

**CELAL BAYAR ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ (VİTİS VİNİFERA) VE YAPRAĞINDAKİ  
PROANTHOCYANİDİNLERİN KARAKTERİZASYONU VE  
KOZMETİK ALANDA KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Ahmet ÖZTÜRK**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 10 Temmuz 2005**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 04 Ağustos 2005**

**Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Kadir ARISOY**

**Diğer Jüri Üyeleri : Doç.Dr. İnci DURUCASU (CBÜ)**

**Yrd.Doç.Dr. Şerafettin DEMİÇ (EÜ)**

**MANİSA 2005**

## İÇİNDEKİLER

|       |                                                  |      |
|-------|--------------------------------------------------|------|
| i     | İÇİNDEKİLER.....                                 | II   |
| ii    | ŞEKİL LİSTESİ.....                               | IV   |
| iii   | ÇİZELGE LİSTESİ.....                             | VI   |
| iv    | KISALTMALAR LİSTESİ.....                         | VII  |
| v     | TEŞEKKÜR .....                                   | VIII |
| vi    | ÖZET.....                                        | IX   |
| vii   | ABSTRACT.....                                    | XI   |
| 1     | GİRİŞ.....                                       | 1    |
| 2     | SINIFLANDIRMA.....                               | 2    |
| 3     | ANTHOCYANİDİNLER.....                            | 4    |
| 4     | FLAVANLAR VE PROANTHOCYANİDİNLER.....            | 7    |
| 4.1   | Giriş.....                                       | 7    |
| 4.2   | İsimlendirme.....                                | 7    |
| 4.3   | Yapı ve Tanımlama.....                           | 11   |
| 4.3.1 | Flavanlar.....                                   | 11   |
| 4.3.2 | Flavan-3-ol'ler.....                             | 12   |
| 4.3.3 | Leucoanthocyanidinler (flavan-3,4-diol'ler)..... | 26   |
| 4.3.4 | Leucoanthocyanidinler (flavan-4-ol'ler).....     | 26   |
| 4.3.5 | Leucoanthocyanidinler (peltagoid flavanlar)..... | 26   |
| 4.3.6 | Proanthocyanidin Oligomerleri.....               | 26   |
| 4.4   | İzolasyon ve saflaştırma yöntemleri.....         | 30   |
| 4.5   | Yapısal Aydınlatma.....                          | 31   |
| 4.6   | Uygulamalar.....                                 | 31   |
| 4.6.1 | Kozmetik alanda proanthocyanidin içerikli.....   | 34   |
|       | geliştirilen formülasyonlar                      |      |
| 5     | TİCARİ ŞEKLİ VE KULLANIM ALANLARI.....           | 36   |
| 6     | KULLANILAN METARYEL VE METOTLAR.....             | 36   |
| 6.1   | Materyal.....                                    | 36   |
| 6.2   | Ekstraksiyon.....                                | 37   |
| 6.3   | Toplam fenolik madde tayini.....                 | 38   |
| 6.4   | HPLC Metodu.....                                 | 39   |
| 6.5   | Örnek İçerisindeki Procyanidin hesaplanması..... | 39   |

|             |                                                              |           |
|-------------|--------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>7</b>    | <b>VERİLER.....</b>                                          | <b>40</b> |
| <b>7.1</b>  | <b>Toplam Fenolik Madde Verileri.....</b>                    | <b>40</b> |
| <b>7.2</b>  | <b>HPLC’de Catechin Miktarı Tayini.....</b>                  | <b>43</b> |
| <b>8.</b>   | <b>SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>                             | <b>47</b> |
| <b>9.</b>   | <b>KAYNAKLAR.....</b>                                        | <b>49</b> |
| <b>10.</b>  | <b>EKLER.....</b>                                            | <b>51</b> |
| <b>10.1</b> | <b>EK.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler</b> | <b>51</b> |
| <b>10.2</b> | <b>EK.2 Doğal proanthocyanidinler .....</b>                  | <b>58</b> |
| <b>10.3</b> | <b>EK.3 Flavanoidler arası A tipi çiftbağ içeren.....</b>    | <b>62</b> |
|             | proanthocyanidinler                                          |           |
| <b>10.4</b> | <b>EK.4 Atık geri kazanım akım şeması .....</b>              | <b>63</b> |
| <b>11.</b>  | <b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>                                         | <b>68</b> |

### ŞEKİL LİSTESİ

- Şekil 2.1.**Flavonoid iskelet yapısı 3
- Şekil 3.1** Mavi renkli bir anthocyanidin yapısı 6
- Şekil 3.2** Genthioepin yapısı 6
- Şekil 3.3** Plantycanin yapısı 6
- Şekil 3.4** Carrot anthocyanidin yapısı 7
- Şekil 4.1** Flavanoid temel iskelet yapısı 8
- Şekil 4.2** Alternatif monomer süstituentleri 9
- Şekil 4.3** Alternatif monomer süstituentleri 9
- Şekil 4.4** A2 yapısındaki Proanthocyanidin yapısı 10
- Şekil 4.5** Flavan-3-ol örneği(Broussinol) 12
- Şekil 4.6** Örnek Larixinol yapısı 13
- Şekil 4.7** A tipi farklı Gambiriin yapıları 13
- Şekil 4.8** B tipi farklı Gambiriin yapıları 14
- Şekil 4.9** B3 tipi farklı Gambiriin yapıları 14
- Şekil 4.10** Kopsirachin yapısı 15
- Şekil 4.11** Cinchonain a ve b yapısı 15
- Şekil 4.12** Stenophyllanin A,B ve C yapısı 16
- Şekil 4.13** Cinchonain c ve d yapısı 19
- Şekil 4.14** Theasinensin A ve B yapısı 20
- Şekil 4.15** Cyanomaclurin yapısı 23
- Şekil 4.16** Tephrowatsonin yapısı 24
- Şekil 4.17** Eurobin A yapısı 24
- Şekil 4.18** Eurobin A yapısı 24
- Şekil 4.19** Farklı süstitüe yapılar 25
- Şekil 4.20** Dryopterin yapısı 25
- Şekil 4.21** Farklı süstitüe yapılar 26
- Şekil 4.22** (+)Catechin yapısı 27
- Şekil 4.23** Quercetin yapısı 27
- Şekil 4.24** Leucodelphinidin yapısı 28
- Şekil 4.25** (-)epicatechin yapısı 28
- Şekil 4.26** Taxifolin yapısı 28
- Şekil 4.27** Leucoanthocyanidin yapısı 29
- Şekil 4.28** Procyanidin A, B ve polimer yapısı 29
- Şekil 4.29** Atık ekstresi HPLC analiz diyagramı 30
- Şekil 4.30** Atık ekstresi MS analiz diyagramı 31
- Şekil 6.1** Farklı çözücülerde atık ekstraksiyon verimi diyagramı 37

**Şekil 6.2** Farklı çözücülerde atık ekstraksiyon absorbands diyagramı 38

**Şekil 6.3** Atık ekstresi dimer oranı diyagramı 39

**Şekil E.1** Atık geri kazanım akım şeması 63

**ÇİZELGE LİSTESİ**

- Çizelge 2.1** Flavanoid yapıları tablosu 3
- Çizelge 3.1** Bilinen Anthocyanidinler tablosu 5
- Çizelge 3.2** Bazı anthocyanidinlerin HPLC’de alıkonma süreleri 5
- Çizelge 4.1** Proanthocyanidinlerin sübstitüsyon yapısı 8
- Çizelge 4.2** Doğal Flavanlar tablosu 11
- Çizelge 4.3** Flavan-3-ol’ler ve doğal türevleri 17-18-19
- Çizelge 4.4** Doğal leucoanthocyanidinler: Flavan-3,4-diol’ler ve türevleri 21
- Çizelge 4.5** Doğal leucoanthocyanidinler: Flavan-4-ol’ler 22
- Çizelge 4.6** Doğal leucoanthocyanidinler: Peltagynoid Flavanlar 23
- Çizelge 4.7** Bazı proanthocyanidin yapılarının HPLC’de alıkonma zamanları 30
- Çizelge 4.8** Farklı çözücü ile elde edilen dimer miktarları 31
- Çizelge 6.1** Bazı bitkilerde toplam fenolik içerik 38
- Çizelge 7.1** Suma fabrikası atığı tayini-1 40
- Çizelge 7.2** Suma fabrikası atığı tayini-2 41
- Çizelge 7.3** İzmir Şarap fabrikası atığı tayini 41
- Çizelge 7.4** Edirne şarap fabrikası atığı tayini 42
- Çizelge 7.5** Pekmez üretimi atığı tayini-1 42
- Çizelge 7.6** Pekmez üretimi atığı tayini-2 43
- Çizelge 7.7** Suma fabrikası atığında HPLC ile catechin tayini-1 44
- Çizelge 7.8** Suma fabrikası atığında HPLC ile catechin tayini-2 44
- Çizelge 7.9** İzmir şarap fabrikası atığında HPLC ile catechin tayini 45
- Çizelge 7.10** Edirne şarap fabrikası atığında HPLC ile catechin tayini 45
- Çizelge 7.11** Pekmez üretimi atığında HPLC ile catechin tayini-1 46
- Çizelge 7.12** Pekmez üretimi atığında HPLC ile catechin tayini-2 46
- Çizelge E.1** Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler 51
- Çizelge E.2** Doğal proanthocyanidinler 58
- Çizelge E.3** Flavanoidler arası A tipi çiftbağ içeren proanthocyanidinler 62

## KISALTMALAR LİSTESİ

|                          |                                                                                     |
|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>HPLC</b>              | Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi                                                |
| <b>FAB-MS</b>            | Hızlı Atom Bombardımanlı Kütle Spektroskopisi                                       |
| <b>MS</b>                | Kütle Spektroskopisi                                                                |
| <b><sup>1</sup>H-NMR</b> | Proton Nükleer Manyetik Rezonans                                                    |
| <b>C...</b>              | ...Numaralı Karbon Atomuna Bağlı                                                    |
| <b>X-RAY</b>             | X Işını Kristalografisi                                                             |
| <b>UV-VIS</b>            | Ultra Violet-Visible – Ultra Viyole Görünür Bölge Spektroskopisi                    |
| <b>LDL</b>               | Düşük Yoğunluklu Lipoprotein                                                        |
| <b>RP</b>                | Ters Faz                                                                            |
| <b>OPC</b>               | Oligomerik Proanthocyanidin                                                         |
| <b>TSK</b>               | OCTYL-80 türünde bir çeşit kromatografik silika kolonda kullanılan adsorban jel adı |

**TEŞEKKÜR**

Belkide bundan sonraki hayatıma ışık tutacak bu çalışmanın hazırlanmasında sürekli yardım ederek hayal gücü ve imkanları zorlamayı, sürekli yeniliği ve doğru olan farklılığı arayışı oğreten değerli danışman hocam sayın Yrd.Doç.Dr.Kadir ARISOY'a, işlerinin yoğunluğuna rağmen oğrencilerini geri çevirmeyip sürekli yardımcı olacaklarını benimseten Fen Edebiyat Fakültesi Dekanımız sayın Prof.Dr. şule AYCAN'a ve Dekan yardımcımız sayın Prof.Dr.Ali ÇELİK'e, Anabilim Dalı Başkanımız Sayın Doç.Dr.İnci DURUCASU'ya, Farklı anabilimdalında olmasına rağmen ortak konularda yardımcı olan sayın Prof.Dr.Yüksel ABALI ile profesyonel bilimsel yaklaşımı ve kişiliği ile örnek olan Sayın Yrd.Doç.Dr.şerafettin DEMİ'e teşekkürü bir borç bilir, Saygılarımı sunarım.



**ÜZÜM ÇEKİRDEĞİ (VİTİS VINİFERA) VE YAPRAĞINDAKİ  
PROANTHOCYANİDİNLERİN KARAKTERİZASYONU VE KOZMETİK ALANDA  
KULLANIMI (AHMET ÖZTÜRK)**

**ÖZET**

Doğada bir çok çeşit ve işlevde antioksidan bulunur. Genellikle bunlar bitki çeşitlerinde bulunurlar. Bu antioksidanların reaksiyon mekanizmaları, etki şekilleri, bulundukları bitki veya meyvedeki miktarları bitkiden bitkiye çeşitlilik gösterir. Antioksidan olarak etki gösteren kimyasal bileşimlerden biri de flavanoidlerdir. Flavanoidler bir fenol çeşididir ve kendi aralarında da çeşitli gruplara ayrılırlar. Bu gruplar Anthocyaninler, Flavanlar ve Proanthocyanidinler, C-GlikozilFlavonoidler, BiFlavonoidler, İsoFlavonoidler, NeoFlavonoidler, Flavon ve Flavonoller, Flavon ve Flavon glikozidleri, Küçük Flavonoidler, Çeşitli Flavonoidler'dir.

Anthocyanidinler, bitkilerde, meyve organlarda ve de çiçeklerinde kırmızı ve mavi renk sağlayan bir pigment olarak bilinirler. Biyosentezi çok karışık ve çeşitlidir.

Flavanlar ve Proanthocyanidinler ise yine kendi içinde ayrılırlar. Bunlar da Flavanlar, Flavan-3-ol'ler, Leucoanthocyanidinler (flavan-3,4-diol'ler, flavan-4-ol'ler, peltagoid flavanlar, Proanthocyanidin Oligomerleri (A ve B tipi) ve Proanthocyanidin polimerleri'dir.

Proanthocyanidin isimleri için sınıflandırma sisteminin Haslam tarafından (1982) taslağı çıkarılmış ve Hamingway tarafından tanıtılmıştır. Oligo Proanthocyanidinlerin sonradan bulunan yapıları daha sonra genişletilerek eklenmiştir. Flavonoid monomerlerinin sonradan ortaya çıkan çeşitli kompleks yapıları bu sistemde uygulanmış ve Flavanoidler arasındaki ilişki polisakkaritlere benzer bir şekilde isimlendirilmiştir. Parantez içerisinde bağ türü ve yönü belirtilmiştir ( $4\alpha \rightarrow$ ). Enantiomerler, enantio önekiyle ve 2R,2S olması ile de catechin ve epicatechin şeklinde gösterilmiştir.

Çeşitli bitkilerden mono, di ve trimerik flavan-3-ol'lerin alkol çözücü olarak kullanılarak ayrılması gerçekleştirilmiştir (ilaç olarak sephadex LH20). Benzer çözücü sistemleri ile yüksek poroziteli polistiren jel kullanılarak ta ayrıştırma yapılmış ve burada çözücü programlaması etkili olmuştur. Son zamanlarda ters faz C8, C18 ve CN destekli kolon kromatografi sistemleri ile (etanol veya metanolik) ayrıştırma gerçekleştirilmiş, hatta arpa ve şerbetçi otu procyanidinleri TSK jeli ile preperatif olarak ayrıştırılmıştır. Ters faz HPLC ile preperatif ve analitik olarak çok başarılı çalışmalar yapılmıştır.

Yapılarının aydınlatılmasında 300 veya 500 MHz yüksek alan NMR, FAB-MS ve UV spektrometresi kullanılmıştır.

Kullanım alanları genellikle şarap olmak üzere en önemlisi gıda endüstrisidir. Burada renkli bileşikler oldukları önemli olduğundan kırmızı şarap en yaygın olanıdır. Farklı üzümler üzerinde araştırma yapılmış ve detaylı bilgiler şarap saklama esnasındaki değişikliklerin monitörize edilmesi ile edinilmiştir.

Flavanoidler, bitki aleminde fenolik bileşikler olarak çok geniş bir gruptur. Bunlarda C6, C3, C6 temel iskeleti oluşturur. Plazmadaki düşük yoğunluklu lipoproteinleri (LDL), hızlı hücre çoğalmasını önlemede etkindirler. Başka bir çalışmada ise kırmızı şarap ve üzüm suyunda bulunan quartechin bileşiğinin relax etkileri bulunmuştur. Flavanoidlerin bu yüksek antioksidant etkileri OH sübstituentlerinden kaynaklanır.

Aktif proanthocyanidinler düşük molekül ağırlıklı olanlarıdır. Suda çözünebilir ve de vücutta kolayca taşınabilirler. Gece kramplarına %50 iyi geldiği, bacak damarlarında kan tutulması ile oluşan aşırı pıhtılaşma, ayak ağrılarına, iltihaplara, gece körlüğüne, oksidatif zedelenmelere karşı koruyucu bir görev üstlenirler. Fakat bazı proanthocyanidinler etkili değildir.

Anti alerjiktir ve doğal hücre ölümlerini geciktirir. Gastrik ülseri önlemede etkilidirler. Günde en az 15 sigara içenlerde yapılan deneysel çalışmada aspirin

benzeri bir etkisi gözlenmiştir.

İlk olarak 1951'de Fransa'da üzüm çekirdeğinden ekstrakte edilmiştir. Başlangıçta C vitamini ile birlikte olan ve C vitaminine yardımcı etkileri bulunmuş, daha sonra Avrupa'da yapılan çalışmalarda diğer etkileri bulunmuştur. Üzüm ekstraktı çam kabuğu ekstraktından daha ucuzdur ve OPC içeriği daha fazladır.

En güçlü bioflavonoidler leucoanthocyanidin'lerdir. Hücre zarına zararlı olan collagenase ve elastase enzimlerinin etkilerini inhibe eder. Retinaya kan akışını destekler.

Çeşitli flavanoid türleri gıda ve kozmetik alanlarda kullanılmıştır. Bu tür yüksek antioksidan özellikli fenolik yapılar çeşitli bitkilerden ekstrakte edilerek satışa sürülürler. Bu tarz ekstraktlar yüksek yoğunluklu antioksidan kapasiteli bitkilerin kullanılması ile elde edilirler. Bu bitkiler Yeşil çay, kakao olabildiği gibi en çok yaygın olanı üzüm çekirdeği ekstresidir. Ekstreler toz halinde gıda katkı maddesi veya kozmetik ürün katkı maddesi olarak sunulduğu gibi ilaç kapsülleri eşdeğerinde bağıışıklığı destekleyici olarak kapsülide edilerek de satılırlar.

Yapılan çalışmada ekstraksiyon yöntemi olarak Folin Ciocalteu Metodu (UV spektrometresi ile toplam fenolik madde tayini) ve RP-HPLC metodu kullanılmıştır. Ekstraksiyon metodu toplanan üzüm çekirdeklerine, Folin-Ciocalteu metodu elde edilen ekstraktlara ve HPLC metodu da toplanan ekstraktlar ve hazır ekstraktlara olmak üzere çalışılmıştır. Çalışma sonucu beklentimiz, yerli sanayicilerimize bir şekilde bu sektöre girerek boşa giden ve atılan atıkların tekrar fazlası ile geri kazanılmaları için yöntem geliştirip sunmaktır.

**CHARACTERIZATION AND USING COSMETIC FIELD OF  
PROANTHOCYANIDINS IN GRAPE LEAF (VITIS VINIFERA) AND GRAPE  
SEEDS (AHMET OZTURK)**

**ABSTRACT**

There are several kinds of antioxidant which have various functions in nature. Generally, are found in plants. These functions and reaction mechanisms of antioxidants show great various attitudes because of the quantity of antioxidants in herbals and fruits, changing according to each plant and fruit. One of the chemical compound which shows antioxidant effect is flavanoids. They are a kind of phenolic type and separate into several different groups. These are Anthocyanidins, Flavans and Proanthocyanidins, C-Glikozil Flavonoids, Biflavonoids, Isoflavonoids, Neoflavonoids, Flavon and Flavonols, Flavon and Flavons glikozids, Small Flavonoids.

Anthocyanidins, are known to be the pigment which provides to plants, Fruit organs and flowers red and blue color. Their biosynthesis are too complex and varied.

Flavans and Proanthocyanidins are also separated into groups. These are Flavans, Flavan-3-ols, Leucoanthocyanidins (flavan-3,4-diols, flavan-4-ols, peltagoyd flavans), Proanthocyanidin Oligomers (A and B type) and Proanthocyanidin polimers.

The nomenclature of Proanthocyanidin are scaffolded by Halsam (1982) and then represented by Hamingway. OligoProanthocyanidins new formations were then added and enlarged. Later new complex formations of flavanoid monomers are practised in to this scheme and relations amongst flavanoids are named as it is in polysaccharides. Within paranthesis correlation type and direction is started (4 →). Enantiomers, are represented by formations like enantio premodels and 2R,3S states also as catechin and epicatechin.

From various kinds of herbals, it is achieved to prepare mono, di and trimeric flavan-3-ols and using alcohol as solvent (as a dry sephadex LH20). Using the same kind of solvent systems with high porozitic polistiren gel, it is also managed to make separation and this is also effective inside the solvent programs. Recently it has been achieved to separate with reverse phase C8, C18 and CN supported column chromatografy systems (ethanolic and methanolic) and also borley and malt herbals procyanidin with TSK gel are decomposed as preparative reverse phase HPLC, there are lots of succesful preperative and analytic works were performed with the same method.

At the enlighthening of the constructions 300 and 500 MHz high field NMR, FAB-MS and UV spectrometer is used.

Area of their usage are generally in nutriment industry, especially wine producing. Since they are colored compounds, they are mostly used in redwine. There were lots of researches done on various types of grapes and collected detailed informations while preserving wine some changes occur and were monitorized for getting those informations.

Flavanoids; amongst the herbal world are widely found as phenolic compounds. In those C6,C3,C6 make the basic fromework. Low density Lipoproteins (LDL) inside the plasma are effective in preventing rapid cell increase. In another study, it is found that quartechin compound in redwine and grape juice has relax effects. Why flavanoids have these high antioxidan effect is because of their OH substituents.

Active proanthocyanidins are those which have low molecular weight. They can be easily is solved in water and can be also easily absorbed by body. It is proved that they are useful at the rate of 50% overnight cramps. Against excessive blood clotting inside the veins of legs, headaches, inflammations, night blindness, oxidative harms or injures, those proanthocyanidins have prophylactic effect and tasks. But some of those are also not effective.

They are anti-allergitic and also they delay the natural dying process of cells. They are so effective on preventing gastric ulser. They show on aspirinelike effect over the people who smokes at least 15 cigarettes a day.

First, proanthocyanidin were extracted from grape seeds in 1951 in France. Then as time went the researcheis in Europe showed their other useful effects. Grape extract is also cheaper than pine bark and it has more OPC contents.

The most powerful bioflavanoids are leucoanthocynidins. They inhibit the hazardous effects of collagerase and elastase to the cell wall. They also support flowing of the blood to the retina.

Various flavanoid types were used in the nutriment and cosmetic industries. This kind of highly antioxidant structures are extracted from various plants and there are formanded to soile, This kind of extracts are obtained from using highly antioxidant plants. These plants are green tea, cocoa, etc but the highest concentration is obtained from grape seed. Those extracts are added to nutriments as powder or cosmetic compound or as capsule to support immune system.

In this study, the extraction method Folin-Ciocalteu method (UV spectrometer assign) and RP-HPLC method were used. Extraction method were applicated to grape seed extracts, Folin-Ciocalteu method were applicated to obtained extracts and HPLC method were applicated to collected and ready extracts. Our expectation at the end of this study is to introduce after developing a method for our industrialists to gain back extremely the wastes which are in no use and thrown by entering this sector at any kind

## 1. GİRİŞ

Yapılan bu çalışmada; şarap, pekmez ve suma (alkol) fabrikalarında çekirdekli üzümlerin kullanıldıktan sonra, atık olarak herhangi bir değeri olmayan üzüm çekirdeği, yaprağı ve sapı karışımından (yüksek oranda çekirdek ihtiva eder), çeşitli doğal bitkiler arasında en fazla antioksidan (proanthocyanidin ve türevleri) ihtiva etmesinden dolayı, bir kısım işlemde geçirilerek kullanılabilir nitelikte bir ürün elde edilmesine ilişkin veriler ve bulgular toplanmış ve irdelenmiştir. Sunulan çalışmadaki asıl amaç, insan vücuduna dahili ve harici olarak sayısız yararları olan, doğada çeşitli bitkilerde sınırlı miktarda bulunan, elde edilmesi sentetik olarak zahmetli ve maliyetli olduğundan ve de buna bağlı ticari olarak çok değerli olan bu antioksidan karışımının (üzüm çekirdeği ekstresi), ülkemizdeki çekirdekli üzüm işleyen fabrikalarından toplanan atıklar ile düşük maliyetli olarak üretilmesine katkı sağlamak olmuştur.

Öncelikle elde edilen bileşimin yapısında fazla miktarda bulunan polimerik bir yapıya sahip olan proanthocyanidin, monomerleri ve türevlerinin kimyasal olarak hangi sınıflandırmaya tabi olduğu belirtilmiş, daha sonra da o sınıfa dahil olan benzer yapılarla ilişkileri, benzer yapıları, molekül çizimleri ve konfigürasyonları (Escribano-Baiton,T, et al. 1992) izolasyon ve saflaştırma yöntemleri ile kullanım alanları-uygulamaları, ticari olarak üretimleri ve çeşitli markaların ne şekilde ve hangi form ve şekilde satışa sundukları, dahili olarak hangi şekillerde kullanıldıkları, kullanım limitleri, toksisiteleri, harici olarak kozmetik sektöründe kullanılmak üzere Amerikan ve Avrupa patentli formülasyon örnekleri ile kozmetikte kullanım miktarları ile hangi bitkilerde yaklaşık ne miktarda olup bu bitkilerden ne şekilde ayrıldığı tablolar ve şekiller üzerinde anlatılmıştır.

Bir flavonoid yapısında bulunan proanthocyanidin, monomer ve türevlerinin en büyük özellikleri, C vitamininden 20 kat, E vitamininden ise 50 kat daha aktif antioksidan özellik göstermeleridir. (Jayaprakasha,G.K. et al. 2001) Bu ve benzeri özellikleri sayesinde bu tür moleküller, belli bir limit dahilinde bir gıda katkı maddesi olarak kullanıldığında, 12 saat içerisinde kana geçerek antioksidan aktivitesi ile görev yaparken, harici olarak kozmetik alanda ise bu aktivitesini serbest radikalleri inhibe etkisi göstererek göstererek “yaşlanma etkilerini geciktirme” özelliğine sahip olur. Yayınlanan makalelerde sayısız yararları araştırılıp gözden geçirilmiş ve şeker hastalıkları, gece körlüğü, romatizmal rahatsızlıklar, kalp-damar hastalıkları, mide rahatsızlıkları, damar sertliği hatta AIDS’e karşı etkinliği ve hücre yenileyici özelliği gibi bir çok aktivitesi kanıtlanmıştır.

## 2. SINIFLANDIRMA

Fenollerin sınıflandırması aşağıdaki biçimde yapılmıştır.

- Basit Fenoller,
- Kumarin ve diğer glikozidler,
- Antrakinonlar,
- Lignan ve neolignanlar,
- Tanninler (hidrolize tanninler; gallik asit ve nonhidrolize tanninler; proanthocyanidinler, leucoanthocyanidinler, oligo proanthocyanidin ve pisogenollerdir.)
- Flavan ve flavonoidler (apigenin, rutin, quartechin)
- Anthocyaninler
- Diğer Glikozidler

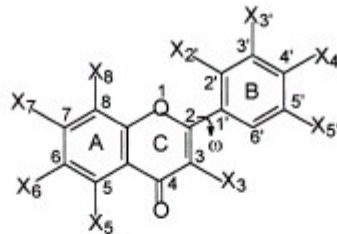
Buna bağlı olarak nonhidrolize tanninler grubuna giren proanthocyanidinler flavonoidler grubunda da yer almaktadır. Aşağıdaki sınıflandırma flavonoid'lerin sınıflandırmasıdır ve yapılan çalışmada bu sınıflandırmaya göre flavanlar ve proanthocyanidinler başlığında incelenecektir.

- Anthocyaninler,
- Flavanlar ve proanthocyanidinler,
- C-Glikozil flavonoidler,
- BiFlavonoidler,
- İsoFlavonoidler,
- NeoFlavonoidler,
- Flavon ve flavonoller,
- Flavon ve flavon glikozidleri,
- Küçük flavonoidler,
- Çeşitli flavonoidler

Bu sınıflandırma grubu içerisinde ilgili oldukları gerekçesi ile proanthocyanidinlerden önce anthocyanidinlerden de bahsedilecektir.

| Class                        | General structure | Flavonoid                | Substitution Pattern                            | Dietary Sources                                                                                             | TEAC (mM)           |
|------------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|
| Flavanol                     |                   | (+)-catechin             | 3,5,7,3',4'-OH                                  | Tea ( <i>Camellia sinensis</i> ) <sup>6</sup>                                                               | 2.4                 |
|                              |                   | (-)-epicatechin          | 3,5,7,3',4'-OH                                  | Tea <sup>9</sup>                                                                                            | 2.5                 |
|                              |                   | Epigallocatechin gallate | 3,5,7,3',4',5'-OH,3-gallate                     | Tea <sup>9</sup>                                                                                            | <b>4.75</b>         |
| Flavone                      |                   | chrysin                  | 5,7-OH                                          | Fruit skins                                                                                                 | 1.43                |
|                              |                   | apigenin                 | 5,7,4'-OH                                       | Parsley, celery                                                                                             | 1.45                |
|                              |                   | rutin                    | 5,7,3',4'-OH, 3-rutinoses                       | Red wine <sup>5</sup> , buckwheat <sup>7</sup>                                                              | 2.4                 |
|                              |                   | luteolin                 | 5,7,3',4'-OH                                    | citrus, tomato skin <sup>8</sup>                                                                            | <b>2.1</b>          |
|                              |                   | luteolin glucosides      | 5,7,3'-OH, 4'-glucose<br>5,4'-OH, 4',7'-glucose | Red pepper <sup>11</sup>                                                                                    | <b>1.74</b><br>0.79 |
| Flavonol                     |                   | kaempferol               | 3,5,7,4'-OH                                     | Leek, broccoli, endives                                                                                     | 1.34                |
|                              |                   | quercetin                | 3,5,7,3',4'-OH                                  | grapefruit, black tea<br>Onion, lettuce, broccoli<br>tomato, tea, red wine<br>berries, olive oil, appleskin | <b>4.7</b>          |
|                              |                   | myricetin                | 3,5,7,3',4',5'-OH                               | Cranberry grapes, red wine                                                                                  | 3.1                 |
|                              |                   | tamarixetin              | 3,5,7,3'-OH,4'-OMe                              |                                                                                                             |                     |
| Flavanone<br>(dihydroflavon) |                   | naringin                 | 5,4'-OH, 7-rhamnoglucose                        | Citrus, grapefruit                                                                                          | <b>0.24</b>         |
|                              |                   | naringenin               | 5,7,4'-OH                                       | Citrus fruits                                                                                               | <b>1.53</b>         |
|                              |                   | taxifolin                | 3,5,7,3',4'-OH                                  | Citrus fruits                                                                                               | <b>1.9</b>          |
|                              |                   | eriodictyol              | 5,7,3',4'-OH                                    | Lemons <sup>6,4</sup>                                                                                       | <b>1.8</b>          |
|                              |                   | hesperidin               | 3,5,3'-OH,4'-OMe, 7-rutinoses                   | Oranges <sup>9</sup>                                                                                        | <b>1.00</b>         |
| Isoflavone                   |                   | genistin                 | 5,4'-OH, 7-glucose                              | Soybean <sup>10</sup>                                                                                       | <b>1.24</b>         |
|                              |                   | genistein                | 5,7,4'-OH                                       | Soybean <sup>10</sup>                                                                                       | <b>2.9</b>          |
|                              |                   | daidzin                  | 4'-OH, 7-glucose                                | Soybean <sup>10</sup>                                                                                       | <b>1.15</b>         |
|                              |                   | daidzein                 | 7,4'-OH                                         | Soybean <sup>10</sup>                                                                                       | <b>1.25</b>         |
| Anthocyanidin                |                   | apigenidin               | 5,7,4'-OH                                       | Colored fruits                                                                                              | <b>2.35</b>         |
|                              |                   | cyanidin                 | 3,5,7,4'-OH,3,5-OMe                             | Cherry, raspberry, strawberry                                                                               | 4.42                |

Çizelge 2.1 Flavanoid yapıları tablosu



- |      |                                     |                                                   |
|------|-------------------------------------|---------------------------------------------------|
| (1)  | $X_1=X_2=X_3=X_4=X_5=X_6=X_7=X_8=H$ | Flavone                                           |
| (2)  | $X_7=X_8=OH$                        | 7,8(OH) <sub>2</sub> -flavone                     |
| (3)  | $X_5=X_7=OH$                        | 5,7(OH) <sub>2</sub> -flavone                     |
| (4)  | $X_5=X_7=OH$ $X_8=NO_2$             | 5,7(OH) <sub>2</sub> ,8(NO <sub>2</sub> )-flavone |
| (5)  | $X_5=X_7=X_8=OH$                    | 5,7,8(OH) <sub>3</sub> -flavone                   |
| (6)  | $X_5=X_7=OH$ $X_8=F$                | 5,7(OH) <sub>2</sub> ,8F-flavone                  |
| (7)  | $X_5=X_7=OH$ $X_8=Cl$               | 5,7(OH) <sub>2</sub> ,8Cl-flavone                 |
| (8)  | $X_5=X_7=OH$ $X_8=Cl$               | 5,7(OH) <sub>2</sub> ,8'Cl-flavone                |
| (9)  | $X_5=X_7=OH$ $X_8=Cl$               | 5,7(OH) <sub>2</sub> ,4'Cl-flavone                |
| (10) | $X_5=X_7=OH$ $X_8=Br$               | 5,7(OH) <sub>2</sub> ,4'Br-flavone                |
| (11) | $X_5=X_7=X_8=OH$                    | 5,7,8(OH) <sub>3</sub> -flavone                   |
| (12) | $X_5=X_8=OH$                        | 3,6,4'(OH) <sub>3</sub> -flavone                  |
| (13) | $X_5=X_6=X_7=X_8=OH$                | 3,6,8,3',5'(OH) <sub>5</sub> -flavone             |
| (14) | $X_5=X_6=X_7=X_8=OH$                | 3,5,7,3',4'(OH) <sub>5</sub> -flavone             |
| (15) | $X_5=X_6=X_7=X_8=OH$                | 3,5,7,3',4',5'(OH) <sub>6</sub> -flavone          |

Şekil 2.1 Flavanoid iskelet yapısı

### 3. ANTHOCYANİDİNLER

Bitkilerde, meyve, organlarda ve de çiçeklerinde kırmızı ve mavi renk sağlayan bir pigment olarak bilinirler. Biyosentezi çok karışık ve çeşitlidir. Anthocyaninlerin yapısal karakterizasyonundaki en büyük ilerleme, HPLC ve FAB-MS'tir. Anthocyaninler asile olmayan glikozidler gibi hızlı bozunurlar ve böyle pigmentler, mineral asit içeren çözücü kullanılarak izole edilirler. Bununla birlikte katı halde kararlıdır ve FAB-MS yöntemi ile moleküler iyonlar halinde elde edilebilirler.

3-3-Kafeil süstitüenti ve 6 glikoz içeren bir peonidin (*Ipomea Purpurea*)'in kompleks pigmentinin karakterizasyonu, hidroksisinnamik asitler ile süstitüe olmuş anthocyanidin'in çalışması hızlı H-NMR ile sürekli hale getirilmiştir. B halkasında süstitüe olmuş anthocyanidinler içerisinde canlı bir kırmızı renk (renkli çiçeklerde değişik bir hipsokromik nedenle) olduğu belirlenmiş, buradaki etkenin 3,5,3'-Triglikozid (cyanidin) olduğu saptanmıştır.

Flavium katyonlarının öncüsü olarak kabul edilen flavan-3,4-dioller (leucoanthocyanidin), anthocyanidinlerin zor biyosentezi için önemli bir buluş olarak tanımlanmıştır.

(Çeşitli bitkilerde doğal olarak bulunan anthocyanidinlerin listesi EK1'de verilmiştir.)



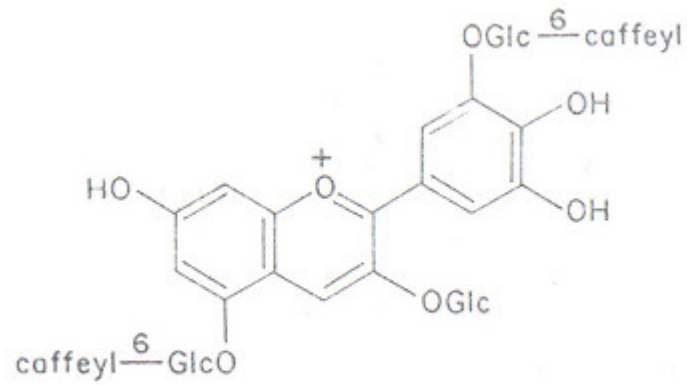
| Name              | Abbreviation | Structure                  |
|-------------------|--------------|----------------------------|
| Apigeninidin      | Ap           | 5, 7, 4'-TriOH             |
| Luteolinidin      | Lt           | 5, 7, 3', 4'-TetraOH       |
| Tricetinidin      | Tr           | 5, 7, 3', 4', 5'-PentaOH   |
| Pelargonidin      | Pg           | 3, 5, 7, 4'-TetraOH        |
| Aurantidin        | Au           | 3, 5, 6, 7, 4'-PentaOH     |
| Cyanidin          | Cy           | 3, 5, 7, 3', 4'-PentaOH    |
| 5-Methylcyanidin  | 5MCy         | 5-Methyl ether             |
| Peonidin          | Pn           | 3'-Methyl ether            |
| Rosinidin         | Rs           | 7, 3'-Dimethyl ether       |
| 6-Hydroxycyanidin | 6OHCy        | 3, 5, 6, 7, 3', 4'-HexaOH  |
| Delphinidin       | Dp           | 3, 5, 7, 3', 4', 5'-HexaOH |
| Petunidin         | Pt           | 3'-Methyl ether            |
| Malvidin          | Mv           | 3', 5'-Dimethyl ether      |
| Pulchellidin      | Pl           | 5-Methyl ether             |
| Europinidin       | Eu           | 5, 3'-Dimethyl ether       |
| Capensinidin      | Cp           | 5, 3', 5'-Trimethyl ether  |
| Hirsutidin        | Hs           | 7, 3', 5'-Trimethyl ether  |

Çizelge 3.1 Bilinen Anthocyanidinler tablosu

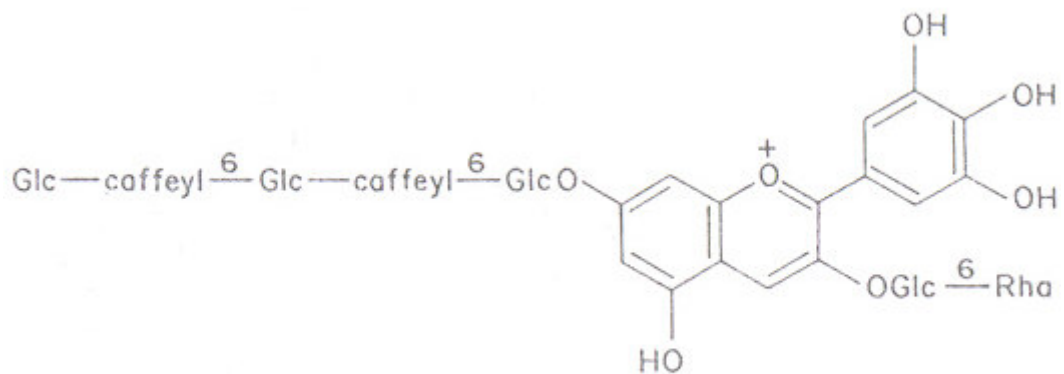
| Pigment                          |                 | $t_R$ (min)* |
|----------------------------------|-----------------|--------------|
| 3-Rhamnosylglucoside-5-glucoside | Dp <sup>†</sup> | 15.4         |
|                                  | Cy              | 19.1         |
|                                  | Pt              | 22.0         |
|                                  | Pg              | 22.2         |
|                                  | Pn              | 25.8         |
|                                  | Mv              | 28.4         |
| 3, 5-Diglucoside                 | Dp              | 18.2         |
|                                  | Cy              | 21.7         |
|                                  | Pt              | 25.0         |
|                                  | Pn              | 25.0         |
|                                  | Pg              | 25.3         |
|                                  | Mv              | 32.1         |
| 3-Rhamnosylglucoside             | Dp              | 27.0         |
|                                  | Cy              | 31.1         |
|                                  | Pt              | 33.6         |
|                                  | Pg              | 34.8         |
|                                  | Pn              | 39.0         |
|                                  | Mv              | 42.8         |

Çizelge 3.2 Bazı anthocyanidinlerin HPLC'de alıkonma süreleri

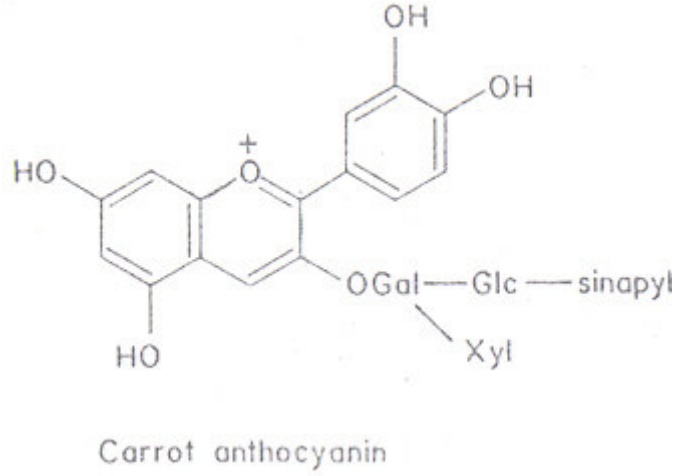
Şekil 3.1 Mavi renkli bir anthocyanidin yapısı



Şekil 3.2 Genthiodaphin yapısı



Şekil 3.3 Plantycanin yapısı



Şekil 3.4 Carrot anthocyanidini yapısı

#### 4. FLAVANLAR VE PROANTHOCYANİDİNLER

##### 4.1 GİRİŞ

Bu bölümde; spektroskopik ve kimyasal karakterizasyon çalışmalarının görünüşü ve kondense taninlerle ilişkileri tartışıldı. Bu sınıfa giren moleküllerin son beş yılda çeşitliliğinin hızlı bir şekilde artması şaşırtıcı olmuştur. Proanthocyanidinler dahil Haslam'ın önerdiği bu ve diğer fenolikler, gallik asit metabolitesinin yeniden gözden geçirilmesi ile karbonhidratlar ve analoglarına verilen kompleks polifenoller ismi uygun bulunmuştur. Tercihen karışım metabolitesi olarak bilinen bileşimlerin yüksek oranı, bu öneride tam beş yıldır zamanla proanthocyanidin kimyasındaki belirli yönünü göstermiştir. Elagi taninler, kalgonlar, sinnamik asitler ve alkoloid içerikli örneklerin alanı, diğer ikincil bitki metabolitelerinin çeşitliliği, bir flavan-3-ol'ün (en sık bilinen catechin) bir numaralı yapısı buna tipik bir örnektir.

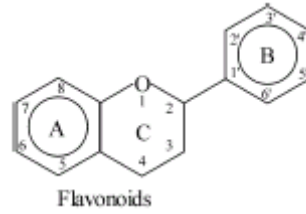
Flavanların C halkasında sübstitüe olmamış türleri ihmal edilirken, catechin (flavan-3-ol) formu esas alınır. Proanthocyanidin mineral asit ile ısıtıldığında bu şekildeki monomerlerine ayrılır.

##### 4.2 İSİMLENDİRME

Proanthocyanidin isimleri için sınıflandırma sisteminin Halsam tarafından (1982) taslağı çıkarılmış ve Hamingway tarafından tanıtılmıştır. Oligo Proanthocyanidinlerin sonradan bulunan yapıları daha sonra genişletilerek

eklenmiştir. Flavanoid monomerlerinin sonradan ortaya çıkan çeşitli kompleks yapıları bu sistemde uygulanmış ve flavonoidler arasındaki ilişki polisakkaritlere benzer bir şekilde isimlendirilmiştir. Parantez içerisinde bağ türü ve yönü belirtilmiştir ( $4\alpha \rightarrow$ ). Enantiomerler, enantio önekiyle ve 2R,2S olması ile de catechin ve epicatechin şeklinde gösterilmiştir. Ent-epicatechin-( $4\alpha \rightarrow 8$ )-epicatechin—( $4\alpha \rightarrow 8$ )-catechin olarak isimlendirilen dimer yapıları tipik bir örnektir. Proanthocyanidin monomerlerinin tüm üyeleri buna göre biçimlendirilmiştir. Akasya Oritiesta'dan elde edilen fenolik hidroksilasyon numuneleri ile izole edilen Flavan-3,4-dioller oritin, Prosopis gradulosa'dan elde edilenlerde prosopin olarak isimlendirildi.  $3\alpha$  hidroksi izomerlerine epi ön eki (2R,3R) getirilmiştir. (2R), (2S,3R) veya (2S,3S) olduğunda ise end ön eki getirilmiştir.

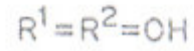
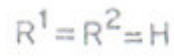
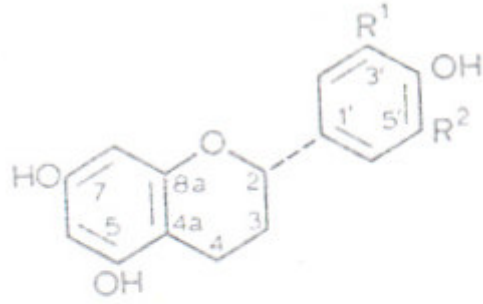
Proanthocyanidin A2 bileşiğinde çift epicatechin bağlanması ile (C2 ve O7'den) epicatechin-( $2\beta \rightarrow 7$ ,  $4\beta \rightarrow 8$ )-epicatechin olarak isimlendirilmiştir. Genelde 589 nm dalgaboyunda spesifik yapı rotasyonuna bakıldığında flavonoidlerin hemen hemen hepsinin sabit değişmez yapıda ve de optikçe aktif oldukları belirlenmiştir.



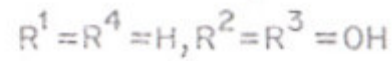
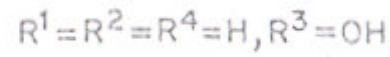
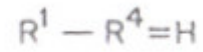
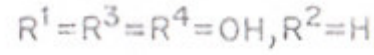
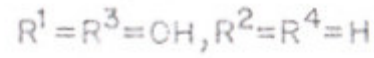
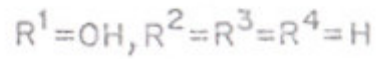
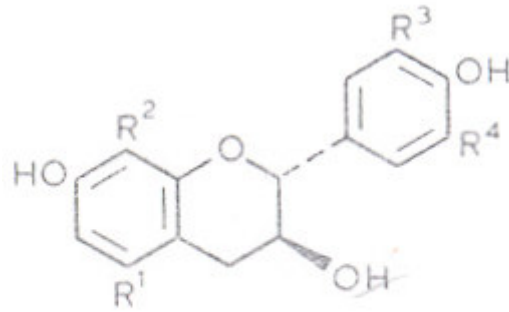
Şekil 4.1 Flavanoid temel iskelet yapısı

| Proanthocyanidin class | Monomer unit         | Substitution pattern |    |    |    |    |    |    |
|------------------------|----------------------|----------------------|----|----|----|----|----|----|
|                        |                      | 3                    | 5  | 7  | 8  | 3' | 4' | 5' |
| Proapigeninidin        | Apigeniflavan (2.3)  | H                    | OH | OH | H  | H  | OH | H  |
| Proluteolinidin        | Luteoliflavan (2.4)  | H                    | OH | OH | H  | OH | OH | H  |
| Protrictininidin       | Tricetiflavan (2.5)  | H                    | OH | OH | H  | OH | OH | OH |
| Propelargonidin        | Afzelechin (2.6)     | OH                   | OH | OH | H  | H  | OH | H  |
| Procyanidin            | Catechin (2.7)       | OH                   | OH | OH | H  | OH | OH | H  |
| Prodelphinidin         | Gallocatechin (2.8)  | OH                   | OH | OH | H  | OH | OH | OH |
| Proguibourtinidin      | Guibourtinidol (2.9) | OH                   | H  | OH | H  | H  | OH | H  |
| Profisetininidin       | Fisetinidol (2.10)   | OH                   | H  | OH | H  | OH | OH | H  |
| Prorobinetininidin     | Robinetinidol (2.11) | OH                   | H  | OH | H  | OH | OH | OH |
| Proteracacinidin       | Oritin (2.12)        | OH                   | H  | OH | OH | H  | OH | H  |
| Promelacacinidin       | Prosopin (2.13)      | OH                   | H  | OH | OH | OH | OH | H  |

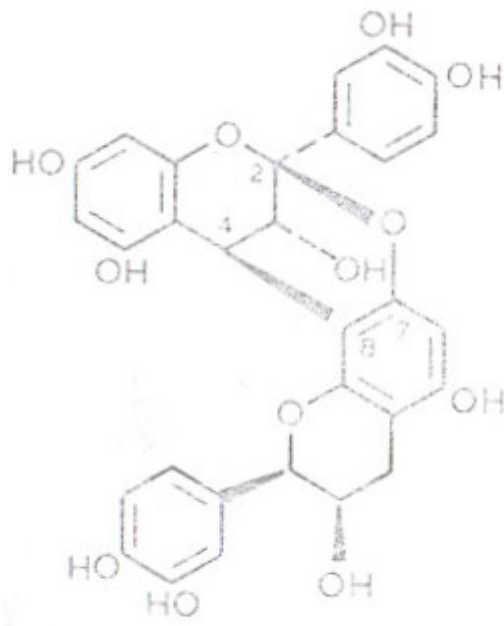
çizelge 4.1 Proanthocyanidinlerin süstitüsyon yapısı



Şekil 4.2 Alternatif monomer süstitüentleri



Şekil 4.3 Alternatif monomer süstitüentleri



Proanthocyanidin A2

Şekil 4.4 A2 formundaki Proanthocyanidin yapısı

| Class                                | Compound (trivial name)                 | [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (solvent) | Source (reference)                                                    |
|--------------------------------------|-----------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| (1) Hydroxylated                     | 7-OH                                    | -30.5(m)                            | <i>Narcissus pseudonarcissus</i> bulb (Coxon <i>et al.</i> , 1980)    |
|                                      | 4',7-diOH                               | -30.5(m)                            | <i>Narcissus pseudonarcissus</i> bulb (Coxon <i>et al.</i> , 1980)    |
| (2) O-Methylated and/or methylenated | 4'-OH-7-OMe                             | -15.6(c)                            | <i>Broussonetia papyrifera</i> shoots (Takasugi <i>et al.</i> , 1984) |
|                                      | 7-OH-5-OMe                              | -6.4(c)                             | <i>Styopandra grandis</i> root (Cooke & Down, 1971)                   |
|                                      | 7-OH-4'-OMe (broussonin)                | -17.4(c)                            | <i>Dracaena draco</i> resin (Cardillo <i>et al.</i> , 1971)           |
|                                      | 5,7-diOMe (tephrosiatin E)              |                                     | <i>Broussonetia papyrifera</i> shoot (Takasugi <i>et al.</i> , 1980)  |
|                                      | 4',5,7-triOMe                           | 0(c)                                | <i>Tephrosia watsoniana</i> leaf (Gomez <i>et al.</i> , 1985)         |
|                                      | 4',7-diOH-3'-OMe                        | -6.9(m)                             | <i>Xanthorrhoea preissii</i> resin (Birch & Salahuddin, 1964)         |
|                                      |                                         |                                     | <i>Iryanthera elliptica</i> wood (Braz Filho <i>et al.</i> , 1980a)   |
|                                      |                                         |                                     | <i>Dracaena draco</i> resin (Camarda <i>et al.</i> , 1983)            |
|                                      | 7-OH-3',4'-methylenedioxy               | -14.2                               | <i>Zephyranthes flava</i> bulbs (Ghosal <i>et al.</i> , 1985b)        |
|                                      | 3',4'-diOH-5,7-diOMe                    | 0                                   | <i>Zephyranthes flava</i> bulbs (Ghosal <i>et al.</i> , 1985b)        |
| (3) C-Methylated                     | 2'-OH-7-OMe-4',5'-methylenedioxy        | 0                                   | <i>Iryanthera coriacea</i> wood (Franca <i>et al.</i> , 1974)         |
|                                      |                                         |                                     | <i>Iryanthera juruensis</i> wood (Franca <i>et al.</i> , 1974)        |
|                                      |                                         |                                     | <i>Zephyranthes flava</i> bulb (Ghosal <i>et al.</i> , 1985)          |
|                                      | 7-OH-5-OMe-6-Me                         | -9.2(c)                             | <i>Dracaena draco</i> resin (Cardillo <i>et al.</i> , 1971)           |
|                                      | 4'-OH-7-OMe-8-Me                        | -22.4(c)                            | <i>Dianella revoluta</i> root (Cooke & Downe, 1971)                   |
|                                      | 4',5-diOH-7-OMe-8-Me                    | -9.4(m)                             | <i>Dracaena draco</i> resin (Camarda <i>et al.</i> , 1983)            |
|                                      | 4',7-diOH-8-Me                          | -36.4(c)                            | <i>Narcissus pseudonarcissus</i> bulb (Coxon <i>et al.</i> , 1980)    |
|                                      |                                         |                                     | <i>Dracaena draco</i> resin (Camarda <i>et al.</i> , 1983)            |
|                                      | 3',7-diOH-4'-OMe-8-Me                   | -31.0(c)                            | <i>Lyceis radiata</i> bulb (Namata <i>et al.</i> , 1983)              |
|                                      | 4',7-diOH-3'-OMe-8-Me                   | -45.8(m)                            | <i>Dracaena draco</i> resin (Camarda <i>et al.</i> , 1983)            |
| (4) Prenylated                       | 2',7-diOH-4',5'-methylenedioxy-6,8-diMe |                                     | <i>Iryanthera laevis</i> wood (Braz Filho <i>et al.</i> , 1980b)      |
|                                      | 2',7-diOH-4',5'-methylenedioxy-5,8-diMe |                                     | <i>Iryanthera laevis</i> wood (Braz Filho <i>et al.</i> , 1980b)      |
|                                      | 2',5-diOH-4',5'-methylenedioxy-6,8-diMe |                                     | <i>Iryanthera laevis</i> wood (Braz Filho <i>et al.</i> , 1980b)      |
|                                      | 5,7-diOMe-8-pr*                         | -79.5(c)                            | <i>Tephrosia watsoniana</i> leaf (Gomez <i>et al.</i> , 1985)         |
|                                      |                                         |                                     | <i>Tephrosia madrensis</i> leaf (Gomez <i>et al.</i> , 1983)          |
|                                      | 3',4',7-triOH-2',5'-di-pr (kazinol A)   | -11(c)                              | <i>Broussonetia papyrifera</i> cortex (Ikuta <i>et al.</i> , 1985)    |
|                                      | kazinol B (2.15)                        | -20(c)                              | <i>Broussonetia papyrifera</i> cortex (Ikuta <i>et al.</i> , 1985)    |
|                                      | nitenin (2.16)                          |                                     | <i>Tephrosia nitens</i> leaf (Gomez <i>et al.</i> , 1984)             |
|                                      |                                         |                                     | <i>Tephrosia watsoniana</i> leaf (Gomez <i>et al.</i> , 1985)         |
|                                      |                                         |                                     | <i>Eckianthus nardipes</i> leaf (Ogawa <i>et al.</i> , 1970)          |
| (5) O-Glycosides                     | 5-OH-7-OGlc (kouburatin)                | -64.2(c)                            | <i>Hopaea dichotoma</i> root (Ghosal <i>et al.</i> , 1985a)           |
|                                      | 7,4'-diOMe-5-OGlc (dichotosin)          | -34.5(m)                            | <i>Buckleya lanceolata</i> leaf (Sashida <i>et al.</i> , 1976)        |
|                                      | 4',7-diOH-5-OGlc                        | -31.8(c)                            | <i>Acacia auriculiformis</i> leaf (Sakai <i>et al.</i> , 1980)        |
|                                      | 3',7-diOH-4'-OMe-5-OGlc (auriculoside)  | -77.0(m)                            | <i>Hopaea dichotoma</i> root (Ghosal <i>et al.</i> , 1985a)           |
|                                      | 3',4',7-triOMe-5-OGlc (dichotosinin)    |                                     | <i>Canscora diffusa</i> leaf (Ghosal <i>et al.</i> , 1983)            |
|                                      | 7-OH-3',4'-diOH-5-OGlc (difutinin)      | -46.3(m)                            |                                                                       |
|                                      |                                         |                                     |                                                                       |
| Biflavonoids                         |                                         |                                     |                                                                       |
| (6) Biflavonoids                     | Daphnedorin A (2.17)                    | -63.2(d)                            | <i>Daphne odora</i> root (Baba <i>et al.</i> , 1985)                  |
|                                      | Daphnedorin C (2.18)                    | -263(d)                             | <i>Daphne odora</i> root (Baba <i>et al.</i> , 1985)                  |
|                                      | Compound (2.19)                         | -6.0(c)                             | <i>Daemonorops draco</i> resin (Merlini & Masini, 1976)               |
|                                      | Dracorubin (2.20)                       | -103(c)                             | <i>D. draco</i> resin (Cardillo <i>et al.</i> , 1971)                 |
|                                      | Nordeacorubin (2.21)                    | -77.5(m)                            | <i>D. draco</i> resin (Cardillo <i>et al.</i> , 1971)                 |
|                                      | Compound (2.22)                         |                                     | } <i>D. draco</i> resin (Camarda <i>et al.</i> , 1981)                |
|                                      | Compound (2.23)                         |                                     |                                                                       |
|                                      | Compound (2.24)                         |                                     |                                                                       |
|                                      | Compound (2.25)                         |                                     |                                                                       |
|                                      | Compound (2.26)                         | +165(c)                             |                                                                       |
|                                      | Compound (2.27)                         | +244(c)                             | <i>Xanthorrhoea preissii</i> resin (Birch <i>et al.</i> , 1967)       |
|                                      | Compound (2.28)                         |                                     | <i>Xanthorrhoea preissii</i> resin (Birch <i>et al.</i> , 1967)       |
|                                      |                                         |                                     | <i>D. draco</i> resin (Camarda <i>et al.</i> , 1981)                  |
|                                      |                                         |                                     |                                                                       |
|                                      |                                         |                                     |                                                                       |
|                                      |                                         |                                     |                                                                       |

Çizelge 4.2 Doğal Flavanlar tablosu

### 4.3 YAPI VE TANIMLAMA

#### 4.3.1 Flavanlar

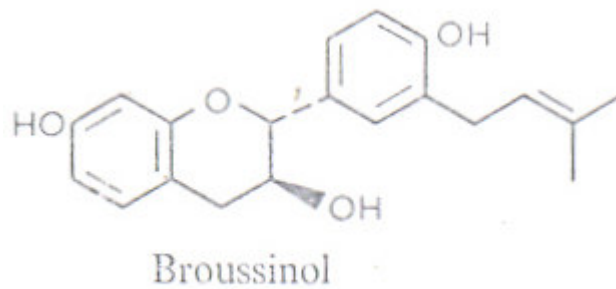
Flavononların çift indirgenmesi ile oluşurlar. Licaris Radyata bitkisinden elde edilen flavanlar, yeşil kelebeklerin larvaları için temel gıda maddesidir. İlk doğal flavanlar Australyada reçinelerden elde edildi. Daha sonra çeşitli bitki ve reçinelerden elde edilen flavanların okside olmuş hallerinin koyu ve parlak renkli oldukları belirlendi.

#### 4.3.2 Flavan-3-ol'ler

En çok bilinen monomer yapıları catechin ve epicatechindir (I.Harborne et al.1988). Dikotil bitkilerde bulunurlar. Özellikle ilkel bitkilerde bulunan ve de aşırı yaygın olanları B halkasında 3,4,5 tri hidroksi grubu bulunan (flavan-3-ollerin) gallocatechin ve epigallocatechindir. Ent-catechin ve ent-epicatechin oldukça nadir bulunur. Catechin ve epicatechin'den C2 epimeraz enzimi ile ent- izomeri oluşumları görülmüştür.

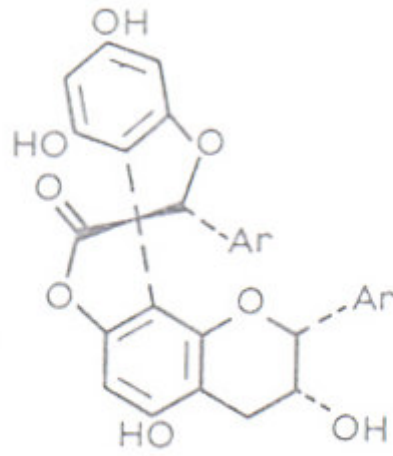
Son zamanlarda flavan-3-oller bir ağaç tipinden izole edilebildi ve 1983'te iki yenisini daha bulundu (prosopin (2R,3S) ve leguminosa (2R,3R)). Çok karmaşık yapıları olduğundan tetra-O-metil eter ile NMR ve MS'te yüksek çözünürlük ile yapıları kesinleşti. Tüm etkilerinin epicatechin ile çok benzer olduğu gözlemlendi. Ourele catechin ağaç kökünden izole edildi ve yeşil çay başta olmak üzere yeşil ve siyah çay'dan gallat esterleri elde edilmiştir.

Yeni C sübstitüe flavan-3-ol'lerin izolasyonu son beş yıldır ilerlemiştir. Bazılarının ise tam olarak yapısı X-Ray kristalografisi ile belirlenmiştir. Bazı dimerler ise kondenzasyon ile elde edilmiştir. Tüm C sübstitüe metabolitler (chinconain, gambiriin, stenophyllain, coprirachin, larixinol) elektrofilik sübstitüsyon ile catechin veya epicatechin'in C8 veya C6'sının yüksek reaktivitesini yansıtır.



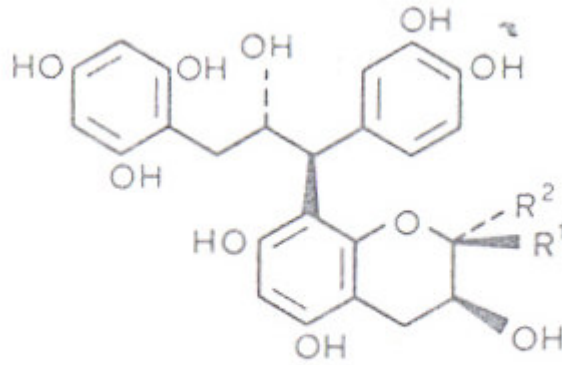
Şekil 4.5 Flavan-3-ol örneği (Broussinol)





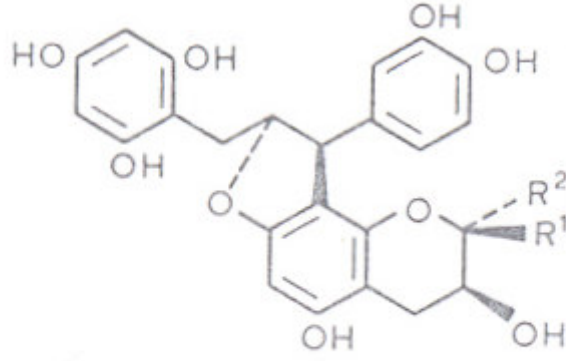
Ar = *p*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OH; larixinol

Şekil 4.6 Örnek Larixinol yapısı



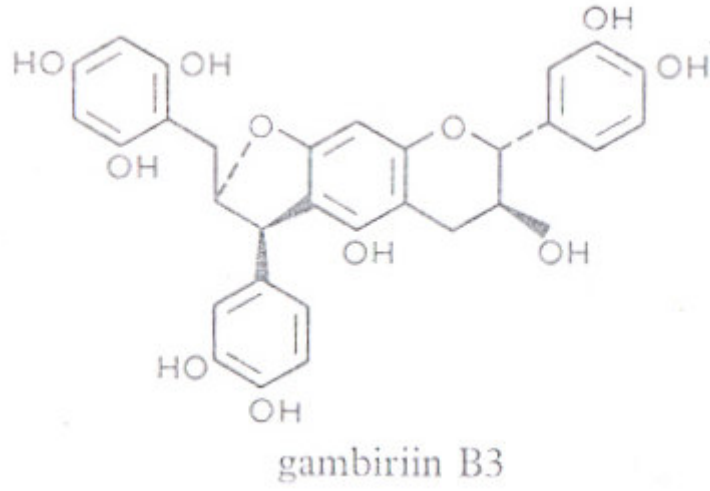
R<sup>1</sup> = H; R<sup>2</sup> = 3,4-dihydroxyphenyl; gambiriin A1  
 R<sup>1</sup> = 3,4-dihydroxyphenyl; R<sup>2</sup> = H; gambiriin A2

Şekil 4.7 A tipi farklı Gambiriin yapıları

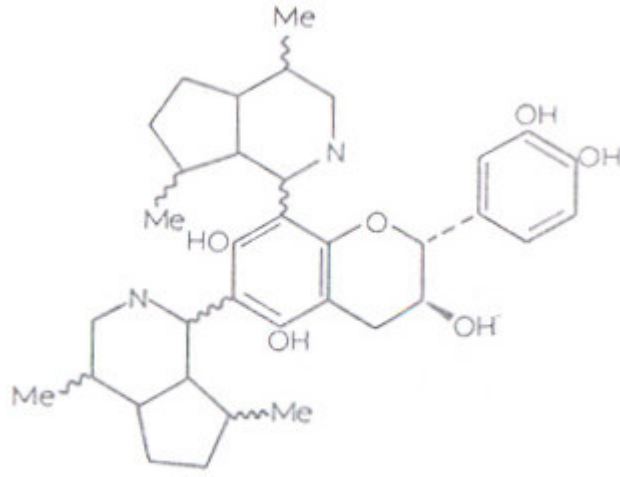


$R^1 = H$ ;  $R^2 = 3,4\text{-dihydroxyphenyl}$ ; gambiriin B1  
 $R = 3,4\text{-dihydroxyphenyl}$ ;  $R = H$ ; gambiriin B2

Şekil 4.8 B tipi farklı Gambiriin yapıları

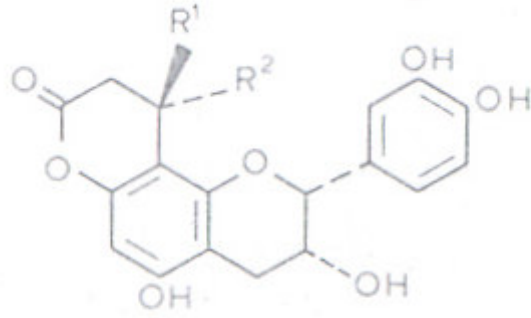


Şekil 4.9 B3 tipi farklı Gambiriin yapıları

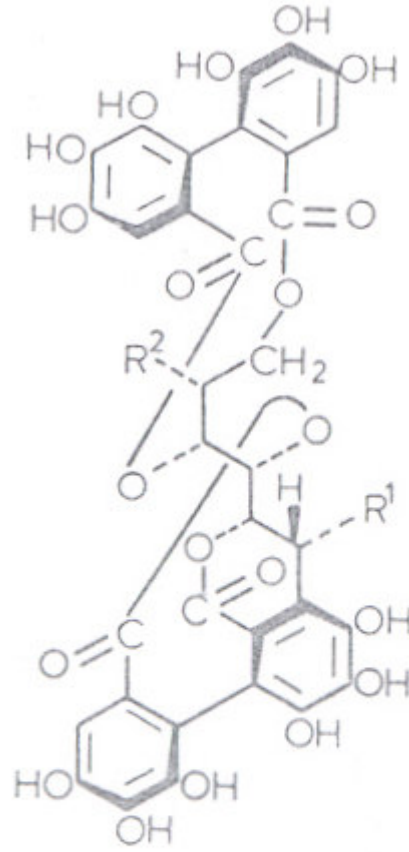


kopsirachin

Şekil 4.10 Kopsirachin yapısı


 $R^1 = H, R^2 = 3,4\text{-dihydroxyphenyl}; \text{Cinchonain 1a}$ 
 $R^1 = 3,4\text{-dihydroxyphenyl}; R^2 = H; \text{Cinchonain 1b}$ 

Şekil 4.11 Cinchonain a ve b yapısı



$R^1 = 8\text{-catechin}$ ,  $R^2 = \text{galloyl}$ ; Stenophyllanin A

$R^1 = 6\text{-catechin}$ ,  $R^2 = \text{galloyl}$ ; Stenophyllanin B

$R^1 = 8\text{-catechin}$ ,  $R^2 = \text{H}$ ; Stenophyllanin C

Şekil 4.12 Stenophyllanin A,B ve C yapısı

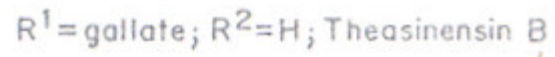
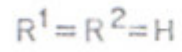
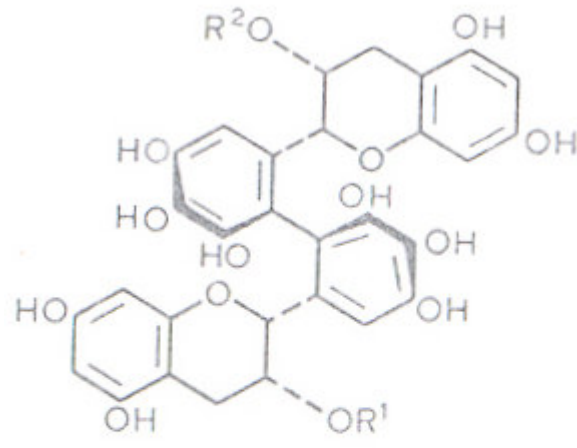
| Class and compound                                | $[\alpha]_D$ (solvent) | Source (reference)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|---------------------------------------------------|------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1) Hydroxylated A- and B-rings                    |                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Afzelechin                                        | + 20.6(aw)             | <i>Eucalyptus calophylla</i> wood (Hillis & Carle, 1960)<br><i>Nothofagus fusca</i> heartwood (Hillis & Inoue, 1967)<br><i>Saxifraga ligulata</i> root (Poce Tucci <i>et al.</i> , 1969)<br><i>Desmoncus polycanthus</i> leaf (Marletti <i>et al.</i> , 1976)<br><i>Juniperus communis</i> fruit (Friedrich & Engelstowe, 1978)<br><i>Prunus persica</i> cv. Hakuto roots (Ohigashi <i>et al.</i> , 1982)<br><i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a) |
| Epiafzelechin                                     | - 58.9(c)              | <i>Afzelia</i> sp. heartwood (King <i>et al.</i> , 1955)<br><i>Larix gmelini</i> bark (Shen <i>et al.</i> , 1985)<br><i>Larix sibirica</i> bark (Pashinana <i>et al.</i> , 1970)<br><i>Juniperus communis</i> fruit (Friedrich & Engelstowe, 1978)<br><i>Cassia sieberiana</i> root (Waterman & Faulkner, 1979)<br><i>Ephedra</i> sp. root (Hikino <i>et al.</i> , 1982a)                                                                                            |
| ent-Epiafzelechin                                 | + 66(c)*               | <i>Livingstonia chinensis</i> leaf (Delle Monache <i>et al.</i> , 1972)<br><i>Crataeva religiosa</i> leaf (as 5-Glu, Sethi <i>et al.</i> , 1984)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Catechin                                          | + 17(aw)               | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| ent-Catechin                                      | - 7.9(a) <sup>†</sup>  | <i>Polygonum multiflorum</i> root (as 3-gallate, Nonaka <i>et al.</i> , 1982b)<br><i>Rhaphirolepis umbellata</i> bark (as 7-Glu, Nonaka <i>et al.</i> , 1983a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| Gallocatechin                                     | + 14.7(aw)             | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Epigallocatechin                                  | - 60(c)                | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Epicatechin                                       | - 68(c)                | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| ent-Epicatechin                                   | + 52(a)                | <i>Palmae</i> fruit and leaf (Delle Monache <i>et al.</i> , 1972)<br><i>Uncaria gambir</i> leaf (Nonaka & Nishioka, 1980)<br><i>Polygonum multiflorum</i> root (Nonaka <i>et al.</i> , 1982b)                                                                                                                                                                                                                                                                        |
| Fisetinidol                                       | - 8.6(aw)              | <i>Acacia mearnsii</i> heartwood (Roux & Paulus, 1961)<br><i>Colophospermum mopane</i> heartwood (Drewes & Roux, 1966a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |
| ent-Fisetinidol                                   | + 8.0(aw)              | <i>Virola nimajfolia</i> , <i>V. elongata</i> wood (Kijjoa <i>et al.</i> , 1981)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| ent-Epifisetinidol                                | + 82(aw)               | <i>Afzelia xylocarpa</i> wood (Dean <i>et al.</i> , 1965)<br><i>Colophospermum mopane</i> heartwood (Drewes & Roux, 1966a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Robinetinidol                                     | - 10.7(aw)             | <i>Acacia mearnsii</i> bark (Roux & Maïhs, 1960)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| (2R,3R)-3,3',5',7-Pentahydroxyflavan <sup>‡</sup> | - 39.7(m)              | <i>Humboldtia laurifolia</i> bark (Samaraweera <i>et al.</i> , 1983)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Prosopin                                          | n.d.                   | <i>Piptadenia macrocarpa</i> heartwood (Miyauchi <i>et al.</i> , 1976)<br><i>Prosopis glandulosa</i> heartwood (Jacobs <i>et al.</i> , 1983)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 2) O-Methylated                                   |                        |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 4',5-DiOMe-afzelechin                             | n.d.                   | <i>Lagascea rigida</i> leaf (Bohlmann & Jakupovic, 1978)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 4'-OMe-Catechin                                   | + 6.7(a)               | <i>Cinnamomum cassia</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| 4',7-DiOMe-catechin                               | - 3.8(m)               | <i>C. cassia</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 3',5,7-TriOMe-Catechin                            |                        | <i>Viguiera quinqueradiata</i> leaf (Delgado <i>et al.</i> , 1984)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| 4',5,7-TriOMe-catechin                            | - 8.2(a)               | <i>C. cassia</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| 3'-OMe-Epicatechin                                | - 56.1(a)              | <i>C. cassia</i> , <i>C. obtusifolium</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)<br><i>Lindera umbellata</i> twig (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)<br><i>Symplocos uniflora</i> bark (as 7-Glu, Tscheschne <i>et al.</i> , 1980)                                                                                                                                                                                                                                      |
| 3',4'-DiOMe-epicatechin                           | - 59.3(a)              | <i>L. umbellata</i> twig (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| 3',5-DiOMe-epicatechin                            | - 66.4(a)              | <i>C. cassia</i> , <i>C. obtusifolium</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)<br><i>L. umbellata</i> twig (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 3',5,7-TriOMe-epicatechin                         | - 61.2(a)              | <i>C. cassia</i> , <i>C. obtusifolium</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)<br><i>L. umbellata</i> twig (Morimoto <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| 3',4'-Methylenedioxy-5,7-diOMe-epicatechin        | 0(c)                   | <i>C. cassia</i> bark (Miyamura <i>et al.</i> , 1983)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

Çizelge 4.3 Flavan-3-ol'ler ve doğal türevleri

| Class and compound                                                                         | $[\alpha]_D^{25}$ (solvent) | Source (reference)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 4'-OMe-Epigallocatechin<br>(ouratecatechin)                                                | -62(e)                      | <i>Ouratea</i> sp. root bark (Delle Monache <i>et al.</i> , 1967)<br><i>Elaeodendron buiaei</i> root bark (Weeratunga <i>et al.</i> , 1985)<br><i>Kokoona zeylanica</i> root bark (Kamal <i>et al.</i> , 1982)<br><i>Prionostema aspera</i> root bark (Delle Monache <i>et al.</i> , 1976)<br><i>Maytenus rigida</i> root bark (Delle Monache <i>et al.</i> , 1976)                                                 |
| (3) Simple esters of flavan-3-ols                                                          |                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| ent-Epicatechin 3-O- $\delta$ -(3,4-diOH-phenyl)-<br>$\beta$ -OH-pentanoate (phylloflavan) | -7(m)                       | <i>Phyllocladus alpinus</i> twig (Foo <i>et al.</i> , 1985)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Catechin 3-O-(1-OH-6-oxo-2-cyclo-<br>hexene-1-carboxylate)                                 | -102(a)                     | <i>Salix sieboldiana</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985c)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Catechin 3-O-(1,6-diOH-2-cyclo-<br>hexene-1-carboxylate)                                   | -87(a)                      | <i>Salix sieboldiana</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985c)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| Epigallocatechin 3-O- <i>p</i> -coumarate                                                  | -158(a)                     | <i>Thea sinensis</i> leaf (Nonaka <i>et al.</i> , 1983b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Catechin 3-O-GA <sup>8</sup>                                                               | +56(e)                      | <i>Bergenia crassifolia</i> , <i>B. cordifolia</i> roots (Haslam, 1969)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Catechin 7-O-GA                                                                            | +39(a)                      | <i>Sanguisorba officinalis</i> root (Tanaka <i>et al.</i> , 1983)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| ent-Catechin 3-O-GA                                                                        | -52(e)                      | <i>Polygonum multiflorum</i> root (Nonaka <i>et al.</i> , 1982b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Epicatechin 3-O-GA                                                                         | -190(e)                     | <i>Thea sinensis</i> leaf (Bradfield & Penney, 1948)<br><i>Vitis</i> cv fruit (Weinges & Piretti, 1971)<br><i>Acacia pycnantha</i> bark (Roux <i>et al.</i> , 1961)<br><i>Hamamelis virginiana</i> bark (Friedrich & Krueger, 1974)<br><i>Davidsonia pruriens</i> leaf (Wilkins & Bohm, 1977)<br><i>Rheum rhizoma</i> root (Nonaka <i>et al.</i> , 1981)<br><i>Myrica rubra</i> bark (Nonaka <i>et al.</i> , 1983d) |
| Epicatechin 3-O-(3-OMe)-GA                                                                 | -168(e)                     | <i>Thea sinensis</i> leaf (Saijo, 1982)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Epicatechin 3,5-di-O-GA                                                                    | -9(e)                       | <i>T. sinensis</i> leaf (Coxon <i>et al.</i> , 1972)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Epigallocatechin 3-O-GA                                                                    | -179(e)                     | <i>T. sinensis</i> leaf (Bradfield & Penney, 1948)<br><i>Vitis</i> cv. fruit (Jankov, 1966)<br><i>Acacia pycnantha</i> bark (Roux <i>et al.</i> , 1961)<br><i>Hamamelis virginiana</i> bark (Friedrich & Krueger, 1974)<br><i>Davidsonia pruriens</i> leaf (Wilkins & Bohm, 1977)                                                                                                                                   |
| Epigallocatechin 3-O-(3-OMe)-GA                                                            | -162(e)                     | <i>T. sinensis</i> leaf (Saijo, 1982)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Epigallocatechin 7-O-GA                                                                    | -24(e)                      | <i>Acacia nilotica</i> bark & fruit (Ayoub, 1985)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Epigallocatechin 3,5-di-O-GA                                                               | -13(e)                      | <i>T. sinensis</i> leaf (Coxon <i>et al.</i> , 1972)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Epigallocatechin 5,7-di-O-GA                                                               | -18(e)                      | <i>Acacia nilotica</i> bark & fruit (Ayoub, 1985)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| (4) C- and O-Glycosides of flavan-3-ols                                                    |                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Epiatzelechin 5-O- $\beta$ -D-GlcP                                                         | -38(m)                      | <i>Crataeva religiosa</i> bark (Sethi <i>et al.</i> , 1984)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Catechin 5-O- $\beta$ -D-GlcP                                                              | -29(m)                      | <i>Rheum rhizoma</i> root (Nonaka <i>et al.</i> , 1983a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| Catechin 7-O- $\alpha$ -L-Araf                                                             | -122(m)                     | <i>Polypodium vulgare</i> frond (Uvarova <i>et al.</i> , 1967)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Catechin 7-O-Apioside                                                                      |                             | <i>Polypodium vulgare</i> frond (Karl <i>et al.</i> , 1982)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Catechin 7-O- $\beta$ -D-XylP                                                              | -34(w)                      | <i>Ulmus americana</i> bark (Daskatch <i>et al.</i> , 1973)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |
| Catechin 5-O- $\beta$ -D-(2"-O-ferulyl-<br>6"-O- <i>p</i> -coumaryl)-GlcP                  | -52(a)                      | <i>Cinnamomum obtusifolium</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1986b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| ent-Catechin 7-O- $\beta$ -D-GlcP                                                          | -21(m)                      | <i>Rhaphiolepis umbellata</i> bark (Nonaka <i>et al.</i> , 1983a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Epicatechin 3-O- $\beta$ -D-GlcP                                                           | -72(m)                      | <i>Cinnamomum cassia</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1986a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Epicatechin 3-O- $\beta$ -D-AlIp                                                           | -30(m)                      | <i>Davallia divaricata</i> fronds (Murakami <i>et al.</i> , 1985)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Epicatechin 3-O- $\beta$ -D-(2"-trans-<br>cinnamyl)-AlIp                                   | -92(m)                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Epicatechin 3-O- $\beta$ -D-(3"-trans-<br>cinnamyl)-AlIp                                   | -75(m)                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| 3'-OMe-Epicatechin 7-O- $\beta$ -D-GlcP<br>(symplocoside)                                  | -77(m)                      | <i>Symplocos uniflora</i> bark (Tschesche <i>et al.</i> , 1980)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Epicatechin 6-C-D-GlcP                                                                     | +8.8(m)                     | <i>Cinnamomum cassia</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1986a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Epicatechin 8-C- $\beta$ -D-GlcP                                                           | -38(a)                      | <i>Cinnamomum cassia</i> bark (Morimoto <i>et al.</i> , 1986a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| (5) A- or B-ring C-substituted flavan-3-ols                                                |                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Broussonol (2.29)                                                                          | -22(c)                      | <i>Broussonetia papyrifera</i> shoot (Takasugi <i>et al.</i> , 1984)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
| Daphnodorin B (2.30)                                                                       | -108(d)                     | <i>Daphne odora</i> root (Baba <i>et al.</i> , 1985)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

Çizelge 4.3 Flavan-3-ol'ler ve doğal türevleri (devamı)





Şekil 4.14 Theasinensin A ve B yapısı



| Structural type and compound<br>(trivial name)                      | $[\alpha]_D$ (solvent) | Source (reference)                                                                                                                                                                                                                                                                          |
|---------------------------------------------------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1) Leucopelargonidin<br>Afzelechin-4 $\beta$ -ol                   |                        | Enzymic product from aromadendrin (Heller <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                                                                                                                                                            |
| (2) Leucocyanidin<br>Catechin-4 $\beta$ -ol                         | - 34(c)*               | Enzymic product from taxifolin (Stafford <i>et al.</i> , 1985)                                                                                                                                                                                                                              |
| (3) Leucoguibourtinidin<br>Epiguibourtinidol-4 $\beta$ -ol          | - 12(aw)               | <i>Guibourtia coleosperma</i> heartwood (Roux & de Bruyn, 1963)                                                                                                                                                                                                                             |
| Guibourtinidol-4 $\alpha$ -ol                                       | - 18(a)*               | <i>Guibourtia coleosperma</i> heartwood (Saayman & Roux, 1965)                                                                                                                                                                                                                              |
| Guibourtinidol-4 $\beta$ -ol                                        | + 115(a)*              | <i>Acacia cultriformis</i> heartwood (du Preez & Roux, 1970)<br><i>Acacia laederitzii</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)<br><i>Guibourtia coleosperma</i> heartwood (Saayman & Roux, 1965)<br><i>Acacia laederitzii</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)                |
| (4) Leucoisletinidin<br>Isletinidol-4 $\alpha$ -ol (mollisacacidin) | + 31(aw)               | <i>Gleditsia japonica</i> leaf (Clark-Lewis & Mitsuno, 1958)<br><i>Acacia</i> spp. heartwood - Section Bipinnatae, Subsection Botryocephalae, Pulchrae and Gummiferae; Section Phyllodinae, Subsections Brunioidae and Uninerves - only some species (Tindale & Roux, 1974)                 |
| Isletinidol-4 $\beta$ -ol                                           | + 43(a)*               | <i>Guibourtia coleosperma</i> heartwood (Drewes & Roux, 1965)<br><i>Calophyllum inophyllum</i> heartwood (Drewes & Roux, 1966a)<br><i>Neorautanenia umbonensis</i> root (Oberholzer <i>et al.</i> , 1980)<br><i>Acacia</i> spp. heartwood - same distribution as isletinidol-4 $\alpha$ -ol |
| ent-Isletinidol-4 $\beta$ -ol                                       | - 32(aw)               | <i>Schinopsis lurenzii</i> heartwood (Drewes & Roux, 1964)                                                                                                                                                                                                                                  |
| Episletinidol-4 $\alpha$ -ol                                        | - 29(aw)               | <i>Guibourtia coleosperma</i> heartwood (Drewes & Roux, 1965)                                                                                                                                                                                                                               |
| Episletinidol-4 $\beta$ -ol                                         | - 18(c)*               | <i>Guibourtia coleosperma</i> heartwood (Drewes & Roux, 1965)                                                                                                                                                                                                                               |
| ent-episletinidol-4 $\beta$ -ol                                     | + 49(aw)               | <i>Acacia mearnsii</i> heartwood (Drewes & Isley, 1969)                                                                                                                                                                                                                                     |
| (5) Leucorobinetinidin<br>Robinetinidol-4 $\alpha$ -ol              | + 34(aw)               | <i>Robinia pseudacacia</i> heartwood (Roux & Pauthis, 1962)                                                                                                                                                                                                                                 |
| (6) Leucoteracacinidin<br>Oritin-4 $\beta$ -ol                      | - 7.0(c)*              | <i>Acacia acaciiformis</i> heartwood (Drewes & Roux, 1966b)                                                                                                                                                                                                                                 |
| Epioritin-4 $\alpha$ -ol (teracacidin)                              | - 80(aw)               | <i>Acacia</i> spp. heartwood - scattered distribution in Subsections Pungentes, Uninerves, Plurinerves, and Juliflorae (Tindale & Roux, 1974)                                                                                                                                               |
| Epioritin-4 $\beta$ -ol (isoteracacidin)                            | - 40(c)*               | <i>Acacia</i> spp. heartwood - same distribution as epioritin-4 $\alpha$ -ol                                                                                                                                                                                                                |
| (7) Leucomelacacinidin<br>Prosopin-4 $\beta$ -ol                    | - 6.0(c)*              | <i>Acacia nigrescens</i> heartwood (Foutie <i>et al.</i> , 1972)<br><i>Prosopis glandulosa</i> heartwood (Jacobs <i>et al.</i> , 1985)                                                                                                                                                      |
| Epiprosopin-4 $\alpha$ -ol (melacacidin)                            | - 35(aw)               | <i>Acacia</i> spp. heartwood - widely distributed in Subsections Pungentes, Calamiformes, Uninerves (except Racemosae), Plurinerves, and Juliflorae (Tindale & Roux, 1974)                                                                                                                  |
| Epiprosopin-4 $\beta$ -ol                                           | - 32(c)                | <i>Acacia</i> spp. heartwood - distribution as for epiprosopin-4 $\alpha$ -ol                                                                                                                                                                                                               |
| (8) Miscellaneous<br>Cyanomacclurin (2,4 $\beta$ )                  | + 192(w)               | <i>Artocarpus integrifolia</i> heartwood (Appel & Robinson, 1935)                                                                                                                                                                                                                           |

Çizelge 4.4 Doğal leucoanthocyanidinler: Flavan-3,4-diol'ler ve türevleri

| Structural type and compound<br>(trivial name)       | $[\alpha]_D^{25}$ (solvent) | Source (reference)                                                    |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| (9) Alkylated flavanoids                             |                             |                                                                       |
| 4 $\alpha$ -OEt-Epiprosopin                          | - 48(c)                     | <i>Acacia melanoxylon</i> heartwood (Foo & Wong, 1986)                |
| 4 $\beta$ -OEt-Epiprosopin                           | - 75(e)                     | <i>Acacia melanoxylon</i> heartwood (Foo & Wong, 1986)                |
| 8-OMe-Oritin-4 $\alpha$ -ol                          | - 8.8(a)§                   | <i>Acacia cultriformis</i> heartwood (du Preez & Roux, 1970)          |
| 8-OMe-Prosopin-4 $\beta$ -ol                         |                             | <i>Acacia cultriformis</i> heartwood (du Preez & Roux, 1970)          |
|                                                      |                             | <i>Acacia saxatilis</i> heartwood (Fourie <i>et al.</i> , 1974)       |
| 8-OMe-Prosopin-4 $\alpha$ -ol                        |                             | <i>Acacia saxatilis</i> heartwood (Fourie <i>et al.</i> , 1974)       |
| 3,8-diOMe-Prosopin-4 $\beta$ -ol                     |                             | <i>Acacia saxatilis</i> heartwood (Fourie <i>et al.</i> , 1974)       |
| 3',4',7-TriOMe-fisetinidol-4 $\beta$ -ol             | + 52(m)                     | <i>Neorautanenia amboensis</i> root (Oberholzer <i>et al.</i> , 1980) |
| 3,3',4,4',7-PentaOMe-fisetinidol-4 $\beta$ -ol       | - 132(c)                    | <i>Neorautanenia amboensis</i> root (Oberholzer <i>et al.</i> , 1980) |
| 5-OMe-8-pr-Afzelechin-4 $\beta$ -ol <sup>i</sup>     | + 38(c)                     | <i>Marshallia grandiflora</i> roots (Bohlmann <i>et al.</i> , 1979)   |
|                                                      |                             | <i>Marshallia obovata</i> root (Bohlmann <i>et al.</i> , 1980)        |
| 4,5-DiOMe-8-pr-afzelechin-4 $\beta$ -ol              |                             | <i>Marshallia grandiflora</i> root (Bohlmann <i>et al.</i> , 1979)    |
|                                                      |                             | <i>Marshallia obovata</i> root (Bohlmann <i>et al.</i> , 1980)        |
| 3,5-DiOMe-8-pr-afzelechin-4 $\beta$ -ol <sup>h</sup> |                             | <i>Marshallia obovata</i> root (Bohlmann <i>et al.</i> , 1980)        |
| Compound (2.49)                                      |                             | <i>Marshallia obovata</i> root (Bohlmann <i>et al.</i> , 1980)        |
| Compound (2.50)                                      | - 11(c)                     | <i>Derris arapensis</i> root (Nascimento & Mors, 1981)                |

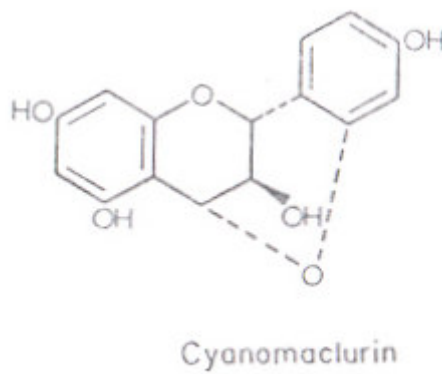
Çizelge 4.4 Doğal leucoanthocyanidinler: Flavan-3,4-diol'ler ve türevleri (devamı)

| Compound                                             | $[\alpha]_D^{25}$ (solvent) | Source (reference)                                                        |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| 4',5,7-TriOMe-2,4- <i>trans</i> -flavan-4-ol         |                             | <i>Dahlia tunicandis</i> leaf (Lam & Wrang, 1975)                         |
| Tephrowatsin A (2.51)                                | - 43.3(c)                   | <i>Tephrosia watsoniana</i> leaf (Gomez <i>et al.</i> , 1985)             |
| 4',5-DiOH-7-OMe-8-pr-2,4- <i>trans</i> -flavan-4-ol* |                             | <i>Marshallia obovata</i> roots (Bohlmann <i>et al.</i> , 1980)           |
| Erubia A (2.52)                                      | + 88(m)                     | <i>Glaphyopteridopsis erubescens</i> fronds (Tanaka <i>et al.</i> , 1984) |
| Erubin B (2.53)                                      | + 10(m)                     | <i>Glaphyopteridopsis erubescens</i> fronds (Tanaka <i>et al.</i> , 1984) |
| Triphyllin A (2.54)                                  | + 17(m)                     | <i>Pronephrium triphyllum</i> fronds (Tanaka <i>et al.</i> , 1985)        |
| Triphyllin B (2.55)                                  | + 18(m)                     | <i>Pronephrium triphyllum</i> fronds (Tanaka <i>et al.</i> , 1985)        |

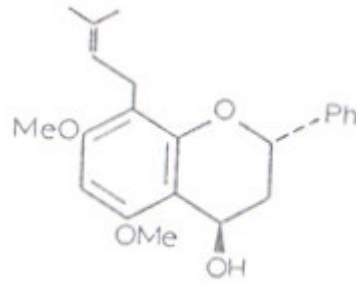
Çizelge 4.5 Doğal leucoanthocyanidinler: Flavan-4-ol'ler

| Compound (structure)                                | $[\alpha]_D^{25}$ (solvent) | Plant source (reference)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|-----------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Pubeschin (2.56)                                    | + 188(c)*                   | <i>Peltogyne pubescens</i> , <i>P. venosa</i> heartwood (Malan & Roux, 1974)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| Peltagnol (2.57)                                    | + 273(ca)                   | <i>Peltogyne porphyrocardia</i> heartwood (Robinson & Robinson, 1935)<br><i>P. pubescens</i> , <i>P. venosa</i> heartwood (Malan & Roux, 1974)<br><i>P. confertifolia</i> , <i>P. catingue</i> wood (de Almeida <i>et al.</i> , 1974)<br><i>Acacia pence</i> heartwood (Brandt & Roux, 1979)<br><i>Acacia carnei</i> heartwood (Brandt <i>et al.</i> , 1981a)<br><i>Acacia crombei</i> heartwood (Brandt <i>et al.</i> , 1981b)<br><i>Acacia fasciculifera</i> heartwood (van Heerden <i>et al.</i> , 1981)<br><i>Trachylobium verrucosum</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1974)<br><i>Colophospermum mopane</i> heartwood (Drewes & Roux, 1966a) |
| Peltagnol B (2.58)                                  | + 221(c)†                   | accompanies peltagnol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| Mopanol (2.59)                                      | + 209(ca + e)               | <i>Colophospermum mopane</i> heartwood (Drewes & Roux, 1966a)<br><i>Peltogyne confertifolia</i> , <i>P. catingue</i> wood (de Almeida <i>et al.</i> , 1974)<br><i>P. porphyrocardia</i> , <i>P. confertifolia</i> , <i>P. venosa</i> heartwood (Drewes & Roux, 1967)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Mopanol B (2.60)                                    | + 221(c)†                   | accompanies mopanol                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <i>ent</i> -12a, 6a- <i>cis</i> -Peltagnol B (2.61) | - 220(c)†                   | <i>Acacia pence</i> heartwood (Brandt & Roux, 1979)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| 1-O-Me-Peltagnol                                    |                             | <i>Peltogyne paniculata</i> , <i>P. confertifolia</i> wood (de Almeida <i>et al.</i> , 1974)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |
| 7-OMe-2, 3-O, O-Methylenemopanol                    |                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| 3-OMe-4-OH-5, 5-DiMe-peltagnol                      | + 209(a)                    | <i>Elaeodendron balsae</i> root bark (Weeraratunga <i>et al.</i> , 1985)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |

Çizelge 4.6 Doğal leucoanthocyanidinler: Peltagnoid Flavanlar

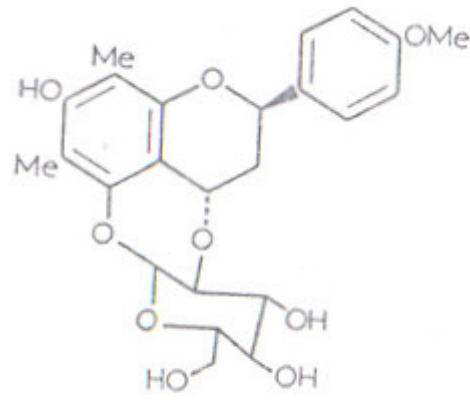


Şekil 4.15 Cyanomaclurin yapısı



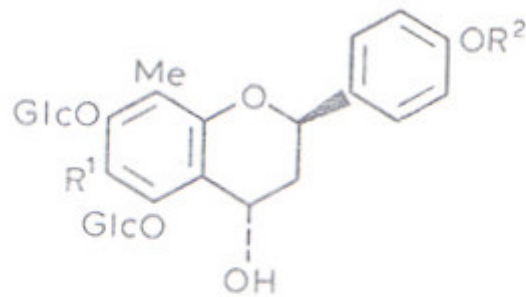
tephrowatsonin A

Şekil 4.16 Tephrowatsonin yapısı



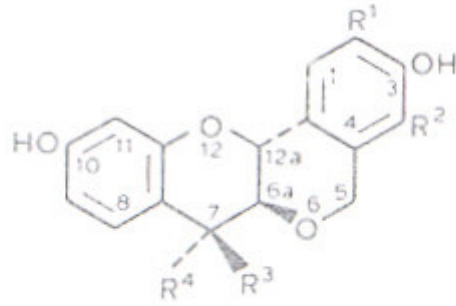
erubin A

Şekil 4.17 Eurobin A yapısı



$R^1 = R^2 = \text{Me}$ ; erubin B  
 $R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$ ;  $R^2 = \text{Me}$ ; triphyllin A  
 $R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$ ;  $R^2 = \text{H}$ ; triphyllin B

Şekil 4.18 Eurobin B yapısı



$R^1=OH, R^2=R^3=R^4=H$ ; Pubeschin

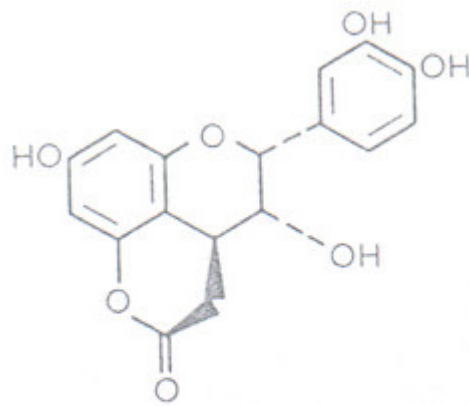
$R^1=R^4=OH, R^2=R^3=H$ ; Peltagynol

$R^1=R^3=OH, R^2=R^4=H$ ; Peltagynol B

$R^1=R^3=H, R^2=R^4=OH$ ; Mopanol

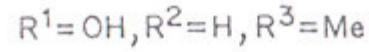
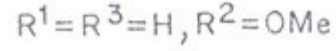
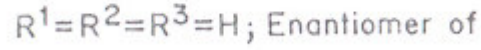
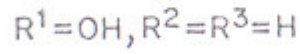
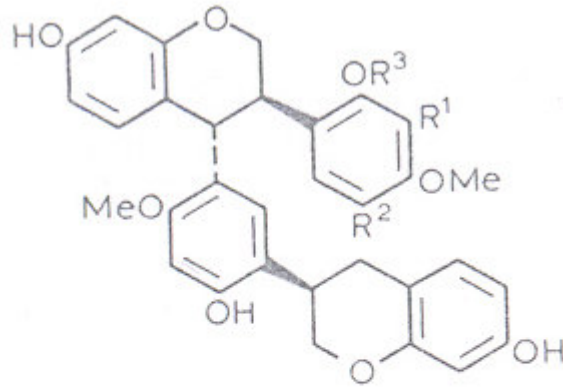
$R^1=R^4=H, R^2=R^3=OH$ ; Mopanol B

Şekil 4.19 Farklı süstitüe yapılar



Dryopterin

Şekil 4.20 Dryopterin yapısı



Şekil 4.21 Farklı süstitüe yapılar

#### 4.3.3 Leucoanthocyanidinler (flavan-3-4-dioller)

Afzelechin ve catechin 4 $\beta$ -ol dihidroflavonollerden enzimatik indirgenme ürünleri ile izole edildi. Melacacidin ve izomelacacidin örnek olarak verilebilir.

#### 4.3.4 Leucoanthocyanidinler (flavan-4-oller)

Flavonon'dan türevlenerek indirgenebilirler. Çoğu eğrelti otundan elde edilir. Euribin ve trifilin örnek verilebilir.

#### 4.3.5 Leucoanthocyanidinler (peltagoid flavanlar)

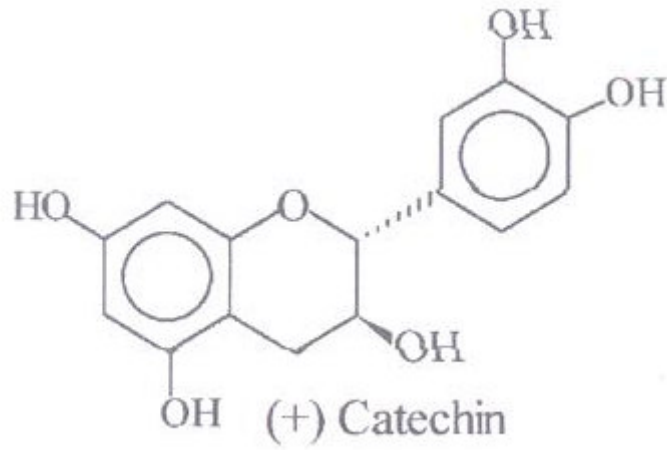
Diğer flavonoidlerden farklıdır, B halkasının 2 veya 6 nolu karbon atomu ile 3 oxy arasındaki köprü ile (Karbon köprüsü) 4 halkalı bir yapıdır. İsim ve belirli yapıları da farklıdır. Sıcak bölgelerdeki bitki köklerinden izole edilebilir.

#### 4.3.6 Proanthocyanidin Oligomerleri

Son beş yılda yüksek ve orta molekül ağırlığında doğal çok çeşitli doğal

proanthocyanidin yapıları bulunmuştur. Ouratea, Kandelia Candel (bark), Uncaria Gambir (leaf) örnek verilebilir. Bazıları arpadan elde edilirken en küçük yeni proanthocyanidinler, Asetil Co-A ve Epicatechin-4-ol arasındaki kondenzasyon ile elde edildi. {epicatechin- (4 $\beta$   $\longrightarrow$  8)n } epicatechin (n=1-5).

(Doğal proanthocyanidinler EK 2’de, flavanoidler arası çift bağ içeren A tipi proanthocyanidinler EK 3’de sunulmuştur. )



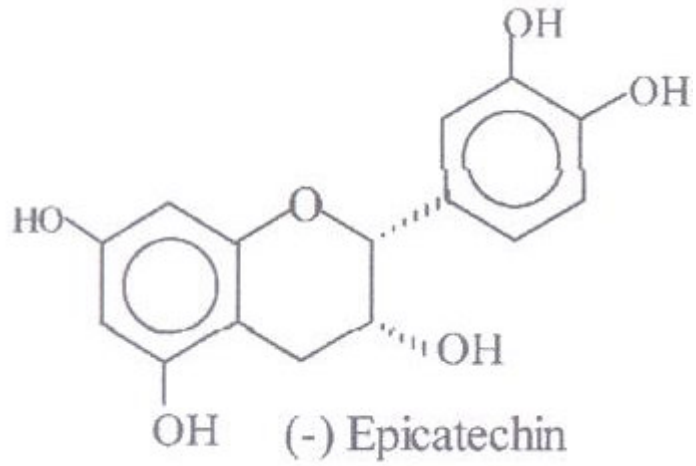
Şekil 4.22 (+)Catechin yapısı



Şekil 4.23 Quercetin yapısı



Şekil 4.24 Leucodelphinidin yapısı



Şekil 4.25 (-)epicatechin yapısı

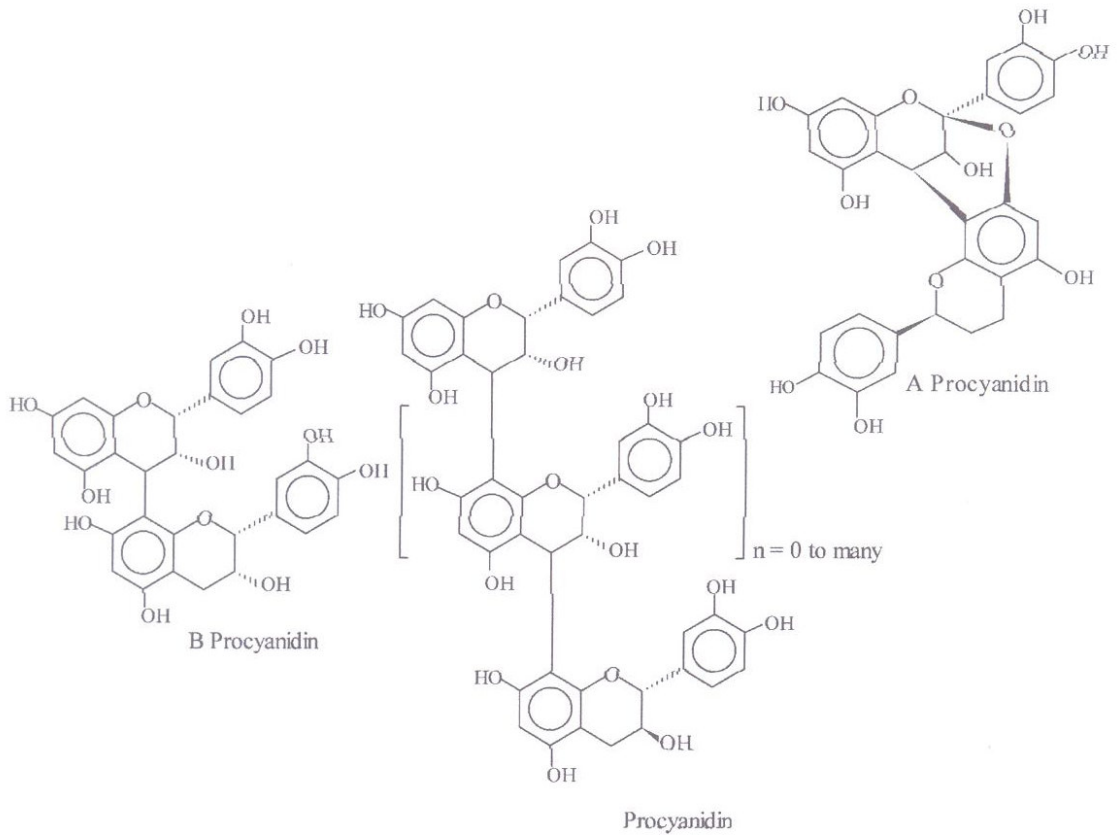


Şekil 4.26 Taxifolin yapısı





Şekil 4.27 Leucoanthocyanidin yapısı



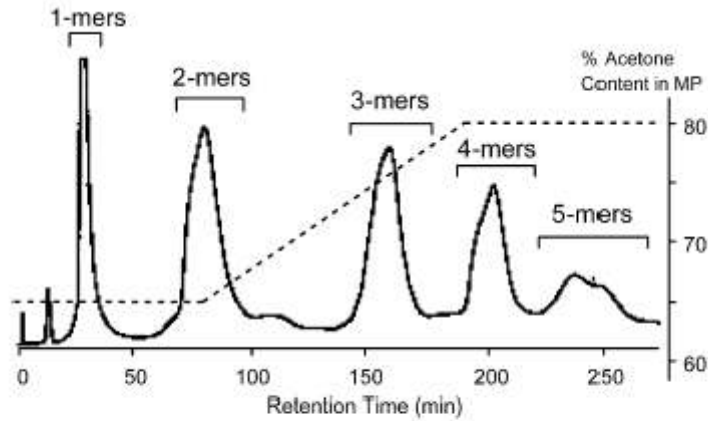
Şekil 4.28 Procyanidin A, B ve polimer yapısı

#### 4.4 İZOLASYON VE SAFLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

Çeşitli bitkilerden mono, di ve trimerik flavan-3-ol türevlerinin ekstraksiyonu alkol kullanılarak gerçekleştirilmiştir (ilaç olarak sephadex LH20). Benzer çözücü sistemleri ve yüksek poroziteli polistiren jel kullanılarak ayrıştırma yapılmış ve burada çözücü programlaması etkili olmuştur. Son zamanlarda ters faz C8, C18 ve CN destekli kolon kromatografi sistemleri ile (etanolik veya metanolik) ayrıştırma gerçekleştirilmiştir. Hatta arpa ve şerbetçi otu procyanidinleri TSK jeli ile preparatif olarak ayrıştırılmıştır. Ters faz HPLC ile preparatif ve analitik olarak çok başarılı çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmada fenolik hidroksi gruplarındaki iyonlaşma önlenmiştir (I. Harborne 1988).

| Compound                                               | Relative retention time (catechin standard) |
|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------|
| Catechin                                               | 1.00                                        |
| Epicatechin                                            | 1.83                                        |
| Epicatechin-(4 $\beta$ → 8)-catechin                   | 0.65                                        |
| Epicatechin-(4 $\beta$ → 6)-catechin                   | 2.55                                        |
| [Epicatechin-(4 $\beta$ → 8)] <sub>2</sub> catechin    | 0.55                                        |
| Epicatechin-(4 $\beta$ → 8)-epicatechin                | 1.18                                        |
| [Epicatechin-(4 $\beta$ → 8)] <sub>2</sub> epicatechin | 1.90                                        |
| Catechin-(4 $\alpha$ → 8)-catechin                     | 0.60                                        |
| Epicatechin-(4 $\beta$ → 2)-phloroglucinol             | 0.57                                        |
| Epigallocatechin-(4 $\beta$ → 2)-phloroglucinol        | 0.38                                        |

Çizelge 4.7 Bazı proanthocyanidin yapılarının HPLC’de alıkonma zamanları

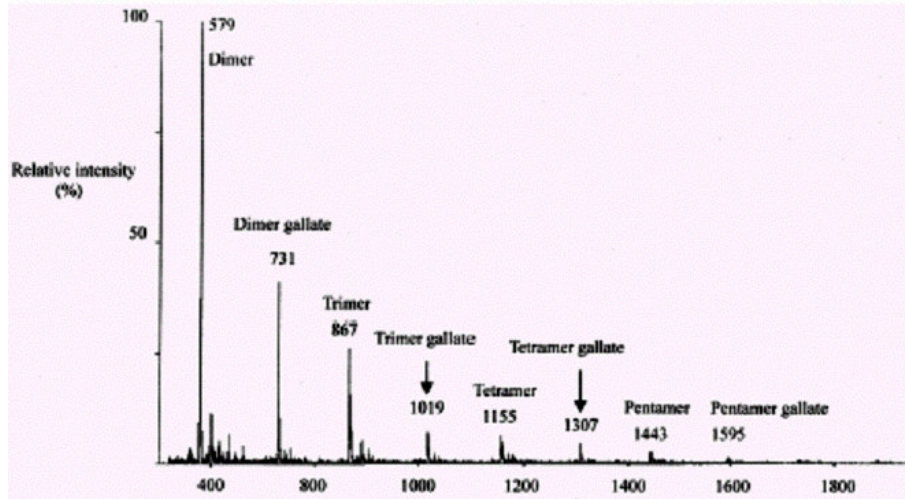


Preparative NP-HPLC profile of methyl acetate extract of apple procyanidins. Experimental conditions: Sokensil s-15/30 (15–30  $\mu$ m particle size) was used as porous sphere silica beads; the size of stainless-steel column was 500  $\times$  50 mm I.D.; mobile phase (MP) solvents A and B were each a mixture of hexane–acetone at volume ratios of (A) 35:65 and (B) 20:80; the lyophilized powder of 12 g of extract was dissolved in 30 ml of methyl acetate as sample solution; flow rate was 57 ml/min; the absorbance of eluate was monitored at 230 nm.

Şekil 4.29 Atık ekstresi HPLC analiz diyagramı

#### 4.5 YAPISAL AYDINLATMA

300 veya 500 MHz yüksek alan NMR, FAB-MS ve UV spektrometresi kullanılmıştır.



Şekil 4.30 Atık ekstresi MS analiz diyagramı

| Oligomers | Acetone:water:acetic acid (90:9.5:0.5) extract | Methanol:water:acetic acid (90:9.5:0.5) extract |
|-----------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| Monomers  | 48.0±2.98                                      | 40.4±3.67                                       |
| Dimers    | 16.5±3.11                                      | 26.3±4.63                                       |
| Trimers   | 10.8±1.91                                      | 15.1±3.12                                       |
| Tetramers | 8.1±0.92                                       | 5.5±1.21                                        |
| Pentamers | 5.3±0.83                                       | 3.4±0.92                                        |
| Hexamers  | 3.2±0.052                                      | 2.8±0.67                                        |
| Heptamers | 2.7±0.079                                      | 1.4±0.34                                        |
| Octamers  | 3.0±0.083                                      | 0.99±0.08                                       |
| Nanomers  | 1.5±0.067                                      | —                                               |

Çizelge 4.8 Farklı çözücü ile elde edilen dimer miktarları

#### 4.6 UYGULAMALAR

Genellikle şarap olmak üzere en önemlisi gıda endüstrisidir. Burada renkli bileşikler oldukları önemli olduğundan kırmızı şarap en yaygın olanıdır. Farklı üzümler üzerinde araştırma yapılmış ve detaylı bilgiler şarap saklama esnasındaki değişikliklerin monitörize edilmesi ile edinilmiştir. Şaraptan malvidin glikozidlerinden malvidin-3-(asetil glikozid) oranı HPLC ile ölçüldü. Özellikle

oligomerik olanları pH ve ışığa duyarlı olduğundan çok kolay ağarır (Wallin et al. 1980).

Çoğu flavonoid yapısı böcek larvalarının gelişimini yavaşlatır. pH indikatör çalışmaları devam etmektedir. Flavanoidler biyolojik ve fizikokimyasal çalışmalarda yaygın olarak kullanılırlar. Polifenolik flavanoidler meyve ve bitkilerde bol bulunur ve çok çeşitli şartlarda elde edilebilirler. Yapıları en çok flavon, flavonol ve flavonon şeklindedir. Son yıllarda anti-HIV aktivitesi bulunmuştur. Bir çalışmada flavon, flavonon ve benz- $\gamma$ -pironların yapılarıyla C1-C2 arasındaki dihedral açılarının (w) etkileri araştırılmıştır.

Flavanoidler, bitki aleminde fenolik bileşikler olarak çok geniş bir gruptur. Bunlarda "C6,C3,C6" temel iskeleti oluşturur. Plazmadaki düşük yoğunluklu lipoproteinlerini (LDL), hızlı hücre çoğalmasını önlemede etkindirler. Başka bir çalışmada ise kırmızı şarap ve üzüm suyunda bulunan quartechin bileşiğinin relax etkileri bulunmuştur (Jayaprakasha, G.K. et al. 2001).

Flavanoidlerin yüksek antioksidant etkileri OH süstitüentlerinden kaynaklanır. Quartechin ve izoquartechinin antikanser etkisi ile prostat kanserine etkisi olduğu saptanmıştır (Escribano-Baiton, T. Et al. 1992).

Çevresel kirlilik, gıda yetersizliği, UV radyasyon ve patojenik etkilerle strese karşı etkin olduğu başka bir çalışmada saptanmıştır (Tor P. Schultz et al 2001). Patojenik mikroorganizmalara karşı koyarlar ve bu nedenle enfeksiyon önleyicidirler. Ozona duyarlı stresin giderilmesinde etkilidirler.

Aktif proanthocyanidinler düşük molekül ağırlıklı olanlardır. Suda çözünür ve vücutta kolayca taşınabilirler. Gece kramplarına %50 iyi geldiği ispatlanmıştır. Bacak damarlarında kan tutulması ile oluşan aşırı pıhtılaşma, ayak ağrılarına, iltihaplara, gece körlüğüne, oksidatif zedelenmelere karşı koruyucu bir görev üstlenirler. Tüm proanthocyanidinler etkili değildir.

Anti alerjiktir ve doğal hücre ölümlerini geciktirir. Gastrik ülseri önlemede etkilidirler (Tor P. Schultz et al 2001). Günde en az 15 sigara içenlerde yapılan deneysel çalışmada aspirin benzeri bir etkisi gözlenmiştir.

Üst solunum Yolları Enfeksiyonu, diyabetik körlük, alerji ve yaşlanma etkilerine karşı etkilidir.

İlk olarak 1951'de Fransa'da üzüm çekirdeğinden ekstrakte edilmiştir. Başlangıçta C vitamini ile birlikte olan ve C vitaminine yardımcı etkileri bulunmuştu (Adamson, G.E. et al. 1999). Daha sonra Avrupa'da yapılan çalışmalarda diğer etkileri bulundu. Üzüm ekstraktı çam kabuğu ekstraktından daha ucuzdur ve OPC içeriği daha fazladır. (I. Harborne et al. 1988).

Farmakolojik özellikleri olanlar OligoProanthoCyanidinlerdir. Polifenollerin kompleks karışımını oluşturan tanninlerdir (Escribano-Baiton,T. Et al. 1992) Asitle muamele edildiğinde anthocyanidin monomerlerine ayrışırlar. Farklı bitkilerde farklı miktarlarda ve farklı işlevsel özellik gösterirler.

Çam kabuğu ekstraktında; flavonoidler, catechin, epicatechin ve taxifolin bulunurken üzüm çekirdeği ekstraktında; fenolik asitler (p-kumarik, sinnamik, kafeik, gentisik, ferulik ve vanilik asit), trihidroksi stilbenler (resveratrol ve polidatin), flavonoidler (catechin, epicatechin, quertechin) içerirler (Takahashi et al. 2003).

Kırmızı şarabın her litresinde 1 gram polifenol bulunur. Kızılcık, bilbery, uvaursi, yeşil çay, kahve, çikolata ve yer fıstığı kabuğunda da bulunurlar. Kuru yeşil çayda %30 procyanidin bulunur (Wallin et al. 1980).

Birkaç polifenol bileşiği (catechin,quartechin ve resveratrol), karsinogenleri önler, tümör gelişimini yavaşlatır, lipoprotein salgı ve sentez ünitelerini, nötrofillerde leukotriene tromboxan sentezini engeller Jayaprakasha, G.K., & Jaganmohan Rao, L.(2000).

Antimikrobiyal (Tor P. Schultz et al 2001), anti alerjik, renal ve elektronik ayarlama, endokrin sistem, antineoplastik,antioksidan, deri ve mukus membranları gibi önemli işlevleri vardır.

E vitamininden 50, C vitamininden ise 20 kat daha fazla antioksidant etkiye sahiptir (Adamson, G.E. et al. 1999). Glutasyon indirgenmesi için  $H^+$  iyonu sağlayarak C vitaminine yardımcı olur. 20 dakikadan daha kısa sürede kanda absorbe olur ve 1 saat içerisinde etkileri görülmeye başlanır. Maximum etkisi 72 saatte oluşur ve diğer gıdalar ile birlikte alınması tercih edilir. En fazla mor üzüm çekirdeğinde bulunur (Lee,C.Y. et. Al 1987).

En güçlü bioflavonoidler leucoanthocyanidin'lerdir. Hücre zarına zararlı olan kollejenaz ve elastaz enzimlerinin etkilerini inhibe eder. Retinaya kan akışını destekler.

#### 4.6.1 KOZMETİK ALANDA PRONTHOCYANİDİN İÇERİKLİ GELİŞTİRİLEN FORMÜLASYONLAR

**Proanthocyanidin A2 içeren 200 mg'lık kapsül:**

100 mg Proanthocyanidin, 95 mg Laktoz, 3 mg toz silika, 1 mg magnezyum stearat ve 1 mg talk karışımıdır.

**Proanthocyanidin A2 içeren 100 g'lık farklı bir kapsül:**

2 g proanthocyanidin, 8 g lanolin, 10 g çinko oksit, 1 g lavanta esansı, 4 g silika, 15 g mısır nişastası ve 60 g talk karışımıdır.

**Proanthocyanidin A2 içeren 450 mg'lık farklı bir kapsül:**

250 mg üzüm çekirdeği ekstresi, 118 mg mikrokristalize selüloz, 3 mg silika, 4 mg magnezyum stearat, 12 mg metakrilik asit ve esterlerinin anyonik polimer karışımı, 8 mg talk, 8 mg magnezyum karbonat, 5 ng mısır nişastası ve 159 mg kabartıcı gam arabik karışımıdır.

**Proanthocyanidin içeren 100 g günlük bakım kremi:**

2 g üzüm çekirdeği ekstresi, 15g setil alkol, 5 g izopropil miristat, 1 g karboksilik polimer, 3 g sodyum laurilsarkosinat, 3 g polisorbitat (60), 0,2 g p-hidroksi benzoat, 0,2 g parfüm ve geri kalanı ise demineralize su olmak üzere 100 grama tamamlanır.

**Proanthocyanidin içeren 100 g güneş emülsiyonu:**

1 g bitkisel yağ, 1,8 g mineral yağ, 0,2 g lanolin alkolleri, 5 g propilen glikol kaprat ve kaprilatın bentonit yağı, 1,7 g setil alkol, 4 g izopropil palmitat, 2 g UV-A koruyucu, 2 g UV-B koruyucu, 2,5 g fenoksietil lauril alkol, 2,5 g sorbitan stearat, 1 g fenoksietil sorbitan stearat, 0,1 g tetrasodyum EDTA, 0,35 g karbopol, 5 g bütilen glikol koruyucu, 0,3 g parfüm, 0,2 g üzüm çekirdeği ekstresi, 70,35 g demineralize su kullanılır. Bu ve tüm formülasyonlarda su , yağ ve katı fazları ayrı ayrı karıştırılır (katı fazlar en fazla 80°C olmak üzere önceden çözülür), daha sonra hepsi birlikte karıştırılarak bir gece bekletilir.

**Proanthocyanidin içeren 100 g güneş koruyucu jel:**

3 g serezin, 3 g pirinç waksı, 2 g bitkisel yağ, 44,7 g etil-hekzil palmitat, 40,5 g propilen glikol kaprat ve kaprilatın bentonit yağı, 2,5 g kuruyemiş (fındık, fıstık) yağı, 2 g UV-A ve UV-B koruyucusu, 0,2 g üzüm çekirdeği ekstresi,

**0,02 g renklendirici, 2 g silika (silisyum dioksit), 0,08 g parfüm karışımından hazırlanır.**

**Proanthocyanidin içeren 100 g koruyucu gündüz bakım kremi:**

**1,75 g stearin, 2,7 g propilen glikol monostearat, 3,5 g izopropil lanolat, 6 g propilen glikol kaprat ve kaprilatın bentonit yağı, 6,5 g izopropil palmitat, 3 g silikon yağı, 1,8 g sorbitan stearat, 1,5 g polioksietil sorbitan stearat, 0,6 g setil alkol, 2 g UV-A ve UV-B koruyucu, 64,55 g demineralize su, 0,1 g tetrasodyum EDTA, 0,8 g alüminyum silikat, 0,15 g karboksimetil selüloz, 4 g propilen glikol, 0,5 g antibakteriyel koruyucu, 0,2 g üzüm çekirdeği ekstresi, 0,35 g parfüm karışımından hazırlanır.**

**Proanthocyanidin içeren 100 g yüz losyonu:**

**0.05 g parfüm (menthol), 2 g polioksietilen, 5 g 1,3-butilen glikol, 0.5 gprocyanidin B-2, 0.06 g L-Serin, 5 g gliserol, 0.1 g metil paraben, 0.1 g Citric acid, 0.2 g sodium sitrat, 8.0 g Ethanol ve kalan kısmı ise demineralize su ile tamamlanır.**

## 5. TİCARİ ŞEKLİ VE KULLANIM ALANLARI

Çeşitli flavanoid türlerinin gıda ve kozmetik alanlarda kullanılmaları belirli yapılarının sentetik olarak üretilmeleriyle olmadığı açıktır. Bu tür yüksek antioksidan özellikli fenolik yapılar çeşitli bitkilerden ekstrakte edilmek suretiyle (Lee,C.Y. et al. 1987) hazırlanıp satışa sürülürler. Bu tarz ekstraktlar yüksek yoğunluklu antioksidan kapasiteli bitkilerin kullanılması ile elde edilirler. (Combe; Pierre (Bagnols-sur-Ceze,Fr. Et al. 1978) Bu bitkiler yeşil çay, kakao olabildiği gibi en yaygın olanı üzüm çekirdeği ekstresidir. Ekstreler toz halinde gıda katkı maddesi veya kozmetik ürün katkı maddesi olarak sunulduğu gibi ilaç kapsülleri eşdeğerinde kapsülize edilerekte satılırlar. Şu anda satışta bulunan 50’den fazla ekstrakt vardır ve her biri kendi markası ile “Grape Seeds Extract” adı ile satılırlar. Genellikle eczanelerde satışa sunulan bu ürünlerin satışında tıpkı diğer hastalık ilaçları gibi hangi hastalıklara iyi geldiği, kullanım şartları ve dozu, etkilerinin maksimum süresi ve günde ne kadar alınması gerektiği gibi bilgileri içerisinde bulunan prospektüs’lerinde ihtiva ederler. En küçük miktarları bir gramın altında kapsüller olabildiği gibi, endüstriyel olarak varillerle yüksek ağırlıkta ambalajlı olarak ta satılabilirler.

## 6. KULLANILAN METARYEL VE METOTLAR

Yapılan çalışmada; Ekstraksiyon metodu, Folin Ciocalteu Metodu (Singleton, V.L., & Rossi, J.R. 1965) UV spektrometresi ile toplam fenolik madde tayini) ve Ters Faz HPLC metodu kullanılmıştır. Ekstraksiyon metodu toplanan üzüm çekirdeklerine, Folin-Ciocalteu metodu elde edilen ekstraktlara ve HPLC metodu da (Jayaprakasha,G.K., Singht, R.P., & Sakariah, K.K. 2001) toplanan ekstraktlar ve hazır ekstraktlara olmak üzere çalışılmıştır.

### 6.1 Materyal

Çözücüler analitik HPLC saflıkta olup (Merck), kateşin(+) hidrat standard (Sigma) olarak kullanıldı.

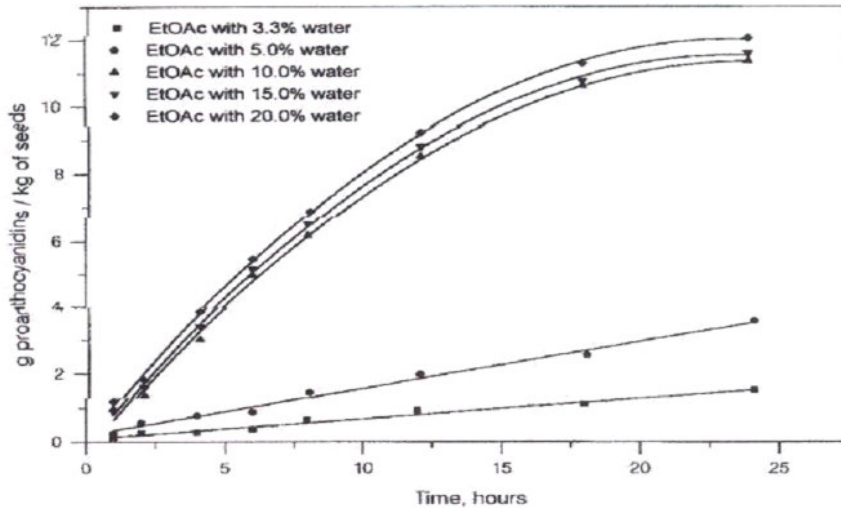
Shimadzu LC-6A modeliyle (Shimadzu, Tokyo, Japonya) kullanılan kromatografik (HPLC) sistemde Phenomenex (Torrance,CA) 5 µm silika kolon (250\*4,6 mm I.D) ile ölçüm yapıldı. 20µl’lik örnek haznesi mevcut olan sistemde



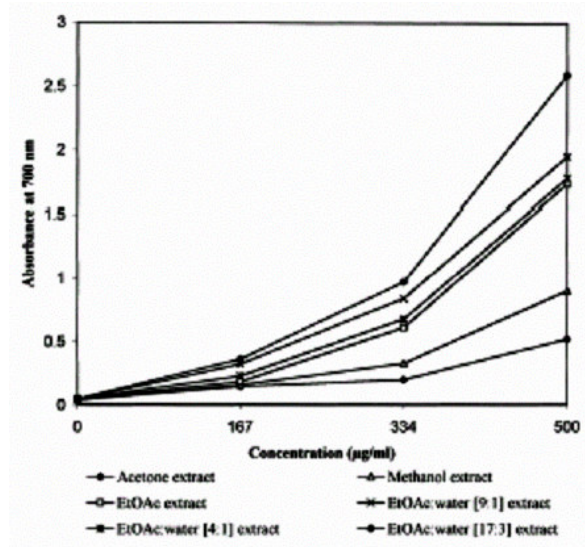
dedeksiyon aşamasında 0,04 duyarlıklı UV-Visible spektrometresi SPD-6V modeli kullanıldı.

## 6.2 Ekstraksiyon

Ekstraksiyon için üzüm atıkları Alaşehir Suma Fabrikasından, yerel pekmez imalatçılarından, İzmir'de bulunan şarap fabrikaları ve Edirne'de bulunan şarap fabrikalarından elde edilmiştir. İşletmelerin hepsinde de tek bir üzüm çeşidi kullanılmayıp karışık olarak farklı cins üzümlerin kullanıldığı gözlenmiştir. Tüm atıklar önce soğuk ortamda ( $0^{\circ}\text{C}$ ) kurutuldu ve öğütücü ile toz haline getirildi. (Gabetta, B. Et al. 2000) Daha sonra içerisindeki yağ bileşiklerinin uzaklaştırılması için Soxhelet ekstraksiyon cihazı ile petrol eteri ve hekzan ayrı ayrı kullanılarak (sonuçlarda karşılaştırmak üzere)  $60-80^{\circ}\text{C}$  arasında 6 saat ekstrakte edildi. Yağı giderilmiş toz haldeki üzüm atığının 100 gramı yine Soxhelet ekstraksiyon cihazında, önce 150 ml aseton-su-asetik asit (90:9,5:0,5 v/v) karışımı ile 8 saat, daha sonra metanol-su-asetik asit (90:9,5:0,5 v/v) karışımı ile yine 8 saat süreyle ekstrakte edildi. Daha sonra ekstrakt vakum altında filtre edildi ve süzülen çözeltinin çözücüsü uçurulduktan sonra kalan toz halindeki madde, kullanımına kadar desikatörde saklandı. Aynı işlemler tüm örnekler için tekrarlandı.



Şekil 6.1 Farklı çözücülerde atık ekstraksiyon verimi diyagramı



Şekil 6.2 Farklı çözücülerde atık ekstraksiyon absorbands diyagramı

### 6.3 Toplam fenolik madde tayini

Fenolik ekstrakt Jayaprahaska ve Jaganmohan Rao (2000)'nın Yöntemi ile Gallik Asit eşdeğerliğinde hesaplandı. Her bir kurutulmuş üzüm çekirdeği ekstraktından 5 g alındı ve 10 ml aseton-su (6:4 v/v) çözeltisinde çözüldü. Bu çözeltinin 0,2 ml ile 1:10 oranında seyreltilmiş 1,0 ml Folin-Ciocalteu çözeltisi ve 0,8 ml % 7,5'luk sodyum karbonat çözeltisi karıştırıldı. Örnek oda sıcaklığında 30 dk. bekletildikten sonra Genesys-5 UV-Visible spektrofotometresi (Milton Roy, NY, USA) ile 765 nm'de ölçüm yapıldı. Standart çözeltiler ile kalibrasyon yöntemi kullanılarak içerisinde bulunan toplam fenolik madde gallik asit eşdeğerliğinde hesaplandı. (Hesaplanan sonuçlar "veriler" başlığında sunulmuştur).

| Samples      | Total phenols<br>( µg/ml) |
|--------------|---------------------------|
| Bark 1       | 9.64±0.66                 |
| Bark 2       | 8.92±0.68                 |
| Grape Seed 1 | 10.1±0.74                 |
| Grape Seed 2 | 8.51±0.65                 |
| Grape Skin 1 | 3.39±0.18                 |
| Grape Skin 2 | 2.71±0.27                 |
| Grape Skin 3 | 2.89±0.11                 |
| Catechin     | 37.1±0.92                 |

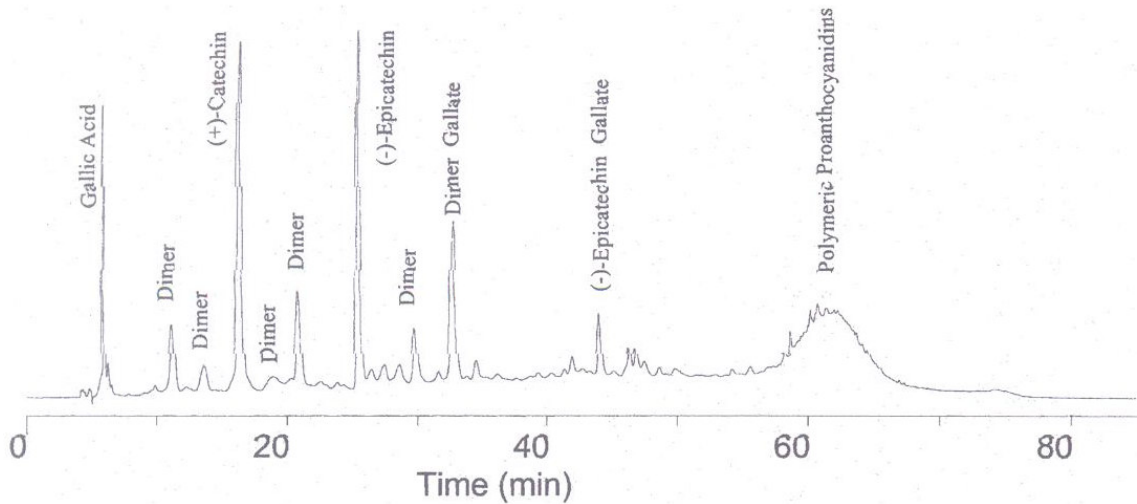
Çizelge 6.1 Bazı bitkilerde toplam fenolik içerik

#### 6.4 HPLC Metodu

Bu çalışmada Adamson et al.(1999) yöntemi kullanıldı. Shimadzu LC-6A modeliyle (Shimadzu, Tokyo, Japonya) kullanılan kromatografik sistemde Phenomenex (Torrance,CA) 5 µm silika kolon (250\*4,6 mm I.D) ile ölçüm yapıldı. 20µl'lik örnek haznesi mevcut olan sistemde dedeksiyon UV-Visible spektrometresi SPD-6V ile yapılırken duyarlılık 0,04'e, dalga boyu ise 280 nm'ye ayarlandı. Akış hızı 1,0 ml/dk'ya getirildi. Kullanılan mobil fazda ise (A) çözücü sistemi olarak diklorometan:metanol:su:asetik asit (82:14:2:2; v/v), (B) çözücü sistemi olarak metanol:su:asetik asit (96:2:2; v/v) karışımları kullanıldı. Elüsyon B içerisinde A çözeltisi olmak üzere %0-17,6 arasında değişmek üzere 30 dakikalık ilk adım kaydedildi. 2. adımda ise 30-45 dakika arasında yine A içinde B çözeltisi olmak koşulu ile %17,6-30,7 arasında artacak biçimde kaydedildi. 30-45 dakika arasında olan 3. adımda ise (45-50 dakika arasında) yine A içinde B çözeltisi olmak şartı ile %30,7-87,8'e ayarlandı. Son olarak 10 dakika A çözeltisi mobil faz olarak kullanılarak sistem başa döndürüldü. Diğer işlemlerde de sırasıyla aynı yol takip edildi.

#### 6.5 Örnek İçerisindeki Procyanidin'in hesaplanması

Üzüm çekirdeği ekstraktı su:etanol (6:4) çözeltisinde (1mg/ml) çözüldü ve 10 µl'si HPLC sistemine enjekte edildi. Konsantrasyon hesabı pik alanı ve seyreltme faktörü göz önünde bulundurularak hesaplandı. (Hesaplanan sonuçlar "veriler" başlığında sunulmuştur).



Şekil 6.3 Atık ekstresi dimer oranı diyagramı

## 7. VERİLER

### 7.1 Toplam Fenolik Madde Verileri

Üzüm çekirdeği ektresinden alınan 5 g örnek 10 ml aseton-su (6:4; v/v) karışımında çözüldü ve bu çözeltiden alınan 0,2 g örnek 1:10 oranında seyreltilmiş 1,0 ml Folin-Ciocalteu çözeltisi ve 0,8 ml % 7,5'luk sodyum karbonat çözeltisi ile karıştırılarak son durumda 5µg/L olan örnek hazırlandı.

Bulunan sonuç (örnekte tespit edilen toplam fenolik madde) bu miktara (5µg/l) oranlandığında ekstrakta bulunan toplam fenolik maddenin % oranı da bulunmuş olur. Kurutma, öğütme ve yağlı maddeleri uzaklaştırmak için yapılan ekstraksiyon işlemi sonrasında kaybolan (tüm örneklerde yaklaşık olarak %20'dir) % 20'lik kayıpta hesaba katıldığında çıkan fenolik maddenin %'sinin %20 daha fazlası bize ham atıktaki toplam fenolik madde yüzdesini verir. Buda çıkan % değerinin 1,2 ile çarpılması ile hesaplanmış olur. Aşağıdaki tablolarda UV-VİS spektrometresinde kullanılan standartlar (konsantrasyonları ile birlikte), örnek ve bunların absorbans değerleri verilmiş, daha sonra da yukarıda anlatıldığı şekilde ham atıktaki bulunan toplam fenolik madde değeri hesaplanmış ve tablo sonunda belirtilmiştir.

| Ölçülen Madde                        | Konsantrasyon | Absorbans |
|--------------------------------------|---------------|-----------|
| Standart1                            | 0,6 µg/L      | 0,1521    |
| Standart2                            | 0,9 µg/L      | 0,2042    |
| Standart3                            | 1,1 µg/L      | 0,3115    |
| Standart4                            | 1,3 µg/L      | 0,3419    |
| Standart5                            | 1,5 µg/L      | 0,3973    |
| Örnek                                | 1,4719 µg/L   | 0,3824    |
| Ham atıktaki Top.Fen.Madde : % 29,43 |               |           |

Çizelge 7.1: Suma fabrikası atığı tayini-1

| Ölçülen Madde                        | Konsantrasyon | Absorbans |
|--------------------------------------|---------------|-----------|
| Standart1                            | 0,6 µg/L      | 0,1519    |
| Standart2                            | 0,9 µg/L      | 0,2033    |
| Standart3                            | 1,1 µg/L      | 0,3107    |
| Standart4                            | 1,3 µg/L      | 0,3438    |
| Standart5                            | 1,5 µg/L      | 0,3966    |
| Örnek                                | 1,4514 µg/L   | 0,37776   |
| Ham atıktaki Top.Fen.Madde : % 29,03 |               |           |

Çizelge 7.2 Suma fabrikası atığı tayini-2

| Ölçülen Madde                        | Konsantrasyon | Absorbans |
|--------------------------------------|---------------|-----------|
| Standart1                            | 0,6 µg/L      | 0,1512    |
| Standart2                            | 0,9 µg/L      | 0,2001    |
| Standart3                            | 1,1 µg/L      | 0,3092    |
| Standart4                            | 1,3 µg/L      | 0,3483    |
| Standart5                            | 1,5 µg/L      | 0,3917    |
| Örnek                                | 1,2556 µg/L   | 0,3325    |
| Ham atıktaki Top.Fen.Madde : % 25,12 |               |           |

Çizelge 7.3: İzmir şarap fabrikaları atığı tayini

| Ölçülen Madde                        | Konsantrasyon | Absorbans |
|--------------------------------------|---------------|-----------|
| Standart1                            | 0,6 µg/L      | 0,1492    |
| Standart2                            | 0,9 µg/L      | 0,2103    |
| Standart3                            | 1,1 µg/L      | 0,3099    |
| Standart4                            | 1,3 µg/L      | 0,3380    |
| Standart5                            | 1,5 µg/L      | 0,3901    |
| Örnek                                | 1,1180 µg/L   | 0,3110    |
| Ham atıktaki Top.Fen.Madde : % 22,36 |               |           |

Çizelge 7.4: Edirne şarap fabrikaları atığı tayini

| Ölçülen Madde                        | Konsantrasyon | Absorbans |
|--------------------------------------|---------------|-----------|
| Standart1                            | 0,6 µg/L      | 0,1501    |
| Standart2                            | 0,9 µg/L      | 0,2009    |
| Standart3                            | 1,1 µg/L      | 0,3156    |
| Standart4                            | 1,3 µg/L      | 0,3522    |
| Standart5                            | 1,5 µg/L      | 0,3898    |
| Örnek                                | 1,4922 µg/L   | 0,3823    |
| Ham atıktaki Top.Fen.Madde : % 29,43 |               |           |

Çizelge 7.5: Pekmez üretim atığı tayini-1

| Ölçülen Madde                        | Konsantrasyon | Absorbans |
|--------------------------------------|---------------|-----------|
| Standart1                            | 0,6 µg/L      | 0,1612    |
| Standart2                            | 0,9 µg/L      | 0,2114    |
| Standart3                            | 1,1 µg/L      | 0,3591    |
| Standart4                            | 1,3 µg/L      | 0,3774    |
| Standart5                            | 1,5 µg/L      | 0,4056    |
| Örnek                                | 1,4955 µg/L   | 0,4021    |
| Ham atıktaki Top.Fen.Madde : % 29,91 |               |           |

Çizelge 7.6: Pekmez üretim atığı tayini-2

## 7.2 HPLC’de Catechin Miktarı Tayini

Üzüm çekirdeği ekstraktının 1 mg 1 ml su-etanol karışımında (6:4) çözülerek konsantrasyonu 1000 ppm olan örnekler hazırlandı. Catechin (+) standartları 10 ppm ile 250 ppm arasında (denemeler sonucu bu aralıkta mantıklı değerlere ulaşıldığı için) hazırlanmıştır. Tüm standartların alı konma zamanı yaklaşık olarak aynı değerde bulunmuş ve pik alanından catechin konsantrasyonu seyreltmeler göz önünde tutularak hesaplanmıştır. Buna göre bulunan pik alanına karşılık gelen konsantrasyon değeri ile başlangıç örnek konsantrasyonu (1000 ppm)oranlanır. Bu oran önceki metotta belirtildiği gibi kayıplardan dolayı 1,2 çarpanı ile çarpılarak ham üzüm çekirdeği atığındaki catechin miktarı hesaplanır.

| Ölçülen Madde                         | Konsantrasyon | Alıkonma Zamanı | Pik Alanı | Pik Yüksekliği |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|-----------|----------------|
| Standart1                             | 10 ppm        | 2,12            | 26833,84  | 4503,83        |
| Standart2                             | 20 ppm        | 2,12            | 44954,50  | 7112,74        |
| Standart3                             | 50 ppm        | 2,10            | 54674,10  | 11773,04       |
| Standart4                             | 100 ppm       | 2,08            | 87004,00  | 14773,04       |
| Standart5                             | 150 ppm       | 2,07            | 92004,67  | 15616,57       |
| Standart6                             | 200 ppm       | 2,11            | 269337,0  | 41192,47       |
| Standart7                             | 250 ppm       | 2,13            | 284549,0  | 42597,47       |
| Örnek                                 | 11,22 ppm     | 2,07            | 28886,19  | 4601,72        |
| Ham Atıktaki Catechin Miktarı: % 1,12 |               |                 |           |                |

Çizelge 7.7: Suma fabrikası atığında HPLC ile catechin tayini-1

| Ölçülen Madde                         | Konsantrasyon | Alıkonma Zamanı | Pik Alanı | Pik Yüksekliği |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|-----------|----------------|
| Standart1                             | 10 ppm        | 2,12            | 13711,11  | 2856,20        |
| Standart2                             | 20 ppm        | 2,12            | 40995,00  | 5224,55        |
| Standart3                             | 50 ppm        | 2,10            | 65554,48  | 13818,09       |
| Standart4                             | 100 ppm       | 2,08            | 90994,41  | 15514,22       |
| Standart5                             | 150 ppm       | 2,07            | 112887,3  | 22665,74       |
| Standart6                             | 200 ppm       | 2,11            | 22154,1   | 40019,21       |
| Standart7                             | 250 ppm       | 2,13            | 336762,9  | 58771,99       |
| Örnek                                 | 11,18 ppm     | 2,07            | 15514,44  | 3510,22        |
| Ham Atıktaki Catechin Miktarı: % 1,11 |               |                 |           |                |

Çizelge 7.8: Suma fabrikası atığında HPLC ile catechin tayini-2



| Ölçülen Madde                         | Konsantrasyon | Alıkonma Zamanı | Pik Alanı | Pik Yüksekliği |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|-----------|----------------|
| Standart1                             | 10 ppm        | 2,12            | 19772,22  | 2756,41        |
| Standart2                             | 20 ppm        | 2,12            | 40998,09  | 5005,33        |
| Standart3                             | 50 ppm        | 2,10            | 70065,62  | 15723,92       |
| Standart4                             | 100 ppm       | 2,08            | 88927,98  | 17777,81       |
| Standart5                             | 150 ppm       | 2,07            | 119516,2  | 17821,34       |
| Standart6                             | 200 ppm       | 2,11            | 156732,3  | 39974,27       |
| Standart7                             | 250 ppm       | 2,13            | 192634,2  | 41512,94       |
| Örnek                                 | 12,47 ppm     | 2,07            | 23555,77  | 3004,97        |
| Ham Atıktaki Catechin Miktarı: % 1,25 |               |                 |           |                |

Çizelge 7.9: İzmir şarap fabrikaları atığı tayini

| Ölçülen Madde                         | Konsantrasyon | Alıkonma Zamanı | Pik Alanı | Pik Yüksekliği |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|-----------|----------------|
| Standart1                             | 10 ppm        | 2,12            | 13555,76  | 2918,37        |
| Standart2                             | 20 ppm        | 2,12            | 37834,94  | 5463,67        |
| Standart3                             | 50 ppm        | 2,10            | 68522,14  | 14434,28       |
| Standart4                             | 100 ppm       | 2,08            | 95523,43  | 21667,76       |
| Standart5                             | 150 ppm       | 2,07            | 112542,65 | 23745,88       |
| Standart6                             | 200 ppm       | 2,11            | 212554,75 | 32523,86       |
| Standart7                             | 250 ppm       | 2,13            | 231097,13 | 34542,87       |
| Örnek                                 | 10,07 ppm     | 2,07            | 13556,44  | 32875,78       |
| Ham Atıktaki Catechin Miktarı: % 1,01 |               |                 |           |                |

Çizelge 7.10: Edirne şarap fabrikaları atığı tayini

| Ölçülen Madde                         | Konsantrasyon | Alıkonma Zamanı | Pik Alanı | Pik Yüksekliği |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|-----------|----------------|
| Standart1                             | 10 ppm        | 2,12            | 25564,75  | 4533,65        |
| Standart2                             | 20 ppm        | 2,12            | 33625,87  | 6635,41        |
| Standart3                             | 50 ppm        | 2,10            | 55662,18  | 12755,44       |
| Standart4                             | 100 ppm       | 2,08            | 89354,45  | 13647,76       |
| Standart5                             | 150 ppm       | 2,07            | 94523,67  | 14537,76       |
| Standart6                             | 200 ppm       | 2,11            | 256759,7  | 42657,78       |
| Standart7                             | 250 ppm       | 2,13            | 277948,1  | 44526,45       |
| Örnek                                 | 15,95 ppm     | 2,07            | 29847,53  | 5725,76        |
| Ham Atıktaki Catechin Miktarı: % 1,59 |               |                 |           |                |

Çizelge 7.11: Pekmez üretim atığı tayini-1

| Ölçülen Madde                         | Konsantrasyon | Alıkonma Zamanı | Pik Alanı | Pik Yüksekliği |
|---------------------------------------|---------------|-----------------|-----------|----------------|
| Standart1                             | 10 ppm        | 2,12            | 25768,76  | 4762,87        |
| Standart2                             | 20 ppm        | 2,12            | 42657,88  | 7352,96        |
| Standart3                             | 50 ppm        | 2,10            | 55637,65  | 13736,9        |
| Standart4                             | 100 ppm       | 2,08            | 86736,99  | 13857,84       |
| Standart5                             | 150 ppm       | 2,07            | 91837,81  | 16534,82       |
| Standart6                             | 200 ppm       | 2,11            | 269370,8  | 40828,29       |
| Standart7                             | 250 ppm       | 2,13            | 287928,0  | 43625,90       |
| Örnek                                 | 14,13ppm      | 2,07            | 33729,11  | 53718,93       |
| Ham Atıktaki Catechin Miktarı: % 1,41 |               |                 |           |                |

Çizelge 7.12: Pekmez üretim atığı tayini-2

## 8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada, iyi kalitede ve düşük maliyette üzüm çekirdeği ekstresi hazırlanması amaçlanmıştır. Piyasada bulunan ve satışa sunulan üzüm çekirdeği ekstraları ve ilaçları tamamen yabancı üretim olup fiyatları oldukça pahalıdır (300-450 €/kg). Bunun nedenlerinin başında ürünün değeri, daha sonra üreticilerin uzakta olması ve üretiminin zahmetli olmasıdır. Ülkemizde üzüm işleyen bir çok fabrika ve işletme vardır ve bu üretim yerlerinden çıkan atıklar hiçbir şekilde değerlendirmeye tabi tutulmamaktadır. Sadece birkaç bölgede çok az bir kısmı hayvan yemlerine katılmakta, ancak bununda ne kadar sağlıklı ve kullanılabilir olduğu bilinmediğinden bilinçsizce bir uygulama olduğu ve sadece maliyet düşürmek amaçlı olduğu bellidir. Bu atıkların işlenebilmesi ve geri kazanımı ile ilgili bazı sanayicilerin girişimi olmuş fakat bu da bilgi ve ilgi yetersizliğinden dolayı yetersiz kalmıştır. Bu atıkların geri kazanılması ile ilgili yapılacak bir üretimin en büyük zorluklarından biri yapısında bulunan antioksidan özellikli fenolik bileşiklerin kararsız olması ve de kısa zaman içerisinde, eğer şartlar uygun değilse, başka moleküllere bozunmalarıdır. Bu da bize ya belirli bir bölgede, sadece yakın çevredeki işletmelere bağlı kalarak üretimi, ya da özel koruyucu taşıma filoları ile üretim zorunluluğunu getirmekte, bu da maliyeti biraz artırmaktadır. Ayrıca atığın yapıldığı anda toplanması, korunması ve işlenmesi zorunluluğu olduğundan koordine bir atık toplama sistemi geliştirilmesi zorunlu olmaktadır.

Yapılan çalışmada özellikle uzak bölgelerden atığın toplanması çalışmamız açısından dezavantaj sağlamıştır. Uzak bölgelerden toplanan atıklar ne kadar özen gösterilip korunmalı bir şekilde getirilip işlense de olması gereken şartların tümünün oluşmaması, gerekli korumalı ulaşım ekipmanları bulunmaması nedenlerinden dolayı bir kısım fenolik bozunmanın olduğu aşıkardır. Fakat bu durumda dahi toplam fenolik maddenin %20-30 arasında olması bize bu atıkların işlenebilecek ve satışa sunulabilecek bir durumda olduğunun göstergesidir.

EK.4'te çizilmiş olan üzüm atıkları geri kazanımı işletme şemasında, gelişmiş ülkelerde sistemin nasıl işlediğinin ve ne kadar hassas bir çalışma olduğu gösterilmiştir. Hassas olmasının en büyük nedenlerinden biri son ürünün gıda katkı maddesi olarak kullanılması ve hiçbir durumda içerisinde solvent vb. artıklarının kalmamasının çok önemli bir gerekliliktir (Wallin et. al USPTO 1980). Bu sisteme göre yapılan üretim sonuçlarında yapılan testlerde yüksek saflıkta kaliteli ürün olduğu ve sistem veriminin en yüksek değerde olduğu belirlenmiştir.

Diğer bir konu ise geri kazanılan atığın değerli bir ürün haline getirildikten sonra pazarlanmasıdır. Bu ürünün (grape seed extract) sadece ülkemizdeki satışı bile bir işletmenin kurulabilmesi için yeterli bir sebeptir. Ülkemizdeki en küçüğünden en büyüğüne kadar kozmetik firmaları ürün gamlarının genişletilmesi için yaptıkları çalışmalarda genellikle bir çeşitlerinde üzüm çekirdeği ekstresi kullanmışlar veya hedef edinmişlerdir. Kullanımının çok yüksek bir seviyede olmayışının en büyük sebebi diğer katkı maddelerine kıyasla fiyatının çok daha yüksek olmasıdır. Örneğin herhangi bir bitkinin özünü kullanmak için kilogram başına ödediği ücret 20-50 € civarında seyrederken, üzüm çekirdeği ekstresi için bu fiyat 300-450 € civarındadır. Bu da kozmetik üreticileri kullanmayı düşünseler dahi minimum etki oranı olan % 0,5 olarak değil, % 0,01-0,1 oranlarında kullanmakta ve bu da fazla bir işe yaramamakta, sadece reklam amaçlı kullanımı ile sınırlı kalmaktadır.

Yapılan çalışma sonucu beklentimiz, yerli sanayicilerimizin bir şekilde bu sektöre girerek boşa giden ve atılan atıkların tekrar fazlası ile geri kazanılmaları için işlem yapmalarınıdır.

## 9. KAYNAKLAR

1. Adamson, G.E., Lazarus,S.A., Mitchell, A.E., Prior, Guohua, C.G., Jacobs, P.H., Kremers, B.G., Hammarstone, J.F., Rucker, R.B., & Schmitz, H.H.(1999). HPLC Method for the quantification of procyanidins in cocoa and chocolatesamples and correlation to total antioxidant capacity. Journal Agricultural and Food Chemistry, 47, 4184,4188.
2. Combe; Pierre (Bagnols-sur-Ceze,Fr); Ladet; Jean (Bagnols-sur-Ceze,Fr). Process of Treatment of anthocyane extracts, United Patent Office, April 11, 1978, 4,083,779.
3. Escribano-Baiton,T., Gutierrez-Fernandez, Y., Rivas Gonzalo, J.C., & Santos-Buelga,C.(1992).Characterization of procyanidins of Vitis Vinifera variety tintal del Paris grape seeds. Journal Agricultural and Food Chemistry, 40, 1794-1799.
4. Gabetta, B., Fuzzati, N., Griffini, A., Lolla, E., Pace, R., Ruffilli,T., & Peterlongo,F.(2000). Characterisation of proanthocyanidins from grape seeds. Fitoterapia, 71, 162-175
5. I.Harborne, J.B. The Flavanoids, since 1988.
6. Jayaprakasha, G.K., & Jaganmohan Rao, L.(2000). Phenolic constituents from lichen Parmotrema stuppeum (Nyl.) Hale and their antioxidant activity. Zeithscrrift für naturforschung, 55c, 1018-1022.
7. Jayaprakasha,G.K., Singht, R.P., & Sakariah, K.K. (2001). Antioxidant Activity of Grape seed (Vitis Vinifera) Extracts on peroxidation models in vitro.Food chemistry, 73, 285-290.
8. Lee,C.Y., & Jaworsky, A.W.(1987). Phenolic compounds in white grapes grown in New York. American Journal of Enology & Viticulture, 38, 277.

9. Morazzoni; Paolo (Milan, IT); Bombardelli; Ezio (Milan, IT). Phospholipid complexes prepared from extracts of *Vitis Vinifera* as anti-atherosclerotic agents, United Patent Office, October 2, 2001, 6,297,218.
10. Pekic.B., Kovac.V, Alonso.E.,Revilla.E. (1998). Study of the extraction of proanthocyanidins from grape seeds, 61,201-206.
11. Singleton, V.L., & Rossi, J.R.(1965). Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid. American Journals of Enology And Viticulture, 16,144-158.
- 12.Takahashi; Tomoya (Ibaraki,JP); Koboyashi;Asako (Ibaraki,JP). Proanthocyanidin-containing composition, United Patent Office, January 14, 2003, 6,506,419.
13. Tor P. Schultz; Darrel D.Nicholas, both of Starkville, MS (US). Enhanced Wood preservative composition, United Patent Office, May 15, 2001, 6,231,651.
14. Wallin; Bruce K. (Sherman NY). Process of Purifying plant anthocyanin colors, United Patent Office, July 8, 1980, 4,211,577.
15. Walker; Edward B. (Ogden, UT); Mickelsen,Jr.; Richard A. (Ogden, UT); Mickelsen; Jennifer N. (Ogden, UT). Plant Proanthocyanidin Extracts, United Patent Office, April 3, 2001, 6,210,681.

## 10. EKLER/ EK.1

| Class, family, genus, species                              | Organ examined                          | Pigments present                                                                                                          | Reference                     |
|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| <b>ANGIOSPERMAE</b>                                        |                                         |                                                                                                                           |                               |
| <b>MONOCOTYLEDONEAE</b>                                    |                                         |                                                                                                                           |                               |
| <b>ALSTROEMERIACEAE</b>                                    |                                         |                                                                                                                           |                               |
| <i>Alstroemeria</i> cultivars                              | Flower                                  | 6-OH Cy 3-rutinoside,<br>3-glucoside, Cy 3-rutinoside                                                                     | Saito <i>et al.</i> (1985b)   |
| <b>ARACEAE</b>                                             |                                         |                                                                                                                           |                               |
| <i>Alocasia</i> 6 spp.                                     | Leaf, petiole                           | Cy 3-rutinoside                                                                                                           | Williams <i>et al.</i> (1981) |
| <i>Anacardium occidentale</i> 2 spp.                       | Spathe                                  | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Anthurium abbreviatum</i>                               | Fruit                                   | Cy, Pg 3-gentiobiosides,<br>Pg 3-glucoside                                                                                |                               |
| <i>Anthurium</i> 17 spp.                                   | Fruit, spadix,<br>spathe, petiole       | Cy, Pg 3-rutinosides,<br>Cy 3-glucoside                                                                                   |                               |
| <i>Arisaema</i> sp.                                        | Petiole                                 | Cy 3-rutinoside, 3-glucoside                                                                                              |                               |
| <i>Arunum maculatum</i>                                    | Spadix, spathe                          | Cy 3-rutinoside, 3-glucoside                                                                                              |                               |
| <i>Asterostigma riedelianum</i>                            | Stem                                    | Cy 3-rutinoside, 3-glucoside                                                                                              |                               |
| <i>Caladium bicolor</i>                                    | Leaf                                    | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Dracontium</i> 2 spp.                                   | Petiole, spadix, spathe                 | Cy, Pg 3-rutinosides                                                                                                      |                               |
| <i>Dracunculus canariensis</i>                             | Spathe                                  | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Heliconia</i> 2 spp.                                    | Spathe                                  | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Homalomena rubescens</i>                                | Leaf, petiole                           | Cy 3-glucoside                                                                                                            |                               |
| <i>Philodendron</i> 10 spp.                                | Leaf, petiole, stem,<br>spadix, spathe  | Cy 3-rutinoside, 3-glucoside                                                                                              |                               |
| <i>Pinellia tripartita</i>                                 | Stem                                    | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Rhektophyllum mirabile</i>                              | Petiole                                 | Cy 3-glucoside, 3-gentiobioside                                                                                           |                               |
| <i>Schismatoglottis concinna</i><br>var. <i>immaculata</i> | Leaf, petiole                           | Dp 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Stylochiton</i> spp.                                    | Stem                                    | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Typhonium giraldii</i>                                  | Stem                                    | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <i>Typhonodorum lindleyanum</i>                            | Leaf                                    | Cy 3-rutinoside, 3-glucoside                                                                                              |                               |
| <i>Xanthosoma</i> 3 spp.                                   | Stem, petiole, leaf                     | Cy, Pg 3-rutinosides                                                                                                      |                               |
| <i>Xenophyllum lauterbachiana</i>                          | Leaf, stem                              | Cy 3-rutinoside                                                                                                           |                               |
| <b>BROMELIACEAE</b>                                        |                                         |                                                                                                                           |                               |
| <i>Aechmea</i> 4 spp.                                      | Bract, leaf,<br>flower, calyx,<br>fruit | Cy 3, 5, 3'-triglucoside,<br>Cy, Mv, Pn 3, 5-diglucosides                                                                 |                               |
| <i>Ananas comosus</i>                                      | Leaf                                    | Cy 3, 5, 3'-triglucoside,<br>Cy, Pn 3, 5-diglucosides                                                                     |                               |
| <i>Billbergia</i> cv. <i>fantasia</i>                      | Leaf                                    | Cy 3, 5, 3'-triglucoside,<br>3, 5-diglucoside                                                                             |                               |
| <i>Burmannia</i> cv. <i>lindleyi</i>                       | Bract                                   | Pg, Cy 3, 5-diglucosides,<br>Pg 3-rutinoside-5-glucoside,<br>Cy 3, 5, 3'-triglucoside,<br>3-rutinoside-5, 3'-diglucoside? |                               |
|                                                            | Flower                                  | Mv 3, 5-diglucoside                                                                                                       |                               |

Çizelge E.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler

| Class, family, genus, species                                                                                         | Organ examined                 | Pigments present                                                                                                | Reference                           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| <i>Cuscutram cyathiforme</i>                                                                                          | Leaf                           | Cy 3,5,3'-triglucoside, 3,5-diglucoside                                                                         | Saito and Harborne (1983)           |
| <i>Cryptanthus</i> 5 spp.                                                                                             | Leaf                           | Cy 3,5,3'-triglucoside, Cy, Mv, Pn 3,5-diglucosides                                                             |                                     |
| <i>Dyckia niederleinii</i>                                                                                            | Leaf                           | Cy 3-glucoside                                                                                                  |                                     |
| <i>Fascicularia kirchoffiana</i>                                                                                      | Leaf                           | Cy 3,5,3'-triglucoside                                                                                          |                                     |
| <i>Guzmania zabnui</i>                                                                                                | Leaf                           | Cy, Pn 3,5-diglucosides                                                                                         |                                     |
| <i>Neoregelia</i> 4 spp.                                                                                              | Leaf                           | Cy, Mv, Pn 3,5-diglucosides, Cy 3-glucoside, 3,5,3'-triglucoside                                                |                                     |
| <i>Nidularium</i> 2 spp.                                                                                              | Leaf                           | Cy 3,5,3'-triglucoside, Cy, Mv, Pn 3,5-diglucosides, Cy 3-rutinoside-3'-glucoside, 3,3'-diglucoside?            |                                     |
| <i>Pitcairnia</i> 3 spp.                                                                                              | Flower                         | Mv 3,5-diglucoside, Dp, Pt glycosides                                                                           |                                     |
|                                                                                                                       | Leaf                           | Cy 3,5,3'-triglucoside, 3,5-diglucoside, 3-glucoside, Mv, Pn 3,5-diglucosides                                   |                                     |
| <i>Portea petropolitana</i>                                                                                           | Flower                         | Pg 3-rutinoside                                                                                                 |                                     |
|                                                                                                                       | Bract                          | Cy, Pn 3,5-diglucosides                                                                                         |                                     |
|                                                                                                                       | Flower                         | Cy, Mv 3,5-diglucosides                                                                                         |                                     |
| <i>Puya</i> spp.                                                                                                      | Leaf                           | Cy 3,5-diglucoside, 3-glucoside                                                                                 |                                     |
|                                                                                                                       | Corolla                        | Dp 3,7,3'-triglucoside, Dp, Cy 3,5-diglucosides, Dp, Cy 3-glucosides                                            |                                     |
|                                                                                                                       | Calyx                          | Cy 3,5-diglucoside, 3-glucoside, traces of Dp 3,7,3'-triglucoside                                               |                                     |
| <i>Streptocalyx poeppigii</i>                                                                                         | Bract, leaf                    | Cy 3,5,3'-triglucoside, 3,5-diglucoside                                                                         |                                     |
| <i>Tillandsia</i> 3 spp.                                                                                              | Bract, leaf                    | Cy, Mv, Pg, Pn 3,5-diglucosides                                                                                 |                                     |
|                                                                                                                       | Flower                         | Mv 3,5-diglucoside                                                                                              |                                     |
| <i>Vriesea</i> 2 spp.                                                                                                 | Leaf                           | Mv, Pn 3,5-diglucosides, Cy, Pn 3-glucosides                                                                    |                                     |
| COMMELINACEAE                                                                                                         |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Commelina communis</i>                                                                                             | Flower                         | Dp 3-(6'- <i>p</i> -coumarylglucoside)-5-(6'-malonylglucoside) (= malonyllobanin, 1.5)                          | Goto <i>et al.</i> (1983b)          |
| <i>Commelina</i> 7 spp.                                                                                               | Flower                         | Dp 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside)-5-glucoside                                                                 | Stirton and Harborne (1980)         |
| <i>Callisia, Campelia, Cyanotis, Dichorandra, Gibasis, Rhoen, Tradescantia, Tripgandra, Zantonia and Zebrina</i> spp. | Leaf, flower, stem             | tricafeyl Cy 3,7,3'-triglucoside                                                                                |                                     |
|                                                                                                                       | Flower                         | tricafeyl Dp 3,7,3'-triglucoside                                                                                |                                     |
|                                                                                                                       |                                |                                                                                                                 |                                     |
|                                                                                                                       |                                |                                                                                                                 |                                     |
| GRAMINEAE                                                                                                             |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Zizania aquatica</i>                                                                                               | Leaf sheath, staminate florets | Cy 3-glucoside, 3-rhamnosylglucoside                                                                            | Gutek <i>et al.</i> (1981)          |
| IRIDACEAE                                                                                                             |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Gladolus</i> cultivars                                                                                             | Flower                         | Cy, Dp, Mv, Pg, Pn, Pt 3-rhamnosylglucoside-5-glucosides, 3,5-diglucosides, 3-glucosides, 3-rhamnosylglucosides | Akavia <i>et al.</i> (1981)         |
| LILIACEAE                                                                                                             |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Hyacinthoides non-scripta</i>                                                                                      | Flower                         | Dp 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside)-5-(malonylglucoside)                                                        | Takeda <i>et al.</i> (1986b)        |
| <i>Lilippe muscari</i>                                                                                                | Fruit pulp                     | Dp, Mv, Pt-arabinosides, Dp-xyloside                                                                            | Hruska <i>et al.</i> (1982)         |
| <i>Ophiopogon jaburan</i>                                                                                             | Seed coat                      | Pt 3-(2'-glucosylrutinoside)-5-glucoside                                                                        | Ishikura and Yoshitama (1984)       |
| <i>Scilla penylvanica</i>                                                                                             | Flower                         | Dp 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside)-5-(malonylglucoside)                                                        | Takeda <i>et al.</i> (1986b)        |
| ORCHIDACEAE                                                                                                           |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Anacamptis, Dactylorhiza, Epipactis, Gymnadenia, Neottianthe, Nigritella, Ophrys, Orchis, Trautsteinera</i> spp.   | Flower                         | Cy 3-(6'-oxalyglucoside)                                                                                        | Strack <i>et al.</i> (1986)         |
| DICOTYLEDONEAE                                                                                                        |                                |                                                                                                                 |                                     |
| ACANTHACEAE                                                                                                           |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Stroclanthus dyeriana</i>                                                                                          | Callus tissue                  | Cy, Pn 3,5-diglucosides                                                                                         | Smith <i>et al.</i> (1981)          |
| ANACARDIACEAE                                                                                                         |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Pistacia vera</i>                                                                                                  | Nut kernel skin                | Cy 3-galactoside                                                                                                | Miniati (1981)                      |
| ARALIACEAE                                                                                                            |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Panax ginseng</i>                                                                                                  | Fruit                          | Pg 3-glucoside                                                                                                  | Park-Lee and Park (1980)            |
| <i>P. quinquefolius</i>                                                                                               | Fruit                          | Pg 3-glucoside                                                                                                  |                                     |
| ARISTOLOCHACEAE                                                                                                       |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Aristolochia canadense</i>                                                                                         | Flower                         | Cy glycoside, unacylated                                                                                        | Wilson and Brown (1981)             |
| <i>Hexastylis heterophylla</i>                                                                                        | Flower                         | Cy, Mv glycosides, acylated                                                                                     |                                     |
| <i>H. virginica</i>                                                                                                   | Flower                         | Cy, Mv glycosides, acylated                                                                                     |                                     |
| BERBERIDACEAE                                                                                                         |                                |                                                                                                                 |                                     |
| <i>Berberis coreana</i>                                                                                               | Fruit                          | Cy, Pn, Pt 3-glucosides                                                                                         | Vereskovskii and Shapiro (1985 a,b) |
| <i>B. crataegina</i>                                                                                                  | Fruit                          | Dp, Mv, Pn, Pt 3-glucosides                                                                                     |                                     |
| <i>B. cretica</i>                                                                                                     | Fruit                          | Dp, Mv, Pn, Pt 3-glucosides                                                                                     | Cubukcu and Dortunc (1982)          |
| <i>B. darwinii</i>                                                                                                    | Fruit                          | Dp, Mv, Pn, Pt 3-glucosides, Pt 3-gentiobioside, Dp, Pt 3-rutinosides                                           |                                     |
| <i>B. integrifolia</i>                                                                                                | Fruit                          | Cy, Dp, Pn, Pt 3-glucosides, Cy 3-rutinoside                                                                    | Vereskovskii and Shapiro (1985b)    |
| <i>B. sieboldii</i>                                                                                                   | Fruit                          | Cy, Pn, Pt 3-glucosides                                                                                         |                                     |
| <i>B. sphaerocarpa</i>                                                                                                | Fruit                          | Cy, Dp, Pn, Pt 3-glucosides, Cy 3-rutinoside                                                                    |                                     |
| <i>B. vulgaris</i>                                                                                                    | Fruit                          | Cy, Pn, Pt 3-glucosides                                                                                         |                                     |
|                                                                                                                       |                                |                                                                                                                 |                                     |

Çizelge E.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler (devamı)



| Class, family, genus, species                                      | Organ examined                   | Compounds present                                                                                                                                                   | Reference                                                                              |
|--------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Epimedium</i> 5 spp.                                            | Stem, leaf<br>Flower, stem, leaf | Cy 3-(p-coumarylsophoroside)<br>Dp 3-(p-coumarylsophoroside)-5-glucoside                                                                                            | Yoshitama (1984)                                                                       |
| <b>BURSERACEAE</b><br><i>Commiphora nukul</i>                      | Flower                           | Pg 3, 5-diglucoside                                                                                                                                                 | Kakrani (1981)                                                                         |
| <b>CAMPANULACEAE</b><br><i>Platycodon grandiflorum</i>             | Flower                           | Dp 3-rutinoside-7-(di-malonylglucosyl)-glucoside<br>3-(di-malonylglucosyl)-glucoside                                                                                | Goto <i>et al.</i> (1983a)                                                             |
| <b>CAPRIFOLIACEAE</b><br><i>Sambucus ebulus</i><br><i>S. nigra</i> | Fruit<br>Fruit                   | Cy 3, 5-diglucoside, 3-glucoside<br>Cy 3-glucoside, 3-sambubioside,<br>3-sambubioside-5-glucoside,<br>3, 5-diglucoside,<br>3-xyloxyglucoside, 3-rhamnosyl-glucoside | Novruzov and Aslanov (1984)<br>Broennum-Hansen and Hansen (1983)<br>Pogorzelski (1983) |
| <b>CARYOPHYLLACEAE</b><br><i>Agrostemma githago</i>                | Flower                           | Cy 3-glucoside, 3, 5-diglucoside, triglucoside                                                                                                                      | Perry and Darbour (1980)                                                               |
| <i>Dianthus caryophyllus</i> cvs.                                  | Flower                           | Pg, Cy 3-(6"-malonylglucoside)                                                                                                                                      | } Terahara <i>et al.</i> (1986)                                                        |
| <i>D. deities</i>                                                  | Flower                           | Cy 3-(6"-malonylglucoside)                                                                                                                                          |                                                                                        |
| <b>COMPOSITAE</b><br><i>Aster</i> cultivars                        | Flower                           | Cy, Dp, Pg 3-glucosides, Cy, Dp, Pg 3, 5-diglucosides                                                                                                               | Inazu and Onodera (1980)                                                               |
| <i>Callistephus chinensis</i> cv.                                  | Flower                           | Pg 3-(6"-malonylglucoside)                                                                                                                                          | } Takeda <i>et al.</i> (1986a)<br>Takeda and Tominaga (1983)                           |
| <i>Centaurea cyanus</i>                                            | Flower                           | Cy 3-(6"-succinylglucoside)-5-glucoside                                                                                                                             |                                                                                        |
| <i>Centaurea</i> 7 spp.                                            | Flower                           | Cy 3-(6"-succinylglucoside)-5-glucoside                                                                                                                             | } Tamura <i>et al.</i> (1983)<br>Sulyok and Laszlo-Bencsik (1985)                      |
| <i>Cichorium intybus</i> cv.                                       | Flower                           | Dp 3, 5-di(malonylglucoside)                                                                                                                                        |                                                                                        |
|                                                                    | Leaf                             | Cy 3-(6"-malonylglucoside)                                                                                                                                          | } Takeda <i>et al.</i> (1986a)<br>Bridle <i>et al.</i> (1984)                          |
| <i>Colostephus myconis</i>                                         | Stem                             | Cy 3-dimalonylglucoside                                                                                                                                             |                                                                                        |
| <i>Cynara scolymus</i>                                             | Bract, leaf                      | Cy 3-sophoroside, 3-glucoside,<br>3-(caffeoylsophoroside), 3-(caffeoyl-glucoside), 3-(dicaffeoylsophoroside)                                                        | } Aubert and Feury (1982)                                                              |
|                                                                    | Flower                           | Cy 3, 5-diglucoside, 3-(caffeoyl-sophoroside)-5-glucoside                                                                                                           |                                                                                        |
| <i>Dahlia</i> cultivars                                            | Flower                           | Pg, Cy 3-(6"-malonylglucoside)-5-glucoside, Pg, Cy 3, 5-di(malonylglucoside)                                                                                        | Takeda <i>et al.</i> (1986a)                                                           |
| <i>Gerbera jamesoni</i> cvs.                                       | Flower                           | Cy, Pg 3-malonylglucosides,<br>Cy, Pg 3-glucosides                                                                                                                  | Asen (1984)                                                                            |
| <i>Helianthus autumnalis</i> cv.                                   | Flower                           | Cy 3-malonylglucuronosylglucoside                                                                                                                                   | Takeda <i>et al.</i> (1986a)                                                           |
| <i>Helichrysum sanguineum</i>                                      | Capitulum                        | Pg, Pa 3-glucosides                                                                                                                                                 | Merici <i>et al.</i> (1984)                                                            |
| <i>Senecio cruentus</i>                                            | Flower                           | Rubrocinerarin<br>Cinerarin (1,7)                                                                                                                                   | Yoshitama (1981)<br>Goto <i>et al.</i> (1984)                                          |

Çizelge E.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler (devamı)

|                                                     |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
|-----------------------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| <b>CONVOLVULACEAE</b>                               |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Ipomoea purpurea</i>                             | Flower      | Heavenly blue anthocyanin (1.1)                                                                                                                               | { Goto <i>et al.</i> (1981a)<br>Goto <i>et al.</i> (1981b)<br>Goto (1984) |
| <b>CRUCIFERAE</b>                                   |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Raphanus raphanistrum</i>                        | Root        | Pg 3-(caffeoylsophoroside)-5-glucoside, Pg 3-(feruloylsophoroside)-5-glucoside                                                                                | Lu (1985)                                                                 |
| <b>DIOSCOREACEAE</b>                                |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Dioscorea alata</i>                              | Tuber       | Cy 3-glucoside                                                                                                                                                | Ono <i>et al.</i> (1984)                                                  |
| <b>ELAEOCARPACEAE</b>                               |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Aristolochia chilensis</i>                       | Fruit       | Cy, Mv, Pt 3,5-diglucosides, Dp, Mv 3,7-diglucosides, Dp 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside), 3-glucoside, <i>p</i> -coumaryl Mv 3,5-diglucoside, Pt 3-glucoside | Diaz <i>et al.</i> (1984)                                                 |
| <b>EMPETRACEAE</b>                                  |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Empetrum nigrum</i> ssp. <i>hermaphroditicum</i> | Fruit       | Cy, Dp, Mv, Pn, Pt 3-galactosides, 3-arabinosides, Dp, Pt 3-glucosides                                                                                        | Karppa <i>et al.</i> (1984)                                               |
| <b>ERICACEAE</b>                                    |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Arbutus unedo</i>                                | Fruit       | Cy 3-glucoside                                                                                                                                                | Proliac and Raynaud (1981)                                                |
| <i>Vaccinium vitis-idaea</i>                        | Fruit       | Cy, Dp, Mv, Pn, Pt 3-arabinosides, 3-galactosides, Dp, Pn, Pt 3-glucosides                                                                                    | Ballinger <i>et al.</i> (1982)                                            |
| <i>V. corymbosum</i>                                | Fruit       | Cy, Dp, Mv, Pt 3-galactosides, Cy 3-glucoside, Dp, Mv, Pt 3-arabinosides                                                                                      | Vereskovskii and Shapiro (1985)                                           |
| <i>V. stamineum</i>                                 | Fruit       | Cy 3-galactoside, 3-arabinoside, 3-glucoside                                                                                                                  | Ballinger <i>et al.</i> (1981)                                            |
| <i>V. vitis-idaea</i>                               | Fruit       | Cy 3-galactoside, 3-arabinoside, Cy, Dp 3-glucosides                                                                                                          | Andersen (1985)                                                           |
| <b>EUPHORBIACEAE</b>                                |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Euphorbia minima</i>                             | Whole plant | Cy 3-galactoside                                                                                                                                              | { Del. V. Galarza <i>et al.</i> (1983)<br>Baslas and Gupta (1983)         |
| <i>E. serpens microphylla</i>                       | Whole plant | Cy, Dp 3-glucosides                                                                                                                                           |                                                                           |
| <i>E. tirucalli</i>                                 | Root        | Cy 3,5-diglucoside, Dp 3-rhamnosylglucoside                                                                                                                   |                                                                           |
| <b>GENTIANACEAE</b>                                 |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Gentiana makinoi</i>                             | Flower      | Dp 3-glucoside-5,3'-di(6"-caffeoylglucoside) (= gentiadelfin, 1.2)                                                                                            | Goto <i>et al.</i> (1982)                                                 |
| <b>GERANIACEAE</b>                                  |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Polargonium x hortorum</i> cultivars             | Flower      | Cy, Dp, Mv, Pg, Pn, Pt 3,5-diglucosides                                                                                                                       | Asen and Griesbach (1983)                                                 |
| <b>GESNERIACEAE</b>                                 |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Saintpaulia ionantha</i> cvs.                    | Flower      | Mv, Pg, Pn 3-rutinoside-5-glucosides                                                                                                                          | Khokhar <i>et al.</i> (1982)                                              |
| <b>GUTTIFERAE</b>                                   |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Garcinia indica</i>                              | Fruit       | Cy 3-glucoside, 3-sarababioside                                                                                                                               | Krishnamurthy <i>et al.</i> (1982)                                        |
| <b>LABIATAE</b>                                     |             |                                                                                                                                                               |                                                                           |
| <i>Monarda didyma</i>                               | Flower      | Pg 3-(6"- <i>p</i> -coumarylglucoside)-5-(4",6"-dimalonylglucoside) (= monardaenin, 1.6)                                                                      | Kondo <i>et al.</i> (1985)                                                |
| <i>Perilla frutescens</i>                           | Leaf, seed  | Cy 3,5-diglucoside, 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside)-5-glucoside                                                                                              | Ishikura (1981a)                                                          |

Çizelge E.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler (devamı)

| Class, family, genus, species                     | Organ examined | Pigments present                                                                                        | Reference                    |
|---------------------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| <i>Prunella vulgaris</i>                          | Flower         | Rs, Mv, Pn 3, 5-diglucosides                                                                            | Saxena and Archana (1984)    |
| <i>Salvia</i> spp.                                | Flower         | Cy, Dp, Pg 3-rhamnosides                                                                                | Haque et al. (1981)          |
| <i>Stachys</i> sp.                                | Flower         | Cy 3-( <i>p</i> -Coumarylglucoside)-5-(malonylglucoside)                                                | Takeda et al. (1986b)        |
| <b>LAURACEAE</b>                                  |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Persea americana</i>                           | Fruit          | Cy 3-galactoside, 3, 5-diglucoside <i>p</i> -coumarate                                                  | Prabha et al. (1980)         |
| <b>LEGUMINOSAE</b>                                |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Citroia ternatea</i>                           | Flower         | Dp 3, 4', 5'-triglucosides acylated with <i>p</i> -coumaric and malonic acids (teriatrics A-F)          | Saito et al. (1985a)         |
| <i>Hedysarum coronarium</i>                       | Flower         | Pn 3-glucoside, Mv, Pn 3, 5-diglucosides                                                                | Chriki and Harborne (1983)   |
| <i>Phaseolus</i> 5 spp.                           | Seedling       | Mv glycosides                                                                                           | Nozzolillo and McNeil (1985) |
| <i>Vigna</i> 3 spp.                               | Seedling       | Dp and Cy glycosides                                                                                    | Ishikura et al. (1981)       |
| <i>V. mungo</i>                                   | Hypocotyl      | Cy, Dp 3-glucosides                                                                                     |                              |
|                                                   | Seed coat      | Dp 3-glucoside                                                                                          |                              |
| <i>V. radiata</i>                                 | Hypocotyl      | Dp 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside), 3-glucoside                                                        | Kohlmunzer et al. (1983)     |
|                                                   | Seed coat      | Dp 3-glucoside                                                                                          |                              |
| <b>MALVACEAE</b>                                  |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Alcea rosea</i> var. <i>nigra</i>              | Flower         | Dp, Mv, Pt 3, 5-diglucosides, Dp, Mv, Pt 3-glucosides                                                   | Khafaga and Koch (1980)      |
| <i>Hibiscus sabdariffa</i> var. <i>sabdariffa</i> | Calyx          | Cy 3-sambubioside, 3-glucoside, Dp glycosides                                                           |                              |
| <b>MELASTOMATACEAE</b>                            |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Tibouchina grandiflora</i>                     | Flower         | Pn 3-sophoroside, 3-sambubioside, Mv 3, 5-diglucoside, 3-( <i>p</i> -coumaryl-sambubioside)-5-glucoside | Robbio et al. (1985)         |
| <i>T. granulosa</i>                               | Flower         | Mv 3-(di- <i>p</i> -coumarylxyloside)-5-glucoside, 3-( <i>p</i> -coumarylxyloside)-5-glucoside          | Francis et al. (1982)        |
| <b>OLEACEAE</b>                                   |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Olea europaea</i> cultivars                    | Fruit          | Dp 3-rhamnosylglucoside-7-xyloside, Cy 3-rutinoside                                                     | Tanchev et al. (1980a,b)     |
| <b>ONAGRACEAE</b>                                 |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Clarkia</i> 2 spp.                             | Flower         | Cy, Dp, Mv 3-glucosides, 3, 5-diglucosides                                                              | Dorn and Bloom (1984)        |
| <b>PAPAVERACEAE</b>                               |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Papaver nudicaule</i>                          | Flower         | Pg 3-(6"-malonylsophoroside)                                                                            | Cornuz et al. (1981)         |
| <b>POLYMONIACEAE</b>                              |                |                                                                                                         |                              |
| <i>Collomia</i> 14 spp.                           | Flower         | Cy and/or Dp 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside)-5-glucosides                                              | Wilken et al. (1982)         |

Çizelge E.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler (devamı)

|                                               |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
|-----------------------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|
| <b>POLYGONACEAE</b>                           |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Antigonon leptopus</i>                     | Flower                      | Mv, Pg 3, 5-diglucosides                                                                                                                                                                            | Tiwari and Minocha (1980)         |
| <i>Polygonum sagittatum</i>                   | Hypocotyl                   | Cy 3-glucoside, 3-galactoside, 3-rhamnosylgalactoside (?)                                                                                                                                           | Imouye <i>et al.</i> (1982)       |
| <i>Polygonum</i> 23 spp.                      | Stem, sepal, seedling, leaf | Cy 3-glucoside, 3-galactoside, 3-arabinoside, 3-rutinoside, 3-arabinosylglucoside, Cy, Pn 3-arabinoside-5-glucosides, Mv 3, 5-diglucoside                                                           | Yoshitama <i>et al.</i> (1984)    |
| <i>Rhizum</i> 2 spp.                          | Petiole                     | Cy 3-glucoside, 3-rutinoside                                                                                                                                                                        |                                   |
| <i>Rumex</i> 5 spp.                           | Sepal, leaf, stem           | Cy 3-glucoside, 3-rutinoside                                                                                                                                                                        |                                   |
| <b>PRIMULACEAE</b>                            |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Antagallis arvensis</i> f. <i>coccinea</i> | Flower                      | Mv 3-rhamnoside                                                                                                                                                                                     | Ishikura (1981b)                  |
| <i>Lysimachia nummularia</i>                  | Flower stem                 | Cy, Dp, Pn glycosides                                                                                                                                                                               | Pruin <i>et al.</i> (1983)        |
| <b>PUNICACEAE</b>                             |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Punica granatum</i>                        | Seed coat                   | Cy, Dp 3-glucosides, 3, 5-diglucosides                                                                                                                                                              | Santagi <i>et al.</i> (1984)      |
| <b>RANUNCULACEAE</b>                          |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Aquilegia</i> 15 spp.                      | Flower                      | Acylated Cy, Dp, Pg 3-glucosides, 3, 5-diglucosides                                                                                                                                                 | Taylor (1984)                     |
| <i>A. alpina</i>                              | Flower                      | Dp, Pg 3-xylosylglucoside-5-glucosides                                                                                                                                                              |                                   |
| <i>A. formosa</i>                             | Flower                      | Dp, Pg 3-xylosylglucoside-5-glucosides                                                                                                                                                              |                                   |
| <b>ROSACEAE</b>                               |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Amelanchier</i> 4 spp.                     | Fruit                       | Cy, Pg 3, 5-diglucosides, 3-glucosides, Cy 3-galactoside                                                                                                                                            | Vereskovskii <i>et al.</i> (1982) |
| <i>Cotoneaster</i> 53 taxa                    | Fruit                       | Cy, Pg 3-galactosides                                                                                                                                                                               | Kruegel and Krainhoefer (1985)    |
| <i>Potentilla atrorubra</i>                   | Flower                      | Cy 3-rutinoside                                                                                                                                                                                     | Harborne and Nash (1984)          |
| <i>P. nepalensis</i>                          | Flower                      | Cy 3-glucoside                                                                                                                                                                                      |                                   |
| <i>Prius salicina</i> cultivars               | Fruit                       | Cy 3-glucoside, 3-rutinoside                                                                                                                                                                        |                                   |
| <i>Rosa platyacantha</i>                      | Fruit                       | Cy 3-glucoside, 3, 5-diglucoside                                                                                                                                                                    | Tsuji <i>et al.</i> (1981)        |
| <i>Rubus</i> spp. (raspberry cultivars)       | Fruit                       | Cy 3-glucoside, 3-sophoroside, 3-rutinoside, 3-glucosylrutinoside, 3-sambubioside, 3-xylosylrutinoside                                                                                              | Ito <i>et al.</i> (1982)          |
| <b>RUBIACEAE</b>                              |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Warszewiczia coccinea</i>                  | Aerial parts                | Cy 3-glucoside                                                                                                                                                                                      | Beisekova <i>et al.</i> (1984)    |
| <b>RUTACEAE</b>                               |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Citrus sinensis</i> cultivars              | Fruit                       | Cy, Dp 3-glucosides, Cy, Dp, Pn 3, 5-diglucosides, Cy 3-(acetylglucoside), 3-(ferulylglucoside), 3-( <i>p</i> -coumarylferulylglucoside), 3-(sinapylglucoside), Pn 3-( <i>p</i> -coumarylglucoside) | Jennings and Carmichael (1980)    |
| <b>SAXIFRAGACEAE</b>                          |                             |                                                                                                                                                                                                     |                                   |
| <i>Ribes aurum</i>                            | Fruit                       | Cy, Dp 3-glucosides, Cy 3-rutinoside                                                                                                                                                                | Maccarone <i>et al.</i> (1985)    |
| <i>R. magellanicum</i>                        | Fruit                       | Cy, Dp 3-glucosides, Cy 3-rutinoside                                                                                                                                                                |                                   |
| <i>Saxifraga</i> 4 spp.                       | Axial bud/bil               | Cy, Dp, Mv, Pn, Pt 3-glucosides                                                                                                                                                                     | Andersen and Oqvist (1983)        |
|                                               | Flower                      | Cy, Dp, Pt 3-glucosides                                                                                                                                                                             |                                   |
| <i>S. hirculus</i>                            | Whole plant                 | Mv, Dp or Pt 3-glucosides                                                                                                                                                                           | Miller and Böhm (1980)            |

Çizelge E.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler (devamı)

| <i>Class, family, genus, species</i>                 | <i>Organ examined</i> | <i>Pigments present</i>                                                                                                                                                          | <i>Reference</i>              |
|------------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| SCHISANDRACEAE<br><i>Schisandra chinensis</i>        | Flower?               | Pn 3-glucoside                                                                                                                                                                   | Yang <i>et al.</i> (1982)     |
| SCROPHULARIACEAE<br><i>Digitalis purpurea</i> mutant | Flower                | Cy, Pn 3-glucosides                                                                                                                                                              | Brown (1980)                  |
| SOLANACEAE<br><i>Penunia hybrida</i> mutants         | Flower                | Cy, Dp 3-glucosides, 3-rhamnosyl-glucosides, Cy 3-digluco-<br>side, Mv 3-rhamnosylglucoside-5-glucoside,<br>p-coumaroyl Cy, Dp, Mv, Pn, Pc 3-<br>rhamnosylglucoside-5-glucosides | Schram <i>et al.</i> (1983)   |
| <i>Solanum scaberrum</i> spp. <i>scaberrum</i>       | Fruit, stem, leaf     | Mv, Pt glycosides                                                                                                                                                                | } Gbile and Adesina (1985)    |
| <i>S. scaberrum</i> spp. <i>nigericum</i>            | Fruit                 | Mv, Pt glycosides                                                                                                                                                                |                               |
| THEACEAE<br><i>Camellia japonica</i> cvs.            | Flower                | Cy 3-glucoside                                                                                                                                                                   | Sakata <i>et al.</i> (1981)   |
| TILIACEAE<br><i>Oreocarya subinaequalis</i>          | Fruit                 | Cy, Dp 3-glucosides                                                                                                                                                              | Khurdiya and Anand (1981)     |
| UMBELLIFERAE<br><i>Daucus carota</i>                 | Cell culture          | Cy 3-(sinapylxylosylglucosylgalactoside) (1.4)                                                                                                                                   | Harborne <i>et al.</i> (1983) |
| VITACEAE<br><i>Cissampelos</i>                       | Fruit                 | Cy 3-rhamnosylarabinoside,<br>Dp 3-rutinoside, 3-rhamnoside                                                                                                                      | Toledo <i>et al.</i> (1983)   |
| <i>Vitis</i> sp.                                     | Callus cell culture   | Cy, Pn 3-glucosides, Pn 3, 5-digluco-<br>side                                                                                                                                    | Yamakawa <i>et al.</i> (1983) |

Çizelge E.1 Çeşitli bitkilerden elde edilen anthocyanidinler (devamı)

## EK.2

| Structural type, chain length and proanthocyanidin class<br>Compound / trivial name | $[\eta]_D$ (solvent) | Plant source (reference)                                                                                                                                                                                                                                                                        |
|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>(A) UNSUBSTITUTED FLAVANOID UNITS</b>                                            |                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>(1) Dimers</b>                                                                   |                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| <b>(a) Propelarganidin</b>                                                          |                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Afzelechin-(4 $\alpha$ →8)-afzelechin                                               | - 227(a)             | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                                                                                                                                                                                                                                         |
| Afzelechin-(4 $\alpha$ →8)-catechin                                                 | - 190(a)             | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                                                                                                                                                                                                                                         |
| Afzelechin-(4 $\alpha$ →8)-epicatechin                                              | - 164(a)             | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                                                                                                                                                                                                                                         |
| Epiafzelechin-(4 $\beta$ →8)-catechin<br>(gambierin C)                              | + 6.0(a)             | <i>Uncaria gambir</i> leaf (Nonaka & Nishioka, 1980)                                                                                                                                                                                                                                            |
| Epiafzelechin-(4 $\beta$ →8)-4'-OMe-<br>epigallocatechin                            | + 54(a)              | <i>Ouratea</i> sp. root bark (Delle Monache <i>et al.</i> , 1967)<br><i>Prinosytema aspera</i> root bark (Delle Monache <i>et al.</i> , 1976)<br><i>Maytenus rigida</i> root bark (Delle Monache <i>et al.</i> , 1976)<br><i>Elaeodendron batas</i> root bark (Weeratunga <i>et al.</i> , 1985) |
| <b>(b) Procyanidin</b>                                                              |                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Catechin-(4 $\alpha$ →6)-catechin<br>(procyanidin B6)                               | - 130(e)             | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Catechin-(4 $\alpha$ →8)-catechin<br>(procyanidin B3)                               | - 235(mw)            | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Catechin-(4 $\alpha$ →6)-epicatechin<br>(procyanidin B8)                            | - 160(m)             | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Catechin-(4 $\alpha$ →8)-epicatechin<br>(procyanidin B4)                            | - 194(e)             | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →6)-catechin<br>(procyanidin B7)                             | + 142(w)             | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →8)-catechin<br>(procyanidin B1)                             | - 104(w)             | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →6)-epicatechin<br>(procyanidin B5)                          | + 182(w)             | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →8)-epicatechin<br>(procyanidin B2)                          | + 26(w)              | Widespread                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| <i>ent</i> -Epicatechin-(4 $\alpha$ →8)- <i>syn</i> -epicatechin                    | - 24(mw)             | <i>Chamaecyparis humilis</i> fruits (Delle Monache <i>et al.</i> , 1971)                                                                                                                                                                                                                        |
| Catechin-(4 $\alpha$ →8)-epiafzelechin                                              | - 180(a)*            | <i>Wisteria sinensis</i> fruit (Weinges <i>et al.</i> , 1968a)                                                                                                                                                                                                                                  |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →8)-epiafzelechin                                            |                      | <i>Saraca asoca</i> bark (Middelkoop & Labadie, 1985)                                                                                                                                                                                                                                           |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →8)- <i>ent</i> -epicatechin                                 | + 187(mw)            | <i>Chamaecyparis humilis</i> fruit (Foa & Porter, 1978)                                                                                                                                                                                                                                         |
| <b>(c) Pradelphinidin</b>                                                           |                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Galocatechin-(4 $\alpha$ →8)-epigallocatechin                                       | - 77(e)*             | <i>Ribes sanguineum</i> leaf (Foa & Porter, 1978)                                                                                                                                                                                                                                               |
| Galocatechin-(4 $\alpha$ →8)-catechin                                               | - 69(e)*             | <i>Salix caprea</i> catkins (Foa & Porter, 1978)                                                                                                                                                                                                                                                |
|                                                                                     |                      | <i>Hordeum vulgare</i> seed coat (Mulkay <i>et al.</i> , 1981)                                                                                                                                                                                                                                  |
|                                                                                     |                      | <i>Myrica nagi</i> stem bark (Krishnamurthy & Seshadri, 1966)                                                                                                                                                                                                                                   |
|                                                                                     |                      | <i>Pinus sylvestris</i> male flower (Gupta & Haslam, 1981)                                                                                                                                                                                                                                      |
| <b>(d) Proanthocyanidin</b>                                                         |                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
| Gaibourtinidol-(4 $\alpha$ →8)-epiafzelechin                                        | - 71                 | <i>Cassia fistula</i> sapwood (Pauli & Deshpande, 1982)                                                                                                                                                                                                                                         |
| Gaibourtinidol-(4 $\alpha$ →6)-catechin                                             | - 88(a)              | <i>Acacia mearnsii</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)                                                                                                                                                                                                                                |

Çizelge E.2 Doğal proanthocyanidinler

Structural type, chain length and proanthocyanidin class  
Compound (trivial name)

|                             |                                                  | $[\alpha]_D^{25}$ (solvent) | Plant source (reference)                                               |
|-----------------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| (e) <i>Proflavonoidin</i>   | Guibourtinidol-(4x → 8)-catechin                 | +120(a)                     | <i>Julbernardia globiflora</i> heartwood (Peller <i>et al.</i> , 1969) |
|                             | Guibourtinidol-(4x → 6)-epicatechin              |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Guibourtinidol-(4x → 8)-epicatechin              | +114(a)                     | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Fisetinidol-(4x → 6)-fisetinidol                 |                             | <i>Julbernardia globiflora</i> heartwood (Peller <i>et al.</i> , 1969) |
|                             | Fisetinidol-(4β → 6)-fisetinidol                 |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Fisetinidol-(4x → 6)-fisetinidol-4x-ol           |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Fisetinidol-(4x → 6)-fisetinidol-4β-ol           |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Fisetinidol-(4β → 6)-fisetinidol-4x-ol           |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Fisetinidol-(4β → 6)-fisetinidol-4β-ol           |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Fisetinidol-(4x → 8)-catechin                    |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
| (f) <i>Proanthocyanidin</i> | Fisetinidol-(4β → 8)-catechin                    |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | ent-Fisetinidol-(4β → 6)-catechin                |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | ent-Fisetinidol-(4β → 8)-catechin                |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | ent-Fisetinidol-(4x → 6)-catechin                |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | ent-Fisetinidol-(4x → 8)-catechin                |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | ent-Fisetinidol-(4β → 8)-epicatechin             |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Robinetinidol-(4x → 8)-catechin                  |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Robinetinidol-(4x → 8)-gallocatechin             |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Prosopidin-(4x → 6)-prosopidin                   |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
|                             | Epiprosopidin-(4x → 6)-epiprosopidin-4x-ol       |                             | <i>Acacia luederitzi</i> heartwood (Ferreira <i>et al.</i> , 1985)     |
| (2) <b>Trimers</b>          |                                                  | +26(e)                      |                                                                        |
| (a) <i>Procyanidin</i>      | [Catechin-(4x → 8)] <sub>2</sub> -catechin       |                             | <i>Protopanax ginseng</i> seed coat (Ohtsubo & Schaubert, 1981)        |
|                             |                                                  |                             | <i>Salix caprea</i> male catkins (Thompson <i>et al.</i> , 1972)       |
|                             |                                                  |                             | <i>Fragaria cv. ananassa</i> fruit (Thompson <i>et al.</i> , 1972)     |
|                             |                                                  |                             | <i>Pinus radiata</i> bark (Porter, 1974)                               |
|                             |                                                  |                             | <i>Cryptomeria japonica</i> bark (Samejima & Yoshimoto, 1979)          |
|                             |                                                  |                             | <i>Cryptomeria japonica</i> bark (Samejima & Yoshimoto, 1979)          |
|                             |                                                  |                             | Widespread, but specific isolations include:                           |
|                             |                                                  |                             | <i>Dioscorea cirrhosa</i> root (Hsu <i>et al.</i> , 1985b)             |
|                             |                                                  |                             | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                |
|                             |                                                  |                             | <i>Thea sinensis</i> leaf (Nonaka <i>et al.</i> , 1984)                |
| (b) <i>Proanthocyanidin</i> | [Catechin-(4x → 8)] <sub>2</sub> -epicatechin    |                             | <i>Cinchona succirubra</i> bark (Nonaka <i>et al.</i> , 1982a)         |
|                             | [Epicatechin-(4β → 8)] <sub>2</sub> -epicatechin | +102(w)                     | <i>Aesculus hippocastanum</i> fruit (Henningway <i>et al.</i> , 1982)  |
|                             |                                                  |                             | <i>Crataegus oxyacantha</i> fruit (Kobodziej <i>et al.</i> , 1984)     |
|                             |                                                  |                             | <i>Nelium meyeri</i> leaf (Kobodziej, 1984)                            |
|                             |                                                  |                             | <i>Salix caprea</i> male catkins (Thompson <i>et al.</i> , 1972)       |
|                             |                                                  |                             | <i>Fragaria cv. ananassa</i> fruit (Thompson <i>et al.</i> , 1972)     |
|                             |                                                  |                             | <i>Pinus radiata</i> bark (Porter, 1974)                               |
|                             |                                                  |                             | <i>Cryptomeria japonica</i> bark (Samejima & Yoshimoto, 1979)          |
|                             |                                                  |                             | <i>Cryptomeria japonica</i> bark (Samejima & Yoshimoto, 1979)          |
|                             |                                                  |                             | Widespread, but specific isolations include:                           |

## Çizelge E.2 Doğal proanthocyanidinler (devamı)

|                                                                        |         |                                                                                                                                          |
|------------------------------------------------------------------------|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Epicatechin-(4 $\beta$ →6)-epicatechin-(4 $\beta$ →8)-epicatechin      | -138(a) | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                                                                                  |
| [Epicatechin-(4 $\beta$ →6)] <sub>2</sub> epicatechin                  | +128(a) | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                                                                                  |
| [Epicatechin-(4 $\beta$ →8)] <sub>2</sub> catechin                     | -74(w)  | <i>Pinus taeda</i> phloem (Hemingway <i>et al.</i> , 1982)                                                                               |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →8)-epicatechin-(4 $\beta$ →6)-catechin         | +207(w) | <i>Arceia catechu</i> seed (Nonaka <i>et al.</i> , 1981a)                                                                                |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →6)-epicatechin-(4 $\beta$ →8)-catechin         | +138(a) | <i>Pinus taeda</i> phloem (Hemingway <i>et al.</i> , 1982)                                                                               |
| Catechin-(4x→6)-epicatechin-(4 $\beta$ →8)-epicatechin                 |         | <i>Arceia catechu</i> seed (Nonaka <i>et al.</i> , 1981a)                                                                                |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →8)-catechin-(4x→8)-catechin                    | -97(a)  | <i>Pinus taeda</i> phloem (Hemingway <i>et al.</i> , 1982)                                                                               |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →8)-catechin-(4x→8)-epicatechin                 | -98(m)  | <i>Dioscorea cirrhosa</i> tuber (Hsu <i>et al.</i> , 1985b)                                                                              |
| (b) <i>Prodelphinidin</i>                                              |         | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                                                                                  |
| [Gallocatechin-(4x→8)] <sub>2</sub> catechin                           |         | <i>Rhopilepis umbellata</i> (Hsu <i>et al.</i> , 1985b)                                                                                  |
| (c) <i>Procyanidin and prodelphinidin</i>                              |         | <i>Dioscorea cirrhosa</i> tuber (Hsu <i>et al.</i> , 1985b)                                                                              |
| Catechin-(4x→8)-gallocatechin-(4x→8)-catechin                          |         | <i>Hordeum vulgare</i> seed coat (Outtrup & Schaumberg, 1981)                                                                            |
| Gallocatechin-(4x→8)-catechin-(4x→8)-catechin                          |         | <i>Hordeum vulgare</i> seed coat (Outtrup & Schaumberg, 1981)                                                                            |
| (d) <i>Proisofisetinidin</i>                                           |         | <i>Hordeum vulgare</i> seed coat (Outtrup & Schaumberg, 1981)                                                                            |
| Fisetinidol-(4x→8)-catechin-(6→4x)-fisetinidol                         | -134(a) | <i>Acacia mearnsii</i> heartwood                                                                                                         |
| Fisetinidol-(4x→8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-fisetinidol                 |         | <i>Colophospermum mopane</i> heartwood                                                                                                   |
| Fisetinidol-(4 $\beta$ →8)-catechin-(6→4x)-fisetinidol                 |         | <i>Acacia mearnsii</i> heartwood                                                                                                         |
| Fisetinidol-(4 $\beta$ →8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-fisetinidol         |         | <i>Acacia mearnsii</i> heartwood                                                                                                         |
| Fisetinidol-(4 $\beta$ →8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-fisetinidol         |         | <i>Colophospermum mopane</i> heartwood                                                                                                   |
| Fisetinidol-(4 $\beta$ →8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-fisetinidol         |         | <i>Acacia mearnsii</i> heartwood                                                                                                         |
| ent-Fisetinidol-(4 $\beta$ →8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-ent-fisetinidol |         | <i>Schinopsis baluense</i> , <i>S. lorentii</i> , <i>Rhus leptodictya</i> , <i>R. lancea</i> , heartwood (Viviers <i>et al.</i> , 1983b) |
| ent-Fisetinidol-(4 $\beta$ →8)-catechin-(6→4x)-ent-fisetinidol         |         |                                                                                                                                          |
| ent-Fisetinidol-(4x→8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-ent-fisetinidol         |         |                                                                                                                                          |
| ent-Fisetinidol-(4x→8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-ent-fisetinidol         |         |                                                                                                                                          |
| ent-Fisetinidol-(4x→8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-ent-fisetinidol         |         |                                                                                                                                          |
| (e) <i>Proerofisetinidin</i>                                           |         | <i>Acacia mearnsii</i> bark (Viviers <i>et al.</i> , 1983a)                                                                              |
| Robinetinidol-(4x→8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-robinetinidol             |         |                                                                                                                                          |
| Robinetinidol-(4 $\beta$ →8)-catechin-(6→4 $\beta$ )-robinetinidol     |         |                                                                                                                                          |
| Robinetinidol-(4x→8)-gallocatechin-(6→4x)-robinetinidol                |         |                                                                                                                                          |
| Robinetinidol-(4x→8)-gallocatechin-(6→4 $\beta$ )-robinetinidol        |         |                                                                                                                                          |

## Çizelge E.2 Doğal proanthocyanidinler (devamı)



| Structural type, chain length and proanthocyanidin class<br>Compound (tributal name)             | $[\eta]_D^{25}$ (cinnol) | Plant source (reference)                                                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------------------------|
| (b) <i>Procyanidin</i>                                                                           |                          |                                                                           |
| Cinchonain-1a-(4 $\beta$ →8)-epicatechin (cinchonain IIa)                                        | -48(a)                   | <i>Cinchona succirubra</i> bark (Nonaka <i>et al.</i> , 1982a)            |
| Cinchonain-1b-(4 $\beta$ →8)-epicatechin (cinchonain IIb)                                        | +135(a)                  | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                   |
| Cinchonain-1a-(4 $\beta$ →8)-catechin (kandelin A-1)                                             | -58(a)                   | <i>Cinchona succirubra</i> bark (Nonaka <i>et al.</i> , 1982a)            |
| Cinchonain-1b-(4 $\beta$ →8)-catechin (kandelin A-2)                                             | +93(a)                   |                                                                           |
| (2) <i>Trimer</i>                                                                                |                          |                                                                           |
| (a) <i>Procyanidin</i>                                                                           |                          |                                                                           |
| Cinchonain-1a-(4 $\beta$ →8)-epicatechin-(4 $\beta$ →8)-epicatechin (kandelin B-1)               | +36(a)                   | <i>Kandelia candel</i> bark (Hsu <i>et al.</i> , 1985a)                   |
| Cinchonain-1b-(4 $\beta$ →8)-epicatechin-(4 $\beta$ →8)-epicatechin (kandelin B-2)               | +164(a)                  |                                                                           |
| Cinchonain-1b-(4 $\beta$ →8)-epicatechin-(4 $\beta$ →8)-catechin (kandelin B-4)                  | +198(a)                  |                                                                           |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →6)-cinchonain-1a-(4 $\beta$ →8)-epicatechin (kandelin B-3)               | +65(a)                   |                                                                           |
|                                                                                                  |                          |                                                                           |
| (E) MISCELLANEOUS                                                                                |                          |                                                                           |
| (1) <i>Monomer</i>                                                                               |                          |                                                                           |
| (a) <i>Flavan</i>                                                                                |                          |                                                                           |
| 4'-OH-7-OMe-4-(4-OH-Styryl)flavan                                                                | +59(m)*                  | <i>Xanthorrhoea</i> sp. gum (Camarda <i>et al.</i> , 1977)                |
| 4'-OH-5,7-DiOMe-4-(4-OH-Styryl)flavan                                                            | +78(m)*                  | <i>Xanthorrhoea</i> sp. gum (Camarda <i>et al.</i> , 1977)                |
| (b) <i>Procyanidin</i>                                                                           |                          |                                                                           |
| <i>Dryopteris</i> (2.62)                                                                         | -51(m)                   | <i>Dryopteris filix-mas</i> frond (Karl <i>et al.</i> , 1981)             |
| Epicatechin-(4 $\beta$ →2)-phloroglucinol                                                        | +122(w)                  | <i>Nelita meyeri</i> leaf (Kolodziej, 1983)                               |
| (c) <i>Proguibourtinidin</i>                                                                     |                          |                                                                           |
| Guibourtinidol-(4 $\alpha$ →2)-3,5,3',4'-tetrahydroxystilbene                                    |                          | <i>Guibourtia saliciformis</i> heartwood (Steynberg <i>et al.</i> , 1983) |
| Epiguibourtinidol-(4 $\beta$ →2)-3,5,3',4'-tetrahydroxystilbene (2.63)                           |                          |                                                                           |
|                                                                                                  |                          |                                                                           |
|                                                                                                  |                          |                                                                           |
|                                                                                                  |                          |                                                                           |
| (2) <i>Dimer</i>                                                                                 |                          |                                                                           |
| (a) <i>Proguibourtinidin</i>                                                                     |                          |                                                                           |
| Guibourtinidol-(4 $\alpha$ →2)-3,5,3',4'-tetrahydroxystilbene-(6→4 $\beta$ )-epiguibourtinidol   |                          | <i>Dalbergia mollecula</i> heartwood (Bezuidenhout <i>et al.</i> , 1984)  |
| Epiguibourtinidol-(4 $\beta$ →2)-3,5,3',4'-tetrahydroxystilbene-(6→4 $\beta$ )-epiguibourtinidol |                          |                                                                           |
|                                                                                                  |                          |                                                                           |
|                                                                                                  |                          |                                                                           |
|                                                                                                  |                          |                                                                           |
| (b) <i>Isoflavanoid proanthocyanidins</i>                                                        |                          |                                                                           |
| Compound (2.64)                                                                                  | -131(m)                  | <i>Dalbergia odorifera</i> heartwood (Yahara <i>et al.</i> , 1985)        |
| Compound (2.65)                                                                                  | -67(m)                   |                                                                           |
| Compound (2.66)                                                                                  | -149(m)                  |                                                                           |
| Compound (2.67)                                                                                  | -111(m)                  |                                                                           |
| Compound (2.68)                                                                                  |                          |                                                                           |

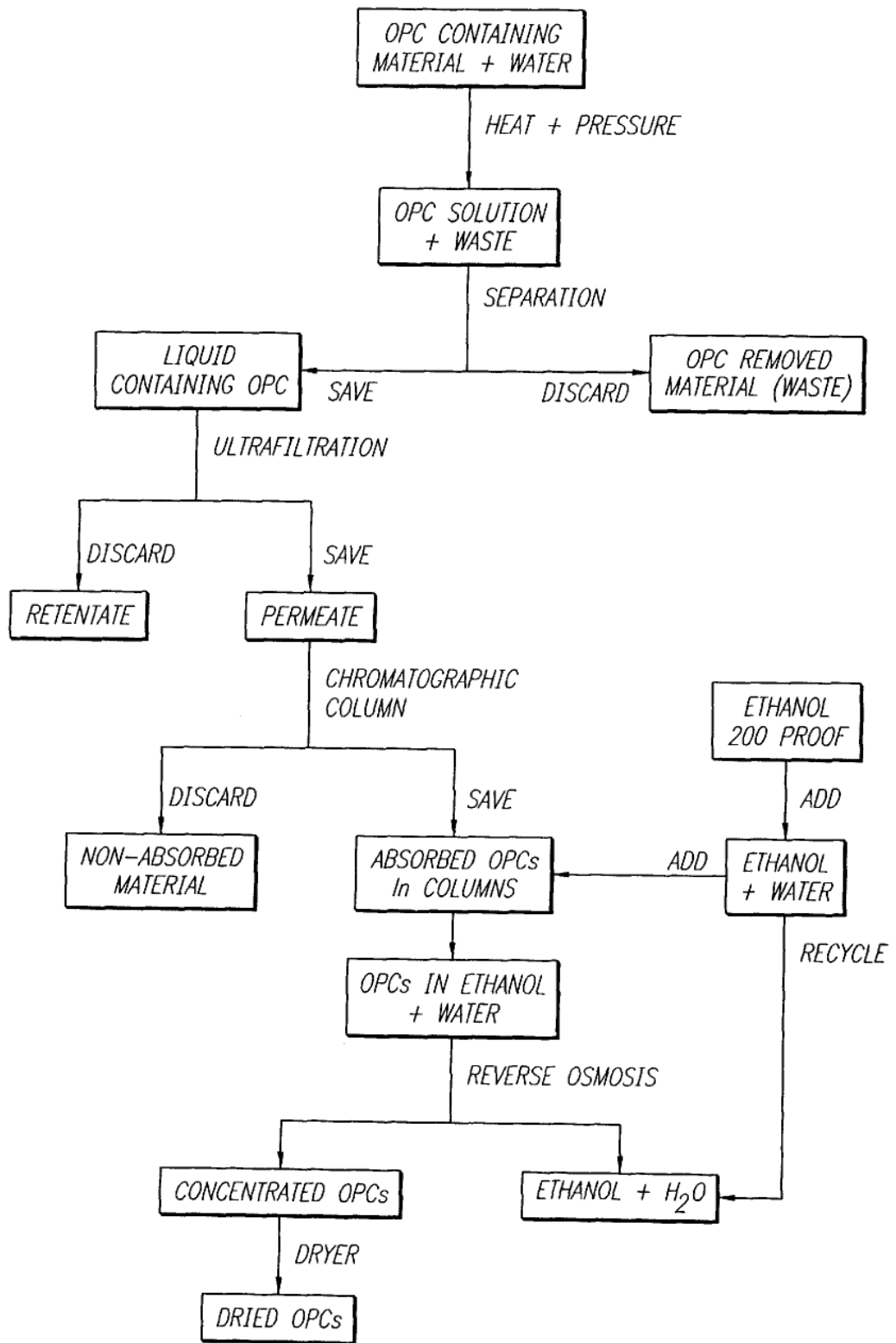
## Çizelge E.2 Doğal proanthocyanidinler (devamı)

## EK.3

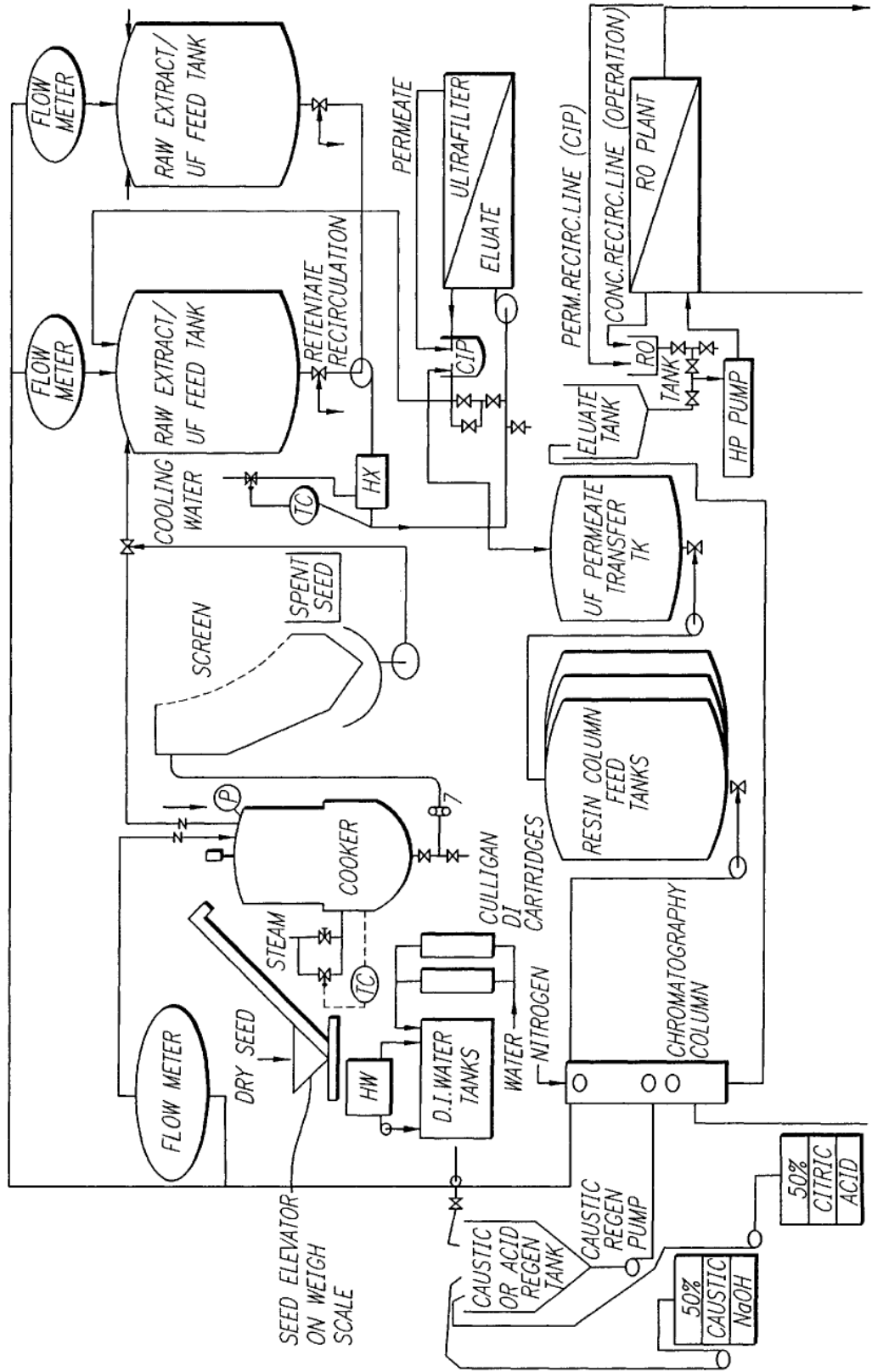
| Chain length, proanthocyanidin class, and compound : trivial name                                                     | [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> (solution) | Plant source (reference)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| (1) Dimer                                                                                                             |                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| (a) Proapigeninidin<br>ent-Apigenithavan-(2x → 7, 4x → 8)-epiafzelechin (mahuannin D)                                 | - 104(m)                             | <i>Ephedra</i> sp. roots (Kasahara & Hikino, 1983)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| (b) Propisargonidin<br>ent-Epiafzelechin-(2x → 7, 4x → 8)-afzelechin                                                  | - 103(m)                             | <i>Prunus persica</i> cv. 'Hakuto' root (Ohigashi et al., 1982)                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| ent-Epiafzelechin-(2x → 7, 4x → 8)-catechin                                                                           | - 53(c)*                             | <i>Prunus persica</i> cv. 'Hakuto' root (Ohigashi et al., 1982)                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| Epiafzelechin-(2β → 7, 4β → 8)-epiafzelechin (mahuannin B)                                                            |                                      | <i>Ephedra</i> sp. root (Hikino et al., 1982a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| Epiafzelechin-(2β → 7, 4β → 6)-epiafzelechin (mahuannin C)                                                            |                                      | <i>Ephedra</i> sp. root (Kasahara et al., 1983)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| ent-Epiafzelechin-(2x → 7, 4x → 8)-epiafzelechin (mahuannin A)                                                        |                                      | <i>Ephedra</i> sp. root (Hikino et al., 1982a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| ent-Epiafzelechin-(2x → 7, 4x → 8)-kaempferol (ephedrannin A)                                                         | - 357(m)                             | <i>Ephedra</i> sp. root (Hikino et al., 1982b)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
| (c) Procyanidin<br>Epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-catechin (proanthocyanidin A1)                                        | + 61(aw)                             | <i>Cola acuminata</i> nut (Weinges et al., 1968a)<br><i>Vaccinium vitis-idaea</i> berry (Weinges et al., 1968a)<br><i>Aesculus hippocastanum</i> fruit (Thompson et al., 1972)<br><i>Persca gratissima</i> fruit (Thompson et al., 1972)                                                                                                                            |
| Epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin (proanthocyanidin A2)                                                        | + 64(a)                              | <i>Aesculus hippocastanum</i> fruit (Mayer et al., 1966)<br><i>Vaccinium vitis-idaea</i> fruit (Weinges et al., 1968a)<br><i>Malus sylvestris</i> fruit (Thompson et al., 1972)<br><i>Persca gratissima</i> fruit (Thompson et al., 1972)<br><i>Cinnamomum</i> spp bark (Nonaka et al., 1983c)                                                                      |
| (2) Trimer                                                                                                            |                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| (a) Procyanidin<br>Epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin-(4β → 8)-epicatechin                                      | + 70(a)                              | <i>Cinnamomum zeylanicum</i> bark (Nonaka et al., 1983c)<br><i>C. sieboldii</i> root bark (Otsuka et al., 1982; Morimoto et al., 1985a)<br><i>Lindera umbellata</i> stem (Ezaki et al., 1985)<br><i>Kandelia candel</i> bark (Hsu et al., 1985a)<br><i>Cinnamomum sieboldii</i> bark (Morimoto et al., 1985a)<br><i>Lindera umbellata</i> stem (Ezaki et al., 1985) |
| Epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin-(4β → 8)-catechin                                                            | - 111(a)                             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| (3) Tetramer                                                                                                          |                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| (a) Procyanidin<br>Epicatechin-(4β → 8)-epicatechin-(2β → 7, 4β → 6)-epicatechin-(4β → 8)-epicatechin                 | + 51(a)                              | <i>Cinnamomum zeylanicum</i> bark (Nonaka et al., 1983c)<br><i>C. sieboldii</i> bark (Morimoto et al., 1985a)<br><i>Lindera umbellata</i> stem (Ezaki et al., 1985)                                                                                                                                                                                                 |
| Epicatechin-(4β → 6)-epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin-(4β → 8)-epicatechin                                    | + 63(a)                              | <i>C. zeylanicum</i> bark (Nonaka et al., 1983c)<br><i>C. sieboldii</i> bark (Morimoto et al., 1985a)                                                                                                                                                                                                                                                               |
| Epicatechin-(4β → 8)-epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin-(4β → 8)-catechin                                       | + 85(a)                              | <i>C. sieboldii</i> bark (Morimoto et al., 1985a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
| Epicatechin-(4β → 6)-epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin-(4β → 8)-catechin                                       | + 111(a)                             | <i>L. umbellata</i> stem (Ezaki et al., 1985)<br><i>C. sieboldii</i> bark (Morimoto et al., 1985a)                                                                                                                                                                                                                                                                  |
| (4) Pentamer                                                                                                          |                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
| (a) Procyanidin<br>[Epicatechin-(4β → 8)] <sub>2</sub> -epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin-(4β → 8)-epicatechin | + 71(a)                              | <i>C. zeylanicum</i> bark (Nonaka et al., 1983c)<br><i>C. sieboldii</i> bark (Morimoto et al., 1985a)                                                                                                                                                                                                                                                               |
| [Epicatechin-(4β → 8)] <sub>2</sub> -epicatechin-(2β → 7, 4β → 8)-epicatechin-(4β → 8)-catechin                       | + 116(a)                             | <i>C. sieboldii</i> bark (Morimoto et al., 1985a)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |

Çizelge E.3 Flavanoidler arası A tipi çiftbağ içeren proanthocyanidinler

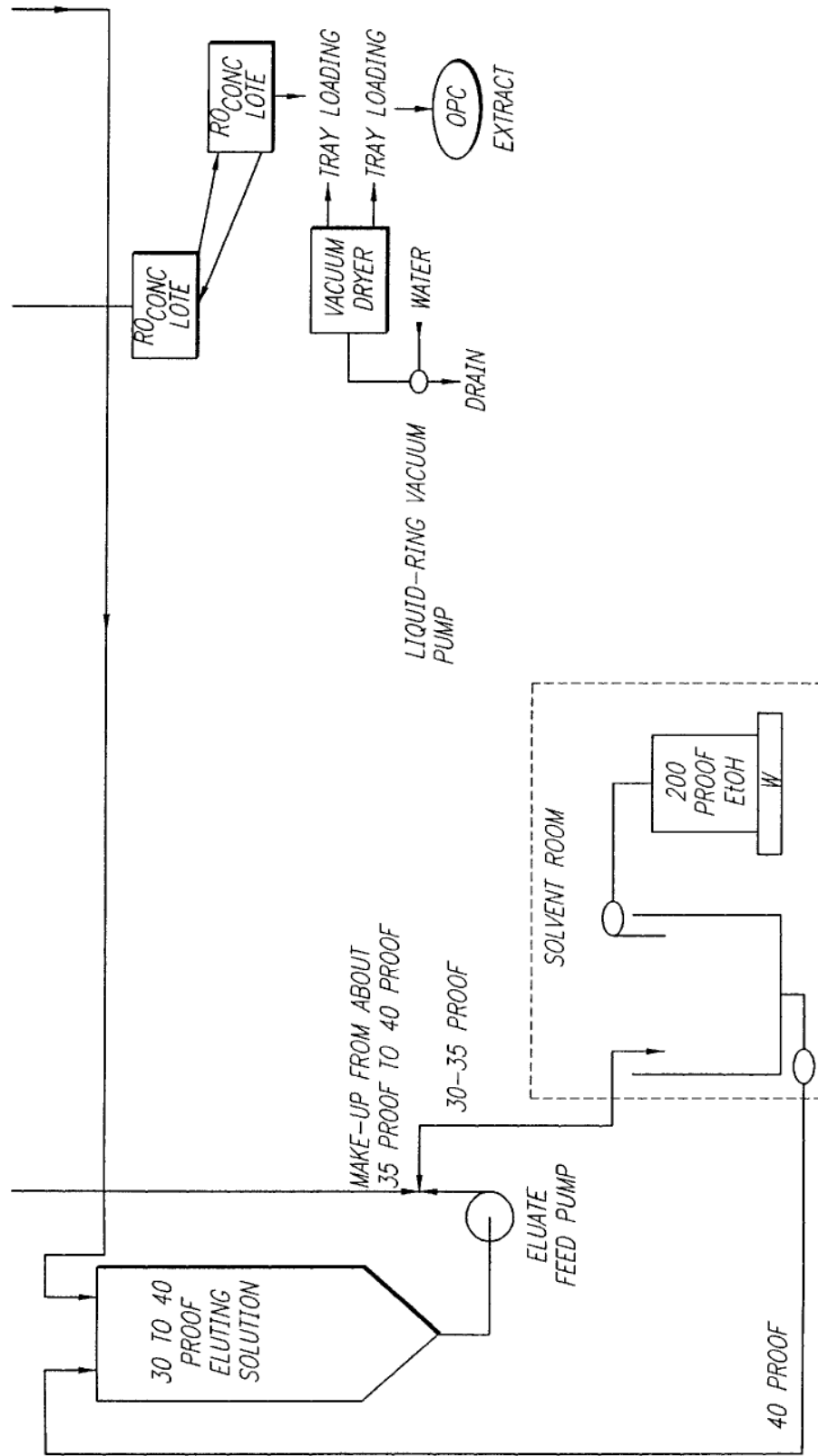
## EK.4



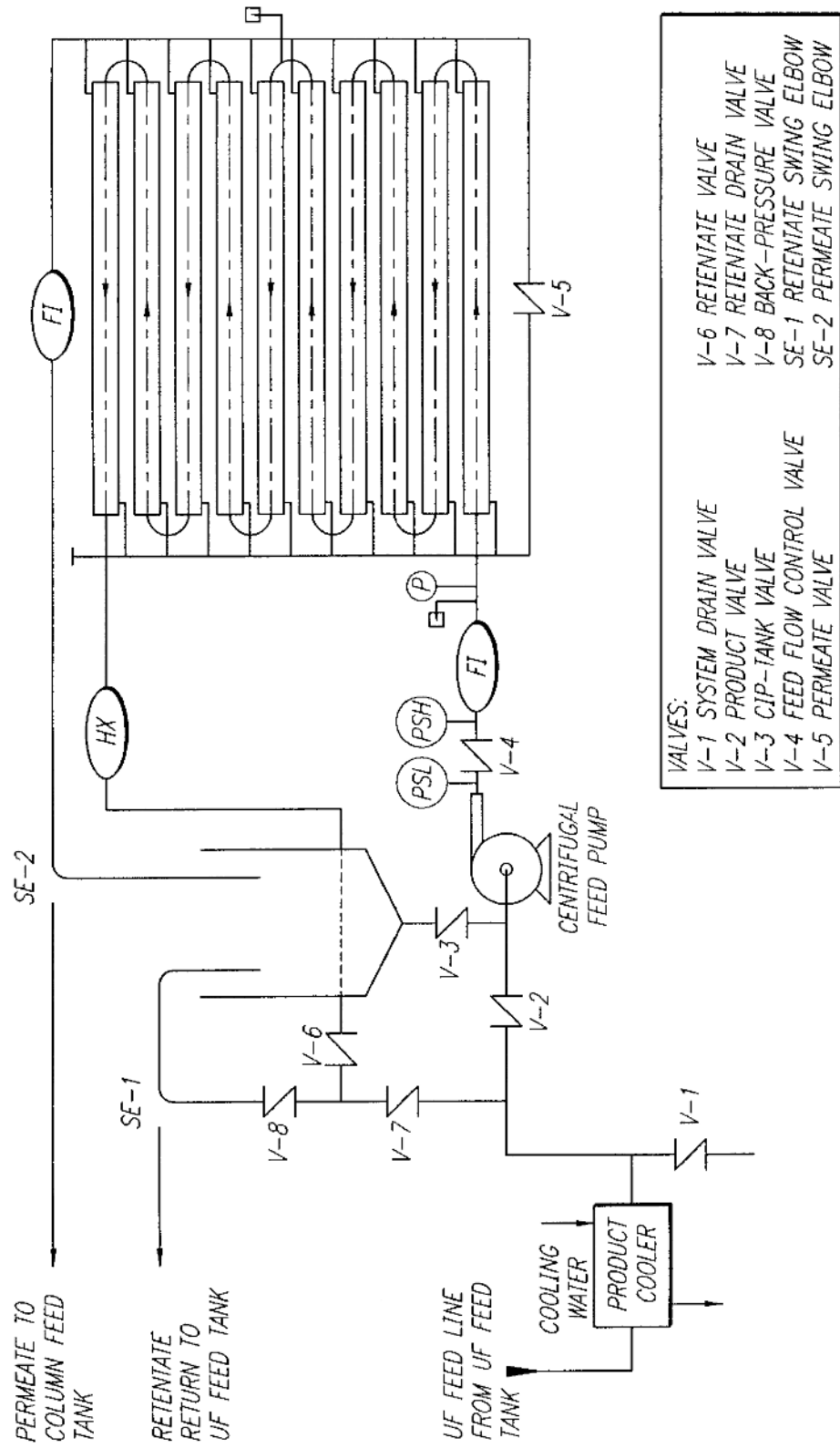
Şekil E.1 Atık geri kazanım akım şeması



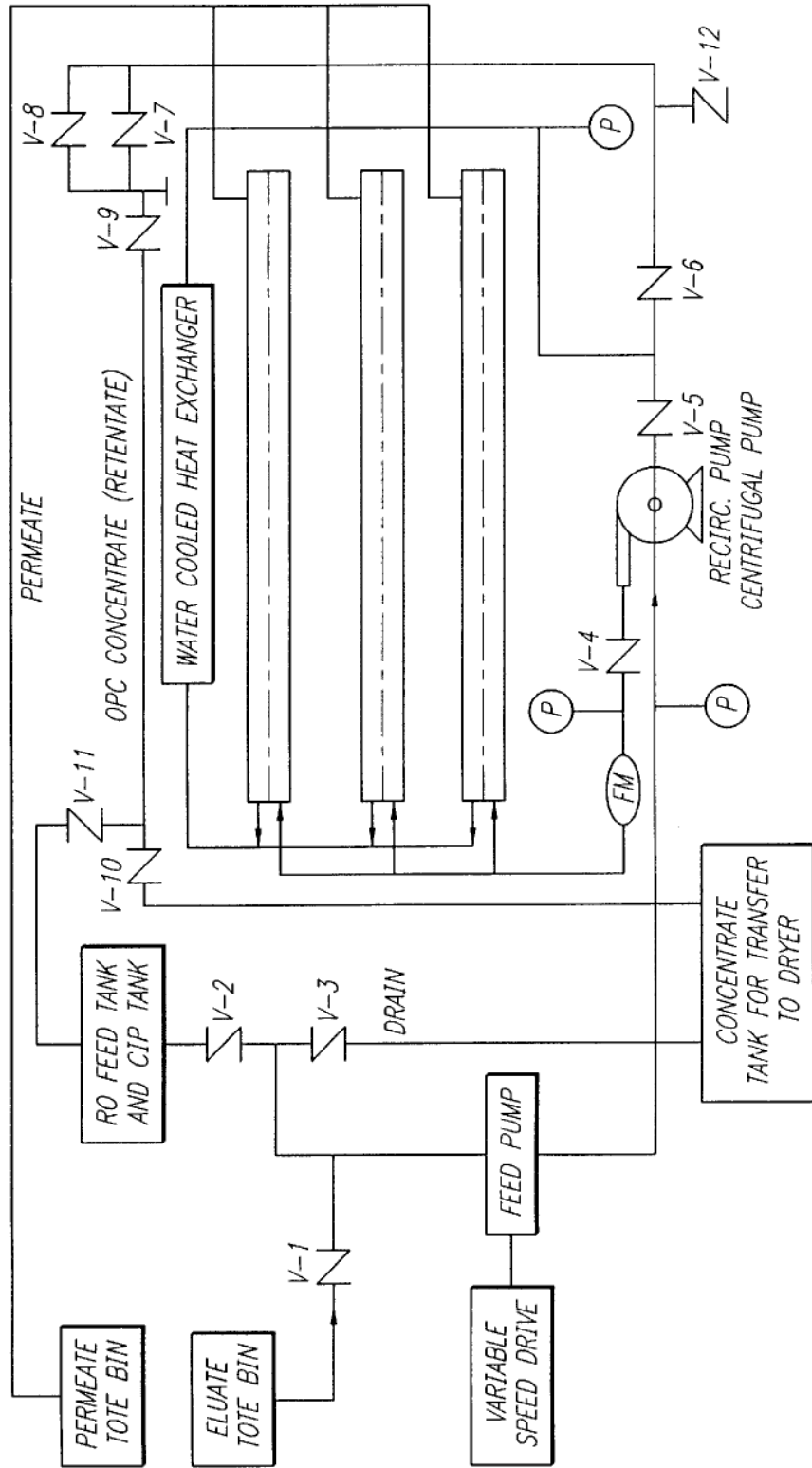
Şekil E.1 Atık geri kazanım akım şeması (devamı)



Şekil E.1 Atık geri kazanım akım şeması (devamı)



Şekil E.1 Atık geri kazanım akım şeması (devamı)



|                                              |                                     |
|----------------------------------------------|-------------------------------------|
| VALVE DESCRIPTION:                           |                                     |
| V-1 FEED VALVE FROM ELUATE TOTE              | V-5 RECIRC. CONTROL VALVE           |
| V-2 FEED VALVE FROM RO CIP TANK              | V-6 RECIRC. CONTROL VALVE           |
| V-3 DRAIN VALVE FROM RO CIP TANK             | V-7 2ND-STAGE RECIRC. CONTROL VALVE |
| V-4 OUTLET VALVE FROM 1ST-STAGE RECIRC. PUMP | V-8 BY-PASS BACKPRESSURE VALVE      |
|                                              | V-9 AIR OPERATED BACKPRESSURE VALVE |
|                                              | V-10 ISOLATION VALVE                |
|                                              | V-11 RETENTATE OUTLET VALVE         |
|                                              | V-12 RETENTATE RECIRC. VALVE        |
|                                              | P = PRESSURE GAUGE                  |
|                                              | FM = FLOWMETER                      |

Şekil E.1 Atık geri kazanım akım şeması (devamı)

**ÖZGEÇMİŞ****KİŞİSEL BİLGİLER**

---

**ADI,SOYADI** :AHMET ÖZTÜRK  
**MEDENİ DURUM** :BEKAR  
**DOĞUM TARİHİ** :25.02.1979  
**DOĞUM YERİ** :SAKARYA  
**E-POSTA/TELEFON** :ahmetozturk45@yahoo.com TEL: 536 614 75 79

**EĞİTİM**

---

**İLKÖĞRETİM** :AKHİSAR GÖLDELİOĞLU İLKÖĞRETİM OKULU  
**ORTAÖĞRENİM** :AKHİSAR LİSESİ  
**YÜK.ÖĞRENİM** :ANADOLU ÜNV.KİMYA BÖLÜMÜ LİSANS EĞİTİMİ  
2001 MEZUNİYET  
**YÜK.LİSANS EĞİTİMİ** :CELAL BAYAR ÜNV. FEN BİL.ENS. ORGANİK KİMYA  
2005 MEZUNİYET

**KURS VE ETKİNLİKLER**

---

\*\*EGE ÜNV.İLAÇ ARAŞ.MERKEZ LAB.6 AY GÖNÜLLÜ ÇALIŞMA  
\*\*ISO 9001 SERİSİ KALİTE YÖNETİMİ EĞİTİMLERİ (KOSGEB)  
\*\*MARKA PATENT VE FİKRİ MÜLKİYET HAKLARI EĞİTİMLERİ (KOSGEB)  
\*\*İTERNETTE PAZARLAMA STRATEJİLERİ EĞİTİMİ (KOSGEB)  
\*\*KOZMETİK ÜRETİMİ ESASLARI VE HAMMADDE KRİTERLERİ (ÖZEL)  
\*\*GIDA KATKI MADDELERİ VE ÜRETİM ESASLARI (ÖZEL)  
\*\*5179 SAYILI GIDA KANUNU VE HACCP KRİTERLERİ (ÖZEL)

**SUNULAN SEMİNERLER**

---

\*\*YÜZEY AKTİF MADDELER C.B.Ü.  
\*\*ÜZÜM ATIKLARINDAKİ FLAVONOİDLER VE ETKİLERİ C.B.Ü.



## İŞ DENEYİMİ

---

|                                                         |                                |           |
|---------------------------------------------------------|--------------------------------|-----------|
| <b>**BİLGİSAYAR VE SARF MALZ. SATIŞ VE PAZARLAMASI</b>  |                                |           |
| 1996                                                    | ABM                            | AKHİSAR   |
| <b>**ZEYTİN VE ÜRÜNLERİ SATIŞ VE PAZARLAMASI</b>        |                                |           |
| 1997-2000                                               | ÖZEL                           | ESKİŞEHİR |
| <b>**ÖSS KİMYA ÖĞRETMENLİĞİ</b>                         |                                |           |
| 2001-2002                                               | ARTI DERSHANELERİ              | MANİSA    |
| <b>**5 AYRI GIDA ÜRETİM FİRMASINDA SORUMLU MÜDÜRLÜK</b> |                                |           |
| 2001-2005                                               | (TARIM BAKANLIĞI MEVZUATI İLE) | MANİSA    |
| <b>**AR-GE MÜDÜRLÜĞÜ</b>                                |                                |           |
| 2002-2004                                               | SARIKIZ MADEN SULARI           | ALAŞEHİR  |
| <b>**MARKA-PATENT-BARKOD VE KALİTE DANIŞMANLIĞI</b>     |                                |           |
| 2004-2005                                               | ÖZEL                           | MANİSA    |
| <b>**TEKNİK VE ÜRETİM DANIŞMANLIĞI</b>                  |                                |           |
| 2004-2005                                               | SARP KOZMETİK                  | İSTANBUL  |