



## Derleme/Review

### Genel Bir Bakış: Doğal Boyarmaddeler

Ozan DEVEOĞLU<sup>1,2,\*</sup>, Recep KARADAĞ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Marmara Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 34722, İstanbul  
<sup>2</sup>Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 18100, Çankırı  
<sup>3</sup>Marmara Üniversitesi, GSF, Doğal Boya Araştırma Laboratuvarı, 34718, İstanbul

#### Özet

Günümüzde doğal renklendiriciler gösterdikleri çeşitli antioksidan, antibakteriyal, antimikrobiyal v.b. aktivitelerinden ve bazı sentetik renklendiricilerin insan sağlığı üzerinde olumsuz etkilerinin gün yüzüne çıkmasından beridir ilgi odağı haline gelmişlerdir. Bu çalışmada, doğal renklendiricilerin kaynakları, sınıflandırılmaları ve kimyasal bileşenleri tartışılmıştır.

**Anahtar kelimeler:** Doğal boyarmadde, flavonoid, antrakininon, indigoid, doğal renklendirici.

### Natural Dyestuffs: An Overview

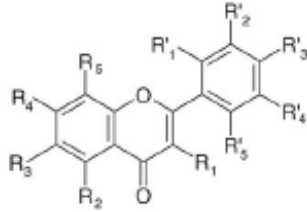
#### Abstract

Nowadays natural colourants which have various antioxidant, antibacterial, antimicrobial, etc. activities have been point of interest since the emerged negative effects upon human health of some synthetic colourants. In this study, chemical components, types and sources of natural colourants were discussed.

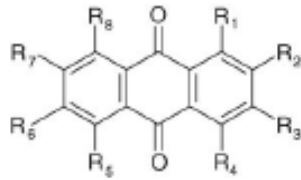
**KeyWords:** Natural dyestuff, flavonoid, anthraquinone, indigoid, natural colourants.

## Giriş

Boya ve pigment olarak farklı alanlarda kullanılan bitki ve böceklerin (cehri, kökboya, muhabbet çiçeği, çivit otu ve koşinil, kermes, lak böceği v.b) içerdikleri flavonlar, flavonollar, antrakinonlar ve indigotin bileşikleri doğal boyarmaddeler olarak bilinmektedir [1-3]. Doğal boyarmaddelerin iki önemli grubunu flavonoidler ve antrakinonlar oluşturur (Şekil 1 ve Şekil 2) [4,5].



Şekil 1. Flavonoid grubunun genel yapısı.



Şekil 2. Antrakinon grubunun genel yapısı.

Flavonoidler ve antrakinonlar metallerle kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler [6,7] ve etkin metal kelatlarıdır [8]. Bu boyarmaddelerin kalay(II) [SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O], alüminyum(III) [KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O], demir(II) [FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O], kalsiyum(II) [Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O] gibi metaller ile oluşturdukları metal-flavonoid ya da antrakinon kompleksleri doğal pigmentler olarak bilinir [8,9].

Tarih öncesi zamandan beri doğal boyarmaddeler; tekstil elyafı (yün, pamuk, ipek, deri v.b.), duvar resimleri, tablolar gibi çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Doğal boyarmaddelerin kullanımı 1856'da sentetik boyarmaddelerin keşif edilmesinden sonra hızlı bir şekilde azalmıştır [10]. Doğal boyarmaddeler sentetik boyarmaddeler ile karşılaştırıldıklarında genelde çevre kirliliğine yol açmazlar. Bu boyarmaddeler daha az toksik ve daha az alerjeniktirler. Bu avantajlarından dolayı son on yılda doğal boyarmaddelerin kullanımı; gıda, farmasötik, kozmetik ve tekstil boyama endüstrisi alanında ivme kazanmıştır [11]. Günümüzde de doğal boyarmaddelerin kullanımını desteklemek adına birçok doğal boya projeleri başlamış ve sayıları gün geçtikçe artmaktadır [1].

Doğal boyarmaddelerin analizlerinde en çok kullanılan yöntemler kromatografik yöntemlerdir. Bu yöntemlerden İTK, HPLC ve LC-MS son yıllarda en fazla tercih edilen yöntemlerdir. Bu yöntemler gerek tarihi objelerdeki boyarmaddelerin analizinde gerekse de bazı bitki ve böceklerin içerdiği boyarmaddelerin analizlerinde kullanılmaktadır [1,12].

## Doğal Boyarmaddeler ve Önemi

Doğal boyarmaddeler, doğada bazı bitkiler, hayvanlar [13], likenler ve mantarlar tarafından sentezlenen maddelerdir [14]. Doğal boyarmaddeler ve doğal boyamacılık en az tekstil tarihi kadar eskidir [15]. Doğal boyamacılığın tekstil elyafında kullanımının MÖ 4000 yıllarında Hindistan’ da ve Mezopotamya’da başlamış olduğu bilinmektedir [1]. En yaygın olarak kullanılmış sarı doğal boyarmadde içeren bitkiler muhabbet çiçeği (*Reseda luteola* L.), boyacı sumacı (*Cotinus coggyria* Scop.), boyacı katırtırnağı (*Genista tinctoria* L.), *Serratula tinctoria* L. Gaud ve bazı cehri (*Rhamnus*) türleridir [16]. Eski çağlarda özellikle kırmızı renk elde etmek için dünyanın çeşitli bölgelerinde bazı böceklerden yararlanılmıştır. Kırmızı boyarmaddeler içeren pek çok böcek türü arasında önem kazanmış olanlar, lak böceği (*Kerria lacca* Kerr), Amerikan koşinili (*Dactylopius coccus* Costa) [17], kermes (*Kermes vermilio* Planchon), ekin koşinil (*Porphyrophora tritici* Bod.), Polonya kermesi (*Porphyrophora Polonica* L.) dir [1]. Kırmızı renk elde edilen en önemli bitkisel doğal boyarmadde kaynağı ise kökboya (*Rubia tinctorum*) bitkisinin kökleridir [14]. Doğada yeşil renk boyarmadde veren bir bitki veya böcek bulunmamaktadır. Yeşil renk sarı renk veren bitkilerle mavi renk veren bitkilerin birlikte kullanılması ile elde edilir. Geleneksel olarak uygulanan yeşil renk reçetelerinde genellikle önce indigo ile mavi renge boyama yapılır. Daha sonra mordanlanan elyaf sarı renk veren bir bitki ile ikinci kez boyanarak yeşil renk elde edilir. Yapılan analizler göstermektedir ki yeşil renk; Osmanlı döneminde üretilmiş kumaşlarda ve halılarda önce indigo ile sonra muhabbet çiçeği ile boyanmıştır. İran’ da ise önce mordanlı boyama yöntemi ile sarı renge sonra indigo ile yeşil renge boyanmıştır. Turuncu rengin elde edilmesi için genellikle önce sarı renk boyama yapılır. Daha sonra aynı boya banyosunun içersine bir miktar kökboya ilave edilerek rengin turuncuya dönüşmesi sağlanır. Yapılan birçok tarihi tekstilin turuncu renk boyarmadde analizlerinde sarı renk için kullanılan boyarmaddelerin yanında kırmızı renk için kullanılan boyarmaddelere de rastlanmıştır. Bu durum turuncu rengin boyanmasında sarı renk boyamalarda kullanılan bitkilerle birlikte kırmızı renk boyamalarda kullanılan bitkilerin birlikte kullanılmış olduğunu göstermektedir [1]. Doğal boyarmaddelerden bazıları belirli metalik katyonlar ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Sn^{2+}$ ) ile kompleksleşme sonrasında renk değiştirirler [2]. Çoğu doğal boyarmadde düşük ışık ve yıkama haslığına sahiptir. Bu nedenle haslığı arttırabilmek için boyama öncesi, esnası veya sonrasında uygun kimyasal maddelerle bir işlemde daha geçirilir. Bu işlem “mordanlama” olarak bilinir. Mordan maddeleri boyarmaddenin haslığını arttırmanın yanında farklı renk tonları elde etmek için de kullanılır [18,19].

Doğal boyamacılık da kullanılmış olan hayvansal ve bitkisel boyarmaddeler 19. yüzyılın sonlarında sentetik boyarmaddelerin sentezleri ile birlikte giderek azalmış ve hatta ortadan kalkma noktasına gelmiştir. Günümüzde ise sentetik boyarmaddelerin birçoğunun toksik, kanserojen ve atıklarının çevre kirliliğine neden oldukları anlaşılmış olması doğal boyarmaddeleri yeniden gündeme taşımıştır [1,11].

Doğal boyarmadde bitkileri çevre kirliliği oluşturmayan [20], toksik ve kanserojen olmayan yıllık veya iki yıllık bitkilerdir. Hatta hayvansal kökenli boyarmaddelerin bazı özellikleri bitkisel boyarmaddelerden daha üstün olmasına rağmen, son yıllarda kullanılması tercih edilmemiştir. Bunun nedeni ise temiz teknoloji ve çevreye duyulan önemden gelmektedir [1]. Kullanılan boya bitkilerinin birçoğu geçmişte olduğu gibi günümüzde de tekstil boyamanın yanı sıra ilaç, kozmetik ve gıdaların renklendirilmesi gibi farklı alanlarda da kullanılmaktadır [1,21]. Bu kapsamda kullanılan bitkilerin birçoğu bitki çayları ile aynı veya ayrı etken maddelere sahiptirler [1]. Son zamanlarda bu bitkilerden nar (*Punica granatum*) ve çoğu diğer doğal boyarmaddelerin çok miktarda tannin içerdiklerinden dolayı güçlü antimikrobiyal özelliğe sahip oldukları saptanmıştır. Bunun yanında ceviz ağacı (*Juglans regia* L.)’ nin

yaprakları ve meyvesinin kabuğundan juglon, kına (*Lawsonia inermis* L.)' dan lawson gibi naptokinonlarca zengin çeşitli bitki kökenli doğal boyarmaddelerin antibakteriyal ve antifungal özelliklere sahip oldukları da saptanmıştır [22]. Flavonoidler (flavonlar ve flavonoller) en yaygın olarak kullanılmış sarı renk boyarmaddelerde temel kromoforlardır. Şeker türevleri olarak bitkilerde oluşurlar, temel aglikona hidrolizlenirler, karbonil grubu ve komşu fenolik grup üzerinden mordan ile bir metal kompleksi sayesinde elyafa bağlanırlar [16]. Bir yıllık veya iki yıllık olan bu boya bitkileri toplanmadıkları zaman kuruyarak toprağa geri dönmektedirler. Doğal boyamacılıkta kullanılan bitkiler o yörede doğal olarak yetişen bitkilerdir. Bunlar toplandıktan sonra boyama için kullanılırlar. Bitki atıkları ise bir yıldan daha kısa bir sürede doğal gübre olarak tekrar toprağa karışır. Kısacası bu bitkiler ister kullanılsın isterse kullanılsın bir yıl sonra tekrar kendiliğinden yetişmektedir. Bu nedenle bu bitkilerin kullanılmaması heba olup gitmesi anlamına gelmektedir. Doğal boyamacılık da birçok metal tuzları kullanılmasına rağmen son yıllarda, toksik, kanserojen ve çevre kirliliğine yol açmayan metal tuzlarından yalnızca alüminyum ve demir şapları kullanılmaktadır. Öteki metal tuzlarının daha çok renk seçeneği olmasına karşın toksik, kanserojen ve çevre kirliliğine neden olmaları kullanımlarını engellemektedir [1].

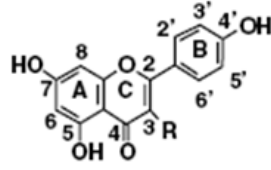
## Doğal Boyarmaddelerin Sınıflandırılması

### Flavonoidler

Flavonoidler bitkiler tarafından sentezlenen düşük molekül ağırlıklı fenolik bileşiklerin bir sınıfını oluştururlar [23]. Bir milyar yıldır bitkiler aleminde var oldukları sanılır [24,25]. Bu sınıf 8000' den daha fazla flavonoid bileşikleri içerir [26]. Flavonoidler çiçekli bitkilere renk veren maddelerdir [4]. Flavonoidler birkaç bitkisel olmayan kaynağa da sahiptirler. *Satyridae*, *Lycaenidae* ve *Papilionidae* familyalarında ki kelebeklerin kanat ve gövdelerindeki renkleri oluştururlar [27]. Flavonoidler aynı zamanda insan sağlığı üzerinde önem teşkil eden bileşenlerin en yaygın gruplarından birisidir [4]. Tıp alanında; iltihap önleyici, antialerjik, tümör oluşumunu önleyici, antiviral, şeker hastalığını önleyici, damar koruyucu, antioksidan [28], antimikrobiyal ve enzim inhibe edici [29] olarak kullanılmaktadır. Flavonoidler yapılarında 4 pozisyonunda bir karbonil (C=O) ve 5 (ya da 3) pozisyonunda bir hidroksil (OH) grubu içerdiğinden metallerle kompleks yapma yeteneklerine sahiptirler [27]. Metal iyonları ile flavonoidlerin etkileşimi biyolojik olarak önemli bir aşamadır [30]. Bu etkileşim flavonoidlerin bazı biyolojik ve antioksidan özelliklerini değiştirebilir [6]. Flavonoidler, glikozidler gibi canlı hücrelerde ortaya çıkarak, sıcak asit ve enzimler ile, aglikon ve şekere parçalanabilirler [31].

### Flavonoidler'in Genel Yapısı

Flavonoidler, aromatik oksijen içeren bitkilerin; kök, gövde, yaprak, kabuk ve çiçeklerinde bulunan heterosiklik yapılardır. Kimyasal olarak 2-fenil-1,4-benzopiron sistemler olarak bilinirler (Şekil 3) [4,30]. Flavonoidler 15 karbon atomu üzerinde oluşmuş yapılardır. Yapı üçlü bir karbon köprüsü (C halkası) ile bağlı olan iki fenil (A ve B halkaları) halkasından oluşur [32]. Flavonoidler çoğu kez 3, 5, 7, 2', 3', 4', 5' pozisyonlarında hidroksillenmişlerdir [33].



Şekil 3. Flavonoid yapısının numaralandırılışı.

### Flavonoidler'in Sınıflandırılması

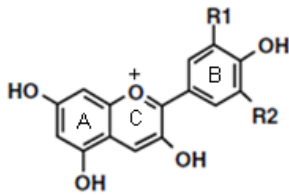
Flavonoidler C halkası etrafındaki çeşitliliklere göre başlıca 7 sınıfa ayrılabilir [34]. Antosiyanidinler, antosiyaninler, proantosiyanidinler, flavanonlar, flavonlar, flavonoller, isoflavonlar olarak sınıflandırılabilirler [32].

### Antosiyanidinler

Flavonoidlerin bu sınıfını oluşturan antosiyanidinler C halkasında –OH grubuna sahiptirler (Şekil 4) [30]. Antosiyanidin sınıfını oluşturan flavonoidlerin yapısı A ve B halkalarındaki H, OH ve OCH<sub>3</sub> gruplarının varlığıyla çeşitlenir (Tablo 1) [29,34].

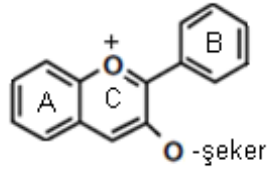
Tablo 1. Antosiyanidin yapıları.

Antosiyanidin	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Siyanidin	H	OH
Delphinidin	OH	OH
Malvidin	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
Pelargonidin	H	H
Petunidin	OCH <sub>3</sub>	OH
Peonidin	OCH <sub>3</sub>	H



Şekil 4. Antosiyanidin çekirdeği.

Yunanca' dan anthos, bir çiçek ve kyanos koyu mavi anlamına gelen antosiyaninler kimyasal olarak flavan' a benzer flavonoidlerdir. Temel yapının farklı hidroksillenmiş pozisyonlarında bağlanmış bir ya da daha fazla şeker molekülü ile ve 2 pozisyonunda (C6-C3-C6) ikinci bir aromatik B halkası taşıyan halka ile bir 15 karbon dizilişine dayanır (Şekil 5).

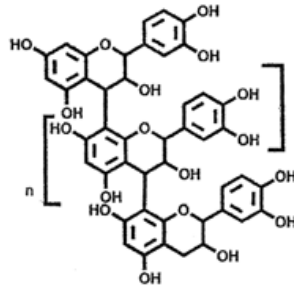


Şekil 5. Antosiyanin çekirdeği.

Antosiyanin içeren bitkilerdeki renklerin geniş çeşitlilikleri; hidroksil gruplarının sayısına, metoksilasyon derecesine, monosakkaritlerin sayısına ve bağlanma pozisyonlarına, karboksilik asitlerin sayısına, monosakkaritlerin açılmiş türevlerine ve biyolojik çevrenin pH'ına bağlıdır [35].

### **Proantosiyanidinler**

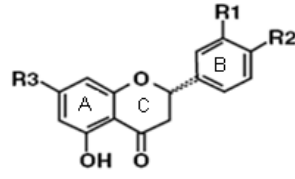
Proantosiyanidinler çoklu antosiyanidin benzeri yapılardan oluşan oligomer ya da polimerlerdir (Şekil 6). Proantosiyanidinler “kondenze tanninler” olarak da adlandırılır. Polimerizasyon derecesi 2 ile 48 birim aralığında olabilir. Elma, kakao, üzüm (*Vitis vinifera* L.) [36], fasülye, kayısı (*Armeniaca vulgaris* Lam.), kiraz (*Prunus avium*), şeftali, kırmızı şarap, yeşil çay (*Camellia sinensis*), siyah çay, böğürtlen (*Rubus caesius*) ve bunun gibi birçok ürün proantosiyanidinleri içerir [33].



Şekil 6. Proantosiyanidin yapısı.

### **Flavanonlar**

Flavanonlar C halkasında doymamış bir karbon - karbon bağına sahiptirler (Şekil 7) [34]. Aglikon ve glikozitler olarak doğada bulunurlar [32]. Flavonoidlerin başlıca çeşitini oluşturan flavanonlar turuncgillerde (*citrus*) bulunur. Bunun yanında diğer gıdalarda da düşük oranlarda bulunabilirler. Hesperetin, naringenin ve eriodicytol aglikon flavanonlarındandır. Çoğu flavonoidler gibi flavanonlar glikozitleri halinde meyve ve bitkilerde mevcuttur. Portakal temel glikozitler olarak hesperidin ve narirutin içerir. Greyfurttaki başlıca flavanon ise naringindir [36]. Tablo 2' de bazı flavanonların yapıları verilmiştir [29].

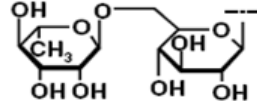


Şekil 7. Flavanon çekirdeği.

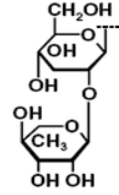
Tablo 2. Flavanon yapıları.

Flavanon	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Didymin	H	OMe	ORut <sup>a</sup>
Eriocitrin	OH	OH	ORut
Eriodictyol	OH	OH	OH
Hesperetin	OH	OMe	OH
Hesperidin	OH	OMe	ORut
Naringenin	H	OH	OH
Naringin	H	OH	ONeo <sup>b</sup>
Narirutin	H	OH	ORut
Neoeriocitrin	OH	OH	ONeo
Prunin	H	OH	OGlu <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Rutinosid, <sup>b</sup>Neohesperidoz, <sup>c</sup>Glikoz



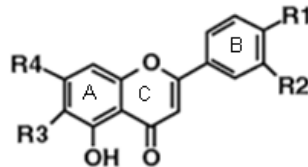
Rutinosid



Neohesperidosid

### Flavonlar

Flavonlar A ve B halkasında –OH, OCH<sub>3</sub> ve şeker gruplarına sahiptirler (Şekil 8) [32]. Aynı zamanda da yapılarında 3 pozisyonunda bir hidrojen içerirler [29]. Flavonlar flavonoidlerin diğer sınıflarından çok daha az bulunurlar. Flavonların önemli diyetel kaynakları biberiye, maydanoz, kereviz ve turunçgillerden türetilmiş olan esansiyel yağlardır [36]. Boyacı sumacı (*Cotinus coggygria*)' ndan elde edilen bir flavon olan fisetin tekstil ve deri endüstrisinde sarı kahverengi renk aralığındaki boyarmaddeler olarak kullanılmıştır [4,17]. Muhabbet çiçeği (*Reseda luteola*) ve boyacı katırtırnağı (*Genista tinctoria* L.)' ndan elde edilen en önemli flavonlardan olan luteolin ise antibakteriyel ve iltihaplanmayı önleyici özelliklere sahip olduğu bilinen sarı boyarmaddelerden en önemlisidir [14,17]. Örneğin apigenin flavonunun da iltihaplanmayı tedavi edici özelliği bilinmektedir [27]. Tablo 3' de bazı flavon yapıları verilmiştir [29].



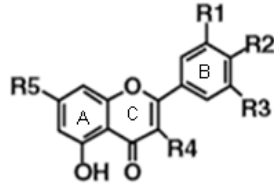
Şekil 8. Flavon çekirdeği.

**Tablo 4.** Flavon yapıları.

Flavon	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
Apigenin	OH	H	H	OH
Baicalcin	H	H	OH	OH
Chrysin	H	H	H	OH
Genkwanin	OH	H	H	OCH <sub>3</sub>
Luteolin	OH	OH	H	OH

**Flavonollar**

Flavonollar 3 pozisyonunda bir hidroksil grubuna (R<sub>4</sub>) bağlanmış flavonlardır (Şekil 9) [32]. Quercetin ve kempferol flavonolları ağırlıklı olarak soğan, lâhana, brokoli, elma, kiraz, dut, çay ve kırmızı şarapta bulunur [27]. Örneğin asparg (*Delphinium zalil*) çiçeklerinden elde edilen isorhamnetin ve quercetin glikozitleri elyafi sarı renge boyar. Flavonollerin renk haslıkları flavonlardan daha fazladır [4]. Tablo 5’ de bazı flavonol yapıları verilmiştir [29].

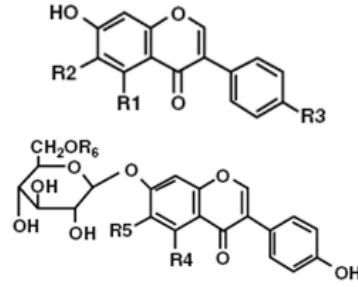
**Şekil 9.** Flavonol çekirdeği.**Tablo 5.** Flavonol yapıları.

Flavonol	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
Isorhamnetin	OCH <sub>3</sub>	OH	H	OH	OH
Kaempferide	H	OCH <sub>3</sub>	H	OH	OH
Kempferol	H	OH	H	OH	OH
Myricetin	OH	OH	OH	OH	OH
Quercetin	OH	OH	H	OH	OH
Rhamnetin	OH	OH	H	OH	OCH <sub>3</sub>

**Isoflavonlar**

Isoflavonoidler olarak da adlandırılan isoflavonlar yapı olarak flavonlara oldukça benzerdirler. Flavonlardan farklılıkları B halkasının C halkasında pozisyon 2’ ye değil de pozisyon 3’ e bağlanmış olmasıdır (Şekil 10) [32]. Bakliyatlar farmakolojik açıdan önem teşkil edebilen isoflavonlarca zengindirler [37]. Tablo 6’ da bazı isoflavon yapıları verilmiştir [29].





Şekil 10. Isoflavon çekirdekleri.

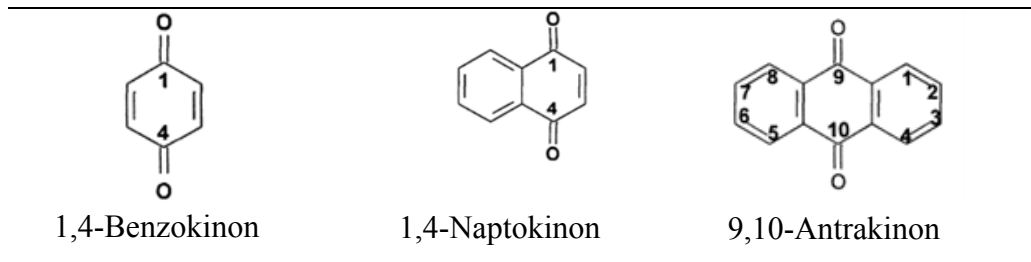
Tablo 6. Isoflavon yapıları.

Isoflavon	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
Biochanin	OH	H	OCH <sub>3</sub>	-	-	-
Daidzein	H	H	OH	-	-	-
Formononetin	H	H	OCH <sub>3</sub>	-	-	-
Genistein	OH	H	OH	-	-	-
Glycitein	H	OCH <sub>3</sub>	OH	-	-	-
Daidzin	-	-	-	H	H	H
Genistin	-	-	-	OH	H	H
Glisitin	-	-	-	H	OCH <sub>3</sub>	H

## Kinonlar

Kinonlar renklendirici özelliğe sahip bileşiklerin büyük bir çoğunluğunu oluştururlar [35]. Kinonlar temel yapısı, aromatik monosiklik ya da polisiklik bileşikten türeyen doymamış bir siklik ketondan meydana gelir [14]. Bu grup yapısal çeşitlilik açısından en büyüklerden birisidir [35]. Kinonlar yapılarına göre benzokinonlar [14], naptakinonlar ve antrakinonlar olarak sınıflara ayrılırlar (Tablo 7) [4].

Tablo 7. Kinonların sınıflandırılması.

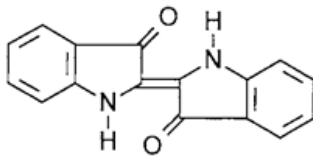


Cehri (*Rhamnus petiolaris* Boiss) bitkisinin meyveleri kinonlardan emodini içerir [14]. Emodin doğal kinonların en geniş grubunu oluşturan 170' den daha fazla doğal bileşiklerin bir grubu olan antrakinon sınıfındandır. Emodin başlıca üç bitki familyası olan *Fabaceae* (*Cassia* türleri), *Polygonaceae* (*Rheum*, *Rumex* ve *Polygonum* türleri) ve *Rhamnaceae* (*Rhamnus* ve *Ventilago* türleri) de saptanmıştır [38]. Bazı kinonlar endüstriyel seviyede gıda renklendiricileri olarak kullanılmıştır.

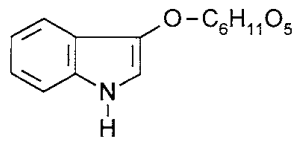
Endüstriyel seviyede en önemli kinonlar koşinil (*Dactylopus coccus* Costa)' in Meksika türlerinden elde edilen karminik asit ve lak böceği (*Laccifer lacca* Kerr)' nden elde edilen karmesik asit antrokinonlarıdır [35]. Kökboya (*Rubia tinctorum* L.) bitkisinin kökleri boyarmadde kaynağıdır. Bugüne kadar yaklaşık 36 antrakinon çeşitli araştırmacılar tarafından *R. tinctorum*' da saptanmıştır [39]. Bu doğal boyarmaddelerden bazıları alizarin, pseudopurpurin, purpurin, munjistin, rubiadin, ksantopurpurin, purpuroksantin, lusidin, chinizarin, christofin ve antragalloldur [1].

## İndigoidler

İndigo, Hindistan' da yetişen tropik bir bitki olan indigo (*Indigofera tinctoria* L.) bitkisinden elde edilen mavi renkli bir boyarmaddedir (Şekil 11) [17]. Boyarmaddenin yapısı iki indoksil molekülünün birleşmesinden türetilmiş olan bir aromatik bileşiktir [40]. İndigo bitkisinin tarımı Hindistan' da 4000 yıldan beri yapılmaktadır. İndigo bir pigment olarak XII. yüzyılda Avrupa'ya ihraç edilmiş, Marco Polo tarafından XII. yüzyıl sonunda bir boyarmadde olarak tanıtılmış ve Venedik' li boyacılar tarafından kullanılmaya başlanmıştır. XVI.yüzyılda Avrupa' ya bol ve ucuz olarak getirilmiş ve çok yaygınlaşmıştır. Isaac Newton, XVII. yüzyıl sonunda güneş ışığının spektrumunu elde ettiğinde yedi renkten birine indigo adını vermiştir. İndigo veren çeşitli bitkiler vardır. Bunlardan biri olan çivit otu (*Isatis tinctoria* L.) çok eskiden beri bilinir. Çivit otu hem Avrupa' da hem de Anadolu' da yetişir. Günümüzde Orta ve Batı Anadolu' da yabancı olarak yetişmektedir. Eskiden Anadolu' da tarımı da yapılmıştır. Benzer bitkiler olan *Isatis cymbosa* ile *Isatis tomentella* Güney ve Doğu Anadolu' da *Polygonum tinctoria* Japonya ve Kore' de, *Eupatorium indigofera* veya *Marsdenia tinctoria* Brezilya ve Malezya' da bulunur. Hindistan çividi (*Indigofera tinctoria*) bitkisinin yapraklarında indoksil' in glikoz ile oluşturduğu ve "indikan" adı verilen bir glikozit vardır (Şekil 12). Yaprakların fermantasyonu sonucu hidrolizlenen indikandan oluşan indoksil hava oksijeni tarafından indigoya yükseltgenir. Oluşan indigo fermantasyon ortamı tarafından açık sarı renkli löko-indigoya indirgenir. Bazlarda çözünen açık sarı renkli bu bileşik bütün elyaf türlerini doğrudan boyar. Daha sonra elyaf üzerine tutunmuş olan sarı renkli indirgenme ürünü hava oksijeni tarafından hızla mavi renkli indigoya yükseltgenir [17]. İndigo sadece tekstil boyamacılığında değil, bunun yanında antik çağlardan beri kozmetik, kanama durdurucu, iltihaplanmayı, kanseri ve ülseri önleyici olarak da kullanılmıştır [4].



Şekil 11. İndigo yapısı.



Şekil 12. İndikan yapısı.

## Kaynaklar

- [1] Karadağ, R. (2007). Doğal Boyamacılık, Geleneksel El Sanatları ve Mağazalar İşletme Müdürlüğü Yayınları, Ankara.
- [2] Surowiec, I., Gawryś, J.O., Biesaga, M., Trojanowicz, M., Hutta, M., Halko, R. ve Walczak, K.U. (2003). Identification of natural dyestuff in archeological coptic textiles by HPLC with fluorescence detection, *Analytical Letters*, 36(6), 1211-1229.
- [3] Gupta, D. ve Gulrajani, M.L. (2001). Convention Proceedings Natural Dyes, Department of Textile Technology, IIT, Delhi.
- [4] Kumar, J.K. ve Sinha, A.K. (2004). Resurgence of natural colourants: A holistic view. *Natural Product Letters*, 18(1), 59-84.
- [5] Surowiec, I., Quye, A. ve Trojanowicz, M. (2006). Liquid chromatography determination of natural dyes in extracts from historical scottish textiles excavated from peat bogs. *Journal of Chromatography A*, 1112, 209-217.
- [6] De Souza, R.F.V. ve De Giovanni, W.F. (2005). Synthesis, spectra and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 1985-1990.
- [7] Sanyova, J. ve Reisse, J. (2006). Development of a mild method for the extraction of anthraquinones from their aluminum complexes in madder lakes prior to HPLC analysis. *Journal of Cultural Heritage* 7, 229-235.
- [8] Deveoglu, O., Karadağ, R. ve Yurdun, T. (2009). Preparation and HPLC analysis of the natural pigments obtained from Buckthorn (*Rhamnus petiolaris* Boiss) dye plants. *Jordan Journal of Chemistry*, 4(4), 377-385.
- [9] Schweppe, H. (1979). Identification of dyes on old textiles. *Journal of the American Institute for Conversion*, 19(1), 14-23.
- [10] Cristea, D. ve Vilarem, G. (2006). Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. *Dyes and Pigments*, 70, 238-245.
- [11] Ali, S., Nisar, N. ve Hussain, T. (2007). Dyeing properties of natural dyes extracted from eucalyptus. *TJTI*, 98(6), 559-562.
- [12] Zhang, X. ve Laursen, R.A. (2005). Development of mild extraction methods for the analysis of natural dyes in textiles of historical interest using LC-diode array detector - MS. *Anal. Chem.*, 77, 2022-2025.
- [13] Karadağ, R. (1997). Türk halı, kilim ve kumaşlarında kullanılan doğal boyarmaddeler. *Quarterly Magazine of Carpet, Weaving & Embroidery Arts*, 1(1), s. 38.
- [14] Cardon, D. (2007). Natural dyes - sources, tradition, technology and science. Archetype Publications Ltd., London.
- [15] Pawlak, K., Puchalska, M., Mischczak, A., Rosłonec, E. ve Jarosz, M. (2006). Blue natural organic dyestuffs – from textile dyeing to mural painting separation and characterization of coloring matters present in elderberry, logwood and indigo. *Journal of Mass Spectrometry*, 41, 613-622.
- [16] Colombini, M.P., Andreotti, A., Baraldi, C., Degano, I. ve Łucejko, J.J. (2007). Colour fading in textiles: A model study on the decomposition of natural dyes. *Microchemical Journal*, 85, 174-182.
- [17] Dölen, E. (1992). Tekstil tarihi: Dünyada ve Türkiye’ de tekstil teknolojisinin ve sanayiinin tarihsel gelişimi. Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Yayınları No:92/1, Matbaa Eğitimi Bölümü Yayın No:6, İstanbul.
- [18] Duff, D.G., Sinclair, R.S. ve Stirling, D. (1977). Light - induced colour changes of natural dyes. *Studies in Conservation*, 22(4), 161-169.
- [19] Gulrajani, M.L., Srivastava, R.C. ve Goel, M. (2001). Colour gamut of natural dyes on cotton yarns. *Coloration Technology*, 117, 225-228.

- [20] El - Nagar, Kh., Sanad, S.H., Mohamed, A.S. ve Ramadan, A. (2005). Mechanical properties and stability to light exposure for dyed Egyptian cotton fabrics with natural and synthetic dyes. *Polymer - Plastics Technology and Engineering*, 44, 1269-1279.
- [21] Kato, H., Hata, T. ve Tsukada, M. (2004). Potentialities of natural dyestuffs as antifeedants against varied carpet beetle, *Anthrenus verbasci*. *JARQ*, 38(4), 241-251.
- [22] Singh, R., Jain, A., Panwar, S., Gupta, D. ve Khare, S.K. (2005). Antimicrobial activity of some natural dyes. *Dyes and Pigments*, 66, 99-102.
- [23] Jaakola, L. (2003). Flavonoid Biosynthesis in Bilberry (*Vaccinium myrtillus* L.). Academic Dissertation, the Faculty of Science, University of Oulu, Oulu, Finland, s. 14.
- [24] Middleton, E., Kandaswami, C. ve Theoharides, T.C. (2000). The effects of plant flavonoids on mammalian cells: Implications for inflammation, heart disease, and cancer. *Pharmacological Reviews*, 52(4), 673-751.
- [25] Ren, W., Qiau, Z., Wang, H., Zhu, L. ve Zhang, L. (2003). Flavonoids: promising anticancer agents. *Medicinal Research Reviews*, China, 23(4), 519-534.
- [26] Rice - Evans, C.A., ve Packer, L. (2003). Flavonoids in health and disease second edition revised and expanded. Marcel Dekker, Inc., NewYork, U.S.A, s. 43.
- [27] Watson, R.R. ve Preedy, V.R. (2004). Nutrition and heart disease causation and prevention. CRC Press., U.S.A.
- [28] Forgacs, E. ve Cserhati, T. (2002). Thin-layer chromatography of natural pigments: new advances. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, 25(10&11), 1521-1541.
- [29] Hurst, W. J. (2002). Methods of analysis for functional foods and nutraceuticals. CRC Press., U.S.A.
- [30] Hajji, H.E., Nkhili, E., Tomao, V. ve Dangles, O. (2006). Interactions of quercetin with iron and copper ions: complexation and autoxidation. *Free Radical Research*, 40(3), March, 303-320.
- [31] Burak, M. ve Çimen, Y. (1999). Flavonoids and their antioxidant properties. *T. Klin. J. Med. Sci.*, 19, 296-304.
- [32] Iwashina, T. (2000). The structure and distribution of the flavonoids in plants. *Journal of Plant Research*, 113, 287-299.
- [33] Lakhanpal, P. ve Rai, D.K. (2007). Quercetin: A versatile flavonoid. *Internet Journal of Medical Update*, 2(2).
- [34] Miller, N.J. ve Larrea, M.B.R. (2002). Flavonoids and other plant phenols in the diet: their significance as antioxidants. *Journal of Nutritional & Environmental Medicine*, 12, 39-51.
- [35] Vargas, F.D., Jiménez, A.R. ve López, O.P. (2000). Natural pigments: carotenoids, anthocyanins, and betalains-characteristics, biosynthesis, processing, and stability. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 40(3), 173-289.
- [36] Manach, C. ve Donovan, J.L. (2004). Pharmacokinetics and metabolism of dietary flavonoids in humans. *Free Radical Research*, 38(8), 771-785.
- [37] Yáñez, J.A., Andrews, P.K. ve Davies, N.M. (2007). Methods of analysis and separation of chiral flavonoids. *Journal of Chromatography B*, 848, 159-181.
- [38] Izhaki, I. (2002). Emodin - A secondary metabolite with multiple ecological functions in higher plants. *New Phytologist*, 155, 205-217.
- [39] De Santis, D. ve Moresi, M. (2007). Production of alizarin extracts from *Rubia tinctorum* and assessment of their dyeing properties. *Industrial Crops and Products*, 26(2), 151-162.
- [40] Gilbert, K.G. ve Cooke, D.T. (2001). Dyes from plants: Past usage, present understanding and potential. *Plant Growth Regulation*, 34, 57-69.