

T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARAÇAM (*Pinus nigra* Arnold.) ve KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.)  
ODUNUNDAKİ POLİSAKKARİT KARAKTERİZASYONU ve  
MİKTARI İLE LİGNİN MİKTARI ÜZERİNE KROMATOĞRAFİK ve  
SPEKTROFOTOMETRİK ARAŞTIRMALAR

Hakkı TANRIVERDİ

DANIŞMAN : Prof.Dr. Mustafa CENGİZ

Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı

ISPARTA 2004

KARAÇAM (*Pinus nigra* Arnold.) ve KIZILÇAM  
(*Pinus brutia* Ten.) ODUNUNDAKİ  
POLİSAKKARİT KARAKTERİZASYONU ve  
MİKTARI İLE LİGNİN MİKTARI ÜZERİNE  
KROMATOĞRAFİK ve  
SPEKTROFOTOMETRİK ARAŞTIRMALAR

Hakkı Tanrıverdi  
Yüksek Lisans Tezi  
KİMYA ANABİLİM DALI  
ISPARTA 2004

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA ANABİLİMDALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan :

Üye :

Üye :

ONAY

Bu tez ...../...../2004 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

...../...../2004

Prof.Dr. Remzi KARAGÜZEL  
Enstitü Müdürü

**İÇİNDEKİLER**

	<b>Sayfa</b>
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vi
GİRİŞ.....	1
1.1 Türün Tanıtımı.....	5
1.1.1. Karaçam Hakkında Genel Bilgiler.....	5
1.1.2. Kızılcçam Hakkında Genel Bilgiler.....	6
2. KAYNAK ÖZETİ.....	9
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	18
3.1. Materyal.....	18
3.2. Yöntem.....	18
3.2.1. Nem Tayini.....	18
3.2.2. Alkol Ekstraksiyonu.....	19
3.2.3. Asit Hidrolizi.....	19
3.2.3.1. Klason Lignini Tayini.....	19
3.2.3.2. Karbonhidrat Analizi.....	19
3.2.3.2.1. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile Karbonhidrat Analizi.....	19
3.2.3.2.2. Spektrometrik Anthron Yöntemi ile Karbonhidrat Analizi.....	20
3.2.3.3. Spektrometrik Asit Çözünür Lignin Analizi.....	20
4. BULGULAR.....	21
5. TARTIŞMA ve SONUÇ.....	31
6. KAYNAKLAR.....	33
ÖZGEÇMİŞ.....	37

## ÖZET

Odun, termokimyasal ve kimyasal üretim proseslerinde, spesifik parçalanma ürünlerine ayrıştırılarak kullanılmaktadır. Özellikle odun polisakkaritleri (selüloz ve polyozlar), odun dönüşüm proseslerinde, hidroliz işleminin uygulanmasıyla ligninden ayrılır ve ileriki işlemlere ana ürün niteliği taşıyan monosakkarit birimlerine parçalanır. Araştırmamızda Karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odununa ait örnekler, çalışma materyali olarak seçilmişlerdir.

Örneklere uygulanan asit hidrolizi sonucunda lignin ve asit çözümlü lignin miktarı tespiti ile toplam lignin miktarına ulaşılmıştır. Hidrolizat içerisinde toplanmış olan polisakkarit yapıtaşları birimlerinin (monosakkaritler) kalitatif ve kantitatif analizi için İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile spektrometrik anthron yöntemi kombinasyonu kullanılmıştır.

Karaçam ve Kızılçam odunu örneklerine uygulanan analizler sonucu elde edilen bulgular, ilgili literatür verileri doğrultusunda değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Karaçam (*Pinus nigra* Arnold.), Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.), Odun Polisakkaritleri, Lignin, İnce Tabaka Kromatografisi, Anthron Yöntemi

**ABSTRACT**

Wood is used in thermochemical and chemical production process by decomposing it into specific fission products. Wood polysaccharides (cellulose and polyoses) in particular separate from lignin with the application of hydrolysis procedure in the wood conversion process and separate into monosaccharide units which have the quality of major yield for the forthcoming processes. Samples of crimean pine (*Pinus nigra* Arnold.) and brutian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood have been used as the study material in our research.

As a result of the acid hydrolisation applied on samples total amount of lignin has been reached with the fixation of lignin and solvable lignin acid amount. Thin layer chromatography (TLC) and the combination of spectrometric anthron method has been used for the calitative and cantitative analysis of polysaccharide frame work units (monosaccharides) collected in the hydrolisation.

Findings obtained as a result of the analyses applied on crimean pine (*Pinus nigra* Arnold.) and brutian pine (*Pinus brutia* Ten.) wood have been evaluated in harmony with the related literature data.

Key Words: Crimean Pine (*Pinus nigra* Arnold.), Brutian Pine (*Pinus brutia* Ten.), Wood Polysaccharides, Lignin, Thin Layer Chromatography (TLC), Anthron Method.

**ÖNSÖZ**

‘Karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odunundaki polisakkarit karakterizasyonu ve miktarı ile lignin miktarı üzerine kromatografik ve spektrofotometrik araştırmalar’ konulu bu alışma Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans tez çalışmamın bilimsel danışmanlığını üstlenerek bana bu konuda çalışma fırsatı sağlayan ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen Sayın Hocam Prof.Dr. Mustafa Cengiz’e en içten şükranlarımı sunarım.

Ayrıca tezin hazırlanması sırasında, her konuda danışma fırsatı bulduğum, deneyim ve bilgilerinden yararlandığım Sayın Hocam Yrd.Doç.Dr. Samim Yaşar’a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1. Selülozun Hammadde Olarak Kullanım Olanakları.....	2
Şekil 2. Polyozların Hammadde Olarak Kullanım Olanakları.....	3
Şekil 3. Ligninin Hammadde Olarak Kullanım Olanakları.....	4
Şekil 4. Selülozun Molekül Yapısı.....	9
Şekil 5. Selüloz Fibril Yapısına Ait Olan Modeller.....	10
Şekil 6. İğne Yapraklı Ağaç Odunu Ksilan Molekül Yapısı.....	11
Şekil 7. İğne Yapraklı Ağaç Odunu Mannan Molekül Yapısı.....	12
Şekil 8. İğne Yapraklı Ağaç Odunu Ligninine Ait Yapı Şeması.....	13
Şekil 9. Mannan, Ksilan ve Lignin Arasındaki Bağlanma Tipleri.....	14
Şekil 10. Polisakkarit Elementleri (P) ve Lignin Elementleri (L) Arasındaki Bağlanma Modelleri.....	15
Şekil 11. Odun Hücresinin İç Yapısının Modeli.....	16
Şekil 12. Karaçam ve Kızılçam Odunu Örneklerine Ait İnce Tabaka Kromatogramının Şematik Görünümü.....	22
Şekil 13. Arabinoz Kalibrasyon Grafiği.....	23
Şekil 14. Galaktoz Kalibrasyon Grafiği.....	24
Şekil 15. Ksiloz Kalibrasyon Grafiği.....	25
Şekil 16. Mannoz Kalibrasyon Grafiği.....	26
Şekil 17. Glukoz Kalibrasyon Grafiği.....	27



**ÇİZELGELER DİZİNİ**

	<b>Sayfa</b>
Çizelge 1. İğne Yapraklı Odunu Polisakkaritlerinin Yapıtaşları ve Miktarları.....	12
Çizelge 2. Arabinoz Standardına Ait Derişim Serisi ve 540 nm’de Spektrometrik Ölçümleri.....	23
Çizelge 3. Galaktoz Standardına Ait Derişim Serisi ve 540 nm’de Spektrometrik Ölçümleri.....	24
Çizelge 4. Ksiloz Standardına Ait Derişim Serisi ve 540 nm’de Spektrometrik Ölçümleri.....	25
Çizelge 5. Mannoz Standardına Ait Derişim Serisi ve 540 nm’de Spektrometrik Ölçümleri.....	26
Çizelge 6. Glukoz Standardına Ait Derişim Serisi ve 540 nm’de Spektrometrik Ölçümleri.....	27
Çizelge 7. Karaçam Odunu Monosakkarit Kompozisyonu.....	29
Çizelge 8. Kızılçam Odunu Monosakkarit Kompozisyonu.....	30

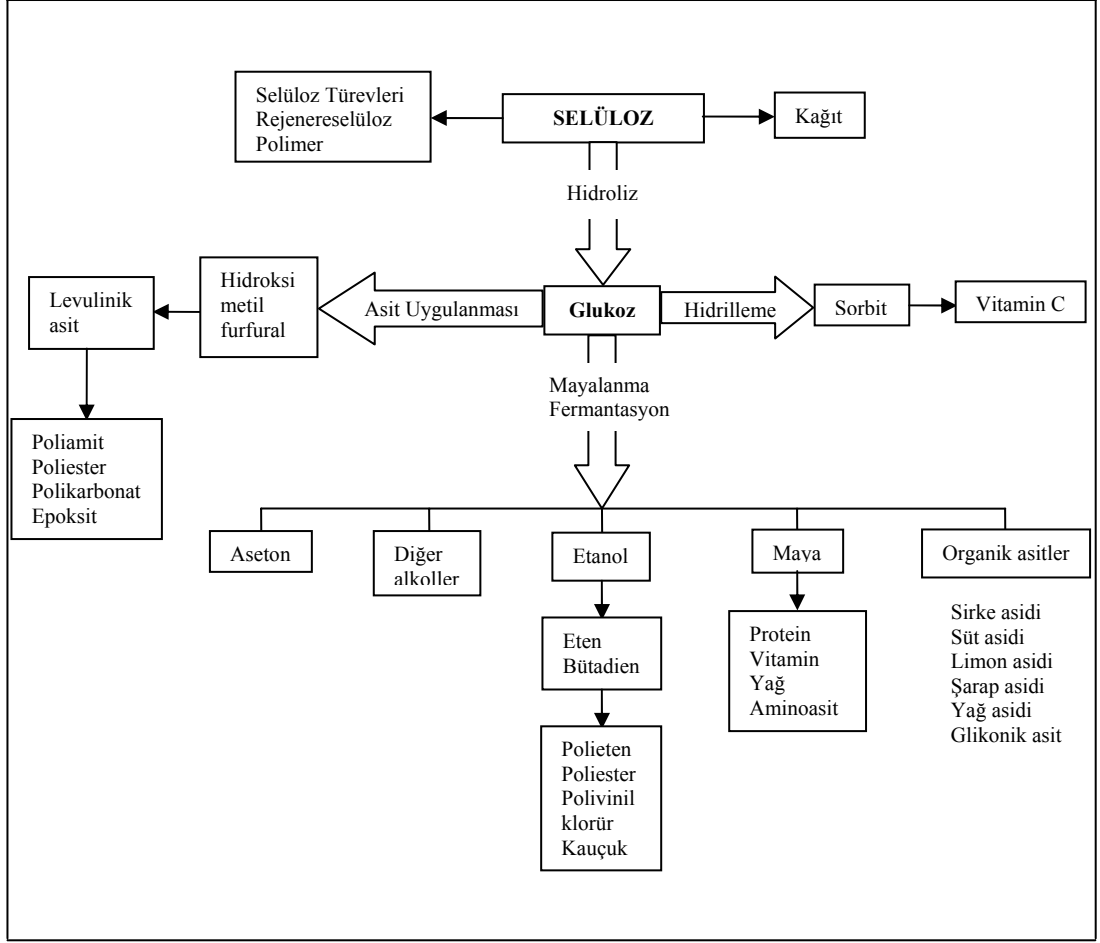
## 1.GİRİŞ

Bütün diğer bitkisel biyokütelerde olduğu gibi odun da, güneş enerjisinin biriktirildiği bir form sergiler, bundan dolayıdır ki gelişebilir ve yenilenebilir. Prensip olarak odun benzer prosesler uygulandığında fosil, petrol, doğalgaz, kömür gibi kimyasal endüstri ve enerji hammaddesi olarak kullanılabilir.

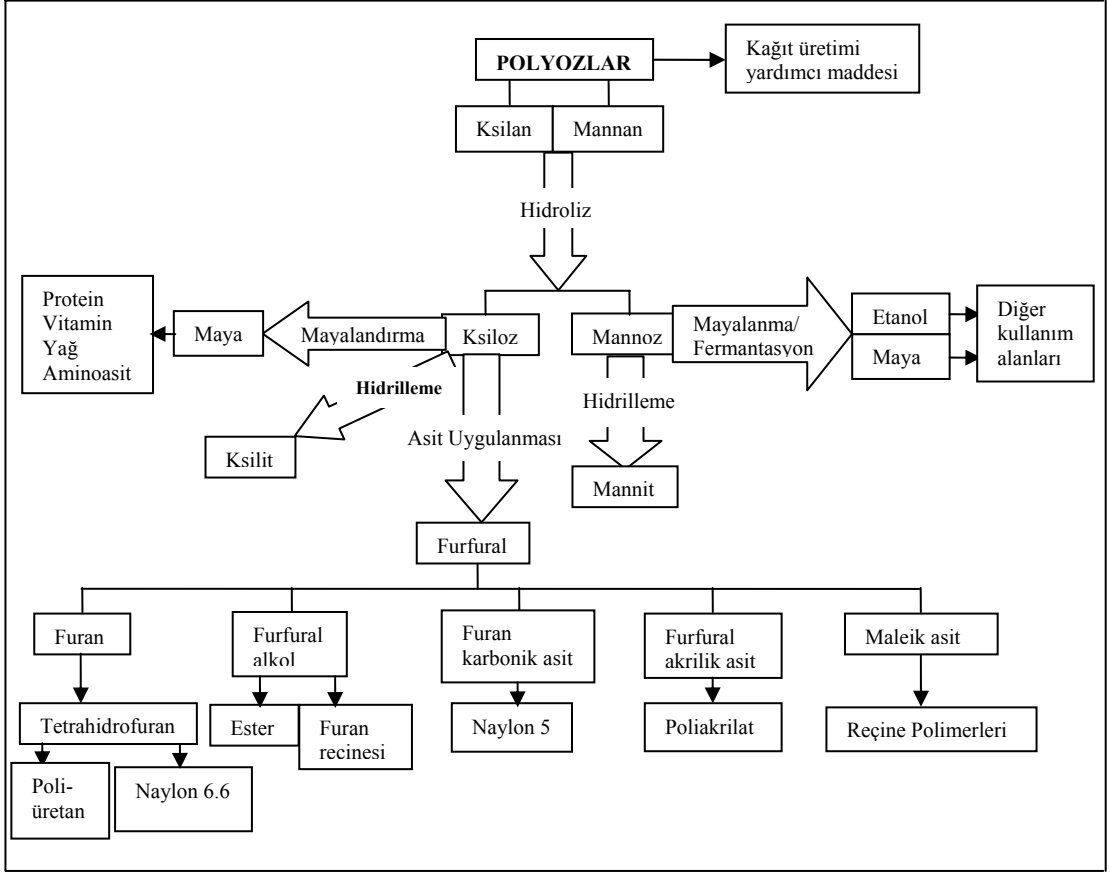
Odun, en sık ağaç malzeme olarak değerlendirilmektedir. Buna karşın termokimyasal ya da kimyasal proseslerde odun, spesifik parçalanma ürünlerine ayrılmaktadır. Enerji ve kimyasal amaçlı proseslere kömürleştirme, sıvılaştırma, şekerleştirme ve kağıt üretimi örnek verilebilir (Wegener, 1982-1; 1982-2; 1985; Garves, 1982; Fengel ve Wegener, 1989; Faix ve Meier, 1989; Faix v.d., 1990-1; 1990-2; Faix v.d., 1991-1; 1991-2).

Odunlaşmış biyokütle, ilgili teknolojik prosesler uygulandıktan sonra önemli parçalanma ürünlerine ayrışır. Odun dönüşüm proseslerinden olan hidroliz işleminin uygulanmasıyla selülozdan ana ürün olan glukoz ve bir çok yan ürün elde edilebilmektedir (Şekil 1). Hidroliz, polyozların (hemiselülozlar) parçalanmasıyla özellikle yapraklı ağaçlarda ve yıllık bitkilerde dominant olarak ksiloz ve daha ilerisinde dönüşüm ürünleri, iğne yapraklı ağaçlarda ise mannoz ve onun dönüşüm ürünlerini sağlamaktadır (Şekil 2).

Selüloz, hidroliz işlemi sonucunda kendi yapıtaşısı olan glukoz birimini vermesinin yanı sıra lif maddesi ve kağıt fabrikasyonu hammaddesi olarak da önem taşımaktadır. Polyozlar, kağıt üretiminde liften life bağlanmayı sağlayan doğal yapıştırıcı özelliğine de sahiptirler. Şekil 2'de polyozlar ve onlardan elde edilen farklı ürünler görülmektedir.



**Şekil 1.** Selülozun hammadde olarak kullanım olanakları (Wegener, 1982-2; Fengel ve Wegener, 1989)

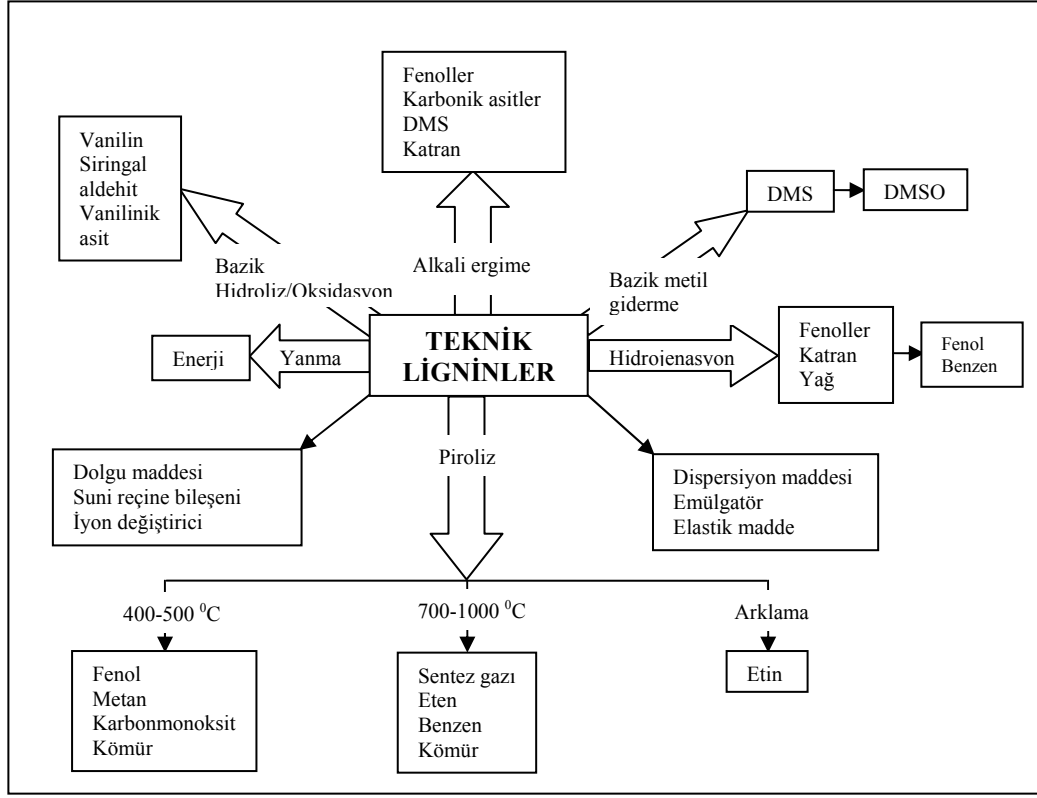


**Şekil 2.** Polyozların hammadde olarak kullanım olanakları (Wegener, 1982-2; Fengel ve Wegener, 1989)

Odunu oluşturan ana kimyasal bileşenlerden üçüncüsü lignindir. Lignin, teknik lignin olarak ağartma ve şekerleştirme proseslerinden sonra yapı değiştirmiş olarak türevleri halinde kazanılmaktadır.

Ligninin kullanım alanı dört ana grupta toplanabilir (Wegener 1982-2) (Şekil 3):

1. Lif maddesi bileşeni olarak (özellikle ağartılmamış hammaddede)
2. Enerji hammadde olarak
3. Polimer hammadde olarak
4. Dönüşüm ürünlerinin ana hammadde olarak



**Şekil 3.** Ligninin hammadde olarak kullanım olanakları (Wegener, 1982-2; Fengel ve Wegener, 1989)

Çalışmamızda Karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odununda teknolojik anlamda önem taşıyan özellikle polisakkaritler (selülozlar ve polyozlar) ve bunun yanı sıra lignin araştırılmıştır. Çalışmamız aşağıda sunulan beş bölümden oluşmuştur.

I. GİRİŞ: Bu bölümde araştırma konusunun belirlenmesi, önemi, amacı ve araştırmaya ait değişkenler hakkında bilgi verilmiştir.

II. KAYNAK ÖZETİ: Konu ile ilgili literatür taraması sonucu elde edilen araştırmalara kısaca değinilmiştir.

III. MATERYAL ve YÖNTEM: Araştırmaya yönelik örnek hazırlama ve kullanılan yöntemler hakkında ayrıntılı bilgi sunulmuştur.

IV. BULGULAR: Yapılan analizler sonucu elde edilen verilerle, istatistiksel değerlendirme sonuçları tablolar ve şekiller halinde verilmiştir.

V. TARTIŞMA ve SONUÇ: Bu bölümde elde edilen bulgular irdelenmiş ve ulaşılan sonuçlar maddeler halinde sunulmuştur.

## 1.1. Türün Tanıtımı

### 1.1.1 Karaçam Hakkında Genel Bilgiler

Dünya üzerinde çok geniş bir alanda, parçalı küçük sahalar halinde yer alan Karaçam'ın asıl yayılış alanı, Güney Avrupa'dan başlamakta (Anşin, 1988; Yaltırık, 1993; Kaya ve Temerit, 1994) ve Türkiye'ye doğru uzanmaktadır. Ayrıca, Afrika'nın Kuzey-Batısı ile Cezayir ve Fas'ta da doğal olarak bulunmaktadır (Alptekin, 1986).

Karaçam'ın dünya üzerinde doğal yayılışının gösteren 5 alt türü bulunmaktadır (Gaussen, vd., 1964'e atfen Alptekin, 1986; Anşin, 1988).

- *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *nigra* (Avusturya Karaçamı)
- *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *laricio* (Poiret) Maire (Korsika Karaçamı)
- *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *dalmatica* (Vis.) Franco (Dalmaçya Karaçamı)
- *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *salzmanni* (Dunal) Franco (Pirene Karaçamı)
- *Pinus nigra* Arnold. Subsp. *pallasiana* (Lamb) Holmboe (Anadolu Karaçamı)

Bunlardan Anadolu Karaçamı (*Pinus nigra* Arnold. Subsp. *pallasiana* (Lamb) Holmboe), Balkanlar, Güney Karpatlar, Kırım, Güney Kıbrıs, Suriye ve Türkiye'de yayılış göstermektedir (Yaltırık, 1993). En geniş yayılışını da ülkemizde yapmaktadır (Debezac, 1964'e atfen Alptekin, 1986).

Dünya üzerinde geniş doğal yayılışını yaptığı ülkemizde Karaçam, 1.396.511 ha iyi koru, 807.870 ha bozuk koru olmak üzere toplam 2.204.381 ha alanı ile Kızılçam'dan sonra en geniş doğal yayılış alanına sahip ikinci türdür (Anonim, 1987). Ayrıca, ekonomik değeri bakımından da oldukça önemli bir tür olan Anadolu Karaçamı, ülkemizde Kuzey Anadolu'da Tokat ve Güney Anadolu'da Kahramanmaraş illeri arasında çekilecek bir hattın batısında saf ve karışık meşcereler olarak bulunmaktadır (Saatçioğlu, 1976). Göller Yöresi'nde ise, serpili alanlar halinde ve özellikle Sütçüler, Akseki, Beyşehir yörelerinde kıymetli meşcereleri bulunmaktadır (Alptekin, 1986).

Anadolu Karaçam'ının dört varyetesi vardır (Yaltırık, 1993). Bunlar;

- var. *pallasiana* (Syn: *P. pallasiana* Lamb., *P. n.* var. *caramanica* (Louden): Rehder-Anadolu Karaçamı
- var. *pyramidata* (Acatay): Yaltırık-Ehrani Karaçam
- var. *şeneriana* (Saatçioğlu): Yaltırık-Ebe Karaçam
- var. *yaltırıkiana* Alptekin, var. *nova*-Büyük Kozalaklı Karaçam

### 1.1.2. Kızılçam Hakkında Genel Bilgiler

Kızılçam, doğada yayılışını kuzey yarım kürede, yaklaşık 15-45 doğu boylamları ile 32-45 kuzey enlemleri arasında kalan bir bölgede göstermektedir. Genel yayılış alanı Akdeniz kıyılarıdır. Doğu Akdeniz'de yoğun olarak Yunanistan, Türkiye, Kıbrıs, Filistin, Lübnan, Ürdün ve Suriye'de bulunmaktadır. Karadeniz'de, adacıklar halinde Türkiye, Kafkasya ve Kırım'da yayılış yapmaktadır. En batıda, İtalya'nın güneyinde Kalabriya yarımadasında; en doğuda, Irak'ın kuzeyinde Zawita-Atrush bölgesinde; en kuzeyde Kırım'da ve en güneyde ise, Lübnan ve Filistin'de doğal olarak yayılış göstermektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963; Kayacık, 1965).

Kızılcım, ÷lkemizde geniş yayılış g÷steren, yerli orman ağacı t÷rlerimizdendir. Özellikle Akdeniz iklimi g÷steren y÷relerde yayılmaktadır. Anadolu'da özellikle Akdeniz, Ege ve Marmara B÷lgelerinde kıyıya bakan yamaçlarda geniş ve genelde saf ormanlar kurmaktadır. Karadeniz B÷lgesinde Akdeniz iklimi g÷steren b÷lgelerde lokal halde yayılmakta olup T÷rkiye'de 3 milyon hektarı aşan bir yayılış alanı vardır. Bu yayılış alanı içerisinde 161 milyon metrek÷pten fazla servet ve 5 milyon metrek÷p÷ aşkın yıllık artıma sahip Kızılcım, 4 milyon metrek÷pe yıllık etası ile ÷lkemizin önemli bir ağaç t÷r÷d÷r (Öktem, 1987).

Pinecea familyası, *Pinus* L. Cinsine ait olan Kızılcımı, bazı botanikçiler Halep amının (*Pinus halepensis* var. *brutia* (Ten.) Henry) bir varyetesi olarak kabul etmektedirler. Ancak, *Pinus brutia* Ten., *Pinus halepensis* Mill'den belirgin özellikleriyle ayrılmaktadır (Anşın, 1988; Anşın ve Özkan, 1993).

Sıcaklık isteği fazla, dona hassas, b÷tün toprak t÷rlerinde yaşamını s÷rd÷rebilen Kızılcım, genç yaşlarda hızlı b÷y÷mektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963; Saatçioğlu, 1976). Deniz seviyesinden başlayarak G÷ney Anadolu'da 1200-1500, Batı Anadolu'da 800-900, Kuzey Anadolu'da da 400-600 m y÷kseltilere kadar çıkmaktadır. Bu yatay ve dikey yayılış alanları içerisinde, Kızılcım, değişik ekolojik özellikler g÷steren yerlerde yetişmektedir (Saatçioğlu ve Pamay, 1962; Selik, 1963; Kayacık, 1965).

Akdeniz B÷lgesinde Kızılcım meşcereleri, 0-1100 metreler arasında yer alır. G÷ney yamaçlarda 1200 metreye çıkar ve bazı zonlarda (Mersin-Karak÷y Serisi) 1400 metrelerde g÷r÷l÷r. Kızılcıma, 900 metrenin üzerinde genel olarak Karaamla, y÷ksek dağlık b÷lgelerde, Kızılcım bazen sedir ve g÷knarla karışık halde rastlanır.

Yaz kuraklığına dayanıklı olup, her t÷rl÷ ana materyal ve toprak üzerinde yetişmesi, çok hızlı bir yayılma yeteneği g÷stermesi nedeniyle, ÷lkemiz için önemli bir ağaç t÷r÷m÷zd÷r (Atay vd., 1989).

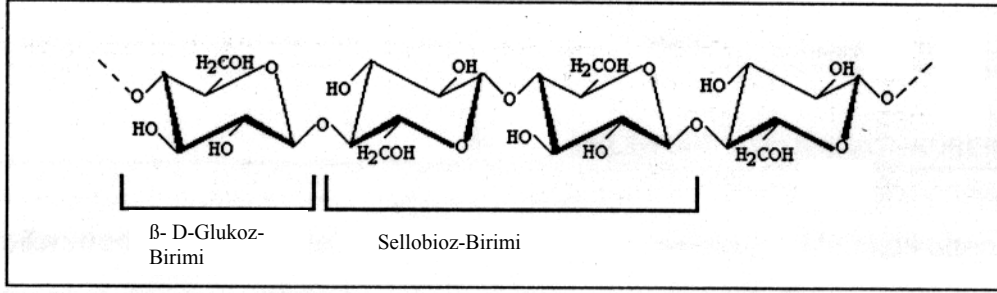


Meşcere kuruluş özellikleri olarak, Kızılçam saf meşcereler yanında, diğer yerli ağaç türlerimizle münferit veya gruplar olarak da karışık meşcereler kurmaktadır. Karışıma katılan türler, deniz seviyesinden yüksek dağlara ve Anadolu içlerine doğru sürekli değişiklik göstermektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963; Kantarcı, 1982). Buna karşılık, geçiş zonlarında Karaçam, sedir ve ardıçla karışım yapabilmektedir. Ayrıca, Akdeniz çalı kuşağında çeşitli meşe türleri (*Quercus* spp), sandal (*Arbutus andrachne* L.) ve akçeşme (*Phyllaria angustifolia*) ile özellikle kapalılığın kırıldığı alanlarda, üst tabakada olmak üzere, karışım göstermektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963). Ata (1995), Kızılçamın genel olarak saf meşcereler kurduğunu ve bu saf meşcere kurmasının nedenini, aşırı kuraklığa dayanması ve bu şartlara ancak birkaç türün (meşeler ve servi) dışında diğer türlerin dayanamaması olarak vurgulamaktadır. Isı isteği fazla olan Kızılçamın yayılış alanlarında yıllık ortalama sıcaklık 10-25 °C arasında değişmektedir (Saatçioğlu ve Pamay, 1967). Genel olarak kurak bir yetişme ortamında yayılan türün üst zonlarında, yağışın daha da yoğunlaştığı görülmektedir (Kantarcı, 1982).

Türün gençliği donlardan zarar görmektedir. Ancak, Kızılçamın doğal yayılış alanı içerisinde don zararına pek rastlanmamaktadır. Işık isteği fazla olan türün, gençliğinin oluşup, gelişebilmesi için %70-80'den fazla ışık entansitesine ihtiyacı vardır (Özdemir, 1977; Ata, 1995).

## 2. KAYNAK ÖZETİ

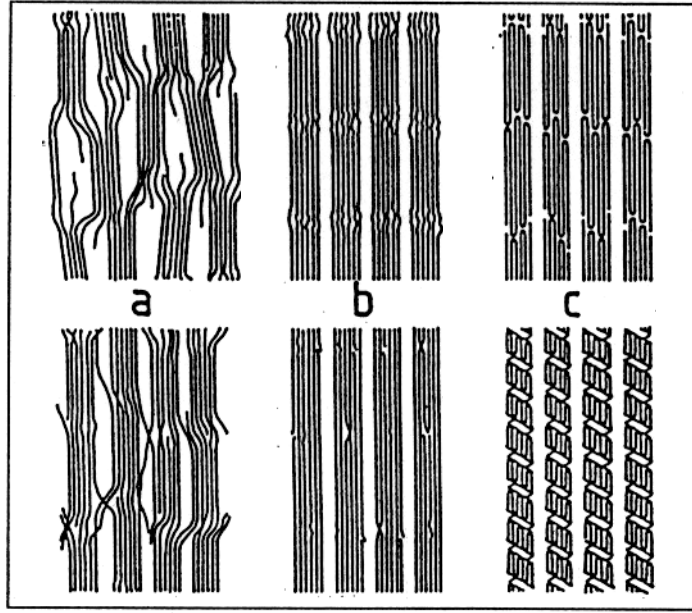
Selüloz, makromoleküler iskelet yapısıyla bütün bitkisel hücrelerden elde edilebilen önemli bir doğal üründür. Biyosferde  $2,7 \cdot 10^{11}$  t karbondioksit biyokütleyle bağlı olarak bulunmaktadır. Bunun %99'dan fazlası bitkilerdedir. Tahminen bu karbondioksit miktarının %40'ı selüloza bağlı bulunmaktadır. Bütün bitki dünyasındaki toplam selüloz miktarı ortalama  $2,65 \cdot 10^{11}$  t şeklindedir. Doğrusal yapı gösteren selüloz molekül zinciri birbiriyle (1,4)-glukozidik bağlanmış  $\beta$ -D-Glukoz birimlerinden oluşmaktadır (Şekil 4) (Fengel, 1985; Krässig, 1993).



Şekil 4. Selülozun molekül yapısı

Dallanmamış (Doğrusal) selüloz zincirinin uzunluğu polimerizasyon derecesiyle (DP) ifade edilmektedir. Goring ve Timell (1962)'e göre odun selüloz zincirinin DP'si 7.100-10.300 iken Bast-selülozunun DP'si 7.100-10.800 olarak ifade edilmiş, yine pamuk selülozunun DP'sinin 15.300'e kadar ulaşabileceğine değinilmiştir. Doğrusal selüloz moleküllerinden oluşan lifler molekülüçi ve moleküllerarası hidrojen bağlarıyla sabitlik kazanmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989).

Selüloz moleküllerinin, hidrojen bağları vasıtasıyla depolanması sonucu yüksek moleküler fibril yapısı oluşmaktadır. Fibriler yapı için literatürde üç tane teorik model sunulmaktadır (Şekil 5).



**Şekil 5.** Selüloz fibril yapısına ait olan modeller a) *Micell* modeli b) *Strang* modeli c) *Faltung* modeli (Fengel, 1985; Fengel ve Wegener, 1989)

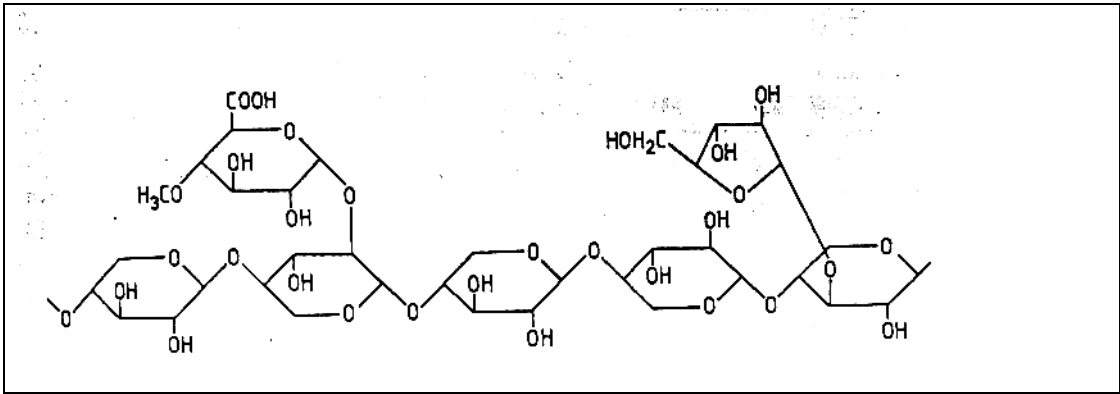
*Micell modeli* (a): Bu modelde, molekül zincirleri, bir fibrilden diğerine geçmekte ve birbirleri üzerine yığılarak çapraz bir yapı oluşturmaktadır (Dolmetsch ve Dolmetsch, 1968).

*Strang modeli* (b): Bu modelde, selüloz molekülleri fibriller içerisinde düzenli olarak depolanmaktadır ve moleküller istenilen kristallik derecesini göstermektedir.

*Faltung modeli* (c): Bu modelde ise, zincirler anti paralel bir yapı göstermekte ve fibril oluşumu bir vida şeklinde olmaktadır.

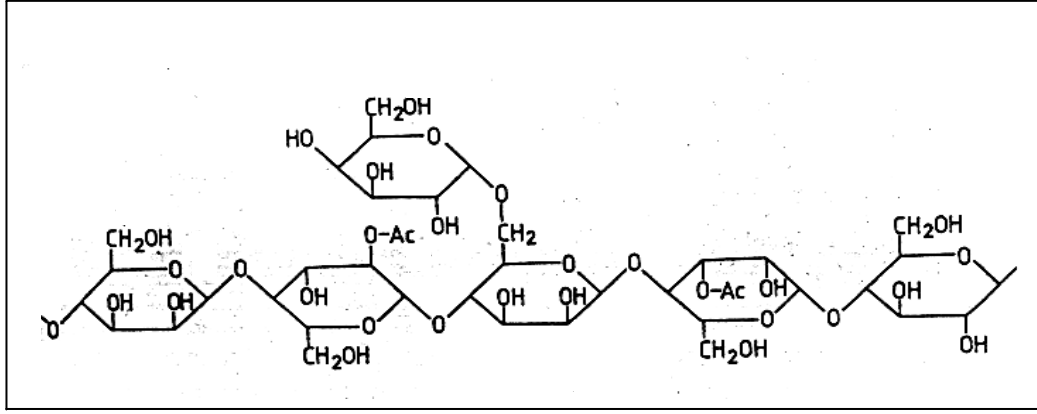
Polyozlar (hemiselülozlar), selüloz dışındaki diğer odun hücresi elemanlarından olan polisakkaritlerdendir. Farklı şeker birimlerinden oluşan polyozların molekül zincirlerinin polimerizasyon dereceleri 50 ile 200 arasında değişmektedir (Tarchevsky ve Marchenko, 1991). Polyoz molekül zinciri, selülozdan farklı olarak yan gruplara ve dallanmalara sahip bir yapı sergilemektedir (Fengel ve Wegener, 1989).

Odun polisakkaritlerinin önemli bir üyesi olan ksilanın ana molekül zinciri glukozidik olarak bağlanmış ksiloz birimlerinden oluşmaktadır (Fengel ve Wegener, 1985; 1989). İğne yapraklı odunu ksilan molekül zinciri  $\alpha$ -(1→2) Arabinoz birimleriyle dallanmaktadır. Bundan dolayıdır ki, iğne yapraklı odunu ksilanı Arabino-4-O-metil glukuronoksilan olarak adlandırılmaktadır (Şekil 6). DP'si 70 ile 150 arasında değişen iğne yapraklı ksilan molekül zincirini oluşturan ksiloz:uronik asit:arabinoz ilişkisi 5:1:0,6 şeklindedir (Fengel, 1983).



**Şekil 6.** İğne yapraklı ağaç odunu ksilan molekül yapısı

Polyoz ailesinin bir diğer önemli üyesi olan mannan, rezerv polisakkarit olarak dikkat çekmektedir. Mannan, geniş yapraklı ağaç odununda baskın polyozdur. Glukomannan ana zinciri, galaktoz birimleri yanı sıra molekül zincirinin C<sub>2</sub>- ve C<sub>3</sub>-pozisyonlarındaki atomları, O-asetil gruplarıyla dallanmaktadır (Şekil 7). Bundan dolayıdır ki iğne yapraklı ağaç odunu mannanı, O-asetil-galaktoglukomannan olarak adlandırılmaktadır. Mannan molekül zincirini oluşturan mannoz:glukoz:galaktoz ilişkisi, mannanın suda çözünür kısmında 3:1:1 iken, alkali çözünür kısmında 3:1:0,2 şeklindedir. İğne yapraklı odunu mannanının DP'si 50 ile 100 arasında değişmektedir (Fengel, 1983).



Şekil 7. İğne yapraklı ağaç odunu mannan molekül yapısı

Odunda çok az miktarda bulunan galaktan, iğne yapraklı ağaç odununda galaktoz ve arabinoz birimlerinden oluşmaktadır.

Özet olarak iğne yapraklı ağaç odunu polisakkaritlerinin yapıtaşları ve miktarları Çizelge 1’de gösterilmiştir (Fengel, 1983).

**Çizelge 1.** İğne yapraklı ağaç odunu polisakkaritlerinin yapıtaşları ve miktarları (Fengel, 1983).

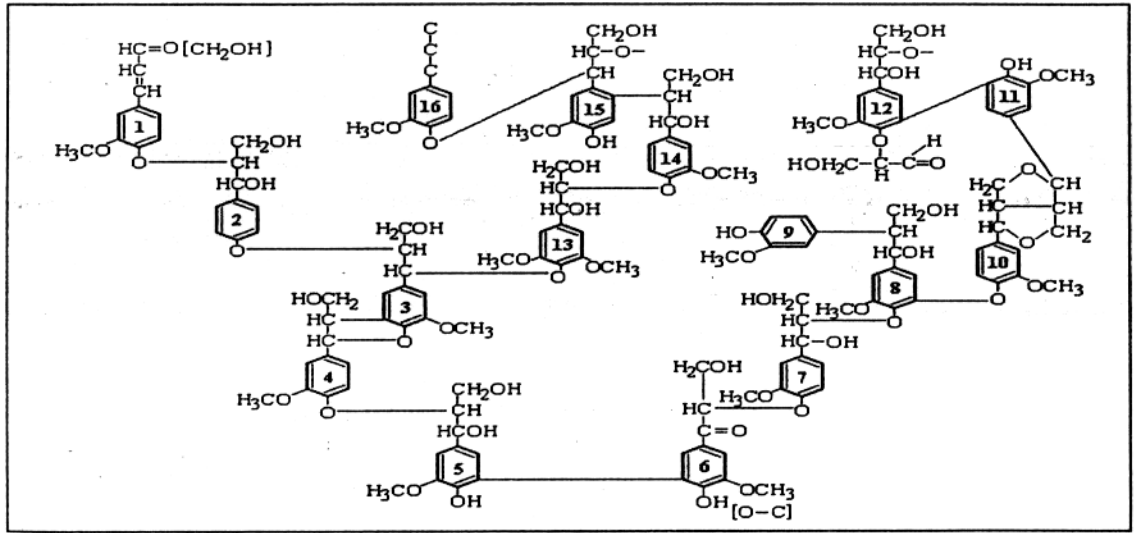
Polisakkaritler	Miktarı(%)	Yapıtaşları
Ksilan	4-5	Ksi, Me, GluU, Ara
Mannan	10-15	Man, Glu, Gal, Ac
Galaktan	0,5-3	Gal, Ara
Selüloz	≅ 46	Glu

Odunlaşmış bitki hücrelerinin en önemli üçüncü kimyasal üyesi olan lignin amorf (Goring, 1989), heterojen, makromoleküler, polifenolik bir molekül yapısı göstermektedir (Wegener ve Fengel, 1983). Lignin molekülü üç monomer yapıtaşından oluşmaktadır. p-hidroksizimtalkol: *trans*-p-kumaralkol, *trans*-koniferilalkol ve *trans*-sinapinalkol. Bitkisel kaynağına göre farklılık gösteren lignin tiplerini tanımlayabilmek amacıyla p-hidroksifenil yapıtaşı için H, 4-Hidroksi-3

metoksifenil yapıtaşı için G (Guajacyl-yapıtışı) ve 4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil yapıtaşı için S (Syringyl-yapıtışı) kullanılmaktadır (Sarkanen ve Ludwig, 1971).

Lignin molekül yapısını oluşturan G, S ve H yapıtaşlarının oranları buldukları bitki türüne göre farklılık göstermektedir. İğne yapraklı ağaç odunu lignini, özellikle G yapıtaşından oluşurken, geniş yapraklı ağaç odunu lignini S ve G yapıtaşlarından oluşmaktadır. Yıllık bitkilerde özellikle H yapıtaşının baskın olması dikkat çekicidir (Wegener ve Fengel, 1983; Fengel ve Wegener, 1989).

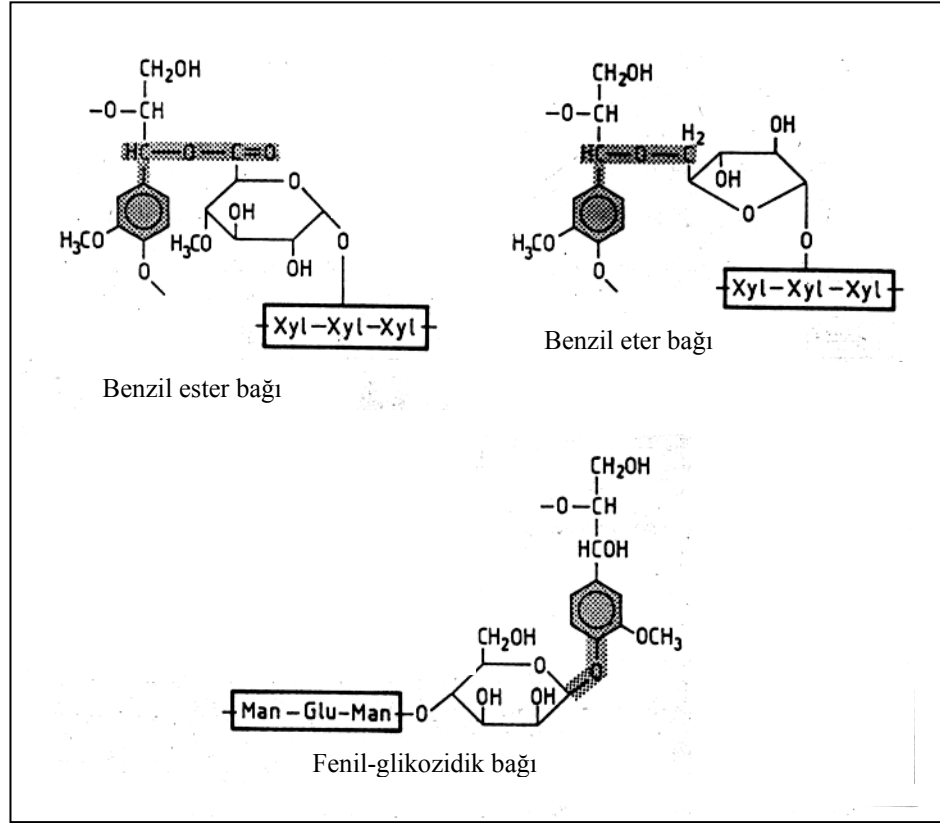
İğne yapraklı ağaç odunu ligninine ait ilk model Freudenberg (1964) tarafından sunulmuştur. Daha sonrasında Adler (1977), 16 fenilpropan yapıtaşından oluşan iğne yapraklı odunu ligninine ait strüktür şemasını geliştirmiştir (Şekil 8).



Şekil 8. İğne yapraklı odunu ligninine ait strüktür şeması (Adler, 1977)

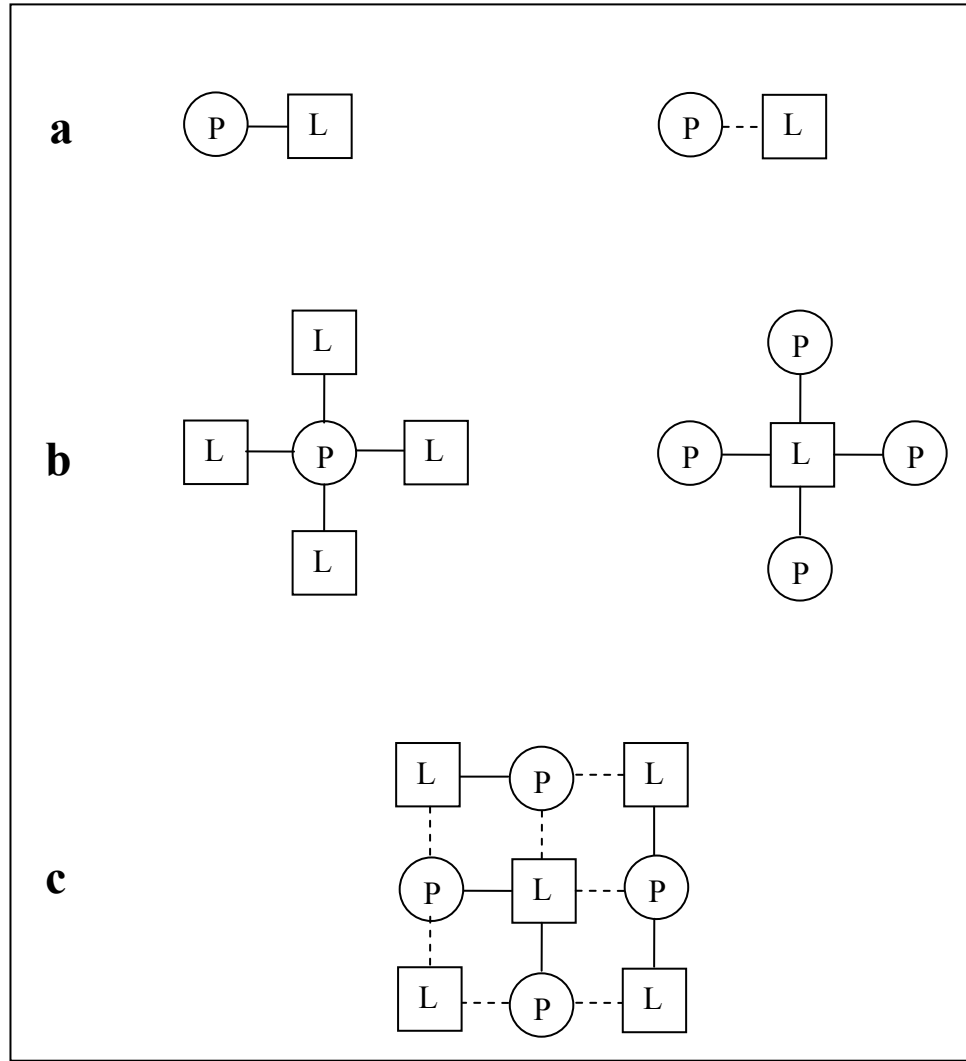
Odun hücresinin üç ana kimyasal bileşeni olan selüloz, polyoz ve lignin hücre çeperinde üç boyutlu matris bir kafes oluşturmaktadırlar. Selüloz molekülleri birbirleri ve polyoz molekülleriyle H-bağları ile bağlanırken, diğer yandan lignin molekülleriyle H-bağları ve kovalent bağlarla tutunmaktadır. Bu şekilde polyozlar ve

lignin arasında meydana gelen oluşuma lignin polisakkarit kompleksi (LPK) adı verilmektedir (Wegener ve Fengel, 1983; Fengel ve Wegener, 1985; 1989). Şekil 9'da LPK oluşumunda yer alabilecek polisakkarit ve lignin bağlanmaları gösterilmiştir.



**Şekil 9.** Mannan, ksilan ve lignin arasındaki bağlanma tipleri (Xyl: Ksiloz, Man: Mannoz, Glu: Glukoz) (Fengel ve Wegener 1985; 1989).

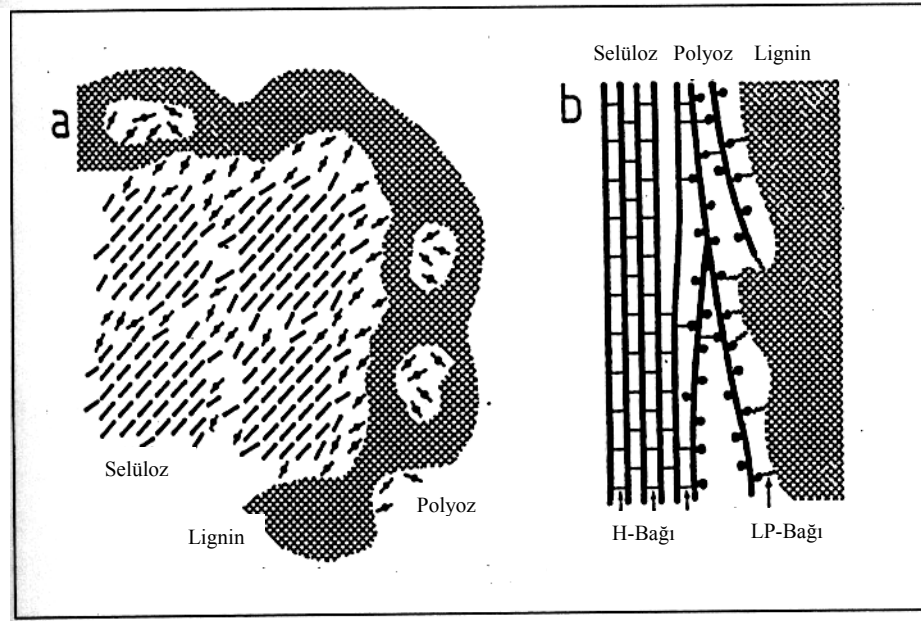
Odun örneklerinden izole edilen LPK preparatlarında, ksilan molekülünün ana zinciri yan gruplarından arabinozun ligninle benzil eter bağlantısı, yine glukuronik asit grubunun ligninle benzil ester bağlantısı gerçekleştirdiği görülmüştür. Mannan ana molekül zincirine bağlı galaktoz biriminin ise ligninle fenil glukozidik bağ oluşturduğu tespit edilmiştir. Ayrıca ksilan ana zinciri (Koshijima v.d. 1989) ile lignin arasında, yine mannoz ve glukoz birimleri ile lignin arasında bağlar LPK içerisinde bulunmuştur (Şekil 10) (Fengel ve Wegener, 1985).



**Şekil 10.** Polisakkarit elementleri (P) ve lignin elementleri (L) arasındaki bağlanma modelleri (Fengel ve Wegener, 1985)

Sonuç olarak odun hücresi oluşumunun model olarak görünümü, Şekil 11’de gösterilmiştir. Buna göre, anlamaktayız ki odunlaşmış bitkisel hücredeki polyozlar bir yandan lignin ile LPK oluştururken, diğer taraftan hidrojen bağları ile selüloza bağlanmaktadır.





**Şekil 11.** Odun hücresinin iç yapısının modeli

Garrote v.d. (1999) yaptığı çalışmada farklı çam örneklerine ait sunduğu verilere göre, *Pinus banksiana*'da selüloz miktarı %41,60-41,00, polyoz miktarı %25,60-13,00 ve lignin miktarı %28,60-27,00; sahil Çamı'nda (*Pinus pinaster*) selüloz miktarı %42,90, polyoz miktarı %17,60 ve lignin miktarı %30,20; radiata Çamı'nda (*Pinus radiata*) ise selüloz miktarı %42,00-50,00, polyoz miktarı %24,00-27,00 ve lignin miktarı %20,00 şeklindedir. Aynı çalışmada polyozların şeker kompozisyonu farklı çam türlerine göre verilmiş olup, *Pinus banksiana*'da mannoz miktarı %9,40-10,60, galaktoz miktarı %1,40-2,20, ksiloz miktarı %7,10-7,40, arabinoz miktarı %1,90-1,80; radiata Çamı'nda (*Pinus radiata*) mannoz miktarı %9,50, galaktoz miktarı %3,30, ksiloz miktarı %6,20, arabinoz miktarı %2,10; *Pinus resinosa*'da mannoz miktarı %10,70, galaktoz miktarı %2,00, ksiloz miktarı %7,90, arabinoz miktarı %2,00 ve *Pinus taeda*'da mannoz miktarı %10,50, galaktoz miktarı %2,40, ksiloz miktarı %6,50, arabinoz miktarı %1,50 şeklindedir.

Akkayan (1983) Sarıçamda (*Pinus silvestris*),  $\alpha$ -Selüloz miktarını %56,03, pentozan miktarını %10,93 ve holoselüloz miktarını %69,77 olarak verirken, Öktem (1994)

selüloz miktarı %41,90, heksozan miktarı %12,80, ve pentozan miktarı %8,70 şeklindeki sarıçam karbonhidratlarına ait bilgileri aktarmıştır.

Yaşar (2003), yaptığı çalışmada Sarıçam odununun monosakkarit bileşimini glukoz %49,10, mannoz %9,60, ksiloz %7,90, galaktoz %1,40, arabinoz %1,30 olarak ekstraktlanmış tam kuru odun bazında vermiştir.

Göksel ve Özden (1993), üç ayrı bölgeye ait inceledikleri Kızılçam örneklerinde, ortalama  $\alpha$ -selüloz miktarlarını %58,69, %54,53 ve %58,26, holoselüloz miktarlarını ortalama %79,97, %84,05, %82,73 ve lignin miktarlarını ortalama %26,47, %27,74, %27,41 olarak tespit etmişlerdir. Araştırılan örneklerden birinci gruba ait olanlar Çonayır mevkiinden alınmış olup yaşları 34, 35 ve 36'dır. İkinci grup, Biberler mevkiinden alınmış olup yaşları 12, 12 ve 11'dir. Üçüncü gruba ait örnekler Varsak mevkiinden alınmış olup yaşları 9, 10 ve 10'dur.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

Araştırmamızda kullanılan Karaçam, Isparta Sütçüler Orman İşletmesine bağlı Pınarköy bölgesinden, Kızılçam Kumluk bölgesinden temin edilmiştir. Karaçam ve Kızılçamın dikili halden deneylerde kullanılacak örnek boyutlarına getirilinceye kadar şu işlem sırası izlenmiştir:

Çapı 33 cm ve boyu 19 m olan 63 yaşındaki Karaçam; çapı 19,2 cm ve boyu 15,5 m olan 30 yaşındaki Kızılçam ağaçlarını temsil edecek şekilde, göğüs yüksekliğinden ve onu takiben 2 metre yükseklikten alınan iki disk parçalara ayrılmış, kabukları soyulmuş ve bu parçalardan her disk için gelişigüzel örnekler seçilmiştir, devamında bu örnekler yongalanarak öğütülmüş ve 40 ile 100 mesh'lik eleklerden elenmiştir.

#### 3.2. Yöntem

##### 3.2.1. Nem Tayini

Isıya dayanıklı ve kütlesi sabit olan cam kap içine 1 gram örnek tartılmıştır. Etüvde  $105\pm 2$  °C sıcaklıkta 2 saat süre ile bekletilmiştir. Örnek desikatörde soğutulduktan sonra tartılmış ve tam kuru kütleleri bulunmuştur.

$$RM(\%) = \frac{YK - TKK}{TKK} \times 100$$

RM: Rutubet Miktarı

YK: Yaş Kütle

TKK: Tam Kuru Kütle

### **3.2.2. Alkol Ekstraksiyonu**

Sokslet ekstraksiyon cihazı ile miktarı belli odun örneği, önce 2:1 oranında benzen:etanol (6 saat), daha sonra etanol ile işleme tutulmuştur. Ekstrakte edilen örnekler, hava kurusu hale gelinceye kadar serilerek kurutulmuştur. Nem oranı tayin edilen örnekler kavanozlara aktarılmıştır.

### **3.2.3. Asit Hidrolizi**

#### **3.2.3.1. Klason Lignini Tayini**

Nem miktarı bilinen, ekstraktan arınmış örnekler, 1 g tam kuru maddeye denk gelecek şekilde tartılmış ve öncelikle 50 mL % 72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile 20°C'de 2 saat süreyle, daha sonra 200 mL saf su ilave edilip, 100°C'de 5 dakika süreyle hidrolize edilmiştir. Soğutulup, süzme işlemi sonucu, klason lignini kalıntı olarak, polisakkarit yapıtaşları (Monosakkarit) ise hidrolizat içerisinde elde edilmiştir. 105±2°C'de kurutulan ligninin miktarı, ekstraktlanmış ve fırın kurusu odun yüzdesi olarak belirlenmiştir. Monomer yapıtaşlarına parçalanmış polisakkaritleri ve asit çözünür lignin içeren asit hidrolizatı, karbonhidrat ve spektrometrik çözünür lignin analizinde kullanılmak üzere saklanmıştır.

#### **3.2.3.2. Karbonhidrat Analizi**

##### **3.2.3.2.1. İnce Tabaka Kromatografisi (İTK) ile Karbonhidrat Analizi**

1 mL asit hidrolizatı BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Riedel-de Haen, 31125) ile nötralize edilmiş ve 250 µL'si silika jel 60 (Merck) üzerine aktarılmıştır. Monosakkaritlerin ayırımı, 17:3 oranındaki Asetonitril:Su karışımında yapılmıştır. Fönlenerak kurutulan levha üzerinde monosakkaritlerin görünebilir hale getirilmesinde renk reaktifi olarak 95 mL etanol 5 mL konsantre H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'de çözülmüş 0,5 g timol (Sigma, T-0501) kullanılmıştır. Standart olarak glukoz (Merck, 1.08337.0250), ksiloz (Merck, 1.08689.0025), arabinoz (Sigma, A-3256), mannoz (Merck, 1.05388.0025), galaktoz

(Merck, 1.04058.0025) ve ramnoz (Merck, 1.07361.0010) kullanılmıştır. Levha üzerinden kazınan her bir standart ana stok olarak arabinoz, galaktoz 1 mL, mannoz, ksiloz ve glukoz 5 mL saf suda 24 saat süreyle kapalı ortamda karıştırılarak bekletilmiş ve süzülmüştür. Standart ana stoklarından kalibrasyon fonksiyonları oluşturmak için derişim serileri oluşturulmuş ve 1 mL'ye tamamlanmıştır. Örneğe ait arabinoz ve galaktoz çözeltileri doğrudan kullanılırken, mannoz ve ksiloz çözeltilerinin 500 µL'si, glukoz çözeltilerinin 200 µL'si saf su ile 1 mL'ye tamamlanmış ve spektrometrik anthron tayini için hazır hale getirilmiştir.

### 3.2.3.2.2. Spektrometrik Anthron Yöntemi ile Karbonhidrat Analizi

1 mL örnek üzerine 2 mL renk reaktifi [0,2 g anthron (Sigma, A-1631) 100 mL derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde çözülmüştür] ilave edilerek çalkalanmış ve 95°C sıcaklıkta 10 dakika su banyosunda bekletilmiştir. Soğuk su banyosunda soğutulan örnek tekrar kuvvetlice çalkalandıktan sonra 15 dakika oda sıcaklığında bırakılmıştır. Devamında UV-Küvete aktarılan örnek 540 nm'de kör değere (2 mL renk reaktifi 1 mL saf suya ilave edilmiştir) karşı spektrometrik olarak ölçülmüştür.

### 3.2.3.3. Spektrometrik Asit Çözünür Lignin Analizi

UV-Küvete aktarılan asit hidrolizatının absorbansı 205 nm'de ölçülmüştür. Kör değer için hidrolizat konsantrasyonuna eşit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi kullanılmıştır.

$$Lignin(g/L) = \frac{A}{b \times a} \times D$$

A=Absorbans (205 nm)

b=Işık yolu (cm)

a=110 Lg<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>

D=Seyreltme faktörü

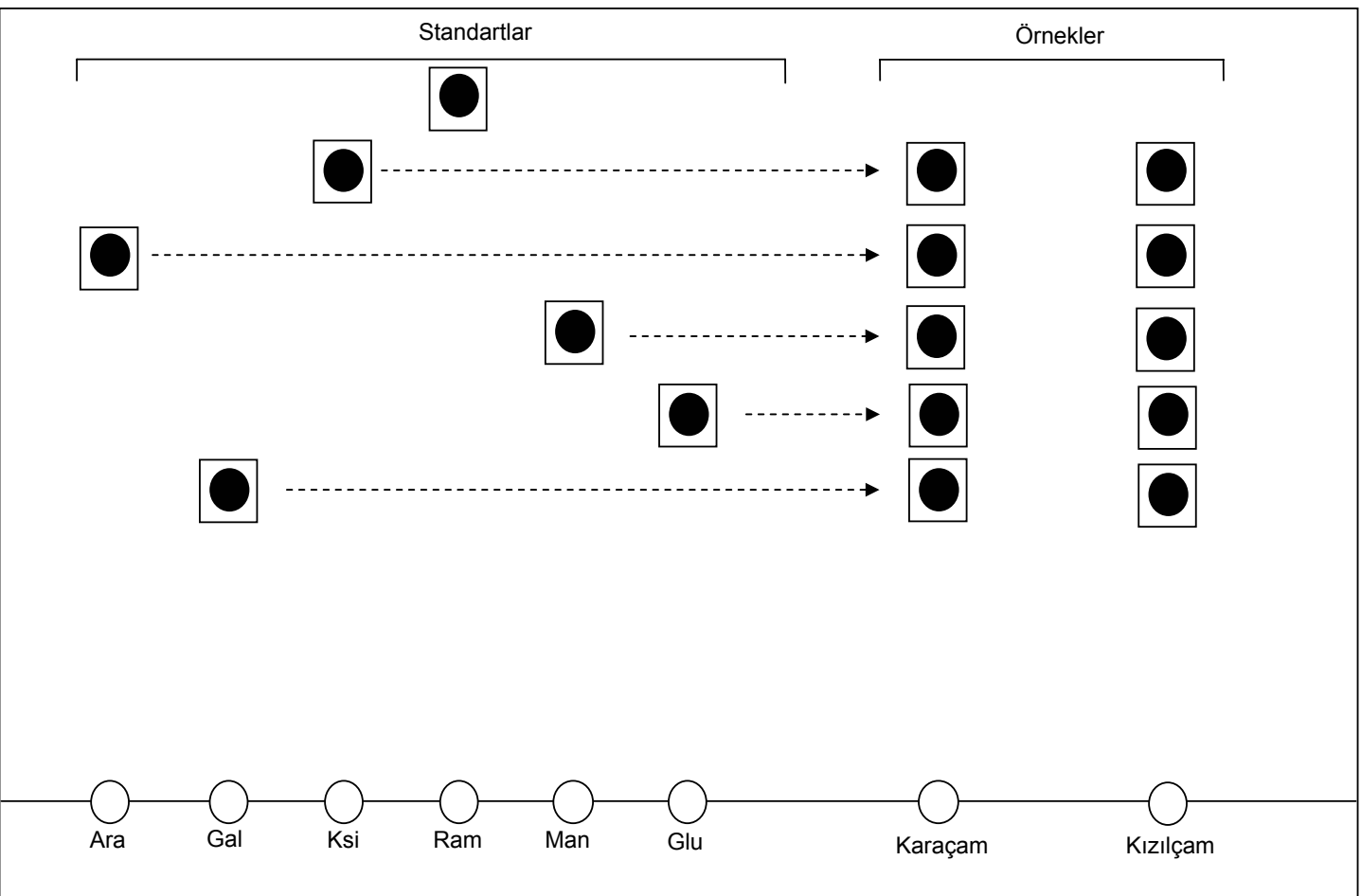
#### 4. BULGULAR

Karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odunu örneklerine uygulanan benzen:etanol ekstraksiyonu sonucu tam kuru odun miktarı bazında Karaçamda %5,95, Kızılçamda ise %3,23 ekstraktif madde materyalden uzaklaştırılmıştır.

Alkol ekstraksiyonu ile ekstraktiflerinden arındırılmış Karaçam ve Kızılçam örneklerine uygulanan asit hidrolizi sonucu, tam kuru ekstraklanmış odun miktarı bazında klason lignin miktarı Karaçamda %27,01 ve Kızılçamda %26,48 olarak elde edilmiştir. Asit hidrolizatında spektrometrik olarak tespit edilmiş asit çözümlü lignin miktarı tam kuru ekstraktan arındırılmış odun miktarı bazında Karaçamda %2,37 iken, Kızılçamda %2,36 şeklindedir. Bu durumda toplam lignin miktarı Karaçamda %29,38 ve Kızılçamda %28,84 olarak elde edilmiştir.

İnce Tabaka Kromatografisi sonucu elde edilen ve devamında anthron tayinine aktarılan kromatografik ayrımı gerçekleştirilmiş Karaçam ve Kızılçam odunu monosakkaritleri ile monosakkarit standartlarına ait kromatogram Şekil 12'de şematik olarak gösterilmiştir.

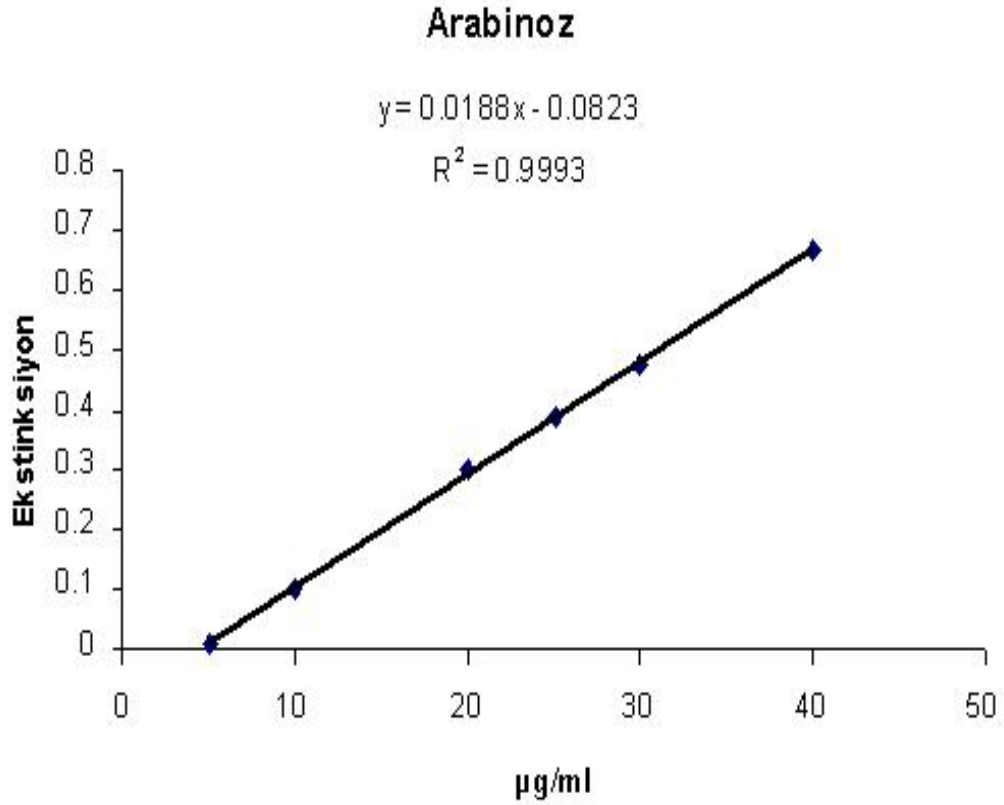
Anthron yöntemiyle elde edilen kantitatif miktar tespitinde kullanılan monosakkarit birimlerine ait derişim serileri ve spektrometrik ölçümleri ile kalibrasyon grafikleri sırasıyla arabinoz Çizelge 2, Şekil 13; galaktoz Çizelge 3, Şekil 14; ksiloz Çizelge 4, Şekil 15; mannoz Çizelge 5, Şekil 16; glukoz Çizelge 6, Şekil 17'de verilmiştir.



**Şekil 12.** Karaçam ve Kızılçam odunu örneklerine ait İnce Tabaka Kromatogramının şematik görünümü. (Ara: Arabinoz, Gal: Galaktoz, Ksi: Ksiloz, Ram: Ramnoz, Man: Mannoz, Glu: Glukoz)

**Çizelge 2.** Arabinoz standardına ait derişim serisi ve 540 nm'de spektrometrik ölçümleri (4 paralel ölçüm)

Kalibrasyon Doğrusu				
µg Ara/ mL	Ekstinksiyon 1	Ekstinksiyon 2	Ekstinksiyon 3	Ekstinksiyon 4
5	0.009	0.012	0.015	0.011
10	0.101	0.095	0.1	0.1
20	0.307	0.304	0.305	0.3
25	0.385	0.389	0.39	0.39
30	0.473	0.475	0.475	0.47
40	0.67	0.668	0.667	0.668

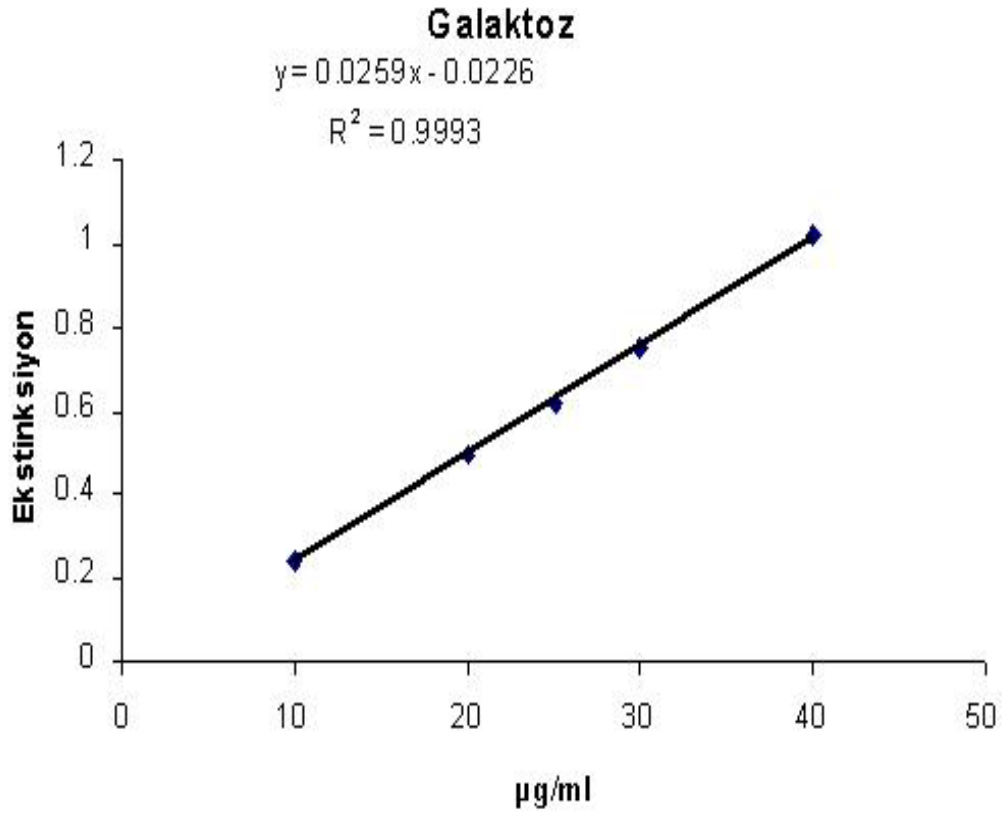


**Şekil 13.** Arabinoz Kalibrasyon Grafiği



**Çizelge 3.** Galaktoz standardına ait derişim serisi ve 540 nm'de spektrometrik ölçümleri (4 paralel ölçüm)

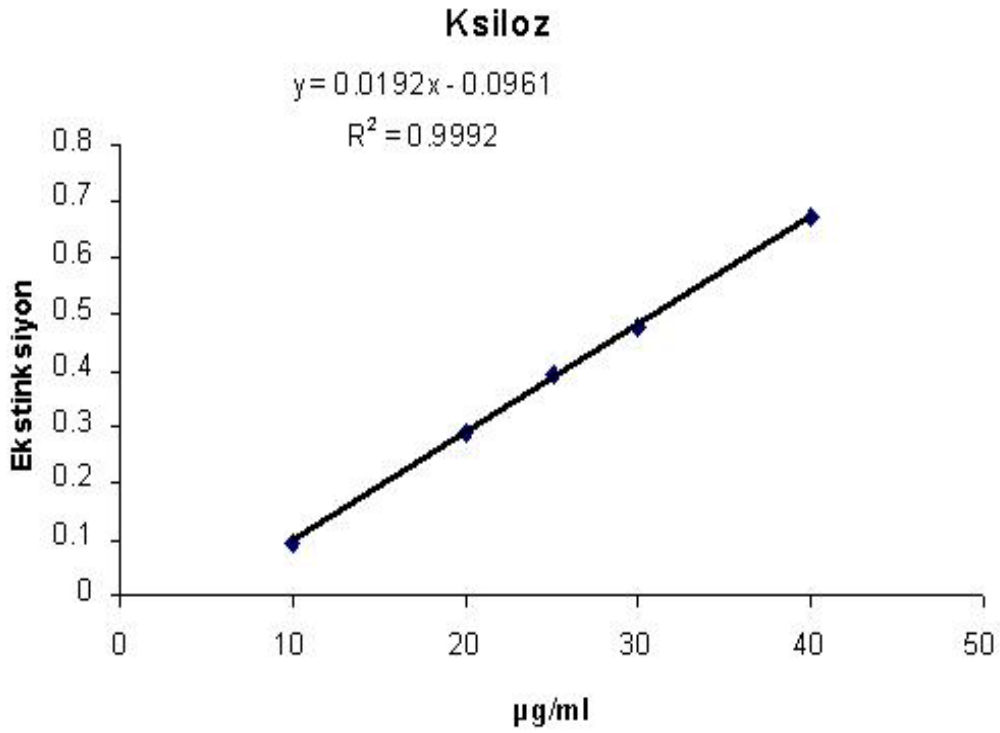
Kalibrasyon Doğrusu				
µg Gal/ mL	Ekstinksiyon 1	Ekstinksiyon 2	Ekstinksiyon 3	Ekstinksiyon 4
10	0.245	0.245	0.24	0.244
20	0.492	0.495	0.492	0.494
25	0.615	0.615	0.618	0.621
30	0.747	0.743	0.751	0.75
40	1.019	1.024	1.02	1.024



**Şekil 14.** Galaktoz Kalibrasyon Grafiği

**Çizelge 4.** Ksiloz standardına ait derişim serisi ve 540 nm’de spektrometrik ölçümleri (4 paralel ölçüm)

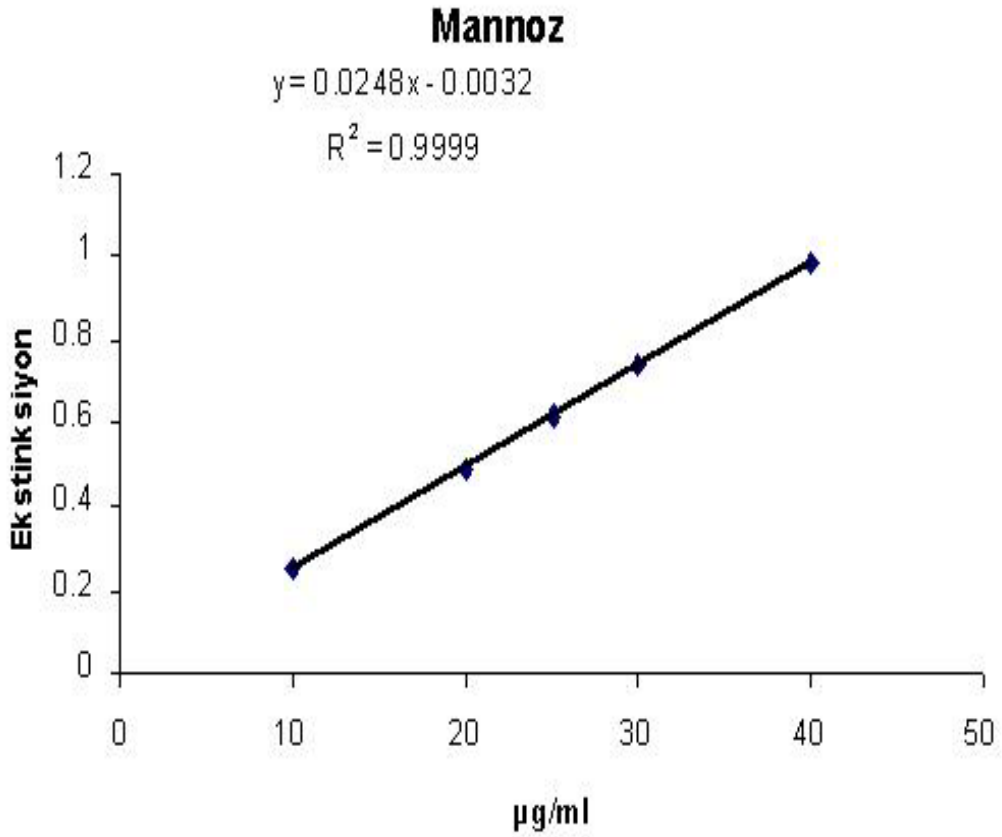
Kalibrasyon Doğrusu				
µg Ksi/ mL	Ekstinksiyon 1	Ekstinksiyon 2	Ekstinksiyon 3	Ekstinksiyon 4
10	0.091	0.095	0.098	0.087
20	0.285	0.288	0.29	0.288
25	0.39	0.395	0.395	0.395
30	0.475	0.476	0.472	0.472
40	0.674	0.667	0.67	0.671



**Şekil 15.** Ksiloz Kalibrasyon Grafiği

**Çizelge 5.** Mannoz standardına ait derişim serisi ve 540 nm'de spektrometrik ölçümleri (4 paralel ölçüm)

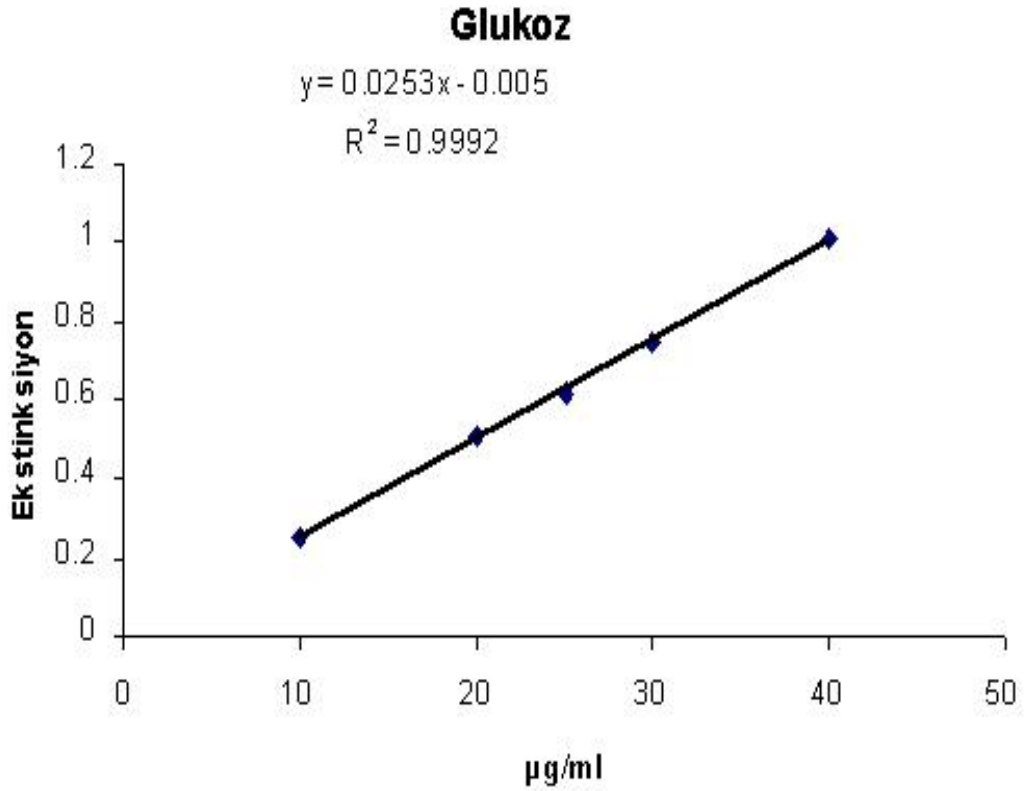
Kalibrasyon Doğrusu				
µg Man/ mL	Ekstinksiyon 1	Ekstinksiyon 2	Ekstinksiyon 3	Ekstinksiyon 4
10	0.242	0.245	0.246	0.246
20	0.49	0.493	0.492	0.492
25	0.617	0.617	0.62	0.621
30	0.733	0.737	0.737	0.735
40	0.99	0.988	0.991	0.987



**Şekil 16.** Mannoz Kalibrasyon Grafiği

**Çizelge 6.** Glukoz standardına ait derişim serisi ve 540 nm'de spektrometrik ölçümleri (4 paralel ölçüm)

Kalibrasyon Doğrusu				
µg Glu/ mL	Ekstinksiyon 1	Ekstinksiyon 2	Ekstinksiyon 3	Ekstinksiyon 4
10	0.25	0.245	0.252	0.248
20	0.51	0.512	0.508	0.509
25	0.623	0.619	0.62	0.62
30	0.744	0.745	0.745	0.745
40	1.015	1.012	1.015	1.013



**Şekil 17.** Glukoz Kalibrasyon Grafiği

Anthron yöntemi ile analiz edilen Karaçam ve Kızılçama ait 1 mL örnek, arabinoz ve galaktoz için 250 µL asit hidrolizatını, mannoz ve ksiloz için 25 µL asit hidrolizatını ve glukoz için 10 µL asit hidrolizatını temsil etmektedir.

Her bir şeker birimine ait örneğin 540 nm'deki spektrometrik ölçümleri, ilgili standartlardan elde edilmiş aşağıdaki kalibrasyon fonksiyonlarında kullanılarak, örneklerdeki her bir şeker biriminin miktarı hesaplanmıştır.

$$y = 0,0188x - 0,0823 \quad R^2 = 0,9993 \quad (\text{Şekil 13})$$

[y: Ekstinksiyon (540 nm), x: µg Arabinoz/ mL]

$$y = 0,0259x - 0,02226 \quad R^2 = 0,9993 \quad (\text{Şekil 14})$$

[y: Ekstinksiyon (540 nm), x: µg Galaktoz/ mL]

$$y = 0,0192x - 0,0961 \quad R^2 = 0,9992 \quad (\text{Şekil 15})$$

[y: Ekstinksiyon (540 nm), x: µg Ksiloz/ mL]

$$y = 0,0248x - 0,0032 \quad R^2 = 0,9999 \quad (\text{Şekil 16})$$

[y: Ekstinksiyon (540 nm), x: µg Mannozy/ mL]

$$y = 0,0253x - 0,005 \quad R^2 = 0,9992 \quad (\text{Şekil 17})$$

[y: Ekstinksiyon (540 nm), x: µg Glukoz/ mL]

Karaçam ve Kızılçam hidrolizatı örneklerine ait spektrometrik ekstinksiyon değerleri ve bu değerlerden yola çıkılarak hesaplanan, ekstraktan arındırılmış tam kuru odun bazındaki yüzdesel değerleri itibariyle monosakkarit kompozisyonu Çizelge 7 ve 8'de gösterilmiştir.

**Çizelge 7.** Karaçam odunu monosakkarit kompozisyonu

Monosakkaritler	Kör Değer (E <sub>0</sub> ) <sup>1</sup>	Örnek (E <sub>1</sub> ) <sup>1</sup>	ΔE (E <sub>1</sub> -E <sub>0</sub> )	μg MS <sup>2</sup> /mL (AT <sup>3</sup> )	g MS/250 mL (AH <sup>4</sup> )	% <sup>5</sup>
Glukoz	0,084	0,575	0,491	19,588	0,4897	48,97
Mannoz	0,084	0,319	0,235	9,62	0,0962	9,62
Ksiloz	0,084	0,142	0,058	8,01	0,0801	8,01
Galaktoz	0,084	0,577	0,493	19,9	0,0199	1,99
Arabinoz	0,084	0,256	0,172	13,5	0,0135	1,35

1. 3 paralel ölçüm ortalaması  
2. Monosakkarit  
3. Anthron Tayini-kalibrasyon fonksiyonu değeri  
4. Asit hidrolizati (250 mL)  
5. Ekstraktan arındırılmış tam kuru odun miktarı bazında

**Çizelge 8.** Kızılcam odunu monosakkarit kompozisyonu

Monosakkaritler	Kör Değer (E <sub>0</sub> ) <sup>1</sup>	Örnek (E <sub>1</sub> ) <sup>1</sup>	ΔE (E <sub>1</sub> -E <sub>0</sub> )	μg MS <sup>2</sup> /mL (AT <sup>3</sup> )	g MS/250 mL (AH <sup>4</sup> )	% <sup>5</sup>
Glukoz	0,084	0,579	0,495	19,78	0,4945	49,45
Mannoz	0,084	0,317	0,233	9,54	0,0954	9,54
Ksiloz	0,084	0,14	0,056	7,92	0,0792	7,92
Galaktoz	0,084	0,572	0,488	19,7	0,0197	1,97
Arabinoz	0,084	0,252	0,168	13,3	0,0133	1,33

1. 3 paralel ölçüm ortalaması  
2. Monosakkarit  
3. Anthron Tayini-kalibrasyon fonksiyonu değeri  
4. Asit hidrolizati (250 mL)  
5. Ekstraktan arındırılmış tam kuru odun miktarı bazında

## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Selüloz ve kağıt üretimi hammaddesi kimyasal kompozisyonunun en önemli bileşenleri olan selüloz, polyoz ve ligninin miktarları yine termokimyasal ve kimyasal dönüşüm proseslerinde, lignoselülozik materyalin hammadde olarak seçiminde önemli rol oynamaktadır. Sözü geçen üretim proseslerine hammadde olabilecek nitelikteki Karaçam ve Kızılçam odununda selüloz, polyoz ve lignin miktarları araştırılmıştır.

Fengel (1983), iğne yapraklı ağaç odunu mannanının suda çözünür kısmında mannoz:glukoz:galaktoz oranını 3:1:1 ve alkalide çözünür kısmında 3:1:0,2 olarak vermiştir. Bu iki oranın ortalamasını aldığımız taktirde mannoz:glukoz:galaktoz oranını 3:1:0,6 şeklinde elde ederiz. Bu durumda mannoz:glukoz:galaktoz oranı, Karaçamda 9,62:3,18:1,91 ve Kızılçamda 9,54:3,18:1,91 şeklindedir. Aynı literatürde, iğne yapraklı ağaç odunu ksilanında ksiloz:arabinoz ilişkisi 5:0,6 olarak verilmiştir. Bu ilişki doğrultusunda ksiloz:arabinoz oranı Karaçamda 8,01:0,96 ve Kızılçamda 7,92:0,95 şeklindedir.

Fengel (1983) oranları doğrultusunda, Karaçamda selüloz %45,76 glukozdan; mannan %9,62 mannoz, %3,21 glukoz ve %1,92 galaktozdan; ksilan %8,01 ksiloz ve %0,96 arabinozdan; galaktan ise %0,07 galaktoz ve %0,35 arabinozdan oluşur iken, Kızılçamda selüloz %46,27 glukozdan; mannan %9,54 mannoz, %3,18 glukoz ve %1,91 galaktozdan; ksilan %7,92 ksiloz ve %0,95 arabinozdan; galaktan ise %0,06 galaktoz ve %0,38 arabinozdan oluşmaktadır. Serbest bir monosakkarit ile polimer elemanı olan aynı monosakkarit arasındaki oranın 0,9 olmasından dolayı, Karaçamda selüloz miktarı %41,18, mannan miktarı %13,28, ksilan miktarı %8,07 ve galaktan miktarı %0,41 (polyoz miktarı= %21,76) iken Kızılçamda selüloz miktarı %41,64, mannan miktarı %13,17, ksilan miktarı %7,98 ve galaktan miktarı %0,37'dir (polyoz miktarı= %21,53). Bu değerden ulaşılan holoselüloz (selüloz+polyoz) miktarı, Karaçamda %62,95 ve Kızılçamda %63,19 şeklindedir.



Karaçam ve Kızılçama ait selüloz, polyoz ve lignin miktarlarını, Garrote v.d.'nin (1999) sunduğu yabancı çam türleri olan *Pinus banksiana*, *Pinus pinaster*, *Pinus radiata*'ya ait sonuçlarla karşılaştırdığımızda, elde edilen bulguların bu türlerle paralellik sergilediği görülmektedir. Yine aynı çalışmada sunulan *Pinus banksiana*, *Pinus radiata*, *Pinus resinosa* ve *Pinus taeda*'ya ait polyoz kompozisyonu verileri ile çalışmamızda elde ettiğimiz Karaçam ve Kızılçama ait bulgular eşdeğer düzeydedir.

Akkayan'ın (1983) Sarıçam üzerine yaptığı çalışmada elde ettiği  $\alpha$ -selüloz ve holoselüloz miktarı, çalışmamızda elde ettiğimiz Karaçam ve Kızılçama ait selüloz ve holoselüloz değerlerinden oldukça yüksektir, ancak Akkayan'ın (1983) çalışmasındaki  $\alpha$ -selüloz ve holoselüloz içerisindeki kalıntı lignininin varlığında göz önünde tutulmalıdır. Aynı çalışmada verilen pentozan miktarına oranla, Karaçam ve Kızılçamdan elde edilen pentozan miktarı düşük seviyededir. Öktem'in (1994) Sarıçama ait selüloz, heksozan ve pentozan miktarı sonuçları ile, Karaçam ve Kızılçama ait aynı bileşenlerin sonuçları paralel düzeydedir. Yaşar'ın (2003) Sarıçama ait monosakkarit kompozisyonuna ait bulguları ile Karaçam ve Kızılçama ait monosakkarit bulgularının aynı düzeyde olduğu görülmektedir.

Çalışmamızda elde ettiğimiz Kızılçama ait selüloz, holoselüloz ve lignin miktarını, Göksel ve Özden'in (1993) araştırmasındaki aynı yaş grubu Kızılçama ait verileriyle karşılaştırdığımızda, lignin miktarı aynı düzeyde iken,  $\alpha$ -selüloz ve holoselüloz miktarları çalışmamızdaki bulgulara oranla yüksektir, ancak Göksel ve Özden'in çalışmasında  $\alpha$ -selüloz ve holoselüloz içerisinde kalıntı lignin miktarı söz konusudur.

## 6. KAYNAKLAR

- Adler, E., 1977. Lignin chemistry-Past, present and future. Wood Sci. Technol., 11: 169-218.
- Akkayan, S., C., 1993. Sarıçam (*P. silvestris* L.), Kızılçam (*P. brutia* Ten.) ile Doğu Kayını (*F. Orientalis* Lipsky), Kavak (*P. Euroamericana* c.v. I-214), Okaliptus (*E. camaldulensis* Dehnh.) Odunlarından Elde Edilen Selüloz Karışımları, Özellikleri ve Kağıt Üretiminde Kullanılabilir Olanakları Üzerine Araştırmalar. İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi Seri A, 33, 1, (1983), 104-132.
- Alemdağ, Ş., 1962. Türkiye'deki Kızılçam Ormanlarının Gelişimi, Hasılatı ve Amenajman Esasları. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten No: 11, 160s. Ankara.
- Alptekin, C., Ü., 1986. Anadolu Karaçamı'nın (*Pinus nigra* ssp. *pallasiana* Lamb. Holmboe) Coğrafik Varyasyonları. İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 170 s. İstanbul.
- Anonim, 1987. Türkiye Orman Varlığı. Ormancılık Araştırma Enstitüsü, Muhtelif Yayınlar Serisi No: 48, Ankara.
- Anşin, R., 1988. Tohumlu Bitkiler I. Cilt, Gymnospermae. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Üniversite Yayın No: 122, Fakülte Yayın No: 15, 262 s. Trabzon.
- Anşin, R., Özkan, Z., C., 1993. Tohumlu Bitkiler (*Spermatophyta*). Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Üniversite Yayın No: 167, Fakülte Yayın No: 19, 512 s. Trabzon.
- Ata, C., 1995. Silvikültür Tekniği Ders Kitabı. Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Orman Fakültesi Yayını, 4/3, 453 s., Bartın.
- Atay, İ., Odabaşı, T., Aksoy, H., Ata, C., 1989. Karışık Ormanlarda Doğal Gençleştirimin Planlaması Esasları. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, Cilt 35, No: 69, s. 5-26, Ankara.
- Dolmetsch, H., Dolmetsch, H., 1968. Über die Beziehungen zwischen Kristalliten, Elementarfibrillen und Zuganglichen Bereichen in Cellulosefasern insbesondere in Holzfaserzellwänden. Das Papier 1: 1-11.

- Faix, O., Meier, D., 1989. Pyrolytic and hydrogenolytic degradation studies on lignocellulosics, pulp and lignins. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 47: 67-72.
- Faix, O., Meier, D., Fortmann, I., 1990-1. Thermal degradation products of wood, A collection of electron-impact (EI) mass spectra of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 48: 351-354.
- Faix, O., Meier, D., Fortmann, I., 1990-2. Thermal degradation products of wood, Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of monomeric lignin derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 48: 281-285.
- Faix, O., Fortmann, I., Bremer, J., Meier, D., 1991-1. Thermal degradation products of wood, Gas chromatographic separation and mass spectrometric characterization of polysaccharide derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 49: 213-219.
- Faix, O., Fortmann, I., Bremer, J., Meier, D., 1991-2. Thermal degradation products of wood, A collection of electron-impact (EI) mass spectra of polysaccharide derived products. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 49: 299-304.
- Fengel, D., 1983. Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polyosen. *Das Papier* 12: 567-573.
- Fengel, D., 1985. Cellulose, in *Polysaccharide*, Ed: Buchard, W., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Fengel, D., Wegener, G., 1985. Polyosen und Lignin-Polysaccharid-Komplexe aus Holz, in *Polysaccharide*, Ed: Buchard, W., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Fengel, D., Wegener, G., 1989. *Wood Chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, New York.
- Freudenberg, K., 1964. Entwurf eines Konstitutionsschemas für das Lignin der Fichte. *Holzforschung*, 18: 3-9.
- Garrote, G., Dominguez, H., Parajo, J., C., 1999. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 57: 191-202.
- Garves, K., 1982. Öl und Chemikalien aus Holz und Cellulose. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 40: 41-44.

- Goring, D., A., I., Timell, T., E., 1962. Molecular weight of native cellulose. Tappi 45, Nr. 6: 454-460.
- Goring, D., A., I., 1989. The lignin paradigma, in Lignin Properties and materials , Ed.: Glasser, W., and Sarkanen, K., V., American chemical society, Washington, D.C.
- Göksel, E., Özden, Ö., 1993. Kağıt Endüstrisinde Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.). Orman Bakanlığı Uluslararası Kızılçam Sempozyumu, Marmaris, Türkiye.
- Kantarıcı, M., D., 1982. Akdeniz Bölgesinde Doğal Ağaç ve Çalı Türlerinin Yayılışı ile Bölgesel Yetiştirme Ortamı Özellikleri Arasındaki İlişkiler. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayını, Üniversite Yayın No: 3054, Fakülte Yayın No: 330, 105 s. İstanbul.
- Kaya, Z., Temerit, A., 1994. Genetic Structure of Marginally Located *Pinus nigra* susp. *pallasiana* Populations in Central Turkey. Silvae Genetica, 43, 5/6, p. 272-277.
- Kayacık, H., 1965. Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği I Gymnospermae. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 98, 390 s. İstanbul.
- Koshijima, T., Watanabe, T., Yaku, F., 1989. Structure and properties of the lignin-carbohydrate complex polymer as an amphipathic substance, in Lignin Properties and materials, Ed.: Glasser, W., G. and Sarkanen, K., V., American chemical society, Washington, D.C.
- Krassig, H., A., 1993. Cellulose Structure, accessibility and reactivity, Gordon and Breach Science Publishers, S.A., Yverdon.
- Öktem, E., 1987. Kızılçam. Ormancılık Araştırma Enstitüsü El Kitabı Serisi:2, 182 s., Ankara.
- Öktem, E., 1994. Sarıçam Odununun Özellikleri ve Kullanım Yerleri. Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları Muhtelif Yayınlar Serisi:67 'SARIÇAM', 251-285.
- Özdemir, T., 1977. Antalya Bölgesinde Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Ormanlarının Tabii Gençleştirme Olanakları Üzerine Araştırmalar. İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri A, Cilt 27, s. 239-284, İstanbul.

- Saatçioğlu, F., Pamay, B., 1962. Adana Bölgesinin Kalkınmasında Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)'ın Önemi ve Silvikültürü. İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri A, Sayı: 2, s. 88-89, İstanbul.
- Saatçioğlu, F., 1976. Silvikültür I, Silvikültürün Biyolojik Esasları ve Prensipleri. İ.Ü. Yayın No: 2187, Orman Fakültesi Yayın No: 222, 423 s. İstanbul.
- Sarkanen, K., V., Ludwig, C., H., 1971. Definition and Nomenclature, in Lignins: Occurrence, formation, structure and reactions, Ed.: Sarkanen, K., V. and Ludwig, C., H., Wiley Interscience, New York.
- Selik, M., 1963. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)'ın Botanik Özellikleri Üzerinde Araştırmalar ve Bunların Halepçanı (*Pinus halepensis* Mill.) Vasıfları ile Mukayesesi. Orman Genel Müdürlüğü Yayın No: 353 (36), 88 s. Ankara.
- Tarchevsky, I., A., Marchenko, G., N., 1991. Cellulose: Biosynthesis and structure. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg.
- Wegener, G., 1982-1. Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger, Teil 1: Möglichkeiten der direkten Umwandlung von Holz. Holz als Roh- und Werkstoff, 40: 181-185.
- Wegener, G., 1982-2. Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger, Teil 2: Verwendungsmöglichkeiten für Cellulose, Polyosen und Lignin. Holz als Roh- und Werkstoff, 40: 209-214.
- Wegener, G., Fengel, D., 1983. Lignin-Makromolekül, Zellwandkomponente, Rohstoff, Das Papier 10A: V22-V31.
- Wegener, G., 1985. Nutzungsmöglichkeiten für die Holzkomponenten Polysaccharide und Lignin, in Polysaccharide, Ed.: Buchard, W., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- Yaltrık, F., 1993. Dendroloji Ders Kitabı I (*Gymnospermae*). İ.Ü. Yayın No: 3443, Orman Fakültesi Yayın No: 386, 320 s., İstanbul.
- Yaşar, S., 2003. Odun Polisakkaritlerinin Monomer Analizinde Gaz Kromatografisinin (GC) Kullanımı. III. Kromatografi Kongresi Bildiri Kitabı, s. 162-169.

**ÖZGEÇMİŞ**

Adı Soyadı : Hakkı TANRIVERDİ

Doğum Yeri : BURDUR

Doğum Tarihi : 06.03.1978

Medeni Hali : Bekar

**Eğitim ve Akademik Durumu:**

Lise : 1992-1996 Gönen Anadolu Öğretmen Lisesi

Lisans : 1997-2001 S.Ü. Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği

Yüksek Lisans : 2001-..... S.D.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü

Yabancı Dil : İngilizce

**İş Deneyimi:**

2001-..... : M.E.B. Fen Bilgisi Öğretmeni