

## Doğu ladini ve meşe kabuklarından tanen ekstraksiyon aşamasının optimize edilmesi

Oktay Gönültaş<sup>a,\*</sup>, Mualla Balaban Uçar<sup>b</sup>

**Özet:** Ülkemizde ormancılık faaliyetleri sonucunda ve ahşap levha üreten sanayi kuruluşlarında üretim prosesi sonucunda önemli miktarda atık durumunda kabuk ortaya çıkmaktadır. Yakılmak dışında değerlendirilmeyen bu atık kabukların tanen bakımından zengin olduğu bilinmektedir. Kabuklardan tanen eldesinde kullanılan çözücü türü, ekstraksiyon yöntem ve parametrelerinin optimize edilmesi kritik önemdedir. Doğru ekstraksiyon parametreleri ile gerçekleştirilen ekstraksiyonlar ile tanende ekstraksiyon aşamasında ortaya çıkabilecek otokondenzasyon reaksiyonları, yüksek sıcaklık kaynaklı termal bozunma etkileri, ekstrakt saflığının ve reaktivitesinin azalması gibi olumsuzluklar önlenabilir. Bunların yanında ekstraksiyon optimizasyonu işlemi ile daha kısa sürede daha az çözücü ve enerji kullanımı ile verimlilik artırılabilir. Bu çalışmada, orman işletmelerinde kesim sonrası ortaya çıkan doğu ladini (*Picea orientalis*) kabukları ve ahşap levha endüstrisinde levha üretimi sonrası ortaya çıkan endüstriyel atık meşe (*Quercus* spp.) kabukları su, farklı oranlarda sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), üre ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) ve bunların karışımını içeren sulu çözeltiler ile 70°C ve 100°C ekstraksiyon sıcaklığı, 1/6, 1/8 ve 1/10 kabuk:çözücü oranında, 1, 3, ve 5 saat ekstraksiyon süresi gibi parametreler kullanılarak ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Ekstraksiyon çözeltilerinde verim, stiasny sayısı ve pH değerleri belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, ladin ve meşe kabukları için % 2 sodyum sülfat+% 0.50 sodyum karbonat çözeltisi ile 1/8 kabuk çözücü oranında ve 1 saat ekstraksiyon süresinde optimum sonuçlar elde edilmiştir. Kabuk ekstraksiyon çözeltileri pH değerleri, sıcak su ekstraksiyon çözeltilerinde pH 4.5 civarında iken sodyum sülfat ve sodyum karbonatlı çözeltilerin pH'ı 7 civarındadır.

**Anahtar kelimeler:** Doğu ladini, Meşe, Kabuk, Tanen, Ekstraksiyon parametreleri

## Optimization of tannin extraction stage from oriental spruce and oak bark

**Abstract:** A significant amount of waste bark occurs as a result of forestry activities and board production process in the forest industry enterprises. It is well-known that waste barks which contain tannin generally considered as a burning material for energy production. At production stage of tannin from tree bark, the type of solvent used in the extraction and, the optimization of extraction methods and parameters are critical. With optimization of extractions parameters can be avoided the adverse effects that may occur during extraction stage such as auto condensation reactions, thermal degradation due to high temperature and, decrease in extract purity as well as reactivity. Besides, extraction optimization can be improved efficiency of process with using less solvent and energy with a shorter process time. In this study, oriental spruce (*Picea orientalis*) bark, which occurs as a result of logging from forestry enterprises and, oak (*Quercus* spp.) bark, which is industrial waste of the wood panel industry, were extracted by water, aqueous solution of different concentration of sodium sulfite ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) and, urea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) at 70°C and 100°C extraction temperatures. Also, 1/6, 1/8 and 1/10 bark-solvent ratio (m/v) and 1, 3, and 5 hours of extraction time were applied. Extraction yield, stiasny number and pH values of the extraction solutions were also determined. At the bark extraction stage, 2% sodium sulfite + 0.50% sodium carbonate solution, 1/8 bark-solvent ratio and 1-hour extraction time were obtained as an optimum result. The pH of hot water extraction solutions were around 4.5 while the pH of sodium sulfite and sodium carbonate solutions were about 7.

**Keywords:** Oriental spruce, Oak, Bark, Tannin, Extraction parameters

### 1. Giriş

Orman ürünleri sektöründeki endüstriyel kuruluşlarda üretim prosesleri sonucunda ve orman işletmelerinde tomruk üretim kesimleri sırasında ortaya çıkan atık kabuk önemli bir biyokütledir. Kabuk odundan sonra ağaç gövdesindeki ikincil en önemli doku kısmıdır. Ülkemizde orman ürünleri endüstrisinde yıllık yaklaşık 2 milyon m<sup>3</sup> atık durumunda kabuğun ortaya çıktığı bilinmektedir (Dönmez ve Dönmez, 2013). Türe ve yetiştirme koşullarına göre değişmekle birlikte bir ağacın yaklaşık %10-20'si kabuktan oluşmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Ülkemiz

türleri için bu değerlerin ortalama % 12,5 olduğu bildirilmektedir (Kurt ve Mengeloğlu, 2006). Ağaç kabukları yüksek oranda ekstraktif madde içermektedir. Bu nedenle son dönemlerde farklı kaynaklardan elde edilen atık durumundaki kabuktan biyobazlı ürünlerin eldesi ile ilgili birçok çalışma yapılmaktadır (Özdemir, 2010; Miranda vd., 2012; Feng vd., 2013; Şen vd., 2010; Pasztory vd., 2016; Kain vd., 2015). Özellikle kabuklardan sulu çözümlü ekstraksiyonları ile doğal fenolik bileşikler olan tanenlerin izole edilmesi çok uzun yıllardır bilinen ve uygulanan bir yöntemdir. Tanenler birçok bitkinin odun, dal, yaprak, kabuk ve meyvelerinde bulunan fenolik yapıdaki doğal

✉ <sup>a</sup> Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Bursa, Türkiye

<sup>b</sup> İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, İstanbul, Türkiye

@ \* **Corresponding author** (İletişim yazarı): oktay.gonultas@btu.edu.tr

✓ **Received** (Geliş tarihi): 05.04.2018, **Accepted** (Kabul tarihi): 12.09.2018



**Citation** (Atıf): Gönültaş, O., Balaban Uçar M., 2018. Doğu ladini ve meşe kabuklarından tanen ekstraksiyon aşamasının optimize edilmesi. Turkish Journal of Forestry, 19(3): 323-329. DOI: [10.18182/tjf.412956](https://doi.org/10.18182/tjf.412956)

biyopolimerlerdir. Açık kahverenginden beyaza kadar değişik renklerde ilginç kokusu ve buruk bir tadı olan amorf toz şeklindedir. Tanenler alkaloid, jelatin, protein ve birçok farklı kimyasal bileşik ile reaksiyon verme kabiliyetinde bileşiklerdir (Khanbabaee ve Ree, 2001). Bu özellikleri ile ham derinin işlenmesinde, boya endüstrisinde, kimya sektöründe, doğal tutkalların üretimi gibi alanlarda kullanılırlar. Bunların yanında mürekkep üretimi, tekstil ürünlerinin boyanması, metallerde korozyonun önlenmesi, bira ve şarabın berraklaştırılması, atık suların arıtılması, doğal emprenye maddesi olarak odun koruma gibi alanlarda da kullanıldığı bilinmektedir (Pizzi, 2016; Bisanda vd., 2003; Tomak ve Gönültaş, 2018; Özacar ve Şengil, 2003). Bitki tanenlerine karşı olan ilgi yenilenebilir doğal polimerler olmaları, birçok kaynaktan kolaylıkla elde edilebilmeleri, çevre dostu özelliklerde olmalarından dolayı her geçen gün artmaktadır. Kabuk gibi bitki dokularından tanen üretim prosesinin en önemli noktası doğru ekstraksiyon yöntemi, ekstraksiyon parametreleri ve çözücüler kullanarak tanenin yapısını ışık, hava, yüksek sıcaklık ve enzimatik reaksiyonların neden olduğu oksidatif ve termal etki ile bozmadan, kondenzasyon reaksiyonlarına neden olmadan yüksek verim ve saflıkta izole edilmesidir (Azmir vd., 2013; Ghitescu vd., 2015).

Tanen ekstraksiyonu için laboratuvar şartlarında birçok farklı ekstraksiyon metodu kullanılabilir olsa da endüstriyel ekstraksiyonlarda genellikle basit yöntemler tercih edilmektedir. Endüstriyel tanen ekstraktı genellikle poli ve monoflavonoidlerden oluşan bir fenolik karışım ve tanen olmayan materyal olarak adlandırılan basit şekerler ve polimerik karbonhidratlardan oluşur (Pizzi, 1994). Farklı ekstraksiyon teknikleriyle elde edilen tanenlerin yapılarında farklılıklar görülebilir. Özellikle biyobazlı ahşap tutkalı uygulamaları için çok fazla uygun olmayan tanen olmayan fraksiyonun oranını ekstraksiyon aşamasında azaltmak mümkündür. Taneni ekstraksiyon aşamasında modifiye ederek tanen bazlı tutkal hazırlamada sülfitleme bilinen en eski ve kullanışlı yöntemlerden biridir. Genellikle sülfitleme ile tanen çözeltisinin viskozitesi düşer ve çözünürlüğü artar. Bu etkiler suyu sevmeyen eterosiklik gruplarının giderilmesi ile olur (Pizzi, 1983). Farklı kaynaklardan tanen ekstraksiyonu için su, sodyum sülfid, sodyum bisülfid, sodyum hidroksit, sodyum karbonat, üre ve bunların karışımlarını içeren sulu çözeltiler sıklıkla kullanılmaktadır (Yazaki ve Collins, 1994; Brahim vd., 2014). Aires vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada atık durumundaki kestane meyve kabuğu, su ve farklı oranlarda (%1, 2, 4 ve 8) sodyum sülfid ve sodyum hidroksit içeren sulu çözeltiler ile 6 farklı ekstraksiyon süresinde klasik ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiş, elde edilen çözeltilerde ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı değerleri belirlenerek ekstraksiyon aşaması optimize edilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre %1 sodyum sülfid içeren ekstraksiyon çözeltisinin söz konusu örnek için en etkili çözelti olduğu ortaya konulmuştur. Sahil çamı (*Pinus pinaster* Ait.) kabuğunda ekstraksiyon şartlarının fenolik bileşik verimi üzerine etkisi incelenmiş en iyi sonuçlar ekstraksiyon çözeltisi olarak etanol kullanıldığında, 50°C sıcaklık, 90 dakika ekstraksiyon süresi ve 1:5 kabuk çözücü oranında belirlenmiştir (Jerez vd., 2006). Anadolu kestanesi (*Castanea sativa* Mill.) meyve dış kabuğu ve mavi okaliptüs (*Eucalyptus globulus* L.) ağaç kabuğu için optimum ekstraksiyon şartlarının sırasıyla 1:15 ve 1:10 örnek:çözücü

oranında, 90°C sıcaklık ve % 2.5 sodyum sülfid içeren çözeltilerle elde edildiği bildirilmektedir (Vazquez vd., 2008). Ping vd., (2011) şarap üretimi ardından ortaya çıkan atık üzüm posasından farklı oranlarda sodyum hidroksit, sodyum sülfid ve sodyum karbonat içeren sulu çözelti ekstraksiyon denemelerini üç farklı ekstraksiyon sıcaklığında gerçekleştirmiş ve 100°C ekstraksiyon sıcaklığı ve sodyum sülfid içeren çözeltiler kullanımı sonrası elde edilen sülfitlemiş üzüm posası taneninin özellikle tutkal uygulamalarında başarılı sonuçlar verdiğini ortaya koymuştur.

Bu çalışmanın amacı; orman işletmelerinde kesim sonrası ortaya çıkan doğu ladini (*Picea orientalis* L.) kabukları ve ahşap levha endüstrisinde levha üretimi sonrası ortaya çıkan endüstriyel atık durumundaki meşe (*Quercus* spp.) kabuklarından tanen eldesi işleminde ekstraksiyon çözeltisi, ekstraksiyon sıcaklığı, süre, kabuk çözücü oranı gibi parametrelerin ekstraksiyon verimi ve elde edilen ekstraktın fenolik bileşimi üzerine etkisini inceleyerek ekstraksiyon aşamasını optimize etmektir.

## 2. Materyal ve yöntem

### 2.1. Materyal

Bu çalışmada materyal olarak doğu ladini (*Picea orientalis* L.) ve saplı meşe (*Quercus robur* L.) ile sapsız meşe (*Quercus petraea* Matt.) kabukları karışımı kullanılmıştır. Ladin kabuğu örnekleri Artvin ve Trabzon bölgesi orman işletmelerinden, üretim kesimlerinden elde edilmiş tomrukların kabuk soyma aleti ile soyulmasının hemen ardından kabukların toplanması şeklinde alınmıştır. Meşe (saplı ve sapsız meşe) kabuğu karışımı ise Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin kabuk soyma işleminden çıkan üretim atıklarından temin edilmiştir. Kabuk örnekleri içerisindeki ahşap parçaları ve diğer safsızlıklar (taş ve metal parçaları, yosun, yaprak, plastikler) temizlenerek oda sıcaklığında birkaç hafta bekletilip % 10-12 rutubete kadar kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra kabuk örnekleri öğütme için uygun boyutlara parçalanmıştır. Ardından örnekler Wiley değirmende öğütülmüştür.

### 2.2. Kabuk sulu çözelti ekstraksiyonları

Öğütülmüş kabuk örnekleri için kullanılan çözücüler, kabuk çözücü oranları, ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi Çizelge 1'de verilmiştir. Ladin ve meşe kabukları için mümkün olan en yüksek ekstraksiyon veriminin elde edilebilmesi için ekstraksiyon sıcaklığı ve süresi, değişik çözelti türleri ve bunların karışımı, kabuk çözücü oranı gibi parametreler ile ekstraksiyon denemeleri yapılmıştır. Bu sayede söz konusu parametrelerin verim üzerindeki etkisi ladin ve meşe kabuk örnekleri için ortaya konulmuştur. Ayrıca ekstraksiyonun ardından verim denemelerinde kullanılan tüm örnek çözeltilerinde, çözeltideki kondanse tanen miktarının bir göstergesi olan stiasny sayısı tayini de yapılarak verim ile kondanse tanen miktarı arasındaki ilişki incelenmiştir.

Bu ekstraksiyon denemelerinde sıcak su, % 1 sodyum sülfid+% 0.25 sodyum karbonat, % 2 sodyum sülfid+% 0.50 sodyum karbonat, % 3 sodyum sülfid+% 0.75 sodyum karbonat, % 2 üre ve % 2 üre+% 2 sodyum sülfid içeren çözeltiler ile ekstraksiyon yapılmıştır. Ayrıca her bir kabuk

örneği için 1/6, 1/8 ve 1/10 olmak üzere üç farklı kabuk çözücü oranında ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Bunların yanında ekstraksiyon sıcaklığının verim üzerindeki etkisini de görülebilmesi amacıyla tüm örnekler için 70°C ve 100°C ekstraksiyon sıcaklığı uygulanmıştır. Yukarıda verilen ekstraksiyon gruplarının tamamı için ekstraksiyon süresi 1 saat olarak uygulanmıştır. Ayrıca en yüksek verim ve stiasny sayısı değerlerinin birlikte elde edildiği ekstraksiyon şartları için 3 ve 5 saatlik ekstraksiyon süreleri de denenerek, sürenin verim ve tanen özellikleri üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Son olarak ekstraksiyon verimi hesaplamaları yapılırken, kullanılan ekstraksiyon çözeltilerdeki anorganik madde miktarının tanen verimine katkısını önlemek için, anorganik madde miktarı elde edilen tanenden çıkartılarak net organik madde miktarı verim hesaplamalarında kullanılmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen tüm ekstraksiyon verimi, stiasny sayısı tayinleri, pH ölçümleri ve kül tayinleri iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiş ve sonuçların ortalamaları verilmiştir.

### 2.3. Kabuk sulu çözeltilerinde ekstraksiyon verimlerinin belirlenmesi

Kabuk ekstraksiyon aşamasında ekstraksiyon verimi, elde edilen ekstrakt çözeltilerinde 103°C'deki etüvde katı madde tayini yapılarak belirlenmiş ayrıca elde edilen çözeltilerde pH tayini yapılmıştır. pH tayini için Hanna HI 2211-05 masa üstü tip pH metre kullanılmıştır.

### 2.4. Tanenli çözeltilerde stiasny sayısı tayini

Stiasny reaksiyonu için 50 mL % 0.4'lük sulu ekstrakt çözeltisi 10 mL %37'lik formaldehit ve % 5 mL konsantre HCl çözeltisi ile reaksiyona sokulmuştur. Karışım 30 dakika geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda kaynatılmış süre sonunda çöken maddeler cam krozelere vakum altında süzölmüştür. Ardından örnekler kaynar su ile yıkanmış ve 103°C'deki etüvde kurutulmuştur. Ağırlık kaybından gidilerek stiasny sayısı belirlenmiştir (Yazaki ve Hillis, 1977).

## 3. Bulgular

### 3.1. Kabuk örneklerinde sulu ekstraksiyon verimleri ve stiasny sayısı tayini

Artvin ladin, Trabzon ladin ve meşe kabuk örneklerinde farklı oranlarda sıcak su, sodyum sülfür, sodyum karbonat, üre içeren çözeltiler ve bunların karışımları ile üç farklı kabuk çözücü oranında, iki farklı sıcaklıkta ve 1 saat ekstraksiyon süresinde tanen verimleri belirlenerek Çizelge 2'de ve stiasny değerleri Çizelge 3'de verilmiştir.

Çizelge 1. Kabuk örneklerinin sulu çözeltiler ile ekstraksiyon koşulları

Çözeltiler	Kabuk/çözücü oranı (g/ml)	Ekstraksiyon süresi (saat)			Ekstraksiyon sıcaklık (°C)	
		1	3	5	70	100
Sıcak Su	1/6		1			
	1/8	1	3	5	70	100
	1/10		1			
% 1 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6		1			
	1/8	1	3	5	70	100
	1/10		1			
% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6		1			
	1/8	1	3	5	70	100
	1/10		1			
% 3 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.75 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6		1			
	1/8	1	3	5	70	100
	1/10		1			
% 2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	1/8		1		70	
% 2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O+%2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1/8		1		70	

Çizelge 2. Ladin ve meşe kabuklarının ekstraksiyon verim değerleri

Çözeltiler	Kabuk çözücü oranı (g/ml)	Verim (%)					
		Artvin Ladin		Trabzon Ladin		Meşe	
		70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C
Sıcak Su	1/6	14.10	16.19	12.73	15.08	11.20	12.59
	1/8	15.12	17.91	12.42	15.44	12.36	13.97
	1/10	14.92	16.61	12.99	15.40	11.54	13.13
% 1 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	15.87	18.17	15.08	17.03	13.62	16.28
	1/8	16.85	20.13	15.12	17.15	15.01	16.58
	1/10	15.51	19.39	14.86	17.07	14.09	16.37
% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	17.04	18.94	16.17	19.73	14.63	17.67
	1/8	18.23	22.12	16.91	20.02	15.45	17.87
	1/10	17.30	21.06	16.48	19.73	14.98	18.03
% 3 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.75 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	18.17	20.57	16.82	20.86	15.54	18.64
	1/8	19.58	23.12	17.26	21.26	16.09	18.03
	1/10	17.92	22.67	16.69	21.14	14.69	18.97
% 2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O+%2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1/8	13.93	-	14.06	-	15.33	-
% 2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	1/8	13.34	-	11.93	-	11.73	-

Çizelge 2 incelendiğinde sıcak su ile yapılan ekstraksiyonlarda; Artvin ladin, Trabzon ladin ve meşe kabuğu için sırasıyla en yüksek tanen verimi değerleri 100 °C ekstraksiyon sıcaklığında ve 1:8 kabuk çözücü oranında sırasıyla % 17.91; %15.44 ve % 13.97 olarak belirlenmiştir. Bu örneklere ait stiasny sayısı değerleri sırasıyla 51.22; 62.47 ve 41.43 olarak tespit edilmiştir. 70°C ve 1:8 kabuk çözücü oranında yapılan ekstraksiyon işlemi elde edilen verim sonuçları %15.12; % 12.42 ve 12.36 100°C’de elde edilen sonuçlara göre daha düşük olmasına rağmen en yüksek stiasny sayısı değerleri 59.98; 60.35 ve 40.42 elde edilmiştir. Bu durum net bir şekilde ekstraksiyon sıcaklığı ile verimin paralel bir şekilde arttığını ancak stiasny sayısı değerinde artış olmadığını buna karşın tanen olmayan fraksiyon (şekerler, monomerik bileşikler vb.) çözünerek verim artışına sebep olduğunu göstermektedir. Ayrıca Pizzi (1994)’te belirtildiği gibi tanen ekstraksiyonunda 70°C’nin üzerine çıkılması ile ekstrakt veriminin artmasına karşın tanende yüksek sıcaklığın neden olduğu yapısal modifikasyonlar ve otokondenzasyon reaksiyonlarından dolayı ekstrakt üzerindeki olumsuz etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Çizelge 2 ve Çizelge 3 incelendiğinde en düşük ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı değerleri sıcak su ile yapılan ekstraksiyonlarda elde edildiği görülmektedir.

% 1’lik sodyum sülfat+% 0.25’lik sodyum karbonat çözeltisi ile yapılan kabuk ekstraksiyonu verim sonuçlarına göre en yüksek tanen verimi (Artvin ladin % 20.13; Trabzon ladin % 17.15; meşe 16.58) 100°C ekstraksiyon sıcaklığında elde edilirken, en yüksek stiasny değerleri Artvin ladin ve meşe örneği için 70°C sıcaklıkta 1/8 kabuk/çözelti oranında ( 60.98 ve 48.30), Trabzon ladin örneğinde ise yine aynı sıcaklıkta 1/10 kabuk çözücü oranında belirlenmiştir. Ayrıca sıcak su çözeltisi ekstraksiyonu ile kıyaslandığında % 1’lik sodyum sülfat+% 0.25’lik sodyum karbonat ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı değerlerinde yaklaşık % 10 ve üzerinde bir artış tespit edilmiştir

%2 sodyum sülfat+%0.50 sodyum karbonat çözeltisi ile ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı değerleri incelendiğinde 100°C ekstraksiyon sıcaklığında Artvin ve Trabzon ladin örnekleri için en yüksek verim değerlerinin 1/8 kabuk çözücü oranında elde edilirken (%22.12 ve %20.02) meşe örneği için ise yine aynı sıcaklıkta 1/10 kabuk çözücü oranında en yüksek verim (%18.03) belirlenmiştir. Buna karşın yine en yüksek stiasny sayısı değerleri 70°C sıcaklıkta görülmektedir. Genel olarak %2 sodyum sülfat+%0.50 sodyum karbonat ile ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı değerlerinin % 1’lik sodyum sülfat+% 0.25’lik sodyum karbonat ekstraksiyonundan elde edilen değerlerden daha yüksek olduğu ilgili çizelgelerde görülmektedir.

Kabukta tanen ekstraksiyonunda kullanılan bir diğer çözelti % 3 sodyum sülfat+% 0.75 sodyum karbonat çözelti karışımıdır. Bu çözeltiyle yapılan ekstraksiyon verim değerleri incelendiğinde 100°C ekstraksiyon sıcaklığında yine 1/8 ve 1/10 kabuk çözücü oranında maksimum verim sonuçları görülmektedir. Ancak daha önceki çözeltilerde de olduğu gibi stiasny sayısı için en yüksek değerler 70°C ekstraksiyon sıcaklığında elde edilmiştir. % 3 sodyum sülfat+% 0.75 sodyum karbonat çözelti karışımı kullanılarak yapılan ekstraksiyonda, bu çalışmada denenen tüm çözeltilerden elde edilen en yüksek verim ve stiasny sayı değerleri belirlenmiştir.

Çalışma kapsamında ayrıca ekstraksiyon çözeltisi olarak % 2 üre+% 2 sodyum sülfat ve % 2 üre çözeltisi kullanılarak 70°C ve 1/8 kabuk çözücü oranında ekstraksiyon yapılmıştır. % 2 üre+% 2 sodyum sülfat ekstraksiyonunda verim ve stiasny değerleri sırasıyla Artvin ladin için % 13.93 ile 60.70; Trabzon ladin için % 14.06 ile 66.02 ve meşe örneği için % 15.33 ile 51.05 olarak elde edilmiştir. % 2 üre içeren ekstraksiyonda ise sırasıyla verim; % 13.34; 11.93 ve 11.73; stiasny sayısı değerleri 52.30; 60.18 ve 41.75 bulunmuştur.

Çizelge 3. Ladin ve Meşe kabuklarının stiasny sayısı değerleri

Çözeltiler	Kabuk çözücü oranı g/ml	Stiasny sayısı					
		Artvin Ladin		Trabzon Ladin		Meşe	
		70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C
Sıcak Su	1/6	50.28	46.40	52.15	59.28	38.40	42.02
	1/8	59.98	51.22	60.35	62.47	40.42	41.43
	1/10	51.87	47.53	59.05	59.80	44.65	43.68
% 1 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	58.95	55.68	62.75	65.27	50.17	50.72
	1/8	60.98	55.60	60.55	65.98	48.30	50.42
	1/10	59.77	55.05	65.30	65.92	51.43	51.52
% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	60.62	57.18	64.12	65.40	52.58	51.10
	1/8	63.00	56.90	63.15	66.25	52.40	50.63
	1/10	60.55	56.38	68.67	65.80	56.05	51.97
% 3 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.75 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	60.20	57.88	66.32	64.92	53.20	51.22
	1/8	61.15	57.57	64.75	66.65	53.02	51.37
	1/10	60.57	56.75	67.43	66.45	56.82	52.38
% 2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O+%2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1/8	60.70	-	66.02	-	51.05	-
%2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	1/8	52.30	-	60.18	-	41.75	-

Çalışma kapsamında Artvin ladin ve meşe kabuğu örnekleri için ekstraksiyon süresinin (1, 3 ve 5 saat) verim ve stiasny sayısı üzerine etkisi araştırılmış ve sonuçlar Çizelge 4'te verilmiştir. Artvin ladin ve meşe kabuğu örneklerinde 70°C sıcaklık, 1/8 kabuk çözücü oranında, 1, 3 ve 5 saatlik ekstraksiyon süresinde elde edilen sonuçlar incelendiğinde ekstraksiyon süresine bağlı olarak verim artmıştır. Ancak 3 ve 5 saatlik ekstraksiyonlarla elde edilen çözeltilerin stiasny sayısı değerlerinde, ekstraksiyon verimindeki artışla ters orantılı önemli düşüşler görülmektedir. Ladin kabuğu için % 2 sodyum sülfid+% 0.50 sodyum karbonat ekstraksiyonunda 1 saat için % 18.23; 3 saat için % 19.28 ve 5 saat için % 19.57 değerleri elde edilmiştir. 5 saat ekstraksiyon süresi için elde edilen değer ladin kabuk sulu ekstraksiyonları için elde edilen en yüksek değerlerden biri olmasına karşın aynı çözeltilerin stiasny sayısı değeri (% 52.48) en düşük değerlerden biridir. Aynı durum meşe kabuk örneği için de geçerlidir. Bu sonuçlar, ekstraksiyon süresinin artması ile verimdeki bu artışın çözeltideki tanen olmayan fraksiyondan kaynaklandığını, ladin ve meşe kabuklarının ekstraksiyonunda optimum ekstraksiyon süresinin 1 saat ile sınırlı olması gerektiği görülmektedir.

Bilindiği üzere tanen organik bir bileşiktir ve bu organik bileşik içerisindeki anorganik madde miktarı safsızlık olarak görülmektedir. Kabuktan tanen üretimi sırasında verimi artırmak için çözeltilere eklenen sodyum sülfid, sodyum

karbonat gibi tuzlar anorganik maddelerdir. Tanende bu anorganik maddelerin yüksek oranda bulunması tanenlerin birçok kullanım alanında istenmeyen bir durumdur. Bu nedenden dolayı lignoselülozik kaynaklardan ekstraksiyonla elde edilen tanen içerisindeki anorganik madde miktarının, ekstraksiyon aşamasında kullanılacak çözeltiler ve ekstraksiyon sonrası elde edilecek tanenin anorganik madde miktarı dikkate alınması gerekmektedir. Çalışma kapsamında üretilen tanenler için kül tayini yapılarak tanenlerdeki anorganik madde miktarı da belirlenmiştir. Sıcak su ile üretilen ladin taneninde ortalama % 3, meşe taneninde ise ortalama % 7 anorganik madde olduğu belirlenmiştir. Ancak en yüksek tanen verimi ve stiasny sayısı değerlerinin elde edildiği %3 sodyum sülfid+% 0.75 sodyum karbonat çözeltisi ile ekstraksiyon ile elde edilen tanende anorganik madde miktarı % 20'lerin üzerine çıkmaktadır.

### 3.2. Ekstraksiyon çözeltilerinin pH değerleri

Artvin ladin, Trabzon ladin ve meşe kabuk örneklerinde 70°C ve 100°C ekstraksiyon sıcaklığında, sıcak su, sodyum sülfid, sodyum karbonat, üre içeren çözeltiler ve bunların karışımları ile 1/6, 1/8 ve 1/10 kabuk çözücü oranında, 1 saat ekstraksiyon süresinde elde edilen pH değerleri Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 4. Ekstraksiyon verimi üzerine ekstraksiyon süresinin etkisi.

Örnek	Çözeltiler	Verim (%)			Stiasny sayısı		
		1 saat	3 saat	5 saat	1 saat	3 saat	5 saat
Ladin	Sıcak Su	15.12	16.89	17.14	59.98	57.27	53.68
	% 1 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16.85	18.41	18.91	60.98	59.13	51.02
	% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18.23	19.28	19.57	63.00	60.75	52.48
	% 3 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.75 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19.58	20.92	21.61	61.15	58.44	49.96
Meşe	Sıcak Su	12.36	14.43	15.61	40.42	42.21	42.62
	% 1 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.01	17.48	18.09	48.30	51.17	50.13
	% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15.45	17.31	18.92	52.40	49.51	47.16
	% 3 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> +%0.75 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16.09	18.26	19.55	53.02	47.63	48.14

Çizelge 5. Kabuk ekstraksiyon çözeltilerinde pH değerleri.

Çözeltiler	Kabuk çözücü oranı g/ml	Artvin Ladin		Trabzon Ladin		Meşe	
		70°C	100°C	70°C	100°C	70°C	100°C
Sıcak Su	1/6	4.53	4.51	4.51	4.49	4.57	4.54
	1/8	4.54	4.50	4.58	4.48	4.57	4.56
	1/10	4.56	4.55	4.62	4.53	4.61	4.55
% 1 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + %0.25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	6.86	6.74	6.74	6.33	6.59	6.51
	1/8	6.94	6.83	6.93	6.57	6.43	6.36
	1/10	7.03	6.98	6.91	6.43	6.51	6.24
% 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + %0.50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	7.65	7.33	7.67	7.54	7.19	7.08
	1/8	7.67	7.38	7.44	7.28	7.05	7.14
	1/10	7.55	7.29	7.28	7.19	7.07	6.96
% 3 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> + %0.75 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1/6	7.99	7.93	8.01	7.97	7.44	7.38
	1/8	8.08	7.99	7.77	7.70	7.44	7.37
	1/10	7.84	7.75	7.65	7.61	7.41	7.30
% 2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O + % 2 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1/8	6.13	-	5.89	-	5.71	-
% 2 CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O	1/8	4.10	-	4.28	-	4.19	-

Sonuçlar incelendiğinde sıcak su ekstraksiyonunda ekstraksiyon sıcaklığı ve kabuk çözücü oranının elde edilen ekstraktın pH'ı üzerinde önemli bir etkisi olmadığı görülmektedir. 70°C sıcaklık ve 1/8 kabuk çözücü oranında Artvin ladin örneği için sıcak suda pH 4.54; %1 sodyum sülfat+% 0.25 sodyum karbonat ekstraksiyonunda pH 6.94; %2 sodyum sülfat+% 0.50 sodyum karbonat ekstraksiyonunda pH 7.67; %3 sodyum sülfat+% 0.75 sodyum karbonat ekstraksiyonunda pH 8.08; % 2 üre+% 2 sodyum sülfat ekstraksiyonunda pH 6.13; % 2 üre ekstraksiyonunda pH 4.10 olarak belirlenmiştir. Meşe kabuğu örneği için aynı sıcaklık ve kabuk çözücü oranında, aynı ekstraksiyon çözeltilerinde sırasıyla, 4.57; 6.43; 7.05; 7.44; 5.71 ve 4.19 pH değerleri belirlenmiştir. pH sonuçlarından görüldüğü üzere ekstraksiyon çözeltilerindeki sodyum sülfat ve sodyum karbonat miktarının artışı ile elde edilen ekstraktın pH'ı da yükselmektedir. Ekstraksiyon çözeltilerinde üre kullanımının ise pH'ı azaltan bir etkiye sahiptir. Özellikle biyotutkal üretiminde kullanılacak tanenin pH'ı mümkün olduğunca bazik olması tutkal performansı ve hazırlanacak formülasyonda pH ayarlamak için daha az miktarda baz (NaOH vb.) kullanılması açısından istenilen bir durumdur. Biyotutkal formülasyonlarında daha uzun jel zamanı ve raf ömrü için genelde pH 10-12 civarında çalışılmaktadır. Bu nedenle de sülfat taneni nötre yakın pH değerleri ile biyotutkal üretimine daha uygun olduğu bilinmektedir (Gönültaş, 2013).

#### 4. Sonuç ve öneriler

Her üç kabuk örneği için tanen verimi ve stiasny sayısı değerleri incelendiğinde hem verim hem de stiasny sayısı için en düşük değerlerin sıcak su ekstraksiyonunda elde edildiği görülmektedir. %1 sodyum sülfat+% 0.25 sodyum karbonat, %2 sodyum sülfat+0.50 sodyum karbonat ve %3 sodyum sülfat+%0.75 sodyum karbonat içeren çözeltiler ile yapılan ekstraksiyonlarda çözeltilerdeki sodyum sülfat ve sodyum karbonat oranının birlikte artması ile verim ve stiasny sayısı değerleri artmaktadır. 70°C ekstraksiyon sıcaklığı ve 1/8 kabuk çözücü oranında, sıcak su ile % 3 sodyum sülfat ve %0.75 sodyum karbonat içeren çözeltinin verimi ve stiasny sayıları karşılaştırıldığında Artvin ladin için % 29 verim % 2 stiasny sayısı; Trabzon ladin için % 38 verim % 10 stiasny sayısı ve son olarak meşe için % 30 verim artışı ile % 19 stiasny sayısı değerlerinde artış görülmektedir.

Tanenin özellikle biyotutkal üretiminde kullanılabilmesi için ekstrakt saflığı oldukça önemli olduğu bilinmektedir. Bu nedenden dolayı ekstraksiyon işlemlerinde yukarıda verilen verim artışı ve stiasny sayısı değerleri de dikkate alınarak % 2 sodyum sülfat+% 0.50 sodyum karbonat içeren çözeltiler en uygun ekstraksiyon parametreleri olarak önerilmektedir. Söz konusu çözeltiler ekstraksiyonu sonucu elde edilen tanenlerde kül tayini sonuçlarına göre, ladin sülfat taneni % 11.50 ve meşe sülfat taneni % 15.43 anorganik madde içermektedir.

Ayrıca tanenin ticari olarak farklı kullanım alanlarında depolama ve raf ömrü avantajlarından dolayı toz olarak üretilmektedir. Toz tanen üretimi genellikle ekstraksiyon sonrası elde edilen tanen çözeltilerinin püskürtmeli kurutucu cihazında suyunun uzaklaştırılması ile üretilmektedir. Bu aşamada tanen çözeltilerinin konsantrasyonunun düşük olması

istenilmeyen bir durumdur. Yüksek konsantrasyonda tanen çözeltileri ile çalışmak toz tanen üretiminde enerji tasarrufu sağlamaktadır. Bu nedenlerden dolayı verim ve stiasny sayısı değerleri de göz önünde bulundurularak 1/8 kabuk çözücü oranının en uygun oran olduğu değerlendirilmektedir.

Çalışma kapsamında ladin ve meşe kabuğu örnekleri için ekstraksiyon süresinin ekstraksiyon verimi ve stiasny sayısı üzerindeki etkileri incelenmiş olup her iki tür içinde en uygun ekstraksiyon süresinin 1 saat olması gerektiği değerlendirilmektedir. Tanen ekstraktının pH'ı özellikle tutkal uygulamalarında oldukça önemlidir. Çalışma sonucunda ekstraksiyonda kullanılan çözeltiler bileşiminin elde edilen tanenin pH'ı üzerinde belirleyici etkileri olduğu görülmüştür.

#### Açıklama

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir (Proje no: T-22881).

#### Kaynaklar

- Aires, A., Carvalho, R., Saavedra, M. J., 2016. Valorization of solid wastes from chestnut industry processing: extraction and optimization of polyphenols, tannins and ellagitannins and its potential for adhesives, cosmetic and pharmaceutical industry. *Waste Management*, 48, 457-464.
- Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N., Omar, A.K.M., 2013. Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, 117, 426-436.
- Bisanda, E.T.N., Ogola, W.O., Tesha, J.V., 2003. Characterization of tannin resin blends for particle board applications. *Cement & Concrete Composites*, 25, 593-598.
- Brahim, M., Gambier, F., Brosse, N., 2014. Optimization of polyphenols extraction from grape residues in water medium. *Industrial Crops and Products*, 52, 18-22.
- Dönmez, İ.E., Dönmez, Ş., 2013. Ağaç kabuğunun yapısı ve yararlanma imkânları. Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi, 14, 156-162.
- Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M., Xu, C. C., 2013. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26, 560-578.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin New York.
- Gönültaş, O., 2013. Doğu ladin (*Picea orientalis*) ve meşe (*Quercus* spp.) kabukları tanenin biyotutkal üretiminde kullanılması. Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ghitescu, R. E., Volf, I., Carausu, C., Buhlmann, A.M., Gilca, L.A., Popa, V.I., 2015. Optimization of ultrasound-assisted extraction of polyphenols from spruce wood bark. *Ultrasonics Sonochemistry*, 22, 535-541.

- Jerez, M., Pinelo, M., Sineiro, J., Nunez, M. J., 2006. Influence of extraction conditions on phenolic yields from pine bark: assessment of procyanidins polymerization degree by thiolysis. *Food chemistry*, 94(3), 406-414.
- Kain, G., Barbu, M.C., Richter, K., Plank, B., Tondi, G., Petutschnigg, A., 2015. Use of tree bark as insulation material. *Forest Products Journal*, 65 (3-4).
- Khanbabae, K., Ree, T.V., 2001. Tannins: classification and definition. *Natural Product Reports*, 18, 641–649.
- Kurt, R., Mengeloğlu, F., 2006. Potential utilization of bark residues in Turkey. 1st International Non-wood Forest Products Symposium, 1-4 November 2006, Trabzon, 623-630.
- Miranda, I., Gominho, Mirra, I., Pereira, H., 2012. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes. *Industrial Crops and Products*, 36, 395-400.
- Özacar, M., Şengil, İ.A., 2003. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 229(1-3), 85-96.
- Özdemir, H., 2010. Bark tannins from commercially important Turkish conifer trees and their use as adhesive in fiberboard. Ph.D. Thesis, Institute of Natural Science, Istanbul University.
- Pasztory, Z., Mohacsine, I. R., Gorbacheva, G., Börösök, Z., 2016. The utilization of tree bark. *BioResources*, 11(3), 7859-7888.
- Ping, L., Pizzi, A., Guo, Z.D., Brosse, N., 2011. Condensed tannins from grape pomace: characterization and utilization as wood adhesives for wood particleboard. *Industrial Crops and Products*, 34: 907– 914.
- Pizzi, A., 1983. *Wood Adhesives Chemistry and Technology*. Marcel Dekker: New York, vol. 1, 0-8247-1579-9.
- Pizzi, A., 1994. *Advanced Wood Adhesives Technology*. Marcel Dekker Inc., New York, 978-0824-7926-64.
- Pizzi, A., 2016. Wood products and green chemistry. *Annals of Forest Science*, 73, 185-203.
- Şen, A., Miranda, I., Santos, S., Graça, J., Pereira, H., 2010. The chemical composition of cork and phloem in the rhytidome of *Quercus cerris* bark. *Industrial Crops and Products*, 31(2), 417-422.
- Tomak, E.D., Gönültaş, O., 2018. The Wood Preservative Potentials of Valonia, Chestnut, Tara and Sulphited Oak Tannins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 38,183-197.
- Vazquez, G., Fontenla, E., Santos, J., Freire, M.S., Alvarez, J.G., Antorrena, G., 2008. Antioxidant activity and phenolic content of chesnut (*Castanea sativa*) sheel and Eucalyptus (*Eucalyptus globus*) bark extracts. *Industrial Crops and Products*, 28, 279-285.
- Yazaki, Y., Hillis, W.E., 1977. Polyphenolic extractives of *Pinus radiata* bark. *Holzforschung*, 31 (1), 20-25.
- Yazaki, Y., Collins, P.J., 1994. Wood adhesives from *Pinus radiata* bark. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 52, 185-190.