

## TANİN KİMYASI VE TEKNOLOJİSİ

Mahmut ÖZACAR, İ. Ayhan ŞENGİL

*Sakarya Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ADAPAZARI*

**Özet** - Taninlerin deri üretimindeki geleneksel kullanımı ve daha sonraları da odun yapıştırıcılar olarak uygulamalarından başka, özel kimyasallar olarak kullanımlarının sınırlı olduğu görülmüştür. Tanin esaslı kimyasalları geliştirmek için yapılan daha önceki girişimler; tamamen ekonomik ihtiyaçlar, saflık ve stabilite faktörlerinin yanında endüstriyel proseslerin uygulama gereksinimlerini değerlendirmedeki başarısızlıktan dolayı sıkıntılı olmuştur. Taninlerin son zamanlardaki kullanım alanları hakkında bilgi sağlanmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Tanin, deri tabaklama, odun yapıştırıcılar, doğal polielektrolit, korozyon inhibitörü.

**Abstract** - Apart from their traditional use for leather manufacture and more recent applications as wood adhesives, tannins have seen limited application as specialty chemicals. Previous attempts to develop tannin-based chemicals have suffered because of failure to appreciate fully economic requirements, purity and stability factors, and application needs of industrial processes. Information also is provided on areas where tannins have recently been utilized.

**Key words:** Tannin, leather tanning, wood adhesives, natural polyelectrolyte, corrosion inhibitor.

### I GİRİŞ

Bitkisel taninler, bitki orijinli polifenolik ürünlerdir. Taninler yüksek yapılı bitkilerin hemen hemen her kısmında oluşur. Taninlerin ticari miktarları ancak bazı bitkilerden elde edilebilir ve çoğu bitkilerin sadece belirli kısımlarındadır. Taninin ana kaynağı akçağaçta kabukken, mirobalan ve meşede meyvedir. Taninlerin tadı burucudur, demir çözeltileri ile renk geliştirirler, metaller, alkaloidler ve jelatine benzer çözünebilir protein maddeleri ile çökeltilebilir oluştururlar. Taninler su ile kolayca ekstrakte edilebilirler.

Taninler genel olarak hidroliz olabilen taninler ve kondanse taninler olmak üzere iki ana gruba ayrılarak incelen(egel)miştir [1-7]. "Hidroliz olabilen" ve "kondanse" taninler terimleri; gallik veya hegzahidroksidifenik (HHDF) asid türevleri (hidroliz olabilen) ve başlıca flavon 3,4-diol türevleri (kondanse) taninler olarak isimlendirilen bitkisel taninlerin iki önemli sınıfı arasındaki farkı ayırt etmek için kullanılmıştır [4]. Doğada, her sınıf için büyüleyici yapısal değişimler sayısız bir düzende meydana gelmektedir. Her iki tipin örnekleri de asitle bozunmaya uğradığı için ne hidroliz olabilen ne de kondanse terimleri çok anlamlıdır. Böylece önceleri "kondanse" olarak sınıflandırılan taninler şimdi proantosiyanidinler olarak veya poliflavonoidler olarak daha geniş bir sınıflandırmaya tabi tutulmaktadır. Hidroliz olabilen taninler ise gallotaninler ve ellagitaninler veya onların türevleri olarak belirtilmektedir [4].

### II DERİ TABAKLAMA

Bir tabaklama maddesi, derinin esasını oluşturan kollojenin reaktif grupları arasına girerek çapraz bağlar meydana getirme kabiliyetinde olmalıdır. Bunun için suda çözünür olmalıdır, bitkisel tabaklama maddeleri de suda fazlaca çözünür madde ihtiva ederler ve kollojenin yani derinin stabilitesini arttırmaları. Bitkisel tabaklama maddeleri tek bir madde niteliğinde olmayıp, polifenolik karışımlardır. Hangi bileşiklerin tabaklamada ne ölçüde rol oynadığı tam olarak ortaya konamamıştır [8, 9].

Bitkisel tabaklama mekanizması hakkında değişik teoriler ve görüşler ileri sürülmüştür. Bunlar; fiziksel depolanma, toz oluşumu ve H-bağı veya dipolar kuvvetler gibi daha zayıf kuvvetler şeklinde özetlenebilir. Bu görüşlerden büyük ölçüde kabul göreni; Shuttleworth ve arkadaşlarının ileri sürmüş olduğu kollojen molekülleri arasındaki bağlanmanın hidrojen bağları ile olduğudur [8].

Bitkisel tabaklamamanın olabilmesinde ilk şart taninin deri içine girmesidir [8, 9]. Tanin difüzyonu sağlandıktan

sonra bağ teşkili söz konusu olabilir. Genel olarak tanin difüzyonu yavaş cereyan eder ve deri lifleri arasındaki serbest su yine difüzyon yoluyla dışarıya çıkararak yerini tanin çözeltisi alır. Derinin yağ tabakası iyi temizlenmemişse difüzyon zorlaşır ve deri aşırı şişmişse difüzyon yavaşlar [8].

Bitkisel taninlerin deri içerisine tamamen difüzyonundan sonra taninin sıvı fazdan ayrılıp, deriye bağlanması olayı başlar. Genellikle deriye ne kadar çok tanin bağlanmışsa deri o kadar iyi tabaklanmışdır. Bu yüzden, bitkisel tabaklanmış deride % bağlı tanin miktarı tabaklamanın bir ölçüsü kabul edilir [8].

Bitkisel tabaklamada tanin bağlanması üzerine sıcaklık etkilidir. Tanin bağlanması 25-37.5°C lerde önemli ölçülerde artmaktadır. Bunun nedeni bu sıcaklıklarda taninin dispersiyon ve vizkozitesinin yüksek olmasıdır. Bitkisel tabaklama 3.5-6.5 gibi geniş bir pH aralığında yapılır. Normal olarak tabaklamanın yapıldığı pH sınırında, pH'nın düşürülmesi tanin bağlanmasını önemli ölçüde artırır. Eğer tabaklama düşük pH da yapılırsa, bağlanma o kadar hızlıdır ki derinin yüzey kısımlarındaki kapiler boşluklar taninle fazlaca dolar ve sadece yüzeydeki tanin yığılmasından dolayı taninin nüfuz etmesi durur, gevrek ve kırılgan bir deri meydana gelir. pH 5 civarındaki izoelektrik noktada yapılan tabaklamada tanin bağlanması en az düzeydedir. Fakat taninin nüfuz etmesi çok hızlıdır [8, 10]. pH öyle ayarlanmalı ki; tabaklama başlangıcında nüfuz etme, tabaklama sonunda bağlanma maksimum olsun. Bunu sağlamak için, tabaklamaya pH 5 civarında başlanır ve nüfuz etme tamamlandıktan sonra bir organik asit ile pH düşürülerek bağlanma sağlanır [8, 11].

Bitkisel tabaklamada banyoya verilen tanin miktarının bağlanma üzerine olan etkisi aşıkardır. Muayyen sınırlar içinde ne kadar fazla tanin verilirse deri tarafından o kadar fazla tanin bağlanır. Banyoya verilecek tanin miktarı, arzu edilmeyen durumların ortaya çıkmayacağı ve tanin israfı olmayacak şekilde seçilir. Taninin sadece deri içerisine nüfuz etmesi tabaklama için yeterli olmayıp, konsantrasyon farkını koruyacak kadar fazla tanin sıvı içinde bulunmalıdır. Bunu sağlamak için pratikte tabaklama banyosuna ya belirli aralıklarla tanin ilavesi yapılır, ya da deriler bir banyodan alınıp daha konsantre bir banyoya konulurlar [8, 9, 11, 12].

Bugün yeryüzünde uygulanan bitkisel tabaklama yöntemleri; işleme alınan ham deri, kullanılan tabaklayıcı madde ve eldeki imkanlar yönünden büyük farklılıklar göstermektedir. Bu yüzden bitkisel tabaklama için her koşulda uygulanabilir bir yöntem ortaya koymak son derece güçtür [8, 9]. Bununla beraber, tabaklama olayında tamamen belirli faktörlerin etkili oldukları ve

bunların neticesinde aynı ham deriden kadife gibi yumuşak bir deri elde etmek mümkün olduğu gibi, aynı zamanda sert ve selabetli bir deri de yapma mümkündür. Bu durum, muhtelif deri türlerinin nitelikleri üzerinde etkileri belli olan faktörlerin bulunduğunu ve bunlara göre mamul derilere istenilen özellikleri vermenin her zaman mümkün olduğunu göstermektedir [9].

Bitkisel taninlerle yapılan tabaklama şekillerini, yavaş veya geleneksel, hızlandırılmış ve çok hızlı olmak üzere üç grupta incelemek mümkündür. Tabaklama esnasında her kademedeki derilerin ne ölçüde tabaklandığını, tanin miktarını tayin ederek kontrol etmek mümkündür ve gereklidir [8, 9].

Taninler; bitkisel tabaklama yanında, krom, alüminyum demir ve çinko ile tabaklamada da birleştirilerek kombinasyon tabaklama işleminde de kullanılmaktadır [10-13].

### III. ODUN YAPIŞTIRICILAR

Yapıştırıcılar olarak taninlerin kullanımı; taninlerin kimyası, makromolekül olarak taninlerin reaktivitesi ve yapıştırıcı oluşumunun teknolojisini içerecek şekilde kapsamlı olarak Pizzi ile Porter ve Hemingway tarafından tanımlanmıştır. Bir yapıştırıcı olarak tanin kullanmanın zorluğu, vizkozitesinin yapıştırıcılarda gerekli olan düzeyden çok yüksek olmasıdır. Yüksek vizkozite, ekstraksiyon esnasında tanin çözeltisi ile sakı gibi maddelerden (suda çözülmüş karbonhidratlardan) ileri gelmektedir. Bu yüksek vizkozite, tutkal karışımının seyreltik alkolün ilavesiyle veya pH ayarlamasıyla düşürülebilir [10].

Endonezya'da yapılan bir çok ticari çalışmada kontraplak ve diğer odun kompozitlerinin üretiminde odun yapıştırıcılar olarak bitkisel taninlerin, büyük ölçüde mangrov türlerinde, uygunluğu denenmiştir [10]. Tanin yapıştırıcılar Güney Afrika'da [10, 14] geniş ölçüde, Avustralya ve Yeni Zelanda'da ise sınırlı ticari uygulamalara sahip olsa da kullanılmıştır. Diğer ülkelere tanin yapıştırıcıları denerken, bu ülkeler kebrako ve akçağağaçtan elde edilen taninlerin bu sistemlerde karakteristik ticari kullanımını yapmaya başlamıştır [14].

Reçine formülasyonları şeklinde kontraplak, parça tahta ve ince tabakaların yapıştırılmasında çam kabuğu taninlerinin kullanılmasında gelişmeler olmakla beraber ümit verici uygulamaların çoğu ince tabakalar için soğuk-çöktürme olmuştur. Burada taninler kısmen resorsinol ile yer değiştirmek için kullanılmıştır [14, 15]. Bu iki bileşenli sistemler başlangıçta akçağağaç sistemlerine dayanmıştır, fakat daha sonraları başarılı

formülasyonlar çam tanin ekstraktlarının kullanılmasında gelişmiştir. Resorsinol sübstütüsyonu lastik-şerit bağlama uygulamalarında da yapılabilir, burada taninler resorsinol-formaldehit lateks sisteminde kısmen yer değiştirmiştir [14, 16].

Gelecekte önemli diğer yapıştırıcı sistemleri az formaldehit emisyonuna sahip veya hiç formaldehit emisyonu içermeyen tanin-izosiyanat formülasyonlarını ihtiva edebilir. Odun kompozit maddeler için formaldehit emisyon standartları şartı böylece memnun edici şekilde artmış olur. Odun kompozit formları için kullanılan yüksek sıkışma sıcaklığı (200<sup>0</sup>C) ham tanin ekstraktlarının yapışma hızını arttırmaktadır. Yüksek nemde odun bağlamak için son zamanlardaki eğilimler, tanin yapıştırma işleminin gözde düşüncelerini de içermektedir. Tanin modifiye reçinelerin nem toleransının standart polifenol reçinelerden daha fazla olduğu bilinmektedir [14].

#### IV. BOYA, BOYACILIK VE PİGMENT

Tanin koloidal haldedir ve renk partikülleri; organik yapıda olan tanin üzerine inorganik iyonların adsorpsiyonuyla oluşur. Bu renkler; negatif yüklü tanin partiküllerinin pozitif yüklü sulu oksit partiküllerini çekmesiyle oluşur. Tanin renklerinin çoğu karakteristik olup, tantalumla oluşturduğu renk sarı ve niobyum ile oluşturduğu renk portakal-kırmızıdır [17].

Pigmentlerin çoğu su veya yağda çözündükleri için lak haline getirilerek kullanılırlar. Laklar; oksidasyona dayanıklı boyar maddelerin bazı metaller, tuzlar veya tanin ile birleşmesiyle oluşur. Bazik boyar maddeler; asidik bir dayanağı doğrudan, nötral dayanağı ise taninle yapıları bir kenetleme işleminden sonra boyayabilir [18].

Taninler sülfüre dayanıklı boyaların yapımında da kullanılmıştır. Hidroliz olabilen taninler spesifik şartlar altında sülfür bileşiklerine daha dayanıklı olmayı sağlar ve belki de böyle boyalarda onları kullanmayı mümkün kılar [12].

Haki (toprak rengi) renkli kumaş yapımında daha eski bir metod; pamuk ipliğine önce demir tannatı bağlamak ve daha sonra asidik bikromatla oksitlemektir. Günümüzde bitkisel taninleri kullanan fabrikalar bu tekniği takip etmemişlerdir [12]. Köylerde haki renkli kumaş veya ip yapımında hala bu teknik kullanılmaktadır [10, 12].

Hidroliz olabilen tanin türlerinin bir bileşeni olan gallik asid, demir tuzları ile renkli metal kompleksleri oluşturma özelliğinden dolayı mürekkep yapımında yer almıştır [12].

#### V. KOROZYON İNHİBİTÖRÜ

Normal korozyona karşı metal yüzeylerinin korunması için ilk kullanılan boyalar, kurşun oksit (kırmızı kurşun) veya kromatlar gibi korozyondan koruyucu pigmentleri ihtiva etmektedir. Toksikliklerinden dolayı bu bileşikler çevre için bir tehlike oluştururlar. Bu yüzden bunların yerini alacak daha çevre dostu korozyon inhibitörlerine ihtiyaç vardır. Taninler, biodegrade olabilen nontoksik organik bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar ve ilk boya sistemlerinde korozyondan korunma için kırmızı kurşuna bir alternatiftir [19].

Aromatik halkadaki hidroksil gruplarının yalınlıklarından dolayı taninler, demir ve diğer metal katyonları ile şelatlar oluşturabilmektedirler [12, 19-22]. Ferro kompleksleri renksiz ve çok çözünebilir, aynı zamanda oksidasyona son derece duyarlıdır. Oksijen mevcudiyetinde, koyu mavi renge sahip ve yüksek çözünürlüğü olmayan ferri komplekslerine (tannatlar) dönüşürler [20]. Çözünebilir ferro komplekslerinin oluşumunun korozyon hızını arttırdığı düşünülür, fakat koruma çözünmeyen ferri kompleksine oksidasyondan sonra oluşmaktadır.

Tannatlar tercihan anodik alanlarda oluşur, fakat boyama sırasında mekanik olarak fırçalanan yüzeye şelat uniform olarak çöktürülür. Çözünmeyen şelat karşılıklı bağlanmış bir yapıya sahip metal yüzeyde oluşur; anodik ve katodik yüzey alanları arasında bir elektriksel izolatör olarak etki yapar [20].

Seavell'in incelemeleri ferri iyonları ile etkileştikten sonra çözünmeyen bir film oluşturan taninleri teyit eder. Bu çalışmaya göre pas başka bir faza dönüşmüş olmaz, sadece oksijen için bir difüzyon bariyeri olarak etkiyen kompleks ile kaplanır. Pas ile taninlerin reaksiyon davranışlarını inceleyen çalışmaların çoğu atmosfere maruz boyalı ve boyasız paslı çelik paneller üzerinde yapılmıştır [19, 21].

Mevcut çalışmaların gayesi kullanılan model bileşikler ve iyi tanımlanan deneysel şartlar ile pasta faz dönüşümlerine taninlerin etkisini incelemektir. Gallik asid, pirogallol ve meşe taninleri; hidroliz olabilen taninlerin ve kateşol kondanse taninlerin davranışlarının incelenmesi için model olarak kullanılmıştır. Sentetik ve doğal pas bileşenlerinin indirgenme davranışlarına taninlerin etkileri elektrokimyasal teknikler, Moessbauer spektroskopisi ve ayarlanabilen nem ve oksijen basıncında kontrollü maruz testleri ile araştırılmıştır [19-22].

## VL TIP ve ECZACILIK

Geleneksel halk ilaçları olarak kullanılan bitkilerin çoğu taninleri ihtiva etmektedirler [10, 12, 14, 23]. Geleneksel Çin ilaç tedavileri için taninler temel teşkil etmiştir [14]. Sayısız doğu ilaç bitkileri ve ham drog (uyuşturucu) larının aktif unsurlarının taninlerce zengin oldukları göze çarpmaktadır. Bugün Avrupa ve Kuzey Amerikada da bitkisel ilaçlarla tedavi yaygınlaşmıştır. Bitkilerle tedavi oranı oldukça yüksek ve uzun ömürlü olmaktadır. Bitkilerle tedavi, aynı zamanda modern eczacılıkta da yer almıştır [23].

Son zamanlarda, değişik taninler doğu ilaç bitkilerinden izole edilmiş ve dikkatler bu izole edilen taninlerin farmakolojik incelemelerine verilmiştir [12, 24].

Taninlerin biyolojik ve farmakolojik aktiviteleri; enzimler, virüsler, bakteriler ve mikroorganizmalara karşı etkileri geniş ölçüde incelenmiştir [14, 24, 25]. Gallik asid ve gallotanin içeren *Limonium axillare* bitkisinin alkol ekstraktı gram-pozitif ve gram-negatif bakterilere karşı karakteristik bir antimikrobial aktivite göstermiştir [25]. *Linderae umbellate* Ramus'un ham ekstraktının anti-sindirim ve anti-ülser aktiviteleri incelenmiştir [24].

Tannik asidin %10 luk çözeltisi haricen yanık sahaya püskürtülerek kullanılmaktadır. Böylece yanan doku enfeksiyonlara karşı korunmuş olmakta ve yanık yerden su kaybı önlenmiş olmaktadır. Tannik asid lokal olarak, pomat veya sprey çözelti şeklinde yaralarda, tannik asid gliseriti de ağız ve boğaz iltihaplarında kullanılmaktadır. Tannik asid suppozituarı ise hemoroid tedavisinde kullanılmıştır [12, 25].

Glikoz çekirdeklerinde O-2 ve O-3 pozisyonlarında galloil gruplarına sahip, ellagitanin monomer birimlerini ihtiva eden *tellimgrandin* taninleri kuvvetli bir anti-tümör aktivitesi göstermiştir. Son yıllarda, gallik asid ve ellagik asid birimlerini ihtiva eden taninler üzerinde anti-tümör aktiviteleri ile ilgili çalışmalar yoğunlaşmıştır. Gelecekte bitkisel taninler veya onların monomerleri için medikal alanda potansiyel uygulamaların olacağı aşikardır [12, 14, 23].

## VIL SU ARITIMINDA DOĞAL POLIELEKTROLİT OLARAK TANİNLER

Sanskrit literatüründe (M.Ö. 2000 li yıllarda) *Nirmalia* ağacının ezilmiş sert kabuklu yemişlerinin su arıtma vasıtası olarak kullanılmasından bahsedilmektedir. Bitkisel ürünlerin etkisi büyük ihtimalle suda çözünebilir organik polimerlerden ileri gelmektedir. Bunların çoğu, polisakkarit iskeletinden ve karboksil

gruplarından dolayı anyonik özelliklere sahiptir. Kompleks polisakkarit tanin türevleri geniş ölçüde içme suyu, evsel ve endüstriyel atıksuların tasfiyesinde kullanılmıştır. Bunlar genellikle asidik şartlar altında etkilidirler [26, 27].

Konifer ağacı (kozalaklı ağaç) taninlerinin -OH grupları  $\leq$  %4 N-içeriği ve  $\sim$  %90 reaktif bileşimine sahiptir. Bu haliyle kationik tanin etkili bir flokülant olduğu halde, performansı formaldehit veya epiklorhidrin ile A halkasının çapraz bağlanma reaksiyonuyla geliştirilebilir. Gerçek bir atıksu tasfiye durumunda kationik taninin en iyi flokülasyon davranışı; kolloidal partiküllerin ucuz bir yük nötralizörü olarak daha pahalı bir makromoleküllü lineer polimer içeren bir kombinezon dozajıyla elde edilmiştir [28, 29].

Su arıtımı ve atıksu tasfiyesi için tanin içeren polimerler: %0.60 N noniyonik monomer, %30-100 C kationik monomer ve %0-30 A anyonik monomeri ihtiva eden tanin-[N-C-A] formülündedir [30].

Musluk suyundan klor bileşiklerini uzaklaştırmak için de, etkili bileşen olarak acı ve burucu tada malik tannik asid içeren bitkisel maddeler kullanılmıştır [31].

Polimer içeren atıksulardan polimerik maddeleri gidermede de; tanin, tannik asid veya onları içeren bir bileşen ile tasfiye edilmiştir. 1200 ppm KOİ ye sahip bir poli(vinil alkol) içeren atıksu tannik asid çözeltisi ile tasfiye edildikten sonra pH 5 e ayarlanarak filtre edilmiştir. Filtrat 80 ppm KOİ içermektedir [32].

Atıksudaki organik maddeler, proteinler, alkaloidler ve metalleri gidermek için formaldehit ile tannik asid kondenzasyonu ile yapılan suda çözünebilir polimerler gibi yüksek moleküllü bir koagülant kullanılmıştır. Pratikte metod, alum ve poliakrilik reçinelerle beraber kullanılarak gerçekleştirilmiştir [33].

Renkli atıksulardan, rengin giderilmesinde tannik asid veya  $\geq$  1 olan türevleri kullanılmıştır. K-alum ile tannik asid birlikte kullanılmış ve tannik asidin renk giderme verimini %90 arttırdığı bulunmuştur. Kullanılan metodun boya içeren atıksu tasfiyesi için faydalı olduğu ileri sürülmüştür [34].

Tanin içeren çeşitli kabuklar, sudan farklı ağır metal iyonlarının kolonda sürekli akımda giderilmesi için kullanılmıştır. Sudan giderilen metal iyonlarını 0.1 N HCl çözeltisi ile kabuktan sıyırmak ve kabukları rejenere ederek tekrar kullanmak mümkün olmuştur [35].

Su arıtımında kullanılan taninler, optimum pH 11 ve 0.03 mg/L gibi oldukça düşük dozda etkili bir bulanıklık giderme sağlamıştır. Bulanıklığı oluşturan koloidal partiküller arasında oluşturduğu köprülerle meydana getirdiği floklar filtre ederken suyu kolay geçirebilen özelliğe sahiptir. Bu nedenle tanin;  $Al_2(SO_4)_3$  ve sentetik polielektrolite (AN913) göre filtre edilebilme özelliği oldukça yüksek çamurlar vermiştir [36].

$Al_2(SO_4)_3$  a yardımcı olarak tanin ve AN913 kullanılarak yapılan mukayeseli çalışmada;  $Al_2(SO_4)_3$ -taninin bulanıklık giderme yeterliliğinin  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$ -AN913 ten daha iyi olduğu bulunmuştur. Aynı zamanda  $Al_2(SO_4)_3$ -tanin ikili kullanımı filtre edilebilme, bulanık ve bulanık olmayan sulardan fosfat giderme bakımından da  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$ -AN913 ten daha etkin olmuştur. Bu çalışmaların tamamında  $Al_2(SO_4)_3$ -tanin ikilisi  $Al_2(SO_4)_3$  ve  $Al_2(SO_4)_3$ -AN913 e göre son derece ekonomik bulunmuştur [36].

Taninlerin su arıtımında kullanılmasıyla ilgili yapılan değişik çalışmalar; taninlerin etkinliğinin, elde edilen bitkiden kaynaklanan kimyasal yapısına ve modifiye edilme derecesine bağlı olduğunu göstermiştir.

### VIII. TANİNLERİN DİĞER KULLANIM ALANLARI

Killerin karışımları, mineraller ve tanin ekstraktları; sıvı kayıplarını önleyerek petrol kuyusu duvarlarında açılan delikleri kapatırken, matkabi yağlamak ve soğutmak için uygun vizkozite karakteristiklerine sahip uniform çamur oluşturmada kullanılmıştır [12, 14]. Taninler seramikler ve çimento endüstrisinde de kullanılabilirler [12].

Sülfolanmış taninler sıcak ve soğuk su boruları ile düşük ve orta basınçlı kazanlardan, kazan taşı oluşturan mineralleri gidermek için mükemmel tasfiye sistemleri sağlamıştır [12, 14, 37].

Kondanse taninlerin polifenolik doğalarının üstün olmasından dolayı plastik ve ilişkili endüstrilerde kullanılan fenollere potansiyel alternatiflerdir. Bitkisel taninler, formaldehit ile tepkime verdiği zaman iyon değiştirici reçine olarakta kullanılabilirler [12].

Taninler yararlı cevherlerin flotasyon proseslerinde çöktürücü olarak kullanılabilir. Düşük tenörlü demir, kurşun ve tungsten cevherlerinden yararlanmak için kebrako taninleri kullanılmıştır [12].

Kondanse taninler lignoselülozik maddelerin doğal koruyucularıdır. Bazı ağaç türlerinin kabuk ve tohum kabukları gibi dış koruyucu dokularında yüksek konsantrasyonlarda taninler bulunmuştur [14]. Kondanse

taninler; değişik bölgelerde balık ağları, sicimler ve kumaşlar için geleneksel koruyucu olarak kullanılmıştır [10, 14].

Doğal veya yarı-sentetik tanin esaslı bileşikler mantar veya bakteriyel büyümeyi inhibe etmek için biyolojik olarak aktif ajanlar gibi potansiyeller sunmuştur. Taninler odun koruyucular olarak faydaya sahip bakır ve diğer metaller ile kompleks oluşumu için gereklidir. Bunun dışında değişik maksatlar için metal komplekslerinin oluşturulmasında da taninler büyük ölçüde kullanılmışlardır [10, 14, 38].

Taninlerin, yemlerin besin değerlerini azalttığı bilinmektedir. Keza bitki dokularındaki polifenollerin toprakların oluşumunda bitki maddelerinin mikrobiyal bozunma hızını inhibe ettiği de bilinmektedir. Bu olayların nedeni elbetteki enzim inhibasyonudur. Örneğin tanince zengin besinlerin sindirilebilirliğinin azalması, sindirim enzimlerinin tanin tarafından kısmen inhibasyonu temelinde açıklanabilir. Bu durumda diyet uygulamaları için bir potansiyel sunmaktadır [23, 39].

### IX. SONUÇ

Bitkisel taninler üzerindeki çalışmalar incelendiğinde geçmiş 80 yılda çok uzun adımlar atılmıştır. Son zamanlardaki çalışmalar, bitki polifenollerinin (bitkisel taninler) rollerinin neler olduğunu derinlemesine incelemeye yönelmiştir. Gelecek gelişmeler bilhassa gıda ve besin kimyası ile bazı önemli bitkisel ilaçların farmakolojik incelemeleri gibi bir çok önemli alanda olacaktır. Proteinler, nükleik asitler, polisakkaritler gibi diğer moleküller ile fenollerin karşılıklı etkileşimlerini aydınlatarak şekilde detayları içerebilir. Bu durum, böyle maddelerin daha yüksek bitki metabolizmasında oynadığı rollerin farklı olup olmadıklarını da şüphesiz açıklayacaktır.

### KAYNAKLAR

- [1] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" 2<sup>nd</sup> Edition, (A. Standen, Ed), Vol. 12, pp. 303-343, USA, 1967.
- [2] Scalbert, A., Monties, B., Janin, G., "Tanins in Wood: Composition of Different Estimation Methods", J. Agr. Food Chem., 37(5), 1324-1329, 1989.
- [3] Haslam, E., "Chemistry of Vegetable Tannins", Academic Press, London, 1966.
- [4] Lewis, N.G., Yamamoto, E., "Tannins-Their Place in Plant Metabolism", (R.W. Hemingway and J.J. Karchesy, Eds.), Chemistry and Significance of

Condensed Tannins, pp. 23-46, Plenum Press, New York, 1989.

[5] Zucker, V.W., "Tannins: Does Structures Determine Function ? An Ecological Perspective", *The Am. Nat.*, 121(3), 335-365, 1983.

[6] Wilson T.C., Hagerman, A.E., "Quantitative Determination of Ellagic Acid", *J Agr. Food Chem.*, 38(8), 1678-1683, 1990.

[7] Lau, O.W., Luk, S.F., Huang, H.L., "Spectrophotometric Determination of Tannins in Tea and Beer Samples with Iron (III) and 1,10-Phenanthroline as Reagents", *Analyst*, 114, 631-633, 1989.

[8] Yakalı, T., Dikmelik, Y., "Deri Teknolojisi Yaş İşlemler", Özen Ofset, İzmir, 1994.

[9] Öncü, C., "Mezbaha Mahsulleri Teknolojisi I, Dericilik Temel Bilgileri", A. Ü., Ziraat Fakültesi Yayınları, Y. No: 322, Ankara, 1968.

[10] Achmadi, S.S., Choong, E.T., "Utilization of Tannins in Indonesia", (R.W. Hemingway and P.E., Laks, Eds.), pp. 881-893, Plenum Press, New York, 1992.

[11] Shrewe, R.N., Brink, J.A., "Chemical Process Industries", McGraw-Hill International Book Company, 5<sup>th</sup> Edition, Singapore, 1984..

[12] Kedlaya, K.J., "Chemistry and Technology of Vegetable Tannins", *Leather Sci.*, 18, 75-87, 1971.

[13] Bliss, E.D., "Using Tannins to Produce Leather", (R.W. Hemingway and J.J. Karchesy, Eds.), *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*, pp. 493-502, Plenum Press, New York, 1989.

[14] Steiner, P.R., "Tannins as Specialty Chemicals: An Overview", (R.W. Hemingway and J.J. Karchesy, Eds.), *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*, pp. 517-523, Plenum Press, New York, 1989.

[15] Kreibich, R.E., "Tannin-Based Wood Adhesives", (R.W. Hemingway and J.J. Karchesy, Eds.), *Chemistry and Significance of Condensed Tannins*, pp. 457-478, Plenum Press, New York, 1989.

[16] Chung, K.H., Hamed, G.R., "Adhesives Containing Pine Bark Tannin for Bonding Nylon Cord to Rubber", (R.W. Hemingway and J.J. Karchesy, Eds.), *Chemistry*

and Significance of Condensed Tannins, pp. 479-492. Plenum Press, New York, 1989.

[17] Walton, H.f., "Principles and Methods of Chemical analysis", 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice-Hall of India (Private) Ltd., New Delhi, 1966.

[18] Terem, H.N., "Anorganik Sınai Kimya", 5. Baskı. Okan dağıtımcılık ve yayıncılık Ltd. Şti., İstanbul, 1984.

[19] Favre, M., Landolt, D., "The Influence of Gallic Acid on the Reduction of Rust on Painted Steel Surfaces", *Corros. Sci.*, 34(9), 1481-1494, 1993.

[20] Gust, J., Wawer, I., "The Studies of Relationship Between Structure and Anticorrosion Properties of Gallotannins. Part I", *Polish J. Chem.*, 66, 733-741, 1992.

[21] Morcillo, M., et. al., "Corrosion of Rusted Steel in Aqueous Solutions of Tannic Acid", *Corrosion (Houston)*, 48(12), 1032-1039, 1992.

[22] Gust, J., Suwalski, J., "Use of Moessbauer Spectroscopy to Study Reaction Products of Polyphenols and Iron Compounds", *Corrosion (Houston)*, 50(5), 355-365, 1994.

[23] Haslam, E., "Plant Polyphenols, Vegetable Tannins Revisited", Cambridge Univ. Press, U.K., 1989.

[24] Ezaki, N., et. al., "Pharmacological Studies on *Linderae Umbellatae* Ramus, IV. Effects of Condensed Tannin Related Compounds on Peptic Activity and Stress. Induced Gastric Lesions in Mice", *Planta Medica*, 1, 34-38, 1985.

[25] Ali, A.A., et. al., "Phytochemical Study of *Limonium axillare* (Forssk.) Ktze", *Bull. Fac. Pharm. (Cairo Univ.)*, 29(3), 59-62, 1991.

[26] Bratby, J., "Coagulation and Flocculation", Uplands Press, England, 1980.

[27] Bolto, B.A., "Soluble Polimers in Water Purification", *Prog. Polym. Sci.*, 20, 987-1041, 1995.

[28] Pulkkinen, E., Mikkohen, H., "Preparation and Performance of Tannin-Based Flocculants", (R.W. Hemingway and P.E., Laks, Eds.), pp. 953-966, Plenum Press, New York, 1992.

[29] Pulkkinen, E., Mikkohen, H., "Cationic Tannins from Conifer Bark Extracts for Use in Wastewater

Flocculation'', Ger. Offen. DE 4, 219,343, Patent, 24 Dec 1992. (C.A. 119: 33710k).

[30] Chen, J.C., et. al., ''Tannin-Containing Polymers for Water Clarification and Wastewater Treatment'', Eur. Pat. Appl. EP 630,858, Patent, 24 Dec 1994. (C.A. 122: 221955e).

[31] Furusawa, I., Furusawa, Y., ''Materials for Water Purification'', Jpn. Kokai Tokkyo JP 06 23,373, Patent, 01 Feb 1994. (C.A. 120: 306987a).

[32] Asahi Chem. Ind. Co. Ltd., ''Wastewater Treatment with Tannin'', Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 82 19,084, Patent, 01 Feb 1980. (C.A. 96: 222716j).

[33] Takatoh, M., ''Wastewater Treatment by Water Soluble Condensed Polymers'', Japan Kokai 73 34,786, Patent, 22 May 1973. (C.A. 79:96656y).

[34] Nakajima, K., Ohhara, S., ''Decolorization of Wastewater'', Japan. Kokai 77 01,962, Patent, 08 Jan 1977. (C.A. 87: 140777e).

[35] Gloaguen, U., Morvan, H., ''Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Modified Barks'', J. Environ. Sci. Health, A32(4), 901-912, 1997. (C.A. 126: 320552).

[36] Özacar, M., ''Meşe Palamutundan (*Valonia*) Elde Edilen Tanin'in Su Arıtımında Doğal Polielektrolit Olarak Kullanılması Üzerine Bir Araştırma'', Doktora Tezi, SAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Adapazarı, 1997.

[37] Kemmer, N.F., ''The Nalco Water Handbook'', 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill Book Company, Singapore, 1988.

[38] Laks, P.E., ''Condensed Tannins as a Source of Novel Biocides'', (R.W. Hemingway and J.J. Karchesy, Eds.), Chemistry and Significance of Condensed Tannins, pp. 503-515, Plenum Press, New York, 1989.

[39] Van Sumere, C.F., et. al., ''Plant Proteins and Phenolics'', (J.B. Harborne and C.F. Van Sumere, Eds.), The Chemistry and Biochemistry of Plant Proteins, pp. 211-264, Academic Press, London, 1975.

