

**T.C.
ARTVİN ÇORUH ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**DOĞU LADİNİ (PİCEA ORIENTALİS L.) KABUKLARININ
ANTİOKSİDAN AKTİVİTESİ VE KİMYASAL
KARAKTERİZASYONLARIN BELİRLENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hülya ÇOLAKOĞLU YILMAZ

**Danışman
Doç. Dr. Emrah PEŞMAN**

Artvin 2022

TEZ BEYANNAMESİ

Artvin oruh Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsüne Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum ‘‘Doğu Ladini (Picea Orientalis L.) Kabuklarının Antioksidan Aktivitesi Ve Kimyasal Karakterizasyonların Belirlenmesi’’ adlı hazırlamış olduğum bu yazıyı en başından sonuna kadar Danışmanım Doç. Dr. Emrah PEşMAN’ın sorumluluğunda sonulandırdığımı, örnekleri kendimin topladığını, analiz ve deneyleri ilgili laboratuvarlarda yapıp/yaptırdığımı, değişik kaynaklardan edindiğim bilgileri kaynakça ve metinde eksik olmadan gösterdiğimi, dev çalışması boyunca etik kurallar ve bilimsel araştırmalara uygun şekilde davrandığımı ve aksi bir durumun ortaya çıkması durumunda her türlü yasal durumu ve sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 29/07/2022

Hülya OLAKOğLU YİLMAZ

İmza

T.C.
ARTVİN ÇORUH ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**DOĞU LADİNİ (PİCEA ORİENTALİS L.) KABUKLARININ ANTİOKSİDAN
AKTİVİTESİ VE KİMYASAL KARAKTERİZASYONLARININ BELİRLENMESİ**

Hülya ÇOLAKOĞLU YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12/08/2022

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 21/07/2022

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Emrah PEŞMAN

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin PEKER

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Ayfer DÖNMEZ ÇAVDAR

ONAY:

Bu Yüksek Lisans Tezi, Artvin Çoruh Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından 21/07/2022 tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun ../.. /2022 tarih kararıyla kabul edilmiştir.

12/08/2022
Prof Dr.Hüseyin PEŞMAN
Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Doğu Ladini (*Picea Orientalis* L.) Kabuklarının Antioksidan Aktivitesi ve Kimyasal Karakterizasyonlarının Belirlenmesi” konusunda yapılan bu araştırma; Artvin Çoruh Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Orman Endüstrisi Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Bu tezin planlanması, yazılması ve çalışmaların her aşamasında yardımlarını hiçbir zaman eksitmeyen, değerli deneyim ve bilgilerinden yararlandığım, tez danışmanım sayın hocam Doç. Dr. Emrah PEŞMAN’a tüm içtenliğimle teşekkür ederim.

Doğu Ladin’i örneklerinin temini aşamasında yardımcı dokunan değerli eşime çok teşekkür ederim.

Tezin planlanması, yazılması ve hazırlanması aşamasında yardımlarını eksik etmeyen değerli tecrübe ve bilgilerinden yararlandığım değerli hocam Prof. Dr. Hüseyin PEKER’e, Prof. Dr. Ayfer Dönmez Çavdar’a ayrıca Dr. Öğr. Üyesi Mustafa Umut KONANÇ, Öğr. Gör. Ergün GÜLTEKİN ve Doç. Dr. Şule CEYLAN’a teşekkürü borç bilirim.

Ayrıca tezimin her aşamasında destek ve yardımlarını gördüğüm sevgili eşim, oğlum ve aileme çok teşekkür ederim.

Hülya ÇOLAKOĞLU YILMAZ

Artvin - 2022

İÇİNDEKİLER

	<u>SayfaNo</u>
TEZ BEYANNAMESİ	I
JÜRİ KABUL TUTANAĞI	II
ÖNSÖZ	III
İÇİNDEKİLER	IV
ÖZET	VI
SUMMARY	VIII
TABLolar DİZİNİ	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
1. GİRİŞ	1
1.1.Genel Bilgiler	1
1.2. Doğu Ladini (<i>Picea orientalis</i>)	1
1.3. Antioksidanlar	2
1.3.1. Antioksidanların Sınıflandırılması	3
1.3.2. Doğal Antioksidanlar	3
1.3.3. Fenolik Bileşikler	3
1.3.4. Fenolik Asitler.....	5
1.3.5. Flavonoidler	5
1.3.6. Sentetik Antioksidanlar	5
2. MATERYAL VE YÖNTEM	5
2.1. Materyal	5
2.1.1. Çalışmada Kullanılan Doğu Ladin Kabuğunun Elde Edildiği Bölge Hakkında Bilgi.....	5
2.1.2. Çalışmada Kullanılan Örnekler.....	6
2.2. Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi İçin Uygulanan Analizler	6
2.2.1. Örneklerin Ekstraksiyonu	6
2.2.2. Toplam Fenolik Madde Tayini	6
2.2.3. DPPH Serbest Radikal Süpürme Aktivitesi	7
2.2.4. Flavonoid Bileşik Madde Miktarı Tayini	7
2.3.Doğu Ladini Kabuğunun Temel Kimyasal Analizleri	8
2.3.1.Soğuk ve Sıcak Su Çözünürlükleri	8
2.3.2. 1% NaOH Çözünürlüğü	8
2.3.3.Ekstraktif Madde Miktarlarının Belirlenmesi	8

2.3.4. Holoselüloz Miktarının Belirlenmesi	9
2.3.5. Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi	9
2.3.6. Lignin Miktarının Belirlenmesi.....	9
2.3.7. Kül Tayini	9
2.4. Doğu Ladini Kabuklarının FTIR-ATR ile Karakterizasyonu	9
2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	10
2.6. Doğu Ladini Kabuklarının Elemental Analizi	10
3. BULGULAR	10
3.1. Antioksidan Aktivite Çalışmalarına ait Bulgular	10
3.2. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular.....	11
3.2.1. Çözünürlük Değerlerine Ait Bulgular	11
3.2.2. Doğu Ladini Kabuklarının Temel Bileşenlerine Ait Bulgular	11
3.3. Doğu Ladini Kabuklarının Temel Bileşenlerinin Elemental Analizlerine Ait Bulgular	12
3.4. Termal Analizlere Ait Bulgular	12
4. TARTIŞMA	13
4.1. Doğu Ladini Kabuk Örneklerinin Antioksidan Aktivite Değerleri.....	13
4.1.1. Toplam Fenolik Bileşenler	13
4.1.2. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi.....	14
4.1.3. Flavonoit Bileşen Miktarı	16
4.2. Doğu Ladini Kabuğunun Temel Kimyasal Yapısı.....	17
4.2.1. Doğu Ladini Kabuğunun Çözünürlük Değerleri.....	17
4.2.2. Doğu Ladini Kabuğunun Temel Bileşenleri	18
4.3. Doğu Ladini Kabuklarının Bileşenlerinin FTIR-ATR ile Karakterizasyonu.....	19
4.4. Doğu Ladin Kabuğunun Element Analizi.....	21
4.5. Doğu Ladini Kabuğunun Termal Analizi	22
5.SONUÇ VE ÖNERİLER	25
KAYNAKLAR	27
ÖZGEÇMİŞ	32

ÖZET

DOĞU LADİNİ (PİCEA ORİENTALİS L.) KABUKLARININ ANTİOKSİDAN AKTİVİTESİ VE KİMYASAL KARAKTERİZASYONLARININ BELİRLENMESİ

Bu çalışmada Artvin ilinin ormanlarında olan Doğu Ladini kabuklarının örnekleri incelenmiştir. Doğu ladini doğadan toplanarak önce kurutulmuş sonra öğütülmüş en sonundada deneyler yapılmıştır. Doğu ladi kabuklarının antioksidan kapasitelerini değerlendirmek için çeşitli yöntemler kullanılmıştır. Antioksidan aktiviteleri buna istinaden fenolik bileşik miktarları ve ayrıca indirgeme özellikleri belirlendi. Belirlenen işlemlere göre çıkan sonuçlar diğer kontrol grupları ile karşılaştırılarak verildi ve literatürlerle kıyaslanarak tartışıldı. Bulunan Antioksidan aktivite sonucuna göre incelenen örneklerde Doğu Ladinin antioksidan aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Doğu ladini, kabuklar, fenolik bileşik miktarla

SUMMARY

DETERMINATION OF ANTIOXIDANT ACTIVITY AND CHEMICAL CHARACTERIZATIONS OF EASTERN Spruce (*PICEA ORIENTALIS* L.) SHELLS

In this study, samples of Eastern Spruce bark in forests of Artvin province were examined. Eastern spruce was collected from the spruce, first dried and then ground, and finally experiments were carried out. Various methods have been used to evaluate the antioxidant capacity of oriental spruce bark. The amount of phenolic compounds and their reducing properties were determined based on their antioxidant activities. The results obtained according to the determined procedures were compared with the other control groups and discussed in comparison with the literature.

According to the Antioxidant activity results forund, Eastern Spruce was found to have anioxidant activity in the samples examined.

Keywords: Eastern spruce, bark, phenolic compound amounts

TABLÖLAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Doğu ladini kabuk örneklerinin antioksidan aktivite sonuçları	11
Tablo 2. Doğu ladini kabuk örneklerinin çözünürlük değerlerine ait sonuçlar.....	11
Tablo 3. Doğu ladini kabuk örneklerinin temel bileşenlerine ait sonuçlar	11
Tablo 4. Doğu ladini kabuk bileşenlerinin element al analiz sonuçları	12
Tablo 5. Doğu ladini kabuk bileşenlerinin termal analiz sonuçları	12



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Antioksidanların Sınıflandırılması.....	3
Şekil 2. Polifenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması	4
Şekil 3. Flavonoidlerin Genel Yapısı	5
Şekil 4. Kurutulmuş ufalanmış Ladin kabuğu Örnekleri.....	6
Şekil 5. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki toplam fenolik bileşenleri.....	13
Şekil 6. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki DPPH radikal süpürme aktivitesi	15
Şekil 7. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki radikal süpürme aktivitesi	15
Şekil 8. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki flovanit bileşen mik...	16
Şekil 9 . Doğu ladini kabuk örneklerinin çözünürlük değerleri.....	17
Şekil10 . Doğu Ladini Kabuğunun Temel Bileşenleri.....	18
Şekil 11 . Doğu Ladini Kabuklarının Bileşenlerinin FTIR-ATR ile Karakterizasyonu.....	20
Şekil 12. Kabuk bileşenlerinin element analiz sonuçları.....	21
Şekil 13. Kabuk örneklerinin TGA eğrileri	22
Şekil 14. Kabuk örneklerinin DTGA eğrileri.....	23
Şekil 15. Kabuk örneklerinin DSC eğrileri.....	24

1. GİRİŞ

1.1 Genel Bilgiler

Bu çalışmada, farklı derecelerde sıcaklık ve zamanlarda ısıtma işlemi uygulandıktan sonra Doğu Ladininde antioksidan tayinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Doğu ladini (*Picea orientalis*) kabuklarından hazırlanmış olan örnekler ısıtma işlemine tabi tutulmuştur.

Antioksidanlar, etraftan gelen çeşitli ve değişik fiziksel etkileşimler ve kimyasal uygulamalar sebebiyle hücresel koşullarda ve çevrelerde gerçekleşen reaktif oksijen çeşitlerinin (ROT) gerçekleştirdiği kötü hasarların oluşmasını engellemekle ve yok etmekle görevlidirler. Bu çalışmada, değişik fiziksel durumlarda kurutma ve kurutma yöntemlerinin antimikrobiyel ve antioksidan özellikleri üzerindeki etkileri araştırılıp incelenmiştir.

1.2. Doğu Ladini (*Picea orientalis*)

Doğu ladini (*Picea orientalis*), İğne yapraklı ve açık tohumlular sınıfının çamgiller (Pinaceae) ailesinin alt ailesinden *Picea* türünün bir türü olan doğu ladini, 40 ve 50 metre arası, zaman zaman 60 metre boylarına ulaşan, 1,5 veya 2 metre çap yapabilen, sivri tepeli düzgün ve dolgun gövdesi olan önemli bir ağaç çeşididir.. (Kayacık 1965, Davis 1965, Gökmen 1970, Anşın 1988)

Ladinin kabuğunun rengi genç olanların gövdelerinde çoğunlukla düzgün ve açık renkli şeklinde, yaşlı olan gövdelerde ise çatlaklı ve koyu renklidir. Dalları ise sık olarak tüm gövdeyi sarmıştır. Genç olanlar açık renkli olup ince ve çıplaktır. Tomurcuğu ise kahverengi renğinde, sivri şekilde ve reçinesi yoktur.

Doğu ladininin diğer ladin türlerinden ayıran en belirgin özelliği kısa iğne yapraklarının olmasıdır. Yapraklarının boyu 1 ile 3 mm arasında değişir, koyu yeşildir ve parlaktır. Yaprakların Uç kısımları keskin değildir, kör veya da küt olarak şekil alır. Cilalı gibi görünürler ve enlerine doğru dört köşelidir. Her tarafın da 1 ile 4 sıra stoma çizgisine sahiptirler.

6 ile 9 cm arası uzunluğunda ki olgunlaşmış kozalakların rengi ise açık kiremit rengine sahiptir. Oval silindirik yapı ve oval şeklinde pulların kenar köşeleri tamdır ve dışardan görünmez. (Anşın 1988)

İlk yaşlarda büyüme hızı düşük ve yavaştır. Ancak 8 ve 10 yaşlarından sonra çok uzun seneler hızlı bir şekilde büyür. Kökleri genel olarak sıgıdır. Ancak özelliği iyi ve kaliteli olan toprakların üzerinde kökler yan ve derine doğru inebilir ve ana kök oluşabilir.

Doğu Ladini kendi yurdundan başka, özellikle Avrupalarda süs bitkisi olarak kullanmak için yetiştirilir. Koyu renkli olan ve cilalı görüntüde olan yaprakları ile çok dikkat çekmektedir. Parkçılık da çokça kullanılır.

1.3. Antioksidanlar

Serbest radikallerin oluşmasını engelleyerek hücrelerin korunmasını sağlayan bileşenlere antioksidan denilmektedir (Kahkönen vd. 1999).

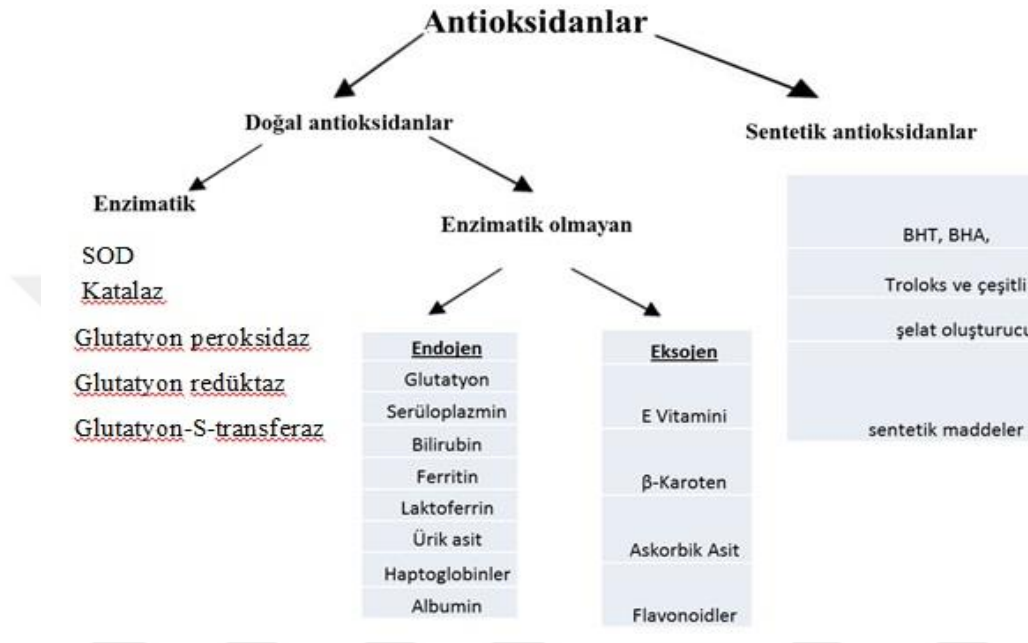
Serbest radikaller, vücudumuzun bağışıklık sistemini tümüyle çökertip güçsüzleştirerek vücudumuza çok fazla zararı dokunur. Serbest radikallerin nükleik asitlerle reaksiyon oluşturmaları durumunda bazı enzimlerin aktivasyonu durumunda hücreye verdiği zarar tümör oluşmasına neden olabilirler. Vücudumuzdaki serbest radikallerin ortaya çıkardığı bu şekil tür, kanser gibi oluşması istenmeyen kötü hastalıklara sebep olan oksidatif zararın önüne geçmede antioksidanlar en mühim görevdedirler (Özgen ve Scheerens, 2006)

Antioksidanlar yiyeceklerin işlenmesi ve pişirilmesi sırasında çıkan reaksiyonlar ile oluşabileceği gibi doğal kaynaklardan elde edilerek gıdalara eklenebilir. (Shahidi, 1996), Gıdalarda ve yiyeceklerde bulunan antioksidan bileşenlerin en başında meyve sebzelerde çokça yer alan flavonoid gibi fenolik bileşikler gelmektedir (Güçlü vd., 2009).

Bitkisel kaynaklı antioksidanlar hem çeşitlidirler hem de daha doğal olması nedeniyle çok daha fazla güvenlidir. Araştırmacılar doğal kaynaklardan ortaya çıkan ve çok yüksek aktiviteye ait örnekleri Sağlıklı olmaları nedeniyle sentetik antioksidanların yerine kullanmayı tercih etmektedirler. (Selen İşbilir, 2008)

1.3.1. Antioksidanların Sınıflandırılması

Hücreler, peroksitler gibi moleküller ve serbest radikal malzemeleri tespit edip sebep olabilecekleri hasarlara karşı antioksidan korunma sistemleriyle korunur (Rice-Evans vd, 1997). Bu bahsedilen sistemler sentetik ve doğal antioksidanlar şeklinde iki bölüme ayrılırlar, aşağıda gösterilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Antioksidanların şematik gösterimi

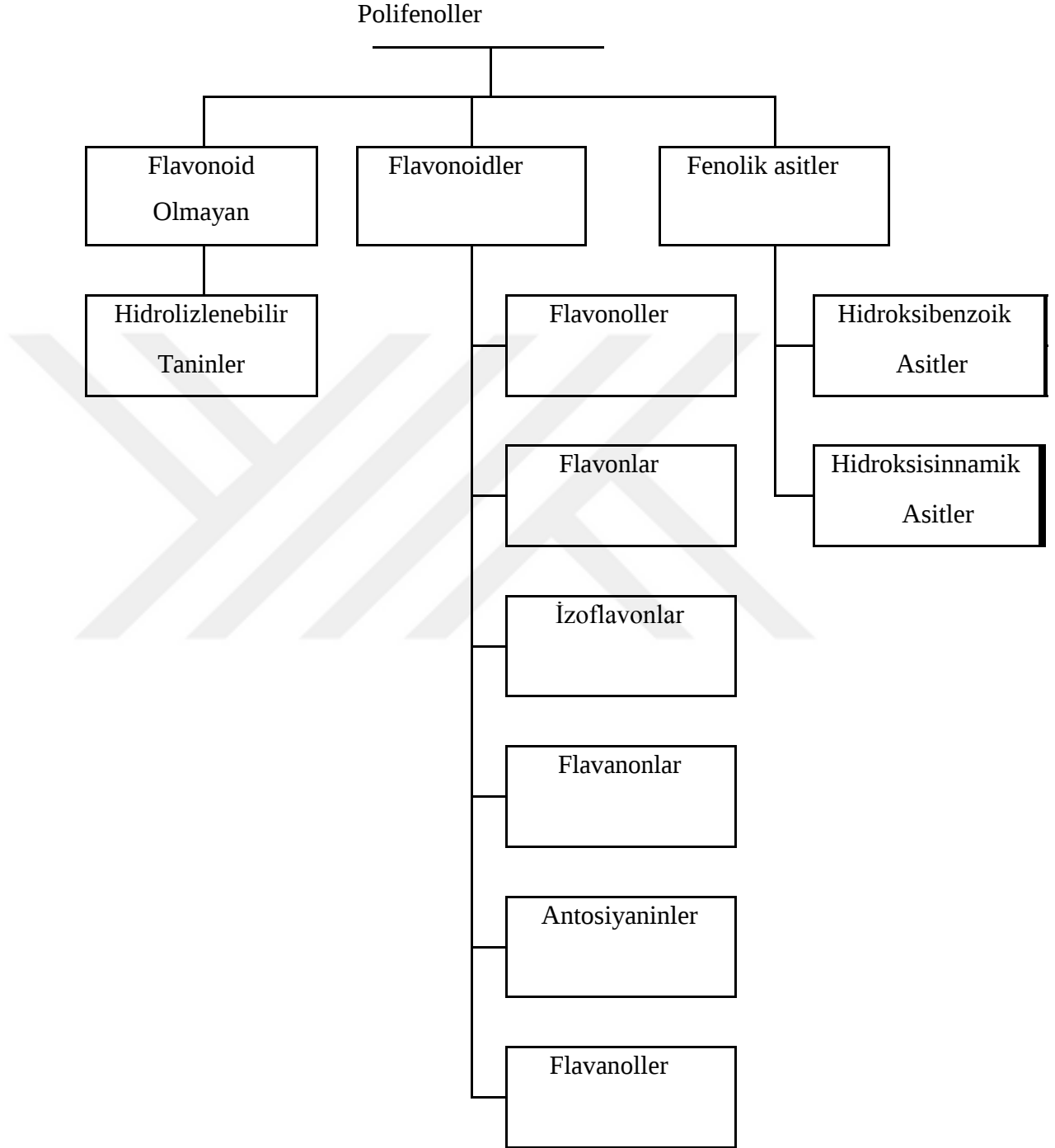
1.3.2. Doğal Antioksidanlar

Enzimatik olmayan ve olan antioksidanlar adı altında sınıflandırılır ve adlandırılır. Hayvan dokularında veya bitkilerde mevcut olan ya da bitkisel veya hayvansal kaynaklı bileşiklerin işlenmesi sonucunda ortaya çıkan maddeler enzim yapısında oluşmayan antioksidanlardır (Görünmezoğlu, 2008). Doğal antioksidanların çok büyük bir bölümünü Fenolik bileşikler oluşturur. Fenolik bileşiklerin en önemli ve değerlileri; flavonoidler, karotenoidler, askorbik asit (C Vitamini) ve tokoferoller (E Vitamini)'dir.

1.3.3. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler bir aromatik halka ve bu halkaya bağlı şekilde farklı ve değişik fonksiyonel türevler ve ayrıyeten bir veya da bir den fazla hidroksil grubudur. Bitkisel

olan birden çok doğal yiyecek en çok güçlü ve kuvvetli antioksidanlardan olan fenolik bileşikler içermektedir. Ayrıca serbest radikallerin oluşturduğu oksidatif zararlı etkilere karşı vücudun savunmasına değer ve yardım sağlamaktadır.



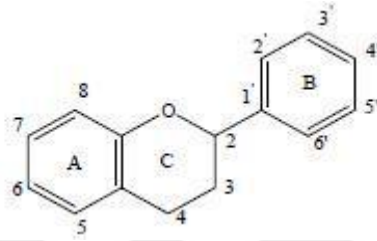
Şekil 2. Polifenolik Bileşiklerin Sınıflandırılması

1.3.4. Fenolik Asitler

Fenolik asitler hidroksibenzoik ve hidroksinnamik asitlerden oluşan bir gruptur. Hidroksibenzoik asitler C6-C1 fenilmetan yapısındadır ve çoğunlukla bitki içerikli yiyeceklerde mevcuttur. Bu asitler gallik asit, vanilik asitler gibi asitlerdir.

1.3.5. Flavonoidler

Bitki fenollerinin en büyük ve geniş grubu ve en fazla incelenmiş ayrıca çalışılmış grubudur. Flavonoidlerin genel yapısı aşağıda gösterilmiştir. (Şekil 3)



Şekil 3. Flavonoidlerin Genel Yapısı

1.3.6. Sentetik Antioksidanlar

Serbest radikallerin oluşturduğu oksidasyonun önüne geçmek için yağların oksidasyon mekanizmalarının anlaşılmasıyla antioksidan üretimi hakkında bir sürü araştırma yapılmıştır. Bu sebeple askorbik asidin doğala özdeş formları yada türevleri, tokoferoller laboratuvar ortamında incelenip sentezlenmiştir. Ayrıca doğal yapılara benzemeyen daha değişik yapay antioksidanlar da üretilmiştir (Eken, 2007).

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Materyal

2.1.1. Çalışmada Kullanılan Doğu Ladin Kabuğunun Elde Edildiği Bölge Hakkında Bilgi

Bu incelemede Doğu Karadeniz Bölgesindeki Artvin iline ait dağlarında olan Doğu Ladin Ağacının kabuğu kullanılmıştır.

2.1.2. Çalışmada Kullanılan Örnekler

Deneylerde kullanılan Ladin kabuğu Artvin iline bağlı Seyitler köyünden toplanarak temin edilmiştir. Örnekler, Artvin Çoruh Üniversitesi laboratuvarlarında iki hafta süreyle kurumaya bırakılmış olup, kuruduktan sonra analizlerde kullanılacak şekilde öğütülmüştür, çalışmalar başlayıncaya kadar polietilen poşetlerde muhafaza edilmiştir



Şekil 4. Kurutulmuş ufalanmış Ladin kabuğu Örnekleri

2.2. Antioksidan Özelliklerin Belirlenmesi İçin Uygulanan Analizler

2.2.1. Örneklerin Ekstraksiyonu

Çalışma kapsamında Doğu Ladini kabuk örnekleri toplam fenolik madde analizi ve flavonoid içeriği için sokslet ekstraksiyon cihazı ile ayrı ayrı aseton, metanol ve hegzan ile ekstrakte edilmiştir. DPPH serbest radikal süpürme aktivite analizi için örnekler sadece metanol ve hegzan ile ekstrakte edilmiştir.

2.2.2. Toplam Fenolik Madde Tayini

Ladin kabuklarının toplam fenolik madde içerikleri kolorimetrik yöntem ile belirlenmiştir (Swain ve Hillis, 1959). Yöntemde 0.05 ml'lik bir numune 3.95 ml

distile su ve 2 ml Folin-Ciocalteu reaktifi ile karıştırılmış daha sonra, karışıma 2 ml %10'luk (a/h) Na₂CO₃ çözeltisi ilave edilmiştir. Karışım 35°C'de 2 saat inkübe edildikten sonra bir reaktif körüne karşı 764 nm'de bir UV spektrofotometresi kullanılarak ölçülmüştür. Tüm ölçümler üç tekrar halinde gerçekleştirilmiştir. Toplam fenolik içerik, gallik asit ile oluşturulan aşağıda belirtilen standart bir eğri kullanılarak ölçülmüştür.

$$y=0.095x-0.03185, R^2=0.9998 \quad (1)$$

y, 764 nm'deki absorbansı, x gallik asit içeriğini temsil etmektedir (Prior ve ark. 2005).

2.2.3. DPPH Serbest Radikal Süpürme Aktivitesi

DPPH radikal süpürücü aktivite tayini Brand-Williams ve ark. (1995) nin tanımladığı yöntem kullanılarak ölçülmüştür. Yöntem tartışma kısmında daha ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

2.2.4. Flavonoit Bileşik Madde Miktarı Tayini

Picea orientalis kabuk örneklerinin metanol, aseton ve hegzan ekstraktlarında mevcut olan toplam flavonoit bileşik miktarı Park ve arkadaşlarının yapmış oldukları metoda göre belirlendi. (Park ve ark. 1997) Çalışmada standart flavonoit bileşik olarak kuarsetin kullanıldı tüm çözücüler için ayrı ayrı kuarsetin stok çözeltisinden ekstraksiyonda kullanılan çözücü kullanılarak potasyum asetat ve alüminyum nitrat çözeltilerini içeren örnekler hazırlandı. Hazırlanan örnekler önce vortekste karıştırıldı ve 40 dakika süresince inkübe edildikten sonra 415 nm'de absorbansları, ekstraksiyonda kullanılan çözücülerden oluşan köre karşı kaydedildi. Böylece hesaplamada kullanılacak mikrogram kuarsetin ekivalent (QE) olarak hesaplandı. Bu işlemlerin ardından aynı işlemler konsantrasyon ayarına göre *picea orientalis* kabuk ekstraktları için tekrarlandı ve flavonoit bileşik madde miktarları hesaplandı.

2.3. Doğu Ladini Kabuğunun Temel Kimyasal Analizleri

Proje çalışmasında gal oluşumu olan ve sağlam köklerin odun ve kabuklarının soğuk su, sıcak su, %1 NaOH ve aseton çözünürlükleri, holoselüloz, α -selüloz, lignin içerikleri belirlenmiştir.

2.3.1. Soğuk ve Sıcak Su Çözünürlükleri

Organik solventler ile ekstrakte edilmemiş örnekler kullanılmıştır. Su çözünürlükleri Tappi-T207 cm-08 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Soğuk su ekstraksiyonu 300 ml saf su ile 2g'lık örnekler üzerinden $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ de 48 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Krozede süzülen örneklerin ağırlıkları başlangıç ağırlığından çıkarılarak başlangıç ağırlığına oranla rapor edilmiştir. Soğuk su örneklerdeki inorganik maddeler, tanenler, sakızlar, şekerler ve renk veren maddeleri çözmektedir.

Sıcak su çözünürlüğü de aynı standarda göre 100 ml sıcak destile su ile kaynayan su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Sıcak su ekstraksiyonu soğuk suyun çözdüklerine ek olarak nişastayı da çözmektedir.

2.3.2. %1 NaOH Çözünürlüğü

Örneklerin %1'lik NaOH çözünürlük değerleri Tappi T212 om-02'standardına göre yapılmıştır. Metot adından da anlaşılacağı gibi tam kuru 2 gr'lık numunenin %1 NaOH (0,25N) çözeltisi içerisinde 1 saat süre ile kaynatılması ile gerçekleştirilmektedir. Böylece sıcak alkali çözeltisi ile örneklerdeki degrade olmuş selüloz ve hemiselüloz içeren düşük molekül ağırlığındaki karbonhidratların miktarları belirlenebilmektedir.

2.3.3. Ekstraktif Madde Miktarlarının Belirlenmesi

Örneklerin ekstraktif madde miktarları analizinde soxhlet ekstraksiyon cihazı kullanılmıştır. Analizler Scan cm 49.03 (2003) standardına göre yapılmıştır. Analizdeki prensip örneklerin 6 saat süre ile saatte 4 tekrar ile sıcak aseton, metanol ve hegzan ile ekstrakte edilmesidir. Analiz sonucu darası alınmış balonlar içerisinde kalan ekstraktif madde miktarı çözücülerin uçurulması sonrası balonların etüvde tam kuru hale getirilmesi ile hesaplanmaktadır.

2.3.4. Holoselüloz Miktarının Belirlenmesi

Holoselüloz miktarı klorit yöntemi ile belirlenmiştir. Çalışmada 5 g tam kuru örnek kullanılmıştır. Analiz prensibine göre NaClO_2 ılık asit etkisi ile ClO_2 i serbest bırakmakta, serbest kalan klordioksit de lignini çözünmüş ürünler haline dönüştürmektedir. Krozeden ligninin süzülmesi ile geriye selüloz ve hemiselülozlar kalmaktadır. Deney ekstrakte edilmiş örneklerle uygulanmaktadır. (Wise ve Karl, 1962)

2.3.5. Alfa Selüloz Miktarının Belirlenmesi

Örneklerin alfa, selüloz miktarı Tappi T203 cm-09 standardına göre belirlenmiştir. Analiz holoselüloz örnekleri üzerine yapılmıştır. Alfa selüloz %17,5'luk NaOH'te çözünmeyen miktarı temsil etmektedir.

2.3.6. Lignin Miktarının Belirlenmesi

Lignin tayini Tappi T222 Om-02 standardına göre yapılmıştır. Lignin tayini öncesi tüm örnekler aseton ile ekstrakte edilmiştir. Analizin prensibi holoselülozu kuvvetli asit ile hidroliz ederek lignini elde etmektir. Analizde 1g tam kuru örnek kullanılmaktadır.

2.3.7. Kül Tayini

Analiz Tappi T 211 om-02'e göre yapılmıştır. Analiz ile $575\pm 25^\circ\text{C}$ de örneğin yakılması sonucu oluşan kül miktarı belirlenmektedir. Yakma işlemi örnek rengi beyaz olana, yani karbon kalmayana kadar sürdürülmelidir. Bu analiz ile örneklerin içerdikleri inorganik madde miktarları belirlenmektedir.

2.4. Doğu Ladini Kabuklarının FTIR-ATR ile Karakterizasyonu

FTIR-ATR (Fourier Transform infrared-Attenuated Total Reflectance)spektrumları, Shimadzu IR Prestige-21 FTIR cihazı ve Pike Mlracle ATR ataçmanıyla ölçülmüştür. Ölçüm aralığı $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, çözünürlük 16 cm^{-1} ve tekrar sayısı 16 olacak şekilde absorban değerleri kaydedilmiştir.

2.5. Termogravimetrik Analiz (TGA)

TGA örnek ağırlığının ölçümü, zamana bağlı veya sıcaklığa göre ölçülmesidir. TGA analizi Şekil 15'te gösterilen ve Artvin Çoruh Üniversitesi Bilim-Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarında bulunan Pelkin Elmer (Model STA 6000) markası olan test cihazında analiz edilmiştir. Test örnekleri 3-5 mg tartıldıktan sonra porselen kroze içerisine yerleştirilmiş ve daha sonra cihaza konulmuştur. Test sırasında sıcaklık oda sıcaklığından 600°C'ye kadar 10 °C/dakika oranında artırılmıştır. Azot gazı akışı 20 ml/dakika olarak ayarlanmıştır.

Çalışmada ayrıca DTGA ve aynı cihaz üzerinden DSC sinyalleri de kaydedilir.

2.6. Doğu Ladini Kabuklarının Elemental Analizi

Numunelerin element analizini belirlemek için Elementar Macro-Cube cihazı kullanıldı. Numuneler, analizden önce bir Wiley değirmeninde öğütüldü ve 60 mesh elekte kalan kısım analiz edildi. Tespitte elde edilen sonuçlar karbon, hidrojen, azot ve kükürt olarak rapor edilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. Antioksidan Aktivite Çalışmalarına ait Bulgular

Tez çalışmasında antioksidan etkiyi belirlemek amacıyla doğu ladini kabuk örneklerinin toplam fenolik bileşenleri, DPPH serbest radikal süpürme aktivitesi ve flavonoit bileşen madde miktarları belirlenmiş ve sonuçlar verilmiştir. (Tablo 1)

Tablo 1. Doğu ladini kabuk örneklerinin antioksidan aktivite sonuçları

Çözücü	Toplam Fenolik Bileşen (mg/g)	DPPH Serbest Radikal Süpürme Aktivitesi	Flavonoit Bileşen Miktarı (mg/g)
Metanol	179,73	11,28	8,36
Aseton	147,20	13,51	10,13
Hegzan	4,17	-	3,29

3.2. Kimyasal Analizlere Ait Bulgular

3.2.1. Çözünürlük Değerlerine Ait Bulgular

Doğu ladini kabuk örneklerinin sıcak su, soğuk su, %1NaOH, aseton, metanol ve hegzan çözünürlüklerine ait sonuçlar verilmiştir. (Tablo 2)

Tablo 2. Doğu ladini kabuk örneklerinin çözünürlük değerlerine ait sonuçlar

	Sıcak Su Çöz. (%)	Soğuk Su Çöz. (%)	%1 NaOH Çöz. (%)	Metanol Çöz. (%)	Aseton Çöz. (%)	Hegzan Çöz. (%)
1	12,83	8,59	45,46	24,75	14,1	12,57
2	13,06	7,73	45,72	25,01	14,58	12,61
3	12,97	8,93	46,21	24,92	14,28	12,74
Ortalama	12,95	8,42	45,80	24,89	14,32	12,64
Std. Sapma	0,12	0,62	0,38	0,13	0,24	0,09

3.2.2. Doğu Ladini Kabuklarının Temel Bileşenlerine Ait Bulgular

Kabuk örneklerinin holoselüloz, alfa-selüloz, lignin ve kül miktarlarına ait sonuçlar verilmiştir. (Tablo 3)

Tablo 3. Doğu ladini kabuk örneklerinin temel bileşenlerine ait sonuçlar

	Lignin (Metanol Ext.) (%)	Holoselüloz (Aseton Ext) (%)	Alfa selüloz (%)	Hemiselüloz + beta selüloz (%)	Kül (%)
1	38,43	49,25	28,57	20,68	3,94
2	38,35	48,98	28,81	20,17	4,08
3	40,02	49,06	28,70	20,36	3,97
Ortalama	38,93	49,10	28,69	20,40	4,00
Std. Sapma	0,94	0,14	0,12	0,26	0,07

3.3. Doğu Ladini Kabuklarının Temel Bileşenlerinin Elemental Analizlerine Ait Bulgular

Doğu ladini kabuk örneklerinin bazı çözünürlük ve temel bileşenlerine uygulanan element al analiz sonuçları verilmiştir. (Tablo 4)

Tablo 4. Doğu ladini kabuk bileşenlerinin element al analiz sonuçları

	Azot (%)	Karbon (%)	Hidrojen (%)	Sülfür (%)
Doğu ladini kabuk örneği (kontrol örneği)	2.98	42.89	4.616	0.063
Holoselüloz tayini	3.32	37.56	4.526	0.075
Alfaselüloz tayini	4.99	35.74	4.524	0.044
Lignin tayini	2.72	51.13	4.617	0.202
%1 NaOH Çözünürlük	3.99	44.59	4.639	0.065

3.4. Termal Analizlere Ait Bulgular

Tablo 5’te Doğu ladini kabuk örneklerinin temel bileşenlerinin termal özelliklerine ait bulgular yer almaktadır. Örneğin heterojen özellikte olmasından dolayı bazı basamakların dönüm noktası sıcaklıkları hesaplanamamıştır. Tartışma kısmında türev eğrileri üzerinden ayrıntılı inceleme yapılmıştır.

Tablo 5. Doğu ladini kabuk bileşenlerinin termal analiz sonuçları

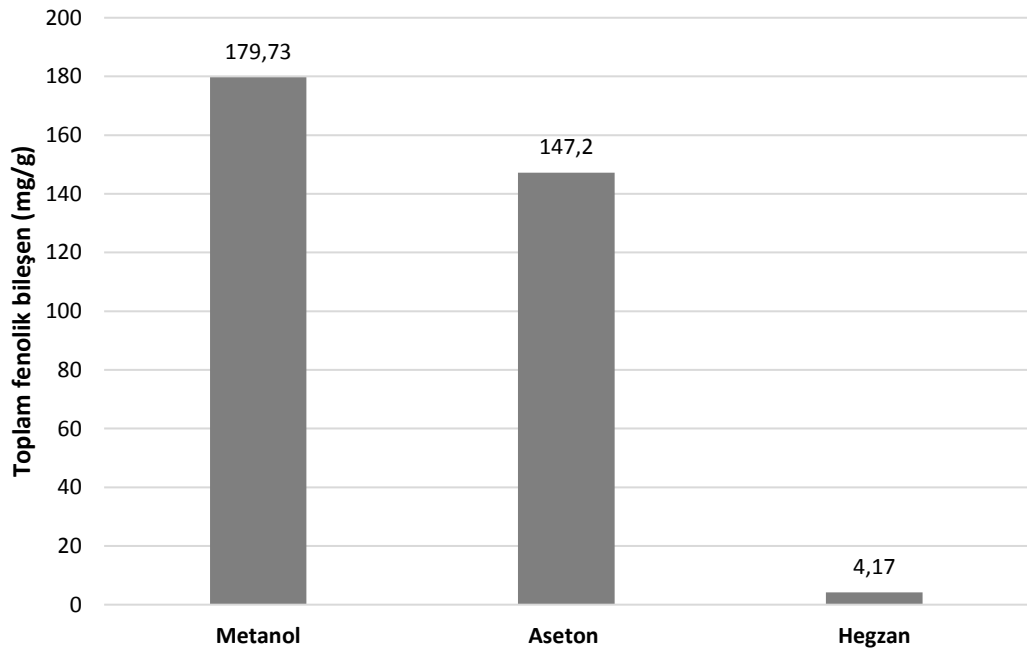
	Başlangıç Sıcaklığı (°C)	Dönüm Noktası (°C)	Son Sıcaklık (°C)	Delta Y (%)	850 °C deki kalıntı (%)
Doğu ladini kabuk örneği (kontrol örneği)	297,01	362,58	414,55	52,11	26,42
Holoselüloz tayini	288,21	341,25	376,43	54,69	23,97
Alfa-selüloz tayini	308,62	348,09	378,93	61,50	19,40
Lignin tayini	257,59	295,67	455,80	44,84	33,61
%1 NaOH Çözünürlük	295,16	357,09	417,31	53,75	25,21

4. TARTIŞMA

4.1. Doğu Ladini Kabuk Örneklerinin Antioksidan Aktivite Değerleri

4.1.1. Toplam Fenolik Bileşenler

Doğu ladini (*Picea orientalis*) kabuk örneklerinin toplam fenolik bileşenleri Şekil 12’de görülmektedir. Çalışmada çözücü olarak metanol, aseton ve hegzan kullanılmış ve sonuçları karşılaştırılmıştır. Grafiği incelediğimizde en yüksek fenolik bileşen veriminin çözücü olarak metanol kullanıldığı zaman elde edildiği belirlenmiştir. Polaritesinden dolayı metanolde toplam fenolik bileşen verimi daha yüksek belirlenmiştir. Benzer bir çalışmada Verick Purba ve arkadaşları (2021) akasya türleri üzerine yaptıkları çalışmada çözücüleri karşılaştırmışlar ve fenolik bileşen verimi açısından metanolün diğer çözücülerden daha etkili olduğunu belirlemişlerdir. Metanolde toplam fenolik madde içeriği 179,73 mg/g iken onu yine fenolik bileşenler için etkili bir çözücü olan aseton izlemiştir ve verim 147,2 mg/g olarak belirlenmiştir. Hegzan tahmin edildiği gibi fenolik bileşenler açısından iyi bir sonuç vermemiştir.(Şekil 5)

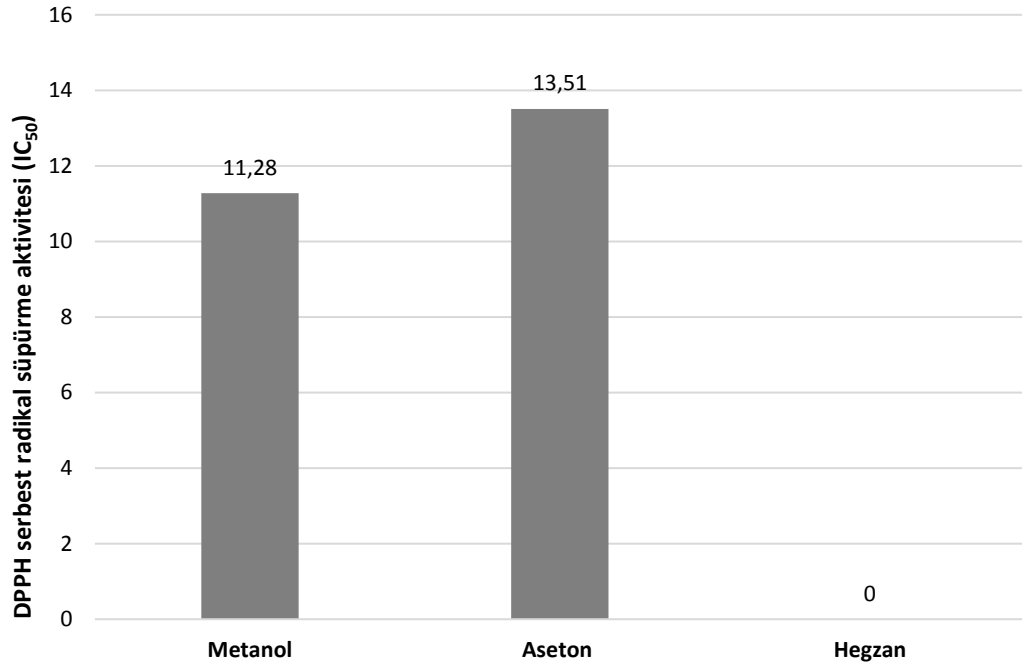


Şekil 5. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki toplam fenolik bileşenleri

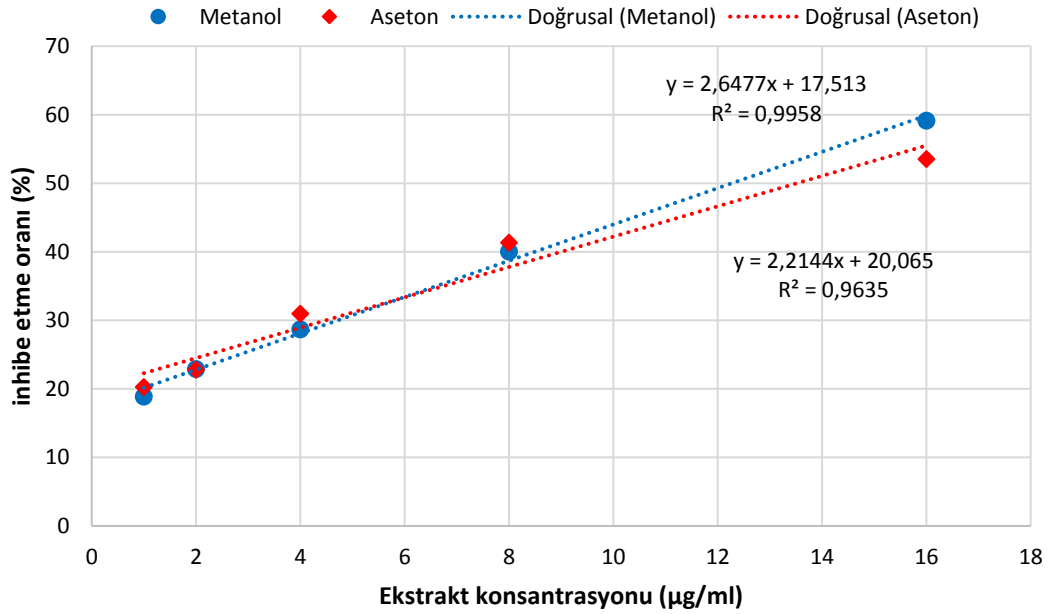
Norveç ladin kabuğu üzerine yapılan benzer bir çalışmada çözücü olarak 60:40 aseton:su çözücüsü kullanıldığında verimin 67,1 mg/g olduğu tespit edilmiştir (Hoffmann et al., 2021). Port Orford sedir kabuğu üzerine metanol ile yapılan bir çalışmada da toplam fenolikler iç kabuk için tam kuru oduna göre 88,76 mg/g ve dış kabukta 77,65 mg/g olarak belirlenmiştir (Gao et al., 2007). Çözücü tipinin ve uygulanan ekstraksiyon yönteminin sonuçları çok farklı şekilde etkilediği bilinmektedir. Sadece su çözünürlüğünde benzer bir tür olan kara ladin kabuğunda (*Picea mariana*) toplam fenolik bileşen indeksi 21 ünite/g olarak tespit edilmiştir (Diouf et al., 2009). Bununla birlikte elde edilen sonuçlar doğu ladini (*Picea Orientalis*) kabuğunun fenolik bileşen açısından çok zengin olduğunu göstermektedir. Kabukların fenolik bileşenler açısından çok zengin olması ağaçların kendilerini dış etkenlere karşı savunma stratejisinden kaynaklanmaktadır. Bu nedenle basit, düşük molekül ağırlıklı tek aromatik halkalı bileşiklerden büyük ve karmaşık tanenlere ve farklı polifenellere kadar geniş bir fenolik bileşen içeriğine sahiptir (Felicijan et al, 2015). Yapılan bazı çalışmalarda kabuk böceği atağı sonrası fenolik bileşenlerin arttığı tespit edilmiştir. (Urbanek Krajnc 2009, Urbanek Krajnc et al. 2011)

4.1.2. DPPH Radikal Süpürme Aktivitesi

DPPH, stabil bir serbest radikaldır ve antioksidan bileşiklerin radikal süpürücü aktivitesini değerlendirmek için yaygın olarak kullanılır. Bu yöntem, radikal olmayan DPPH-H formunun oluşması nedeniyle hidrojen veren bir antioksidan varlığında metanol çözeltisindeki DPPH'nin indirgenmesine dayanır (Dinis v.d., 1994; Singleton v.d., 1999). Bu dönüşüm, mordan sarıya bir renk değişimi ile sonuçlanır; spektrofotometrik olarak ölçülür. Mor rengin kaybolması 517 nm'de izlenir. Doğu ladini kabuğunun çeşitli ekstraktlarının radikal süpürücü özellikleri Şekil 13'te verilmiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek aktivitenin aseton çözünürlüğünde elde edildiği görülmektedir. Aseton ile aktivite (IC_{50}) 13,51 birim olarak belirlenirken bu değer metanol kullanıldığında 11,28 olarak belirlenmiştir. Hegzan çözücüsü bu analizde kullanılmamıştır. Port Orford sedir ağacı ile yapılan çalışmada bu indeks iç kabuk için 10,31 ve dış kabuk için 19,87 olarak belirlenmiştir (Gao v.d., 2007). Doğu ladini kabuklarının ekstrakt konsantrasyonuna göre DPPH ile yapılan çalışmada radikal süpürme yetenekleri verilmiştir. (Şekil 6)



Şekil 6. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki DPPH radikal süpürme aktivitesi (IC₅₀)



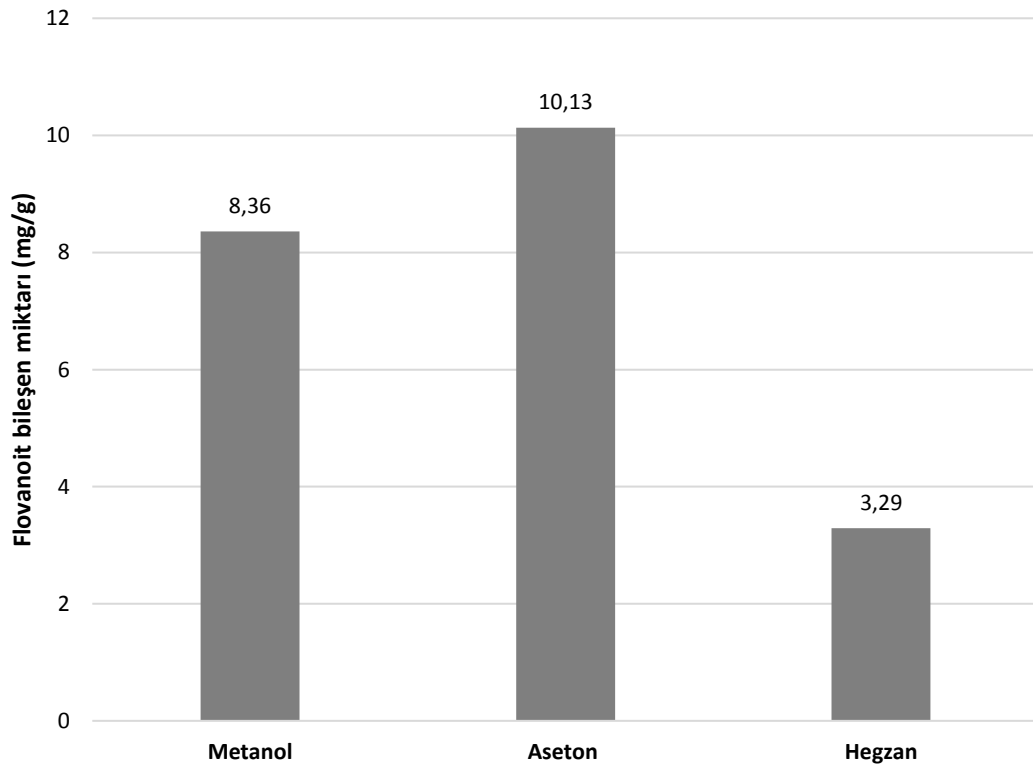
Şekil 7. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki radikal süpürme yetenekleri

Ladin kabuğu ile yapılan bir diğer çalışmada bu çalışmadakine benzer şekilde etanol ile yapılan çalışmada antioksidan kapasite 14,3 olarak tespit edilmiştir (Burcova v.d.,

2019). Farklı bir çalışmada *Picea abies* kabuğu için IC₅₀ değeri etanolde 6,3 suda 20,7 olarak belirlenmiştir. (Neiva v.d., 2018)

4.1.3. Flavonoit Bileşen Miktarı

Şekil 8’de doğu ladini kabuğunun farklı çözücülerdeki ekstraktlarının flavonoid içerikleri görülmektedir. En yüksek flovanoit veriminin aseton çözücüsünün kullanıldığı örnekte olduğu görülmektedir. Bu çalışmada sonuçlar tam kuru odun örneğine göre hesaplanmıştır. Benzer bir çalışmada ekstrakt oranına göre flavonoit miktarı *Picea abies* kabuğu için yaklaşık 476 mg/g olarak belirlenmiştir(Neiva v.d. 2018). Bu çalışmadaki sonuçları da ekstrakta oranlarsak metanol, aseton ve hegzan için sonuçlar sırasıyla 33,59, 70,74 ve 26,03 mg/g olacaktır. Çam ibreleri üzerinde yapılan bir çalışmada flovanoid miktarlarının farklı türler için 3,5 ile 7,2 mg/g (kuru ağırlığa oranla) olduğu tespit edilmiştir. (Karapandzova v.d., 2014)

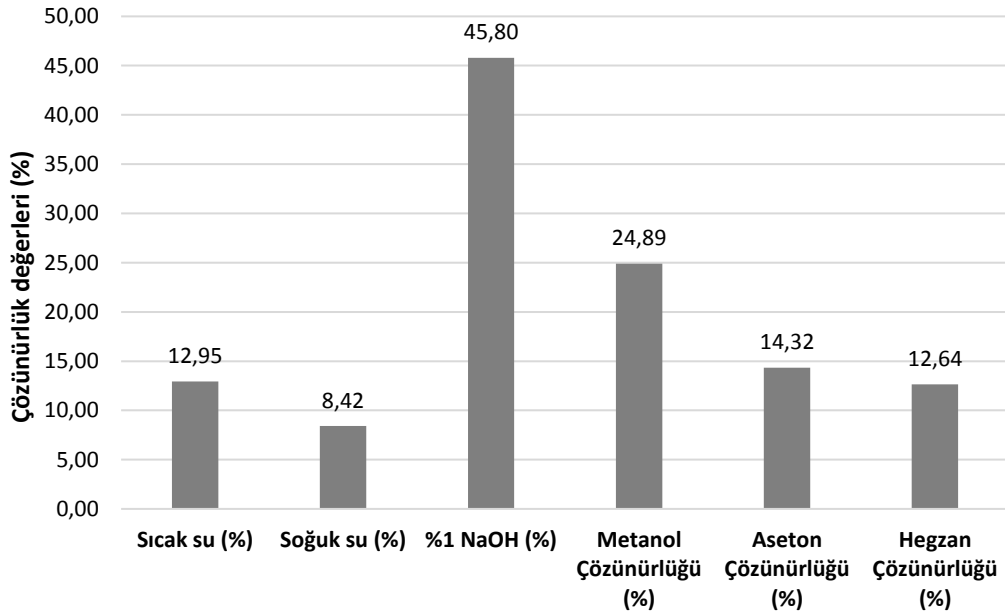


Şekil 8. Doğu ladini kabuk örneklerinin farklı çözücülerdeki flovanoit bileşen miktarları

4.2. Doğu Ladini Kabuğunun Temel Kimyasal Yapısı

4.2.1. Doğu Ladini Kabuğunun Çözünürlük Değerleri

Kabuk örneklerinin çözünürlük değerleri Şekil 9’da görülmektedir. Grafikten görüldüğü gibi en yüksek çözünürlük %1 NaOH ile elde edilmiştir. Sodyum hidroksit öncelikle düşük molekül ağırlıktaki şekerleri çözmektedir. Buna karşın basit fenolik bileşikler ve ekstraktifleri de ortamdan yıkayabilmektedir. Kabukların bu nedenle ılımlı alkalideki çözünürlüğü fazla olmaktadır. Gönültaş ve Balaban Uçar (2017) yaptıkları çalışmada Artvin bölgesi ve Trabzon bölgesinden temin ettikleri doğu ladini kabuklarının %1 NaOH çözünürlüğünün sırasıyla %53,87 ve %49,44 civarında olduğu tespit etmişlerdir. Bu çalışmada da çok farklı olmayacak şekilde %1 NaOH çözünürlüğü %45,80 olarak tespit edilmiştir.



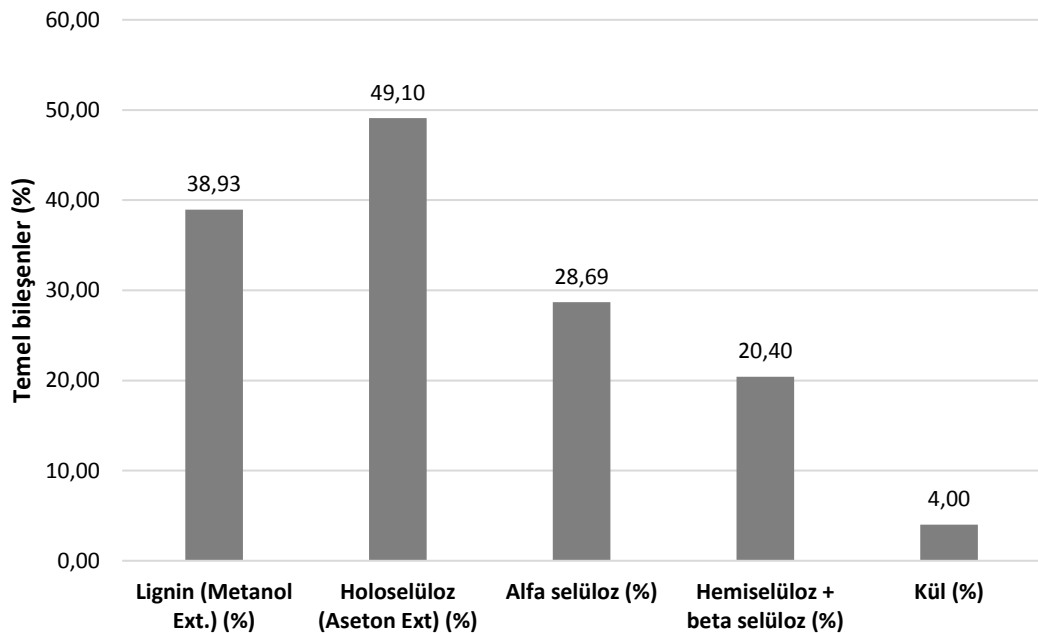
Şekil 9. Doğu ladini kabuk örneklerinin çözünürlük değerleri

Şekil 16’dan görüldüğü gibi soğuk su çözünürlüğü %8,42 ve sıcak su çözünürlüğü %12,95 olarak elde edilmiştir. Soğuk su inorganik bileşenleri, tanenleri, sakızları, şeker ve renk veren bileşenleri çözmektedir sıcak su çözünürlüğü bu bileşenlere ek olarak nişastayı da çözmektedir (TAPPI T 207 cm 08, 2008). Yemele ve arkadaşları (2010) yaptıkları çalışmada *Picea mariana* kabuğunun sıcak su çözünürlüğünü bu

çalışmadakine çok benzer şekilde %12,7 olarak belirlemişlerdir. Doğu ladini ile yapılan bir diğer çalışmada ise sıcak su çözünürlüğü %21,65 ve %23,17 olarak belirlenmiştir (Gönültaş ve Balaban Uçar, 2017). Bu çalışmada ekstraktif maddelerin belirlenmesi için üç farklı çözücü ile ekstraksiyon yapılmıştır. En yüksek verim %24,89 ile metanol kullanıldığında elde edilmiştir. Aseton ile ekstraktif miktarı %14,32 ve hegzan ile %12,64 olarak belirlenmiştir.

4.2.2. Doğu Ladini Kabuğunun Temel Bileşenleri

Şekil 10'da doğu ladini kabuğunun temel bileşenleri grafikte görülmektedir. Çalışmada klason lignin miktarı %38,93 olarak tespit edilmiştir. Doğu ladini kabuğu ile yapılan benzer bir çalışmada lignin oranı %32,59-%34,15 olarak belirlenmiştir (Gönültaş ve Balaban Uçar, 2017). Diğer önemli bileşen holoselüloz miktarı bu çalışmada grafikten görüldüğü gibi %49,10 olarak tespit edilmiştir. Gönültaş ve Balaban Uçar (2017) yaptıkları çalışmada düzeltilmiş holoselüloz verimini benzer şekilde % 48,07 ve %49,48 olarak belirlemişlerdir. Bu çalışmada bulunan sonuçların literatür ile örtüştüğü tespit edilmiştir.



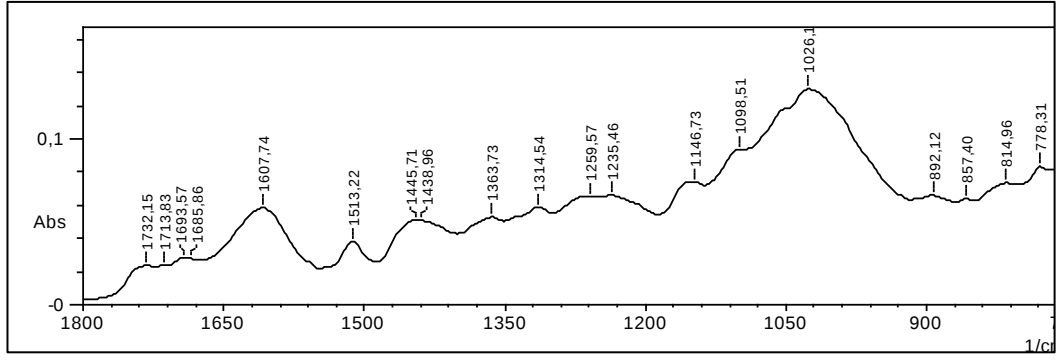
Şekil 10. Doğu ladini kabuk örneklerinin temel bileşenleri

Holoselülozun %17,5'lük NaOH çözeltisinde çözünmeyen fraksiyonu olarak tanımlanan α -selüloz tayinine göre doğu ladini kabuğunun %28,69 α -selüloz içerdiği

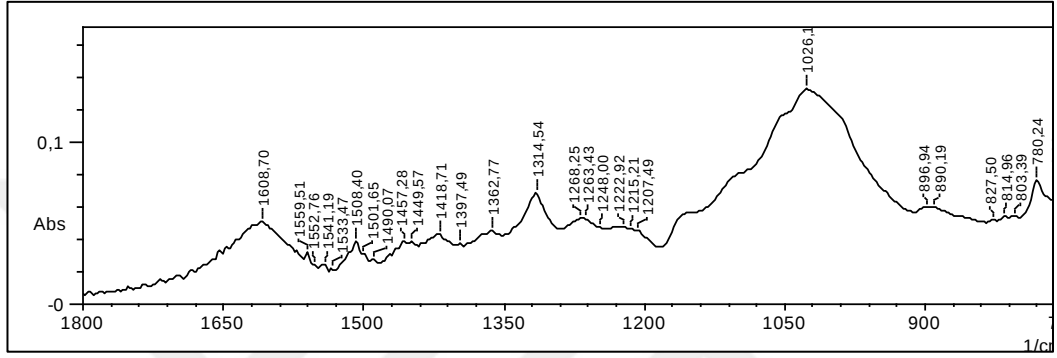
tespit edilmiştir. Hemiselüloz ve β -selüloz, holoselüloz miktarından α -selüloz miktarının çıkarılması ile hesaplanmıştır. Gönültaş ve Balaban Uçar (2017) yaptıkları çalışmada doğu ladini kabuğunda %37 civarında α -selüloz belirlemişlerdir. Yemele v.d. (2010) ise *Picea mariana* kabuğunda %34,1 civarında α -selüloz belirlemişlerdir. Ladin kabuğu ile yapılan bir diğer çalışmada, iç kabukta %39,5 ve dış kabukta %31,9 oranında α -selüloz belirlenmiştir (Hafizoğlu ve Usta, 2005). Bu çalışmada kabuk örnekleri daha fazla oranda dış kabuk içermekte olmasından dolayı selüloz oranının daha düşük tespit edildiği düşünülmektedir. Bununla birlikte Neiva ve arkadaşlarının (2018) çalışmasında bu çalışmadakine benzer şekilde picea abies kabuğunda toplam polisakkarit oranı %47,87 ve glukoz oranı %26,78 olarak tespit edilmiştir. α -selüloz oranının ağaç kabuklarında %39'lar seviyesinde olması fenolik bileşenlerin fazlalığı nedeniyle çok mümkün olamayacağı düşünülmektedir.

4.3. Doğu Ladini Kabuklarının Bileşenlerinin FTIR-ATR ile Karakterizasyonu

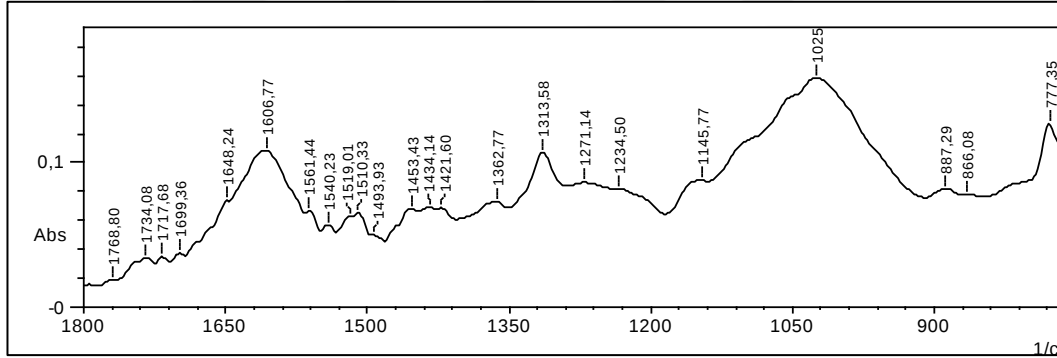
Şekil 11'de Doğu ladini kabuğunun bazı bileşenlerinin FTIR-ATR spektrumları görülmektedir. Kabuk örneğinin spektrumu incelendiğinde 1732 cm^{-1} bandında pik gözlenebilmektedir. Ksilan ve glukomannan ile ilişkili bu bant, konjuge olmayan ketonlar ve karbonhidratların karbonil ve alifatik gruplarının $\text{C} = \text{O}$ gerilmesidir (Marchessault ve Liang 1962). Kabukların %1 NaOH ile muamele edilmesi ile bu pikin kaybolduğu görülmektedir. Bunun nedeni alkali ile polisakkaritlerin büyük kısmının çözünüp kabuk örneğinden uzaklaşmış olmasıdır. Ayrıca tüm spektrumlarda 1600 cm^{-1} dalga sayısında belirgin bir pik olduğu görülmektedir. Bu pik büyük olasılıkla tanenden kaynaklanmaktadır. Tanin emdirilmiş ahşap üzerine yaptıkları çalışmada, Schnabel ve ark. (2014), tanen miktarının $1600\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$ 'de tepe yoğunluğunu arttırdığını bulmuştur. Metanol ve hegzan ile ekstrakte edilmiş kabuk örneklerinde işlem görmeyen kabuğa göre daha fazla pik yoğunluğu oluşmuştur. Bunun nedeni ekstraktif maddelerin ortamdan yıkanarak diğer bileşenlerin sinyallerinin daha kuvvetli alınmasıdır.



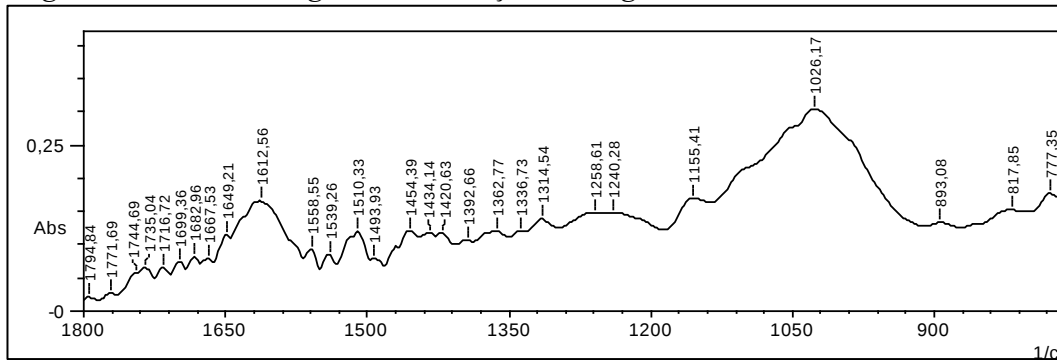
Doğu ladini kabuk örneği



Doğu ladini kabuk örneğinin %1 NaOH çözünürlüğü sonrası kalan kısım



Doğu ladini kabuk örneğinin metanol çözünürlüğü sonrası kalan kısım

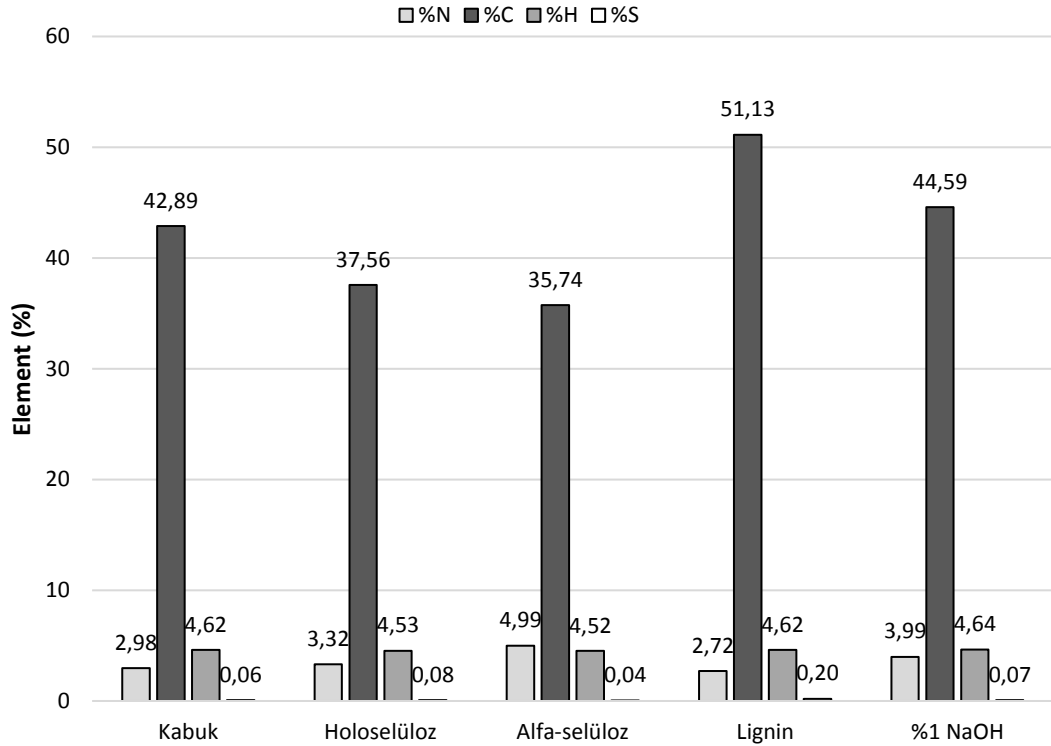


Doğu ladini kabuk örneğinin hegzan çözünürlüğü sonrası kalan kısım

Şekil 11. Doğu ladini kabuk ve çözünürlük sonrası kalan kabuk numunelerinin FTIR-ATR Spektrumları

4.4. Doğu Ladin Kabuğunun Element Analizi

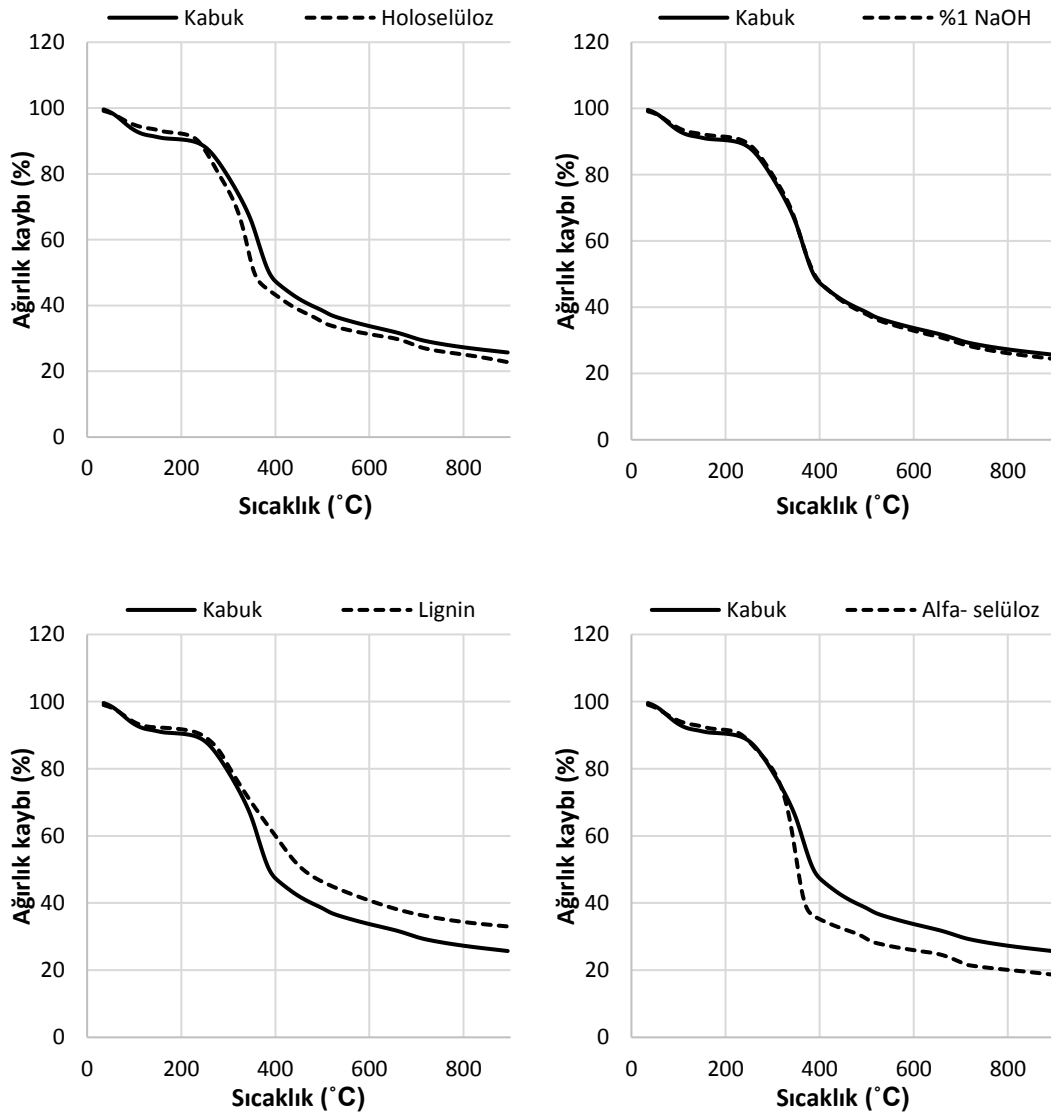
Çalışmada doğu ladini kabuğu ve kabuktan elde edilen holoselüloz, alfa selüloz, lignin ve %1NaOH ile işlem gören örnekler element analizi uygulanmıştır. Sonuçlar Şekil 12’de görülmektedir. Grafik incelendiğinde en büyük değişimin karbon miktarında olduğu görülmektedir. Doğu ladini kabuğunun lignininin %51,13 karbon içerdiği buna karşın selülozunun %35,74 karbon içerdiği tespit edilmiştir. Aslında bu durum olması gereken ve beklenen bir sonuçtur. Ligninleşme ile karbonlaşma da artmaktadır. Çünkü oksijen/karbon oranı ligninde selüloz göre daha azdır (Inari v.d. 2006). Bir diğer ifade ile selülozda oksijen oranı lignine göre daha yüksektir. Element analiz sonuçları kimyasal analizde elde edilen sonuçları desteklemektedir. Sodyum hidroksit muamelesi sonucu uzaklaşan karbonhidrat nedeniyle karbon miktarının kabuğa göre yaklaşık %2 arttığı görülmektedir.



Şekil 12. Kabuk bileşenlerinin element analiz sonuçları

4.5. Doğu Ladini Kabuğunun Termal Analizi

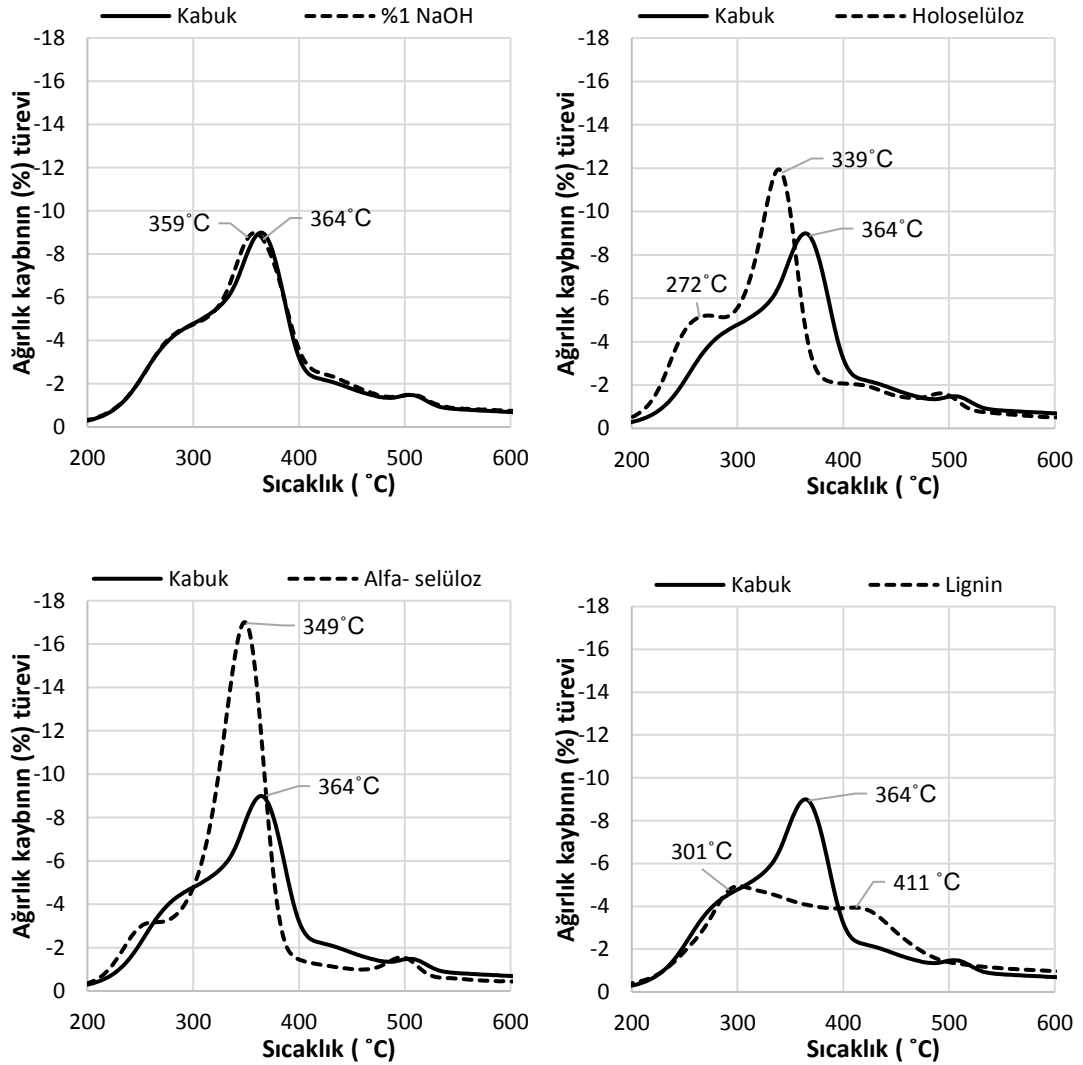
Doğu ladini ve temel bileşenlerinin TGA spektrumları Şekil 13’de görülmektedir. Grafikler incelendiğinde sıcaklığa karşı örneklerin ağırlık kayıpları basamak şeklinde izlenebilmektedir. Grafiklerde yaklaşık 80°C civarında oluşan ilk basamak rutubetin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. Diğer basamak organik materyalin pirolizi sonucu oluşmaktadır. Bununla birlikte grafiklerden basamağın çok düzgün olmadığı görülmektedir. Bunun nedeni kabuk materyalinin çok fazla oranda heterojen yapıda bileşen içermekte olmasıdır.



Şekil 13. Kabuk örneklerinin TGA eğrileri.

Şekil 14’de Kabuk örneklerinin ağırlık kayıplarının türevleri yer almaktadır (DTGA). Şekil 15’de ise DSC eğrileri yer almaktadır. Türev eğrileri ve DSC eğrileri bize daha

ayrıntılı veri sağlamaktadır. Şekil 14'deki grafikler incelendiğinde kabuğun holoselüloz bileşeninin yaklaşık 272°C ve 339°C de pik oluşturduğu buna karşın işlem görmeyen kabuğun 364 °C'de pik oluşturduğu görülmektedir. Bunun nedeni holoselülozda daha yüksek sıcaklıklarda pirolize uğrayan ligninin uzaklaştırılmış olmasıdır. Bilindiği gibi hemiselüloz 220-315 °C de kolayca bozulmaktadır (Yang v.d., 2007). Bu durum 272°C de holoselüloz örneğinde oluşan piki açıklamaktadır. Benzer durum selüloz için de geçerlidir. Selüloz 315-400°C sıcaklıkta pirolize uğramaktadır (Yang v.d., 2007). Bu çalışmada da selüloz 349°C civarında pik oluşturmuştur.

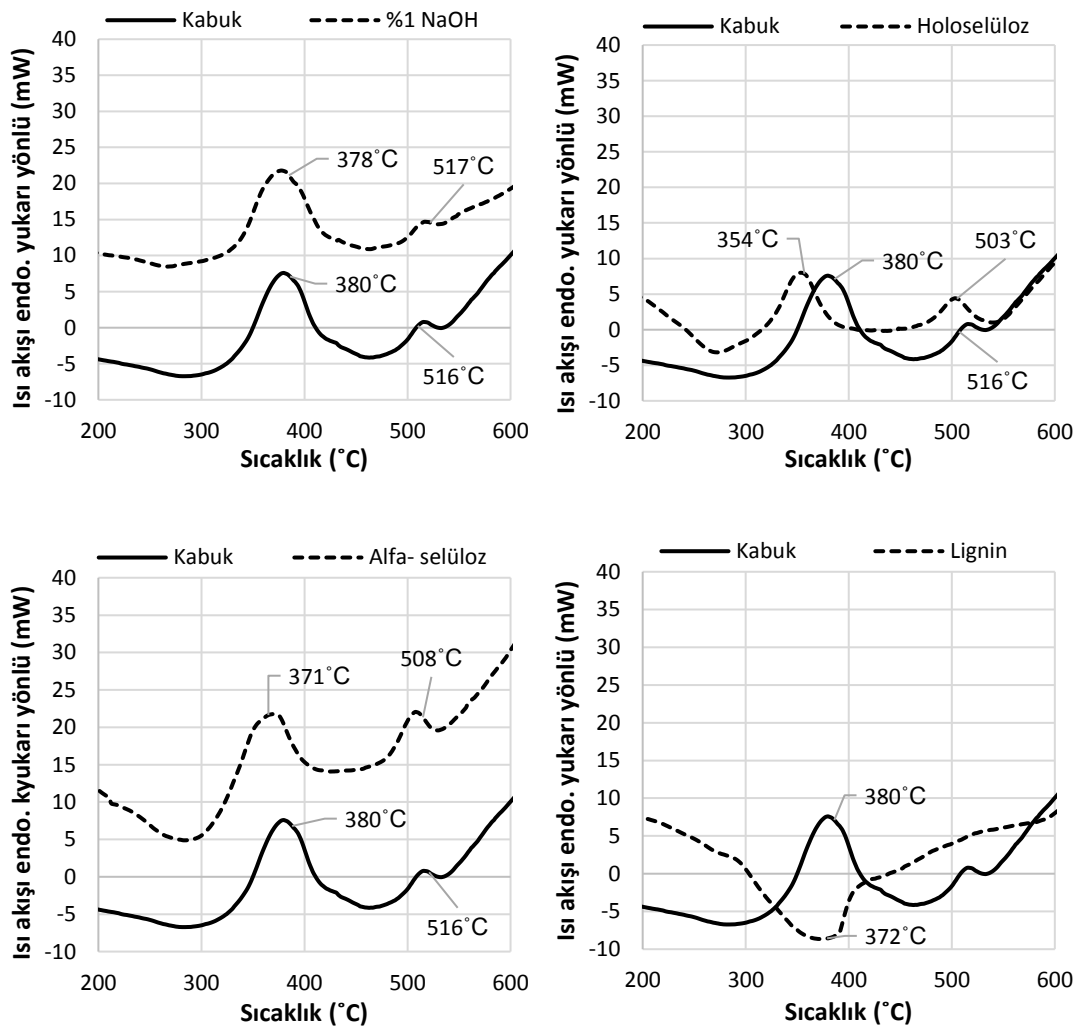


Şekil 14. Kabuk örneklerinin DTGA eğrileri

Lignin ise en yüksek sıcaklık aralığında pirolize uğrayan bileşendir pirolizi 900°C ye kadar ulaşmaktadır. (Yang v.d., 2007) Bu çalışmada Şekil 15'de görüldüğü gibi pik

genişliği artmış ve 301°C ve 411°C’de iki pik oluşturmuş fakat bozunma devam etmiştir. Tablo 5’ te 850°C de lignin %33,61 kalıntı bırakırken selüloz sadece %19,40 kalıntı bırakmıştır. Bu sonuç pirolizin devam ettiğinin açık bir kanıtıdır.

şekil 15 örneklerin kalori değerleri üzerinden hesaplanan DSC eğrilerini göstermektedir. DTGA eğrilerine benzer davranışta farklı sıcaklıklarda pik oluşumu gözlenmiştir. Bu grafiklerde farklı olarak ligninin pik yönünü aşağıya doğru olduğu görülmektedir. Bu durum ligninin egzotermik olarak reaksiyon gösterdiğini göstermektedir.



şekil 15. Kabuk rneklerinin DSC eğrileri

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması ile Doğu Karadeniz bölgesinde ve Kafkasya’da yayılış gösteren Doğu Ladini (*Picea orientalis*) ağaç kabuklarının antioksidan aktivitesi, temel kimyasal özellikleri ve termal özellikleri belirlenmiştir. Çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır.

- Doğu ladini kabuğunun toplam fenolik madde içeriği tam kuru kabuğa oranla metanol ekstraktında 179,73 mg/g, aseton ekstraktında 147,20 mg/g ve hegzan ekstraktında 4,17 mg/g olarak bulunmuştur. Kabuk içerisinde fenolik bileşenlerin fazla olmasının nedeni ağacın kendini dış etkenlere karşı korumasından kaynaklanmaktadır. Fenolik bileşikler izole edilerek ürünlerin raf ömürlerini uzatmak amacıyla kullanılabileceği gibi endüstride birçok alanda değerlendirilebilir. İleride yapılacak çalışmalarda fenolik bileşenlerin nelerden oluştuğunun belirlenmesi gerekmektedir.
- Doğu ladini kabuğunun DPPH radikal süpürme aktivitesi aseton ekstraktı için 13,51 ve metanol ekstraktı için 11,28 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre Doğu ladini kabuğunun antioksidan aktivitesinin yüksek olduğu değerlendirilmiştir.
- Doğu ladini kabuğunun flavonoit içeriği aseton ekstraktında 10,13 mg/g, metanol ekstraktında 8,36 mg/g ve hegzan ekstraktında 3,29 mg/g olarak belirlenmiştir.
- Tez çalışmasında antioksidan aktivite dışında kabukların temel kimyasal yapısı da araştırılmıştır. Doğu ladini kabuğunun soğuk su çözünürlüğü %8,42, sıcak su çözünürlüğü %12,95, metanol çözünürlüğü %24,89, aseton çözünürlüğü %14,32 ve hegzan çözünürlüğü %12,64 olarak belirlenmiştir. Ayrıca ekstrakte edilen örneklerin FTIR-ATR ile karakterizasyonları yapılmıştır.
- Doğu ladini kabuğunun lignin miktarı %38,93, holoselüloz miktarı %49,10, α -selüloz miktarı %28,69, hemiselüloz ve β -selüloz miktarı %20,40 ve kül miktarı %4 olarak belirlenmiştir.
- Tez çalışmasında doğu ladini kabuğu, kabuğun %1NaOH çözünürlüğü sonrası kalan kısmına, kabuktan elde edilen lignin, holoselüloz, ve alfa selüloza

element analizi uygulanmış ve diğer kimyasal özellikler ile karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre kabuktan elde edilen ligninin kabuğa göre yaklaşık %8,24 oranında daha fazla karbon içerdiği tespit edilmiştir. Benzer şekilde alfa selüloz da %7,15 oranında daha az karbon içermektedir. Bunun nedeni selülozun oksijen/karbon oranının lignine göre daha yüksek oluşudur.

- Çalışmada üçüncü kısım olarak doğu ladini kabuğu ve bileşenlerinin termal özellikleri belirlenmiştir. TGA, DTGA, DSC sonuçlarına göre ladin kabuğunun çok heterojen bir yapıda olduğu ve piroliz basamaklarının çok geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bunun nedeni kabuğun içerdiği tanen gibi fenolik bileşenlerin fazla olmasıdır.

Tez çalışması ile doğu ladini (*Picea orientalis*) kabuğunun antioksidan aktivitesinin yüksek olduğu fenolik bileşenlerce zengin olduğu tespit edilmiştir. Bu fenolik bileşenlerin izole edilerek ilaç endüstrisinde, koruyucu olarak gıda endüstrisinde kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca kabukların termal özellikleri yakacak olarak kullanılabileceğini de göstermektedir.

İleride yapılacak çalışmalarda doğu ladini kabuğunun fenolik bileşenlerinin HPLC ve GC-MS gibi kromatografik yöntemler ile belirlenmesi literatüre önemli katkılar sunacaktır.

6. KAYNAKLAR

- Anşın, R. 1988. Tohumlu Bilkiler /Ci/i. Gymnospermae (Açık tohumlu/ar) Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi Genel Yayın No: 122. Trabzon
- Atalay, İ. 1983. Türkiye Vegetasyon Coğrafyasına Giriş. Ege Üniversitesi Edebiyat Fakültesi Yayınları.No: 19 Ticaret Matbaacılık T.A.Ş. İzmir 1983
- Brand-Williams W, Cuvelier ME, Berset C. 1995. Use of a free-radical method to evaluate antioxidant activity. LWT-Food Science and Technology. 28: 25-30.
- Burčová, Z., Kreps, F., Stržincová, P., Ház, A., Jablonský, M., Šurina, I., and Schmidt, Š. 2019, Spruce bark as a source of antioxidant active substances, BioRes. 14(3), 5980-5987.
- Clifford, M. N., 2000. Anthocyanins–nature, occurrence and dietary burden, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 1063-1072.
- Davis, P.H. 1965. Flora of Turkey and East Aegean Islands Vol. 1 Univ. Of Edinburgh Press. Edinburgh.
- Dinis T.C.P., Madeira V.M.C., Almeida L.M., 1994, Action of phenolic derivatives (acetaminophen, salicylate, and 5-aminosalicylate) as inhibitors of membrane lipid peroxidation and as peroxylradical scavengers. Arch Biochem Biophys 315:161–169
- Diouf, P.N., Stevanovic, T., Cloutier, A., 2009, Study on chemical composition, antioxidant and anti-inflammatory activities of hot water extract from *Picea mariana* bark and its proanthocyanidin-rich fractions, Food Chemistry, Volume 113, Issue 4, 2009, Pages 897-902, <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.08.016>.
- Duru, M. E., Cakir, A., Kordali, S., Zengin, H., Harmandar M., Izumi, S., Hirata T., 2003. Chemical composition and antifungal properties of essential oils of three *Pistacia* species Fitoterapia, 74: 170–176
- Eken, S. 2007. Bazı Materyallerde Antioksidan Tayinleri, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- Felicijan M., Novak M., Kraševac N., Urbanek Krajnc, A., 2015, Antioxidant defences of Norway spruce bark against bark beetles and its associated blue-stain fungus, Agricultura 12: No 1-2: 9-18 DOI: 10.1515/agricultura-2016-0002

- Gao, H., Shupe, T.F., Eberhardt, T.L., Hse, C.Y., 2007, Antioxidant activity of extracts from the wood and bark of Port Orford cedar, J Wood Sci (2007) 53:147–152 DOI 10.1007/s10086-006-0850-z
- Gökmen, H. 1970. Açık Tohumlu/ar, Gymnospermae. Orman Genel Müdürlüğü Yayın No: 523/49 Ankara
- Görünmezoğlu, Ö. 2008. Kayısı ve İncir Meyvelerinin Antioksidan Kapasitelerinin Karşılaştırılması. Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aydın.
- Güçlü, K., Apak, R., Özyürek, M., 2009. Hidroksil ve Süperoksit Radikallerinin Süpürülmesine Dayalı Yeni Antioksidan Aktivite Tayin Yöntemlerinin Geliştirilmesi. Tübitak Proje, pp. 1-114.
- Hafizoglu, H., Usta, M., 2005. Chemical composition of coniferous wood species occurring in Turkey. Holz als Roh- und Werkstoff, 63: 83–85.
- Hofmann, T.; Albert, L., Németh, L., Vršanská, M., Schlosserová, N., Voběrková, S., Visi-Rajczi, E. 2021, Antioxidant and Antibacterial Properties of Norway Spruce (*Picea abies* H. Karst.) and Eastern Hemlock (*Tsuga canadensis* (L.) Carrière) Cone Extracts. Forests 2021, 12, 1189. <https://doi.org/10.3390/f12091189>
- Inari GN, Petrisans M, Lambert J, Ehrhardt JJ, Gerardin P (2006) XPS characterization of wood chemical composition after heat-treatment. Surf Interface Anal 38(10): 1336-1342 <https://doi.org/10.1002/sia.2455>
- Kahkonen, M. P., Hopia, A. I., Vuorela, H. J., Rauha, J. P., Pihlaja, K., Kujala, T. S., Heinonen, M., 1999. Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 47: 3954-3962.
- Karapandzova M, Stefkov G, Cvetkovikj I, Stanoeva JP, Stefova M, Kulevanova S. 2015, Flavonoids and Other Phenolic Compounds in Needles of Pinus peuce and Other Pine Species from the Macedonian Flora. Natural Product Communications. June 2015. doi:10.1177/1934578X1501000647
- Kayacık, (KAY ACIK 1965, DAVIS 1965, GÖKMEN 1970, ANŞIN 1988
- Manach, C., Scalbert, A., Morand, C., Rémésy, C. and Jiménez, L., 2004. Polyphenols: Food sources and bioavailability, *American Journal of Clinical Nutrition*, 79: 727–186.
- Marchessault RH, Liang CY (1962) The infrared spectra of crystalline polysaccharides. VIII. Xylans. J Polym Sci 59 (168): 357-378 <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205916813>

- Neiva D.M, Araújo S, Gominho J, Carneiro Ad.C, Pereira H., (2018) An integrated characterization of *Picea abies* industrial bark regarding chemical composition, thermal properties and polar extracts activity. PLoS ONE 13(11): e0208270. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0208270>
- Oğuz, A., 2000. Rezene (*Foeniculumvulgare* var. dulce)'de Farklı Yetiştirme Yöntemlerinin Verim ve Uçucu Yağ Oranına Etkisi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.
- Osmangazi Üniversitesi, Kimya Bölümü, 62s. Eskişehir.
- Özgen, M., ve Scheerens, J. C., 2006. Bazı Kırmızı Ve Siyah Ahududu Çeşitlerinin Antioksidan Kapasitelerinin Modifiye Edilmiş Teac Yöntemi İle Saptanması Ve Antikanser Özelliklerinin Tartışılması, II. Üzümsü Meyveler Sempoyumu, Tokat.
- Park, Y.K., Koo, M.H., Ikegaki, M., Contado, J.L., “Comparison of the flavonoid aglycone contents of *Apis mellifera* propolis from various regions of Brazil” *Arquivos de Biologiae Technologia*, 40, 97–106, (1997).
- Prior, R. L.; Wu, X.; Schaich, K. Standardized Methods for the Determination of Antioxidant Capacity and Phenolics in Foods and Dietary Supplements. *J. Agric. Food. Chem.* 2005, 53(10), 4290–4302.
- Rice-Evans, C. A., Miller, N. J., Paganga, G.. 1997. Antioxidantproperties of phenoliccompounds, *Trends in Plant Science*, 2: 152-159.
- Saatçioğlu, F. 1969. Silvikültür 1. Silvikültürün Biyolojik Esasları ve Prensipleri. Kutulmuş Matbaası İstanbul.
- Sağlam, S., 2007. Antosiyanince Zengin Dut, Kiraz ve Gilaburu Meyvelerindeki Fenolikler ve Antioksidan Kapasitesi Üzerine Reçel Yapım İşleminin Etkisi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Gıda Mühendisliği Ana Bilim Dalı Yüksek Lisans Tezi, Konya.
- Scan cm 49:03 (2003) Content of acetone-soluble matter. Scandinavian pulp. Paper and board testingcommittee.1
- Schnabel T, Musso M, Tondi G (2014) Univariate and multivariate analysis of tannin-impregnated wood species using vibrational spectroscopy. *Appl Spectrosc* 68(4): 488-494 <https://doi.org/10.1366/13-07181>
- Shahidi, F., 1996. Natural antioxidants: chemistry, health effects, and applications. Aocs Press, Champaign- Illinois 1-11. Aocs Press, Champaign Illinois, pp. 209, USA.

- Shahidi, F., ve Ho, C. T., 2005. Phenolics in food and natural health products: an overview. *Journal of the American Chemical Society, ACS Symposium Series*, 909: 1–8.
- Singleton V.L., Orthofer R., Lamuela-Raventós 1999, Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. *Methods Enzymol* 299:152–178
- Slinkard, K. Singleton, V. L., 1977. Total phenol analyses: Automation and Comparison with Manual Methods. *Am. J. Enol, Vitic*, 28: 49-55
- Swain, T.; Hillis, W. E. The Phenolics Constituents of *Prunus Domestica*-I. The Quantitative Analysis of Phenolics Constituents. *J. Sci. Food. Agric.* 1959, 10(1), 63–68.
- Tappi T 203 cm 09 (2009) Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. TAPPI test methods
- Tappi T 207 cm 08 (2008) Water solubility of wood and pulp. TAPPI test methods
- Tappi T 211 om 02 (2002) Ash in wood, pulp, paper and paperboard: combustion at 525 degrees Celsius. TAPPI test methods
- Tappi T212 om 02 (2002) One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp. TAPPI test methods
- Tappi T222 om 02 (2002) Acid-insoluble Lignin in Wood and Pulp. TAPPI test methods
- Urbanek Krajnc A, Kristl J, Ivancic A. 2011, Application of salicylic acid induces antioxidant defense responses in the phloem of *Picea abies* and inhibits colonization by *Ips typographus*. *ForEcol Manage.* 2011;261:416–426.
- Urbanek Krajnc A. A 2009, temporal analysis of antioxidative defense responses in the phloem of *Picea abies* after attack by *Ips typographus*. *Tree Physiol.* 2009;29:1059–1068. 89.
- URL-1. <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/393707>
- URL-2 <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/227284>
- Verick Purba, B. A., Sunarti, S., Lukmandaru, G. 2021, Phenolics content and antioxidant activity of wood extractives from three clones of *Acacia* hybrid (*Acacia mangium* × *Acacia auriculiformis*). *Maderas, Cienc. tecnol.* [online]. 2021, vol.23, 28. Epub 07-Feb-2021. ISSN 0718-221X. <http://dx.doi.org/10.4067/s0718-221x2021000100428>.
- Wanasundara, U. N., Shahidi, F., 1998. Antioxidant and pro-oxidant activity of green tea extracts in marine oils, *Food Chemistry*, 63: 335-342.

- Wise EL, Karl HL (1962) Cellulose and hemicellulose. In: Libby CE (ed) Pulp and paper science and technology, 1st edn. Mc Graw Hill Book Co., New York, pp 54–73
- Yang H, Yan R, Chen H, Lee DH, Zheng C (2007) Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* 86(12-13): 1781- 1788
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.12.013>
- Yemele, M.C.N., Koubaa, A., Cloutier, A., Soulounganga, P., Wolcott, M., 2010. Effect of bark fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites. *Composite: Part A*, 41: 131-137.



7.ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : ÇOLAKOĞLU YİLMAZ, Hülya
Uyruğu :
Doğum tarihi ve Yeri :
Medeni Hali :
Telefon :
Faks :
e-mail :

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Başlangıç-Bitiş
Yüksek Lisans	Artvin Çoruh Üniv./Orman End. Mühendisliği Anabilim Dalı	Devam ediyor
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi İBBF İşletme Bölümü	2004–2010
Lise	Artvin Süper Lisesi	1999-2003

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2010-Halen devam ediyor	ARTVİN	Müşteri Memnuniyeti Yetkilisi

Yabancı Dil

İngilizce

Yayınlar