

## Toros Sediri (*Cedrus libani*) kabuk taneninin fenolik bileşimi

Oktay GÖNÜLTAŞ<sup>1\*</sup>, Nur SARIALAN<sup>2</sup>

<sup>1</sup>\*Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Bursa, 16310, Türkiye.

<sup>2</sup>Bursa Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Ürünleri Programı, Bursa, 16310, Türkiye.

\*Sorumlu yazar: [oktay.gonultas@btu.edu.tr](mailto:oktay.gonultas@btu.edu.tr)

Geliş Tarihi: 03.10.2016

Kabul Tarihi: 18.04.2017

### Özet

**Çalışmanın amacı:** Bu çalışma kapsamında ülkemizde doğal olarak yetişen Toros sediri (*Cedrus libani* A. Rich.) ağaçlarının üretim kesimi sonucunda ortaya çıkan atık kabuklarından tanen ekstraksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sedir kabuk taneni fenolik bileşimi analitik yöntemler ve FTIR analizi ile ortaya konulmuştur.

**Çalışma alanı:** Atık ağaç kabuklarından tanen eldesi, ekstraktın fenolik bileşik karakterizasyonu ve endüstriyel kullanım olanaklarının belirlenmesidir.

**Materyal ve Yöntem:** Adana bölgesinden temin edilen sedir kabuğu örnekleri, 1:8 kabuk çözücü oranında, 70°C'de 1 saat sıcak suda ekstrakte edilmiştir. Ekstrakt çözeltilerinde verim, pH ve stiasny sayısı değerleri belirlenmiştir. Ardından elde edilen tanenin fenolik bileşimi toplam fenol tayini, bütanol:HCl yöntemi, DNS indirgen şeker tayini ve FTIR analizi ile incelenmiştir.

**Sonuçlar:** Ekstraksiyon sonucunda % 8.99 verim ve 28.85 stiasny sayısı değeri belirlenmiştir. Toplam fenol tayinini sonuçlarına göre eter fazı 15.02 mg/g ve su fazı 27.77 mg/g; bütanol HCl yöntemiyle 7.61 mg/g proantosyanidin ve DNS indirgen şeker tayini sonucunda 41.77 mg/g değerleri elde edilmiştir. Tanen örneğinin FTIR spektrumu incelendiğinde kondanse tanenler için karakteristik 1605 cm<sup>-1</sup> piki görülmektedir.

**Araştırma vurguları:** Fenolik bileşik analiz metodları ve FTIR analizi ile toros sediri kabuk taneninin kondanse tanen yapışması monomerik flavonoid birimleri içerdiği ortaya konulmuştur.

**Anahtar kelimeler:** Toros Sediri, Kabuk, Tanen, FTIR

## Phenolic composition of bark tannin from Taurus Cedar (*Cedrus libani*)

### Abstract

**Aim of study:** In this study, tannin extraction from waste barks was performed which occur as a result of logging production of Taurus cedar tree (*Cedrus libani* A. Rich.) that grows naturally in our country. The phenolic composition of the cedar bark tannin was introduced by analytical methods and FTIR analysis.

**Area of study:** Extraction of tannin from waste wood bark, characterization of phenolic compound and determination of industrial use possibilities.

**Material and Methods:** The bark sample of Taurus cedar from Adana district was extracted from bark:water ratio of 1:8 (w/w) at 70 °C for 1 hour. Extraction yield, pH and stiasny number values were determined at the extract solution. Then, phenolic composition of the tannin was investigated by total phenol content, butanol:HCl assay, DNS reducing sugar method, and FTIR analysis.

**Main results:** As a result of extraction, tannin yield and stiasny number value were determined 8.99 % and 28.85, respectively. The results of total phenol content were 15.20 mg/g in ether phase and 27.77 aqueous phase. According to butanol-HCl assay, 7.61 mg/g proanthocyanidin content was found and 41.77 mg/g reducing sugar power were assayed by DNS reducing sugar method. FTIR spectra of the tannin was observed that presence of the characteristic peak for condensed tannin at 1605 cm<sup>-1</sup>.

**Research highlights:** Phenolic compound analysis methods and FTIR analysis revealed that the the bark tannin of taurus cedar contained flavonoid units, which are monomeric building units of condensed tannins.

**Keywords:** Taurus cedar, Bark, Tannin, FTIR.



## Giriş

Sedir cinsinin dört türünden biri olan ve ülkemizde doğal olarak yetişen Toros sediri (*Cedrus libani* A. Rich.) 1990'lu yıllardan itibaren Orman Genel Müdürlüğü (OGM) tarafından özellikle tohum ekimi şeklinde geniş alanlarda ağaçlandırması yapılan bir orman ağacıdır. Park ve bahçelerde rekreasyon amacıyla da tercih edilen türün Lübnan'da sınırlı bir yayılışı varken esas yayılışı ülkemizde güney anadolu ve toroslar bölgesindedir (Yaltırık & Efe, 2000). Ülkemizde ağaçlandırma faaliyetlerinde çokça tercih edilen önemli türlerden biri olan sedir orman varlığı sürekli artmaktadır. 2015 yılı Orman Genel Müdürlüğü verilerine göre ülkemizde toplam 482.391 hektar sedir ormanı bulunmaktadır (OGM, 2015). Eterik yağ içeren güzel kokulu sedir odunu bu özelliğinden dolayı antik dönemlerden beri tapınaklarda, kral mezar ve lahitlerinde, saraylarda ve gemi yapımı gibi birçok alanda değerli bir hammadde olarak kullanılmıştır (Bal ve ark., 2012; Saab ve ark., 2005; Başer & Demirçakmak, 1995). Antik Mısırda firavunların cesetlerinin mumyalanmasında sedirden elde edilen ekstraktların kullanıldığı bilinmektedir (Saab ve ark., 2005). Kolay işlenebilen orta sertlikteki sedir odunu açık hava koşullarında 20-25 yıl doğal dayanıklılığa sahiptir ve dış ortam koşullarında; tel, çit, maden direği, travers, doğrama gibi alanların yanında lambri, mobilya, sauna yapımı gibi amaçlarla ayrıca lif ve yonga levha yapımında değerlendirilir (Bal ve ark., 2012). Sedir yöresel halk tarafından "katran ağacı" olarak bilinir. Geleneksel yöntemlerle sedirden elde edilen katran insanların ve hayvanların yaralarında, bazı hastalıkların iyileştirmesinde ayrıca ahşap yapıları böceklere, mantarlara ve bakterilere karşı korumak amacıyla kullanılır (Bal ve ark., 2012; Kurt, 2008). Ağaç gövdesinin odun kısmından sonraki ikinci önemli dokusu kabuktur. Tür, yaş ve yetiştirme şartları gibi değişkenlere bağlı olarak değişmekle birlikte yaklaşık % 10-20'si kabuk kısmından oluşmaktadır (Fengel & Wegener, 1984; Pastorzy ve ark., 2016). Oduna göre kimyasal bileşim bakımından daha kompleks bir yapıda olan kabuğun kimyasal bileşimi ağaç türleri arasındaki morfolojik elemanlara göre farklılık

göstermektedir. Odunda bulunan kimyasal bileşenlerin büyük bir kısmı değişik oranlarda kabukta da bulunurken, ağaç kabukları yüksek oranda polifenolik bileşikler ve süberin içermesi, daha düşük polisakkarit miktarı ve yüksek oranda ekstraktif madde içeriğiyle odundan ayrılırlar (Gönültaş & Uçar, 2012b). Ahşap işleyen endüstriyel kuruluşlar ve orman işletmelerinde tomruk üretimi sırasında ortaya çıkan kabuk önemli bir biyoatık durumdadır. Dünya genelinde ormancılık faaliyetleri sonucunda her yıl yaklaşık 350 milyon m<sup>3</sup> yenilenebilir biyokütle olarak ağaç kabuğu ortaya çıktığı bilinmektedir (Pastorzy ve ark., 2016). Biyoatık durumundaki bu ağaç kabukları değişik prosesler ile yenilenebilir bir hammadde olarak faydalanarak ekonomiye kazandırılması mümkündür. Kabuğun en önemli bileşenlerinden biri fenolik yapıdaki ekstraktif maddeler olan tanenlerdir. Bu ikincil bileşikler toksidite ve hormonal yapı gibi biyolojik aktivitelerde çeşitli görevleri vardır ve bitkiyi otçul hayvan zararı, patojen ve hastalık gibi etkilere karşı korur (Hagerman, 2002). Tanenler insanoğlunun eski zamanlardan beri bilerek kullandığı makromolekül yapıdaki bileşiklerdir. Özellikle ham derinin sepiyerek bozunmayan, esnek ve bakteri degradasyonuna karşı stabil hale getirilmesi sağlamak amacıyla kullanılmıştır. Tanenler yerel halk tarafından bitkisel ilaçların fomülasyonunda, antiviral, antimikrobiyal ve antioksidant özellikleri nedeniyle tıpta ve farmakolojide doğal biyobileşikler olarakta kullanılmaktadır (Bisanda ve ark., 2003; Feng ve ark., 2013). Bunların yanında tanenler boya endüstrisi, mürekkep üretimi, tekstil ürünlerinin boyanması, metallerde korozyon önleyici, bira ve şarabın berraklaştırılması, kimya sanayi uygulamaları ve özellikle son yıllarda biyobazlı tutkal üretiminde kullanılmaktadırlar (Pizzi, 2016, Bisanda ve ark., 2003). Tanenler alkaloid, jelatin ve diğer proteinlerle çökeltme reaksiyonu verebilen açık kahverenginden beyaza kadar değişik renklerde, ilginç kokusu ve buruk bir tadı olan amorf toz şeklinde doğal fenolik maddelerdir (Khanbabae & Ree, 2001). Tanenler kimyasal yapılarına göre hidrolize

ve kondanse tanenler olarak iki gruba ayrılırlar. Hidrolize tanenler gallik ve ellagik asitin özellikle glukoz ile oluşturduğu esterlerdir. Sumak ekstraktı, mazı meşesi taneni, kestane ve meşe odun ekstraktları, meşe palamudu taneni yüksek oranda hidrolize tanen içermektedir (Pizzi & Mittal, 2003; Hagerman, 2002). Kondanse tanenlerin ana bileşenleri kateşinler (flavan-3-oller) ve lökoantosiyanidinler (flavan-3,4-dioller)'dir. Flavonoid grubuna dahil olan bu bileşikler bitki dünyasında oldukça geniş yayılış göstermektedir. Özellikle *Acacia* türü kabuklarından elde edilen mimoza taneni ve *Schinopsis* türü öz odundan elde edilen kebraho taneni kondanse tip tanenlerdir ve birçok araştırmaya konu olmuşlardır. Renkli öz odunlardaki (kırmızı odunlar, mavi odunlar) ekstraktif maddelerin çoğu flavonoidler ve türevleridir. Dünyada her yıl yaklaşık 200.000 ton ticari tanen üretilmektedir ve bu üretimin % 90'dan fazlası kondanse tip tanenlerdir (Pizzi, 2006). Kızılçam kabuğundan elde edilen kondanse tanenin kateşin, epikateşin, gallokateşin ve epigallokateşin birimleri içeren flavonoid birimlerinin yanında taksifolin içerdiği ortaya konulmuştur (Balaban Uçar ve ark., 2003). Halep çamı kabuk taneni ise kateşin ve epikateşin birimleri içeren oligomerlerin fisetinidin ve robinetinidin birimler içeren kondanse tip tanendir (Abdalla ve ark., 2014). Bu çalışmanın amacı, ülkemizde doğal olarak yetişen Toros sediri (*Cedrus libani* A. Rich.) ağaçlarının üretim kesimi sonucunda ortaya çıkan biyoatık durumundaki kabuklardan tanen elde etmek ve bu tanenin fenolik bileşimini belirleyerek değişik kullanım yerleri için öneriler getirmektir.

## Materyal ve Yöntem

### Materyal

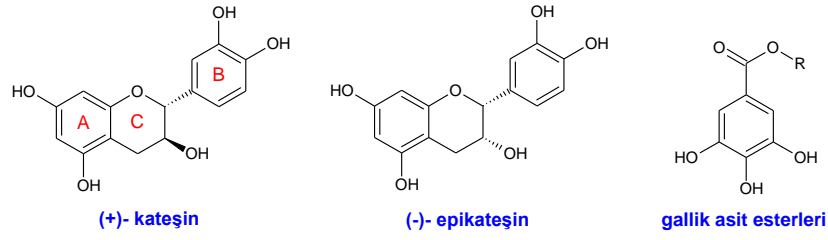
Araştırma materyali olarak *Pinaceae* familyasından *Cedrus libani* A. Rich. (Toros sediri) türünün gövde kabukları kullanılmıştır. Kimyasal analizlerde kullanılan Toros sediri kabukları Adana-Feke Orman İşletme Müdürlüğü, Mansurlu İşletme Şefliği bölgesinden üretim kesimleri sonucunda ortaya çıkan atık durumundaki kabuklardır. Fenolik bileşik analizlerinde kullanılacak örnekler ilk olarak laboratuvarda içerisindeki ahşap, dal parçaları ve yaprak gibi safsızlıklardan arındırılmış ve laboratuvar şartlarında birkaç hafta bekletilerek % 10-12 rutubet değerine kadar kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra bu kabuk örnekleri öğütme için uygun boyutlara parçalanmış ve son olarak laboratuvar tipi Frisch değirmende 1 mm boyuta öğütülüp cam kavanozlara konulmuş, etiketlenerek tanen ekstraksiyonuna hazır hale getirilmiştir.

### Kabuk Ekstraksiyonu ve Verimin Belirlenmesi

Öğütülmüş kabuk örnekleri, 1:8 kabuk çözücü oranında, 70°C sıcaklıktaki su banyosunda 1 saat süreyle sıcak su ekstraksiyonu işlemi uygulanmıştır. Ekstraksiyon işlemi sonunda elde edilen ekstrakt ilk olarak filtre kâğıdından ardından porozitesi 1 olan cam kroze kullanılarak süzülmüştür. Elde edilen ekstrakt çözeltisinde, katı madde miktarı belirlenmiş ve kabuktan elde edilen tanenin verimi hesaplanmıştır.



Şekil 1. Sedir kabuğu



Şekil 2. Tanen monomerlerinin kimyasal yapıları

### Fenolik Bileşiklerin Belirlenmesi

Ekstrakt çözeltisindeki toplam kondanse tanen miktarının belirlenmesinde kullanılan bir yöntem olan stiasny sayısı tayini için % 4'lük sulu ekstrakt çözeltisi kullanılmıştır. Bu çözelti HCl ile asitlendirilmiş ardından formaldehit eklenerek 30 dakika geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda kaynatılmıştır. Süre sonunda çöken maddeler cam krozelere vakum altında süzülüp ve örneğin stiasny sayısı değeri belirlenmiştir (Yazaki & Hillis, 1977). Sedir kabuk tanen çözeltisinde toplam fenolik madde miktarı Singleton ve Rossi (1965) tarafından geliştirilen Folin-Ciocalteu metoduna göre belirlenmiştir. İlgili yönteme göre, konsantrasyonu bilinen 5 ml ekstrakt çözeltisi 6 M'lık HCl ile pH'nın  $2 \pm 0,5$  olması sağlanmış ve hacmi su ile 10 mL'ye tamamlanmıştır. Bu çözelti 3x10 mL dietil eter ile ayırma hunisinde eter ve su fazı olarak ikiye ayrılmıştır. Eter fazındaki eter rota evaporatörde tamamen uçurulup kalan ekstrakt üzerine 5 mL metanol eklenerek çözülmüş, sulu faz 10 mL'ye tamamlanmış ve seyreltme yapılmıştır. Bu örneklerden 0,5 mL alınarak üzerine 2,5 mL folin reaktifi eklenip 5 dakika bekletilmiş ardından 2 mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  çözeltisi eklenerek 5 dakika  $50^\circ\text{C}$ 'deki su banyosunda bekletilmiştir. Aynı koşullarda hazırlanmış kör çözeltiye karşı  $\lambda:760 \text{ nm}$ 'de absorbansı ölçülüp ve örnekteki toplam fenolik madde miktarı hesaplanmıştır. Butanol-HCl yöntemi ile tanen çözeltisindeki antosyanidin miktarı belirlenmiştir. Bu yönteme göre 0,5 mL sulu ekstrakt teflon kapaklı şişeye alınıp ve üzerine 5 mL anthosiyandin reaktifi eklenerek karıştırılmış ve örnek  $95^\circ\text{C} \pm 0,5$ 'deki su banyosunda 15 dakika bekletilmiştir. Süre sonunda şişe soğutulmuş, spektrofotometrede aynı şekilde hazırlanmış blanka karşı  $\lambda:530 \text{ nm}$ 'de

absorbansı ölçülmüş ve sonuçlar siyanidin ekvivalenti olarak ifade verilmiştir (Govindarajan & Mathew, 1965). Tanen ekstraktındaki safsızlıklar olan serbest haldeki şekerlerin belirlenmesinde kullanılan DNS indirgen şeker tayin yöntemine göre 1 ml tanen ekstraktı deney tüpüne alınıp üzerine 1,5 ml DNS reaktifi eklenmiştir. Daha sonra örnek 5 dakika kaynar su banyosunda bekletildikten sonra oda sıcaklığındaki banyoda 10 dakika bekletilerek soğutulmuştur. Bu çözeltiye 6,5 ml saf su eklenmiş ve çözeltinin absorbansı  $540 \text{ nm}$ 'de ölçülmüştür (Miller, 1959; Hu ve diğ., 2008).

### FTIR Analizi

Sıcak su ekstraksiyonu sonucunda elde edilen tanen ekstrakt çözeltisinin suyu rotaevaporatörde vakum altında uzaklaştırılarak toz tanen elde edilmiştir. Elde edilen tanen örneği  $70^\circ\text{C}$ 'deki etüvde 12 saat boyunca kurutulmuştur. Söz konusu toz tanen örneğinin yapısındaki fonksiyonel gruplar FTIR spektrumları Bruker Tensor 37 cihazı ATR modülü kullanılarak alınmıştır.  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$  dalga boyu aralığında,  $4 \text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte, 32 ölçüm şeklinde yapılmıştır.

### Bulgular ve Tartışma

Sedir kabuğu örneğinin sıcak su ekstraksiyonu tanen verimi, stiasny sayısı değerleri ve çözelti pH'ı Tablo 1.'de verilmiştir. İncelenen Toros sediri kabuk örneği tanen verimi % 8,99 olarak belirlenmiştir. Usta ve Kara (1997) Toros sediri iç kabuğu sıcak su çözünürlük için % 11,95, Matthews ve ark. (1997) ise sahil çamı kabuğu için % 11,1 ve anadolu kestanesi kabuğu için % 15,1 değerini belirlemiştir. Usta ve Kara (1997) sedir kabuğunda daha yüksek değerleri

belirlenmesinin sebebi sıcak su çözünürlüğü işleminin 100°C’de gerçekleşmesi olduğu düşünülmektedir. Ayrıca benzer ekstraksiyon parametrelerinde tanen verimi belirlenen doğu ladini ve meşe kabuğu örneklerinde ise sırasıyla 15.12 ve 12.36 değerleri bulunduğu bildirilmektedir (Gönültaş, 2013). Bu sonuçlar incelendiğinde sedir kabuğu için belirlenen tanen verim değeri ilgili örnekten fenolik ekstraktif olan tanenlerin eldesi için yeterli olduğu söylenebilir. Tablo 1’de verilen stiasny sayısı tayin sonuçları incelendiğinde sedir kabuğu için 28.85 değeri

belirlenmiştir. Sedir kabuğu fenolik ekstraktifi içerisindeki kondanse (flavonoid) tip tanen miktarı hakkında bir gösterge olan stiasny sayısı sonucuna göre doğu ladini (59.98) ve meşe (40.42) değerlerinden düşük olduğu ortaya konulmuştur. Bu durum sedir kabuk taneninde, monomer yapı içeriğinin daha yüksek olmasından kaynaklandığı sanılmaktadır. Toros sediri, doğu ladini ve meşe kabuk ekstraktlarında pH ölçümü yapılmış, sırasıyla 3.96, 4.54 ve 4.57 değerleri belirlenmiştir.

Tablo 1. Kabuklarda ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı değerleri

Örnek	Verim (%)	Stiasny Sayısı	pH
Toros Sediri	8.99	28.85	3.96
*Doğu Ladini	15.12	59.98	4.54
*Meşe	12.36	40.42	4.57

\*Değerler Gönültaş (2013)’ten alınmıştır.

Tablo 2. Fenolik madde analizleri

Örnek	Toplam Fenol Tayini (mg/g)		Antosiyanidinler (mg/g CE)	DNS İndirgen Şeker (mg/g)
	Eter Fazı	Su Fazı		
Toros Sediri	15.02	27.77	7.61	41.77
*Doğu Ladini	18.81	26.45	9.51	29.12
*Meşe	12.79	25.52	3.23	38.58

\*Değerler Gönültaş (2013)’ten alınmıştır.

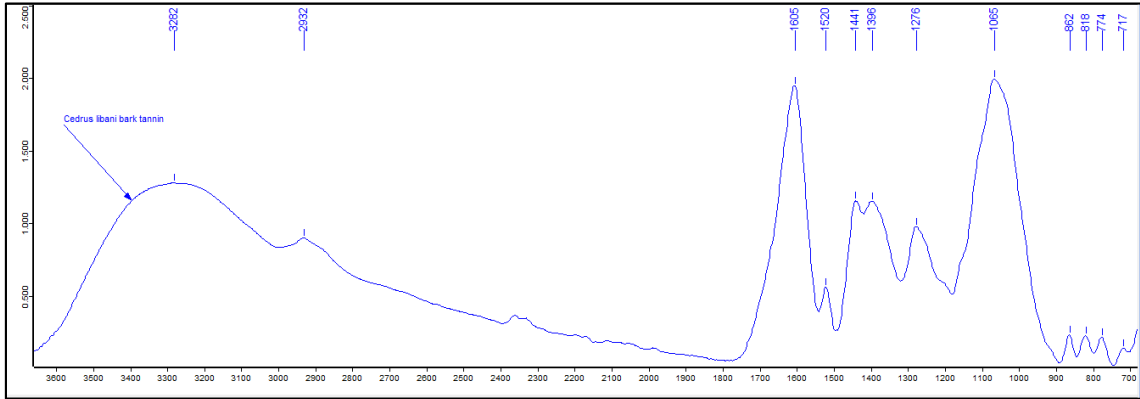
Toros sediri kabuk taneni örneğinde toplam fenol tayini eter ve su fazı için belirlenen değerler Tablo 2’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde eter fazı 15.02 ve su fazı 27.77 değerleri doğu ladini ve meşe için belirlenen değerlere benzerdir. Fıstık çamı kabuk taneninin incelendiği çalışmada 6.87 ve 36.22 (Gönültaş & Uçar, 2012b), ökalıptus kabuk taneninde 14.39 ve kestane dış kabuğu taneninde 52.17 (Vazquez ve ark., 2009) değerleri belirlenmiştir. Toros sediri tanen ekstraktı örneklerinde bütanol-HCl yöntemine göre antosiyanidin (flavonoid) miktarı 7.61 mg/g CE olarak belirlenmiştir. Kabuktan tanen ekstraksiyonu sırasında fenolik maddeler ile birlikte selülozun amorf kısımları ve polyozlardan kısmı bir çözünme gerçekleşerek çözeltiliye geçmektedir. Sedir kabuk tanen ekstraktındaki safsızlık olarak

görülen serbest şeker miktarı DNS reaktif (3,5-Dinitrosalisilik asit) kullanarak DNS indirgen şeker tayini ile belirlenmiştir. Toros sediri DNS değeri (41.77 mg/g) meşe ve doğu ladini için belirlenen değerden oldukça yüksektir. Bu durum Toros sediri tanen ekstraktının yüksek oranda safsızlık içeriğini ortaya koymakta ve bu durumun örneklerde belirlenen düşük stiasny sayısı değerinin nedeni olduğu düşünülmektedir.

Sedir kabuk tanenine ait FTIR spektrumu Şekil 2’de verilmiştir. 3282 cm<sup>-1</sup> piki fenolik yapıya farklı şekilde bağlı OH gruplarını göstermektedir (Gönültaş & Uçar, 2012a); Gönültaş & Uçar, 2012b; Ricci ve ark., 2015; Ghitescu ve ark., 2015). 3100-2800 cm<sup>-1</sup> bölgesi aromatik bileşiklerdeki C-H gerilim bölgesi olarak tanımlanmaktadır. Fenolik bileşiklerde söz konusu pik genellikle geniş OH bandıyla çakışarak küçük bir omuz

şeklinde görülebilmektedir (Ricci ve ark., 2015; Jahanshahi ve ark., 2012; Kassim ve ark., 2011; Socrates, 2000). Sedir kabuk taneni örneğinde C-H gerilimi  $2932\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenmiştir (Ping ve ark., 2012; Socrates, 2000; Khedkar ve ark., 2010; Gönültaş & Uçar, 2012a; Albu ve ark., 2009). Aromatik halkadaki C=C bağlarının titreşim hareketleri piki  $1605\text{ cm}^{-1}$  belirlenmiştir ve bu pik kondanse tanenler için karakteristiktir (Ricci ve ark., 2015; Muruganathan ve ark., 2005; Kim & Kim, 2003).  $1520\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenen pik tanen örneğindeki kateşin birimlerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Ricci ve ark., 2015; Fernandez & Agosin, 2007; Jensen ve ark., 2008).  $1441\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenen pik metilen ve metil gruplarının deformasyon vibrasyonu olarak tanımlanmakta ve tanen ekstraktında metilat fonksiyonel gruplarının varlığını ortaya koymaktadır (Ricci ve ark., 2015; Iswantini ve ark., 2012; Ait Baddi ve ark., 2004; Sirvaityte ve ark., 2011). Kondanse

tanenlerde bulunan piran halkasının C-O-C gruplarının simetrik gerilimi  $1276\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenmiştir (Ricci ve ark., 2015; Kamal ve ark., 2010; Colthup, 1968; Jensen ve ark., 2008; Edelmann & Lendl, 2002). Yine  $1270\text{ cm}^{-1}$  bölgesi kateşol grupları için tipik spektrum bölgesidir ve bu pik bölgesi aromatik halka ile kombine haldeki OH-grupları ile ilişkilidir (Ricci ve ark., 2015; Edelmann & Lendl, 2002 ; Arana ve ark., 2001).  $1065\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenen pikin C-O gerilim ve OH deformasyon titreşimi olduğu düşünülmektedir (Ricci ve ark., 2015).  $818\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenen pik kateşinde aromatik – CH gerilimi olarak tanımlanırken epikateşin birimleri için tanımlanan  $790\text{ cm}^{-1}$  piki sedir kabuk taneninde belirlenmemiştir (Ricci ve ark., 2015; Robb ve ark., 2002).  $774\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenen pik tanen ekstrakt örneğinde gallokateşin birimlerini tanımlamada kullanılabilir (Ricci ve ark., 2015; Foo, 1981).



Şekil 2: Sedir kabuk taneni FTIR spektrumu

## Sonuç ve Öneriler

Çalışma kapsamında Toros sediri türü kabuğundan elde edilen tanenin kimyasal bileşimi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre yenilenebilir fenolik bileşik kaynağı durumundaki sedir kabuklarının ekstraksiyonla tanen üretimi amacıyla kullanılabilmesi ortaya konulmuştur. Sedir taneninden belirlenen düşük stiasny sayısına rağmen örneğin flavonoid tip tanen miktarı daha yüksektir. Elde edilen sedir taneninin düşük stiasny sayısı değerleri nedeniyle biyobazlı tutkal uygulamalarında kullanılmasının uygun olmayacağı değerlendirilmektedir. Bunun yerine söz konusu tanen ekstraktının dericilikte direkt sepi maddesi olarak ya da mineral sepi maddelerine karıştırılarak kullanılması mümkün olabilir. Yine elde edilen tanen ekstraktının antibakteriyel, antifungal ve antioksidant özelliği ve birçok bileşik ile reaksiyon verme kabiliyetinde doğal bileşikler olması nedeniyle diğer endüstriyel alanlarda değerlendirilebilir. Yeni geliştirilen ekstraksiyon yöntemleri, tanen ekstraksiyonu proses parametreleri ve değişik çözücüler kullanılarak sedir kabuğundan tanen üretimi optimize edilerek daha yüksek verim ve yüksek saflıkta ekstrakt elde etmek için çalışmalar yapılabilir.

## Kaynaklar

Abdalla, S., Pizzi, A., Ayed, N., Bouthoury, F.C., Charrier, B., Bahabri, F. & Ganash, A. (2014). MALDI-TOF Analysis of Aleppo Pine (*Pinus halepensis*) Bark Tannin, *Bioresources*, 9(2), 3396-3406.

Ait Baddi, G., Antonio Albuquerque, J., Gonzalvez, J., Cegarra, J. & Hafidi, M. (2004). Chemical and spectroscopic analyses of organic matter transformations during composting of olive mill wastes. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 54: 39-44.

Albu, M.G., Ghica, M.V., Giurginca, M., Trandafir, V., Popa, L. & Cotrut, C. (2009). Spectral characteristics and antioxidant properties of tannic acid immobilized on collagen drug delivery systems. *Revista de Chimie Bucharest*, 60: 666-672.

Arana, J., Tello Rendon, E., Dona Rodriguez, J.M., Herrera Melian, J.A., Gonzalez Diaz, O. & Perez Pena, J. (2001). Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere*, 44: 1017-1023.

Bal, B.C., Bektaş, İ. & Kaymakçı, A. (2012). Toros Sedirinde Genç Odun ve Olgun Odunun Bazı Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, *KSU Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(2), 17-22.

Balaban Uçar, M., Uçar, G., Pizzi, A. & Gönültaş, O. (2013). Characterization of *Pinus brutia* bark tannin by MALDI-TOF MS and <sup>13</sup>C NMR, *Industrial Crops and Products*, 49, 697-704.

Başer, K.H.C. & Demirçakmak, B. (1995). The Essential Oil of Taurus Cedar (*Cedrus libani* A. Rich) Recent Results, *Chemistry of Natural Compounds*, 31-1.

Bisanda, E.T.N., Ogola, W.O. & Tesha, J.V., (2003). Characterization of tannin resin blends for particleboard applications, *Cement & Concrete Composites*, 25, 593-598.

Colthup, N.B. (1964). Infrared spectrometry. In Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Colthup, N.B., Daly, L.H., and Wiberley, S.E., Eds. Academic Press: New York, pp. 171-213.

Edelmann, A. & Lendl, B. (2002). Toward the optical tongue: Flow-through sensing of tannin-protein interactions based on FTIR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 124: 14741-14747.

Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M. & Xu, C. (2013). Valorization of bark for chemicals and materials: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 560-578.

Fengel, D. & Wegener, G. (1984). Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin New York, 3-11-008481-3.

Fernandez, K. & Agosin, E. (2007). Quantitative analysis of red wine tannins using Fourier-transform mid-infrared spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55: 7294-7300.



- Foo, L.Y. (1981). Proanthocyanidins: Gross chemical structures by infrared spectra. *Phytochemistry*, 20: 1397–1402.
- Ghiteșcu, R.E., Volf, I., Carausu, C., Buhlmann, A.M., Gilca, I.A. & Popa, V.I. (2015). Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from spruce wood bark, *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 535–541.
- Gönültaş, O. & Uçar, M.B. (2012a). Chemical Composition of Some Commercial Tannins Produced in Turkey, Society of Wood Science and Technology 55th International Convention, Beijing, China, August 27-31.
- Gönültaş, O. & Balaban Uçar, M. (2012b). Fıstıkçamı (*Pinus pinea*) kabuğunun tanen bileşimi, *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı, 80-84.
- Gönültaş, O. (2013). Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ve Meşe (*Quercus* spp.) Kabukları Tanenin Biyotutkal Üretiminde Kullanılması, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Govindarajan, V.S. & Mathew, A.G. (1965). Anthocyanidins from leucoanthocyanidins, *Phytochemistry*, 4, 985-988.
- Hagerman, A.E. (2002). Tannin chemistry, Available from: <<http://www.users.muohio.edu/hagermae>>.
- Hu, R., Lin, L., Liu, T., Ouyang, P., He, B. & Liu, S. (2008). Reducing sugar content in hemicellulose hydrolysate by DNS method: a revisit, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2, 156-161.
- Iswantini, D., Ramdhani, T.H. & Darusman, L.K. (2012). In vitro inhibition of celery (*Apium graveolens* L.) extract on the activity of xanthine oxidase and determination of its active compound. *Indonesian Journal of Chemistry*, 12 (3): 247–254.
- Jahanshaei, S., Tabarsa, T. & Asghari, J. (2012). Eco-friendly tannin-phenol formaldehyde resin for producing wood composites. *Pigment & Resin Technology*, 41: 296–301.
- Jensen, J.S., Egebo, M. & Meyer, A.S. (2008). Identification of spectral regions for the quantification of red wine tannins with Fourier transform mid-infrared spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56: 3493–3499.
- Kamal, S.S.K., Sahoo, P.K., Vimala, J., Premkumar, M., Ram, S., & Durai, L. (2010). A novel green chemical route for synthesis of silver nanoparticles using *Camellia sinensis*. *Acta Chimica Slovenica*, 57: 808–812.
- Kassim, M.J., Hussin, M.H., Achmad, A., Dahon, M.H., Suan, T.K. & Hamdan, H.S. (2011). Determination of total phenols, condensed tannins, flavonoid contents, and antioxidant activity of *Uncaria gambir* extract. *Journal of Pharmaceutical*, 22: 50–59.
- Khanbabaee, K. & Ree, T.V. (2001). Tannins: classification and definition, *Natural Product Reports*, 18, 641–649.
- Khedkar, J.K., Gobre, V.V., Pinjari, R.V. & Gejji, S.P. (2010). Electronic structure and normal vibrations in (+)-catechin and (-)-epicatechin encapsulated-cyclodextrin. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114: 7725–7732.
- Kim, S. & Kim, H.J. (2003). Curing behavior and viscoelastic properties of pine and wattle tannin-based adhesives studied by dynamic mechanical thermal analysis and FT-IR-ATR spectroscopy. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 17: 1369–1383.
- Kurt, Y., Kaçar, M.S. & Işık, K. (2008). Traditional Tar Production from *Cedrus libani* A. Rich on the Taurus Mountains in Southern Turkey, *Economic Botany*, 62(4), pp. 615–620.
- Miller, G.L. (1959). Use of DNS reagent for determination of reducing sugars, *Analytical Chemistry*, 31, 426-438.
- Murugananthan, M., Bhaskar Raju, G., & Prabhakar, S. (2005). Removal of tannins and polyhydroxy phenols by electrochemical techniques. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 80: 1188–1197.
- OGM. (2015). Türkiye Orman Varlığı, Ankara.
- Pastorzy, Z., Mohacsine, I.R., Gorbacheva, G. & Borcsok, Z. (2016). The Utilization of Tree Bark, *Bioresources*, 11-3.
- Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z.D. & Brosse, N. (2012). Condensed tannins from grape pomace: characterization by FTIR and



- MALDI TOF and production of environment friendly wood adhesive. *Industrial Crops and Products*, 40: 13–20.
- Pizzi, A. (2006). Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20. 8: 829-846.
- Pizzi, A. (2016). Wood Products and Green Chemistry, *Annals of Forest Science*, 73, 185-203.
- Pizzi, A. & Mittal, K.L. (2003). Handbook of Adhesive Technology, Second Edition, Revised and Expanded, Marcel Dekker, New York, 0-8247-0986-1.
- Ricci, A., Olejar, K.J., Parpinello, G.P., Kilmartin, P.A. & Versari, A. (2015). Application of Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy in the Characterization of Tannins, *Applied Spectroscopy Reviews*, 50:407-442.
- Robb, C.S., Geldart, S.E., Seelenbinder, J.A. & Brown, P.R. (2002). Analysis of green tea constituents by HPLC-FTIR. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 25: 787–801.
- Saab, A.M., Harb, F.Y. & Koenig, W.A. (2005). Essential oil components in heart wood of *Cedrus libani* and *Cedrus atlantica* from Lebanon, *Minerva Biotec*, 17:159-161.
- Singleton, V.L. & Rossi, J.A. (1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents, *American Journal of Enology and Viticulture*, 16, 144-158.
- Sirvaityte, J., Siugzdaite, J. & Valeika, V. (2011). Application of commercial essential oils of eucalyptus and lavender as natural preservative for leather tanning industry. *Revista de Chimie -Bucharest*, 62: 884–893.
- Socrates, G. (2000). Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. 3rd ed. John Wiley & Sons: Chichester, UK.
- Usta, M. & Kara, Z. (1997). The chemical composition of wood and bark of *Cedrus libani* A. Rich., *Holz als Roh- und Werkstoff*, 55, 268.
- Vazquez, G., Alvarez, J.G., Santos, J., Freire, M.S. & Antorrena, G. (2009). Evaluation of potential applications for chesnut (*Castanea sativa*) shell and eucalyptus (*Eucalyptus globus*) bark extracts, *Industrial Crops and Products*, 29, 364-370.
- Yaltırık, F. & Efe, A. (2000). Dendroloji Ders Kitabı *Gymnospermae Angiospermae*, II. Baskı. İstanbul Üniversitesi Yayın No: 4265, Fakülte Yayın No:465.ISBN975-404-594-1.
- Yazaki, Y. & Hillis, W.E. (1977). Polyphenolic extractives of *Pinus radiata* bark *Holzforschung*, 31 (1), 20-25