmadaki belirlenen verilere bakıldığında,  $\alpha$ -selüloz miktarının iğne yapraklı ve yapraklı türlere göre daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir.

Kağıt üretiminde kullanılabilecek olan lignoselülozik bir materyalin selüloz miktarının %30 oranından daha yüksek olması gerekmektedir (Tutuş, 2000). Farklı bir kaynaktan ise kağıt endüstrisinde kullanılacak hammaddenin %35 ve üstü selüloz, %40 ve üstü  $\alpha$ -selüloz oranına sahip olmasının kağıt hamuru üretimi açısından uygun olduğu belirtilmiştir (Çömlekçioğlu, 2005). Türlerimizi bu yönüyle incelediğimizde saptanan selüloz ve  $\alpha$ -selüloz değerlerinin kağıt hamuru üretimine hammadde olabilecek niteliğe sahip oldukları görülmektedir. Yine çalışma konusu olan bitkilerdeki selüloz ve  $\alpha$ -selüloz değerlerinin şekerleştirme ürünü olan glukoz potansiyeli bakımından önemli bir düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.

Kaynak özetinde sunulan çalışmalardaki lignin değerleri ortalaması iğne yapraklı türlerde %28.13 ve yapraklı türlerde %21.72 şeklinde hesaplanmıştır (Bkz. 2). Çalışmada kullanılan mersin, çılıbırtı ve karçalıda saptanan lignin değerleri ise sırasıyla %24.11, %23.13 ve %22.22 olup her üç bitkiye ait sonuçlar literatürdeki yapraklı türlerin ortalama değeriyle yakınlık göstermektedir.



Lignin kağıt üretim prosesinde ağartılmamış hammadde de lif maddesi bileşeni, ağartma ve şekerleştirme işlemlerinden sonra ise enerji hammaddesi ve polimer hammaddesi olarak önem taşımaktadır ve çeşitli dönüşüm ürünleri ortaya koymaktadır (Wegener, 1982; Fengel ve Wegener, 1984). Mersin, çılıbırtı ve karaçalı türlerinde belirlenen lignin miktarları, söz konusu bitkilerin bu doğrultuda oduna alternatif olabileceklerini göstermektedir.

Literatürde yer alan çalışmalarda kül tayini sonuçlarına göre iğne yapraklı türlerin kül değeri ortalama %0.37 iken yapraklı türlerde ortalama %0.53 şeklindedir (Bkz. 2). Çalışmada türlerdeki kül değerleri hem iğne yapraklı hemde yapraklı türlerden daha fazla olup mersinde %2.1, çılıbırtıda %1.76 ve karaçalıda %2.55 olarak bulunmuştur.

Oduna Mn oranının yüksek olması hamurun ağartılma aşamasında olumsuz etki yaratmaktadır. Bunun yanı sıra selüloz türevleri endüstrisinde kullanılacak hamurlarda ( $\alpha$  hamuru) kül bulunması tercih edilmeyen bir durumdur. Hammaddede bulunan kül miktarı ve külü oluşturan bileşiklerin odunun pH derecesini etkilediği bilinen bir gerçektir. (Kırcı, 2009). Bu bilgilere dayanarak yapılan değerlendirmede çalışmaya konu olan bitkilerin kül oranı hammadde olarak kullanılabilme yönünden iğne yapraklı ve yapraklı türlere göre olumsuz sonuç göstermektedir.

Literatürde çalışmalara bakıldığında, ekstraktif madde miktarları iğne yapraklı türlerde ortalama %3.30 iken, yapraklı ağaç türlerinde ortalama %3.39 şeklindedir (Bkz. 2). Çalışmada etanol-sikloheksan ekstraksiyonu sonucu saptanan ekstraktif madde miktarları mersinde %2.33, çılıbırtıda %2.39 ve karaçalıda %2.91 şeklinde olup, iğne yapraklı ve yapraklı türlere göre daha düşük düzeyde olduğu görülmektedir.

Çalışmadaki türlerden elde edilen sonuçlara göre sıcak su çözünürlük değerleri mersin, karaçalı ve çılıbırtı için sırasıyla %12.85, 12.27 ve 12.63 şeklindedir (Bkz. 2). Literatürdeki sıcak su çözünürlük değerleri iğne yapraklı türlerde ortalama %3.10 iken yapraklı türlerde ortalama %4.67 şeklinde olup çalışmadaki türlerde tespit edilen sonuçların bu değerlerden daha yüksek olduğu görülmektedir.

Literatür özetinde sunulan soğuk su çözünürlük değerleri iğne yapraklı türlerde ortalama %2.41 ve yapraklı türlerde ortalama %3.53 şeklinde tespit edilmiştir (Bkz. 2). Çalışmada mersin, çılıbırtı ve karaçalıda belirlenen soğuk su çözünürlük değerleri sırasıyla %10.23, 10.45 ve 12.04 şeklindedir. Elde edilen sonuçların hem iğne yapraklı hemde yapraklı türlerin ortalama değerlerinden daha yüksek seviyede olduğu görülmektedir.

Kaynak özetindeki çalışmalara göre %1 NaOH çözünürlük değerleri iğne yapraklı türlerde ortalama %11.83 iken yapraklı türlerde ortalama %19.20 şeklindedir (Bkz. 2). Çalışmadaki bitkilerin %1 NaOH çözünürlükleri hem iğne yapraklı hemde yapraklı türlerin ortalama değerlerinden oldukça yüksek sonuçlar vermiş olup mersinde %28.75, çılıbırtıda %28.11 ve karaçalıda %28.45 olarak belirlenmiştir.

Odundaki ekstraktif maddelerin tamamı tek bir çözücüde izole etmek mümkün olmamaktadır. Genellikle etanol-benzen, etanol-toluen ve etanol-sikloheksan karışımları kullanılarak odundaki daha çok yağlar, reçine, stereoller ve terpenlerden farklı olarak suda çözünebilen organik maddeler de çözülebilmektedir (Garves, 1981). Sıcak su ekstraksiyonuyla ise inorganik tuzlar ve düşük moleküllü polisakkaritlerin yanı sıra bir miktar reçine ve nişasta da çözünmektedir. Sudan, bazı türlerde hemiselülozlar için de çözücü olarak faydalanılmaktadır. %1 NaOH ekstraksiyonu ile odundaki bir kısım lignin, düşük moleküllü hemiselülozlar ve bir kısım düşük moleküllü selüloz çözünebilmektedir (Pettersen, 1984). Kağıt hamuru üretim çalışmalarının alkali ortamda yapılması açısından, hammaddenin %1 NaOH çözünürlüğünün yüksek olmasının proses için avantaj sağlayacağı bilinmektedir (Çömlekçioğlu, 2005). Bu yönüyle çalışmadaki türlere ait %1 NaOH çözünürlük değerleri bazik ortam üretim koşulları için olumlu sonuçlar sergilemektedir.

Tespit edilen toplam fenolik madde miktarı mersin, çılıbırtı ve karaçalı bitkilerinde sırasıyla 1.39, 0.30 ve 2.01 mg/g şeklindedir. Mersin bitkisinden elde edilen toplam fenolik madde miktarı Kılıç vd. (2011) tarafından *Abies nordmanniana* kozalağında (1.13 mg/g) ve Kılıç ve Niemz (2012) tarafından *Ramin* odununda (1.17 mg/g) tespit edilen değerle benzerlik göstermektedir. Karaçalı bitkisinden elde edilen toplam fenolik madde miktarı Kılıç vd. (2011) tarafından *Pinus halepensis* (1.7 mg/g) kozalağı ve Kılıç ve Niemz (2012) tarafından *Merbau* (1.64 mg/g) odununda

saptanan değerlerle yakınlık göstermektedir. ılıbırtı bitkisinde ise belirlenen toplam fenolik madde miktarı mersin ve karaçalı bitkilerine göre daha az olup, Kılıç vd. (2011)'ne ait *Pinus pinea* (0.29 mg/g) ve *Pinus sylvestris* (0.46 mg/g) kozalak değerleri ile paralellik göstermektedir. Çalışmadaki sonuçların, Kılıç ve Niemz (2012) tarafından odun zerine *Gaboon*'da (4.72 mg/g), *Danta*'da (2.81 mg/g) ve Kılıç vd. (2011) tarafından kozalaklar zerine *Abies bornmülleriana*'da (3.69 mg/g) şeklinde elde edilen sonuçlardan daha düşük seviyede olduğu görülmektedir. Kılıç vd. (2011) tarafından *Abies equi-trojani* kozalağında (0.68 mg/g), Kılıç ve Niemz (2012) tarafından odun zerine *Canalate*'de (0.36 mg/g) ve *Wenge*'de (0.32 mg/g) elde edilen sonuçlar çılıbırtıda belirlenen toplam fenolik madde miktarı sonuçlarından daha yüksek iken mersin ve karaçalı türlerine ait değerlerden daha düşük düzeyde olduğu anlaşılmaktadır.

Fenolik bileşenlerden kateşin mersin, çılıbırtı ve karaçalı için sırasıyla 0.25, 0.08 ve 0.84 mg/g şeklinde tespit edilmiştir. Karaçalı bitkisinden elde edilen değer *Gaboon* (0.87 mg/g) odununda saptanan değerle (Kılıç ve Niemz, 2012), mersin bitkisinden elde edilen değer *Juniperus excelsa* (0.20 mg/g) türünün kozalaklarında bulunan değerle (Kılıç vd., 2011) paralellik göstermiştir. ılıbırtı bitkisinden elde edilen değer ise yine (Kılıç ve Niemz, 2012)' in çalışmasındaki *Ramin* (0.05 mg/g) ve *Danta* (0.07 mg/g) tropik odun türlerinin değerleriyle benzerlik göstermiştir.

Gıda maddesi olarak sıkça kullanılan bazı sebze ve meyvelere ait fenolik bileşenlerin toplam miktarları patatesde 0.234 mg/g (Bushway vd., 1983), elmada 0.343 mg/g, armutta 0.15 mg/g (Spanos ve Wrolstad, 1992), zmde 0.0435 mg/g ve ilekde 0.0516 mg/g (Hertog, 1993), şeftalide 0.336 mg/g (Köksal, 2008), böğürtlen de 3.30 mg/g ve ahudududa 0.69 mg/g (Pehlivan ve Güleryüz, 2004), nar posasında 2.15 mg/g (Pande ve Akoh, 2009) şeklinde rapor edilmiştir. Çalışma bitkilerinden mersin ve karaçalıda saptanan toplam fenolik madde miktarı değerlerinin nar posası ve bğrtlenden düşük, diğer sebze ve meyvelerden yüksek olduğu görülmektedir. ılıbırtı bitkisinde belirlenen toplam fenolik madde miktarı ise patates (Bushway vd., 1983), armut (Spanos ve Wrolstad, 1992), zm ve ilekde (Hertog, 1993), tespit edilmiş olan değerlerden yüksek iken elma (Spanos ve Wrolstad, 1992), şeftali (Köksal, 2008), böğürtlen, ahududu (Pehlivan ve Güleryüz, 2004) ve nar posasında (Pande ve Akoh, 2009) saptanan değerlerden düşük olduğu anlaşılmaktadır.

Epikateşin mersin, Çılbırtı ve karaçalı bitkilerinde sırasıyla 0.15 mg/g, 0.05 mg/g ve 0.85 mg/g şeklindedir. Spanos ve Wrolstad (1992) epikateşini elmada 0.023-0.030 mg/g, ve armutda 0.01 mg/g, Pande ve Akoh (2009) nar posasında epikateşini 0.096-0.117 mg/g ve Köksal (2008) Őeftalide epikateşini 0.0027-0.0063 mg/g şeklinde saptamıştır. Bu değerlerin çalışmada kullanılan türlerden daha düşük düzeyde olduğu görülmüştür.

Sonuç olarak ekstraktifler, holoselüloz, selüloz,  $\alpha$ -selüloz ve lignin miktarları bakımından mersin, Çılbırtı ve karaçalı bitkileri odun hammaddesinin kullanılabil-diği kimyasal proseslerde faydalanabilecek özellikler göstermektedirler. Ancak söz konusu bitkilerdeki kül miktarları oduna oranla yüksek değerler içermekte olup, bu bakımdan bir kısım prosesler için hammadde olabilme yönünden olumsuzluk sergilemektedirler. Çalışmaya konu olan bitkilerin znrlk değerleri, odunla karşılaştırıldığında çalışma materyali bitkilerin orman ürünleri endüstrisine ait ilgili proseslerde kullanılacaklarına işaret etmektedir. Mersin, ılbırtı ve karaçalı bitkilerinden elde edilen fenolik madde çeşitliliğine ve değerlerine bakıldığında söz konusu bitkilerin ticari antioksidan üretiminde kullanılacaklarını ortaya koymaktadır.

## KAYNAKLAR

- Adler, E., 1977. Lignin Chemistry-Past, Present and Future. Wood Science and Technology. 11, 169-218.
- Akgül, M., Kırıcı, H., 2002. Kavak Odunundan Etanol-Su Yöntemiyle Çözünebilir Selüloz Elde Edebilme Olanaklarının Araştırılması. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Dergisi, 5(1), 72-85.
- Akgü, M., Üner, B., 2008. The Chemical Composition of Wood and Bark of *Ostrya carpinifolia* Scop.. 3rd. International Sci.Conf. Fortechenvi, May 26-30, Prague, Czech Republic, 215-218.
- Akgül, M., Akça, M., 2014. İğde Ağacı Odunu (*Elaeagnus angustifolia* L.) ve Kabuğunun Kimyasal Analizi II. ULUSAL AKDENİZ ORMAN VE ÇEVRE SEMPOZYUMU “Akdeniz ormanlarının geleceği: Sürdürülebilir toplum ve çevre” 22-24 Ekim, Isparta, 568-573.
- Akpınar, Ö., 2003. Production of ethanol from cellulosic materials (Sözlü sunum). Sürdürülebilir Kalkınma İçin Biyoteknoloji Çalıştayı, Ege Üniversitesi Bilim-Teknoloji ve Araştırma Merkezi (Ebiltem) ve Tubitak, Ekim 21-24, İzmir.
- Al Manasrah, M., 2008. Recovery of Hemicelluloses from Wood Hydrolysates by Membrane Filtration. Lappeenranta University of Technology, Master's Thesis, 98s.
- Anonim, 2015a. Erişim tarihi: 03.12.2015.  
<http://luirig.altervista.org/pics/display.php?pos=234724>.
- Anonim, 2015b. Erişim tarihi: 03.12.2015.  
<http://unpugnoditerra.com/en/product/myrtle-oil/>.
- Anonim, 2015c. Erişim tarihi: 03.12.2015.  
<http://hbogm.meb.gov.tr/modulerprogramlar/kursprogramlari/gida/moduller/fenolikkbilesiklervedogalrenk maddeleri.pdf>.
- Anonim, 2015d. Erişim tarihi: 03.12.2015. [http://plantes-web.fr/plante11519/fontanesia\\_phillyreoides\\_\\_oleaceae.htm](http://plantes-web.fr/plante11519/fontanesia_phillyreoides__oleaceae.htm) çılıbrtı.
- Anonim, 2015e. Erişim tarihi: 03.12.2015. <http://www.botanische-spaziergaenge.at/viewtopic.php?f=569&t=3769&sid=65f3e3b56d27f89d11c2b46ebc344af3>.
- Anonim, 2015f. Erişim tarihi: 03.12.2015.  
<http://keesjan.smugmug.com/keyword/macedonia/i-KWqMLcg/A>.
- Anonim, 2015g. Erişim tarihi: 03.12.2015.  
[https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/55/Paliurus\\_spina christi\\_1.jpg](https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/55/Paliurus_spina christi_1.jpg).

- As, N., Koç, H.K., Doğu, D., Atik, C., Aksu, B., Erdinler, S., 2001. Türkiye’de Yetişen Endüstriyel Öneme Sahip Ağaçların Anatomik, Fiziksel, Mekanik ve Kimyasal Özellikleri, Orman Fakültesi Dergisi, 51(2), 70-84.
- Balasundram, N., Sundram, K., Samman, S., 2006. Phenolic Compounds in Plants and Agri-Industrial By-Products: Antioxidant Activity, Occurrence, and Potential Uses. Food Chemistry, 99, 191-203p.
- Başer, C.H., 2002. Fonksiyonel Gıdalar ve Nutrasötikler, 14. Bitkisel İlaç Hammaddeleri Toplantısı, Bildiriler, Mayıs 2002, Eskişehir, 29-31.
- Bors, W., Heller, W., Michel, C., Saran, M., 1990. Flavonoid as antioxidants: Determination of radical-scavenging efficiencies. Methods in Enzymology, 186, 343-355p.
- Bostancı, Ş., 1985. Adi Kızılağaç (*Alnus glutinosa* L. Gaertn.) Odununu Kağıt Endüstrisinde Değerlendirme Olanakları. Tübitak Yayınları, Toag-Orüter Projesi, Ankara.
- Bushway, R.J., Bureau, J.L., McGann, D.F., 1983. Alpha-chaconine and alpha-solanine content of potato peels and potato peel products. J. Food Science, 48, 84-86.
- Caponio, F., Alloggio, V., Gomes, T., 1999. Phenolic compounds of virgin olive oil: influence of paste preparation techniques. Food Chemistry, 64, 203-209.
- Castañeda-Ovando, A., Pacheco-Hernández, M.L., Páez-Hernández, M.E., Rodríguez, J.A., Galán-Vidal, C.A., 2009. Chemical studies of anthocyanins: A review. Food Chemistry, 113, 859–871.
- Cemeroğlu, B., Acar, J., 1986. Meyve ve Sebze İşleme Teknolojisi. Gıda Teknolojisi Derneği Yayın:6, Ankara.
- Chen, Z.Y., Chan, P.T., Ho, K.Y., Fung, K.P., Wang, J., 1996. Antioxidant activity of natural flavonoids is governed by number and location of their aromatic hydroxyl groups. Chem Phys Lipids, 79, 157–163.
- Chrestini, C., Sermanni, G.G., Argyropoulos, D.S., 1998. Structural Modifications Induced During Biodegradation of Wheat Lignin by *Lentinula Edodes*. Bioorganic & Medicinal Chemistry, 6, 957-973.
- Cimino, F., Sulfaro, V., Trombetta, D., Saija, A., Tomaino, A., 2007. Radical scavenging capacity of several Italian red wines. Food Chemistry, 103, 75–81.
- Clifford, M.N., 2000. Anthocyanins nature, occurrence and dietary burden. Journal of the Science of Food and Agriculture, 80, 1063–1072.

- Cooper, P., Balantinecz, J., 1999. Agricultural Waste Materials For Composites: A Canadian Reality. Centre for Management Technology Global Panel Based Conference, 18-19 October, Nikko Hotel, Kuala Lumpur.
- Copper-Driver, G.A., 2001. Contributions of Jeffrey Harborne and co-workers to the study of anthocyanins. *Phyto Chemistry*, 56, 229–236.
- Çapanoğlu, G.E., Toydemir O.G., Boyacıoğlu, D., 2010. Flavonoidlerin biyoyararlılığını etkileyen faktörler. *Derleme / Review Gıda*, 35(5), 387-394.
- Çelikleş, Y.Ö., Ganzera, M., Akgun, İ., Sevimli, C., Korkmaz, K.S., Bedir, E., 2009. Determination of Polyphenolic Constituents and Biological Activities of Bark Extracts from Different Pinus Species. *Society of Chemical Industry*, 89, 1339–1345.
- Çopur, Y., Güler, C., Akgül, M., Taşçıoğlu, C., 2007. Some chemical properties of hazelnut husk and its suitability for particleboard production. *Build. Environ.*, 42, 2568–2572.
- Çömlekçioğlu, N., 2005. Ülkemizde Doğal Olarak Yayılış Gösteren Crambe Spp.'nin Kimyasal İçeriğinin Ve Endüstriyel Kullanım Alanlarının İncelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 53s, Kahramanmaraş.
- Devlet Meteoroloji İşleri (DMİ), 2006. 1975-1993 Yılları Arasında Isparta (Sütçüler) Yöresine Ait Çok Yıllık İklim Verileri. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı Devlet Meteoroloji İşleri Genel Müdürlüğü, Ankara.
- Dönmez, İ.E., 2010. Yükselti Farkına göre Sarıçamın (*Pinus sylvestris* L.) Anatomik ve Kimyasal Bileşiminde Meydana Gelen Değişimler. Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 1-150s, Bartın.
- Erlund, I., Meririnne, E., Alfthan, G., Aro, A., 2001. Plasma kinetics and urinary excretion of the flavanones naringenin and hesperetin in humans after ingestion of orange juice and grapefruit juice. *J. Nutr.*, 131, 235–241.
- Eroğlu, H., Usta, M., 1989. Investigations on Utilisation Possibilities of White Willow (*Salix alba* L.) Wood in Pulp and Paper Industry, *Journal of Agriculture and Forestry of TUBITAK*, 13(2), 235-245.
- Eroğlu, H., 1980. O<sub>2</sub> - NaOH Yöntemiyle Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Doçentlik, tezi, 180s, Trabzon.
- Faydaoğlu, E., Sürücüoğlu, M., 2013. Tıbbi ve Aromatik Bitkilerin Antimikrobiyal, Antioksidan Aktiviteleri ve Kullanım Olanakları. EÜFBED-Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 6(2), 233-265.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. *Wood Chemistry, Ultrastructure and Reactions*. Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York.

- Fennema, O.R., 1996. Food Chemistry. 3rd ed., 1262p, Marcel Dekker.
- Fraga, C.G., 2010. Plant Phenolics and Human Health, 593p, Wiley.
- Garves, K., 1981. Zum Ersatz von Benzol in Holzextraktionen. Holz als Roh- und Werkstoff, 39, 253-254.
- Garzón, G.A., Wrolstad, R.E., 2009. Major anthocyanins and antioxidant activity of Nasturtium flowers (*Tropaeolum majus*). Food Chemistry, 114, 44–49.
- Gorissen, A., Tietema, A., Joosten, N.N., Estiarte, M., Peñuelas, J., Sowerby, A., Emmett, B.A., Beier, C., 2004. Climate Change Affects Carbon Allocation to The Soil in Shrublands. Ecosystems, 7, 650–661.
- Granstorm, T., Ojama, H., Leisola, M., 2001. “Chemostat Study of Xylitol Production By *Candida guilliermondii*”, Appl. Microbiol. Biotechnol., 55, 36–42.
- Gratani, L., Varone, L., Ricotta, C., Catoni, R., 2012. Mediterranean Shrublands Carbon Sequestration: Environmental and Economic Benefits, Mitigation and Adaptation Strategies for Global Change, 1-16.
- Gurgel, P.V., Manchilha, I.M., Pecanha R.P., 1995. “Xylitol Recovery from Fermented Sugarcane Bagasse Hydrolyzate”, Bioresour. Technol., 5, 219–223.
- Gülsoy, K.S., 2003. Bazı Yapraklı Ağaçların Kanserli Ve Normal Odunlarının Kimyasal-Anatomik Yapıları, Lif Morfolojisi ve Kağıt Özellikleri Yönünden Araştırılması. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 163s, Bartın.
- Günel, N., 2013. Türkiye’de İklimin Doğal Bitki Örtüsü Üzerindeki Etkileri. Çevrimiçi Tematik Türkoloji Dergisi, 5(1), 2-22.
- Gürlevik, N., Lehtijarvi, A., Lehtijarvi, H.T.D., Aday, A. G., 2009. Site and Stand Characteristics of a *Pinus Brutia* Stand Infected with *Diplodia Pinea* in Turkey. Proceedings of the Conference of IUFRO Working Party 7.02.02, Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi, Özel Sayı, 57-64s, Eğirdir.
- Hertog, M.G.L., 1993. Content of potentially anticarcinogenic flavonoids of 28 vegetables and 9 fruits commonly consumed in the Netherlands. J. Agric. Food Chem. 40, 2379-2383.
- Hirofimi, H., Takonori, I., Ryuichiro, K., 1999. Intracellular ferrereductase involved in Mn(IV) reducing enzyme system to supply Mn(II) for lignin biodegradation by white-rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624. Enzyme and Microbial Technology, 30(4), 467-473.



- Huş, S., 1959. Kavak odunnunu kimyevi yönden değerlendirme imkanları. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, Seri B, 9(2), 38-42.
- Huş, S., 1975. Türkiye (Tarsus Karabucak)'de Yetişen Okalıptüs (*E. Camaldulensis* Dehnh) Türü Odunlarının Morfolojik Ynden Etüdü ve Yarı Kimyasal Selülozun Kağıt Sanayiinde Değerlendirilme İmkanları. Tübitak Yayınları, Ankara.
- İstek, A., 1994. Sığla Yağı'nın Kimyasal Bileşenleri. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 50s, Trabzon.
- Jackson, R.S., 2000. Wine Science. Second Edition, Elsevier, 633p.
- Kafkas, E., Bozdoğan, A., Burgu, t A., Tremiş, N., Kargı, S.P., Cabaroğlu, T., 2006. Bazı zms Meyvelerde Toplam Fenol ve Antosiyanin İçerikleri, II. Ulusal zms Meyveler Sempozyumu, Eylül, Konya, 14-16.
- Khknen, M.P., Hopia, A.I., Vuorela, H.J., Rauha, J.P., Pihlaja, K., Kujala, T.S., Heinonen, M. 1999. Antioxidanat Activity of Planat Extracts Containing Phenolic Compounds. J. Agric. Food Chem. 47, 3954-3962.
- Kantarcı, M.D., 1991. Akdeniz Bölgesi'nin Yetişme Ortamı Bölgesel Sınıflandırması. T.C. Tarım Orman ve Köyişleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Yayını, Sıra No: 668, Seri No: 64, Ankara.
- Karatepe, Y., 2014. Carbon and Nitrogen in Leaves, Branch and Stem of 19 Different Mediterranean Maquis Species at The Same Site. Research Journal of Biotechnology, 9(6), 26-32.
- Kaya, B., Aladağ, C., 2009. Maki ve Garig Topluluklarının Türkiye'deki Yayılış Alanları ve Ekolojik zelliklerinin İncelenmesi, Selçuk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 22, 67-68.
- Kılıç, A., Sarıusta, S.E., Hafizoğlu, H., 2010. Sarıçam, Karaçam ve Kızılçam Odununun Kimyasal Yapısı. Bartın Orman Fakültesi Dergisi, 12(18), 33-39.
- Kılıç, A., Hafizoğlu, H., Tümen, İ., Dönmez, İ. E., Sivrikaya, H., Hemming, J., 2011. Phenolic Extractives of Cones and Berries from Turkish Coniferous Species. Eur. J. Wood Prod., 69, 63-66.
- Kılıç, A., Niemz, P., 2012. Extractives in some tropical woods. Eur. J. Wood Prod., 70, 79-83.
- Kırcı, H., 2009. Kağıt Hamuru Endüstrisi. Ders Notları Serisi Geliştirilmiş 4. Baskı, K.T.., Orman Fakültesi, Trabzon.
- Kırcı, H., Ateş, S., Boran S., 2002. Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* subsp. *Pallasiana*) Odunlarının Asli Hücre eperi Bileşenlerinin Belirlenmesi ve Kağıt Hamuru retimine Uygunluğunun Araştırılması. II. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 3, 15-18 Mayıs, 1057-1063.

- Kırcı, H., 1986. Yalancı Akasya (*Robinia pseudoacacia* L.) Odununun Kağıt Endüstrisinde Değerlendirilme Olanakları. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Trabzon.
- Kohama, T., Suzuki, N., Ohno, S., Inoue, M. 2004. Analgesic efficacy of French maritime pine bark extract in dysmenorrhea – An open clinical trial. *Journal of Reproductive Medicine*, 49, 828–832.
- Köksal, G., 2008. Şeftali Meyvesinde Fenolik Madde Dağılımı ve Pulpa İşlemi Sırasında Değişimi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Kurschner, K., Hoffer, A., 1969. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Zellulose in Hölzern und Zellstoffen. *Technologie und Chemie der Papier-u. Zellstoff-Fabrikation*, 26, 125-139.
- Kurtoğlu, A., 1981. Odunun İşlenme Özellikleri. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, Seri B, 31(2), 150-163.
- Lau, B.H.S., Riesen, S.K., Truong, K.P., Lau, E.W, Rohdewald, P., Barreta, R.A., 2004. Pycnogenol as an adjunct in the management of childhood asthma. *Journal of Asthma*, 41, 825–832.
- Lee, J., Durst, R.W., Wrolstad, R.E., 2005. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. *Journal Association of Official Analytical Chemists International*, 88, 1269–1278.
- Lee, J., Kim, H., Chung, D., Lee, H.G., 2009. Catechin-loaded calcium pectinate microparticles reinforced with liposome and hydroxypropylmethylcellulose: Optimization and in vivo antioxidant activity. *Food Hydrocolloids*, 23, 2226–2233.
- Liu, K., Limpert, W.F., 2004. Soy flour: varieties, processing, properties, and applications. In *Soybeans as Functional Foods and Ingredients*, K. Liu, (ed)., AOCS Press, Champaign, USA, 2, 101-120.
- Mamıkoğlu, G.N., 2007. Türkiyenin Ağaçları ve Çalıkları, NTV yayınları, 1. Baskı, 278, 260-262.
- Margalit, I., 2004. *Concepts in Wine Technology*. The Wine Appreciation Guild, 263s, San Francisco.
- Mattila, P., Kumpulainen, J., 2002. Determination of free and total phenolic acids in plant-derived foods by HPLC with diode-array detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50, 3660-3667.

- Mazza, G., Cacace, J.E., Kay, C.D., 2004. Methods of analysis for anthocyanins in plants and biological fluids. *Journal Association of Official Analytical Chemists International*, 87, 129–145.
- Meral, R., Doğan, İ.S., Kanberoğlu, G.S., 2012. Fonksiyonel Gıda Bileşeni Olarak Antioksidanlar. *Iğdır Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 2(2), 45-50.
- Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), 2013. Fenolik Bileşikler ve Doğal Renk Maddeleri. Gıda Teknolojisi, Erişim Tarihi:16.01.2015.
- Moreno-Arribas, M.V., Polo M.C., 2009. *Wine Chemistry and Biochemistry*. Springer Science - Business Media, New York.
- Mutlu, S.F., 1990. Ayçiçeği Bitkisinin Sap ve Tohum Kabuklarının Enzimatik Yöntemlerle Şekere Dönüşümü. Ankara Üniversitesi, Doktora Tezi, 1-30s Ankara.
- Nimz, H., 1974. Das Lignin der Buche-Entwurf eines Konstitutionsschemas. *Angew. Chem*, 9, 336-344.
- Nizamlıoğlu, N.M., Nas, S., 2010. Meyve ve Sebzelerde Bulunan Fenolik Bileşikler, Yapıları ve Önemleri. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 5(1), 20-35.
- Oğur, R., 1994. Mersin Bitkisi (*Myrtus communis* L.) Hakkında Bir İnceleme. *Çevre Dergisi*, 10, 20-25.
- Oomah, B.D., Mazza, G., 1999. Health benefits of phytochemicals from selected Canadian crops. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 193–198.
- Öner, N., Aslan, S., 2002. Titrek Kavak Odununun Teknoloji Özellikleri ve Kullanım Yerleri. *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi*, 1, 135-146.
- Özel, N., Öner, H.H., Akbin, G., Altun, N., 2012. Ege Bölgesi Maki Alanlarında Bitki Toplulukları ve Akdeniz Ekosistemlerindeki Yeri. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Doğa Bilimleri Dergisi*, 121-125.
- Öztürk, N., Tunalı, Z., 2002. Antioksidan Etki ve Fenolik Bileşikler. *Anadolu Üniversitesi, Eskişehir*.
- Palonen, H., 2004. Role of lignin in the enzymatic hydrolysis of lignocellulose. Helsinki University of Technology, Finland.
- Pande, G., Akoh, C.C., 2009. Antioxidant Capacity and Lipid Characterization of Six Georgia-Grown Pomegranate Cultivars. *J. Agric. Food Chem.*, 57(20), 9427-9439.
- Pehlivan, M., Güteryüz, M., 2004. Ahududu ve böğürtlenlerin insan sağlığı açısından önemi. *Bahçe*, 33(1-2), 51-57.

- Pettersen, R.C., 1984. The chemical composition of wood in: Rowel, R.M. (Ed.), *The Chemistry of Solid Wood*, Advances in Chemistry, Series No:207 Chapter:2 57-126p.p, Washington.
- Prior, R.L., Wu, X., 2006. Anthocyanins: Structural characteristics that result in unique metabolic patterns and biological activities. *Free Radical Research*, 40, 1014–1028.
- Pütün, E.A., 1987. *Centaurea thracica* (Janka) Hayek ve *Centaurea Pichleri* Boiss. Subsp. *Pichleri* Flavonoidleri. T.e. Anadolu D. Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi, Eskişehir.
- Ray, S.D., Parikh, H., Bagchi, D., 2005. Proanthocyanidin exposure to B6C3F1 mice significantly attenuates dimethylnitrosamine-induced liver tumor induction and mortality by differentially modulating programmed and unprogrammed cell deaths. *Mutation Research – Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 579, 81–106.
- Robert, J., Auston, F., 1982. In *Proceedings 1981. International Conference on Residential Solid Fuels*, Copper, J.A. (Ed), Malek, 1089p, Portland.
- Rogosic, J., Pfister, J.A., Provenza, F.D., Grbesa, D., 2006. Sheep and Goat Preference for and Nutritional Value of Mediterranean Maquis Shrub. *Small Ruminant Res.*, 64(1-2), 169-179s.
- Rowell, R.M., 2005. ‘Chemical modification of wood’ in: *Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites*.
- Santos Abreu, H., Nascimento, A.M., Maria, M.A., 1999. Lignin Structure and Wood Properties. *Wood fiber Science*, 31, 426-433.
- Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H., 1971. Definition and nomenclature, In: Sarkanen, K.V., and Ludwig C.H. (Ed.), *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, Wiley Interscience, New York.
- Serafini, M., Villano, D., Spera, G., Pellegrini, N., 2006. Redox molecules and cancer prevention: the importance of understanding the role of the antioxidant network. *Nutr Cancer*, 56(2), 232-240.
- Shahidi, F., Naczk, M., 1995. *Food Phenolics, Chemistry, Effects, Applications*. Technomic, USA.
- Sjöström, E., 1993. *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*. 2nd Edition, Academic Pres Inc, 293p, San Diego, California, USA.
- Sorata, Y., Takahama U, Kimura M., 1984. Protective effect of quercetin and rutin on photosensitized lysis of hematoporphyrin. *Biochim. Biophys, Acta*, 799, 313-317.

- Spanos, G.A., Wrolstad, R.E., 1992. Phenolics of apple, pear and white grape juices and their changes with processing and storage-A review. J. Agric. Food Chem. 40, 1478-1487.
- Şahin, H.T., Arslan, B.M., Cengiz, M., 2007. Lignoselülozik Maddelerin Asit Hidrolizi. Süleyman Demirel Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Isparta.
- Tank, T., 1964 Türkiye Gökmar Türleri Odunlarının Kimyasal Bileşenleri ve Selüloz Üretiminde Değerlendirme İmkanları (The Chemical Constituents of Fir Species and Their Comparative Yield in Pulp Industry). İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi Seri A, 14(2), İstanbul.
- Tank, T., 1980. Selüloz Üretimi Bakımından Doğu Çınarı (*Platanus orientalis* L.) Odununun Bazı Önemli Özellikleri üzerine Araştırmalar, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayınları 77, 2779/290, İstanbul.
- Thorntwaite, C.W., 1948. An Approach Toward a Rational Classification of Climate. Geographical Review 38, 55-94.
- Torras, M.A.C., Faura C.A., Schonlau F., Rohdewald P., 2005. Antimicrobial activity of Pycnogenol. Phytotherapy Research, 19, 647-648.
- Tubives, 2015. Erişim tarihi: 03.12.2015  
[http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax\\_id=3849](http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax_id=3849).
- Tubives, 2015. Erişim tarihi: 03.12.2015.  
[http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax\\_id=6274](http://www.tubives.com/index.php?sayfa=1&tax_id=6274).
- Tubives, 2015. Erişim tarihi: 03.12.2015:  
<http://www.tubives.com/index.php?sayfa=karsilastir>.
- Tunalier, Z., Öztürk, N., Koşar, M., Başer, K.H. C, Duman, H., Kırmırcı, N., 2002. Bazı Sideritis Türlerinin Antioksidan Etki ve Fenolik Bileşikler Yönünden İncelenmesi, 2(8), 15.
- Tutuş, A., 2000. Buğday (*Triticum aestivum* L.) Saplarından Kağıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Soda-Oksijen, Soda-Antrakinon ve Soda Yöntemlerinin Silis Problemi ve Diğer Yönlerden Karşılaştırılması. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 287s, Bartın.
- Tutuş, A., Kurt, R., Alma, M.H., Meriç, H., 2010. Sarıçam Odununun Kimyasal Analizi ve Termal Özellikleri. III. Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, 5, 1845-1851.
- Wang, L., Lee, I.M., Zhang, S.M., Blumberg, J.B., Buring, J.E., Sesso, H.D., 2009. Dietary intake of selected flavonols, flavones, and flavonoid-rich foods and risk of cancer in middle-aged and older women. Am J Clin Nutr., 89(3), 905-912.

- Wegener, G., 1982. Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energietrager, Teil 2: Verwertungsmöglichkeiten für Cellulose, Polyosen und Lignin. Holz als Roh- und Werkstoff, 40, 209-214.
- Willför, S.M., Hemming, J., Reunanen, M., Holmbom, B., 2003. Phenolic and Lipophilic Extractives in Scots Pine Knots and Stemwood. Holzforschung, 57, 359-372.
- Wise, E.L., Karl, H.L., 1962. Cellulose and Hemicellulose in Pulp and Paper Science and Technology. Libby, C.E. (Ed.), Vol:1, Mc Graw Hill Book Co., New York.
- Yılmaz, İ., 2010. Antioksidan İçeren Bazı Gıdalar ve Oksidatif Stres. İnönü Üniversitesi Tıp Fakültesi Dergisi, 17, 143-153.
- Yoon, J.J., Kim, Y.K., 2005. Degradation of crystalline cellulose by Brown-Rot Basidiomycete Fomitopsis palustris. The Journal of Microbiology, 43(6), 487- 492.