

**T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**TOROS GÖKNARI (*Abies cilicica*) REÇİNESİNİN KİMYASAL
ANALİZİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HAZIRLAYAN
ESRA GÜNER**

**DANIŞMAN
DOÇ. DR. AYBEN KILIÇ PEKGÖZLÜ**

BARTIN-2015

T.C.
BARTIN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI



DANIŞMAN
Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ

BARTIN-2015

KABUL VE ONAY

Esra GÜNER tarafından hazırlanan “TOROS GÖKNARI (*Abies cilicica*) REÇİNESİNİN KİMYASAL ANALİZİ” başlıklı bu çalışma, 06.08.2015 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ

Üye : Doç. Dr. Ahmet YAŞAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. İ. Emrah DÖNMEZ

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun .../.../.... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç.Dr. Selma ÇELİKYAY
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ danışmanlığında hazırlamış olduğum “TOROS GÖKNARI (*Abies cilicica*) REÇİNESİNİN KİMYASAL ANALİZİ” başlıklı Yüksek Lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

06.08.2015

Esra GÜNER

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması aylarca süren ve birçok insanın desteğiyle ortaya çıkan bir üründür. Öncelikle, tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım ve akademisyen olmama vesile olan sayın hocam Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ'ye içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tezde jüri üyesi olma nezaketini gösteren, tezin incelenerek hataların düzeltilmesinde değerli vakitlerini harcayan ve yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Doç. Dr. Sezgin K. GÜLSOY'a, Doç. Dr. Ahmet YAŞAR'a, Yrd. Doç. Dr. İ. Emrah DÖNMEZ'e ve laboratuvarlarında çalışmama müsaade eden sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. İlyas BOLAT'a ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ŞENSOY'a şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden manevi desteğini esirgemeyen ve beni her durumda koşulsuz seven sevgili babam R.Hayati GÜNER'e ve kuzenlerim Ece KIRIMŞELİOĞLU'na, Ahu ÜNAL'a, Nazlı ÜNAL'a, Selen GÜNER'e ve her zaman yanımda olan annem E. Remziye GÜNER ve abim Reha Uğur GÜNER'e teşekkürlerimi sunarım. Tez dönemim süresince beni yalnız bırakmayan Özgün KASAPOĞLU'na, Ufuk ÖZGÜL'e, Hülya GÜL'e, Gülyaz AL'a, Şenay SABANCI'ya, Dilek ÜNEŞ'e ve Abdurrahim ERBOĞA'ya teşekkür ederim.

Esra GÜNER

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TOROS GÖKNARI (*Abies cilicica*) REÇİNESİNİN KİMYASAL ANALİZİ

Esra GÜNER

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ

Bartın- 2015, sayfa: XV + 66

Bu çalışmada, 1400-1700 rakımda bulunan Mersin, Erdemli-Vayvaylı Köyü'nden Aralık-Ocak aylarında kar üzerinden toplanmış *A. cilicica* reçinesine ait reçinede safsızlık, reçine asit sayısı, su miktarı tayinleri yapılmıştır. Ayrıca, hidrodestilasyon ile terebentin ve kolofan kısımlarına ayrıştırılmış ve her iki kısım FID-GC ve GC-MS ile kalitatif ve kantitatif analiz edilmiştir.

Yapılan kimyasal analizlerin sonucunda *A. cilicica* reçinesindeki kolofan miktarının %91,2, terebentin miktarının ise %13,9 olduğu tespit edilmiştir. Analizler sonucunda reçine su miktarı %1,19, safsızlık oranı ise %1,98 bulunmuştur. Asit sayısı, safsızlık miktarı ve reçinedeki su miktarı da göze alınarak 116,40 tespit edilmiştir.

Terebentin ile kolofanın ayrılması için hidrodestilasyon yöntemi kullanılmış ve uçucu madde analizi için terebentin seyreltilerek FID-GC ve GC-MS ile analizleri yapılmıştır. Ayrıştırma sonucunda reçineden %91,2 oranında kolofan, %13,9 oranında ise terebentin elde edilmiştir. Terebentin incelendiğinde ana bileşenlerinin α -Pinene (%81,2) ve β -Pinene (%12,6) olduğu görülmüş ve bu bileşenler ile birlikte 53 adet madde tespit edilmiştir.

Kolofan kısmında ise sabunlaşan ve sabunlaşmayanlar ayrı ayrı analiz edilmiştir. 18 adet sabunlaşan, 17 adet ise sabunlaşmayan madde tespit edilmiştir. Sabunlaşan maddelerde ana bileşenler Abietic acid (%33,8) ve Neoabietic acid (%27,3) olarak belirlenirken sabunlaşmayan maddelerin analizi sonucu ana bileşenler Abieta-8(14),9(11),12-triene (%20,8) Dimethyl-3-(3-methyl-3-buten-1-yliden)-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptane ise (%20,2) olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler

Sabunlaşma; *Abies cilicica*; lipofilik bileşenler; reçinenin kimyasal analizi.

Bilim Kodu

502.09.02

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

CHEMICAL ANALYSIS OF *Abies cilicica* RESIN

Esra GÜNER

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ

Bartın-2015, pp: XV + 66

In this study, saponifiable and unsaponifiable matters on *Abies cilicica* colophony are detected and various chemical analysis are conducted on *A. cilicica* resin. These chemical analysis are determination of resin impurity, acid number, moisture content and turpentine oil content. Resin samples used in the study are supplied from Vayvalı village of Mersin, Erdemli which has an altitude of 1400-1700. The samples are collected among the snow on December and January.

As the result of the experiments, colophony amount of *A. cilicica* resin is found to be 91.2 % while it had a turpentine amount of 13.9 %. On the other hand, moisture content and impurity content of the samples were 1.19 % and 1.98 %, respectively. Acid number is calculated by considering these two factors (resin moisture content and impurity content) as 116.40.

For the separation of turpentine and colophony, method of hydrodistillation is used. Turpentine is diluted to conduct FID-GC and GC-MS analysis for determination of volatile matter. At the end of the analysis, *A.cilicica* resin turpentine is found to include mainly α -Pinene (81.2%) and β -Pinene (12.6%), together with 53 more compounds.

Saponifiable and unsaponifiable matter determination results revealed 18 saponifiable and 17 unsaponifiable matters. Main compounds for saponifiable matters are identified as Abietic acid (33.8%) and Neoabietic acid (27.3%) while majority of unsaponifiable matters included Abieta-8(14),9(11),12-triene and 4,4-Dimethyl-3-(3-methyl-3-buten-1-yliden)-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptane.

Key Words

Saponification; *Abies cilicica*; lipophilic constituents; chemical analysis of resin.

Science Code

502.09.02

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET	vi
ABSTRACT	viii
İÇİNDEKİLER.....	x
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xv
BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER	1
1.1 Giriş	1
1.2 Çalışmanın Amacı	2
1.3 Toros Göknaarı (<i>A. cilicica</i>) Hakkında Genel Bilgiler.....	2
1.3.1 Toros Göknaarının Sistematikteki Yeri.....	3
1.3.2 Toros Göknaarının Yayılış Alanları	3
1.3.3 Toros Göknaarının Anatomik Özellikleri.....	4
1.3.4 Toros Göknaarı (<i>A. cilicica</i>)'nın Kimyasal Özellikleri	6
1.3.5 Toros Göknaarının Kullanım Yerleri	9
1.4 Toros Göknaarı (<i>A. cilicica</i>) Üzerine Yapılan Çalışmalar	9
1.4.1 Toros Göknaarı Odununun Kimyasal Yapısı ile İlgili Çalışmalar	10
1.4.2 Toros Göknaarı Kozalağı ve Reçinesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar	11
1.5 Reçine Hakkında Genel Bilgiler	13
1.5.1 Tarihçesi	15
1.5.2 Reçine Üretim Yöntemleri ve Elde Edilen Ağaç Türleri.....	15

	<u>Sayfa</u>
1.5.3 Reçinenin Kimyasal Yapısı	20
1.5.4 Reçine Kullanım Alanları	28
1.5.5 Pazar Analizi.....	30
1.5.6 Reçinenin Geleceği.....	32
BÖLÜM 2 MATERYAL ve METOD	34
2.1 Materyal.....	34
2.2 Metod.....	34
2.2.1 Safsızlık Tayini.....	34
2.2.2 Su Miktarı Tayini	35
2.2.3 Reçinede Asit Sayısı Tayini	35
2.2.4 Terebentin ve Kolofan Eldesi	36
2.2.5 Uçucu Bileşiklerin Tayini.....	37
2.2.6 Sabunlaşan ve Sabunlaşmayan Madde Tayini	37
2.2.7 Analitik Yöntemler	38
BÖLÜM 3 BULGULAR.....	40
3.1 Safsızlık Tayini Bulguları.....	40
3.2 Su Miktarı Tayini Bulguları	40
3.3 Reçine Asit Sayısı Tayini Bulguları	41
3.4 Terebentin ve Kolofan Eldesi Bulguları.....	41
3.4.1 Terebentin Eldesi Bulguları.....	41
3.4.2 Kolofan Eldesi Bulguları	42
3.5 Uçucu Bileşiklerin Tayini Bulguları	42

	<u>Sayfa</u>
3.6 Sabunlaşan ve Sabunlaşmayan Madde Tayini Bulguları	45
3.6.1 Sabunlaşanlar	46
3.6.2 Sabunlaşmayanlar	48
BÖLÜM 4 SONUÇ VE ÖNERİLER	51
4.1 Safsızlık Tayini Sonuçları	51
4.2 Su Miktarı Tayini Sonuçları	51
4.3 Reçine Asit Sayısı Tayini Sonuçları	51
4.4 Terebentin ve Kolofan Eldesi Sonuçları	52
4.4.1 Terebentin Eldesi Sonuçları	52
4.4.2 Kolofan Eldesi Sonuçları	53
4.5 Uçucu Bileşiklerin Tayini Sonuçları	53
4.6 Sabunlaşan ve Sabunlaşmayan Madde Tayini Sonuçları	54
4.7 Öneriler	54
KAYNAKLAR	56
EK AÇIKLAMALAR A	62
ÖZGEÇMİŞ	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No		Sayfa No
1.	Ülkemizdeki Gökmar taksonlarının doğal yayılışı.....	4
2.	Reçine elde edilen ağaç türleri	19
3.	Reçine ürünleri.	20
4.	Terebentinin kimyasal yapısı.....	222
5.	Önemli monoterpen ve oksijenli monoterpen bileşenleri.....	233
6.	Odunun seskiterpen bileşenleri.....	23
7.	Reçine asitleri	26
8.	Toros Gökmarı reçinesi uçucu bileşiklere ait kromatogram.....	43
9.	Kolofanda sabunlaşan madde analizine ait kromatogram.	47
10.	Kolofanda sabunlaşmayan madde analizine ait kromatogram	50

TABLULAR DİZİNİ

Tablo		Sayfa
No		No
1.	Toros Göknarı (<i>A. cilicica</i> subsp. <i>isaurica</i>)'nın genel kimyasal yapısı.	6
2.	<i>A. cilicica</i> odun ve budak kısmına ait kimyasal yapı.	7
3.	Göknar reçinesinin bazı antioksidan özellikleri.	8
4.	Reçine üretim yöntemleri.	16
5.	Terebentin esansının ve odundan üretilen terebentin yağlarının istenen özellik miktarları.....	25
6.	2014 yılı Türkiye reçine ürünleri ihalat ve ihracat miktarları	32
7.	2012 yılında Avrupa Birliğinde akma ve sülfat reçinesinin üretim, talep ve arz açıklıkları.	33
8.	Safsızlık tayini bulguları (%).	40
9.	Su miktarı bulguları (%).	40
10.	Reçinede asit sayısı tayini bulguları (%).	41
11.	Terebentin eldesi bulguları (%).	41
12.	Kolofan eldesi bulguları (%).	42
13.	Terebentin uçucu bileşiklerinin analizi.....	44
14.	Kolofanda sabunlaşan madde analizi bulguları.	46
15.	Kolofanda sabunlaşmayan maddeler (Nötraller).	48
16.	Reçine esas bileşenlerinin yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.....	53

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

d	:	Özgül Ağırlık
n _D	:	Kırılma İndisi
°C	:	Santigrad derece
µl	:	Mikrolitre
µm	:	Mikrometre

KISALTMALAR

ASTM	:	Amerikan Madde Test Derneği
BHT	:	Butilhidroksitoluen
BSTFA	:	Bistimetilsililtrifloroasetamid
DPPH	:	2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil
FID-GC	:	Gaz Kromatografi - Alev İyonizasyon Dedektörü
GC-MS	:	Gaz Kromatografi - Kütle Spektrometresi
TEAC-UPRAC	:	Trolox ekivalenti antioksidan kapasite - Bakır İndirgeyici Antioksidan Kapasitesi
TS	:	Türk Standartları
TMCS	:	Trimetilklorosilan
RI	:	Kovaks İndeksi (Retention index)
RT	:	Tutunma Zamanı (Retention time)
n.i	:	Tanımlanamamış (non-identified)

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Ülkemiz, zengin bitki örtüsüne sahip olmakla beraber çeşitli otsu ve odunsu bitki taksonlarının yayılış gösterdiği, biyolojik çeşitliliğe sahip bir ülkedir (Avşar, 2002; Güleç, 2011). Bu çeşitlilik geniş kullanım alanları sağlamaktadır.

Yakacak odun, mobilya, kağıt, ambalaj ürünleri, müzik aletleri, elektrik direkleri, vb. odun ürünlerinin yanı sıra odun dışı orman ürünleri de önemli ölçüde kullanım alanlarına sahiptir. Yemişler, baharatlar, waxlar, sakızlar, reçine ve reçine yan ürünleri, vb. odun dışı orman ürünleri birçok alanda insanoğlunun çeşitli amaçlarla kullanmakta olduğu ürünlerdir.

Eski Ahit'te naval stores'un kullanışı ile ilgili kaynaklara rastlanmaktadır. Genesis'in 6.14'üncü kısmında Hz. Nuh'a "Kendine servi ağacından bir gemi yap; onu kamışlarla kapla ve içi ile dışını ziftle" denilmektedir (Hafizoğlu, 1984; Zinkel, 1975). İlk çağlarda zift ve yağlar, iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen reçine salgılarının kaynatılmasıyla elde ediliyordu. İşlem sonunda kabın içinde geriye zift kalıyordu. Theophrastus "Bitkiler üzerine araştırmalar" adlı eserinde (M.Ö. yaklaşık 300) *Pistacia terebinthus* ve çeşitli çamlardan oleoresin eldesini anlatmakta ayrıca ateş kullanarak zift hazırlama yönteminden de bilgi vermektedir (Zinkel, 1975).

İnsanoğlunun birçok alanda farklı amaçlarla kullandığı reçine (oleoresin), reçine üretilen ağaç türlerinin gövdelerinden tekniğine uygun olarak açılmış yaralardan üretilen ve bileşenleri terpenik yapıda olan terebentin ile genellikle reçine asitlerinden oluşan kolofandan meydana gelmiş bir odun dışı orman ürünüdür. Odunun sanayide işlenmesiyle elde edilen ve lifsel olmayan, genelde "silvi kimyasal" maddeler olarak tanımlanan bileşenler, odun kömürü, lignin türevleri, eterik yağlar, reçineler, tall oil, tanenler, kauçuk, zamk, etanol, mayalar, alkoloitler, asetik asit ve vitamin pastası gibi geniş ve önemli bir kimyasal madde grubunu da içermektedir (Hafizoğlu, 1991; Öz, 2012). Kimya sanayisinin

gelişmesi, reçinenin endüstriyel yöntemlerle işlenmesini geliştirerek yeni reçine türevlerinin elde edilmesini sağlamıştır. Bu sayede reçinenin yeni kullanım alanları doğmuştur. Günümüzde yüzlerce milyon tonluk petrokimyasal sentetik ürünlere rağmen doğal reçine ürünleri üretimi üzerine özellikle gelişmiş ülkelerde büyük projeler yürütülmektedir (Öz, 2012).

Ham reçine, ABD gibi gelişmiş ülkelerde %10 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürülerek iç tüketimde değerlendirilirken, Çin, Brezilya, Arjantin, Hindistan ve Endonezya gibi ülkelerde ise %40–10 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürülmektedir. Bu oranlar reçine ürünlerinin vazgeçilmez endüstriyel değeri olduğunu göstermektedir (Hodges, 1997, Magrans vd., 1999; Öz, 2012). Günümüz ekonomisi, sürdürülebilir kalkınma için yenilenebilir kaynaklardan elde edilen ürünlerin geliştirilmesini zorunlu tutmaktadır. Tüm Dünya’da sentetik reçine üretiminde getirilen yasal kısıtlamalar, insanları biyolojik olarak bozunabilen ürünlere yöneltmiştir. Endüstride sayısız kullanım alanına sahip doğal reçinenin değerini anlamış ülkeler, bu ürünü büyük bir hammadde ve gelir kaynağı olarak işlemektedir (Odabaş vd., 2014).

1.2 Çalışmanın Amacı

Hz. Nuh’dan başlayan, reçine kullanımı insanoğlunun hayatında birçok alana girmiştir. İçerdiği bazı maddeler ile kozmetik ürünlerinde, diş dolgularında, çimento yapımında ve boya sanayiinde yer almıştır. Bu çalışmada bazı kimyasal analizlerle Toros Göknarı reçinesinin kimyasal yapısı hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır. Safsızlık tayini, su miktarı tayini, reçinede asit sayısı tayini, terebentin ve kolofan eldesi, uçucu bileşiklerin tayini ve sabunlaşan-sabunlaşmayan madde miktarı tayini yapılması ve sonuçların kalitatif ve kantitatif analizleri yapılarak yorumlanması amaçlanmıştır. Bilgimiz dahilinde *A. cilicica* reçinesine ait sabunlaşan ve sabunlaşmayan maddeler ilk kez incelenecek olup, elde edilecek veriler literatürde yerini alacaktır.

1.3 Toros Göknarı (*A. cilicica*) Hakkında Genel Bilgiler

Abies cinsinin ağaç büyüklüğünde olan ve ticari öneme sahip 40’den fazla türü vardır. Ülkemizde doğal olarak yetişen türleri *A. bornmuelleriana*, *A. cilicica*, *A. equi-trojani* ve *A. nordmanniana*’dır (Bozkurt ve Erdin, 1995).

Halk arasında ‘İledin’ (Beissner ve Fitschen, 1930), ‘Mezdeği’ (Kayacık, 1967) veya ‘Çal’ adı verilen Toros Göknaarı ilk olarak 1853’te Kotschy tarafından Gülek boğazının kuzey-batısında (Klikya Torosları) tespit edilmiştir (Mattfeld, 1928).

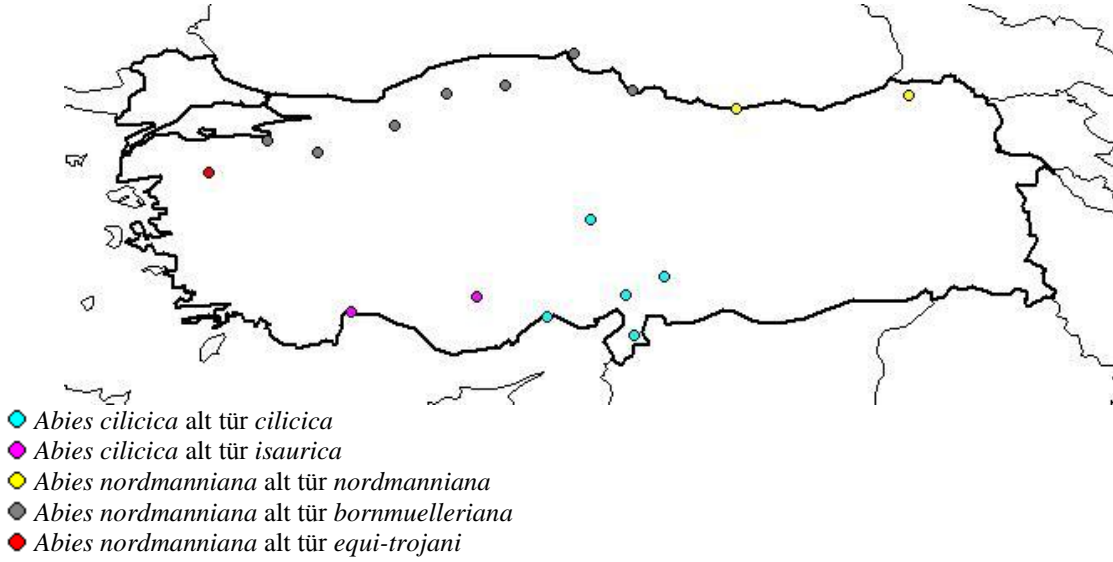
Toros Göknaarı 42 metreye kadar boy ve 2 metreye kadar çap yapabilmekte, 1150-1200 metrelerden itibaren meşcere kurmaya başlamakta ve bu meşcereler ortalama 2000 metrelerdeki orman sınırına kadar ulaşmaktadır. Ülkemizde yaklaşık 65000 hektarı saf ve %52’si bozuk vasıfta olmak üzere 337437 hektar Toros Göknaarı ormanı bulunmaktadır (Bozkuş, 1986; Sarıbaş, 2008), Toros Göknaarı’nın 15-25 cm boy ve 4-6 cm çapındaki üzeri bol reçineli kozalakları ile Türkiye doğal Göknaar taksonlarının en büyük kozalaklısı olduğunu belirtmektedir.

1.3.1 Toros Göknaarının Sistematikteki Yeri

Pinaceae familyasına mensup olan Toros göknaarı (*A. cilicica* Carr.), ülkemizde doğal olarak bulunan dört göknaar türünden birisidir. Davis’in, Flora of Turkey isimli yayımına göre ise; Türkiye’de *A. cilicica* ve *A. nordmanniana* olmak üzere iki göknaar türü olduğu belirtilmekte ve diğer iki türün (*A. bornmülleriana* ve *A. equ-trojani*) de bu iki türe ait alt türler olduğu kabul edilmektedir. Davis’e göre *A. cilicica*’nın da iki alt türü bulunmaktadır. Bunlardan *A. cilicica* (Ant.&Kotschy) Carr. subsp. *cilicica*, tomurcuklarının reçinesiz, genç sürgünlerinin tüylü oluşu ile, tomurcukları reçineli, genç sürgünleri tüysüz olan *A. cilicica* (Ant.&Kotschy) Carr. subsp. *isaurica* Cood &Cullen’den ayrılır. Bu ikinci alt tür (subsp. *isaurica*) Doğu Akdeniz için endemiktir (Davis, 1965). Toros göknaarının *cilicica* alt türü, Türkiye’nin Doğu Toroslar ve Amanoslar yöreleri dışında, Suriye ve Lübnan’da da yayılış göstermektedir (Yaltırık, 1993; Keskin ve Şahin, 2000).

1.3.2 Toros Göknaarının Yayılış Alanları

Toros Göknaarı (*A. cilicia*), ana yayılışını Türkiye’nin güneyinde, Akdeniz orman rejyonunda; büyük kısmı itibariyle sarp, yüksek ve karstik araziler halindeki batı ve orta Toros silsileleri ile Amanos (Gavur) dağları üzerinde yapmaktadır. Ayrıca, Suriye ve Lübnan’ın yüksek sahil dağlarında da küçük ve izole alanlar halinde yayılış göstermektedir (Bozkuş, 1986).



Şekil 1: Ülkemizdeki Gökmar taksonlarının doğal yayılışı (URL-1, 2015).

Şekil 1’de görüldüğü üzere Toros Gökmarı’nın Türkiye’deki ormanları, batıda Bucak yöresinin Katran (1650 m) ve Kırkok (Karlık tepe-1750 m) dağlarından başlayıp, doğuda K.Maraş’ın kuzey doğusunda Öksüz dağı dolaylarına kadar uzanan; güneyde yüksekliği en az 1350-1650 m’ler arasında bulunan sahil dağlarından (Gülen dağı-1621 m, İledin dağı-1496 m, Tekne dağı-1499 m, Karatepe dağı-1650 m, Kaş yaylası-1450 m, Boztepe dağı-1350 m, Atdağı-1360 m v.s.), kuzeyde step sınırı yakınlarına kadar (Davras dağı, Sultan dağları, Küpe dağı-2551 m, Zindan dağı, Bolkar Torosları, Aladağlar-3960 m, Bakır dağı-2771 m, Aygörmez dağı-2072 m, Binboğa dağları-2856 m, v.s.) ulaşan milyonlarca hektarlık Akdeniz orman rejyonunun (Genellikle kuzey bakılarda 1100-1250 m’lerden, güney bakılarda 1450-1550 m’lerden itibaren) hemen bütün yüksek orman basamaklarını kapsamaktadır (Bozkuş, 1986).

1.3.3 Toros Gökmarının Anatomik Özellikleri

Türkiye’de yetişen Gökmarlar Toroslar, Uludağ, Kazdağı ve Doğu Karadeniz’de karışık ve saf ormanlar kurmaktadır. Değerli ve boylu ağaçlardır. Özodunu ve diri odunu renk açısından çok farklı değildir. Odun genel olarak beyaz, sarımsı beyaz bazı zamanlarda ise pembemsi beyaz renktedir. Özışınları parlak, doku mat olduğu için odununun görünüşü mattır. Yıllık halkalarda yaz odunu zonu esmer-sarımttrak, ilkbahar odunu zonu ise beyaz-sarımttrak renktedir. Odunların yoğunluğu yetişme yeri, yıllık halka genişliği ve ağaç türüne göre değişmektedir. Yıllık halkaları dar olan odunun tekstürü kuvvetlidir. İlkbahar

ve yaz odunu zonları birbirinden kesin olarak ayrılmaktadır. Özışını hücre yüksekliğinin “60” hücreye kadar ulaşması, radyal kesit üzerinde, özışını bantlarının veya adacıklarının çıplak gözle görülmesini kolaylaştırır. Odun taze iken buruk bir kokuya sahip olurken kuru odunda koku hissedilmez (Merev, 2003).

Abies cinsinin anatomik özellikleri arasında, öz ışınları uç çeperlerinin çok geçitli, karşılaşma yeri geçitlerinin küçük ve taxodioid tipte oluşu, torus kenarlarının dişli olmayışı ve reçine kanallarının bulunmayışı sayılabilir. *Abies* cinsinde travmatik tip boyuna reçine kanalları görülmektedir (Bozkurt ve Erdin, 1995)

A. cilicia ilkbahar odunu traheid geçitleri incelendiğinde traheidlerinin radyal cidarları üzerinde, uzunluk istikametinde tek sıralı ve ekseriyetle seyrek olarak belirli belirsiz vaziyette noktalı geçitler hissedilmektedirler. Çift sıralı noktalı geçitlere çok ender rastlanır. Ard arda gelen çiftlerin sayısı ikiden fazla değildir. Çift sıralı noktalı geçitleri içeren ilkbahar odunu traheidleri, tek sıralı noktalı geçitleri içeren traheidlerden daha fazla bir genişliğe sahip değildirler. İlkbahar odunu traheidlerinin radyal cidarları üzerinde, uzunluk yönünde 3 veya 4 sıralı noktalı geçit dizisine rastlanmaktadır. İlkbahar odunu traheidlerinden yaz odunu traheidlerine doğru gidildikçe radyal yüzler küçülürler. Bu traheidler üzerinde ki noktalı geçitler de bunlarla doğru orantılı olarak küçülürler. İlkbahar odunu traheidlerinde noktalı geçitlerin çapları ortalama 18 mikron, torus açıklıkları 5 mikron iken, yaz odunu traheidlerinde bu değerler, 14 mikron ve 4 mikrondur (Aytuğ, 1959).

Traheidlerle öz ışınlarının karşılaşma yerlerinde büyük geçitler bulunmaz. İlkbahar traheidleri ile öz ışınlarının karşılaşma yerlerinde “ cupressoid “, yaz odunu traheidler ile öz ışınlarının karşılaşma yerlerinde “piceoid” tipte basit geçitler görülmektedir (Aytuğ, 1959). Cupressoid tip geçitlerin çapları ortalama 5 mikron, piceoid tip geçitlerin çapları ortalama 4 mikron olarak tespit edilmiştir. Traheidlerin ortalama uzunlukları 2,65 mm, genişlikleri 34,09 mm, cidar kalınlığı ise 5,88 mm’dir. Ayrıca *A. cilicica* türünde dikey paransim bulunmamaktadır (Aytuğ, 1959).

A. cilicia’da normal reçine kanalları bulunmamaktadır. Ancak bazı şartlarda travmatik boyuna reçine kanalları oluşabilir (Aytuğ, 1959).

A. cilicica'nın teğet kesitlerinde, öz ışınlarının genel olarak tek sıralı bir diziliş göstermektedir. İki sıralı dizilişe çok ender rastlanmaktadır. Öz ışınlarındaki ortalama hücre sayısı 8,25'dir. Öz ışınları yalnız parانشim hücrelerinden oluşmaktadır ve öz ışınları homojendir. Öz ışınları ile traheidlerin karşılaşma yerlerinde parانشim hücrelerinin cidarları tamamıyla düz olup, iç taraflarında girinti ve çıkıntılar veya dalgalı bir görünüş yoktur. Öz ışınını içeren parانشim hücre dizilerinden dış tarafta bulunan sınır hücreleri ile iç kısımda yer alan hücreler arasında yapı ve büyüklük itibari ile hiçbir fark görülmemektedir. İçlerinde kalsiyum okzalit kristalleri bulunduran öz ışını hücrelerine ender olarak rastlanmaktadır (Aytuğ, 1959).

1.3.4 Toros Göknarı (*A. cilicica*)'nın Kimyasal Özellikleri

Toros Göknarının'nın odun, budak, ibre ve kozalağındaki reçinesine ait kimyasal yapılar farklı çalışmalarda ele alınmıştır. Odun kısmına ait genel kimyasal analizler Ödemir (2004) tarafından yapılmış ve Tablo 1'de detaylı olarak gösterilmiştir.

Tablo 1: Toros Göknarı (*A. cilicica* subsp. *isaurica*)'nın genel kimyasal yapısı (Özdemir, 2004).

	%
Kül	0,37
Holoseülüz	79,74
Odundaki Asitte Çözünmeyen Lignin	27,78
Holoseülüzde Kalıntı Lignin	3,95
Odun Örneklerinde Asitte Çözünür Lignin	0,36
Holoseülüz Örneklerinde Asitte Çözünür Lignin	6,55
Alkol Çözünürlüğü	0,29
Alkol-Sikloheksan Çözünürlüğü	1,65
Sıcak Su Çözünürlüğü	2,78
%1 NaOH	11,07
Toplam Ekstraktif Madde	1,94
Hidroлиз Sonrası Elde Edilen Polimer Şekerler	67,1
Hidroлиз Sonrası Elde Edilen Monomer Şekerler	74,59

Tablo 2: *A. cilicica* odun ve budak kısmına ait kimyasal yapı (Willför vd., 2007).

	<i>A. cilicica</i> Odununun Diri Odun (%)	Öz Odun (%)	Canlı Budak (%)	Ölü Budak (%)
Şekerler ve Şeker Alkolleri	2,3	2,3	-	1,5
Juvabionlar	0,028	4,2	39	37
Flavonoidler	0,096	-	-	-
Tanımlanamayan Bileşikler	0,02	1,4	6,7	7,1
Entorolactone	-	0,88	-	-
Isoliovil (7-epimer)	-	0,30	4,2	3,3
Todolactol A (7-epimer)	-	0,31	1,4	1,1
Secoisolariciresinol (Seco)	-	3	38	29
Monomethyl Seco	-	-	0,13	0,13
Dimethyl Seco	-	-	9,2	7,5
Matairesinol	0,031	4,6	1,8	0,64
Desmethyl matairesinol	-	0,42	-	-
Bis(desmethyl) matairesinol	-	0,13	-	-
Lariciresinol	0,011	0,077	18	13
Monomethyl lariciresinol	-	-	0,050	0,047
Cyclolariciresinol	-	0,57	8,8	6,8
Lignan A	-	0,67	-	-
Pinoresinol	0,023	-	0,45	0,35
Bilinmeyen lignanlar	0,28	0,33	1,7	1,155
Toplam lignan	0,35	11	84	63
Sesquieneolignans	1	3,6	23,8	17,8
Dineolignans	-	1	17	13,5
Büyük moleküllü oligolignanlar	0,1	0,3	4,3	2,9

Tablo 2’de gösterilen *A. cilicica* odununun kimyasal bileşenlerinden şeker ve şeker alkollerinin en çok öz odun ve diri odun kısımlarında görüldüğü ve canlı budakta şeker ve şeker alkollerine rastlanmadığı görülmektedir. Juvabionlar en az diri odunda en çok canlı budakta görülmüş ve değerler %0,028 ile %39 arasında değişmektedir. Flavonoidlere yalnızca odunun diri odun kısmında rastlanılmakta ve %0,02 gibi az bir miktar flavonoid içermektedir. *A. cilicica* odunu bahsi geçen madde gruplarının dışında tanımlanamayan bileşikler de içermektedir. Bileşiklerin yüzde cinsinden miktarları Tablo 2’de verilmiş olup, en çok ölü budakta en az ise diri odun kısmında bu bileşiklere rastlanmaktadır.

A. cilicica odununun içerdiği kimyasal maddelerden başlıcaları Lignanlar, Secoisolariciresinol (Seco) ve Pinoresinol’dür ve içerdiği diğer maddeler Tablo 2’de ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Odunda diri odun, öz odun, Canlı budak ve ölü budak kısımları incelendiğinde bütün bu kısımlarda ana bileşen olarak lignanların ağırlıkta olduğu görülmektedir.

A. cilicica reçinesinin sahip olduğu kimyasal bileşenlerden antioksidan özelliğe sahip olanları Tablo 3’te verilmiş ve tablo incelendiğinde bu sonuçlara göre *A. cilicica* reçinesinin su ekstresinin antioksidan özellikleri düşük bulunurken, etanol ekstresinin antioksidan özellikleri oldukça yüksek bulunmuştur.

Tablo 3: Gökmar reçinesinin bazı antioksidan özellikleri (Sunna vd., 2013).

Antioksidan	Toplam		İndirgeme Gücü (% Vitamin C)	Total	DPPH Radikal
	Fenolik Bileşik (µg/mg örnek)	TEAC _{CUPRAC}		Antioksidan Aktivite (%) İnhibisyon	Süpürücü Aktivite (IC50) (µg/mL)
BHT	-	4,71 ± 4x10 ⁻⁴	39,3 ± 5,47	100	8,01 ± 0,36
Vitamin C	-	2,49 ± 2x10 ⁻⁴	100	59,9 ± 3,68	2,65 ± 0,01
Vitamin E	-	1,53 ± 2x10 ⁻⁴	29,8 ± 2,86	91,6 ± 0,54	3,5 ± 0,12
Troloks	-	1	-	-	-
Gallik Asit	-	13,1 ± 2x10 ⁻⁴	191 ± 8,03	33,1 ± 5,04	2,77 ± 7x10 ⁻³
Gökmar (Su)	21,1 ± 3,34	0,647 ± 1x10 ⁻⁴	4,34 ± 0,317	-	340 ± 1,82
Gökmar (Etanol)	141 ± 7,35	1,05 ± 5x10 ⁻⁴	11,02 ± 2,21	56,8 ± 3,21	15,9 ± 0,64

Uçar vd. (2010) yaptıkları çalışmada Anadolu Gökmar türleri iğne yaprak ekstrakt içeriği ile ilgili çalışmada her iki *A. cilicica* alt türünü de incelenmiş ve ana bileşenler olarak A.

cilicica subsp. *isaurica* için: α -pinene, β -pinene, myrcene ve β -phellandrene; *A. cilicica* subsp. *cilicica* için ise α -pinene, myrcene, δ -3-carene ve terpinolene tespit edilmiştir. İki alt türün kimyasal bileşen içeriği karşılaştırıldığında *A. cilicica* subsp. *cilicica*'da %43-44 oranında bulunan δ -3-carene'in *A. cilicica* subsp. *isaurica*'da bulunmadığı görülmektedir. Bu bileşiğin iki alt türün ayırımında rol oynayabileceği söylenebilir.

1.3.5 Toros Göknaının Kullanım Yerleri

Göknaır türlerinin odunları en çok yapılarda doğrama malzemesi olarak kullanılmaktadır. Döşeme ve tavan kaplama tahtası, iskele ve kalıp malzemesi, mobilya iç kısımları, hafif ve reçinesiz olmasından dolayı ambalaj sanayiinde kullanılabilir. Emprenye edilebilme güçlüğü sebebiyle çit, maden tel ve elektrik direği olarak kullanımı pek tercih edilmemektedir. Renginin açık ve yeknesak olması sebebiyle yonga levhaların dış yüzeylerinde de kullanılabilir. Bunlardan başka oyuncak malzemesi, müzik aletleri imali, döküm modelciliği gibi küçük el sanatlarında da bu türlerden yararlanılmaktadır. Bütün bu kullanım yerlerinin dışında en fazla yararlandığı bir başka alan ise kağıt ve selüloz sanayiidir. Kağıt ve selüloz üretimine elverişli bir hammadde olmasının yanında fazla miktarda temin edilebilmesi bu sektörde kullanılmasını önemli bir hale getirmiştir (Bozkurt, 1979).

A. cilicica reçinesi yara iyileştirici, balgam söktürücü, iltihap kurutucu, antibakteriyel ve antioksidan özelliklerinden dolayı halk arasında şifa amaçlı kullanılmaktadır. Kullanım şekli hastalığa göre değişmekle beraber bazı durumlarda sakız olarak çiğnenirken bazı durumlarda ise iyileşmesi istenen bölgeye merhem şeklinde uygulanır (URL-2, 2010).

1.4 Toros Göknaı (A. cilicica) Üzerine Yapılan Çalışmalar

Toros Göknaı (*A. cilicica*) ile ilgili bugüne kadar bir çok çalışma yapılmıştır. Çeşitli çalışmalarda Toros Göknaır odunu, iğne yaprağı ve kozalağının kimyasal analizleri yapıldığı gibi Toros Göknaır reçinesinin de yara iyileştirici, antimikrobiyal ve antienflamatuvar özellikleri incelenmiştir.

1.4.1 Toros Göknarı Odununun Kimyasal Yapısı ile İlgili Çalışmalar

Bağcı vd. (1999) *A. cilicica*'nın iki alt türünün genç sürgünlerinden elde edilen uçucu yağ bileşenleri üzerine yaptıkları araştırmada subsp. *cilicica* alt türünde 57 adet bileşen, subsp. *isaurica* alt türünde ise 23 adet bileşen tespit edilmiştir. *A. cilicica* subsp. *cilicica* alt türünde tespit edilen başlıca bileşenler: car-3-ene (%14,2), caryophyllene oxide (%8,6) ve β -caryophyllene (%7,8); *A. cilicica* subsp. *isaurica* için ise bu bileşenler: β -pinene (%29), α -pinene (%10), eremophilene (%9,3) ve β -caryophyllene (%8,8) olarak belirlenmiştir.

As vd. (2002) bu çalışmada Türkiye'de yetişen endüstriyel öneme sahip ağaçların anatomik, fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri incelenmiş ve çalışmada *A. cilicica* türüne de yer verilmiştir. Çalışma kapsamında yer alan ağaç türlerine ait tüm çalışmalara ulaşılmaya çalışılmış ve türler incelendiğinde 30 ağaç türü üzerinde anatomik özelliklere ilişkin bir çalışma yapılmadığı, 19 ağaç türünün fiziksel özellikleri üzerine, 20 ağaç türünün mekanik özellikleri üzerine, 37 ağaç türünün de kimyasal özellikleri üzerine çalışma bulunmadığı ve 31 türe ilişkin hiçbir bilgiye rastlanılmadığı belirtilmiştir.

Hafizoğlu ve Usta (2005) Türkiye'de bulunan kozalaklı odun türlerinin kimyasal içeriğini araştırmışlardır. Bu çalışmada 15 farklı kozalaklı odun türü incelenmiş, bunlardan *A. cilicica* odununun öz odun, diri odun, iç kabuk ve dış kabuk kısımlarının ayrı ayrı sırasıyla soğuk su çözünürlüğü (%2, %2,6, %5,7, %9), sıcak su çözünürlüğü (%4, %4,4, %8,6, %10,6), alkol-benzen çözünürlüğü (%4, %5,5, %16,5, %14,5), NaOH çözünürlüğü (%7,5, %11,1, %39,5, %41,1), selüloz (%52,2, 50,2, 41,7, 38,7), α -selüloz (%41,7, %44,9), lignin (%28,6, %27, %31,6, %36,9) ve kül miktarı (%0,4, %0,3, %2,9, %4) analizleri yapılmıştır.

Willför vd. (2007) 8 adet Türkiye ve 1 adet Pakistan kökenli ağaç türünün budak ekstraktiflerinin kimyasal özellikleri incelenmiş; *A. bornmuelleriana*, *A. cilicica*, *Picea orientalis*, *Picea smithiana*, *Pinus brutia*, *Pinus nigra* Arn. subsp. *pallasiana*, *Juniperus drupacea*, *Juniperus excelsa* ve *Cedrus libani* örnekleri üzerine lipofilik ve hidrofilik madde analizleri yapılmıştır. Yapılan analizler sonucunda özellikle *A. bornmuelleriana* ve *A. cilicica* budaklarında diğer göknar türlerine göre daha yüksek miktarda juvabione olduğu görülmüş, göknar budaklarının %6,3-%9,1 oranında secoisolariciresinol ve lariciresinol ile birlikte lignan içerdiği belirtilmiştir. Çam türleri ve göknar türlerinin diğer türlerin aksine yağ alkollerini ve ferulat içerdiği görülmüştür. Beklenildiği gibi çam budaklarının %9-%21 gibi yüksek bir miktarda reçine asitine sahip olduğu gözlenmiş ve

baskın maddelerin abietic acid ve neoabietic acid olduğu görülmüştür. Sitosterol ve campesterol cholesta-3,5-diene'in hakim olduğu *A. cilicica* budak odununda bol miktarda bulunan sterollerdir.

Güleç (2011) yüksek lisans tezi çalışmasında Kahramanmaraş bölgesinde Büyük Göknar Kabuk Böceği (*Pityokteines curvidens*)'den zarar görmüş *A. cilicica* odununun bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini kuzey bakı ve güney bakı farkını göz önünde bulundurarak incelemiştir. Bu çalışmanın sonucunda kuzey bakı böcekli odunun holoselüloz değeri %3,61, selüloz değeri %7,39; güney bakı böcekli odunun holoselüloz değeri %1,66, selüloz değeri ise %6,76 oranında artmıştır. Lignin değerleri incelendiğinde ise kuzey bakı kontrol ile kuzey bakı böcekli arasında fark olmadığı tespit edilmiştir. Çözünürlük değerleri genel olarak Toros Göknar odununun ve kabuğunun kontrol örneklerinde düşük bulunmuştur. Fiziksel özelliklere bakıldığında ise hava kurusu yoğunluk ve tam kuru yoğunluk değerleri üzerinde kuzey bakıdan alınan örnekler üzerinde böceğin etkisinin olduğu, güney bakıdan alınan örnekler üzerinde ise etkili olmadığı tespit edilmiştir. Hacim-ağırlık deneyi üzerinde hem kuzey hem de güney bakıdan alınan örnekler üzerinde böcek tahribatına uğramış örneklerin hacim-ağırlık değerleri düşük bulunmuştur ve en düşük değer $0,36 \text{ g/cm}^3$ ile güney bakı böcekli grubunda tespit edilmiştir. Her iki bakıdan alınan böcek tahribatına uğramış odunların teğet-radyal yöndeki daralma ve genişleme değerleri kontrol örneklerine göre yüksek çıkmıştır. Güney bakıda böcek tahribatına uğramış olan örneklerin genişleme miktarı kontrol örneklerine göre teğet yönde %10, radyal yönde ise %16,5 oranında fazla bulunmuştur. Genel olarak deneme alanının hem güneyinden hem de kuzeyinden alınan örneklerde kontrol grupları ile böcek tahribatına uğramış örnekler arasında istatistiksel olarak farkın olmadığı belirtilmiştir.

1.4.2 Toros Göknarı Kozalağı ve Reçinesi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Dayısoylu ve Alma (2009) yaptıkları çalışmada *A. cilicica* kozalak reçinesinin uçucu bileşenlerinin kimyasal analizini yapmışlardır. Bu çalışmada uçucu yağın %92,78 oranında monoterpen, %2,7 oksijenli monoterpen ve %1,78 seskiterpen içerdiği belirlenmiştir. Uçucu yağın esas bileşenlerinin α -pinene, β -pinene ve myrcene olduğu belirtilmiştir.

Dayısoylu vd. (2009) *A. cilicica* kozalak reçinesi uçucu yağının antimikrobiyal aktivitesi üzerine yaptıkları araştırmada antimikrobiyal aktivitesi en yüksek bileşenin limonene olduğu ve onu α -pinene, myrcene ve β -pinene'in izlediği belirtilmiştir.

Kılıç vd. (2011) Türk kökenli kozalaklı ağaç türlerinin meyve ve kozalaklarının fenolik ekstraktiflerinin incelendiği bu çalışmada toplam fenolik madde miktarlarının *Abies* türlerinde 0,68-3,69 mg g⁻¹, *Pinus* türlerinde 0,06-1,70 mg g⁻¹, *Picea orientalis* için 0,54 mg g⁻¹, *Cupressus* türlerinde 3,31-6,39 mg g⁻¹ ve *Juniperus* türlerinde 0,20-0,60 mg g⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Lignanlara sadece *Abies* türü kozalaklarında rastlanmış ve miktarlarının 0,15-0,84 mg g⁻¹ olduğu belirtilmiştir. Fenolik asitlere esas olarak *Abies* kozalaklarında (0,24-2,14 mg g⁻¹), *Pinus* türlerinde (0,01-0,12 mg g⁻¹) ve *Picea orientalis*'de (0,36 mg g⁻¹) rastlandığı görülmüştür. Ayrıca 3,4-dihydroxy-benzoic asidin çalışmada *Abies cilicica* ve *Pinus brutia* haricindeki tüm kozalaklarda baskın bileşen olarak bulunduğu ve *A. cilicica*'da 4-hydroxybenzoic asidin yüksek miktarda (0,15 mg g⁻¹) bulunduğu belirtilmiştir.

Tümen vd. (2011) yaptıkları çalışmada Pinaceae familyasından bazı türlerin kozalak uçucu yağlarının yara iyileştirici özelliklerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada *A. cilicica* subsp. *cilicica*, *A. nordmanniana* subsp. *bornmuelleriana*, *A. nordmanniana* subsp. *equitrojani*, *A. nordmanniana* subsp. *nordmanniana*, *Cedrus libani* ve *Picea orientalis* türleri incelenmiştir.

Dönmez vd. (2012) yaptıkları çalışmada Türkiye'de doğal olarak yetişen, *Pinaceae* familyasına ait 11 türün ve *Cupressaceae* familyasına ait 3 türün kozalaklarının kimyasal bileşenlerinin analizi yapılmıştır. Kimyasal analizler sonucu holoselüloz %40,08-%62,81, α -selüloz %22,54-%31,72, klason lignin %31,70-%48,34 ve %26,16-%39,29 olarak tespit edilmiştir. Sıcak su çözünürlüğü %1,53-%14,96, etil alkol çözünürlüğü %7-%23,77, %1'lik NaOH %10,58-%56,14 ve kül miktarı %0,50-%3,93 olarak belirlenmiştir.

Kılıç vd. (2013) bazı iğne yapraklı kozalaklarının lipofilik bileşenleri üzerine yaptıkları çalışmada *A. cilicica* ve *A. bornmuelleriana* kozalaklarının lipofilik bileşenlerinin diğer türlerden farklı olduğu gözlemlenmiş ve en düşük miktara sahip türün *Picea orientalis* olduğu görülmüştür. Kozalaklardaki esas bileşenlerin abietic, neoabietic, sandarocopimaric ve hydroxylated resin acids olduğu belirtilmiştir. Serbest yağ asitleri, reçine aldehitleri,

reçine hidrokarbonları ve steroller de analizler sırasında tespit edilen diğer kimyasal gruplardır.

1.5 Reçine Hakkında Genel Bilgiler

Reçine, monoterpen hidrokarbonlardan ve az miktarda seskiterpenlerden oluşan terebentin ile reçine asitlerinden oluşan kolofandan meydana gelen fenolik bir maddedir (Şahin vd., 2004). Birçok alanda, özellikle de kimya endüstrisinde ihtiyaç duyulan reçine yerine sentetik ürünlerin kullanılması reçine ihtiyacını tam olarak karşılayamamıştır. Çünkü bu sentetikler içerisinde reçine içerisinde bulunan birçok kimyasal madde bulunmamaktadır. Reçinenin esas bileşenlerinden terebentinden; parfüm, koku maddeleri, sıcak yapıştırıcı, basınç ve izolasyona hassasiyet özellikli politerpen reçineleri, insektisitler, zamklar, temizlik kimyasalları, tekstil katkı kimyasalları, dezenfektanlar, yüzdürme ayraçları, lübrikanlar, otomobil transmisyon yağları elde edilmektedir. Bir diğer esas bileşeni olan kolofandan ise; sizing agentler, emülsiyon polimerizasyon kimyasalları, esterleri ve polimerleri ile yapıştırıcılar, matbaa mürekkebi kimyasalları, sakızlar, kaplama kimyasalları, izolasyon maddeleri elde edilmektedir (İçli, 1998).

İğne yapraklı ağaç türlerinden kızılçam ve karaçam yoğun reçine içermektedir. Bu iki türden karaçam kızılçama göre daha değerli olduğundan reçine üretimi için kızılçam tercih edilmektedir (Önal, 1995).

Ülkemizde ve dünyada petrol esaslı malzemeler yerine, doğal (organik) kaynaklı malzemelerin kullanılmasına yönelik teşvikler artmıştır. İnsanların bilinçlenmesi için hem yazılı hem de görsel medya araçlarından yararlanılmakta, bu konuda ciddi yatırımlar yapılmakta ve projeler yürütülmektedir. Günümüzde birçok malzemenin üretiminde kullanılan suni reçineler, fiziksel yönden doğal reçinelere benzese de kimyasal yönden farklılıklar göstermekte ve doğal reçinelerin ihtiva ettiği birçok maddeyi içermemektedir. Suni reçinelerin sağlık üzerindeki olumsuz etkilerinden dolayı Avrupa Birliği bölgesinde kullanımına sınırlamalar getirilmiştir. Diğer taraftan, doğal reçinelerin atıkları çevreye uyumludur. Ayrıca doğal reçinelerin petrol rezervlerinde olduğu gibi tükenme tehlikesi bulunmamaktadır (Odabaş vd., 2014).

Eski çağlardan beri, başta ahşap gemi yapımcılığı olmak üzere çeşitli kullanım yerleri olan reçine ürünleri (Naval Stores); günümüzde yüzlerce endüstriyel ürün için hammadde olmakta ve dünya doğal hammadde ticaret hacmi içerisinde de önemli bir paya sahiptir. Çeşitli kaynaklarda belirtildiğine göre, son yıllarda dünyada 1 milyon ton civarında kolofan ve 300 bin ton civarında terebentin üretilmektedir. Bu üretimin %80 kadarı kağıt endüstrisinden yan ürün olarak %20 kadarı ise canlı çam ağaçlarından üretilen akma reçinenin işlenmesi ile sağlanmaktadır. (Acar vd., 1996)

Reçine toplanılan ağacın türüne göre gövdeden tekniğine uygun olarak açılmış yaralardan, kozalaklardan, ekstraksiyon yoluyla reçineli odunlardan veya kağıt fabrikası yan ürünü olarak üretilebilen, bileşenleri terebentin ve kolofandan meydana gelmiş bir odun dışı orman ürünüdür. (Öz, 2012) Katı ya da yarı akışkan, billurlaştırılması güç, suda çözünmeyen, organik çözücülerde çözünen, ısıtılınca yumuşayan ve ergiyen şekillenmemiş maddelerdir. Reçineler içerisinde dolgu maddeleri, boya maddeleri, polimer gibi maddeler bulunur. Reçinelerin şekillenmiş hallerine plastik adı verilir. İlk kullanılan reçineler dünyanın çeşitli yerlerinden gelen fosil reçinelerdir. Bugün yaygın olarak kullanılan doğal reçineler çam sakızı veya rozindir. Bu ürünler ağaçlardan salgılandıkları zaman balsam adını alır ve uçucu bileşenlerin buharlaştırılmasıyla reçine şekline dönüşür. Balsam uzun yapraklı sarı ve sert çam olarak adlandırılan çam ağaçlarının kabuklarının çizilmesiyle elde edilir. Bugünkü en önemli reçine şellak veya lak reçinesidir. Bu reçineler hayvansal hayatın bir ürünüdür ve parazitik dişi böcekler tarafından meydana getirilir. Bu böcekler Hindistan'da yetişen belirli bazı ağaçlar üzerinde beslenirken koruyucu bir ter salgılar ve bu salgı genç sürgünleri örter. Bu örtü çubuk lakı oluşturur. Bunlar toplanır, yuvarlatılır, yıkanır, ağartılır ve daha sonra ticari şellak olarak piyasada satılır.

Reçineler bitkilerden saf olarak elde edilmeyip, yağ gibi çeşitli maddelerle karışım halinde elde edilir. Reçine elde etmek için bitkinin kabuğu özel bir bıçakla çizilir. Sonra balyozla dövülerek veya alevle yakılarak yaralanır. Bazı bitkilerde ise reçine etanol, eter gibi maddelerin yardımıyla, tüketme metodu ile elde edilir. Son yıllarda piyasaya sürülen sentetik reçinelerden endüstride kullanılanlar alkidler, akrilikler, epoksiler, nitroselülöz, fenolikler, üreanlar olmak üzere sınıflanması yapılır. Yeni geliştirilip pahalı olduğu için az miktarda kullanılan silikonize alkidler, poliesterler, akrilikler, fluoropolimerler ve poliimidlerde vardır (MEGEP, 2008).

Ham reçine, ABD gibi gelişmiş ülkelerde %100 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürülerek iç tüketimde değerlendirilirken, Çin, Brezilya, Arjantin, Hindistan ve Endonezya gibi ülkelerde ise %40–100 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürülmektedir. Bu oranlar reçine ürünlerinin vazgeçilmez endüstriyel değeri olduğunu göstermektedir. Kolofan ve terebentinin ham ve yarı mamul olarak Dünya Global Market değerleri toplamı 1996–1998 yıllarındaki verilere göre 5 milyar ABD doları, mamul ürünlerin ise bu değer katları şeklinde olduğu anlaşılmaktadır (Hodges, 1997; Magrans vd., 1999).

Çam reçinesi kimyasallarının petrokimya ürünlerine kıyasla üstün tarafları; doğal kaynaklı kimyasal ürünler olduklarından, atıkları doğaya uyumlu olması, yeryüzünün organik birikimi olan petrol-kömür kullanımına benzer olarak rezervin tükenme tehlikesi yoktur (Öz, 2012).

1.5.1 Tarihçesi

Reçine ürünleri insanlık tarihi boyunca çok çeşitli alanlarda kullanılmış ve halen de kullanılmaktadır. Geçmişte uzun seneler meşale yakıt maddesi olarak kullanılan reçine ürünleri sonraları terebentin-alkol lambalarında kullanılmıştır. Eski Mısır zamanında mumyalama işlemlerinde kullanıldığı gibi her çağ içerisinde silah yapımında da rol oynamıştır. Hz. İsa zamanında eczacılık alanında kullanılmıştır. Denizcilikle uğraşan uluslar için çok önemli bir ticaret maddesi olmuştur (Hafizoğlu, 1984).

1.5.2 Reçine Üretim Yöntemleri ve Elde Edilen Ağaç Türleri

İnsanoğlu uzun yıllardır reçineyi birçok farklı amaç için kullanmakta olup zaman içerisinde farklı reçine üretim yöntemleri keşfedilmiştir. Bu yöntemler Tablo 4'te gösterilmiş olup bazı yöntemler artık kullanılmamaktadır.

Tablo 4: Reçine üretim yöntemleri.

REÇİNE ÜRETİM YÖNTEMLERİ			
Akma Reçine		Sülfat Reçinesi	Ekstrakt Reçinesi
Kapalı Yara Yöntemi (Oyma Delik Yöntemi)	Açık Yara Yöntemi		
↓			
Açık Yara Yöntemi			
Çizgi Yöntemleri; - Alman Çizgi Yöntemi - Avusturya Çizgi Yöntemi - Amerika Çizgi Yöntemi	Büyük Yara Yöntemi; - Eski Avusturya Keser Yöntemi - Mazek'in Pisting Rendesi ve Mazek-Fialla Çizgi Yöntemi - Fransız Yöntemi - Yunan Klasik Sofika Yöntemi	Kabuk Soyma ve Asit Uygulaması Yöntemi	

Tablo 4'te de görüldüğü gibi reçine üretim tarihi boyunca çok çeşitli üretim yöntemleri kullanılmıştır. Fakat günümüzde bu yöntemlerin hepsi aktif olarak kullanılmamaktadır. Bugün üç kaynaktan üretilen üç çeşit reçine vardır. Bunlar; akma reçine, ekstrakt reçinesi ve sülfat reçinesidir.

1.5.2.1 Akma Reçine

Dikili çam ağaçlarından üretilen reçinedir. Çam ağacı türlerinin gövdelerine çeşitli yöntemlere yara açılarak ham reçine (akma reçine) elde edilir. Bu da işlenerek kolofan ve terebentin üretilir (Önal, 1995).

Akma reçine için uygulanan yöntemlerden biri Mazek-Fialla Yöntemi'dir. Bu yöntemde reçine üretilecek ağaç Nisan ayında üretime hazırlanır ve Viyana rendesi ile kabuk her dört günde bir çizilerek gövde yaralanır. Bir üretim yılında yaklaşık 50 çift çizgi çizilerek ortalama 50 cm yüksekliğinden yara açılmaktadır. Çizikler kabuğu ve kambiyumu geçerek öz oduna kadar ulaşır. Çizik sayısı ve tipine göre dört farklı şekli bulunmaktadır. Çiziklere reçine akışını artırması amacıyla asit karışımı uygulanabilmektedir (Berkel ve Huş, 1956). Bu yöntemde üretim süresi yaranın bir veya iki yüzlü açılmasına göre bir ya da iki yıl

olarak değişmektedir. Yöntem ülkemizde ağaçta ağır tahribata yol açtığı gerekçesiyle 1986'dan sonra uygulanmamıştır (Batur vd., 2008).

Bir diğer akma reçine üretim metodu olan Oyma Delik Yöntemi'nde ise toprak seviyesinden 10-20 cm. yüksekte ve 120°'lik açılarla ve gövdeye dikey veya 30°'lik açılarla değişik çap ve derinlikte özel bir matkapla delikler açılmaktadır. Açılan deliklere asit içerikli çözeltiler püskürtülerek ağaç tahrik edilir. Açılan deliklere plastik bir adaptör takılır. Adaptörün diğer ucuna da akan reçinenin toplanacağı bir torba takılır. Sistem dışı etkilere kapalı olup reçine akışını tahrik eden uyarıcının etkisi 180 gün kadar sürmektedir (Hodges, 1995). Metodun pratiğe aktarılmasında zorluklar yaşandığından ülkemizde denemeler dışında pratik uygulaması görülmemiştir (Batur vd., 2008).

Asit Pasta Metodu ile akma reçine üretiminde dar yara ve geniş yara olmak üzere iki tipi bulunan metot 1950'li yıllarda Amerika'da denenmeye başlamıştır. Bu metodun dar yara biçiminde olan uygulaması 1982 yılından itibaren ülkemizde kullanılmaya başlanmıştır (Önal, 1995). Reçine üretiminde son zamanlarda uygulanan ve kabul gören en iyi yöntemdir. Bu yöntemde hava sıcaklığının ilkbaharda 18°C 'ye geldiği (Nisan-Mayıs) ve sonbaharda ise 18°C'ye düştüğü (Eylül-Ekim) dönemler üretim periyodu olarak alınır. Üretim yapılacak saha belirlendikten sonra vejetasyon mevsiminden önce Şubat-Mart aylarında sahada diri örtü bakımı yapılarak ağaçlar işaretlenir. Üretimde kullanılacak alet ve ekipman hazırlanarak üretim yapacak işçilere eğitim verilir. Ağaçlara su yürümeden yaklaşık bir ay önce (Mart) kızılılatma rendeleri ile ağaçlarda kızılılatma işleminin yapılması. 6 Kızılılatma işleminin üretim sezonu boyunca üretim yapılacak yüzeydeki kabuğun inceltilmesidir. Kızılılatma işleminde üst kabuk kambiyuma zarar vermeyecek düzeyde yüzeysel olarak kazınır. Üretime ortalama hava sıcaklığının 18°C' ye gelmesiyle (üç dört hafta sonra) başlanır. Kızılılatma yapılan yerin en altından başlanarak kabuk kambiyum ile beraber 10x3 cm.'lik bir alan halinde kaldırılır. Üst taraftaki yaranın kabuk ile birleşim yerine enjektör ile asit pasta içeriği sürülür. Yaranın alt tarafına toplama kabı tutturulur. Ege ve Akdeniz Bölgesinde her 10 günde bir yaranın üst kısmı yukarıya doğru 2,5-3 cm. genişletilerek biriken reçineler toplanır (Batur vd., 2008).

1.5.2.2 Ekstrakt Reçinesi

Reçineli, çıralı odunların ekstraksiyonu ile elde edilen bu reçine, su buharı destilasyonu ile elde edilen reçineler olarak bilinirse de buharlama proste uzun zaman alan bir işlem değildir. Başlıca ekstraksiyon ürünleri: terebentin, çam yağı ve kolofandır. Koyu yeşil renkteki kolofan uygun absorblayıcılarla veya furfurolen geçirilerek rengi açılır. Bu işlem sonunda kolofan ve çam katranı elde edilir. Ülkemizde Edremit'te bu metotla reçine üreten bir tesis bulunmaktadır. Ancak hammadde yokluğu veya bulma güçlüğü nedeniyle zaman zaman tesis çalışmamaktadır (Önal, 1995).

1.5.2.3 Sülfat Reçinesi

Kraft prosesinin atık sularından geri kazanılan yan üründür. Çam yongalarını kağıt hamuruna dönüştürmek için yapılan pişirme sırasında, oluşan uçucu gazlar yoğunlaştırılarak sülfat terebentini elde edilir. Yine pişirme sırasında oluşan siyah likörün asitle muamelesinden ham tall-oil elde edilir. Tall-oil'in fraksiyonlu destilasyonu ile de yağ ve reçine asitleri ve kolofan elde edilir. 1 ton tall-oil'den 272 kg yağ asitleri, 318 kg kolofan ve 328 kg orta ve ağır katran elde edilir. Ülkemizde Dalaman'da SEKA'da doksanlı yıllarda bu ilave tesis kurulmuş ve atık sulardan reçine üretmeye başlamıştır(Önal, 1995). 2005 yılında SEKA, Sümer Holding ile birleşerek kapatılmıştır.

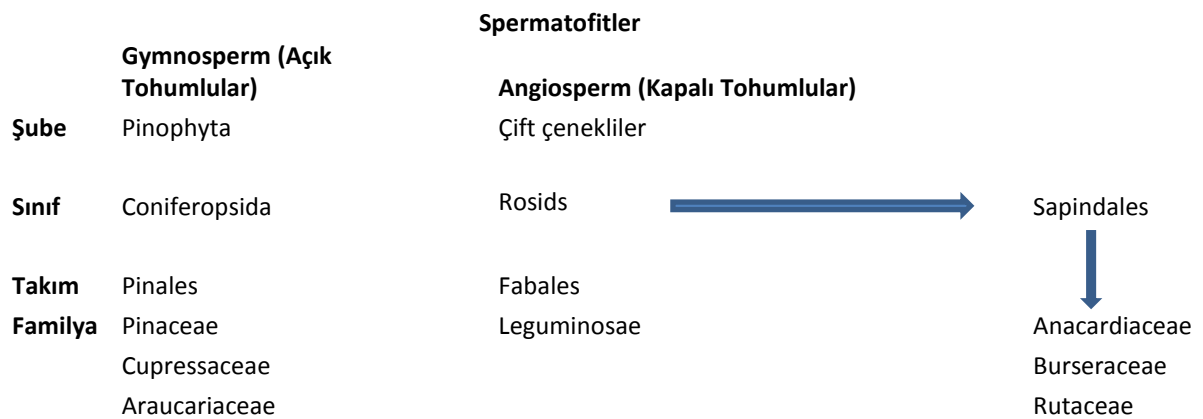
Reçine üretimi için genel kurallar aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- Reçine üretim çalışmalarına yörenin iklim koşullarına göre en erken şubat, en geç ise nisan ayı ortalarında başlanmalıdır. Üretime son verme zamanı ise yine iklim koşullarına göre eylül ve ekim ayının sonu olmalıdır.
- Reçine yarası, ağaç gövdesine hakim rüzgarların geldiği yönün tersi yönünde açılmalıdır.
- Aşırı eğri gövdelerde, reçine yarası eğimin tersi yönünde ve gövdenin toprak yüzeyine yakın kısmında açılmalıdır.
- Reçine üretimi yapılacak ağaçların göğüs çapları 26 cm ve daha fazla olmalıdır.

- Üretim sırasında terebentinin uçarak kaybını ve kabuk, ibre gibi yabancı cisimlerin reçineye karışmasını engellemek amacıyla reçine toplama kanallarının ağızları uygun bir kapakla kapatılmalıdır.
- Ağacın gövdesinde açılacak ilk yaralar, toprak yüzeyinden itibaren reçine toplama kabının yüksekliği kadar mesafe bırakıldıktan sonra açılmalıdır.
- Kızıllatma, reçine akıtma oluşunun çakılması, ana kanal açma, kılavuz çizgilerin çekilmesi ve reçine toplama kaplarının takılması işlemleri, reçine üretim çizgilerini çekmeye başlamadan bir ay önce bitirilmelidir (TS 9342, 1991).

1874 yılına kadar ülkemizde reçine üretimi planı olmamıştır. İlk defa 1874 yılında yönetmelik ilan edilmiştir. 1874-1959 yılları arasında bu yönetmeliğe uyularak sınırlı miktarlarda reçine üretimi yapılmıştır. Ülkenin reçine ihtiyacı ithalat yoluyla giderilmiştir. Bu 84 yıl ülkemiz için planlı reçine üretimine geçiş dönemi olmuştur. (Anon., 1997).

Ülkemizde 1959 yılından itibaren planlı reçine üretimi dönemi başlamıştır. Bu planlı dönem günümüze dek sürerken asıl amaç iç pazar ihtiyacını karşılamak olmuştur. 1950'li yıllarda bilimsel araştırmalara dayanan üretim teknikleri uygulanmaya başlanmıştır (Berkel ve Huş, 1956; Mazek-Fıalla ve Berkel, 1957). Prof. Dr. Adnan Berkel ve Prof. Dr. Savni Huş'un yaptığı araştırmaların ve Dr. Karl Mazek-Fıalla'nın bu yöndeki katkılarının ülkemizin o günkü koşullarında modern reçine üretiminin temel ilkelerini ortaya koyduğu bir gerçektir. 1970'li yıllarda Prof. Dr. Hüseyin Cahit Şad'ın bir çalışması ile Oluklu Çizgi Metodu (yerleşmiş tabiri ile Mazek Metodu) öngörülerek reçine üretimi yapılan ormanların amenajman esasları ortaya konmuştur (Şad, 1976; Acar vd.,1996).



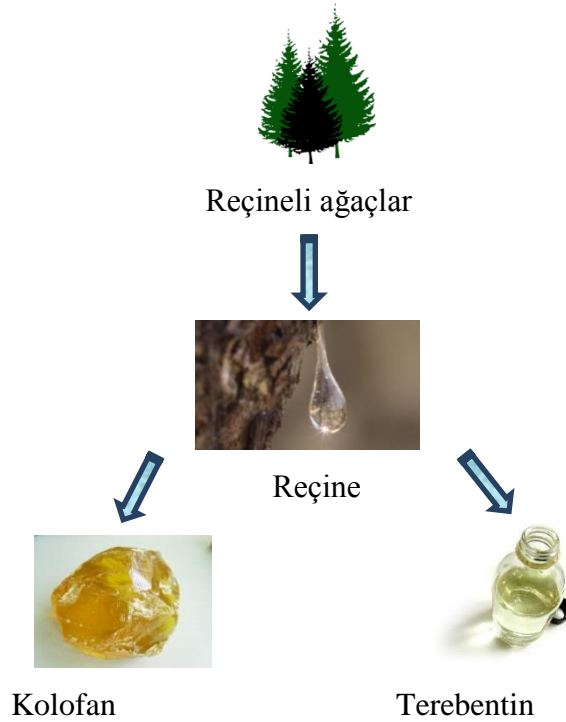
Şekil 2: Reçine elde edilen ağaç türleri (Steigenberger, 2013).

Reçine elde edilen yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlar Şekil 2’den de görüleceği gibi şematik olarak gösterilmiştir. Şekil 2’de gösterilen familyalara ait bazı ağaç türlerine örnek olarak *Pinus sp.*, *Pistacia sp.*, *Picea abies* Karst., *Tetraclinis articulata* Mast., *Copaifera sp.*, *Bursera sp.*, *Myroxylon balsamum* Harms var. *Pereirae*, *Pistacia lentiscus* L., *Protium sp.*, *Canarium sp.* türleri gösterilebilir. Bahsi geçen bu ağaç türlerinden Strazburg terebentini, Venedik terebentini, *Pistacia* terebentini, Peru balzamu, Tolu balzamu, Mastik, Anime, Kopal, Elemi, reçine Copaiba balzamu, ve benzeri reçine ürünleri üretilmektedir (Steigenberger, 2013).

Günümüzde genel kullanım amaçlı reçine üretiminde en yaygın kullanılan ağaç türü Kızılçam (*Pinus brutia*) olmasının yanında spesifik kullanım alanları söz konusu olduğunda farklı ağaç türleri tercih edilmektedir.

1.5.3 Reçinenin Kimyasal Yapısı

Reçineli ağaç türlerinden, ağacın yaralanması ya da kozalaklardan akan reçinenin toplanması gibi çeşitli yollarla elde edilen reçineler, kimyasal yollarla ayrıştırılarak Şekil 3’te de görüldüğü gibi terebentin ve kolofan eldesi sağlanır.



Şekil 3: Reçine ürünleri (URL- 3-6, 2015).

Sakız reçinesi, odun reçinesi ve tall oil reçinesi benzer kullanım alanları olan benzer ürünlerdir. Bütün reçineler esas olarak farklı çam türlerinden elde edilen diterpenoid reçine asitlerinden meydana gelir. Sakız reçinesi ağaçlardan toplanarak ve buhar destilasyonu yoluyla terebentin bileşenlerinin ayrılmasıyla elde edilir.

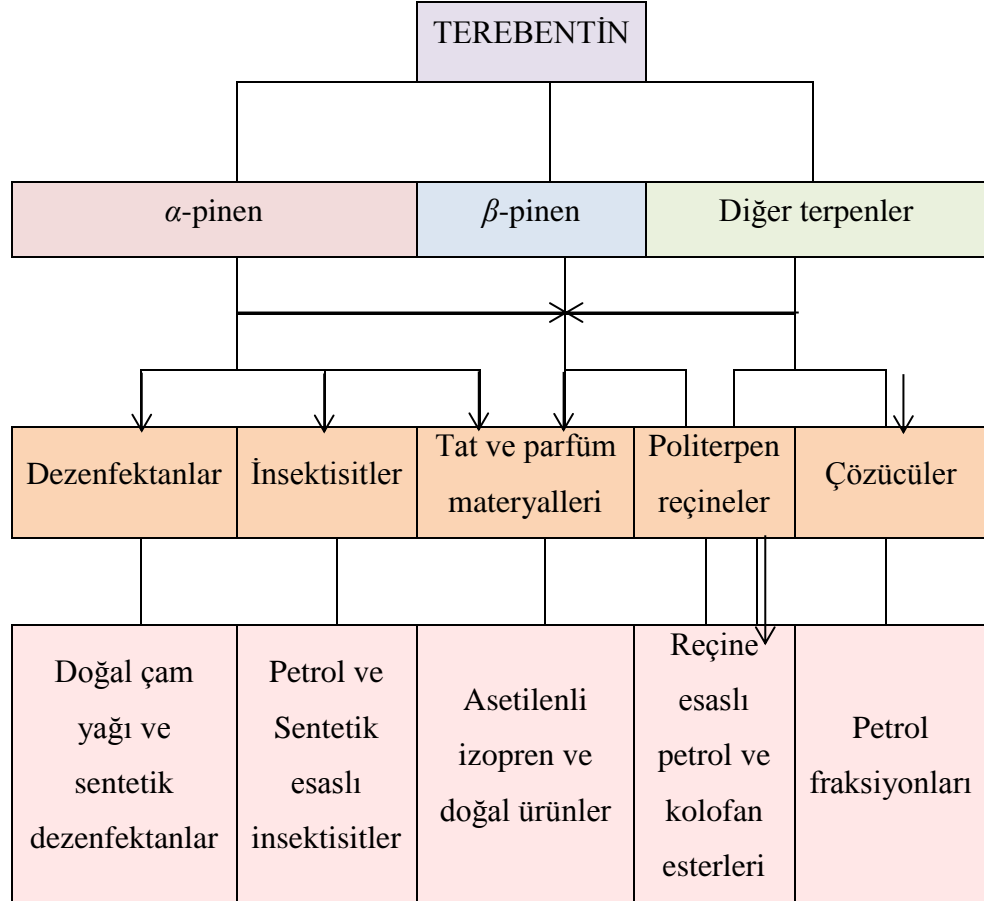
Sakızlar ve odundan elde edilen reçineler Pimaric, Sandarocopimaric, Isopimaric, Palustric, Levopimaric, Abietic, Neoabietic ve Dehydroabietic olmak üzere sekiz temel reçine asidi içermektedir. Levopimaric asit az miktarda bütün reçinelerde bulunur. Bütün reçineler %1-2 okside olmuş reçine asitleri içermekte olup bunlar esas olarak; 7-hydroxy-, 15-hydroxy-, 7-oxo ve 7-oxo-15-hydroxy-dehydroabietic asitlerdir. Reçine nötralleri ve odun reçinesi esas olarak diterpenoid aldehytlerden, alkollerden ve reçine asidi metil esterlerinden oluşmakta iken tall oil reçinesi steroller ve bazı esterlerden elde edilen hidrokarbonlardan oluşmaktadır (Holmbom, 1986).

1.5.3.1 Terebentin

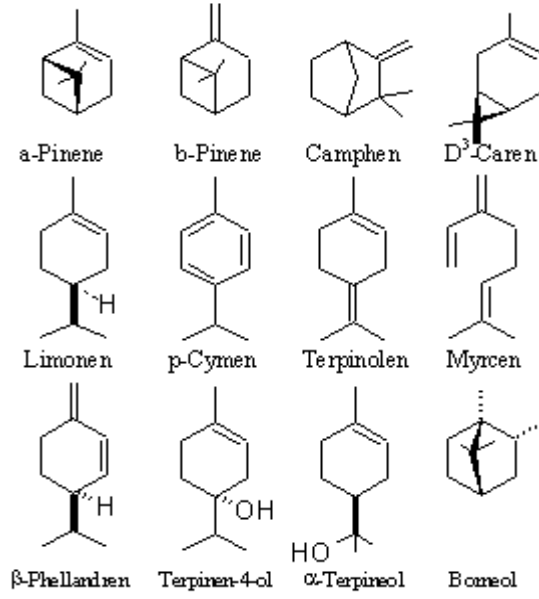
Çam terebentini esas olarak monoterpenlerden ($C_{10}H_{16}$) oluşur. Çam ağaçlarının gövdelerinde çeşitli yöntemlere göre yaralar açıldığında önce akışkan olup bir süre sonra kristalleşen ve genel adıyla reçine olarak (oleoresin) bilinen bir ürün elde edilir. Reçinenin %20'sini terebentin yağı %70'ini de reçine asitleri karışımı olan kolofan meydana getirir. α -Pinen monoterpenlerin en önemlisidir. Terebentinden elde edilen α -Pinene, β -Pinene ve diğer terpenlerden Şekil 4'te de görüldüğü üzere; dezenfektanlar, insektisitler, tat ve koku materyalleri, politerpen reçineler ve çözücüler elde edilmektedir.

Ticari terebentin yağlarının en dikkate değer bileşenlerinden biri olduğu gibi birçok diğer uçucu yağın bileşimine de girer. α -Pinen çok sayıda kimyasal tepkimeye girebilmekte ve kamfor ile diğer birçok kimyasal maddenin sentezinde başlangıç maddesi olmaktadır. β -pinen, α -pinen ile birlikte çeşitli uçucu yağın bileşiminde bulunur. Kolaylıkla α -pinene izomerize olur ve normal biçimde de α -pinenden ayrılmaz. Kamfen kristal durumunda olan tek bisiklik monoterpendir ve çeşitli eterik yağların bileşimine girmektedir. Pinenlerden kamfor ve diğer bileşiklerin sentezinde kamfen önemli bir ara maddedir. Kamfenin klorlanmasıyla toksafen olarak bilinen bir böcek öldürücü (insektisit) elde edilir. Terebentin yağlarının bileşimine giren bir diğer monoterpen Δ^3 -karendir. Hoş bir kokusu olup hemen yükseltgenir. En önemli monosiklik terpenlerden biri de limonendir. Fıstık

çamı terebentininin ana bileşeni olduğu gibi diğer terebentin yağlarıyla uçucu yağların bileşimine de katılır. Şekil 5'te diğer önemli terebentin yağı bileşenlerine örnek olarak β -fellandren, α -thujen, terpinolen, α -terpinen, osimen ve mirseni sayabiliriz (Hafizoğlu, 1983).



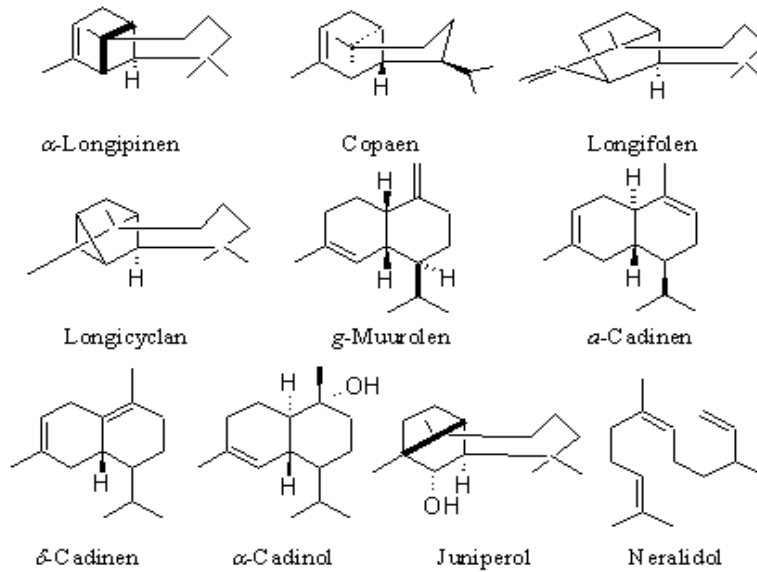
Şekil 4: Terebentinin kimyasal yapısı (Anon., 1997).



Şekil 5: Önemli monoterpen ve oksijenli monoterpen bileşenleri (Hafizoğlu, 1983).

Genellikle terebentin yağlarında oksijenli monoterpenlerin az miktarda görülmesine karşın kesimden sonra uzun süre kalan dip kütüklerinden (çamlarda) elde edilen odun terebentin yağında daha yüksek miktarlarda bulunur. Oksijenli monoterpenler monoterpenlerden daha yüksek kaynama noktasına sahip olduğu için yüksek-kaynayan fraksiyonlarda toplanır.

Seskuiterpenlerin ana bileşenleri arasında Şekil 6'te gösterilen 5 izomerik kadinen, longifolen, 3 izomerik muurolen, kopaen, α-longipinen gibi bileşenler yer almaktadır (Hafizoğlu, 1983).



Şekil 6: Odunun seskuiterpen bileşenleri (Hafizoğlu, 1983).

Terebentin esanslarının içerisinde, gerek elde edilmeleri sırasında ortaya çıkacak az miktarda reçine ve reçine esansları, gerekse zamanla oksidasyon sonucu olarak ortaya çıkan diğer ürünler bulunabilir. Ancak bu ürünler görünüş, renk, koku, özgül ağırlık, kırılma indisi, damıtma, buharlaşma kalıntısı, asit sayısı, nitrik asitle yükseltgenme kalıntısı veya sülfürik asitle polimerleşme kalıntısı ve alevlenme noktası gibi kolofan özelliklerinde olumsuz değişimlere neden olmayacak miktarlarda olmalıdır.

Odundan elde edilen başlıca üç çeşit terebentin yağı vardır.

- Su Buharı ile Damıtılmış Odun Terebentini

Çam ağacının kütük veya diğer kısımlarından elde edilen ham reçineden, çözücü ile elde edilen ekstraktının ya da mekanik olarak parçalanmış odunun doğrudan doğruya su buharı ile damıtılmasından elde edilir.

- Sülfat Odun Terebentini

Odunun sülfat metodu ile kağıt hamuru haline dönüşmesi sırasında meydana gelmektedir (TS 508/Nisan,1967). Sülfat terebentini adını bu süreçten almaktadır. Yumuşak ağaçların Kraft sürecinde, her ton selüloz üretimi için 10 kg monoterpen uçucu olarak açığa çıkmaktadır. Sülfat terebentini üretimi ile kağıt üretimi sırasında ortaya çıkan siyah sülfat çözeltisi de değerlendirilmiş olur (MEGEP, 2008).

- Ayrıştırılarak Damıtılmış Odun Terebentini

Çam odununun sıcakta ayrıştırılarak damıtılması sırasında meydana gelen buharların yoğunlaşması ile ortaya çıkan bazı yağların fraksiyonlara ayrılmasından elde edilmektedir (TS 508, 1967).

Terebentinin kaliteli olduğunun göstergesi olarak terebentinde aranan bazı özellikler vardır. Bu özellikler; Görünüş, Renk, Koku, Özgül Ağırlık, Kırılma İndisi, Damıtma, Buharlaşma Kalıntısı, Asit Sayısı, Nitrik Asitle Yükseltgenme Kalıntısı veya Sülfürik Asitle Polimerleşme Kalıntısı, Alevlenme Noktası olarak sıralanabilir. Kaliteli reçinede aranan bu özellikler Terebentin Esansı, Su Buharı ile Damıtılmış Terebentin Yağı, Sülfat Terebentini ve Ayrıştırma ile Damıtılmış Terebentin Yağı'na göre farklılık göstermektedir.

Tablo 5: Terebentin esansının ve odundan üretilen terebentin yağlarının istenen özellik miktarları (TS 508, 1967).

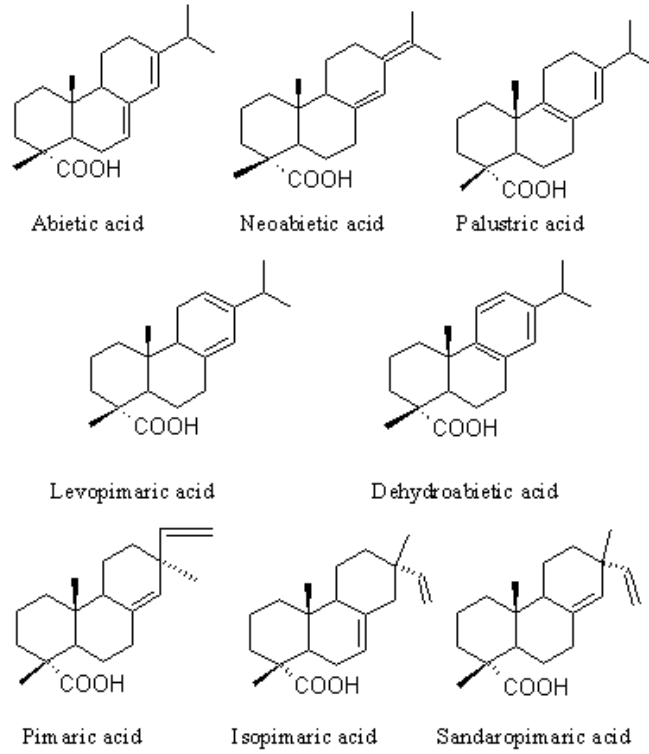
Özellikler	Terebentin Esansı		Odundan Üretilen Terebentin Yağları						
			Su Buharı ile Damıtılmış		Sülfat		Ayrıştırma ile Damıtılmış		
	min	max	min	max	min	max	min	max	
Görünüş	Saydam, susuz ve süspansiyonda katı maddesiz.								
Renk	Normal veya kabul edilmiş numune renginde veya daha açık renk.								
Koku	Hafif ve karakteristik veya kabul edilen numuneninkine uygun.						Karakteristik veya kabul edilen numuneninkine uygun		
Özgül Ağırlığı $d_4^{20}(d_4^{27})$	0,855 (0,849)	0,870 (0,864)	0,855 (0,849)	0,870 (0,864)	0,860 (0,854)	0,870 (0,864)	0,850 (0,844)	0,865 (0,859)	
Kırılma İndisi $n_D^{20}(n_D^{27})$	1,465 (1,462)	1,478 (1,475)	1,465 (1,462)	1,478 (1,475)	1,465 (1,462)	1,478 (1,475)	1,463 (1,460)	1,483 (1,480)	
Damıtma	152°C	%90	%0	%90	%0	%90	%0	%60	%0
	170°C	Hacim olarak		Hacim olarak		Hacim olarak		Hacim olarak	
Buharlaşma Kalıntısı		%25 Ağırlık olarak		%25 Ağırlık olarak		%25 Ağırlık olarak		%25 Ağırlık olarak	
Asit Sayısı		1		1		1		1	
Nitrik Asitle Yükseltgenme Kalıntısı veya Sülfürik Asitle Polimerleşme Kalıntısı	Ölçülemeyecek kadar ince bir film tabakası								
		%12 Hacim olarak		%16 Hacim olarak		%16 Hacim olarak		%16 Hacim olarak	
Alevlenme Noktası	32,2 °C		32,2 °C		32,2 °C		32,2 °C		

Tablo 5’den görüldüğü üzere terebentin çeşitlerinin tümü için görünüm saydam, susuz ve süspansiyonda katı maddesiz olmalıdır. Rengi normal veya kabul edilmiş numune renginde veya daha açık renkte olması gereken terebentinin kokusu ise hafif ve karakteristik veya kabul edilen numuneninkine uygun olmalıdır. Terebentinin özgül ağırlığı, Kırılma İndisi, Damıtma, Buharlaşma Kalıntısı, Asit Sayısı, Nitrik Asitle Yükseltgenme Kalıntısı veya Sülfürik Asitle Polimerleşme Kalıntısı ve Alevlenme Noktası terebentin türüne göre değişmekle beraber terebentinin özgül ağırlığı $0,850-0,870 \text{ g/cm}^3$, kırılma İndisi $1,463-$

1,478, damıtma %60-%90, buharlaşma kalıntısı %25 (ağırlık olarak), asit sayısı 1 (max), nitrik asitle yükseltgenme kalıntısı veya sülfürik asitle polimerleşme kalıntısı %12 ve %16 (hacim olarak) ve alevlenme noktası 32,2 °C olmalıdır.

1.5.3.2 Kolofan

Kolofan, çam oleoresinin uçucu yağlarından veya tali yağının yağ asiti bileşenlerinden arındırılmasıyla elde edilen başlıca bileşenin ampirik formülü $C_{20}H_{30}O_2$ olan tirisiklik monokarboksilik asitler ile alkollü potasyum hidroksit veya sodyum hidroksitle az miktardaki sabunlaşan veya bazı sabunlaşmayan maddelerin meydana getirdiği cam gibi, suda çözünmeyen özellikteki tabii reçinedir (TS 7379, 1989).



Şekil 7: Reçine asitleri (Hafızoğlu, 1983).

Kolofan reçinenin uçucu olmayan, kristalleşen kısmı olup Şekil 7’de görülen reçine asitlerini içerir. Reçine asitlerinin karboksil grubunun sterik olarak kapalı (engellenmiş) olması nedeniyle bu grubun tepkimeye girme hızı çok yavaştır. Örneğin bir yağ asidi-reçine asidi karışımı tercihli esterleşme denilen bir yöntemle yağ ve reçine asitlerine ayrılabilir. Burada yağ asitleri kolaylıkla esterleşirken reçine asitleri tepkimeye girmeyip serbest asitler halinde kalır. Pimaric, isopimaric ve sandaracopimaric asitlerden

oluşan pimaric tip asitler doymamış olsalar bile nispeten stabildir. Levopimaric, palustric, abietic ve neoabietic asitlerin oluşturduğu abietic tip asitler yükseltgenme, izomerizasyon ve polimerizasyon gibi tepkimelere eğilimlidir. Levopimaric asit çam reçinesinin ana bileşenidir. Isıtıldığında çok kısa sürede diğer asitlere özellikle abietic aside izomerize olur. Levopimaric asit dikili yani canlı ağaçlardan elde edilen reçinenin ana bileşeni olduğu halde gerek ticari gerekse tall oil reçine asitlerinde yer almamaktadır. Kolofanın asıl bileşeni ise abietic asittir. Levopimaric asit, palustric asit, abietic asit ve neoabietic asitten oluşan bir karışım 200°C'ye kadar ısıtıldığında %81 abietic, %14 palustric ve %5 neoabietic asitten meydana gelen bir denge karışımına ulaşır. 4 asitten oluşan yukarıdaki karışım oda sıcaklığında mineral asitlerle muamele edildiğinde %93 abietic, %4 palustric ve %3 neoabietic asitten meydana gelen bir denge karışımı ortaya koymaktadır (Hafioğlu, 1979). Levopimaric asit oda sıcaklığında diğerleri ise yüksek sıcaklıklarda maleic anhidritle tepkimeye girip önemli bir endüstriyel ürün oluşturur. Pimaric tip asitler konjüge (eşlenik) çifte bağlar taşımadıkları için bu tip bir tepkimeye girmez. Abietic tip asitlerin dehidrojenasyonunda reten oluşurken pimaric asitler pimantrene dönüşür (Hafizoğlu, 1983).

Kolofan vernik, lak, sabun, kağıt, kauçuk, linolyum, yapıştırıcı maddeler, dökme kalıpları, boya sanayii ve bunun gibi birçok ürünün imalatında kullanılmaktadır. Kolofan ve türevleri ayrıca matbaalarda kullanılan mürekkeplerin hazırlanmasında da kullanılmaktadır. Matbaa mürekkeplerinde kolofanın kullanılması bir nevi vernik ile benzerlik göstermektedir. Buna göre matbaa mürekkebi içerisindeki kolofan ve boya miktarları fazla olan ve bir miktar sulandırıcı madde içeren bir vernik olarak görülebilir.

Kolofanın diğer önemli kullanım yeri de kağıt üretimidir. Bilindiği üzere kağıt üretimi sırasında kağıda sıvı maddelerin nüfuzunu önlemek amacıyla bazı katkı maddeleri eklenmektedir. Bu maksatla kullanılan çok çeşitli katkı maddeleri olmasına rağmen kolofan bu katkı maddeleri arasında önemli bir yer işgal etmektedir. Kolofan, kağıt üretimi sırasında hollenderlerde kağıda katılarak kullanılmaktadır. Bu işlem sırasında 1:2 oranında kolofan: şap karıştırılarak çökeltilmektedir. Bu noktada kullanılan kolofan miktarı, selülozun çeşidine ve imal edilen kağıdın kalitesine göre farklılık göstermekle beraber sıradan durumlarda %0,2-2 ve özel kaliteli kağıtların üretiminde ise %8 civarında olmaktadır.

Kağıt üretiminde sadece kolofan yerine mum, kazein, soya proteini veya yapıştırıcı maddelerle kolofanın kombine edilmesi suretiyle hazırlanan karışık katkı maddeleri de kullanılmaktadır. Bu amaçla maleikli kolofanın sıradan kolofandan daha verimli olduğu ve bu maddeden 1 kg kullanıldığı takdirde 4 kg kolofanın yaptığı işi görebildiği söylenmektedir.

Kolofan çeşitli sabunların imalatında da kullanılmaktadır. Kolofan sabunu, yağ asitleri ile yapılan sıradan sabunlara nazaran suda daha çok ve daha kolay çözünebilmektedir.

1.5.4 Reçine Kullanım Alanları

Reçine geçmiş yıllardan beri çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Mısır'da mumyaların bozulmaması için ilaçlanmasında, terebentin-alkol lambalarında, Yunanistan'da özel Yunan şarabı retsinanın yapımında ve ağaç malzemedен yapılan gemilerin kalafatlanmasında kullanılmıştır.

Bugün, reçine ham olarak kullanılmamaktadır. Hidrodestilasyon yoluyla kolofan ve terebentin elde edilmekte ve daha sonra gerekli proseslerden geçmek suretiyle diğer amaçlarla kullanılmaktadır (Önal, 1994). Bu iki üründen elde edilen türevler, günlük ihtiyaç maddelerimizin çoğunda kullanılmaktadır. Bunlardan terebentin ve türevleri en çok aşağıdaki sahalarda kullanılmaktadır (Deniz, 1987; İçli, 1998; Kadavralı, 1998):

1. Yağlı boya ve vernik endüstrisinde, yağ, kükürt, fosfor ve parlaticılar için çözücü olarak, geri kazanımlı bir lastik çözücüsüdür.
2. Balmumu ve benzeri mumların çözündürülmesinde,
3. Ayakkabı, linolyum, mobilya ve döşeme cilalarında; sıvı haldeki döşeme ve otomobil cilalarında, model mumlarında, resimcilikte kullanılan tebeşir veya kömürden yapılmış yumuşak kalemlerin hazırlanmasında, ağaçların aşılmalarnını takiben sürülen mumların hazırlanmasında,
4. Seramikte renkli işlerin yapılmasında, camın oyulması ve taşta tutulmasında kullanılan lübrizan yağları üretiminde,
5. Antiseptik olarak saf halde veya tıbbi olarak,
6. İnsektisitlerin çoğunluğunda çözücü ve böcek öldürücü olarak,

7. Çok değerli bir kullanım yeri olan sentetik kafuru hazırlanmasında, kamfor ve mentolün sentezinde,
8. Sentetik kauçuk üretilmesinde,
9. Bileşiminde bulunan α -pinen ve β -pinenle sağlanan birçok reaksiyonların sonunda endüstride geniş kullanım sahası bulunan maddelerin eldesinde (dipenten, terpinolen, terpinen, *p*-cymen vb.) kullanılmaktadır.

Reçinenin ikinci ana bileşeni olan kolofan, terebentinden daha geniş kullanım alanı bulmaktadır. ABD’de bu ürünün %75’ini vernik, lak, sabun ve kağıt üretiminde, %3’ünü dökme kalıpları, linolyum, kauçuk, yapıştırıcı maddeler gibi endüstrilerde değerlendirmektedir. Kolofan en fazla aşağıdaki sahalarda kullanılmaktadır (Deniz, 1987; İçli, 1998; Kadavralı, 1998):

1. Reçine türevleri halinde vernik imalatında viskozite ayarlayıcısı ve kurutucu olarak,
2. Matbaa mürekkeplerinin hazırlanmasında viskozite ayarlayıcısı olarak,
3. Kağıt üretiminde dolgu maddesi olarak,
4. Sabun üretiminde köpürme, temizleme, ıslanma, mükrop öldürme özelliği vermede,
5. Sentetik kauçuk imalatında yumuşatıcı ve plastikleştirici olarak,
6. Kablo izolasyon malzemesi olarak,
7. Kuru destilasyonla gres yağları üretiminde,
8. Sıcak ergimeli ve basınç-işlemlenmiş yapıştırıcılar, metal yapıştırıcıların üretiminde,
9. Kum tanelerinin birbirine tutunması amacıyla model kaplarının hazırlanmasında,
10. Az oranda da yaylı sazların yaylarını reçinelemede, derilerin bakımında, ayakkabı cilalarında, kayış ve kemerlerin yapıştırılmasında ve bakımında, mühür mumlarında, kunduracı mumlarında, dezenfektan ve insektisit maddelerin hazırlanmasında, şamdan mumlarının sertleştirilmesinde kullanılmaktadır.
11. Şarapnel-mermi imalatında parafin ile birlikte dolgu materyali olarak kullanılır.

Kolofanın amin türevi, mantar, bakteri ve yosunlara karşı kullanılabildiği gibi, su fazlı sistemlerde anti-korozif ve mineraller için yüzdürücü özelliklere sahiptir (İçli, 1998).

Yukarıda değinilen reçine kullanım alanlarının yanı sıra *A. cilicica* reçinesinin çok kuvvetli antiseptik özellik taşıyan reçine olması nedeniyle, yaraların temizlenip iyileştirmesinde etkilidir. Haricen antiseptik ve çıban iyileştirici olarak, yakı veya merhem halinde kullanılmaktadır. Gökmar sakızı iltihabı dışarı çıkartarak çıbanın iyileşmesini sağlar. Ayrıca nefes darlığı, astım ve bronşite, soğuk algınlığına, göğsü yumuşatmaya, balgam söktürmeye, mide ve bağırsak yaralarına (ülser ve gastrite), karaciğer ve akciğer hastalıklarına, sinir sistemini düzene sokmaya, uykusuzluğa, romatizma, siyatik ve mafsall ağrılarına, böbrek ve idrar yolu hastalıklarına, kansere, bel soğukluğuna, rahim akıntısı ve iltihabına, baş ağrısına, bağırsak parazitlerine, kansızlığa ve ergenlik sivilcelerine karşı kullanılır (URL-7, 2015).

1.5.5 Pazar Analizi

1960'lı yılların ortalarına kadar Amerika dünya reçine üretiminde önemli bir role sahipti. Dünyadaki reçine üretim miktarının %50'sine sahip olan Amerika'yı Portekiz, Rusya, Yunanistan ve İspanya takip ediyordu. Aradan geçen yıllar sonunda Çin, Endonezya, Brezilya, Arjantin, Hindistan ve diğer gelişmekte olan ülkeler Amerika'yı ve diğer ülkeleri geride bırakarak reçine üretiminde öncü olmuşlardır (Tadesse vd., 2001). 2011 yılına kadar reçine üretiminde dünyada 1. sırada olan Çin, dünya çam reçine ihtiyacının %80'ini karşılamaktaydı. Ancak 2012 yılında Brezilya ve Endonezya reçine üretiminde Çin'in önüne geçmişlerdir (Picardo, 2013; Visconti, 2013).

Dünyada birçok ülke doğal reçine kaynaklarını verimli bir şekilde kullanmaktayken, Türkiye sahip olduğu potansiyelini verimli, sürdürülebilir ve kaliteli bir şekilde değerlendirememekte ve diğer ülkelerden reçine ve reçine ürünleri ithal etmektedir. 2013 yılı verilerine bakıldığında Türkiye; 44.084 kg terebentin esansı, 971.606 kg kolofan esansı-kolofan yağları ve 8.061.789 kg taze reçineden elde edilen kolofan ile reçine asidini ithal etmiştir (TUİK, 2013). Ülkemizde kolofan ve terebentin ürünleri, dış ticaret hacminin 600 milyon dolar civarında olduğu bilinmektedir (Deniz, 2012).

Türkiye’de reçine üretimi 1874 yılına kadar plansız olarak yapılmıştır. Çünkü 1874 yılına kadar reçine üretim tekniği ile ilgili bir yönetmelik hazırlanmamıştır. 1874 yılında bu yönetmeliğin uygulamaya konmasıyla beraber 1874-1959 yılları arasında 9 maddelik bu yönetmelikle devlet ormanlarında planlı reçine üretimine geçilmiştir. 1959 yılından bu günümüze kadar uzanan dönem ise asıl planlı üretim yapılan dönemdir. Bu dönemde Mazek çizgi yönteminin reçine üretimi için uygun olduğuna karar verilerek Orman Genel Müdürlüğü tarafından “Reçine talimatı” yönetmeliği çıkarılmıştır. 1962 yılında ise 1959 yılındaki yönetmelik uygulamadan kaldırılmış ve yeni bir reçine üretim yönetmeliği yürürlüğe konulmuştur (Şad, 1976; Odabaş vd., 2014).

2014 yılı reçine ve reçine ürünlerine ait ithalat ve ihracat miktarları incelendiğinde yurtdışına ihraç edilen reçine ürünleri arasında en yüksek miktara sahip olan reçine ürünleri üre reçineleri, tiyoüre reçineleri, alkid reçineleri ve epoksi reçinelerdir. İthalat miktarlarına bakıldığında ise amino reçine ithalatının çok yüksek olduğu ve ithalat miktarının ihracat miktarının çok üzerinde olduğu Tablo 6’da detaylı bir şekilde görülmektedir.

Tablo 6: 2014 yılı Türkiye reçine ürünleri ihalat ve ihracat miktarları (TÜİK, 2014).

Ürün Adı	İhracat	İthalat	İhracat	İthalat
	Miktar 1 KG	Miktar 1 KG	TL/YTL KG	TL/YTL KG
Zamk ve sakız reçineleri; tababette kullanılanlar	3.302	0	19.226	0
Zamk ve sakız reçineleri; diğerleri	15.978	272	191.991	22.591
Diğer reçineler; tababette kullanılanlar	0	50	0	11.874
Diğer reçineler; diğerleri	355.110	43.786	1.221.304	1.345.267
Vanilyalı yağ reçineleri	150	15	3.906	6.968
Ekstraksiyonla meyan kökünden elde edilen yağ reçineleri; diğerleri	23.000	287	88.102	151.729
Ekstraksiyonla şerbetçi otundan elde edilen yağ reçineleri	0	8.445	0	420.939
Ekstraksiyonla elde edilen diğer yağ reçineleri; diğerleri	853	96.931	71.317	5.373.136
Tall oil (sıvı reçine) ham	0	3	0	329
Tall oil (sıvı reçine) diğer	49.068	1.177.838	248.801	6.577.179
Kolofanlar ve reçine asitleri	189.757	7.593.627	822.254	39.405.259
Kolofanların/reçine asitlerinin/kolofan/reçine asidi türevlerinin tuzları	333.650	13.005	1.896.000	115.869
Reçine asitlerinin esterleri	8.540	267.151	63.328	1.681.173
Esası kolofan, reçine asitleri/bitkisel zift olan biracılıkta kul.ziftler vb.	4.149	4.546	11.417	26.487
Etilenin terpolimer tuzu ile izobütil akrilat ve metakrilik asit içeren iyonomer reçine	0	105.905	0	601.627
Epoksi reçineler (ilk şekilde)	4.416.770	34.797.741	40.510.621	243.222.980
Alkid reçineler (ilk şekilde)	7.594.925	2.565.606	30.190.051	17.804.554
Üre reçineleri, tiyoüre reçineler (ilk şekilde)	37.344.208	4.235.681	47.042.012	15.763.571
Melamin reçineler (ilk şekilde)	3.370.271	7.191.954	5.645.198	38.195.676
Diğer amino reçineler (ilk şekilde)	3.655.224	125.827.314	23.100.936	634.988.500
Fenolik reçineler	1.503.267	20.921.692	6.352.342	113.492.792

1.5.6 Reçinenin Geleceği

Luresa (2012) yaptığı araştırmaya göre; 2012 yılında dünyada toplam reçine (organik + petrol esaslı) üretiminin 2.430.000 ton olduğu ve bunun ancak 1.380.000 tonunun doğal reçineden olduğu, geriye kalan 1.050.000 tonun ise hidrokarbon reçinesinden yani petrol esaslı reçineden karşılandığını bildirilmektedir. Dünyada 2009-2018 yılları arasındaki dilimde reçine üretiminde %2 ve kolofan reçinesinde ise %3'lük bir artış beklenmektedir. Luresa'nın araştırmalarındaki 2012 yılı verilerine göre Avrupa Birliği'nde akma reçine ve sülfat reçinesinin üretim, talep ve arz açıklıklarına bakıldığında Avrupa'da dikili ağaç + tall oil reçine talebi 325.000 ton olmasına rağmen bu talebin ancak 147.500 tonu

karşılanmış, 177.500 tonu ise karşılanamamıştır. İlerleyen yıllarda ise organik reçinenin arz açığının daha da artacağı bildirilmektedir.

Dünyada birçok ülkenin reçine arz açığı, düşük kalite ve uygun fiyatla Çin gibi gelişmekte olan ülkelere karşılanmaktadır. Ancak bu duruma yenilikçi çözümler getirilmelidir. Akdeniz ülkelerinin reçinelerinin daha kaliteli olduğu bilinmekte ve bu durum göz önünde bulundurularak daha kaliteli reçine üretimine ağırlık verilmelidir (Shanley vd., 2002).

Tablo 7: 2012 yılında Avrupa Birliğinde akma ve sülfat reçinesinin üretim, talep ve arz açıklıkları (Luresa, 2012).

	ÜRETİM		TALEP		ARZ AÇIĞI	
	Miktar(ton)	(%)	Miktar(ton)	(%)	Miktar(ton)	(%)
Akma Reçinesi	22.500	15,3	190.000	58,5	167.500	94,4
Sülfat Reçinesi	125.000	84,7	135.000	41,5	10.000	5,6
TOPLAM	147.500		325.000		177.500	

Tablo 7'den de görüldüğü gibi dünyada reçine arz açığı halen tam olarak karşılanamamaktadır ve üretilen reçine, ihtiyacı karşılayamamaktadır. Yaşamın her alanında kullanılan reçine ve reçine türevlerinin kullanım alanlarına ve bu ürünlere ihtiyaç durumuna bakıldığında reçinenin önemi daha net görülmekte ve gelecek senelerde de reçine üretiminde artış öngörülmektedir (Odabaş vd., 2014).

BÖLÜM 2

MATERYAL ve METOD

2.1 Materyal

Bu çalışmada halk arasında Mezdeki, Mezleği, Mezla veya Köknar Ağacı Sakızı olarak bilinen Toros Göknarı (*A. cilicica* subsp. *isaurica*) kozalaklarından yere düşen reçine kullanılmıştır. Deney materyali Mersin'in Erdemli ilçesinin Vayvaylı Köyü'nden tedarik edilmiştir. 1400-1700 rakımdan, Aralık-Ocak aylarında kar üzerine düşen kozalak reçineleri toplanmıştır. Toplanan reçineler temiz örnek poşetlerinde, analiz yapılana kadar hava almayacak şekilde ağzı kapalı bir şekilde derin dondurucuda saklanmıştır. Her bir deney için 3 tekrar yapılmıştır.

2.2 Metod

Deney materyaline aşağıda detaylı olarak belirtilen metodlar uygulanmıştır. Uygulanan metodlar aşağıda belirtilmiştir.

2.2.1 Safsızlık Tayini

Reçinedeki yabancı maddeler safsızlık (ağaç kabuğu, toz, böcekler, vb.) olarak da adlandırılabilir. Reçinede safsızlık istenmeyen bir durumdur ve reçinenin kalitesini de olumsuz yönde etkilemektedir. Reçine örneği, darası alınan krozelerde $2 \pm 0,005$ 'er g tartılmış ve 100 ml diethylether ile yıkanmıştır. Üzerinde sadece reçinedeki safsızlık kalan krozeler $103 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ye önceden ayarlanan etüve konulmuş ve ağırlık değişmeyene kadar bekletilmiştir. Süre sonunda krozeler tartılmış ve safsızlık miktarı Eşitlik 1'den yararlanılarak hesaplanmıştır (Hafizoğlu ve Deniz, 2007).

$$\text{Safsızlık miktarı (\%)} = \frac{\text{Örnek safsızlığı (g)} \cdot 100}{\text{Reçine miktarı (g)}} \quad (1)$$

2.2.2 Su Miktarı Tayini

Reçinede su miktarı tayini deneyinde ASTM D 803-65/1970 standardı esas alınmıştır. Su miktarı tayini için, 50 g reçine örneği 500 ml'lik cam balonda 200 ml Xylol ile 3 saat boyunca (dereceli cam boruda su seviyesi sabit kalana kadar) kaynatılmıştır. Dereceli cam borudan okunan su miktarına göre reçinedeki su miktarı Eşitlik 2'den yararlanılarak hesaplanmıştır (Hafizoğlu ve Deniz, 2007).

$$\text{Su Miktarı (\%)} = \frac{V}{W} * 100 \quad (2)$$

V=20 °C'de ml cinsinden su hacmi

W=Gram cinsinden örneğin ağırlığı

2.2.3 Reçinede Asit Sayısı Tayini

Reçinede asit sayısı tayini için TS 4862 nolu standard esas alınmıştır.

0,1 N HCl hazırlanması; 1000 ml'lik balon jøjeye 8,828 ml HCl konularak üzeri destile su ile 500 ml'ye tamamlanmıştır. HCl'nin normalite tayidi için metil kırmızısı indikatörü ve Na₂CO₃ ile titre edilmiştir. 0,02 g metil kırmızısı 60 ml etanol ile çözündürülmüş ve 40 ml destile su ilave edilmiştir. Daha sonra 0,3 g Na₂CO₃ ve 100 ml destile su konulan behere birkaç damla metil kırmızısı ilave edilmiş ve renk değişimi olana kadar HCl ile titre edilmiştir.

0,5 N KOH hazırlamak için 14,025 g KOH 500 ml'lik balon jøjeye konulmuş ve %90'lık etanol ile 500 ml'ye tamamlanmıştır. 0,5 N KOH'in kontrolü hazırlanan 0,1 N HCl ile titre edilerek yapılmıştır. 0,05 g Fenol ftalein 50 ml etanolde çözülmüş sonra üzerine 50 ml destile su eklenmiştir. Behere 50 ml 0,1 N HCl konulup üzerine birkaç damla Fenol ftalein eklenmiştir ve bürete konulan KOH yavaşça damlatılarak renk değişimi gözleendiği anda büretten kullanılan KOH miktarı okunarak 0,5 N olduğu teyit edilmiştir.

Reçinede asit sayısı tayini için 250 ml'lik erlenmayere 4 ± 0,005 g reçine örneği konulmuş ve üzerine 100 ml etil alkol ilave edilerek ve ısıtılarak çözündürülmüştür. Birkaç damla

Fenol ftalein ilave edilen örnek daha önce hazırlanan 0,5 N KOH ile titre edilmiştir. Renk değişimi gözlemlendiği anda, kullanılan KOH miktarı ile Eşitlik 3'ten yararlanılarak asit sayısı hesaplanmıştır.

$$\text{Asit Sayısı} = \frac{A * N * 56,1}{B} \quad (3)$$

56,1= KOH molekül ağırlığı (g),

A= Örneği titre etmek için kullanılan alkali miktarı (ml),

N= Alkali çözeltinin normalitesi,

B= Kullanılan örneğin susuz ve safsızlık harici miktarı (g).

2.2.4 Terebentin ve Kolofan Eldesi

Terebentin ve kolofan eldesi için hidrodestilasyon metodu uygulanmıştır. Toros Göknarı reçinesinden kolofan ve terebentin eldesi Clevenger aparatı kullanılarak yapılmıştır.

20 g reçine 500 ml cam balon içerisine konularak üzerine 200 ml destile su ilave edilmiştir. 4 saat boyunca işlem gören örnek, süre sonunda dereceli kısımda terebentin ve cam balonun alt kısmında kolofan olarak ayrılmıştır. Terebentin miktarı Eşitlik 4 ile hesaplanmıştır.

$$\text{Terebentin Yağı (\%)} = \frac{V * 0,86}{A} * 100 \quad (4)$$

V=Bürette okunan terebentin yağı hacmi (ml)

A=Deney numunesi olarak alınan reçine miktarı (g)

0,86=Terebentin yağı özgül ağırlığı

Cam vialler içerisine alınan terebentinin içerisine Na₂SO₄ ilave edilmiştir. Viallere konulan terebentin diğer analizlerde kullanılabilece kadar derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.

Cam balonda terebentinden arınan reçinenin kristal yapılı olan kısmı kolofan, balonun dibinden kazınarak alınmış ve diğer analizlerde kullanılmak üzere ağzı kapalı cam kavanozlarda, derin dondurucuda saklanmıştır.

2.2.5 Uçucu Bileşiklerin Tayini

Elde edilen terebentine ait uçucu bileşikler FID-GC ve GC-MS'de analiz edilmiştir. Örnekler 1:25 oranında seyreltilmiştir.

2.2.6 Sabunlaşan ve Sabunlaşmayan Madde Tayini

Sabunlaştırma, bazik ortamda karboksilli asitlerin tuzlarını ve alkollerini oluşturmak için esterlerin hidrolize edilmesidir. Sabunlaşma esterleşmenin tersi olan bir reaksiyondur. Sabunlaşma denilince esterlerin baz destekli hidrolizi akla gelmektedir.

Sabunlaşmayan madde ise KOH ve NaOH ile hidroliz olmayan, birleşmeyen fakat eter ve düşük kaynama noktası olan petrol fraksiyonlarında çözünebilen, sabun haline gelmeyen, yani çözünmeyen kir, gözle görülebilen yabancı maddeler ve sabunlaşmayı etkilemeyen diğer maddelerdir(TS 7379, 1989).

Bu çalışmada kolofanda sabunlaşan ve sabunlaşmayan madde tayini yapılırken TS 7379 nolu standard esas alınmıştır.

0,5 N KOH hazırlamak için, 500 ml'lik balon jøjeye 14,025 g KOH konulmuş ve üzerine daha önceden hazırlanan %90'luk etanol eklenerek 500 ml'ye tamamlanmıştır. Hazırlanan çözeltinin molaritesi, daha önceden kontrolü yapılmış 0,1 N HCl ile titrasyon yoluyla kontrol edilmiştir. Bunun için 0,05 g Fenol ftalein 50 ml etanolde çözülmüş sonra üzerine 50 ml destile su eklenmiştir. Behere 50 ml 0,1 N HCl konulup üzerine birkaç damla Fenol ftalein eklenmiştir ve bürete konulan KOH yavaşça damlatılarak renk değişimi gözlemlendiğinde büretten kullanılan KOH miktarı okunduktan sonra hesap yapılarak 0,5 N olduğu kanıtlanmıştır.

1,5 M HCl hazırlamak için içerisine bir miktar destile su konulmuş 250 ml'lik balon jøjeye %37'lik HCl'den 31,25 ml eklenmiş ve üzeri yine destile su ile tamamlanarak iyice karıştırılmıştır. HCl'in molarite sağlaması önceki deneylerde olduğu gibi titrasyon metoduyla yapılmıştır.

50 ml'lik cam balona $1 \pm 0,005$ g kolofan örneği konulmuş ve üzerine 4 ml 0,5 N KOH eklendikten sonra 70°C'ye önceden ayarlanan etüvde 3,5 saat bekletilmiştir. Süre sonunda 4 ml destile su ilave edilmiş ve karıştırıldıktan sonra ayırma hunisine alınarak 25 ml petrol eteriyle 3-4 kez yıkanmıştır. Her yıkamadan sonra eter fazı ayrı bir erlende toplanmış ve bu işlem sonucunda sabunlaşmayan ve sabunlaşan kısımların ayrıldığı kabul edilmiştir. Erlende toplanan eter fazı ile sabunlaşmayan kısım deneylerine, diğer faz ile ise sabunsu kısım deneylerine devam edilmiştir.

Sabunsu kısımına 1 ml HCl eklenerek pH değeri nötrlendikten sonra 3 kez 25 ml petrol eteri ile yıkanmıştır. Bu işlemden sonra tekrar pH değerine bakılmış ve HCl eklenerek nötr olması sağlandıktan sonra silillendirme işlemine geçilmiştir.

Sabunlaşmayan kısımda ise erlende toplanan petrol eteri fazı önce 20 ml destile su ile yıkanmış daha sonra 2 tekrar olacak şekilde 5 ml %10'luk KOH çözeltisi ile 15 ml destile su karışımı ile yıkanmıştır. Son olarak tekrar 20 ml destile su ile yıkandıktan sonra yıkama suyu fenol ftaleine karşı nötr oluncaya kadar işleme devam edilmiştir. Sabunlaşmayan kısım pH değeri nötrlendikten sonra silillendirme işlemine geçilmiştir.

Silillendirme için cam deney tüplerine her örnekten 2'şer ml konularak sıcak su banyosunda azotlu kurutucu altında kurutulmuş ve daha sonra üzerine önceden hazırlanan Pyridine:BSTFA:TMCS (1:5:1) karışımından 175µl ilave edilerek vortex ile iyice karıştırıldıktan sonra 70°C'ye önceden ayarlanan etüvde 35 dk bekletilmiştir. Etüvde beklediği süre içerisinde 10 dakika arayla etüvden çıkarılıp karıştırılıp tekrar etüve konulmuştur. Süre sonunda etüvden çıkartılarak soğutulan örnekler cam viallere alınmış ve GC-MS'e 2 gün içerisinde verilmek üzere ağızları sıkıca kapatılarak dondurucuya konulmuştur (Dönmez, 2010).

2.2.7 Analitik Yöntemler

Bu çalışmada yararlanılan analitik yöntemler aşağıdaki gibi sıralanmıştır.

2.2.7.1 Kalitatif Analizler (GC-MS)

A. cilicica reçine örneklerinin kalitatif analizleri Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümün'de yapılmıştır. Çalışmalar sırasında Shimadzu GCMS-QP2010 marka GC-MS cihazı TRB-5MS isimli HP-5 tipi kolon ile birlikte kullanılmıştır. Kolon uzunluğu 30 m, kalınlığı 0.25 µm ve kolon çapı 0.25 mm'dir.

Kolon programı terebentin analizi için; 60°C'de başlayarak 5 dk bekleme süresinden sonra 2°C artışla 260°C'e yükselip bu sıcaklıkta 10 dk bekleyecek şekilde ayarlanmış, enjeksiyon sıcaklığı 250°C, enjeksiyon modu 1:50 split, iyon kaynağı sıcaklığı 200 °C ve iyonlaşma enerjisi 70 eV olacak şekilde ayarlanmıştır.

Kolon programı sabunlaşan ve sabunlaşmayan maddelerin analizi için ise; kolon sıcaklığı, 120°C'de başlayarak 6°C artışla 310°C'e yükselecek şekilde ayarlanmış, enjeksiyon sıcaklığı 260°C, enjeksiyon modu 1:50 split, iyon kaynağı sıcaklığı 200 °C ve iyonlaşma enerjisi 70 eV olacak şekilde ayarlanmıştır.

2.2.7.2 Kantitatif Analizler (FID-GC)

A. cilicica reçine örneklerinin kantitatif analizleri Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümün'de yapılmıştır. Çalışmalar sırasında Shimadzu GC-2010 marka FID-GC cihazı TRB-5 tipi kolon ile birlikte kullanılmıştır. Kolon uzunluğu 30 m, kalınlığı 0.25 µm ve kolon çapı 0.25 mm'dir.

Kolon programı terebentin analizi için; kolon sıcaklığı, 60°C'de başlayarak 5 dk bekleme süresinden sonra 2°C artışla 260°C'e yükselip bu sıcaklıkta 10 dk bekleyecek şekilde ayarlanmış, enjeksiyon sıcaklığı 250°C, enjeksiyon modu split, dedektör sıcaklığı 270 °C'dir ve indeks hesaplamaları için Supelco C7-C30 alkan karışımı kullanılmıştır.

BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1 Safsızlık Tayini Bulguları

Bu çalışmada safsızlık tayini sonucu aritmetik ortalaması %1,98 bulunmuş ve safsızlık miktarının olması gerektiğinden yüksek çıktığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak reçinenin kar üzerinden toplanırken içerisine yerdeki toz ve dal parçalarının karışması olarak düşünülmektedir. Safsızlık tayini bulguları Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 8: Safsızlık tayini bulguları (%).

Analiz Adı	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma
Reçinede Safsızlık Miktarı (%)	2,22	2,29	1,43	1,98	0,48

Tablo 8’e bakıldığında standart sapmanın 3 örnek için yüksek olduğu görülmektedir. Bunun sebebi örnek içerisindeki safsızlığın örnek içerisinde homojen bulunmamasından kaynaklanmaktadır.

3.2 Su Miktarı Tayini Bulguları

TS 1048 standardına göre reçinedeki su miktarı %7’den az olması gerekmektedir. Bu çalışmada Toros Göknarı (*A. cilicica*) reçinesine ait su miktarı %1,19 olarak bulunmuştur (Tablo 9).

Tablo 9: Su miktarı bulguları (%).

Analiz Adı	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma
Reçinede Su Miktarı (%)	1,19	1,19	1,19	1,19	0

3.3 Reçine Asit Sayısı Tayini Bulguları

Bu çalışmada kullanılan Toros Göknarı (*A. cilicica*) reçinesinin asit sayısının aritmetik ortalaması, safsızlık miktarı ve reçinedeki su miktarı çıkarıldıktan sonra 116,40 bulunmuştur. Reçine asit sayısı tayini bulguları Tablo 10’da verilmiştir.

Tablo 10: Reçinede asit sayısı tayini bulguları (%).

Analiz Adı	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma
Reçinede Asit Sayısı	116,45	116,25	116,50	116,4	0,13

3.4 Terebentin ve Kolofan Eldesi Bulguları

Clevenger aparatında yapılan hidrodestilasyon sonucu sıvı kısım olarak dereceli boruda terebentin, katı kısım olarak ise kolofan elde edilmiştir.

3.4.1 Terebentin Eldesi Bulguları

Hidrodestilasyon metodu ile reçineden elde edilen bir diğer ürün olan terebentin miktarı 50g reçine örneğinde 8,21ml bulunmuştur. Bu miktar yüzde olarak hesaplandığında ise *A. cilicica* reçinesinde terebentin miktarının aritmetik ortalamasının %14,30 olduğu tespit edilmiş ve terebentin eldesi bulguları Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 11: Terebentin eldesi bulguları (%).

Analiz Adı	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma
Reçinede Terebentin Miktarı	14,79	14,54	14,26	14,30	0,26

3.4.2 Kolofan Eldesi Bulguları

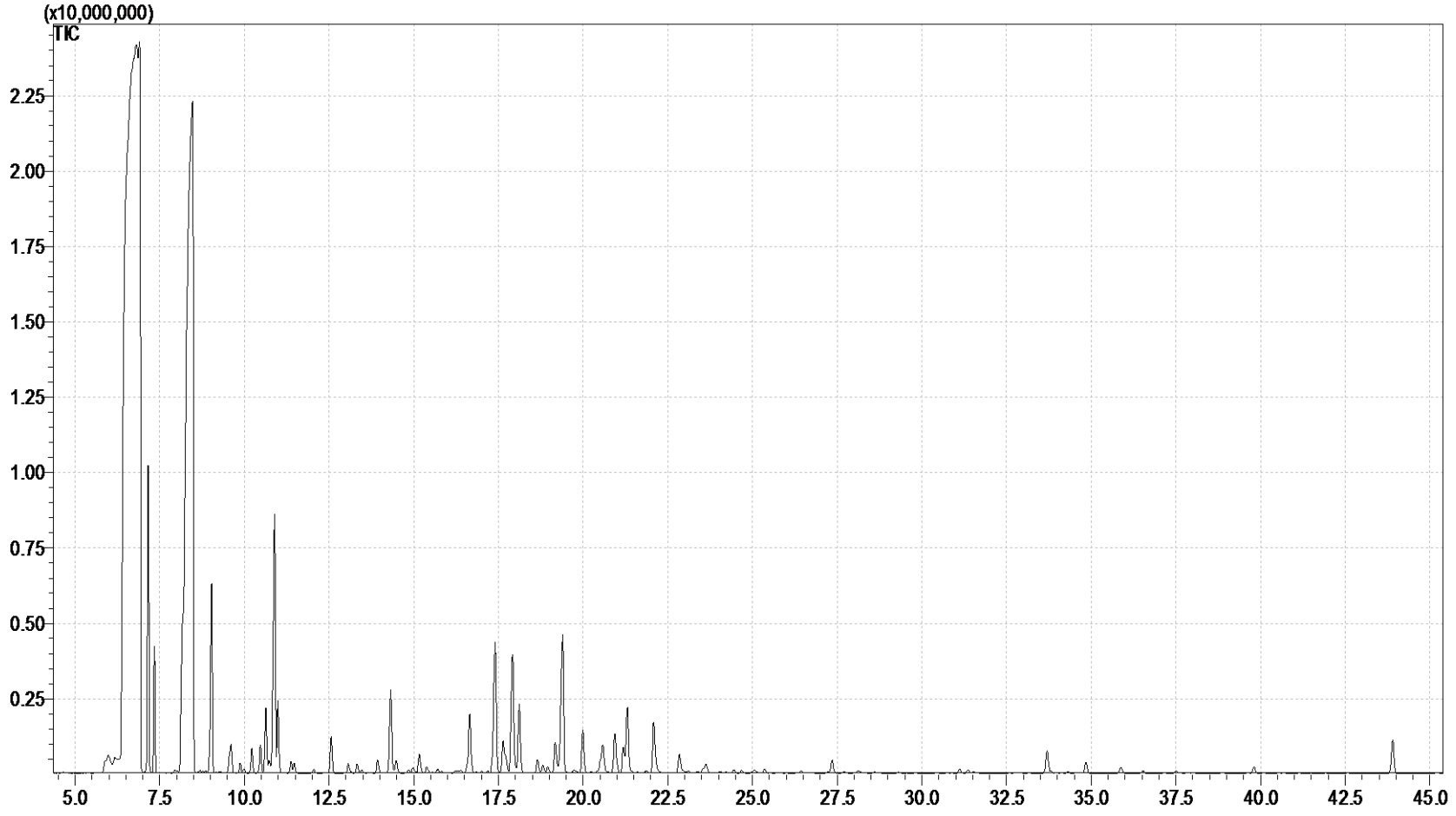
Hidrodestilasyon metodu ile kolofan eldesi sonucunda 50 g reçine örneğinden 41,26 g kolofan elde edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak *A. cilicica* reçinesindeki kolofan miktarının %82,52 olduğu tespit edilmiştir. Kolofan eldesi sonuçları Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12: Kolofan eldesi bulguları (%).

Analiz Adı	1. Örnek	2. Örnek	3. Örnek	Aritmetik Ortalama	Standart Sapma
Reçinede Kolofan Miktarı	82,51	82,18	82,88	82,52	0,35

3.5 Uçucu Bileşiklerin Tayini Bulguları

Terebentine ait uçucu bileşiklerin analizi FID-GC ve GC-MS’de yapılmıştır. Analizler sonucu 53 madde tespit edilmiş, bunlardan 4 tanesi tanımlanamamıştır. Tespit edilen bileşiklerden α -Pinene %81,2 ile en yüksek değeri vermiştir. Bu bileşiği %12,61 ile β -Pinene izlemektedir. Sonuçlar 3 enjeksiyonun (Ek 1-3) ortalaması alınarak % olarak ifade edilmiştir. Tablo 13’de ve Şekil 8’de terebentin uçucu bileşiklerinde tespit edilen bileşikler gösterilmiştir.



Şekil 8: Toros Gökharı reçinesi uçucu bileşiklere ait FID-GC kromatogramı.

Tablo 13: Terebentin uçucu bileşiklerinin analizi.

	RT	RI	Bileşik	Miktar%
1	4,511	916	Tricyclene	0,10
2	4,752	922	α -Thujene	0,16
3	5,215	935	α -Pinene	81,20
4	5,449	942	Camphene	0,62
5	5,618	947	Verbenene	0,20
6	6,339	967	Sabinene	0,76
7	6,563	973	β -Pinene	12,61
8	7,056	987	Myrcene	0,53
9	7,582	1001	α -Phellenderen	0,07
10	7,818	1006	Δ^3 -carene	0,02
11	8,112	1011	α -Terpinene	0,05
12	8,328	1016	<i>p</i> -Menth-1-ene	0,05
13	8,491	1019	<i>p</i> -Cymene	0,13
14	8,703	1023	<i>D</i> -Limonen	0,70
15	8,791	1024	1,8-Cineole	0,09
16	9,174	1032	<i>m</i> -Cymene	0,02
17	9,234	1033	<i>E</i> - β -Ocimene	0,02
18	9,750	1042	<i>Z</i> - β -Ocimene	0,01
19	10,230	1052	γ -Terpinene	0,08
20	10,645	1059	n.i.	0,02
21	10,908	1064	<i>cis</i> -Sabinene hydrate	0,01
22	11,043	1067	n.i.	0,01
23	11,466	1075	<i>m</i> -Cymene	0,02
24	11,830	1082	Terpinolen	0,22
25	11,973	1085	<i>p</i> -Cymenene	0,02
26	12,590	1096	Linalool	0,04
27	12,788	1100	Perillene	0,01
28	13,696	1115	<i>trans-p</i> -Menth-2-en-1-ol	0,01
29	13,994	1119	α -Campholenal	0,12
30	14,628	1129	<i>trans</i> -pinocarveol	0,26

Tablo 13: (devam ediyor).

	RT	RI	Bileşik	Miktar%
31	14,839	1133	Z-verbenol+Camphor	0,13
32	15,079	1137	E-verbenol	0,21
33	15,293	1140	Camphor	0,15
34	15,712	1147	Sabina ketone	0,04
35	15,972	1151	Hepten-3-one	0,02
36	16,114	1153	Pinocarvone	0,01
37	16,307	1156	Borneol	0,07
38	16,508	1159	p-Mentha-1,5-dien-8-ol	0,25
39	16,760	1164	Pinocampheol	0,05
40	17,035	1168	Terpinen-4-ol	0,07
41	17,525	1176	p-Cymene-8-ol	0,08
42	17,924	1182	α -Terpineol	0,09
43	18,194	1186	Myrtenal	0,06
44	18,365	1189	Myrtenol	0,12
45	19,109	1201	Verbenone	0,11
46	19,891	1213	E-Carveol	0,02
47	20,610	1224	Nerol	0,03
48	24,217	1279	Bornylacetate	0,03
49	30,375	1373	n.i.	0,03
50	31,500	1390	β -Bourbonene	0,02
51	32,544	1407	n.i.	0,02
52	33,201	1417	Alloaromadendrene	0,01
53	40,565	1524	γ -Cadinene	0,04

3.6 Sabunlaşan ve Sabunlaşmayan Madde Tayini Bulguları

Elde edilen kolofan kısmına ait sabunlaşan ve sabunlaşmayan maddeler 2 kısımda incelenmiştir.

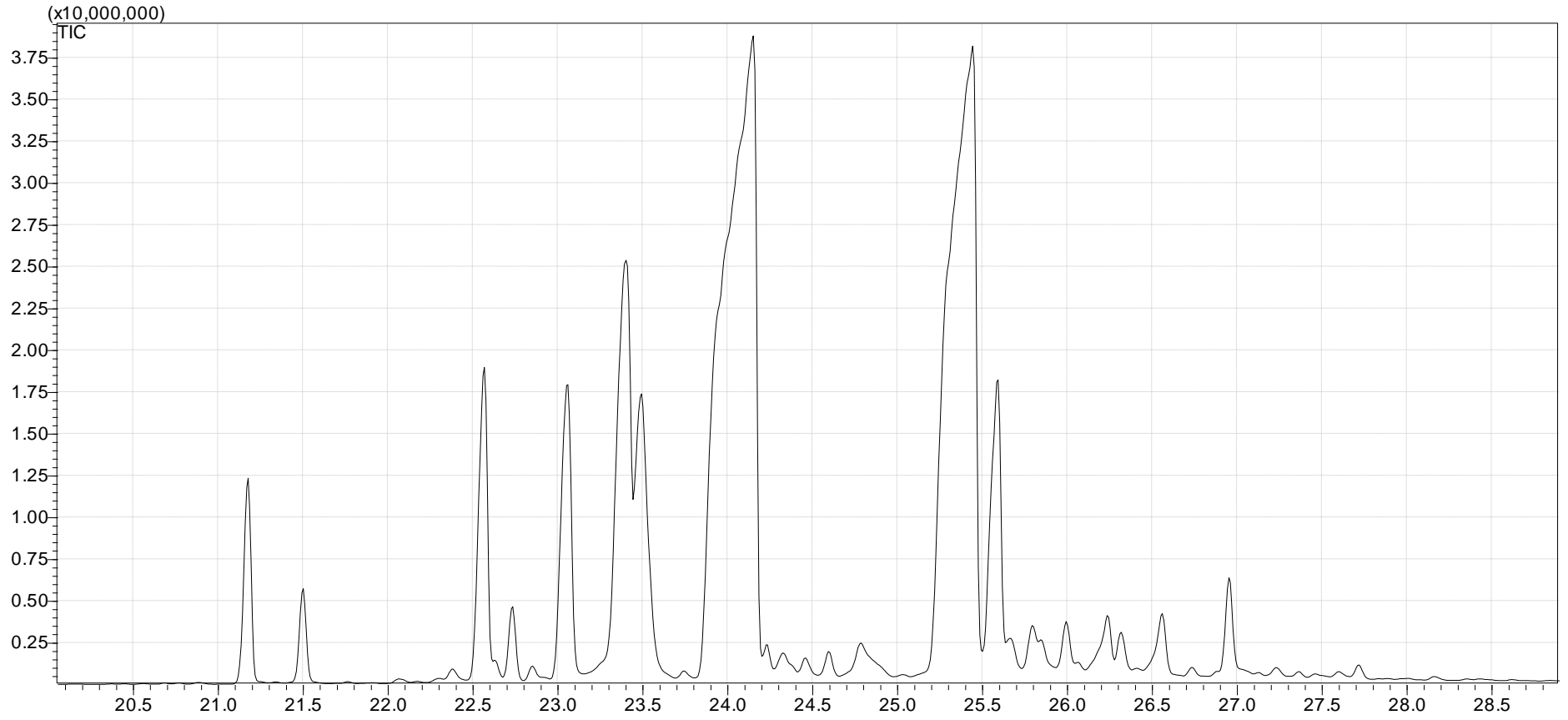
3.6.1 Sabunlaşanlar

Kolofanda sabunlaşan madde miktarı sonucu 18 madde bulunmuştur. Sabunlaşan madde analizi bulguları Tablo 14’de ve Şekil 9’da detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 14: Kolofanda sabunlaşan madde analizi bulguları.

	RT	Bileşik	Miktar%
1	21,17	n.i.	2,45
2	21,50	n.i.	1,04
3	22,56	Sandarocopimaric acid	4,74
4	22,73	n.i.	0,86
5	23,05	Palustric acid	4,86
6	23,40	Levopimaric acid	9,77
7	23,49	Dehydroxyabietic acid	5,14
8	24,15	Abietic acid	33,82
9	25,44	Neoabietic acid	27,34
10	25,59	1-Methyl-oestra-1,3,5(10)-trien-18-nor-17-ketone	4,84
11	25,66	n.i.	0,4
12	25,79	n.i.	0,6
13	25,84	n.i.	0,21
14	25,99	n.i.	0,55
15	26,24	n.i.	0,92
16	26,32	n.i.	0,45
17	26,56	n.i.	0,96
18	26,95	Hydroxy resin acids	1,05

Tablo 14’de görüldüğü gibi Toros Gökmar reçinesine ait kolofan örneğinde 18 adet bileşik tespit edilmiş, bunlardan 6 bileşik tanımlanabilmiştir. Abietic asit (%33,8) en önemli bileşik olarak bulunmuştur. Bu bileşiği sırasıyla neoabietic asit (%27,3), levopimaric asit (%9,7), dehydroxyabietic asit (%5,1), palustric asit (%4,8), 1-methyl-oestra-1,3,5(10)-trien-18-nor-17-ketone (%4,8) ve sandarocopimaric asit (%4,7) izlemektedir.



Şekil 9: Kolofanda sabunlaşan madde analizine ait GC-MS kromatogramı.

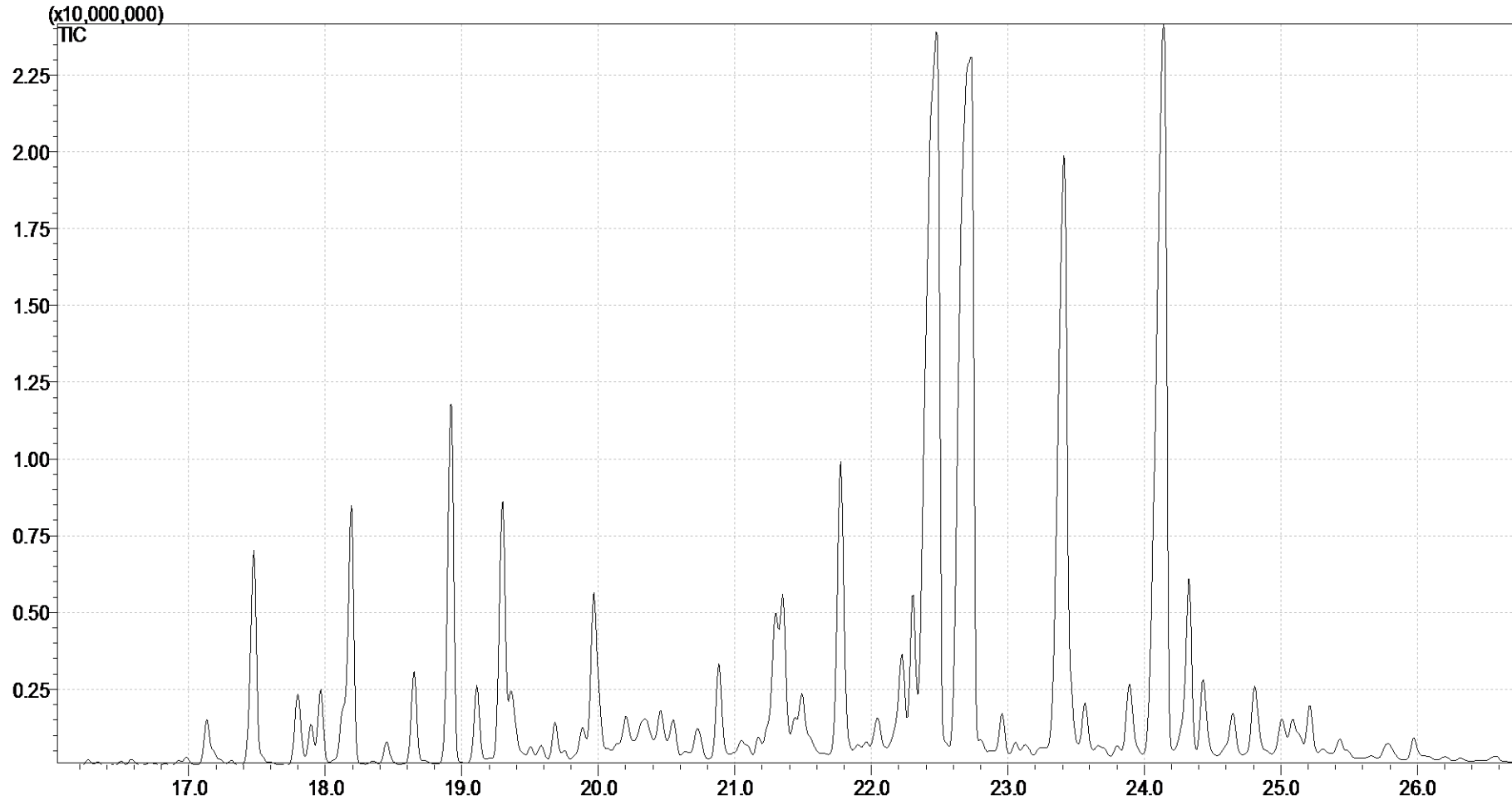
3.6.2 Sabunlaşmayanlar

Kolofanda sabunlaşmayan madde miktarı sonucu 17 madde bulunmuştur. Tespit edilen maddelerden 3 adedi tanımlanamamıştır. Sabunlaşan madde analizi bulguları Tablo 15'te ve Şekil 10'da detaylı olarak verilmiştir.

Tablo 15: Kolofanda sabunlaşmayan maddeler (Nötraller).

	RT		Miktar%
1	17,48	Cortisone, cyclic benzenboronate	2,92
2	17,80	4-epiabietal, dehydro-	0,98
3	17,89	Phenanthrene	0,5
4	17,97	Androst-5-en-3-yl trifluora acetate	0,86
5	18,19	n.i.	3,78
6	18,92	Kaur-16-ene	4,83
7	19,30	m-Anisic acid	3,56
8	19,36	1-Phenanthrene carboxylic acid	0,83
9	19,97	n.i.	2,29
10	21,30	Kaura-5,16-dien-18-ol	2,05
11	21,35	n.i.	1,72
12	21,77	Pimaric acid	4,13
13	22,48	4,4-Dimethyl-3-(3-methyl-3-buten-1-yliden)-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptane	20,2
14	22,73	Abieta-8(14),9(11),12-triene	20,84
15	23,41	Methyl neoabietate	11,86
16	24,14	n.i.	16,25
17	24,33	Retinol, acetate	2,4

Tablo 15'te de görüldüğü gibi kolofanda sabunlaşmayan maddeler kolofandaki yüzde miktarlarına göre sıralanacak olursa: abieta-8(14),9(11),12-triene (%20,8), 4,4-dimethyl-3-(3-methyl-3-buten-1-yliden)-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptane (%20,2), methyl neoabietate (%11,8), kaur-16-ene (%4,8), pimaric acid (%4,1), m-anisic acid (%3,5), cortisone cyclic benzeneboronate (%2,9), retinol acetate (%2,4), kaura-5,16-dien-18-ol (%2), 4-epiabietal dehydro- (%0,9), androst-5-en-3-yl trifluora acetate (%0,8), 1-phenanthrene caboxylic acid (%0,8), phenanthrene (%0,5) şeklinde sıralanabilir.



Şekil 10: Kolofanda sabunlaşmayan madde analizine ait GC-MS kromatogramı.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

4.1 Safsızlık Tayini Sonuçları

Hafizoğlu ve Deniz (2010) çeşitli reçine örnekleri üzerinde safsızlık analizleri yapmışlar ve reçinedeki safsızlık miktarının %0,08-%0,98 arasında olması gerektiği belirtmişlerdir. Bu çalışmada safsızlık sonucunun %1,98 olarak bulunması örneklerin yerden toplanmasından kaynaklanmaktadır.

Huş (1954) yaptığı çalışmada fıstık çamı reçinesi safsızlık değerinin %0,70 olduğunu belirtmiştir.

4.2 Su Miktarı Tayini Sonuçları

TS 1048 standardına göre reçinedeki su miktarı %7'den az olması gerekmektedir. Bu çalışmada su miktarı %1,197 olarak belirlenmiştir. Örneğimizdeki su miktarı %7'nin altında bir değer olduğundan TS 1048 standardına göre uygun su miktarına sahip olduğu görülmüştür.

Deniz (1987) çalışmasında kızılçam reçinesi su miktarının %0,06-%2 olduğunu belirtmiştir.

Huş (1959) yaptığı çalışmada reçine içerisindeki su miktarını %1-%2 değerleri arasında bulmuş ve bunun sebebi olarak depolama sırasında reçine varillerinin ağzlarının açık olduğunu ve yağmur suyu alabilmiş olabileceklerini belirtmiştir.

4.3 Reçine Asit Sayısı Tayini Sonuçları

Yüksek asit sayısı kaliteli kolofanda beklenen karakteristik bir durumdur. Reçine asit sayısını etkileyen faktörler çok çeşitlidir. Depolanma şartları, terebentin miktarı, çevredeki hava şartları ve reçinenin bekleme süresi bu faktörlerden bazılarıdır. Bu faktörler asit

sayısını olumlu yönde etkilediği gibi olumsuz yönde de etkilemektedir. Reçinenin depolanma süresindeki artış terebentin miktarında azalmaya neden olarak asit sayısında artışa sebep olurken, diğer yandan elverişsiz depolama şartları ve sıcak havanın da yardımı ile oksidasyon, esterleşme ve diğer bazı reaksiyonların sonucunda asit sayısında azalma meydana gelmektedir (Hafizoğlu ve Deniz, 2010).

Hafizoğlu ve Deniz (2010) yaptıkları çalışmaya göre asit sayısı çam reçinesinde ortalama olarak rakam 90 ile 144,72 arasında değişmekte olup yaptıkları deneylerden alınan sonuçlara göre asit sayısı ortalaması 136 civarında bulunmuştur. Bu çalışmada kullanılan Toros Gökmarı (*A. cilicica*) reçinesinin asit sayısı, safsızlık miktarı ve reçinedeki su miktarı çıkarıldıktan sonra 116,40 bulunmuştur. Reçine örneğinin taze olması ve bunun sonucunda terebentin miktarının fazla olması asit sayısının düşük olmasına neden olmaktadır. Fakat bu çalışmada kullanılan reçine örneğinin terebentin miktarı yüksek bulunmadığından, asit sayısının düşük olmasının nedeninin depolanma şartları, hava şartları veya reçinenin bekleme süresinden kaynaklanabileceği sonucuna varılmıştır.

4.4 Terebentin ve Kolofan Eldesi Sonuçları

4.4.1 Terebentin Eldesi Sonuçları

Hidrodestilasyon metodu ile reçineden elde edilen bir diğer ürün olan terebentin miktarı 50g reçine örneğinde 8,21ml bulunmuştur. Bu miktar yüzde olarak hesaplandığında ise *A. cilicica* reçinesinde terebentin miktarının %14,30 olduğu tespit edilmiştir.

Huş (1954) çalışmasında fıstık çamı terebentin oranının %14 olduğunu ve Acar vd. (1996) ise çalışmasında Türkiye orijinli karaçam terebentin yüzdesinin %28,55 olduğunu belirtmişlerdir (Hafizoğlu ve Deniz, 2010).

Hafizoğlu ve Deniz (2010) yaptıkları çalışmada kızılçam terebentin yağı miktarının 8 farklı ağaçtan elde ettikleri değerlerin ortalamasının %21,21 olduğunu ve bu değerlerin yanlış depolama sonucu terebentinin uçması nedeniyle ortaya çıktığını ileri sürmüşlerdir.

Acar (1984) yurdumuz orijinli kızılçam reçinesindeki terebentin yüzdesinin %32,1-%41,2 olduğunu belirtmiştir.

4.4.2 Kolofan Eldesi Sonuçları

Hidrodestilasyon metodu ile kolofan eldesi sonucunda 50 g reçine örneğinden 41,26 g kolofan elde edilmiştir. Bu verilerden yararlanılarak *A. cilicica* reçinesindeki kolofan miktarının %82,52 olduğu tespit edilmiştir.

4.5 Uçucu Bileşiklerin Tayini Sonuçları

A. cilicica reçinesindeki uçucu bileşikler, terebentin örneğinin diethyl ether ile seyreltikten sonra FID-GC ve GC-MS ile analizi sonucunda belirlenmiş ve sonuç olarak 49 madde tanımlanırken 4 madde tanımlanamamıştır. Tespit edilen 53 adet uçucu maddeden en fazla miktara sahip olanın α -Pinene ve diğer maddeler sırasıyla β -Pinene, Camphene, Sabinene, Myrcene ve *D*-Limonen olduğu görülmüştür.

Tablo 16: Reçine esas bileşenlerinin yapılan diğer çalışmalar ile karşılaştırılması.

	α -pinene (%)	β -pinene (%)
Güner, 2015	81,20	12,61
Dayısoylu ve Alma, 2009	68,19	11,91
Tümen vd., 2010	53,0	10,88
Bağcı vd., 1999	6,81-10,06	6,74-29

Tablo 16'dan da görüldüğü gibi Dayısoylu ve Alma (2009) yaptıkları çalışmada *A. cilicica* subsp. *cilicica* alt türünün kimyasal analizlerini yapmışlardır. Yapılan analizler sonucunda 73 adet bileşik tespit edilmiştir. Bu bileşiklerden en fazla miktara sahip olanların α -pinene (%68,19), β -pinene (%11,91) olduğu görülmektedir. Tümen vd. (2010) yaptıkları kimyasal analizler sonucunda *A. cilicica* subsp. *isaurica* reçinesine ait 48 adet bileşik tespit etmiştir. Bu bileşiklerden α -pinene (%53), β -myrcene (%21,33) ve β -pinene (%10,88) en fazla miktarlarda tespit edilenlerdir. Bağcı vd. (1999) çalışmasında *A. cilicica*'nın iki alt türünü incelemiş ve *A. cilicica* subsp. *cilicica* reçinesine ait 57 adet bileşik, *A. cilicica* subsp. *isaurica* reçinesine ait ise 23 adet bileşik tespit etmiştir. Bunlardan başlıca olanları *A. cilicica* subsp. *cilicica* için; α -pinene (%6,81), β -pinene (%6,74), *A. cilicica* subsp. *isaurica* için ise; α -pinene (%10,06), β -pinene (%29) olarak tespit edilmiştir.

4.6 Sabunlaşan ve Sabunlaşmayan Madde Tayini Sonuçları

A. cilicica kozalak reçinesinde sabunlaşan ve sabunlaşmayan madde analizi ilk defa bu çalışma ile ortaya konulmuştur. Yapılan analizler sonucunda *A. cilicica* kozalak reçinesinde sabunlaşan maddelerden 18 adedi tespit edilmiş ve 6 adedi tanımlanabilmiştir. Abietic asit ve neoabietic asit en fazla miktara sahip bileşikler olmak üzere diğer bileşikler: levopimaric asit, dehydroxyabietic asit, 1-methyl-oestra-1,3,5(10)-trien-18-nor-17-ketone ve hydroxy resin asit şeklinde tanımlanmıştır.

Kılıç vd. (2013) çalışmalarında *Picea orientalis*, *Cedrus libani*, *A. equi-trojani*, *A. cilicica*, *A. nordmanniana* ve *A. bornmüelleriana* türlerinin n-hexane ekstraksiyonu ile lipofilik bileşen analizlerini yapmışlardır. Bu analizler sonucu *A. cilicica* için temel bileşenlerin abietic asit, neoabietic asit, hydroxy resin asit, dehydroabietic asit ve levopimaric asit olduğu görülmektedir. Bu maddelerin yapılan çalışma sonuçları ile benzer olduğu ve farklı olarak yüksek sayılabilecek miktarda abietol olduğu görülmektedir.

A. cilicica kozalak reçinesinde sabunlaşmayan madde analizi sonucu 17 adet madde tespit edilmiştir. Bunlardan 14 adedi tanımlanabilmiştir. Sabunlaşmayan madde miktarı analizi sonucuna bakıldığında abieta-8(14),9(11),12-triene, 4,4-dimethyl-3-(3-methyl-3-buten-1-yliden)-2-methylidenbicyclo[4.1.0]heptane, neoabietic asit ve methyl neoabietate en fazla miktara sahip bileşikler olup bunları sırasıyla kaur-16-ene, pimaric asit, m-anisic asit, cortisone cyclic benzenboronate, retinol acetate, kaura-5,16-dien-18-ol, 4-epiabieta, dehydro-, androst-5-en-3-yl-trifluora acetate, 1-phenanthrene carboxylic asit ve phenanthrene takip ettiği görülmüştür.

4.7 Öneriler

Bu çalışmada Türkiye’de doğal olarak yetişen Toros Göknarı (*A. cilicica*) reçinesinin safsızlık miktarı, su miktarı, asit sayısı, kolofan miktarı ve terebentin miktarı incelenmiş, uçucu bileşiklerin analizi yapılmış ve bu çalışmaya özgün olarak kolofanda sabunlaşan ve sabunlaşmayan maddelerin analizi yapılmıştır. Reçinede safsızlık miktarı, asit sayısı, su miktarı, kolofan ve terebentin miktarı analiz sonuçlarının sağlıklı olması için öncelikli dikkat edilmesi gereken örneklerin toplanırken ve depolanırken gereken önemin

gösterilmesidir. Bu çalışmada ilk göze çarpan safsızlık miktarının arzu edilenden yüksek olmasıdır. Bunun sebebi de örneklerin yerden toplanırken dal, toz, böcek, vb. safsızlığa neden olacak maddelerin örnekle beraber toplanmasıdır. Örneklerin toplanması sırasında reçineye yerden kir karışmamasına dikkat edilmesi ile safsızlık miktarı daha düşük çıkacaktır.

A. cilicica reçinesi kolofanında sabunlaşan sabunlaşmayan maddelerin analizi ilk defa bu çalışma ile yapılmış olup literatürde bu konuda olan eksiğin bu şekilde kapatılması umulmaktadır. Gelecek çalışmalarda bu konu detaylandırılarak farklı türlerin kolofan analizleri ile karşılaştırma yapılabilir. Ayrıca bu çalışmaların altında *A. cilicica* ile ilgili daha önceden yapılmış analizler yinelenerek daha güncel kaynaklar literatüre eklenebilir.

KAYNAKLAR

- Acar, M.İ. (1984). Kızılçam (*Pinus brutia*), Karaçam (*Pinus nigra* Var.), Fıstık çamı (*Pinus pinea*) reçinelerinin terebentin ve kolofan analizleri. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri: B, 34(1): 198-205.
- Acar, M.İ., Gül, G.S., Örtel, E., Akkaş, M., Avcıoğlu, E. ve Peyman, C. (1996). Türkiye’de kızılçam ormanlarından akma reçine üretiminde asit-pasta tahrik tekniğinin uygulanması esasları üzerine araştırmalar. Orman ve Su İşleri Bakanlığı Orman Genel Müdürlüğü Ege Ormancılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Araştırma Bülteni, Yayın No:5, İzmir, 52 s.
- Anon, (1997). Gum rosin and it’s importance, XI. World Forestry Congress, Türkiye. Yaşar Holding A.Ş.
- As, N., Koç, K.H., Doğu, D., Atik, C., Aksu, B. ve Erdinler, S. (2002). Türkiye’de yetişen endüstriyel öneme sahip ağaçların anatomik, fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*. Seri: B, 1(51): 71-88.
- Avşar, M.D. (2002). Kahramanmaraş-Başkonuş dağında varlığı oldukça azalan odunsu taksonlar ve alınabilecek silvikültürel önlemler. *Doğa Dergisi (Journal Of Doğa)*, 8: 119-136.
- Aytuğ, B. (1959). Türkiye göknar (*Abies Tourn.*) türleri üzerinde morfolojik esaslar ve anatomik araştırmalar. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri: A, 2(9): 165-217.
- Bağcı, E. ve Babaç, M. T. (2003). A morphometric and chemosystematic study on the *Abies Miller* (fir) species in Turkey. *Acta Botanica Gallica*,150: 355-367.
- Bağcı, E., Başer, K.H.C., Kürkçüoğlu, M., Babaç, T. ve Çelik, S. (1999). Study of the essential oil composition of two subspecies of *Abies cilicica* (Ant. Et Kotschy) Carr. from Turkey. *Flavour and Fragrance Journal*, 14: 47-49.
- Batur, M., Kiracıoğlu, Ö. ve Akkaya, M. (2008). Asit pasta metodu ile reçine üretiminin hacim artımı ve ürün çeşitleri dağılımına etkisi. Ege Ormancılık Araştırma Müdürlüğü, Teknik Bülten No:37, İzmir, 29 s.
- Beissner, L. ve Fitschen, J. (1930). *Handbuch der Nadelholzkunde*. Third Edition, Paul Parey, Berlin, 765s.
- Berkel A. ve Huş, S. (1956). Kızılçam (*Pinus brutia*) dan meşçereyi ve ağacın teknik vasıflarını koruyan modern metodlarla reçine istihsalı araştırmaları. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayını*, 6(2): 101-158.
- Bozkurt, A.Y. (1979). *Ağaç Teknolojisi*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayın No: 260: 170.
- Bozkurt, A.Y. ve Erdin, N. (1995). *İğne Yapraklı ve Yapraklı Ağaç Odunlarında Tanım Özellikleri (Odun Anatomisi II)*. Üniversite Yayın No: 3907, Fen Bilimleri

Enstitüsü Yayın No: 6, İstanbul.

- Bozkuş, F. (1986). Toros Göknaarı (*Abies cilicica Carr.*)'nın Türkiye'deki doğal yayılışı ve silvikültürel özellikleri. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 36: 103-131.
- Davis P.H. (1965). *Flora of Turkey Volume 1*. Edunburg University Press, 567s.
- Dayısoylu, K.S. ve Alma, M.H. (2009). Chemical analysis of essential oils from cone's rosin of cilician fir (*Abies cilicica* subsp. *cilicica*). *African Journal of Biotechnology*, 8(15): 3502-3505.
- Dayısoylu, K.S., Duman, A.D., Alma, M.H. ve Digrak, M. (2009). Antimicrobial activity of essential oils of rosin from cones of *Abies cilicica* subsp. *cilicica*. *African Journal of Biotechnology*, 8(19): 5021-5024.
- Deniz, İ. (1987). Kızılcam (*Pinus brutia* Ten.) Reçinesinin Kimyasal Özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D., Trabzon, 86 s.
- Dönmez, İ.E. (2010). Yükselti Farkına Göre Sarıçamın (*Pinus sylvestris* L.) Anatomik ve Kimyasal Bileşiminde Meydana Gelen Değişimler. Doktora Tezi, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D., Bartın, 195 s.
- Dönmez, İ.E., Hafizoğlu, H., Kılıç, A., Tümen, İ. ve Sivrikaya, H. (2012). Chemical composition of fourteen different coniferous species cones growing naturally in Turkey, *Wood Research*, 57(2): 339-344.
- Güleç, T. (2011). Kahramanmaraş Bölgesinde Büyük Göknaar Kabuk Böceği (*Pityokteines curvidens*.) Zarar Görmüş Toros Göknaar Odununun Bazı Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özelliklerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D., Kahramanmaraş, 72 s.
- Hafizoğlu, H. (1983). Odun ekstraktifleri. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Fakülte Dergisi*, 6(2):340-365.
- Hafizoğlu, H. (1984). Türk çam yağının özellikleri. *Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, 7(1): 90-106.
- Hafizoğlu, H. (1991). Production of naval stores in Turkey. *Naval Stores Review*, 101(4): 5-9.
- Hafizoğlu, H. ve Usta, M. (2005). Chemical composition of coniferous wood species occuring in Turkey. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63: 83-85.
- Hafizoğlu, H. ve Deniz, İ. (2007). *Odun Kimyası Ders Notları*, KTÜ Orman Fakültesi, Trabzon.

- Hafizoğlu H. ve Deniz İ. (2010). *Orman Ürünleri Kimyası Ders Notları*, , KTÜ Orman Fakültesi, Trabzon, 201 s.
- Hodges, A.W. (1995). Commercialization of borehole gum resin production from salsh pine- Part I, *Naval Stores Review*, 6-10.
- Hodges, A. (1997). Market analysis, *Naval Stores Review*, 8: 23-32.
- Holmbom, B. (1986). Component analysis of rosins. Abo Akademi, Laboratory of Forest Products Chemistry, Finland, 23 s.
- Huş, S. (1959). Kolofan ve terebentin yağından elde edilen yeni türevler ve bunların endüstrideki önemi. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri: B, 9(1):80-95.
- İçli, S. (1998). Türkiye 3. Çam Reçinesi Kimyasal Prosesleri ve İşletmeciliği Uluslararası Sempozyumu Tebliğleri, İzmir, 36 s.
- Kadavralı, G., (1998). Türkiye 3. Çam Reçinesi Kimyasal Prosesleri ve İşletmeciliği Uluslar arası Sempozyumu, İzmir, 51-57.
- Kayacık, H. (1967). *Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği, I. Cilt, Gymnospermeae (Açık Tohumlular)*. Gazi Üniversitesi Orman Fakültesi Yayını, No:1105/98, 384 s.
- Keskin, S. ve Şahin, M. (2000). Toros Gökmarının (*Abies cilicica Carr.*) Bazı Kozalak ve Tohum Özellikleri. T.C. Orman Bakanlığı Batı Akdeniz Ormancılık Araştırma Müdürlüğü Yayını, Teknik Bülten, No: 12, Antalya.
- Keskitalo, M. Pehu, E. ve Simon, J.E. (2001). Variation in volatile compounds from tansy (Tanacetum vulgare L.) related to genetic and morphological differences of genotypes. *Biochemical Systematics and Ecology*, 267-285.
- Kılıç, A., Hafizoğlu, H., Tümen, İ., Dönmez, İ.E., Sivrikaya, H. ve Hemming, J. (2011). Phenolic extractives of cones and berries from turkish coniferous species. *European Journal Wood Production*, 69: 63-66.
- Kılıç, A., Hafizoğlu, H., Dönmez, İ.E., Tümen, İ., Sivrikaya, H., Hemming, J. ve Reunen, M. (2013). Lipophilic constituents of some coniferous cones. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi*, 15: 122-127.
- Luresa, A. R. (2012). La Colophane Et Son Avenir Dans Le Domaine Du Sudoe. Atelier International De Diagnostique De L'Industrie Des Résineux De Seconde Transformation, SUST Forest, France, 34s.
- Magrans, J.J., Mc.Dermott, G.R., Moser, G.A. ve Clarke, M.T. (1999). Why we are bullish on rosin. *Forest Chemicals Review*, 15-16.
- Mattfeld, J. (1928). *Avrupa ve Akdeniz Bölgesinde Tabii Olarak Yetişen Gökmarlar*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayını, No: 898168 (Çeviren: M. Selik, 1961).

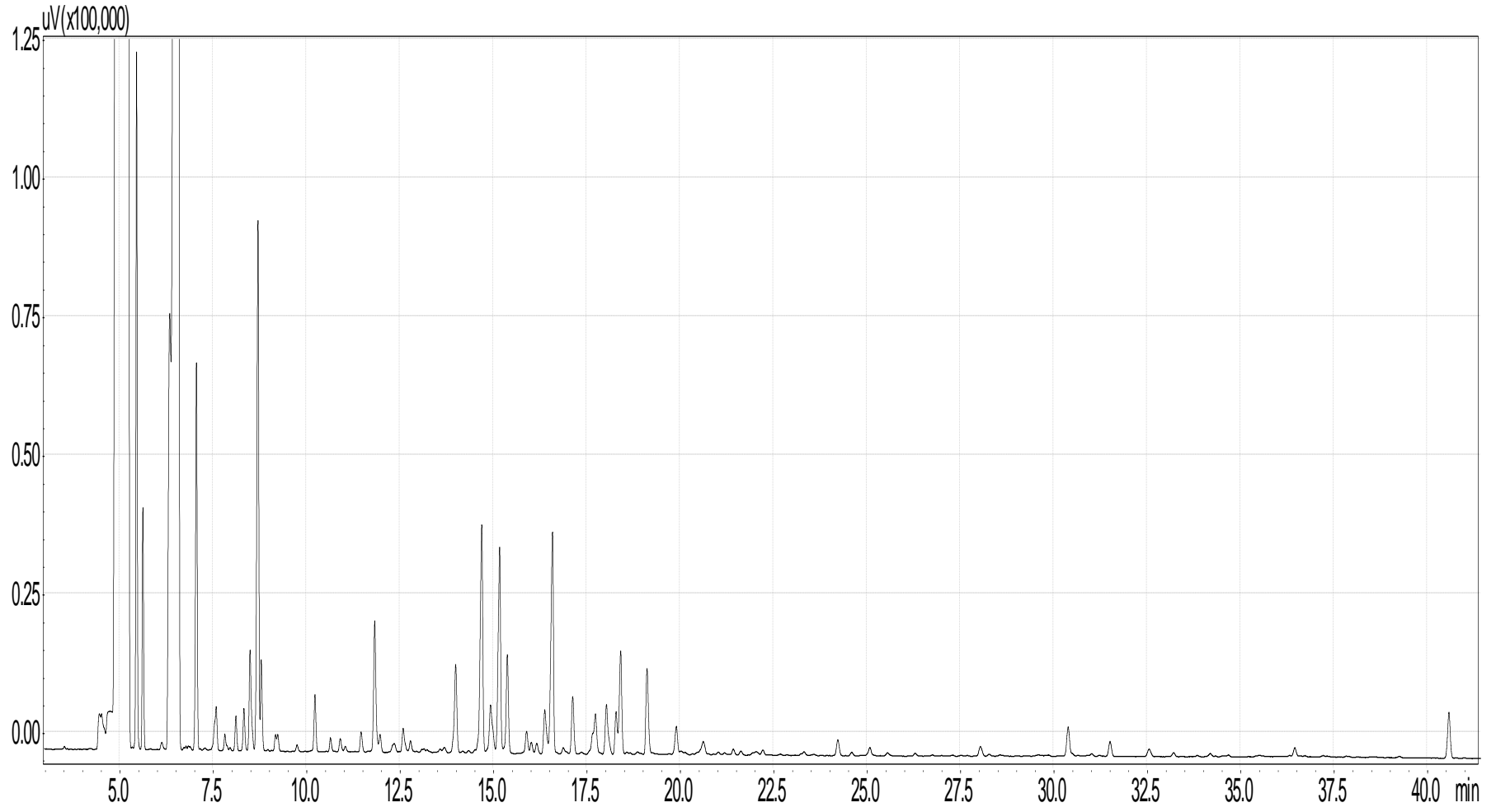
- Mazek-Fialla, K. ve Berkel, A. (1957). Ekonomik bir faktör olarak reçine istihali. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi*, Seri. B, 7(2): 1-20.
- Merev, N. (2003). *Odun Anatomisi ve Odun Tanıtımı*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Genel Yayın No: 210, Fakülte Yayın No: 32, Trabzon.
- MEGEP (Milli Eğitim Bakanlığı) (2008). *Kimya Teknolojisi Organik Maddeler-4*, Ankara.
- Odabaş, Z., Deniz, İ. ve Kılıç, M. (2014). Reçine'nin önemi, Türkiye ve dünyadaki durumu. *III. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu*, Sözlü Sunumlar, Kahramanmaraş.
- Önal, S. (1995). Bazı Uyarıcı Maddelerle Kızılçam ve Karaçamalarda Reçine Üretimi. İç Anadolu Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları. Teknik Bülten No:249, 44-45.
- Öz, M., Yaşar, M., Komut, O., Fidan, M.S. ve Deniz, İ. (2012). Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)'da reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrela* Ratz.) ve gövde reçinesinin uçucu yağ miktarları, *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Doğa Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı: 89-95.
- Özdemir, H. (2004). Anadolu Gökmar Türleri (*Abres spp.*) Odunlarının Kimyasal Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği A.B.D., İstanbul, 93 s.
- Picardo, A. (2013). An Overview of Pine resin production in Spain and Europe. *PCA International Conference SUST Forest Symposium*, Barcelona, 41 s.
- Sarıbaş, M. (2008). *Dendroloji I Gymnospermae*. Dönmez Ofset, 321 s.
- Shanley, P., Pierce, A.R., Laird, S.A. ve Guillen, A. (2002). *Tapping the green market*. Earthscan Publication Limited, London, 480s.
- Solomons, T.W.G. ve Fryhle C.B. (2002). *Organik Kimya (Organic Chemistry)*, 7. Basımdan Çeviri, Literatür Yayıncılık, 1257 s.
- Sunna, Ç., Yavaşer, R., Erkuş, H., Eren, Ö. ve Karagözler, A.A. (2013). Gökmar reçinesinin bazı antioksidan özelliklerinin araştırılması, *3.Kozmetik Kimyası, Üretimi ve Standartizasyonu Kongresi*, Aydın.
- Steigenberger, G. (2013). The Vignani Cabinet- Analysis of Historical Resinous Materials By Gas Chromatography-Mass Spectrometry and Infrared Spectroscopy. Doktora Tezi, Department of Mathematics and Natural Sciences, Technical University Dresden, 465 s.
- Şad, H.C. (1976). Türkiye'de Reçine Üretimi Yapılan Ormanların Amenajman Esasları Hakkında Araştırmalar. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Yayın No: 214, İstanbul.

- Şahin, H.İ., Arıcan, F., Öz, M., Savuran, S. ve Gönen, M.R. (2004). Kızılcıam (*Pinus brutia* Ten.) 'dan asit-pasta tekniği ile reçine üretimi. *V. Orman Fakülteleri Öğrenci Kongresi Bildiriler Kitabı 2. Cilt*, Trabzon, 109-113.
- Tadesse, W., Nanos, N., Auñon, F.J., Alia, R. ve Gil, L. (2001). Evaluation of high resin yielders of *Pinus pinaster* Ait. *Forest Genetics*, 8(4):271-278.
- TÜİK (2013). 2013 yılı Türkiye reçine ürünleri ihalat ve ihracat miktarları. Türkiye İstatistik Kurumu.
- TÜİK (2014). 2014 yılı Türkiye reçine ürünleri ihalat ve ihracat miktarları. Türkiye İstatistik Kurumu.
- Tümen, İ., Küpeli Akkol, E., Süntar, İ. ve Keleş, H. (2011). Wound repair and anti-inflammatory potential of essential oils from cones of Pinaceae: Preclinical experimental research in animal models. *Journal of Ethnopharmacology*, 137: 1215-1220.
- TS 508 (1967). Terebentin Esansı ve Odundan Çıkarılan Terebentin Yağları, 24.04.1967.
- TS 1048 (1987). Çam Reçinesi, 27.01.1987.
- TS 4862 (1986). Çam Reçinesi-Kolofanda Asit Sayısının Tayini, 13.05.1986.
- TS 7379 (1989). Kolofan-Sabunlaşmayan madde miktarı tayini, 08.08.1986.
- Uçar, G., Uçar, M.B. ve Özdemir, H. (2010). Chemical characterization of volatile needle oils from Anatolian Fir Species: *Abies nordmanniana* (Stev.) Mattf., *A. Bornmülleriana* Mattf., *A. Equitrojani* Aschers et Sint. and *A. Cilicica* Carr. *Journal of Essential Oil Research*, 22(6):548-554.
- URL-1 (2015). www.tubives.com. Ülkemizdeki Gökmar taksonlarının doğal yayılışı,(07 Ağustos 2015).
- URL-2 (2015). <http://www.bitkiselkitap.com/sifali-bitkiler/bitkisel-kitap/sifali-bitkiler/kokmar-agaci.html>. Gökmar Ağacı, (12 Ağustos 2010).
- URL-3 (2015). <https://pixabay.com/tr/%C3%A7am-a%C4%9Fa%C3%A7lar%C4%B1-orman-i%C4%9Fne-yaprakl%C4%B1lar-297826/>. Çam ağacı resmi, (02 Mart 2015).
- URL-4 (2015). http://www.resimmix.com/recine_resimleri.htm#.VQmG1Y6sXT0. Reçine resmi, (01 Mart 2015).
- URL-5 (2015). <http://liaoning.all.biz/tr/kolofan-g185851>, Kolofan resmi, (01 Mart 2015).
- URL-6 (2015). http://www.litografia.pl/en/slownik_turpentine.html. Terebentin resmi, 01 Mart 2015.

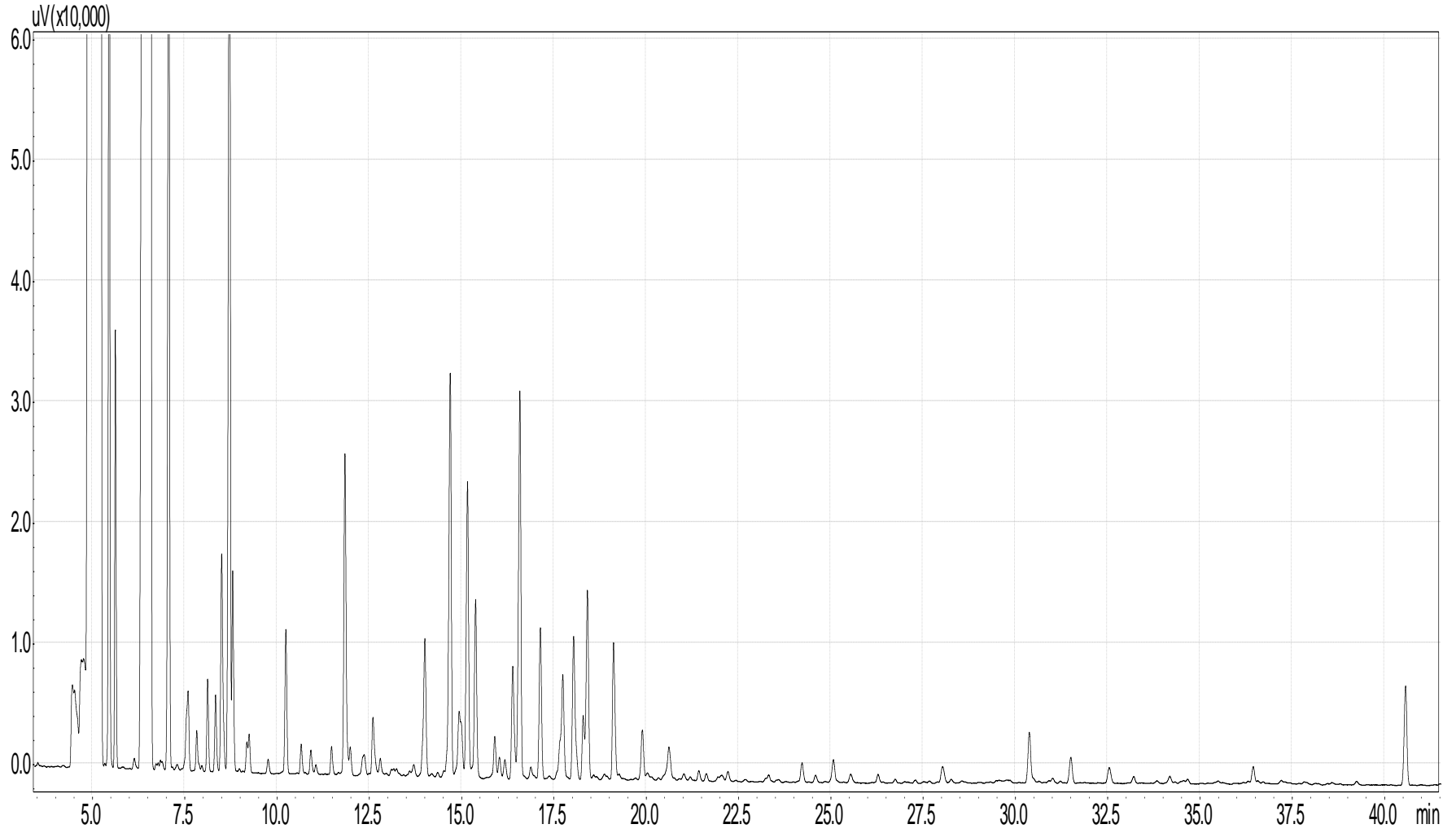
- URL-7 (2015).<http://www.andizpekmezi.com/mezla-sakizi-nedir-ndzmk11.html>. Mezda Sakızı, (18 Temmuz 2012).
- Visconti, A. (2013). Gum rosin, a renewable and precious, industrial raw material- Will it last forever?, *FEICA* (Association of the European Adhesive & Sealant Industry) *Conference*, İzmir.
- Willför, S., Hafizoğlu, H., Tümen, İ., Yazıcı, H., Arfan, M., Ali, M. ve Holmbom, B. (2007). Extractives of Turkish and Pakistani tree species. *European Journal of Wood and Wood Products*, 65: 215-221.
- Yaltırık, F. (1993). *Dendroloji I. Gymospermae (Açık Tohumlular)*. İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi, Yayın No: 3443, 386, İstanbul, 320s.
- Zinkel, F.D. (1975). Naval Stores: silvichemicals from pine. *Applied Polymer Symposium*, 28: 309-327.

EK AÇIKLAMALAR A

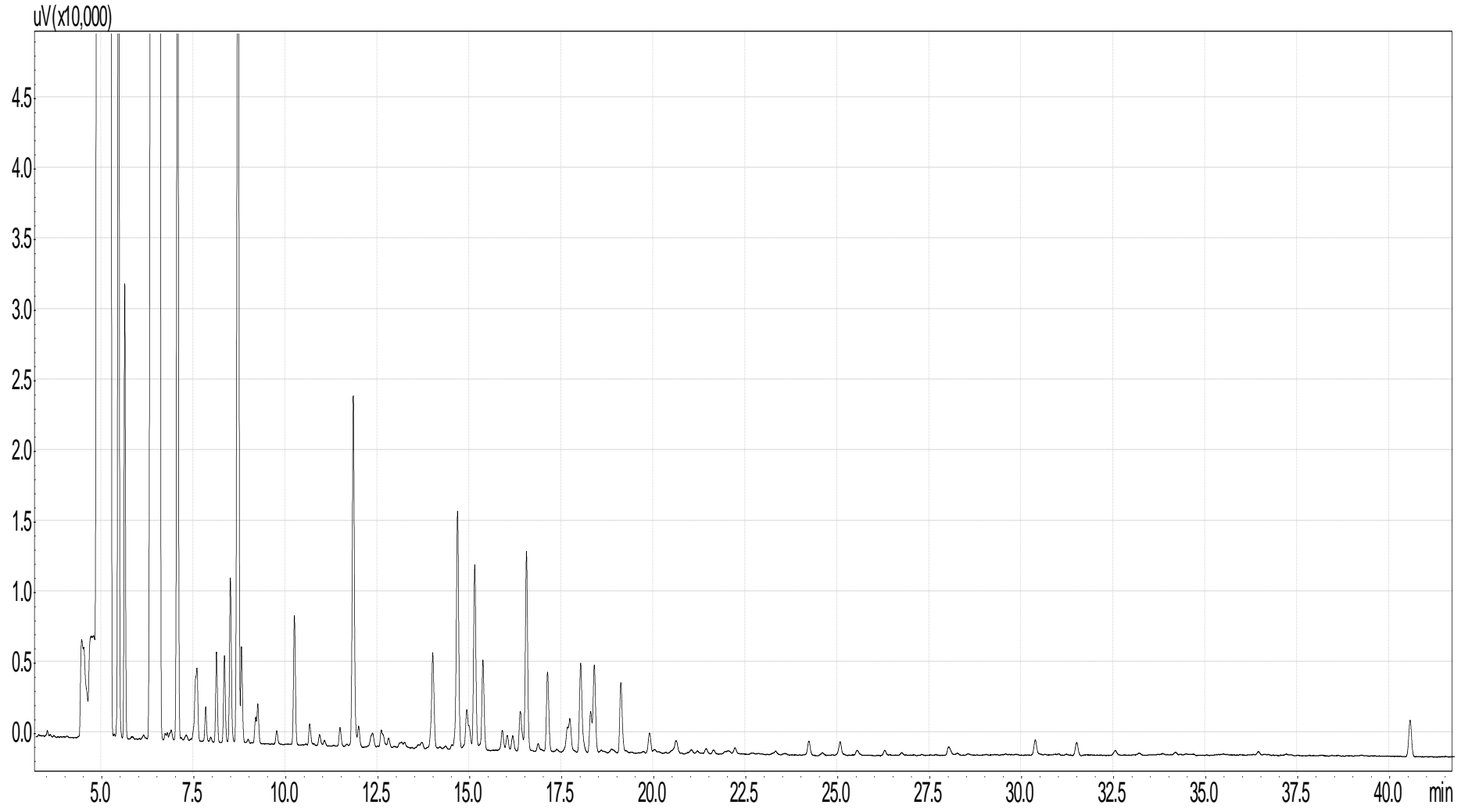
***Abies cilicica* REÇİNESİNE AİT ANALİZ SONUÇLARI**



Ek 1. *A. cilicica* reçinesi uçucu bileşiklerine ait FID-GC kromatogramı, Örnek 1.



Ek 2. *A. cilicica* reçinesi uçucu bileşiklerine ait FID-GC kromatogramı, Örnek 2.



Ek 3. *A. cilicica* reçinesi uçucu bileşiklerine ait FID-GC kromatogramı, Örnek 3.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Esra GÜNER
Doğum Yeri ve Tarihi : Ankara/11.06.1986

Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Anabilim Dalı
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İş Deneyimi

Stajlar : TSE Ankara – 2010
Yataş Ankara Mobilya Fabrikası - 2011
Çalıştığı Kurumlar : Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü

İletişim

E-Posta Adresi : eguner@bartin.edu.tr

Tarih : 06/08/2015