

**YÜKSELTİ FARKINA GÖRE SARIÇAMIN (*Pinus sylvestris* L.)
ANATOMİK VE KİMYASAL BİLEŞİMİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER**

İlhami Emrah DÖNMEZ

**Bartın Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**BARTIN
Haziran 2010**

KABUL:

İlhami Emrah DÖNMEZ tarafından hazırlanan “YÜKSELTİ FARKINA GÖRE SARIÇAM’IN (*Pinus sylvestris* L.) ANATOMİK VE KİMYASAL BİLEŞİMİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER” başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında Doktora Tezi olarak oybirliğiyle (veya oyçokluğuyla) kabul edilmiştir. 18.06.2010

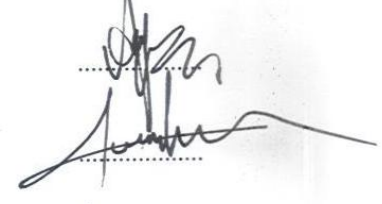
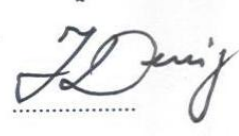
Başkan : Prof. Dr. İlhan DENİZ (KTÜ)

Üye : Doç. Dr. Halil Turgut ŞAHİN (SDÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ayben KILIÇ (BÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. İbrahim TÜMEN (BÜ)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ayhan GENÇER (BÜ)



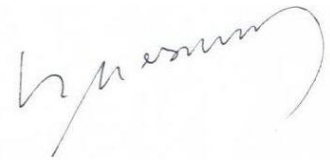
ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2010



Doç. Dr. Ali Naci TANKUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”



İlhami Emrah DÖNMEZ

ÖZET

Doktora Tezi

YÜKSELTİ FARKINA GÖRE SARIÇAMIN (*Pinus sylvestris* L.) ANATOMİK VE KİMYASAL BİLEŞİMİNDE MEYDANA GELEN DEĞİŞİMLER

İlhami Emrah DÖNMEZ

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Ayben KILIÇ

Haziran 2010, 163 sayfa

Sarıçam, Avrupa’da ve ülkemizde oldukça geniş bir alanda yayılış göstermesinden ve deniz seviyesine kadar inebilmesinden dolayı çalışma materyali olarak seçilmiştir.

Bu çalışmada, Türkiye’de doğal olarak yetişen sarıçamın (*Pinus sylvestris* L.) odun, iç ve dış kabuklarının yükselti farklılığına göre anatomik ve kimyasal yapısındaki değişimler incelenmiştir.

Sarıçamın anatomik yapısı bakımından, odun traheidlerinin özellikleri incelenmiş ve lif morfolojisi bakımından değerlendirilmiştir. Kimyasal özellikler olarak odun, iç ve dış kabukta hücre çeperi ana bileşenleri, çözünürlük değerlerinin yükseltiyle olan ilişkisi belirlenmiştir. Ayrıca, kromatografik analizler yapılarak odun, iç ve dış kabuk örneklerinde yükseltiye göre lipofilik, hidrofilik ekstraktiflerindeki değişim ve ekstraktiflerden arındırılmış dış kabuk örneklerinde suberin dokusunu oluşturan monomerlerdeki değişimin yükseltiyle olan ilişkisi tespit edilmiştir.

ÖZET (devam ediyor)

Anatomik ölçümlerde, yükselti arttıkça traheid uzunluğunda bir kısalma olduğu görülmektedir. 100 m. yükseltide 3,911 mm olarak belirlenen traheid uzunluğu, 1300 m. yükseltide 1,790 mm olarak ölçülmüştür. Traheid genişliği, lümen genişliği ve traheid hücresi tek çeper kalınlığı ölçümlerinde, yükseltilerin tamamında birbirine yakın sonuçlar elde edilmiş, yükselti ile aralarında bir korelasyon olmadığı belirlenmiştir.

Genel kimyasal analizlerden, odun holoselüloz, α -selüloz ve lignin analizlerinde yükseltiye göre açık bir değişim görülmezken, iç ve dış kabuk holoselüloz ve α -selüloz oranlarında nispeten bir azalma tespit edilmiştir. İç ve dış kabuk lignin oranında ise açık bir değişim olmamıştır.

Lipofilik bileşenlerden alifatik alkoller, odun ve dış kabukta tespit edilmiş ve yükselti arttıkça azaldığı belirlenmiştir. Bütün yükseltelerde 22 C (karbon) atomuna sahip docosanol en fazla bulunan bileşendir. Alçaktan yükseğe çıkıldıkça, odun örneklerinde toplam yağ asidi (doymuş+doymamış) miktarında önemli bir artış saptanırken iç kabuk örneklerinde bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Dış kabuk örneklerinde ise çok belirgin olmamasına karşın yükselti arttıkça yağ asidi miktarının arttığı saptanmıştır. Doymuş yağ asitlerinden asit 22:0 dış kabuk örneklerinde, asit 16:0 odun örneklerinde en baskın bileşen olarak tüm yükseltelerde tespit edilirken, iç kabuk örneklerinde hem asit 16:0 hem de asit 22:0 tüm yükseltelerde önemli miktarlarda belirlenmiştir. Doymamış yağ asitlerinden ise asit 9-18:1 iç ve dış kabukta tüm yükseltelerde baskın bileşen olarak belirlenirken odunda asit 9-18:1 (9-octadecenoic asit) ve asit 9-18:2 (9,12-octadecadienoic asit) en çok bulunan bileşenler olarak tespit edilmiştir.

Lipofilik bileşenlerden reçine asitlerinin toplam miktarının odunda yükselti arttıkça azaldığı, iç ve dış kabukta ise arttığı tespit edilmiştir. Reçine asitlerinden levopimarik asit odun ve iç kabukta, dış kabukta ise dehydroabietic asit yükseltilerin tamamında en fazla bulunan bileşendir.

Aseton:su (95:5, v:v) ekstraksiyonu sonrasında belirlenen fenolik bileşenlerin toplam miktarı örneklerin tamamında yükselti ile doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. *Cis*-monomethyl pinosylvin odunda, 3,4,5-trihydroxycyclohexenecarboxylic asit iç kabukta ve taxifolin dış kabukta bütün yükseltelerde en fazla bulunan bileşenlerdir.

ÖZET (devam ediyor)

Suberin monomerleri arasında alkanollerin toplam miktarı, yükselti arttıkça azalırken, alkanoik, dioik ve hidroksi asitlerin toplam miktarında ise açık bir değişim tespit edilememiştir. Örneklerin tamamında, dioic ve hidroksi asitler en fazla bulunan bileşenler grubunu oluşturmakta ve 18-hidroksi-18:1 asit ve 1,18-dioic-18:1 asit yükseltilerin tamamında en baskın bileşenlerdir.

Anahtar Sözcükler: *Pinus sylvestris*, ekstraktifler, reçine asitleri, yağ asitleri, alifatik alkoller, odun, kabuk, suberin,

Bilim Kodu: 502.09.02

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE CHANGES IN THE ANATOMICAL AND CHEMICAL COMPOSITION OF SCOTS PINE (*Pinus sylvestris* L.) WITH ALTITUDES

İlhami Emrah DÖNMEZ

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Forest Industrial Engineering

Thesis Advisor: Asst. Prof. Ayben KILIÇ

June 2010, 163 pages

Scots Pine was chosen as study material as it is spread in an extensive area in our country and Europe.

The changes in anatomical and chemical structure of Scots Pine growing naturally in Turkey, its wood, inner and outer bark according to the altitude were studied in this thesis.

Anatomically, characteristics of wood tracheids were examined and evaluated by fibre morphology. As chemical properties, main components of cell-wall in wood, inner and outer bark and relations between solubilities and altitude were determined. The changes on lipophilic and hydrophilic extractives of inner, outer bark and wood samples; and that on monomers which form suberin tissue of the samples purified from extractives and their relation with altitude were also determined by using chromatographic analyses.

ABSTRACT (continued)

In anatomical measurements, it was seen that as altitude increases, the length of tracheid decreases. While it is determined as 3,911 μm at 100 m., and it is 1,790 μm at 1300 m altitudes. It was determined from the measurements that tracheid and lumen width and the thickness of single tracheid cell-wall, close results were obtained and that there is no correlation with altitude.

While there is no clear change in general chemical analyses such as wood holocellulose, α -cellulose and lignin analyses with altitude, a comparable decrease in inner and outer bark holocellulose and α -cellulose rates were noticed. There is no definite change in lignin rate of inner and outer barks.

Fatty alcohols of lipophilic components were determined in wood and outer bark and it was seen that it decreases as altitude increases. Docosanol having 22 C (carbon) atom in every altitude is the most common component. While total fatty acids (saturated+unsaturated) on wood samples were observed to increase considerably from lower to higher altitudes it was seen to decrease on inner bark samples. Total fatty acid quantity increases in outer bark though it is not clear. While acid 22:0, from saturated fatty acids in outer bark samples, acid 16:0 in wood samples were seen the most dominant compounds in every altitudes, in inner bark samples both acid 16:0 and acid 22:0 were detected in important quantities. As unsaturated fatty acids, acid 9-18:1 was seen in both inner and outer barks in every altitude. Whereas acid 9-18:1 (9-octadecenoic acid) and acid 9,12-18:2 (9,12-octadecadienoic acid) were observed as the most common compounds in every altitudes in wood samples.

The quantity of resin acids of lipophilic extractives were seen to increase in wood but decrease in inner and outer barks as altitude increases. Of resin acids, levopimaric acid in wood and inner bark, dehydroabietic acid in outer bark is the most common components in every altitude.

Total quantity of phenolic components determined after acetone:water (95:5, v:v) extraction is directly proportional to altitude all of the samples. *Cis*-monomethyl pinosylvin in wood, 3,4,5-trihydroxycyclohexenecarboxylic acid in inner bark and taxifolin in outer bark are the

ABSTRACT (continued)

most common components in every altitude. Total quantity of alkanols among suberin monomers decreases with altitude increase while there is no clear change in the total quantity of alcanoic, dioic and hydroxy acids. In all the samples dioic and hydroxy acids form the most common component group; and 18-hydroxy-18:1 acid and 1,18-dioic-18:1 acid are the most dominant components in every altitude.

Key Words: Scots Pine *Pinus sylvestris*, extractives, resin acids, fatty acids, aliphatic alcohols, wood, bark, suberin

Science Code: 502.09.02

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada konunun belirlenmesinde ve tez çalışmalarım boyunca bilimsel desteğini benden esirgemeyen, öneri ve tavsiyeleriyle bana her zaman yol gösteren değerli hocam sayın Prof. Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU'na en içten teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Prof. Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU'nun emekliye ayrılmasından sonra doktora tez danışmanlığımı üstlenerek beni yönlendiren sayın Yrd. Doç. Dr. Ayben KILIÇ'a, destek ve önerilerinden dolayı K.T.Ü. Orman Fakültesi öğretim üyesi sayın Prof. Dr. İlhan DENİZ, S.D.Ü. Orman Fakültesi öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Halil Turgut ŞAHİN ve Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi öğretim üyelerinden sayın Yrd. Doç. Dr. İbrahim TÜMEN ve sayın Yrd. Doç. Dr. Ayhan GENÇER'e teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Örnek ağaçların temini esnasında benden yardımlarını esirgemeyen Sinop Orman Bölge Müdürlüğü ve Sinop-Ayancık Orman İşletme Müdürlüğü personeline ayrıca teşekkür ederim.

Bu çalışmanın bir kısmı doktora burs programından yararlanılarak, Finlandiya Åbo Akademi Üniversitesi, Odun ve Kağıt Kimyası bölümünde gerçekleştirilmiştir. Sürekli olarak yardımlarını gördüğüm ve kıymetli önerilerinden yararlandığım enstitü başkanı Prof. Dr. Bjarne HOLMBOM'a ve laboratuarda görevli Prof. Dr. Stefan WILFOR, Dr. Andrey PRANOVICH, Jarl HEMMING, Markku REUNANEN ve Christer ECKERMAN'a ve ayrıca Odun ve Kağıt Kimyası bölümünde görevli tüm personele de teşekkürlerimi sunarım. Anatomi çalışmaları esnasında kıymetli fikirlerini ve önerilerini aldığım sayın Yrd. Doç. Dr. Barbaros YAMAN'a ayrıca teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca bana her zaman destek olan aileme ve desteğini sürekli yanımda hissettiren eşim Dr. Şirin DÖNMEZ'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	vii
TEŞEKKÜR.....	xi
İÇİNDEKİLER.....	xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xvii
TABLolar DİZİNİ.....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxv
 BÖLÜM 1 GENEL BİLGİLER.....	 1
1.1 GİRİŞ.....	1
1.2 ÇALIŞMANIN AMACI.....	2
1.3 SARIÇAM (<i>Pinus sylvestris</i> L.)'IN GENEL ÖZELLİKLERİ	3
1.3.1 Sarıçam Etimolojisi ve Sarıçam'ın Sistematikteki Yeri	3
1.3.2 Sarıçamın Botanik Özellikleri.....	4
1.3.3 Sarıçamın Morfolojik Özellikleri	5
1.3.4 Sarıçamın Yayılışı	6
1.3.5 Sarıçam Odununun Kullanım Yerleri ve Teknolojik Özellikleri.....	7
1.4 SARIÇAM ÜZERİNE YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	8
1.4.1 Sarıçamın Anatomik Yapısı İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	8
1.4.2 Sarıçamın Kimyasal Yapısı İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	10
1.4.2.1 Sarıçam İğne Yaprığı, Kozalağı İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	10
1.4.2.2 Sarıçam Odun ve Kabuğu İle İlgili Yapılan Çalışmalar.....	12
1.5 ODUN VE KABUĞUN KİMYASAL YAPISI.....	19
 BÖLÜM 2 MATERYAL VE METOT.....	 35

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
2.1 MATERYAL.....	35
2.2 METOT.....	36
2.2.1 Anatomik Ölçümler.....	36
2.2.1.1 Keçeleşme Oranı	37
2.2.1.2 Rijidite.....	37
2.2.1.3 Runkel Oranı.....	37
2.2.1.4 Elastikiyet (Esneklik) Katsayısı.....	38
2.2.1.5 F Faktörü.....	38
2.2.2 Odun ve Kabuk Örneklerinin Kimyasal Analizlere Hazırlanması.....	38
2.2.3 Rutubet Tayini.....	39
2.2.4 Hücre Çeperi Ana Bileşenlerinin Belirlenmesi.....	40
2.2.4.1 Holoselüloz Tayini	40
2.2.4.2 α -selüloz Tayini.....	42
2.2.2.3 Lignin Tayini.....	43
2.2.5 Çözünürlük Değerlerinin Belirlenmesi.....	44
2.2.5.1 Organik Çözücülerle (Heksan, Aseton:Su) Ekstraksiyon.....	44
2.2.5.2 Sıcak Su Çözünürlüğü.....	46
2.2.5.3 %1 NaOH Çözünürlüğü.....	47
2.2.6 Ekstraktif Maddelerin Belirlenmesi.....	47
2.2.6.1 Lipofilik Bileşenlerin Analizi ve Sabunlaştırma.....	48
2.2.6.2 Hidrofilik Bileşenlerin Analizi.....	48
2.2.6.3 Suberin Tayini.....	49
2.2.7 GC ve GC-MS Analizleri	49
2.2.7.1 GC-MS Analiz Koşulları.....	50
2.2.7.2 GC Analiz Koşulları.....	50
2.3 VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	51
 BÖLÜM 3 BULGULAR.....	 53
 3.1 ANATOMİK ÖZELLİKLERE AİT BULGULAR	 53

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1.1 Traheid Uzunluğu.....	53
3.1.2 Traheid Genişliği.....	55
3.1.3 Lümen Çapı.....	56
3.1.4 Traheid Tek Çeper Kalınlığı.....	58
3.1.5 Lif Morfolojisine Ait Bulgular.....	59
3.2 KİMYASAL BULGULAR.....	60
3.2.1 Odunun Kimyasal Yapısına Ait Bulgular.....	60
3.2.1.1 Holoselüloz.....	61
3.2.1.2 α -Selüloz.....	62
3.2.1.3 Lignin.....	64
3.2.1.4 % 1'lik NaOH Çözünürlüğü.....	65
3.2.1.5 Sıcak Su Çözünürlüğü.....	67
3.2.1.6 Heksan Çözünürlüğü.....	68
3.2.1.7 Aseton:Su (95:5, v:v) Çözünürlüğü.....	70
3.2.2 İç Kabuğun Kimyasal Yapısına Ait Bulgular	72
3.2.2.1 Holoselüloz.....	72
3.2.2.2 α -Selüloz.....	73
3.2.2.3 Lignin.....	75
3.2.2.4 %1'lik NaOH Çözünürlüğü.....	77
3.2.2.5 Sıcak Su Çözünürlüğü.....	78
3.2.2.6 Heksan Çözünürlüğü.....	80
3.2.2.7 Aseton:su (95:5, v:v) Çözünürlüğü.....	81
3.2.3 Dış Kabuğun Kimyasal Yapısına Ait Bulgular.....	83
3.2.3.1 Holoselüloz.....	83
3.2.3.2 α -Selüloz.....	85
3.2.3.3 Lignin.....	86
3.2.3.4 %1'lik NaOH Çözünürlüğü.....	88
3.2.3.5 Sıcak Su Çözünürlüğü.....	90
3.2.3.6 Heksan Çözünürlüğü.....	91
3.2.3.7 Aseton:su (95:5, v:v) Çözünürlüğü.....	93
3.3 GC ve GC-MS ANALİZLERİNE AİT BULGULAR	94

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.3.1 Lipofilik Ekstraktiflere Ait Bulgular.....	95
3.3.2 Hidrofilik Ekstraktiflere Ait Bulgular.....	107
3.3.3 Suberin Monomerlerine Ait Bulgular.....	115
 BÖLÜM 4 TARTIŞMA VE SONUÇ.....	 119
4.1 ANATOMİK ÖZELLİKLERE AİT SONUÇLAR.....	119
4.2 KİMYASAL ÖZELLİKLERE AİT SONUÇLAR.....	121
4.3 GC ve GC-MS ANALİZLERİNE AİT SONUÇLAR	127
4.3.1 Lipofilik ve Hidrofilik Analizlere Ait Sonuçlar.....	128
4.3.2 Suberin Monomerlerine Ait Sonuçlar.....	138
 BÖLÜM 5 ÖNERİLER.....	 141
 KAYNAKLAR.....	 145
ÖZGEÇMİŞ.....	163

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Sarıçam iğne yaprağı, kozalağı (a) ve taze kesilmiş odunu (b).....	5
1.2	Sarıçam ormanı (a), gövde görüntüsü (b).....	5
1.3	Sarıçam'ın dünyadaki ve ülkemizdeki yayılışı.....	7
1.4	Selülozun genel görünüşü.....	20
1.5	Ligninin moleküler yapısı.....	22
1.6	Mumların oluşum reaksiyonları.....	25
1.7	Steran halkasının genel görünüşü.....	26
1.8	Trigliseritlerden mono- ve digliserit oluşumu.....	27
1.9	Trigliserit oluşum reaksiyonu.....	27
2.1	Uygulanan deneyler ve akış planı.....	41
2.2	Örnekleri öğütmekte kullanılan değirmen.....	42
2.3	Ekstraksiyon için kullanılan ASE cihazı.....	45
2.4	ASE cihazının çalışma prensibi.....	45
2.5	TMCS ve BSTFA reaktifleri ile sililasyon reaksiyonları.....	50
3.1	Traheid uzunluğunun yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	54
3.2	Traheid genişliğinin yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	56
3.3	Lümen çapının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	57
3.4	Traheid tek çeper kalınlığının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	59
3.5	Holoselüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	62
3.6	α -selüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	63

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.7	Lignin miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	65
3.8	% 1 NaOH çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	66
3.9	Sıcak su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	68
3.10	Heksan çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	70
3.11	Aseton:su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	71
3.12	Holoselüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	73
3.13	α -selüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	75
3.14	Lignin miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	76
3.15	% 1'lik NaOH çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	78
3.16	Sıcak su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	79
3.17	Heksan çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	81
3.18	Aseton:su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	83
3.19	Holoselüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	84
3.20	α -selüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	86
3.21	Lignin miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	88

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.22 % 1'lik NaOH çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	89
3.23 Sıcak su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	91
3.24 Heksan çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	92
3.25 Aseton su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.....	94
3.26 Odun lipofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.....	104
3.27 İç kabuk lipofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.....	105
3.28 Dış kabuk lipofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.....	106
3.29 Odun hidrofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.....	112
3.30 İç kabuk hidrofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.....	113
3.31 Dış kabuk hidrofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.....	114
3.32 Suberin monomerlerine ait MS kromatogramı.....	118
4.1 Holoselüloz miktarının odun, iç kabuk ve dış kabuktaki değişimi.....	122
4.2 α -selüloz miktarının odun, iç kabuk ve dış kabuktaki değişimi.....	123
4.3 Lignin miktarının odun, iç kabuk ve dış kabuktaki değişimi.....	124
4.4 % 1'lik NaOH çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.....	125
4.5 Sıcak su çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.....	126
4.6 Heksan çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.....	126
4.7 Aseton:su çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.....	127
4.8 Alifatik alkollerin odun, ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.....	128
4.9 Docosanol miktarının odun ve dış kabuktaki dağılımı.....	129
4.10 Tetracosanol miktarının odun ve dış kabuktaki dağılımı.....	129
4.11 Doymuş yağ asitleri miktarının odun, iç ve dış kabuktaki dağılımı.....	131
4.12 Doymamış yağ asitleri miktarının odun, iç ve dış kabuktaki dağılımı.....	131
4.13 Reçine asitleri miktarının odun, iç ve dış kabuktaki dağılımı.....	134

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
4.14	Fitosterollerin odun, iç ve dış kabukta yükseltiye göre değişimi.....	136
4.15	Suberin bileşen gruplarının yükseltiye göre değişimi.....	139
4.16	18-hidroksi-18:1 asit ve 1,18-dioic-18:1 asidin yükseltiye göre değişimi.....	140

TABLÖLAR DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Sarıçam odununun teknolojik özellikleri.....	8
1.2	Sarıçam odununda yağ ve reçine asitleri.....	13
1.3	Sarıçam odununun genel kimyasal analizleri.....	15
1.4	Sarıçam odun ve kabuğunun kimyasal analizi (%)......	17
1.5	Callus reçine ve oleorosin bileşimindeki farklılıklar (%)......	19
1.6	Bazı doymamış yağ asitlerinin özellikleri.....	29
1.7	Doymuş yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri.....	30
2.1	Alınan örnek ağaçlara ait özellikler.....	35
3.1	Traheid uzunluğuna ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.....	54
3.2	Traheid uzunluğuna ait varyans analizi sonuçları.....	54
3.3	Traheid genişliğine ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.....	55
3.4	Traheid genişliğine ait varyans analizi sonuçları.....	56
3.5	Lümen çapına ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.....	57
3.6	Lümen çapına ait varyans analizi sonuçları.....	58
3.7	Traheid tekçeper kalınlığına ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.....	58
3.8	Traheid tek çeper kalınlığına ait varyans analizi sonuçları.....	59
3.9	Sarıçam odununda keçeleşme, rijidite, runkel, elastikiyet ve F faktörü değerleri.....	60
3.10	Holoselüloz miktarına ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.....	61
3.11	Holoselüloz miktarına ait varyans analizi sonuçları.....	62
3.12	α -selüloz miktarına ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.....	63

TABLOLAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.13 α -selüloz miktarına ait varyans analizi sonuçları.....	64
3.14 Lignin miktarına ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.....	64
3.15 Lignin miktarına ait varyans analizi sonuçları.....	65
3.16 % 1'lik NaOH çözünürlüğüne ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.....	66
3.17 % 1'lik NaOH çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	67
3.18 Sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.....	67
3.19 Sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	68
3.20 Heksan çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata, min-max. değerleri.....	69
3.21 Heksan çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	69
3.22 Aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	71
3.23 Aseton:su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	71
3.24 İç kabuk holoselüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.	72
3.25 Holoselüloz tayinine ait varyans analizi sonuçları.....	72
3.26 İç kabuk α -selüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	74
3.27 α -selüloz tayinine ait varyans analizi sonuçları.....	74
3.28 İç kabuk lignin miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	76
3.29 Lignin tayinine ait varyans analizi sonuçları.....	76
3.30 İç kabuk %1 NaOH çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	77
3.31 %1'lik NaOH çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	77
3.32 İç kabuk sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	79
3.33 Sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	79

TABLÖLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>	<u>Sayfa</u>
3.34 İç kabuk heksan çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	80
3.35 Heksan çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	81
3.36 İç kabuk aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	82
3.37 Aseton:su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	82
3.38 Dış kabuk holoselüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	84
3.39 Holoselüloz miktarı tayinine ait varyans analizi sonuçları.....	84
3.40 Dış kabuk α -selüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	85
3.41 α -selüloz tayinine ait varyans analizi sonuçları.....	86
3.42 Dış kabuk lignin miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	87
3.43 Lignin tayinine ait varyans analizi sonuçları.....	87
3.44 Dış kabuk % 1'lik NaOH çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	89
3.45 %1'lik NaOH çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	89
3.46 Dış kabuk sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	90
3.47 Sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	90
3.48 Dış kabuk heksan çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	92
3.49 Heksan çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	92
3.50 Dış kabuk aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.....	93
3.51 Aseton:su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.....	94
3.52 Odun lipofilik ekstraktiflerinin yükseltiye göre değişimi (mg/g).....	96
3.53 İç kabuk lipofilik ekstraktiflerinin yükseltiye göre değişimi (mg/g).....	98
3.54 Dış kabuk lipofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).....	100
3.55 Odun hidrofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).....	108

TABLÖLAR DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.56	İç kabuk hidrofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).....	109
3.57	Dış kabuk hidrofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).....	110
3.58	Suberin monomerlerinin yükseltiye göre değişimi (mg/g).....	116

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α : Alfa
 β : Beta
 γ : Gamma

KISALTMALAR

GC : Gaz Kromatografisi
MS : Kütle Spektrometresi
FID : Flame Ionisation Dedector (Alev İyon Dedektörü)
ASE : Accerelated Soxhlet Extractor (Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu)
TMCS : Trimetil klorosilan
BSTFA: Bis (Trimetilsilil) trifluor-asetamid
TRU : Traheid Uzunluğu
TG : Traheid Genişliği
LÇ : Lümen Çapı
TÇK : Traheid Tek Çeper Kalınlığı
HLC : Holoselüloz
ALF : Alfa-selüloz
LGN : Lignin
SSU : Sıcak Su Çözünürlüğü
HXN : Heksan Çözünürlüğü
ACE : Aseton:su Çözünürlüğü
DMPS : Dimethyl pinosylvin
PS : Pinosylvin
MMPS: Monomethyl Pinosylvin
v:v : Bileşenlerin hacimce oranı
nm : nanometre

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER

1.1 GİRİŞ

İnsanlığın var oluşundan bu yana ağaç, odun hammaddesi olarak, barınak, el aletleri ve gereçleri olarak kullanıldığından dolayı büyük öneme sahiptir (Balaban 1997). Teknolojinin ilerlemesi oduna dayalı endüstri kollarının gelişmesini sağlamış, ağaç malzeme farklı şekiller olarak, mobilya, levha ve kereste sanayindeki kullanımları artmıştır. Selüloz ve kağıt endüstrisinde ise odun hammaddesi vazgeçilmez bir kaynaktır. Endüstrideki gelişmeler ve yenilenebilir kaynaklara olan talebin artması odunun sadece bir mobilya ve kereste kaynağı değil içerisinde bulunan kimyasal maddelerle eczacılık, kozmetik ve gıda endüstrisi gibi farklı endüstrilerde kullanımını da ön plana çıkarmaktadır.

Orman ürünleri endüstrisinde oduna kıyasla kabuğa olan ilgi daha azdır. Bu duruma rağmen kabuk, deri tabaklamada, enerji sağlamak amacıyla yakıt olarak, (Biermann 1993; Karonen vd. 2004; Cadahía vd. 2001; Cunha-Queda vd. 2007) yapıştırıcı yapımında hammadde olarak ve tarım ürünlerinde kompost olarak kullanılmasıyla gün geçtikçe önem kazanmaya başlamıştır. Ancak, kabukla ilgili yapılan çalışmalar oduna oranla daha azdır ve kimyasal içeriği yeni keşfedilmektedir. Günümüzde, gerek kağıt üretiminde gerekse ağaç malzemedен üretilen diğer endüstri dallarında kabuk, büyük ölçüde atık olarak değerlendirilmekte ve çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Halbuki, birçok bitki türünün kabukları, enerji kaynağı olmasının yanı sıra bioaktif ve antioksidant özellikler açısından zengin kimyasalları da içermektedir (Kähkönen vd. 1999; Pietta 2000; Tan vd. 2003; Wilför vd. 2003a).

12000 bitki türünün yetiştiği (Güngör vd. 2002) Türkiye ormanları, Türkiye yüzölçümünün 21,2 mha kısmını kaplamaktadır. Ormanların %60 gibi büyük bir bölümünü ise iğne yapraklı ağaçlar oluşturmaktadır. İğne yapraklı ağaçlar içerisinde sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) toplam orman alanının yaklaşık %6'lık kısmını kapsamaktadır (Anon. 2010). Sarıçam, Avrupa'nın en

batısından başlayarak doğuda Sibirya'ya kadar, kuzeyde Norveç, İsveç ve Finlandiya'nın tamamında yayılış göstermekte ve güneyde ise son noktasını Türkiye'de, Kayseri-Pınarbaşı'da sürdürmektedir. Bu kadar geniş bir yayılış alanına sahip sarıçam, 8210 km. kıyı şeridinde sahip (Özer 1990) Türkiye'de deniz seviyesinde dahi yayılışını sürdürebilen nadir orman ağaçlarındandır.

Sarıçam çoğu araştırmacı için ilgi odağı olmuş ve odununun emprenye edilebilirliği, kerestesinin kullanım alanları, mobilya ve levha endüstrisinde sarıçamdan yararlanma alanları başlıca çalışma konularını oluşturmuştur. Kimyasal yapısı bakımından ise, odunu ve kabuğunun hücre çeperi ana bileşenleri, çözünürlük değerleri ve ekstraktif madde bileşimi ve miktarları ilgi odağı olmuştur.

Günümüze kadar ormanlar, içerdikleri hem asli ürünler hem de odun dışı ürünleri ile kimyasal madde üretimi için vazgeçilmez bir kaynak olmuştur (Hathway 1962; Hergert 1983; Scalbert, 1992). Ancak, bu çalışmaların çoğunda genellikle bir bölgeden alınan ağaç türünün kimyasal özellikleri üzerinde yoğunlaşmış, deniz seviyesinden 2700 m. yükseltiye kadar yayılış gösterebilen bu türün yükselti farklılığı göz önünde bulundurularak kimyasal yapısındaki değişim incelenmemiştir.

1.2 ÇALIŞMANIN AMACI

Dünyada geniş bir yayılış ve yaygın bir kullanım alanına sahip ve ayrıca ülkemiz ormancılığında önemli bir yeri olan sarıçamın (*Pinus sylvestris* L.) odun, iç ve dış kabuk bileşenlerinde ayrıntılı kimyasal analizler ve odunlarının anatomik özelliklerinin yükseltiye göre değişimi incelenmiştir. Yükselti ile odun, iç ve dış kabuk arasındaki kimyasal ilişkinin belirlenmesi çalışmanın genel amacını oluşturmaktadır. Bunun yanı sıra, yapılan çalışma ile ağacı oluşturan odun, iç kabuk ve dış kabuk gibi ana bileşenlerin kimyasal yapısının yükselti değişimine göre incelenmesi ile bilim alanına önemli bir katkı sağlaması amaçlanmıştır.

Hücre çeperi ana bileşenlerinin (holoselüloz, alfa-selüloz ve lignin) analizi tüm örnekler üzerinde gerçekleştirilerek yükselti ile olan ilişkinin belirlenmesi ve lipofilik bileşenlerden yağ asitleri (alifatik asitler), reçine asitleri ve fitosterollerin yükseltiye göre miktar ve bileşen bakımından değişiminin incelenmesi, hidrofilik bileşenlerin özellikle fenolik yapıda olanların yükselti ile olan değişimlerinin araştırılması amaçlanmıştır.

Kabuktaki mantar dokusunun en önemli bileşenlerinden olan suberin polistolid yapıda bir biopolimerdir. Bilindiği gibi mantar meşesi (*Quercus suber*) ve huş (*Betula verrucosa*) gibi ağaçların kabuklarının yaklaşık olarak yarısını oluşturur ve diğer ağaç türlerinde de belli oranlarda bulunmaktadır. Bu doku, ağacın su ve ısı yalıtımı sağlayarak fizyolojik olarak koruyucu etkiye sahiptir. İğne yapraklı ağaçlardan sadece bir kaç üzerinde suberin çalışmalarının gerçekleştirildiği yapılan literatür taramaları sonucunda anlaşılmıştır. Yükseltinin bu dokunun özellikleri üzerine etkisinin ortaya konulması, suberin monomerlerinin bileşimi, miktarı ve yükseltiye göre değişiminin incelenmesi de çalışmanın bir diğer amacını oluşturmaktadır.

1.3 SARIÇAM (*Pinus sylvestris* L.)'IN GENEL ÖZELLİKLERİ

Sarıçam kara iklimine ve bu iklimin gerek serin gerek sıcak güney sahalarına uyum göstermiş bir ağaç türüdür. Toprak isteği bakımından oldukça kanaatkâr bir türdür ve iyi gelişebilmesi için orta derecede toprak rutubeti gerekmektedir (Saatçioğlu 1969). Sarıçamın botanik, morfolojik özellikleri ve yayılışı ile bilgiler aşağıda verilmiştir.

1.3.1 Sarıçam Etimolojisi ve Sarıçam'ın Sistematikteki Yeri

İlk defa 1783 yılında ünlü botanikçi LINNE bu türe *Pinus sylvestris* adını vermiştir. LINNE'den sonra; *Pinus rubra* Mill, isimleri verilen bu türün taksonomik kural gereğince geçerli ismi *Pinus sylvestris* L.dir. Diğerleri sinonimleridir. Dünya üzerinde son derece geniş bir alana yayılan sarıçam, çeşitli ülkelerden farklı isimlerle anılmaktadır. Örneğin, İngilizler Scotch Pine, Wild Pine, Fransızlar Pin de Riga, Almanlar ise Gemeine Kiefer (Adi Orman Çamı) adını vermişlerdir (Eliçin 1971).

Çok değişik iklim ve edafik koşullar altında yetişen sarıçam bir çok alttür, varyete ve formlara sahip, çok kompleks bir türdür. Kasaplıgil (1978) bir çalışmasında, sarıçam'ın monografisini yapmış olan Pravdin'in sınıflandırmasına yer vermiştir. Pravdin coğrafi ırkların varyasyonlarını esas alarak sarıçamı 5 alttüre ayırmıştır. Bunlar;

1. *P. sylvestris* L. ssp. *sylvestris* : Batı Avrupa, Rusya'nın Avrupa kısmı, Kırım ve Kafkasya
2. *P. sylvestris* L. ssp. *hamata*(steven) Fomin : Kırım, Kafkasya, Anadolu

3. *P. sylvestris* L. *ssp.lapponica* Fires : Avrupa Asya'nın kuzeyi, 62 derece kuzey enlemin kuzeyi
4. *P. sylvestris* L. *ssp.sibirica* Ledeb : Asya 62-52 derece kuzey enlemleri arası.
5. *P. sylvestris* L. *ssp.kulundensis* Sukaczew : 52 derece kuzey enleminin güneyi; Asya'da, Rusya steplerine geçiş zonları (Anşin ve Özkan 1997).

Bu sınıflandırmaya göre; sarıçam'ın bir alttürü, *ssp. Hamata* (Steven) Fomin ülkemizde doğal olarak saf ve karmaşık ormanlar kurmaktadır. Bu alttürün de değişik ekotipik varyeteleri ve büyüme formları vardır. Eliçin'in (1971) yapmış olduğu bir çalışmada; "dalları aşağıya sarkık", "dalları yukarıya doğru dik çıkmış" veya "piramidal" gibi bir takım formlara ayrılmıştır.

1.3.2 Sarıçamın Botanik Özellikleri

Sarıçamda erkek çiçek son sürgünlerin dip kısımlarında yer alır ve kükürt sarısı renktedir. Polenlerini mayıs ayında dökmektedir. Kozalaklar 3-9 cm uzunluğunda olup dip tarafı çarpık, rengi koyu sarı yada mat boz rengindedir. Kırmızımsı kahve renkli olan tomurcukları uzun yumurta gibi 6-12 mm. ve genellikle reçinesizdir. İğne yaprakların boyları yetiştirme yerlerine göre 3-8 cm uzunluğunda ve tohumu ise 3-4 cm boyundadır.

Sarıçamın diri odunu sarımsı soluk kahverenginde özodunları ise belirgin kırmızıdır. Özışınlarında çok sayıda reçine kanalı mevcuttur.

Kök sistemleri genellikle sağlam ve kuvvetli kazık köktür. Işık isteği oldukça yüksek olan bu ağaç türü hafif kumlu toprakların ağacıdır, mineral madde ve nem isteği yüksek değildir (Anşin 1998). Şekil 1.1'de sarıçamın iğne yaprağı, olgunlaşmamış kozalağı ve kesilmiş ağaçta diri odun-özodun gösterilmiştir.



Şekil 1.1 Sarıçam iğne yaprağı, kozalağı (a) ve taze kesilmiş odunu (b) (URL-4 2010).

1.3.3 Sarıçamın Morfolojik Özellikleri

Sarıçam, yetiştirme ortamına göre 20-40 m. arasında boylanabilmektedir. Sivri tepeli, narin gövdeli, ince dallı yada dolgun ve düzgün gövdeli herdem yeşil bir orman ağacıdır. Kabuğunun tilki sarısı oluşu bu ağacın karakteristik özelliğidir (Tosun 1994; Anşin 1998). Şekil 1.2’de sarıçam ormanı ve gövdesinden bir görünüş verilmiştir.



Şekil 1.2 Sarıçam ormanı (a), gövde görüntüsü (b) (URL-5 2010).

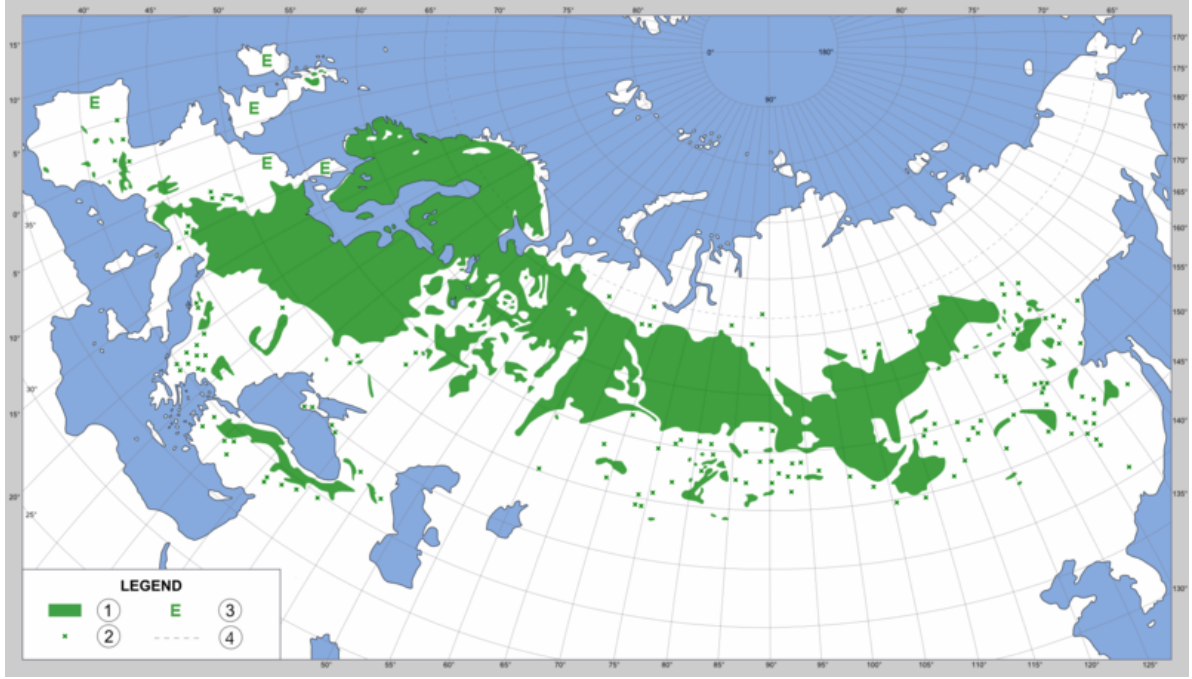
Genç gövdelerde, kalın dallarda, yaşlı ağaçların üst kısımlarında, “tilki sarısı” rengindeki kabuk oldukça ince levhalar halinde ayrılır. Yaşlı gövdelerde ise gri-kahverengi, kalın ve çatlaklıdır. Kozalakların uçları sivri batıcı, kenarları ince dişlidir. Dişi kozalak saplı ve aşağıya sarkıktır. Asimetrik olan olgun kozalak 2,5–7 cm. uzunluğunda ve ışık gören tarafı daha fazla gelişmiştir. Çok çeşitli kullanılış yerine sahip bulunan değerli odunu oldukça dayanıklı ve reçinelidir. Enine kesitte yıllık halkalar belirgindir. Diri odun açık sarı ve öz odun koyu renklidir. Odunları genellikle kolay işlenebilmektedir (Yaltırık 1993).

Genç sürgünler yeşilimsi, ikinci yıldan itibaren gri-kahverengindedir. Kozalakları genellikle reçinesizdir fakat kurak yetiştirme yerlerinde, tomurcuğun korunması için üzeri reçine ile örtülmüştür. Bunların uçları sivri-batıcı, kenarları ince dişli ve dikkat çekecek derecede kıvrıktır. Dişi kozalak saplı ve aşağıya sarkıktır. Rengi boz mat, dar yumurtamsı konik biçimindedir. Işık alan taraftaki apofizler çıkıntılı, çengel gibi geriye yani sapa doğru kıvrıktır (Yaltırık 1993).

1.3.4 Sarıçamın Yayılışı

Sarıçam, Avrupa ve Asya’da 37°-70° kuzey enlemleri ile 7°-137°doğu boylamları arasında bütün kuzey bölgeleri kapsayan en geniş coğrafi yayılışa sahip bir ağaç türüdür. Türkiye’de ise 41° 48’ N (Sinop-Ayancık), güneyde 38° 34’ N (Kayseri-Pınarbaşı) enlem dereceleri ile doğuda 43°05’ E (Kars-Kağızman), batıda 28° 50’ (Bursa-Orhaneli) boylam dereceleri arasında yayılmaktadır. Genellikle ülkemizin kuzey bölgelerinde yayılış göstermekle birlikte, İç Anadolu’da bozkıra sokularak geniş ormanlar kurmakta, Karadeniz Bölgesi’nde yer yer sahile kadar inerken Sarıkamış-Ziyaret Tepe’de 2700 m. yüksekliğe kadar çıkabilmekte ancak, genel yayılışını 1000-2500 m. yükseklikler arasında yapmaktadır (Pamay 1962). Şekil 1.3’de sarıçamın dünyada ve ülkemizdeki yayılışı verilmektedir.

Sarıçam, Orta Anadolu’da daha ziyade dağların kuzey yamaçlarında ve genellikle 1000 m. den başlayarak ağaç sınırına kadar, güney yamaçlarda ise 1400-1500 metreden daha yukarılarda yer almaktadır (Saatçioğlu 1969).



Şekil 1.3 Sarıçam'ın dünyadaki ve ülkemizdeki yayılışı (URL-1 2010).

Türkiye’de kıymetli bir orman ağacı olan sarıçam, saf meşçere ve ormanlar halinde bulunduğu gibi, yer yer kayın, ladin, göknar, karaçam, meşe v.b ağaç türleri ile karışık olarak da görülmektedir. Özellikle Kastamonu dolaylarında Elek Dağı’nda, Bolu dolaylarında Koroğlu, Ilgaz Dağları’nda, Eskişehir’de Çatacık’da, Oltu, Göle ve Sarıkamış’ta, Dumanlı ve Köse Dağları’nda güzel ormanlar oluşturmaktadır (Kayacık 1980). Sarıçam, Kayseri-Pınarbaşı yöresindeki yayılışının dışında güneydeki en uç yayılışını ise Afyon-İhsaniye’de göstermektedir (Genç ve Güner 1998). Sarıçam ülkemizde hem yayılış hem de ekonomik değer bakımından önemli bir ağaç türüdür. Türkiye’de toplam orman alanı 20.763.247 ha olup bu miktar ülke yüzölçümünün %26,6’sını teşkil ederken sarıçam 1.037.751 ha.’lık yayılışı ile genel ormanlarımızın %5’ini koru ormanlarımızın ise %8,3’lük kısmını oluşturur (DPT 2001).

1.3.5 Sarıçam Odununun Kullanım Yerleri ve Teknolojik Özellikleri

Değerli bir oduna sahip olan sarıçamda diri odun sarımsı soluk kahverenginde, özodunu ise belirgin kırmızıdır. Özellikle öz odunlarında çok sayıda reçine kanalı mevcuttur. Ticarete kırmızı odun olarak bilinen odunlarından, telgraf ve telefon direkleri, demiryolu traversleri olmak üzere inşaat alanında, döşemecilikte, çatı ve döşeme kirişi, marangoz ve

doğramacılıkta, kağıtçılıkta yararlanılmaktadır. Sarıçam odununun fiziksel ve mekanik özellikleri Tablo 1.1’de verilmiştir (Berkel 1970; Bozkurt ve Erdin 1997; Anşin 1998).

Tablo 1.1 Sarıçam odununun teknolojik özellikleri (Berkel 1970; Bozkurt ve Erdin 1997).

Fiziksel ve Mekanik Özellikler	Değer
Hava kurusu yoğunluk (gr/cm^3)	0.52
Radyal daralma (β_r %)	4.0
Teğet daralma (β_t %)	7.7
Hacim olarak daralma (β_v %)	12.1
Tam kuru yoğunluk (gr/cm^3)	0.49
Paralel basınç direnci (N/cm^2)	550
Paralel çekme direnci (N/cm^2)	1040
Makaslama direnci (N/cm^2)	100
Eğilme direnci (N/cm^2)	1000
Dinamik eğilme (kN/cm)	0.40
E-modül (N/cm^2)	120

1.4 SARIÇAM ÜZERİNDE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) gerek ülkemizde gerekse Avrupa’da geniş yayılış göstermektedir. Geniş yayılışı nedeniyle odun, kabuk, iğne yaprakları, kozalakları ve hatta tohumları dahi araştırmacılar tarafından incelenmiştir. Yapılan çalışmalar odunun, kimyasal, fiziksel ve mekanik özellikleriyle anatomik yapısı üzerine yoğunlaşmış kabuk kısmında ise özellikle ekstraktif maddeler ve antioksidant özellikleri incelenmiştir. Yaprak ve kozalaklardan daha çok uçucu yağ elde edilmekle birlikte son yıllarda kozalakların farklı alanlarda değerlendirilmesine yönelik çalışmalar artmıştır. Bu bölümde yapılan literatür taramaları sonucu elde edilen çalışmalar özetlenerek verilmiştir.

1.4.1 Sarıçamın Anatomik Yapısı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Sarıçam odununun yıllık halka sınırları belirgin olup, yaz odunu traheidleri radyal yönde yassılaşmış, kalın çeperli, dar lümenlidir. İlkbahar odununda traheidler geniş lümenli ve ince çeperlidir. Traheidlerin teğet çapı, 10-50 μ dur. İlkbahar odunundan yaz odununa geçiş oldukça hızlıdır. İlkbahar odunu traheidlerinin radyal geçitlerinde kenarlı geçitler büyük ve tek sıralıdır. Öz ışınları tek sıralıdır. Reçine kanalı bulunan öz ışınları orta kısımda 2-5

sıralıdır. Özışınları çoğunlukla 1-12 bazen ise 15'den fazla hücrelidir. Özışını paransim hücrelerinin çeperleri ince olup enine ve uç çeperlerde geçitler az sayıdadır. Karşılaşma yeri geçitleri 1-2 adet pencere tipindedir. Boyuna paransim hücreleri bulunmamaktadır (Bozkurt 1992).

Akkayan (1983) sarıçam lif uzunluğunu 2,9 mm, lümen çapını 22,0 µm, lif genişliğini 36,1 µm olarak tespit etmiş ve keçeleşme oranının 73–90 arasında olduğunu belirtmiştir.

Sudachkova vd. (1981), Sibirya'dan topladığı 15 yıllık sarıçam gövde kambiyum tabakası mevcut yıl floem, kambiyum, boyuna ksilem gibi doku tabakalarına ayırmıştır. Her dokudaki proteince zengin olan fraksiyonlar ayrılmış ve 12 enzimin karbohidraz, fenilalanin ammonialyase vb. partikül veya çözünabilir haldeki hücrelerarası yerleşmeleri ve aktiviteleri belirlenmiştir.

Gindl vd. (2001) Avrupa ladininde odunlaşma ve traheid farklılaşmasında yükseltinin etkisini araştırmışlardır. Bu çalışmada, düşük yükseltide daha kalın bir hücre duvarı ve daha geniş bir yıllık halka ile daha yüksek bir hücre bölünme oranı tespit edilmiştir. Yüksek rakımlarda ise, traheidlerin olgunlaşma safhası, ekim sonuna kadar tamamlanırken düşük rakımlarda bu dönemlerde yaz odunu traheidlerinin ligninleşme safhasında olduğu belirtilmiştir.

Alkan (2004) “Türkiye’nin önemli yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarının mikrografik yönden incelenmesi” başlıklı yüksek lisans tezinde, *Pinus sylvestris* ve *Abies nordmanniana*’nın lif boyutlarının hemen hemen birbirine yakın olduğunu tespit etmiştir. *Pinus sylvestris*’in lif kabalığı, 17,65 dg, *Abies nordmanniana*’nın lif kabalığını 14,72 dg olarak belirtmektedir. Bu bağlamda, *Abies nordmanniana*’dan yapılacak kağıtların *Pinus sylvestris*’den elde edilecek kağıtlara oranla daha sağlam, daha düzgün yüzeyli ve katlanma direnci yüksek kağıtlar vereceğini açıklamaktadır.

Güner (2006) sarıçam ormanlarının yükseltiye bağlı büyüme beslenme ilişkilerini incelemiştir. Yapılan çalışmada, Sarıçam’ın Türkmen Dağı’nın kuzey bakısında 1200 m. güney bakıda 1400 m. yükselti arasında yayılış gösterdiğini vurgulamakta ve en iyi büyümeyi kuzey bakıda 1400-1600 m. arasında güney bakıda ise 1500-1700 m. arasında yaptığını belirtmektedir.

Sarıusta (2007) tarafından yapılan çalışmada, sarıçam, karaçam ve kızılçam odununun reaksiyon odunları ile normal odunlarının anatomik yapıları karşılaştırılmıştır. Sarıçam normal odununda traheid uzunluğunun 3,101 mm, genişliğinin 40,85 µm, lümen genişliğinin 28,50 µm ve traheid çift çeper kalınlığının 9,85 µm olduğu belirtilmektedir. Basınç odununda ise traheid uzunluğunun 2,816 mm, genişliğinin 42,25 µm, lümen genişliğinin 32,30 µm ve traheid çift çeper kalınlığının 12,35 µm olduğu da vurgulanmaktadır.

1.4.2 Sarıçamın Kimyasal Yapısı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Sarıçam üzerinde yapılan birçok çalışma bulunmaktadır. Fakat bütün çalışmalar, ya bir tek yöreden ya da belli bir yükseltiden alınarak gerçekleştirilmiştir. Sarıçam üzerinde yapılan kimyasal çalışmalar, iğne yaprağı, kozalağı ve odunu, kabuğu üzerinde yapılan çalışmalar olarak ayrılarak verilmiştir.

1.4.2.1 Sarıçam İğne Yaprak ve Kozalağının Kimyasal Yapısı İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Enzell ve Theander (1962) sarıçamın iğne yapraklarını incelemişler ve düşük moleküllü karbonhidratların var olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca, taze ibreleri asetone ile ekstrakte edip su ve kloroformda konsantre hale getirmiş ve sodyum hidrojen karbonat ile ekstraksiyonda kloroform safhasında bir asit fraksiyonu elde edilmiştir. Bu saf diterpen asit iğne yaprakların kuru ağırlığına bağlı olarak % 0,27 verimle bulunmuş ve pinifolic asit olarak isimlendirilmiştir.

Norin vd. (1971) yaptıkları çalışmada, dehidropinifolik asit'i sarıçam iğne yapraklarından izole etmiş ve benzoik asidin sarıçam iğne yapraklarında varlığını kanıtlamıştır. Pinifolik asit ve dehidropinifolik asit'in sarıçamın, kabuk, kambium, öz odun, diri odun ve kök gibi kısımların hiç birinde tespit edilemezken iğne yapraklarda bulunan bir diterpen asit olduğunu belirtmişlerdir.

Hannus (1976) MS ve IR ile birlikte GC, HPLC ve TLC kullanarak sarıçam sürgünlerindeki uçucu yağ ve non-polar ekstraktifleri incelemiştir. Sürgünün kuru ağırlığına oranla petrol eterinde çözünebilen ekstraktiflerin miktarı %12 ve uçucu yağ miktarı %1'dir. Ekstraktif maddelerde labdan tipi iki diterpen bileşik, pinifolic asit % 1,3 ve abienol % 0,6 baskın olan

bileşenlerdir. Genel reçine asitlerinin miktarı %1,1 iken yüksek moleküllü politerpenlerden pinoprenyl asetat %0,9'dur. Farklı yapılardaki mono- ve seskiterpenler %1'lik uçucu yağın % 95'ini teşkil etmektedirler. Bu terpen bileşiklerinin yanı sıra trigliserit % 2,5 ve steril esterler % 1,0 gibi non-polar lipidler bulunduğunu belirtmektedir.

Yagodin ve Antonov (1986) sarıçam ve ladin iğne yapraklarında toplam kütlenin % 30-35'i sayılabilecek ekstratların teknolojik işlemleri, ekonomik kullanımı ve kimyasal yapısı incelenmiştir. Kimyasal yapı ana kategoriler altında sınıflandırılacak olursa, vitaminler, azotlu bileşikler, organik asitler, fenolik bileşikler (basit fenoller, flavonoidler ve tanenler), karbonhidratlar (mono- ve oligosakkaritler) ve kül olarak ayrılabilir. Yapılan çalışmada, elde edilen bileşiklerin ana kullanım alanı olarak eczacılık ve gıda endüstrisinde kullanılabileceği belirtilmektedir.

Cichy (1990) Polonya ormanlarında yaptığı çalışmada, sarıçam iğne yapraklarının potansiyel kullanım alanlarını araştırmıştır. Yapılan analizler sonucunda biyolojik olarak aktif 11 adet vitamin teşhis edilmiştir.

Jin vd. (1994) yaptığı çalışmada, *Pinus pumila* iğne yapraklarındaki uçucu yağ miktarları ve bileşenlerini belirleyerek *Picea obovata* ve *Pinus sylvestris* ile karşılaştırmıştır. Analizler sonucunda, β -phellandren ve δ -muurolene miktarının *Pinus pumila*'da *Pinus sylvestris*'e oranla daha yüksek olduğu belirtilmektedir.

Sarıçamın iğne yapraklarındaki reçine asitlerinin *Schizolachnus pineti* (Homoptera:Lachnidae) ve *Lygus rugulipensis* (Heteroptera:Miridae) zararlarına karşı engelleyici özellikler gösterdiği bilinmektedir. Buna karşılık reçine asitleri bazı böcek türleri için daha cazip gelmekte ve böcekler bu şekilde bitkiyi konukçu olarak kullanabilmektedir (Larsson vd. 1986; Saikkonen vd. 1995; Kainulainen vd. 1996; Manninen vd. 1998a; Manninen vd., 1998b; Manninen vd. 2000).

Zhou ve Zirong (1997) iğne yapraklı ağaç (*Pinus massoniana*, *Pinus densiflora* ve *Pinus sylvestris*) yapraklarında klorofil-karotenlerdeki sabunlaşmayan maddelerin genellikle seskiterpenoitler, diterpenoitler, triterpenoitler, steroidler, yağ alkoller ve α -trocopherol gibi bileşenlerden oluştuğunu belirtmektedir. Sarıçam iğne yapraklarında sabunlaşmayan maddeler % 21,00 olarak tespit edilmiş ve bu maddelerin % 97,48'i belirlenmiştir. Bunlardan önemli

olanları Δ^3 -cadinene % 16,80, α -guaiene % 9,25 ve phytol % 7,57 olarak bildirmişlerdir. Ayrıca yapılan çalışmada üç çam türünde de β -sitosterol ve phytol miktarlarının önemli oranlarda olduğu vurgulanmaktadır.

Üstün vd. (2006) Türkiye’deki sarıçam iğne yapraklarındaki uçucu yağ miktar ve bileşenlerini araştırmışlardır. Türkiye’de 4 farklı bölgeden alınan örneklerdeki uçucu yağlarda GC-MS sonuçlarında kalitatif ve kantitatif farklılıklar olduğunu vurgulamaktadırlar. Elde edilen uçucu yağlarda 43 bileşen tespit edilmiş ve bütün örneklerde α -pinene, camphene ve β -pinene’in ana bileşenler olarak tespit edildiği belirtilmektedir.

Kilic vd. (2010a) tarafından yapılan çalışmada, Türkiye’de doğal olarak yetişen çam türlerinin kozalaklarının ekstraktif içeriği araştırılmıştır. Toplam lipofilik madde miktarı bakımından *Pinus brutia* (35,1 mg/g) ve *P. halepensis*’in (31,3 mg/g) en yüksek değerlere sahip olduğu tespit edilirken en düşük miktarın *P. sylvestris* kozalaklarında (9,0 mg/g) olduğu belirtilmektedir. Ayrıca *P. sylvestris* kozalaklarında dehydroabietic asidin en çok bulunan diterpen reçine asidi olduğu vurgulanmaktadır.

Kilic vd. (2010b) tarafından yapılan bir diğer çalışmada Türk iğne yapraklı ağaçlarındaki kozalakların ve meyvelerin fenolik ekstraktifleri incelenmiştir. Sarıçam kozalağında sadece 3,4-dihydroxybenzoic asit (0,03 mg/g) ve catechin (0,03 mg/g) olarak adlandırılan 2 adet fenolik yapıda bileşen bulunduğu rapor edilmiştir.

1.4.2.2 Sarıçam Odun ve Kabuğu İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Assarsson ve Åkerlund (1966) İsveç sarıçamında ekstraktif maddeleri incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, asetonla çözünen kuru odundaki ekstraktif madde miktarını %3,1 petrol eterinde çözünen kuru odundaki ekstraktif madde miktarını ise % 2,3 olarak belirtmişlerdir. Petrol eterinde çözünen ekstraktiflerde, yağ asitleri %60,0 reçine asitleri %29,0 ve sabunlaşmayan bileşenler ise %11,0 olarak bulunmuştur.

Üstün (1967) Türkiye’den elde edilen sarıçam oleorosini incelemiştir. Yapılan çalışmada, α -pinene % 61,6 camphene % 1,0 β -pinene % 26,0 Δ^3 -carene % 8,0 ve β -myrcene % 2,0 olarak tespit edilmiştir.

Holmbom ve Ekman (1978) Finlandiya'dan elde edilen sarıçam örneklerinde odun ekstraktiflerini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 1.2'de görülmektedir.

Tablo 1.2 Sarıçam odununda yağ ve reçine asitleri (Holmbom ve Ekman 1978).

Yağ Asitleri (%)		Reçine Asitleri (%)	
16:0	1	Pimaric	8,1
9-18:1	35,3	Sandracopimaric	1,6
9,12-18:2	40,5	Levopimaric	30,0
5,9,12-18:3	10,6	Palustric	15,1
9,12,15-18:3	0,8	İsopimaric	3,5
5,11,14-20:3	4,6	Abietic	15,8

Yıldırım (Hafızoğlu) ve Holmbom (1978a) Türkiye'deki *Pinus sylvestris* ve *Pinus nigra* odun ekstraktiflerinin yağ asitleri ve reçine asitlerini incelemiştir. Her iki türde de aynı asitler tespit edilmiş ve bu asitler yaklaşık olarak aynı oranlarda bulunmuştur. *Pinus sylvestris*, *Pinus nigra*'ya oranla yaklaşık olarak iki kat reçine asidi ihtiva etmektedir. Her iki türde de oleik ve linoleik asit ana yağ asidi olarak tespit edilmiştir.

Yıldırım (Hafızoğlu) ve Holmbom (1978b) Türkiye'deki çam türlerinden *Pinus nigra* ve *Pinus sylvestris* odun ekstraktiflerinde sabunlaşmayan maddeler, uçucu olmayan bileşikler ve non-polar bileşikleri incelemiştir. Her iki türde de, aynı sabunlaşmayan bileşenleri içerdiği fakat nispi miktarlarında önemli farklılıklar olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmada, *Pinus nigra*'da hem pimaric hem de isopimaric tip diterpen hidrokarbonlar, aldehitler ve alkollerin yaklaşık olarak eşit miktarlarda olduğu belirtilirken *Pinus sylvestris*'de isopimaric tip diterpenlere göre 2-4 kat daha fazla pimaric tip diterpenler olduğu belirtilmiştir. Ayrıca *Pinus nigra*'da daha yüksek miktarlarda steroller görülmüştür. Her iki türde de β -sitosterol ana bileşen olarak tespit edilmiştir.

Odunda olduğu gibi kabukta da hidroliz olabilen ana şeker yapısı glukozdur. Dietrichs (1978) *Pinus sylvestris* kabuklarının kimyasal analizlerini gerçekleştirmiştir. Kabuktaki hidroliz olabilen şeker yapısının araştırıldığı çalışmada, glukoz, % 30,2 mannoz % 5,4 galaktoz % 2,4 ksiloz % 5,8 arabinoz % 2,1 rhamnoz % 0,3 olarak bulunduğu belirtilmektedir. Aynı çalışmada, toplam ekstraktif madde miktarının % 20,7 ve holoselüloz % 54,6 selüloz % 37,0 hemiselülozlar % 15,6 lignin % 44,7 ve kül miktarının % 1,1 olarak bulunduğu belirtilmektedir.

Hafizoğlu (1979) Türk tall yağı üzerine araştırmalar başlıklı çalışmasında, Türk tall yağının diğer tall yağları ile kıyaslandığında Türk tall yağının asit ve sabunlaşma sayısının orta değerlerde olduğunu bildirmiştir. Fakat, Türk tall yağında reçine asitlerinin en yüksek oranlarda bulunduğu belirtilmektedir. Kraft kağıt hamuru yapımında kullanılan ağaç türlerinden *Pinus nigra*, *Pinus sylvestris* ve *Pinus brutia*'dan çok fazla farklılık göstermemesine karşın yüksek oranlarda doymuş ve doymamış yağ asitleri ve düşük miktarlarda di- ve trienoic yağ asitleri gibi tall yağının prekursorlarının yapısında farklılık olduğunu belirtmektedir.

Panshin ve DeZeeuw (1980) sarıçamda selüloz oranının basınç odununda %31,8 ve normal odunda %40,3, lignin oranının ise basınç odununda %37,9 iken normal odunda %27,4 olduğunu rapor etmektedir. Bunun yanı sıra sarıçam odununda gerçekleştirilen genel kimyasal analizlerden bazıları özetlenerek Tablo 1.3'de verilmiştir.

Fuksman (1980) yaptığı çalışmada sarıçam odununda mevsimsel değişimleri incelemiştir. Örnek olarak 100 yıllık özodunu kullanılmıştır. 8 adet reçine asidi ve 44 yağ asidi yapılan bir yıllık analizler sonucunda tespit edilmiştir. Toplam yağ asidi ve reçine asidi miktarı sıcaklığın artmasıyla (Ocak-Kasım ayları arasında) artış göstermektedir. Düşük molekül ağırlıktaki yağ asitleri ve 3 bağa sahip doymamış yağ asitlerinin miktarının kış aylarında artış gösterdiği belirtilmektedir.

Forrest (1982) İsveç'in 6 bölgesinden elde edilen sarıçam odunu oleoresin örneklerini 6 Avrupa popülasyonundan temin edilen örneklerle karşılaştırmıştır. 11 farklı monoterpenin yüzde bileşimi İsveç ve Polonya ile benzerken Norveç ve Çekoslovakya ve Fransa'dan alınan örneklerde büyük ölçüde farklılık görülmektedir. Norveç, İsveç ve Polonya'dan alınan örneklerde Δ^3 -carene yüksek konsantrasyon özelliklerine sahipken Çekoslovakya'dan elde edilen örneklerde limonene ve β -phellandrene'in yüksek konsantrasyon özelliklerine sahip olduğu belirtilmektedir.

Hafizoğlu (1983) yaptığı çalışmada, *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. ve *Pinus brutia* Ten. türlerinin odun ekstraktiflerini incelemiştir. Yapılan analizlerde bu üç çam türünün odun ekstraktiflerin içeriği, yağ asitleri, reçine asitleri, terebentin ve sabunlaşmayan bileşikleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. *Pinus sylvestris* ve *Pinus nigra* bileşimlerinde önemli

farklılıklar bulunmamıştır. Fakat *Pinus brutia* örneklerinde hem asidik fraksiyonlarda hem de sabunlaşmayan bileşiklerin yapısında farklılıklar olduğu belirtilmiştir.

Tablo 1.3 Sarıçam odunu genel kimyasal analizleri.

Holoselüloz (%)	Selüloz (%)	Lignin (%)	Sıcak Su (%)	Soğuk Su (%)	%1'lik NaOH	Kaynak
70,97	55,55	23,57	6,64	5,74	13,83	Alkan, 2004
69,8	56,0*	25,8	3,0	-	14,2	Akkayan, 1983
74,3	52,20	26,3	-	-	-	Fengel ve Wegener, 1984
-	-	-	4,37	2,87	19,42	Usta, 1989
71,37	48,58*	27,57	3,10	1,74	12,88	Sarıusta, 2007

* : α-selüloz

Saranpää (1990) sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) gövdesinde öz odun oluşumu başlıklı çalışmasında, yıl boyunca düzenli örnekleme yapmış ve ksilem paransim hücrelerinde plastidlerin yapısını incelemiştir. Plastidlerin, amyloplastlar'a benzediği ve özellikle, diri odunun iç kısımlarında, diri odun-öz odun geçiş tabakalarında nişasta içeriği ve yapılarda büyük değişiklikler gösterdiğini belirtmiştir. Plastidlerin, çekirdek yakınlarında toplandığı bulunmuş ve kış mevsiminde nişasta taneciklerinin görünmediği belirtilmiştir. Aynı çalışmada Saranpää, diri odunda triacylglyceroller'in yağ asitleri miktarı kuru ağırlığın % 1,5 olduğunu tespit etmiş ve geçiş tabakasında büyük ölçüde azalma görüldüğünü belirtmiştir. Bunun aksine, öz odunda fark edilebilir miktarlarda serbest yağ asitleri bulunmuştur. Mevsimsel değişimlerin sadece diri odundaki serbest yağ asitlerinin miktarında gözlemlendiği belirtilmiştir.

Sarıçam odununda en geniş bulunan yağ asitleri palmitik (16:0), stearik (18:0), oleik (18:1), linoleik (18:2), linolenik (18:3) ve eicosatrienoik (20:3) olduğu tespit edilmiş ve 18:2'nin bütün fraksiyonlarda baskın yağ asidi olduğu görülmüştür. Toplam triacylglycerol yağ asitlerinin % 70'ini asit 18:1 ve asit 18:2 oluşturmaktadır. Triterponoit esterlerde asit 18:2 ve asit 18:3 baskındır. Geçiş tabakasında, yağ asidi bileşiminde, bütün fraksiyonlarda değişim gözlenmiştir. Triacylglyceroller'de asit 18:1 ve asit 18:2 miktarı özoduna doğru gidildikçe azalırken asit 18:3 ve asit 20:3 miktarında artış görülmektedir (Saranpää 1994).

Matthews vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada, sarıçam kabuğunun eterde çözünen ekstraktif miktarı % 0,5, suda çözünen ekstraktif miktarı % 4,7 ve ekstrakte edilen procyanidin miktarının ise % 1,0 olarak bulunduğu belirtilmektedir.

Sarıçam odun ve iğne yapraklarının monoterpene bileşiminde α -pinene ve Δ^3 -carene'in baskın bileşenler olarak tespit edildiği belirtilmektedir (Hitunen vd. 1975; Chalchat vd. 1985; Mauna vd. 1986; Sjödin vd. 1996).

Manninen vd. (2002) sarıçam odun ve iğne yapraklarının hem konsantrasyon hem de terpenoid bileşiminin sarıçam menşelerine göre değişimi incelenmiştir. Çalışmada Estonya'dan Kuzey Finlandiya'ya kadar 1200 km.'lik bir alanda ağaçlardaki değişim incelenmiştir. Toplam monoterpen konsantrasyonunun iğne yapraklarda oduna oranla yaklaşık 5 kat daha yüksek olduğu vurgulanmaktadır. Ayrıca iğne yapraklarda hem labdan tipi hemde tricyclic reçine asitleri içerdiği görülürken, odunda sadece tricyclic tip reçine asitlerinin varlığı tespit edilmiştir. Yapraklardaki ve odundaki en yüksek monoterpen konsantrasyonunun en kuzey ve en güney bölgelerden elde edilen örneklerde olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, 3-carene miktarı güneyden kuzeye gidildikçe hem iğne yaprakta hem de odunda önemli ölçüde azalırken α -pinene miktarı ise aynı ölçüde artış göstermektedir. Reçine asidi miktarlarında ise pimaric asitte her iki tip örneklerde de önemli bir değişiklik olmazken diğer abietan tip reçine asitlerinde küçük artışların gözlemlendiği belirtilmektedir.

Modifiye edilmiş yağ peroksidasyon tutulması denemelerinin Fin çam kabuk ekstraktlarında fraksiyonlama ve antioksidatif kuralları kullanılarak yapılan çalışmada 3,4-dihydroxy benzoic asit (protocatechuic asit) ve taxifolin-3-O- β -glucopyranosid bileşenlerinin en büyük antioksidant bileşenler olduğu belirtilmektedir (Saleem vd. 2003).

Lindberg vd. (2004) tarafından yapılan bir çalışmaya göre, CCA (bakır, krom, arsenik) ve kreozot türü emprenye maddelerinin yasaklanmasının ardından ticarete ağaçların genellikle özodunlarının ve çoğunlukla sarıçamın tercih edildiğini vurgulamaktadır. Çalışmada elde edilen ekstraktiflerin bazılarının odunun doğal dayanımını artırdığını, mikroorganizmalara ve böceklerle karşı dayanıklılık gösterdiği vurgulanmaktadır.

Hafizoğlu ve Usta (2005) Türkiye'deki bazı iğne yapraklı ağaç odunlarının kimyasal yapısını incelemişlerdir. Odun örnekleri, özodun ve diri odun, kabuk örnekleri ise iç kabuk ve dış kabuk olarak ele almışlardır. Sarıçam odun ve kabuğu üzerinde, soğuk su ve sıcak su çözünürlüğü, alkol-benzen çözünürlüğü, % 1 NaOH çözünürlüğü, selüloz tayini, α -selüloz tayini, lignin tayini ve kül tayini analizlerini gerçekleştirmişlerdir. Diri odunda yapılan hücre çeperi ana bileşenlerinin öz oduna oranla daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Hücre çeperi yan

bileşenleri de diri odunda öz oduna oranla daha düşük bulunmuştur. Fakat % 1 NaOH çözünürlüğü diri odunda daha fazla bulunmaktadır. Dış kabukta yapılan çözünürlük deneyleri, iç kabuğa oranla daha yüksek bulunmuştur. Tablo 1.4’de Hafizoğlu ve Usta (2005) tarafından sarıçam odun ve kabuk elemanlarının kimyasal analiz sonuçları görülmektedir.

Vikström vd. (2005) tarafından kağıt hamuru üretiminde kullanılan önemli türlerin sterol ve triterpenil alkol bakımından lipofilik ekstraktifleri incelenmiştir. *Pinus sylvestris* ve *Pinus taeda* en yüksek *Larix sibirica* türünde ise en düşük miktarda lipofilik ekstraktif madde olduğu tespit edilmiştir. Odunda bulunan sterollerin çoğunlukla esterler şeklinde bulunduğu ve sitosterol’ün bütün türlerde var olduğu belirtilmektedir. Bunun yanı sıra sarıçam odununda 15,5 mg/g serbest yağ asidi 4,6 mg/g reçine asidi, 1,0 mg/g sterol ve 0,1 mg/g sabunlaşmayan bileşenlerin bulunduğu rapor edilmiştir.

Tablo 1.4 Sarıçam odun ve kabuğunun kimyasal analizi (%) (Hafizoğlu ve Usta 2005).

Deneyler	Diri odun	Öz Odun	İç Kabuk	Dış Kabuk
Selüloz	56.5	52.8	38.4	33.9
Lignin	28.3	26.6	31.5	33.8
α -selüloz	50.0	45.2	-	-
Soğuk su	2.0	2.8	6.8	9.5
Sıcak su	3.2	4.4	10.2	14.6
Alkol-benzen	2.5	4.7	12.6	15.4
%1 NaOH	19.4	13.2	40.2	45.8
Kül	0.3	0.4	2.2	3.4

Ekeberg vd. (2006) GC yoluyla sarıçam özodunundaki ekstraktiflerin kalitatif ve kantitatif tayini başlıklı çalışmalarında katı odun, küçük parçacıklar ve odun unundan yararlanmışlardır. Yapılan analizlerde küçük parçacıklar halindeki odun örneklerinin pinosilvin, pinosilvin monometil eter, reçine asitleri ve serbest yağ asitleri gibi önemli ekstraktifler için daha iyi sonuç verdiğini açıklanmıştır. Ayrıca bu çalışmada, ekstraksiyon öncesinde odun örneklerinin nasıl bir işlemle geçirileceği ve odun ekstraktiflerinde en yüksek verimin nasıl alınacağı araştırılmıştır. Bu bakımdan örnek diskler, kuzey-güney, doğu-batı yönünde ve özodun-diridir odun şeklinde parçalar alınmış ve ekstraktiflerin dağılımı incelenmiştir. Örnek diskin doğu-batı, kuzey-güney yönündeki çalışmalarında reçine asitleri, yağ asitleri gibi toplam ekstraktif miktarında önemli bir değişme gözlemlenmemiştir. Fakat toplam reçine asidi ve yağ asidi öz odunun dış kısmında iç kısma oranla daha düşüktür. Öz odun ve diri odun çalışmalarında Bergstrom vd. (1999) çalışmaları ile yakın ilişki bulunmaktadır. Bergstrom vd. (1999) diri

odunda hiç pinosilvin bulunmadığını ve özodunun iç kısmındaki pinosilvin miktarının dış kısmından daha düşük olduğunu vurgulamaktadır. Buna karşın, Ekeberg vd. (2006), öz odun ve diri odun karışım yerindeki örnekte pinosilvin ve pinosilvin mono metil eter bulunduğunu tespit etmiş, bunun tamamen karışımdan kaynaklandığını vurgulamıştır.

Ftir-Drift ile analizi yapılan 13 sarıçam odun örneklerinde lignin miktarının % 18,8 ile % 26,6 arasında değiştiği görülürken ekstraktif miktarının ise % 2,7 ile % 24,6 arasında değiştiği belirtilmektedir (Taivanen ve Alén 2006).

Pietarinen vd. (2006) ticari açıdan önemli bir çok türün kabukları ve budaklarından elde edilen hidrofilik ekstraktiflerin antioksidan özellikleri incelenmiştir. Türlerin çoğunda budaklardan elde edilen ekstraktların kabuklardan elde edilene oranla daha güçlü olduğu belirtilmektedir. Ayrıca, sarıçam budaklarında, % 31 lignanlar, % 30 nortrachelogenin, % 6 oligolignanlar, %38 pinosylvin ve % 16 pinosylvinmonometyl ether olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmada, analizi yapılan çam türleri içerisinde antioksidan potansiyeli bakımından en iyi değer *Pinus sylvestris*'de olduğu (40 µg/l) ve *Pinus strobus*'un 4 kat daha zayıf potansiyele sahip olduğu (159 µg/l) vurgulanmaktadır.

40 adet örnek ağacın ortalaması alınarak yapılan çalışmada, sarıçam gövde özodunu ve budakları üzerinde yapılan analizlerde reçine asitlerinin özodunda 37,3 mg/g, budakta 45,9 mg/g olarak bulunduğunu tespit edilmiştir (Karppanen vd. 2007).

Holmbom vd. (2008) sarıçam gövdesinde oleorosin ve nasırlaşmış (callus) reçine kısımlarını GC ve GC-MS'de analizini gerçekleştirmiştir. Callus reçinenin oleorosinden oldukça farklı olduğu belirtilen çalışmada, reçine asitlerinin varlığının dışında lignanların da callus reçinede bulunduğu belirtilmektedir. Callus reçine ve oleorosin bakımından incelenen sarıçam gövdesine ait sonuçlar Tablo1.5 de gösterilmiştir.

Jelonek vd. (2009), birbirinden kabuk yapıları bakımından ayrılan 36 farklı sarıçamda lignin miktarını incelemiştir. Deniz kabuğu ve pullu görünüme sahip ağaçlar arasında lignin miktarı bakımından önemli derecede farklılıklar olduğu belirtilmiştir.

Tablo 1.5 Callus reçine ve oleorosin bileşimindeki farklılıklar (%) (Holmbom vd. 2008).

Bileşen	Callus 1	Callus 2	Oleorosin
Pinoresinol	2,5	2,1	-
Matairesinol	1,7	3,7	-
p-coumaric asit	0,7	0,5	-
Ferrulic asit	1,8	2,4	-
Caffeic asit	3,7	6,0	-
Pimaric asit	2,9	2,5	5,1
Sandracopimaric asit	0,6	0,5	0,7
İsopimaric asit	1,8	1,6	4,0
Palustric asit	2,9	2,8	7,9
Levopimaric+dehydroabietic	9,9	9,2	26,9
Abietic	3,5	3,2	6,3
Neoabietic	1,8	1,5	10,4

1.5 ODUN VE KABUĞUN KİMYASAL YAPISI

Bir türün kimyasal bileşimi örneğin alındığı ağacın, hangi kısmına ait olduğuna, yetiştirme ortamı, iklim şartları gibi birçok nedene bağlı olarak farklılık göstermektedir. Ayrıca, ağaç türlerinin kimyasal bileşimi o türe ait belirli karakteristik özellikleri açıklamaya yardımcı olur. Genellikle iğne yapraklı ve yapraklı ağaçların kimyasal yapılarında önemli farklılıklar görülmektedir.

İğne yapraklı ağaçların özodunu diri odununa oranla, daha fazla miktarda ekstraktif madde, daha az miktarda lignin ve selüloz içerir. Yapraklı ağaçlarda ise bu fark genellikle çok azdır. Selüloz miktarı yaz odununda, ilkbahar odununa oranla daha fazladır fakat lignin miktarı daha düşüktür. Bunun nedeni, yaz odununda selüloz oranı fazla olan hücre çeperinin daha kalın ve lignin miktarı fazla olan orta lamelin daha ince olması ile açıklanabilir (Fengel ve Wegener 1984).

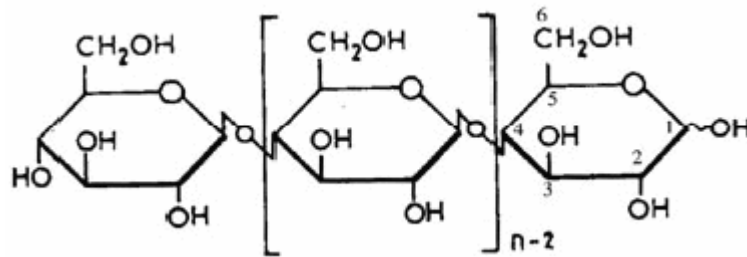
Hücre çeperi içerisinde, çeperin ince yapısını oluşturan polimerler bulunmaktadır. Her odunda bulunan bu bileşenler, odunun kimyasal yapısını, hücre çeperinin ana bileşenleri olan selüloz, hemiselülozlar ve lignin oluşturmaktadır (Papadopoulos 2005). Bu bileşenlerin dışında odunda ekstraktif maddeler olarak adlandırılan düşük molekül ağırlığa sahip bileşenlerde bulunmaktadır. Selüloz miktarı, ağaç türleri arasında fazla değişim göstermezken, hemiselülozlar ve ligninin kimyasal yapısı ve oranları, yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunları arasında farklılık göstermektedir. Hücresel yapı, hücre çeperinin ultrastrüktürü, mikrofibril

açısı gibi anatomik ve ligninin monomer ve selülozun kristal yapısı gibi moleküler düzeydeki etkenler odun özelliklerinde çeşitlilik ortaya koymaktadır (Gindl ve Teischinger 2003).

Kabuk, odundan farklı olarak mantar içermektedir. Mantar, iç kabuğun dışında yer alan mantar kambiyumu veya fellojen adı verilen hücrelerden meydana gelmiş bir dokudur. Mantar dokusu, lignin, karbonhidratlar ve hidroksi asit komplekslerinden oluşmasına rağmen, yapısında ekstraktif maddeler bulundurmamaktadır (Browning 1967).

Hücre çeperi asıl bileşeni olan selüloz, iğne yapraklı ve yapraklı ağaçların odunlarının yaklaşık olarak yarısını oluşturur. Lineer bir yapıda olan selüloz molekülünde, anhidroglikoz birimleri β -(1 $\rightarrow$ 4) glikozidik bağlanma ile selülozu meydana getirirler (Şekil 1.4).

Selüloz sistemi glikoz anhidrit birimlerinden oluşan zincir biçimindeki selüloz moleküllerinden meydana gelmektedir. Selüloz molekülleri demetler biçiminde birbiriyle birleşmişlerdir. En küçük demet elementer fibril olup, aynı yönde uzanan 40 selüloz molekülünden meydana gelmektedir. Elementer fibrillerin oluşmasında selüloz moleküllerindeki hidrojen ve van der Waals bağları rol oynamaktadır. Elementer fibriller bir araya gelerek daha büyük demetleri, mikrofibrilleri oluştururlar. Mikrofibriller, fibrilleri, fibriller ise lamelleri oluşturur (Hafizoğlu 1982). Fibriller yapı içerisinde selüloz moleküllerinin birbirlerine paralel olacak biçimde düzgün sıralandığı kristalin bölgeler ve moleküllerin düzensiz olarak sıralandığı amorf bölgeler bulunmaktadır (Kırcı 2000). Hemiselülozlar ve lignin mikrofibrillerin etrafını çevirir (Béguin ve Aubert 1994; Alén 2000).



Şekil 1.4 Selülozun genel görünüşü.

Selülozun izolasyonu hücre çeperi içinde selüloza eşlik eden maddeler tarafından güçlü bir şekilde etkilenir. Yağlar, vakslar, proteinler ve pektin gibi bileşikler, organik çözücüler ve seyreltik alkali ile ekstraksiyon sonucu kolayca uzaklaştırılabilir. Odundaki hemiselülozlar ve lignin, selüloza sadece eşlik etmez, selüloz bu maddelerle birleşmiş halde bulunur. Bu nedenle ayırma işlemi yoğun kimyasal uygulama gerektirir.

Selülozu belirlemek veya izole etmek amacı ile başlıca üç metot vardır. Birincisi, hemiselülozların büyük bir kısmının ve kalıntı lignininin holoselülozdan ayrılması metodudur. İkinci metot; saflaştırma prosedürlerini içeren, selülozun odundan direkt olarak izolasyonu metodudur. Üçüncüsü ise; α -selüloz, holoselüloz veya odunun tam hidrolizi ve ardından ortaya çıkan şekerlerin belirlenmesi ile selüloz içeriğinin saptanması metodudur. Bu izolasyon metotlarının hiçbirinde selüloz saf bir şekilde elde edilemez, fakat genellikle α -selüloz adı verilen ham selüloz sağlanabilir. Bu ifade Cross ve Bevan tarafından ilk kez 1912 yılında NaOH çözeltisinde çözünmeyen odun selülozunu belirtmek için kullanılmıştır. Orta kuvvette alkalide çözünen fakat nötralleştirilmiş çözeltiden çöktürülebilen kısım β -selüloz olarak adlandırılmaktadır. Nötralize edilmiş çözeltiye çözünmüş halde kalan selüloz kısmı ise γ -selüloz adını almaktadır (Fengel ve Wegener 1984).

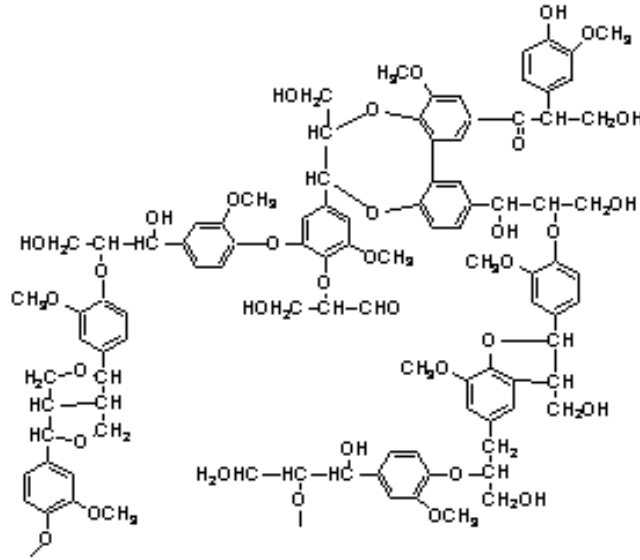
Odundan selülozun eldesinde kullanılan yöntemler, kabuktan selülozun eldesinde uygulandığında yeterli gelmemektedir. Kabuk selülozu, yapısı ve polimerizasyon derecesi bakımından ksilem selülozuna oldukça benzemektedir. Ancak, kabuktaki ekstraktif maddelerin yüksek oluşu ve bazı türlerde yüksek oranda suberin bulunması selülozun saflaştırılması için oldukça güç reaksiyon koşulları gerektirmektedir.

Selülozdan ayrı olarak hücre çeperinin ikincil ana bileşenleri farklı yapıda polisakkaritlerden oluşan polyozlar veya hemiselülozlardır. İlk defa 1891 yılında Shulze tarafından kullanılan “hemiselülozlar” terimi, selüloza oranla kolay hidroliz olan hücre çeperi polisakkaritlerini anlatmak için kullanılmıştır (Balaban 1997). Odun hammaddesi büyük oranda polisakkaritlerden meydana gelir. Geleneksel olarak polisakkaritler selüloz ve hemiselülozlara ayrılmaktadır.

Selüloz, homopolisakkaritlere girerken, hemiselülozlar heteropolisakkaritlerden oluşmaktadır (Hafizoğlu 1982). Hemiselülozlar karmaşık bir karbonhidrat polimerlerdir ve odun kuru ağırlığının yaklaşık olarak %25-30'unu oluştururlar. Selülozdan daha düşük bir molekül ağırlığa sahip polisakkaritlerdir. Yapraklı ağaç odunlarındaki hemiselülozların esas bileşeni glukuronaksilan'dır. İğne yapraklı ağaçlarda ise glukomannan hemiselülozlarda baskın kısmı oluşturmaktadır (Baeza ve Freer 2000).

Hemiselülozların, neredeyse tamamı odundaki glukoz, mannoz, galaktoz, ksiloz, arabinoz, 4-o-metil glukuronik asit ve galakturonik asit birimlerinden sentezlenen polisakkaritlerin karışımlarıdır (Rowell 1983).

Lignin, selülozdan sonra bitki dünyasındaki en önemli polimerik organik maddedir. Lignin, yapraklı ve iğne yapraklı ağaçlar gibi gelişmiş bitkilerin dokularının karakteristik bir kimyasal ve morfolojik bileşenidir. Özellikle tipik bir şekilde, mekanik dayanıklılığı ve sıvı taşımakla görevli, damarlı dokularda bulunur. Mantarlar ve algler gibi az gelişmiş bitkiler lignin içermezler (Fengel ve Wegener 1984; Santos Abreu vd. 1999). Şekil 1.5’de ligninin moleküler yapısı görülmektedir.



Şekil 1.5 Ligninin moleküler yapısı.

Lignin, amorf bir madde olup, hücre çeperini odunlaştıran elemandır (Merev 2003). Bunun yanı sıra selülozdan yapılmış hücre çeperine biriken lignin; ağaçların büyük boylara ulaşmasını, her türlü mekanik etkiye karşı dayanıklı olmasını ve suyun ağaçlarda üst kısımlara çıkmasını sağlayan önemli bir kimyasal maddedir ve hücre çeperine direnç sağlamaktadır (Panshin ve DeZeeuw 1980; Eaton ve Hale 1993; Zakis 1994).

Lignin molekülleri, polisakkaritlerinkinden oldukça farklı bir oluşuma sahip yapılardır. Lignin, hidroksi- ve metoksi-, sübstitute olmuş fenil propan birimlerinin farklı şekillerde birbirlerine bağlanması ile oluşmuş, düzensiz yapıda fenolik bir maddedir. Ligninin prekursorları, p-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol'dür.

Odunda makromoleküler maddelere ilaveten az miktarlarda da olsa düşük molekül ağırlığına sahip maddeler de bulunmaktadır. Bunlar ekstraktif maddeler ve mineraller olarak adlandırılmaktadır. Bu bileşenlerin miktarında, odunun türüne göre farklılıklar göze çarpmaktadır. Bu bileşenler, odun kütlesinin sadece yüzde bir kaçını oluşturuyor olmasına rağmen, odunun özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olan bileşenlerdir.

Odunun su ve nötral çözücülerde çözünebilen kısmına odun ekstraktifleri adı verilmektedir. Çoğu odun türlerinde miktarı odun ağırlığının yüzde birkaçı olmakla beraber belirli bazı odunlarda odun ağırlığının % 20-40'ına kadar çıkabilmektedir. Odun ekstraktifleri oduna kendine özgü renk ve koku vermenin yanı sıra odunun geçirgenlik, dış hava koşullarına dayanım, fiziksel ve mekanik özellikleri üzerine etki etmektedir (Parham1983; Hafizoğlu 1983; Kırıcı 2000).

Genellikle odun reçinesi (wood resin) veya odun katranı (wood pitch) olarak adlandırılan odundaki lipofilik ekstraktifler, çoğunlukla reçine asitleri ve iğne yapraklı ağaçların reçine kanallarında bulunan diğer diterpenoidlerden oluşmaktadır. Bunun yanı sıra, trigliseritler (yağlar), yağ asitleri, steril esterler ve steroller de hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağaçların parانشim hücrelerinde bulunmaktadır (Ekman vd. 1979; Ekman ve Holmbom 2000).

Bir ağacın, kabuğu, kökleri ve ağaç salgısında bulunan ekstraktif madde miktarı genellikle odunda bulunandan çok daha fazladır. Bir ağacın odunu boyunca ekstraktiflerin dağılımında büyük ölçüde bir çeşitlilik söz konusudur. Fenolik maddeler özodunda depolanır. Ayrıca, depolanmış materyal miktarı ağacın yüksekliği boyunca ve dallar ile gövde arasında çeşitlilik gösterir. Odunun ince yapısı içinde de ekstraktif madde bakımından çeşitlilik vardır. Yağlar, parانشim hücrelerinde, özellikle özışını parانشim hücrelerinde bulunur. Buna karşın, reçine asitleri, epitel hücrelerinde saklıdır ve reçine kanallarını doldurma eğilimindedirler. Bazı durumlarda reçine asitleri, bazı sert odunların gözeneklerinde depolanmış şekilde de görülmektedir. Özsuyunda çözünebilen bileşenler canlı ağacın diri odununda bulunur ve odunun kapılar boşluklarında depolanırlar. Odun kurutulduğunda ise yüzeye çıkarlar (Fengel ve Wegener 1984; Sjöström1993).

Ekstraktifler genellikle odunun kullanımı ile ilgili önemli bir rol üstlenmekte ve odunun fiziksel özelliklerini etkilemektedirler. Örneğin, renkli ve uçucu bileşenler, odunun estetik değerini sağlarlar. Bazı fenolik bileşikler, böcek ve mantar zararlılarına karşı ağacı koruyarak

odunun sağlamlığını artırır. Diğer yandan bu bileşenler, odun hammaddesinin sülfite yönteminin asidik koşullarında pişirilmesini olumsuz yönde etkilerken diğer ekstraktiflerin bu bakımdan önemli bir etkisi yoktur. Ayrıca odun ekstraktiflerinin bazı sanayi dallarında önemli bir hammadde kaynağı olarak kullanılmaktadır. (Hafizoğlu 1984).

Odun ve kabukta bulunan ekstraktif maddeler, lipofilik ve hidrofilik ekstraktifler olmak üzere genel olarak iki sınıfta incelenir. Lipofilik ekstraktif maddeler; apolar nötral çözücülerde çözünebilir bileşik sınıflarını, hidrofilik ekstraktif maddeler ise; polar nötral çözücülerde çözünebilir bileşik sınıflarını içermektedir. Lipofilik ekstraktif maddeler ve özellikle yağlar, yağ asitleri aşağıda detaylı olarak ele alınmıştır.

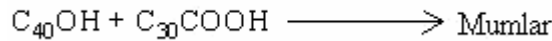
Lipofilik ekstraktifler, yağ asitleri, reçine asitleri, waksar, alkoller, terpenler, steroller, sterol esterler ve gliseritlerden oluşmaktadır (Sjöström 1993). Lipofilik ekstraktif maddeler, odunun petrol eteri ekstraktı, esas olarak gliserin, yağ alkoller, steroller ve terpen alkoller ile yağ asitlerinin oluşturduğu esterlerden meydana gelen lipidleri kapsamaktadır. Ekstraktta ayrıca az miktarda farklı tiplerde hidrokarbonlar ile yağ alkoller, steroller ve terpen alkollerinin serbest formları da yer almaktadır. Odununun lipofilik bileşenleri, çoğunlukla özışınların paranzim hücrelerinde bulunmaktadır. Lipofilik ekstrakt içerisinde yer alan yağlar ve waksar alkali ile sabunlaştırma işlemi sonunda yağ asitlerinin metal tuzları halinde suda çözünür duruma gelirler. Lipofilik ekstraktiflerin daha nötral olan diğer bileşenleri ise, alkali sabunlandırmadan etkilenmezler ve değişime uğramazlar.

Yağlar

Yağ ve proteinler, yaşayan doğanın varlığını sürdürebilmesi için, en önemli enerji kaynaklarından biridir. Çünkü canlı organizmalardaki gerekli olan enerji hücrelerde depolanmış olan gıda maddelerinin yakılmasıyla sağlanmaktadır. Yağlar, kısaca ortak özellikleri su ile karışmamak olan organik maddeler olarak tanımlanabilirler. Yağları, organik asitlerle alkollerin yaptığı esterler şeklinde tanımlamak da mümkündür. Organik maddeler gliseritler, yağ asitleri, fosfatitler, ve mumlar gibi sabunlaşma tepkimesi veren maddelerin yanında, hidrokarbonlar, yüksek yapıli alkoller, steroller, renk maddeleri ve antioksidanlar gibi sabunlaşma tepkimesi vermeyen organik bileşikleri de kapsamaktadır. Yağlar aşağıdaki şekilde sınıflandırmak mümkündür (Kayahan 2003).

- **Basit Lipitler:** Yağlar, mumlar, renk mumları (lipokromlar), sterol esterleri ve triterpenik alkol esterlerinin oluşturduğu lipit grubudur.
- **Fosfor ve Azot içeren Lipidler:** Gliserin fosfatitler, asetal fosfatitler ve sfingomiyelinler.
- **Bileşik Lipidler:** Sakkarolipidler ve lipoproteinler
- **Lipid Benzeri Maddeler:** Steroller, lipovitaminler, hidrokarbonlar, pro- ve antioksidanlar ve lipokromlar.

Mumlar, daha çok yaygın olarak elde edildikleri tohumların kabuklarında bulunurlar. Mumları gliseritlerden ayıran en önemli özellik yapılarında tek değerli, yüksek yapılı alkoller ile yüksek yapılı yağ asitlerinin esterlerini içermeleridir. Şekil 1.6'de mumların oluşum reaksiyonu görülmektedir. Mumların erime noktaları yağlardaki diğer bileşiklere göre çok yüksek olduğundan yağların rafinasyonu sırasında devaksing işlemiyle ayrılırlar. Yağın görünümünü bozdukları için ve sindirilmeleri zor olduğundan bu işlemle mutlaka yağlardan uzaklaştırılmaları gereklidir (Kayahan 2003).

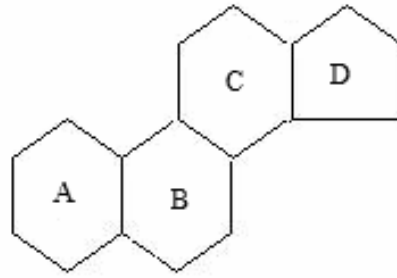


Şekil 1.6 Mumların oluşum reaksiyonları.

Yağda çözünen doğal renk maddelerine lipokrom denir. Bunlardan en yaygın bulunanları klorofil ve karotendir. Karotenler oksidasyona karşı son derece duyarlıdır. Yüksek sıcaklıklarda parçalanırlar. En çok bilinenleri a ve b karotenlerdir. Işığı 458 nm de absorbe ederler ve absorbe edilen ışık görünür bölgededir. Işığın görünür bölgede olması oksidasyonu artırır. Hidrolize edildiğinde A vitamin aktivitesi gösteren iki bileşik oluşur. Diğer önemli bir lipokromlar ksantofildir. Lipokromlar ağartma işlemiyle yağlardan uzaklaştırılır.

Steroller, steran halkası içeren bileşiklerdir (Şekil 1.7). Steroller radikal gruplarındaki farklılıklar nedeniyle çeşitlilik gösterir. Doğada serbest veya esterleşmiş halde bulunurlar. Esterleşme hidroksil gruplarında başlar. Hayvansal steroller kolesterol, bitkisel steroller fitosteroller olarak bilinirler. Bitkisel yağlarda kolesterol bulunmaz bu nedenle bitkisel yağlarda kolesterole rastlanması yağa hayvansal yağ karıştırıldığını gösterir. Mikosteroller ise bakteriler tarafından sentezlenir. Steroller birbirleriyle benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Kolayca kristalize olurlar ve yalnız yağlar ve yağ çözücülerde çözünürler. Yağ asitleriyle esterleşip asetat esterleri oluştururlar. Bu şekilde tuzların özellikleri incelenerek yağ

asitleri belirlenebilir. Ham yağlardan yağların rafine edilmesi sırasında ve deodorizasyon işleminde büyük oranda uzaklaştırılırlar. Odunda bulunan ekstraktifler arasında ise steroller, genellikle 27-29 karbon atomu taşırlar fakat izoprenoid bileşikler değildirler. Bununla birlikte halka sisteminin bir kısmı genel reçine asitlerinin yapısına benzemektedir. Yan zincirinin bir kısmı, bir izopentan veya sübstitute izopentan biriminden meydana gelmektedir. Doğal olarak bulunan steroller, C₃ pozisyonunda, β- konfigürasyonlu bir hidroksil (OH) grubu taşımaktadırlar (Hafızoğlu 1984; Kayahan 2003).

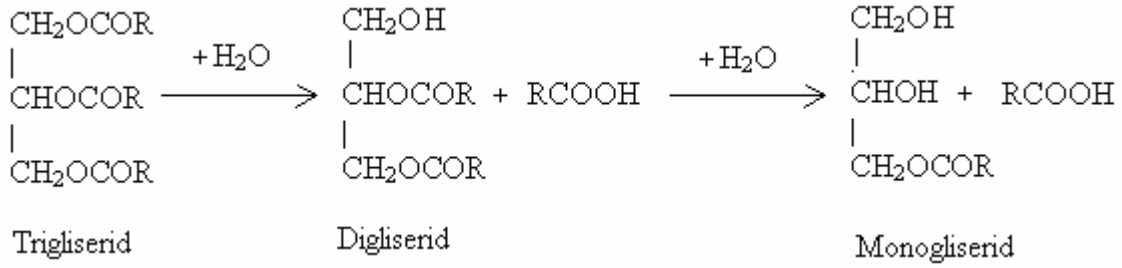


Şekil 1.7 Steran halkasının genel görünüşü.

Fosfolipitlerin yağlarda çok düşük oranlarda bulunmalarına rağmen çok önemli bileşiklerdir. Kolesterolle birlikte hücre lipidlerinin temelini oluştururlar. Amfoter özellik göstermeleri nedeniyle polar ve apolar gruplar arasında geçiş teşkil ederler. Bu nedenle emülgatör olarak kullanılırlar. Yağ sanayinde verim kaybına neden olmaları nedeniyle degumming işleminde yağlardan tamamen uzaklaştırılır. Bileşik lipidler grubuna giren sakkarolipidler, yapısında şeker bulunduran lipidlerden, lipoproteinler ise değişik yapıdaki lipid ve proteinlerden oluşmaktadır. Şeker içeren lipidlerden serebroglikozitler, yağ asitleri, glikoz ve sfingosinden, serebrogalaktozitler, yağ asitleri, galaktoz ve sfingosinden, gangliyoitler ise yağ asitleri, heksozlar, sfingosin ve nöraminik asitten oluşmaktadır (Kayahan 2003).

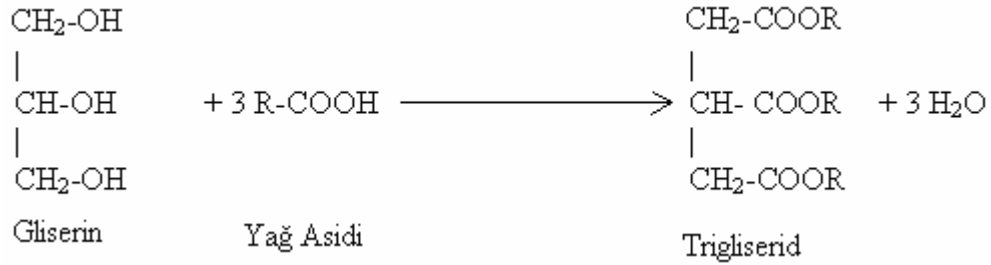
Yağ asitleri, hidrokarbonlar, yağda eriyen renk maddeleri, yağda eriyen vitaminleri pro- ve antioksidanları yüksek yapıdaki alkoller, tat ve koku maddeleri lipid benzeri maddeler olarak sınıflandırılmaktadır. Değişik zincir yapısı ve uzunluğundaki yağ asitlerinin gliserinle esterleşmesi sonucu oluşan bileşikler ise gliseritler olarak adlandırılmaktadır. Bozulma reaksiyonlarına maruz kalmamış hiçbir bitkisel ve hayvansal lipid kısmi gliserit içermezler. Kısmi gliseritler, mono- ve di- gliseritler, ise trigliseritlerin hidrolizi sonucu oluşurlar (Şekil 1.8). Trigliseritler kendilerini oluşturan yağ asitlerinin özelliklerini taşırlar. Örneğin

doymamış bir yağ asidi yapısına katıldığı trigliseritin de doymamış karakter kazanmasına neden olur.



Şekil 1.8 Trigliseritlerden mono- ve digliserit oluşumu.

Bir gliserin molekülü tek bir çeşit yağ asidiyle tepkimeye girdiğinde bir basit gliserit, iki monogliserit ve iki digliserit meydana gelir. Monogliseritler ve digliseritler hem polar hem de apolar bağlar içerirler. Bu nedenle hem suda hem de yağ da çözünen bu bileşikler gıda sanayiinde emülgatör olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir. Sıvı ve katı yağların tamamına yakını, farklı uzunluk ve yapılar da olan yağ asitleri (R-COOH) ile bir alkol yapısında olan gliserinin [C₃H₅(OH)₃] reaksiyona girdiği ve trigliseritler olarak adlandırılan kökler yağların yapıtaşlarıdır. Şekil 1.9’da trigliseridin oluşum reaksiyonu görülmektedir.



Şekil 1.9 Trigliserit oluşum reaksiyonu.

Yağ asitleri genellikle çift sayıda karbon atomu içeren, alifatik ve monobasic yapıda olan organik asitler olarak tanımlamak mümkündür. Günümüze kadar, doğada bulunan 200’den fazla yağ asidinin yapısı açıklığa kavuşturulabilmiştir. Fakat bu doğal yağ asitlerinin yanı sıra çeşitli kimyasal tepkimler sonucu fiziksel ve kimyasal özellikleri değişen farklı yağ asitleri de yağların yapısında ve bileşiminde yer almaktadır. Günümüze kadar yapısı aydınlatılan 200’den fazla yağ asidinin en az iki ve en çok 26 karbon atomu içerdiği bilinmektedir. Buna karşın daha uzun zincirli yağ asitlerinin varlığı da bilinmekte fakat bu yağ asitleri genellikle mumların yapısında yer almaları nedeniyle mum asidi olarak isimlendirilmektedir (Hafızoğlu 1984; Kayahan 2003).

Yağların yapısında yer alan yağ asitleri, pek azının dışında hemen hepsi tek karboksil grubu içerir. Bir başka ifadeyle, bir alkil (R-) ve bir karboksil (-COOH) grubundan oluşmuştur. Buna bağlı olarak, bir yandan karboksil dışında kalan zincir üzerinde değişik tepkimeler oluşabilirken, karboksil grubu da molekülün asidik karakterini belirlemektedir. Yağ asidi molekülünde radikali oluşturan karbon zinciri apolar ya da hidrofobik bir karakterde olup, yağ asitlerinin veya esterlerinin suda çözünürlüklerini birinci derecede belirlemekte ve yağ asitlerinin sınıflandırılmaları da yine bu radikaller arasındaki farklılıklara göre yapılmaktadır. Yağ asitlerinde radikali oluşturan zincirdeki karbon atomları zikzaklı bir yapı gösterir. Bu sayede karbona ait bağlar birbiri ile 116°'lik bir açı oluştururlar ve bu durum atom çekirdeğinin düzgün bir dörtyüzlünün merkezinde yer aldığı varsayımını doğrulamaktadır. Zincirdeki her bir karbon atomunun çapı 1,54 Å olmasına karşın oluşan bir birimin uzunluğu 3,08 Å yerine 2,6 Å olarak ölçülmektedir (Kayahan 2003).

Doğada bulunan yağ asitlerinin farklı yapılarına karşın, kendi aralarında homolog seriler oluşturdukları görülmektedir. Ayrıca, zincir yapısı dallanma göstermeyen, yada düz zincirli yağ asitleri şeklinde adlandırılan çeşitler, yapılarında çift sayıda karbon atomu içerirlerken, zincir yapısı dallanma gösteren izo- yağ asitlerinin içerdiği karbon atomu sayısı çift yada tek olabilmektedir. Yağ asitlerinin zincir yapılarındaki farklılıklar, yalnızca düz ya da dallanmış yapıda olmaları ile sınırlı değildir. Bunun yanı sıra, doymuş, doymamış veya halkalı yapıda olup olmamalarına göre de farklılıklar ortaya çıkmaktadır. Bu farklılıklar yağ asitlerinin molekül yapılarında mevcut olup molekülün, fiziksel, kimyasal ve fizyolojik niteliklerinde değişikliklere neden olmaktadır.

Yağ asitlerinin yapısında bulunduğu yağlar doğada genellikle, doymuş ve doymamış yağ asitlerini ester formunda içerirler. Tablo 1.6 bazı önemli doymamış yağ asitlerinin fiziksel özelliklerini göstermektedir. Yağ asitleri, zinciri oluşturan karbon atomları arasındaki bağ sayısı ile iki karbon atomu arasındaki bağ sayısının birden fazla olması halinde, bu bağların yer ve adedine bağlı olarak değişik düzeylerde doymamışlık göstermektedirler. Doymamış yağ asitleri, alken yapıda ve alkin yapıda olanlar diye gruplandırılabilir. Alken yapıda olanlar, doğada en yaygın olan yağ asidi gruplarıdır. En kısa zincirli olanlar 10, en uzun zincirli ise 30 karbon atomu içerirler. İzolen yapıdaki alken yağ asitlerinin yapısında en çok 6 çift bağ bulunurken konjuge yağ asitlerinde bu 4 e düşmektedir. Alken yağ asitleri içerdikleri çift bağ sayısına göre monoen, dien ve polien yağ asitleri olarak ayrılırlar. Alkin yapıda olanlar ise yapılarında en az bir tane üçlü bağ içeren yağ asitleridir (Kayahan 2003).

Tablo 1.6 Bazı doymamış yağ asitlerinin özellikleri.

Kapalı Formül	Sistemik Adı	Yaygın Adı	Molekül Ağırlığı (g)	Erime Noktası (°C)
$C_{10}H_{18}O_2$	9-decenoic asit	Kaproleik Asit	170	-
$C_{14}H_{26}O_2$	9-tetradecenoic	Miristoleic	226	-4
$C_{18}H_{34}O_2$	9-octadecenoic	Oleic	283	13-16
$C_{20}H_{38}O_2$	9-eicosanoic	Gadoleic	311	23
$C_{18}H_{32}O_2$	9,12-octadecadienoic	Linoleic	280	-5
$C_{18}H_{30}O_2$	9,12,15-octadecatrienoic	Linolenic	278	-11

Zinciri dallanma gösteren yağ asitlerinin radikal gruplarında metil, etil ya da propil kökü bağlı olabilir. Yapısında metil kökü bulunanlarına izo yağ asidi denir. Bazı yağ asitleri düz zincirlerinin sonunda bir siklopentenil halkası içerirler. Bu halka onlara kendilerine özgü fizyolojik özellikler kazandırır. Doğada yaygın olarak bulunmazlar. Bazı tropik bitkilerden elde edilerek tedavi amaçlı kullanılırlar. Oksi, epoksi ve okso formunda oksijen bağlamış yağ asitleri sübstitüe olmuş yağ asitleri olarak adlandırılırlar. Genel olarak oksidasyonla ya da polimerizasyonla meydana gelseler de bazı yağların yapısında doğal olarak bulunan oxy- ve keto- yağ asitleri bu gruba dahildir (Kayahan 2003).

Doymuş yağ asitlerinin genel formülleri, $C_nH_{2n}O_2$ şeklinde gösterilebilmektedir. Bu grup yağ asitlerinin en küçük üyesinin asetik asit (CH_3-COOH) olduğu düşünülse de doğadaki yağların yapısında gliserit formunda olmak üzere en küçük üye olarak, bütirik aside [$CH_3(CH_2)_2COOH$] rastlanmıştır. Doğada bulunan en uzun zincirli doymuş yağ asidi ise çoğu araştırmacı tarafından lignoserik (C_{24}) asit olarak ifade edilse de günümüzde daha uzun zincirli yağ asitlerine de rastlanmaktadır. Yapılan çalışmada ise, 26 karbon atomuna sahip hexacosanoic asit heksan ekstraksiyonu sonrasında örneklerde tespit edilmiştir. Tablo 1.7’de bazı doymuş yağ asitlerinin fiziksel özellikleri ve doğada bulundukları yerler gösterilmektedir (Wachs 1969; Kayahan 2003).

Doymuş yağ asitleri renksizdir ve çözeltileri kısa dalga boylu bölgeye kadar ışığı soğurmazlar. Bu grupta 10 karbon atomundan oluşan kaprik aside kadar olan küçük moleküllü üyeler, normal oda sıcaklığında sıvı halde olmasına karşın, kaprik asitten daha büyük moleküllü diğer üyeler, normal oda sıcaklığında kristal haldedir. Asidin saflık derecesi yükseldikçe, bu kristalleşme ve iri ve gevşek bir yapı gösterir. Ayrıca, doymuş yağ asitleri, genellikle zayıf asitlerdir.

Tablo 1.7 Doymuş yağ asitlerinin bazı fiziksel özellikleri (Wachs 1969).

Kapalı Formül	Sistemik Adı	Yaygın Adı	Molekül Ağırlığı (g)	Erime Noktası	Bulunduğu yer
C ₁₀ H ₂₀ O ₂	Decanoic	Kaprik	172,26	31,3	Plam yağı, memeli süt yağı
C ₁₂ H ₂₄ O ₂	Dodecanoic	Laurik	200,31	43,5	Defne yağı, süt yağı, palm yağı
C ₁₄ H ₂₈ O ₂	Tetradecanoic	Miristik	228,36	54,4	Çoğu bitkisel ve hayvansal yapılar
C ₁₆ H ₃₂ O ₂	Hexadecanoic	Palmitik	256,42	62,9	Farklı oranlarda hemen hemen tüm yağlarda
C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Octadecanoic	Stearik	284,47	69,6	Hayvan depo yağlarında
C ₂₀ H ₄₀ O ₂	Eicosanoic	Araşidik	312,52	75,4	~%3 yerfıstığı yağında

Yağ asitleri kristallerinin β formları, benzol vb. apolar çözücülerdeki çözeltilerinden elde edilirken, γ formları alkol vb. polar yapıdaki çözücülerle ekstraksiyonu sonucu elde edilmektedir. Polimorfik yapının diğer bir modifikasyonu olan α formu, miristik, palmitik ve stearik asitte saptanmıştır. Yağ asitlerinin oluşturduğu kristaller içerisinde en stabil form γ formudur ve bu form, α ve β formlarının ısıtılmaları sonucu elde edilirler.

Odundan farklı olarak, kabukta, suberin olarak adlandırılan bir alifatik-aromatik polimer bulunmaktadır. Suberin ile ilgili detaylı bilgiler aşağıda verilmiştir.

Suberin

Suberin, alifatik veya aromatik yapıda olabilen, çapraz bağlı doğal bir polimerdir. Birçok sebze ve bitkilerin dış dokularında bulunmaktadır. Suberinin makromoleküler yapısı, hücre çeperindeki yeri, kimyasal olarak yapılarındaki bağlantılar, ester yıkılmaları boyunca depolimerizasyonu ve bu yapının ardından gelen monomerik fragmentlerin kalitatif ve kantitatif yapısı günümüzde hala tartışılmaktadır (Gandini vd. 2006).

Suberin monomerlerinin uzun zincirlerinde karboksil ve hidroksil grupların dallanmış hidroksi ve epoksi kısımlarının mevcudiyeti suberini özellikle polimerler için inşa blokları olarak uygun kılmaktadır.

Suberin, hemen hemen çoğu sebzelerde ve bitkilerde değişen oranlarda bulunmaktadır. Çoğunlukla normal ve yaralanmış dış dokuların hücre çeperlerinde bulunmaktadır. Buradaki rolü bitki ile çevre arasında koruyucu bir bariyer olarak görev yapmaktır (Kolattukudy 1980; Kolattukudy ve Espelie 1989; Kolattukudy 2001; Bernards 2002). Ağaçlarda ve boylu bitkilerde ise suberin, karakteristik bir pullu yapı içerisinde düzenlenmiştir. Ağaçlarda, dış kabuğun ana bileşenlerinden biridir. Suberinin alifatik yapıdaki bileşenlerinin arasında ana bileşenler ω -hidroksi yağ asitleri, α - ω -dikarboksilik asitler ve homolog yapıda orta zincirli, dihidroksi veya epoksi türevleridir. Ancak, aromatik yapılar çeşitli fenolik kısımların yer değiştirmesi yoluyla görülürler. Suberinin monomer ünitesi birçok tür için iyi bilinmesine rağmen detaylı makromoleküler yapısı ve diğer hücre çeperi biopolimerleri ile olan ilişkisi hala tam anlamıyla anlaşılmış değildir (Borg-Olivier ve Monties 1993; Baernards vd. 1995; Lapierre vd. 1996; Pascoal Neto vd. 1996; Bernards 1998; Lopez vd. 1998; Bernards ve Razem 2001; Gandini vd. 2006).

Hidroksi yağ asitlerinin doğada, *Ricinus communis* (hint yağı), *Lesquerella spp.* gibi bazı spesifik bitkilerde, çoğu bitkilerde hücre lamellerinde bulunan ve alifatik yapıda bir polyester olan kütin ve özellikle suberininde bulunduğu bilinmektedir. Diğer bir deyişle yağ asitlerinin epoksi türevleri, bitki peridermlerinde ve ağaçların kabuklarındaki yalnızca suberize olmuş hücre çeperlerinde önemli miktarlarda bulunmaktadır (Heredia 2003; URL-3 2010)

Kabuk, kimyasal maddeler için potansiyel bir kaynaktır. Ancak, günümüzde kabuklar çoğunlukla enerji üretimi için yakılmaktadır. Kabuk bileşenleri arasında elde edilen kimyasallardan önemli ölçüde az olan suberin yağ asitlerinin hidroksi ve epoksi türevleri bir çok uygulama alanı için ilginç kimyasal prekursorlar oluşturmaktadır.

Suberize olmuş bitki dokularında gerçek suberin miktarını ve içeriğini pratik olarak tahmin etmek mümkün değildir. Bunun sebebi, suberinin kompleks makromoleküler yapısı ve lignin ile suberinin aromatik yapılarındaki benzerlikten kaynaklanmaktadır (Kolattukudy 1980; Kolattukudy ve Espelie 1989; Bernards 1998; Kolattukudy 2001; Bernards 2002). Suberin içeren alt tabakaların analizi ilk olarak düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin çözücü ekstraksiyonuna tabi tutulur. Ardından, yapı içerisindeki çeşitli ester bağlarının kalitatif ve kantitatif karakterizasyonu ve sonraki fragmentlerin bölünmesiyle devam eder.

Ağaçların dış kabukları ve bitkilerdeki yumru tabakalar doğada suberinin kaynağını oluşturmaktadır. Suberinin dış kabuktaki bileşimi ve miktarı ağaç türüne ve kullanılan izolasyon metoduna göre oldukça farklılık göstermektedir. Endüstriyel bakımdan önemli yapraklı ağaç türlerinde suberin miktarı ekstraktiflerden arındırılmış dış kabuğun ağırlık olarak %20-50'sini oluşturmaktadır. Kuzey Avrupa ülkelerinde endüstriyel açıdan kullanılan ağaçlar arasında suberin miktarı bakımından *Betula pendula* en önemli türlerden birisidir. Bu tür çoğunlukla kağıt ve kağıt hamuru üretimi için kullanılmaktadır. *B. pendula*'dan elde edilen yıllık 400000 ton kraft kağıt hamuru üretimi esnasında 28000 ton dış kabuk ortaya çıkmakta ve bu da 8000 ton alifatik yapıdaki suberin monomerleri anlamına gelmektedir (Ekman, 1983). Suberin monomerlerinin endüstriyel kaynak olarak kullanılması ile ilgili başka bir örnek ise Akdeniz ülkelerindeki mantar sanayidir (Silva vd. 2005). Portekiz yılda yaklaşık 185000 ton mantar üretmektedir ki bu dünya üretiminin %50'den fazlasını oluşturmaktadır (URL-2 2009). *Quercus suber*'in dış kabuğu olan mantar, tutucular (şarap ve fiçi mantarları), toplayıcılar ile termal ve akustik izolasyon için kullanılan kompozitler olarak karşımıza çıkmaktadır.

Patatesteki (*Solanum tuberosum*) yumru tabakalarının ağırlığının %30'u suberin bileşenleridir (Holloway, 1983; Graça ve Pereira, 2000b). Bunun yanı sıra suberin, *Oryza sativa* (pirinç), *Zea mays* (mısır) ve *R. communis*, gibi bitkilerin köklerinde ve tütün hücreleri (*Nicotina tabacum*), soya fasulyesi (*Glycine max*), yeşil pamuk (*Gossypium hirsutum*) gibi bitki dokularında bulunmaktadır. Bu dokuların çoğu ve yumruların dış kısmı tarımsal gıda endüstrilerinde yarı mamul olarak izole edilebilmektedir.

Mantarlaşmış bitki hücreleri sekonder çeperde görülür ve burada suberinin aromatik ve alifatik yapısı heterojen bir şekilde dağılmıştır. Günümüze kadar suberinin makromoleküler yapısı ve mantarlaşmış hücre çeperlerindeki bileşenleri tanımlanmaya çalışılmış olsa da (Sitte 1962; Kolattukudy ve Espelie 1989; Lopes vd. 2000) suberinin lignin ve polisakkaritler gibi diğer hücre çeperi bileşenleri ile olan ilişkisi hala tartışılmaktadır.

Suberinin alifatik yapısı genellikle kütine benzeyen uzun zincirli hidroksillenmiş (Heredia 2003) yağ asitlerinden oluşan dallanmış polyester makromoleküllerini meydana getirmektedir. Suberinin aromatik yapısı ise, alifatik yapıya göre çok daha kompleksir. Mantarın moleküler dinamiklerindeki NMR çalışmaları (Sitte 1962; Lopes vd. 2000) ve patates hücre çeperi bileşenleri (Stark ve Garbow 1992; Yan ve Stark 2000) üzerinde yapılan

Çalışmalarda suberize olmuş hücre çeperlerinde iki farklı aromatik yapının var olduğu belirtilmektedir. Bunlardan ilki, alifatik yapı içerisinde bulunan ve genellikle ω-hidroksi yağ asitleri veya gliserinle esterleşmiş hidroksisinamatlardır. İkincisi ise, lignine benzer yapıda olan polimerlerdir.

Suberinin doğal yapısının kimyasal reaksiyonlar yardımıyla monomer bileşenlerinin analizi hem bu doğal materyalin detaylı kimyasal karakterizasyonu hem de bileşenleri için uygulamaların geliştirilmesinde temel bir adımdır. Temel olarak çözünmeyen üç boyutlu polyester ağında en degradatif teknikler hidroliz, trans-esterifikasyon olarak adlandırılan basit ester bozunmalarına bağlıdır. Suberin monomerlerinin elde edilmesinde kullanılan yöntemlerden bir tanesi alkali metanoliz ile esterlerin bozundurulmasıdır (Ekman ve Eckerman 1985; Pereira 1988; Graça ve Pereira 1997; Graça ve Pereira 1999; Graça ve Pereira 2000; Graça ve Pereira 2000a; Graça ve Pereira 2000b; Lopes vd. 2000). Hidroksil gruplarının fonksiyonlarını ve pozisyonlarını belirlemek, serbest ve esterleşmiş karboksil gruplarına ayırmak için spesifik ayraçlar kullanılması gerekmektedir. Bu bakımdan en sık kullanılan ayraç, metanolik sodyum metoksit (NaOMe)'dir (Rodríguez-Miguene ve Ribos-Marqués 1972; Agullo ve Seoane 1981; Agullo ve Seoane 1982).

NaOMe ile alkali metanoliz suberinin tam olarak yapısını ortaya çıkarmak amacıyla yapılan ve suberin için en az zarar veren metottur (Holloway vd. 1972; Holloway ve Deas 1973; Seoane vd. 1977; Arno vd. 1981; Ekman 1983; Lopes vd. 2000). Fakat daha sonraki yıllarda yapılan çalışmalar, derişik alkollü KOH kullanarak alkali hidrolizin epoksi bileşikleri koruduğu ve diğer yöntemlere göre daha az zaman tüketimi olduğunu kanıtlamaktadır. Suberinin tam olarak depolimerizasyonu %3 NaOMe ile 3 saat süren bir reaksiyon sonucu başarılmasına rağmen alkollü KOH (Et-OH:H₂O; 9:1; v:v) kullanılarak gerçekleştirilen depolimerizasyon 20 mesh'den daha küçük örneklerin kullanıldığı çalışmada 1,5 saatte tamamlanmıştır (Ekman ve Eckerman 1985).

BÖLÜM 2

MATERYAL VE METOT

2.1 MATERYAL

Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), Avrupa kıtasında çok geniş yayılışa sahip ve ülkemizde de deniz seviyesinden, 2700 metre yüksekliğe kadar yayılış gösteren bir orman ağacımız olmasından dolayı çalışma materyali olarak seçilmiştir.

Yapılan ön çalışmalarda, sarıçam meşcerelerinin Sinop bölgesinde 0-1300 m. arasında farklı yükseltilerde bulunduğu belirlenmiş ve örnek materyali temini için bu bölge seçilmiştir. Örnek seçimi, gelişimin en iyi olduğu kuzey bakıda yer alan yaklaşık olarak aynı çap ve boydaki sağlıklı bireyler arasından yapılmıştır (Tablo 2.1). Deniz seviyesinde (0. metre) örnek ağaç tespit edilememesinden dolayı bir sonraki yükselti olan 100. m.de örnek ağaçlar alınmış ve bu noktadan itibaren bölgenin en üst noktası olan 1300. m. yüksekliğe kadar her 100 m. yükseklikten örnekler elde edilmiştir.

Tablo 2.1 Alınan örnek ağaçlara ait özellikler.

Alınan Yükselti (m.)	Bakı	Ağacın Boyu (m.)	Dip Kütük Çapı (cm)	1.30 m. Çapı (cm)	Yıllık Halka Sayısı
118	Kuzey	21,5	22,0	18,0	24
205	Kuzey	20,5	25,5	20,5	27
319	Kuzey	21,0	25,0	21,0	26
427	Kuzey	22,5	21,0	17,0	23
526	Kuzeydoğu	19,5	21,5	17,0	25
632	Kuzey	20,5	19,0	13,0	23
701	Kuzey	20,0	21,0	17,0	24
822	Kuzey	19,0	18,0	14,5	20
914	Kuzey	19,5	16,0	12,0	20
1031	Kuzey	21,0	23,0	18,0	26
1095	Kuzey	21,5	24,5	15,5	25
1190	Kuzey	23,0	22,0	13,5	21
1296	Kuzeydoğu	22,0	18,5	11,0	20

Ağaçlar kesildikten sonra her bir gövdeden, TAPPI T 257 cm-02 standardına göre, yerden 0.5 m. yükseklikten, gövdenin orta kısmı ve dallanmanın başladığı noktadan 5 cm kalınlıkta teker şeklinde 3 ayrı kesit çıkarılmıştır. Bu sayede örneklemede ağacın tamamını temsil etmesi amaçlanmıştır. Numaralandırılarak bez çuvallara konulan örnekler vakit kaybedilmeden laboratuara getirilmiş, derin dondurucularda muhafaza altına alınmıştır.

2.2 METOT

Örneklerde anatomik ve kimyasal analizler gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizler ayrıntılı olarak aşağıda verilmiştir.

2.2.1 Anatomik Ölçümler

Sarıçam odununun anatomik özelliklerini belirlemek amacıyla, klorit yöntemine göre maserasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle göre her bir yükseltide kesilen ağaçların 1,30 m. yüksekliğindeki odun örnekleri kullanılmıştır. Elde edilen tekerlerin kabukları ayrıldıktan sonra odun üzerinde en dış 3 yıllık halkayı kapsayacak şekilde kibrit çöpü büyüklüğünde parçalar çıkarılmıştır. Bu parçalar 250 ml.'lik erlenmayere konarak içerisine 160 ml. saf su, 1,5 gr. sodyum klorit (NaClO_2) ve 10 damla (0,5 ml.) asetik asitle ilave edilmiş, erlenin ağzı küçük bir erlenle (50 ml) kapatılarak 78-80°C'deki su banyosuna konulmuştur. Erlenmayerin içerisindeki kibrit çöpü büyüklüğündeki parçalar yumuşayana kadar her saat başı 0,5 ml. asetik asit ve 1,5 gr. sodyum klorit ilave edilmiştir. Yumuşayan parçacıklar bir karıştırıcı ile ayrıştırılmış ve alkolle dehidrolize edilmiştir (su trompunda). Masere edilen odun örnekleri küçük bir şişede gliserin ile depo edilmiştir. Gliserinde depo edilen materyalden bir damla lam-lamel arasına alınmış, traheid boyu, traheid genişliği, lümen genişliği ve traheid tek çeper kalınlığı ölçülmüştür.

Traheid boyunu ölçmek amacıyla x4'lük objektif, traheid genişliği, lümen genişliği ölçümleri ise x40'lük objektif kullanılmıştır. Yapılan ölçümleri μm cinsinden düzenleyebilmek için aşağıdaki eşitliklerden yararlanılmıştır.

$$\text{x 4 objektif için 1 taksimat} = 25 \mu\text{m}$$

$$\text{x 40 objektif için 1 taksimat} = 2,5 \mu\text{m}$$

Odun traheidleri maserasyon yöntemine göre serbest hale getirildikten sonra preparatlar hazırlanmıştır. Odun traheidlerinin boyutları ölçüldükten sonra, keçeleşme oranı, esneklik katsayısı, katılık katsayısı, runkel oranı ve F faktörü gibi değerler kağıdın fiziksel dirençleri hakkında bilgi vermektedir. Maserasyon işlemi sonrasında elde edilen odun traheidleri, lif morfolojisi bakımından aşağıda belirtilen özellikler göz önünde bulundurularak incelenmiştir.

2.2.1.1 Keçeleşme Oranı

Keçeleşme oranında lif uzunluğunun artışı orantıyı olumlu yönde etkilemektedir. Birçok iğne yapraklı ağaç hamurunun keçeleşme oranı 100'ün üzerindeyken yapraklı ağaç odunlarında bu oran 70'in altına düşmektedir. Keçeleşme oranının 70'in altına düşmesi ile kağıdın direnç özelliklerinde azalma meydana gelmektedir. Keçeleşme oranı 2.1 no'lu eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır (Kırcı 2000).

$$\text{Keçeleşme oranı} = \text{Lif(Traheid) Uzunluğu} / \text{Lif (Traheid) Genişliği} \quad (2.1)$$

2.2.1.2 Rijidite

Rijidite (katılık katsayısı) doğrudan doğruya hücre çeperinin kalınlığı ile ilgilidir (Tank 1980; Kırcı 2000). Rijidite 2.2 no'lu eşitliğe göre hesaplanmıştır.

$$\text{Rijidite} = \text{Lif (Traheid) çeper kalınlığı} \times 100 / \text{Lif Genişliği} \quad (2.2)$$

2.2.1.3 Runkel Oranı

Runkel oranı ($2 \times \text{Lif çeperi kalınlığı} / \text{Lümen çapı}$) bağıntısından elde edilmekte ve bu sonuç doğrultusunda lifler 3 grup altında toplanmaktadır.

- a) Runkel oranı > 1 olan kalın çeperli lifler
- b) Runkel oranı $= 1$ olan orta kalın çeperli lifler
- c) Runkel oranı < 1 olan ince çeperli lifler (Kırcı 2000).

Runkel oranı, yırtılma, patlama ve kopma uzunluğu gibi fiziksel direnç özelliklerini tanımlamada etkilidir.

2.2.1.4 Elastikiyet (Esneklik) Katsayısı

Elastikiyet (esneklik) katsayısı (Lümen çapı x 100 / Lif genişliği) bağıntısından elde edilmektedir. Elastiklik oranına göre lifler 4 grup altında toplanmaktadır (Kırcı 2000).

- a) **Elastiklik katsayısı 75'ten büyük olan çok esnek lifler:** Yoğunluğu $0,5 \text{ g/cm}^3$ 'den az olan ince çeperli, geniş lümenli hücrelerden oluşan odunlar bu gruba dahil edilmiştir.
- b) **Elastiklik oranı 50-75 arasında olan esnek lifler:** Orta yoğunluktaki odunlardan ($0,5-0,7 \text{ g/cm}^3$) elde edilmektedir. Liflerde enine kesit oval şekillidir.
- c) **Elastiklik oranı 30-50 arasında olan rijit lifler:** Bu değeri $0,7-0,8 \text{ g/cm}^3$ yoğunluğa sahip olan odunlardan elde edilir.
- d) **Elastiklik katsayısı 30'dan küçük olan rijit lifler:** Yoğunluğu $0,8 \text{ g/cm}^3$ ve daha yüksek olan odunlardan elde edilir.

2.2.1.5 F Faktörü

Maserasyon sonrası serbest hale getirilen odun traheidlerinde F faktörü, traheid uzunluğunun çeper kalınlığına orantısı ile belirlenmektedir.

2.2.2 Odun ve Kabuk Örneklerinin Kimyasal Analizlere Hazırlanması

Sarıçam ağacında çözünürlük deneyleri ve ana bileşenlerin tayini için, her 100 m. yükseltiden alınan ağaçlarda 0,50 m. yükseklikten, orta kısmından ve dallanmanın başladığı yerden 5 cm.'lik disk şeklinde kesitler alınmıştır. Bu disk şeklindeki kesitlerin alt ve üst kısmından 1 cm.'lik kısımları kesilerek ağacı kesmekte kullanılan testereye sürülen gazyağının giderilmesi amaçlanmıştır. Ağacın üç farklı noktasından alınan 3 cm.'lik odunun 1/4'lük kısmı, iç ve dış kabuklarından yeterli bir miktar alınarak kromatografik analizler yapılncaya kadar derin dondurucuda muhafaza altına alınmıştır. Şekil 2.1'de uygulanan deneyler ve akış planı görülmektedir.

Disklerden alınan odun parçaları kibrit çöpü büyüklüğünde, iç ve dış kabuk örnekleri ise keskin bıçaklar yardımıyla küçük parçalara ayrıldıktan sonra ayrı ayrı yongalanmıştır. Daha sonra örnekler donduruculu kurutucuda (freeze dryer) bir gün süre ile kurumaya bırakılmıştır. Bu işlemin sonunda, her bir yükseltiden elde edilen kibrit çöpü büyüklüğündeki odun

parçaları ve küçük parçalar halindeki iç ve dış kabuk örnekleri TAPPI T II – M 45 standardına göre laboratuvar tipi Wiley değirmeninde 1 mm.'den daha küçük hale gelecek şekilde öğütülmüştür. Şekil 2.2 de örnekleri öğütmekte kullanılan laboratuvar tipi Wiley değirmeni görülmektedir.

Kromatografik deneylere başlamadan bir gün önce, odun, iç ve dış kabuk unları tekrar donduruculu kurutucuya konarak olası rutubetin giderilmesi amaçlanmıştır. Genel kimyasal analizler için bu işlem uygulanmamıştır. Örnekler daha sonra rutubetlerinin değişmemesi amacıyla ağzı kilitli plastik torbalara konarak muhafaza altına alınmıştır. Hücre çeperi ana bileşenleri ve çözünürlük deneyleri 3 tekrar, kromatografik analizlerde ise uygun konsantrasyon tespit edildikten sonra tek bir enjeksiyon yapılmıştır.

2.2.3 Rutubet Tayini

Odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerine uygulanan, holoselüloz, α -selüloz ve lignin gibi hücre çeperi ana bileşenleri ve %1'lik NaOH çözünürlüğünü belirlemek amacıyla, örneklerin içerdiği rutubet miktarları belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalar esnasında kullanılan materyalin rutubet tayini, deneye başlanmadan önce yapılmıştır. Rutubet tayinlerinde, odun, iç ve dış kabuk örneklerinde asli bileşenler ve çözünürlük deneylerinde kullanılan 1 mm'den küçük örnekler kullanılmıştır.

Sabit tartıma getirilen krozelere konan 5 g örnek hassas terazide tartımı yapılarak ilk ağırlıkları (M_r) belirlenmiş ve $105 \pm 3^\circ\text{C}$ sıcaklıktaki etüve konan örnek tam kuru ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan örnekler desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartılarak tam kuru ağırlıkları (M_0) belirlenmiştir. Örneklerin içerdikleri % rutubet miktarları eşitlik 2.3'den faydalanılarak hesaplanmıştır.

$$r = \frac{(m_r - m_0)}{m_0} \times 100 \quad (2.3)$$

r : Örneğin % rutubeti

m_r : Örneğin Rutubetli haldeki ağırlığı

m_0 : Örneğin tam kuru haldeki ağırlığı

2.2.4 Hücre Çeperi Ana Bileşenlerinin Belirlenmesi

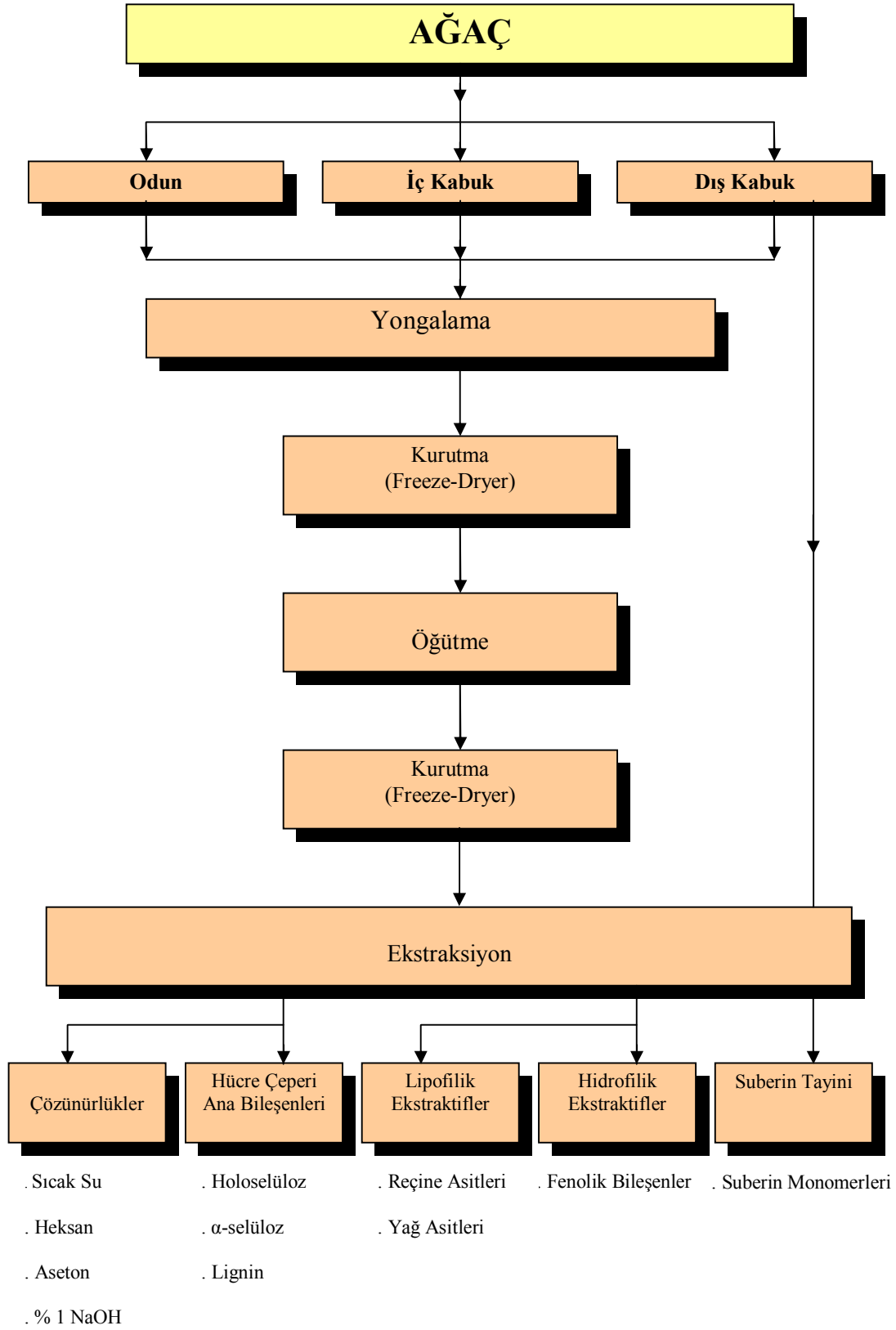
Odun, iç ve dış kabuk örneklerinde hücre çeperi ana bileşenleri olan holoselüloz, α -selüloz ve lignin miktarını belirlemek amacıyla aşağıdaki yöntemlere göre analizler gerçekleştirilmiştir.

2.2.4.1 Holoselüloz Tayini

Holoselüloz oranının belirlenmesinde Wise ve John (1952) tarafından geliştirilen klorit yöntemi uygulanmıştır. Holoselüloz tayininde ekstraktif maddeleri uzaklaştırılmış 5 g hava kurusu örnek, 160 ml. saf su, 1,5 g NaClO_2 ve 10 damla (0,5 ml.) buzlu asetik asitle birlikte 250 ml'lik bir erlenmayere konularak bir saat süre ile 78-80°C'deki su banyosunda tutulmuş ve örnek konulan erlenmayerin ağzı ters çevrilmiş daha küçük bir erlenmayerle kapatılmıştır. Her bir saatte yeniden 1,5 g NaClO_2 ve 10 damla (0,5 ml.) buzlu asetik asit ilave edilmiş olup bu işlem üç kez tekrarlanmıştır.

Deney esnasında asetik asit ortamın pH'ını 4 civarında tutup ClO_2 lignini oksitleyerek klorolignin halinde çözerek karbonhidratlardan ayırmaktadır (Eroğlu 1990).

Holoselüloz miktarı deney sonrası tam kuru ağırlığın, tam kuru örnek ağırlığına oranlamasıyla hesaplanmıştır.



Şekil 2.1 Uygulanan deneyler ve akış planı.



Şekil 2.2 Örnekleri öğütmekte kullanılan değirmen (Fotoğraf: İlhami Emrah Dönmez 2008).

2.2.4.2 α -selüloz Tayini

Selülozu oluşturan alfa (α), beta (β) ve gamma (γ) kısımları içinde alkaliye en dayanıklı olan kısım α -selüloz'dur. Kullanılan bütün yöntemlerde α -selüloz alkalide çözünürlük yöntemleriyle elde edilmektedir (Hafizoğlu 1982).

Bu amaçla % 17,5'lik NaOH (20 C°) muamelesine, % 5, % 10, % 18'lik NaOH (20 C°) muamelesine, % 21,5'lik NaOH (20 C°) muamelesine, % 1'lik NaOH (100 C°) muamelesine ve % 10'luk KOH (100 C°) muamelesine dayanan yöntemler bulunmaktadır (Kuduban 1996; Gümüşkaya 2002).

Bu çalışmada % 17,5'lik NaOH (20 C°) muamelesine dayanan alkali yöntemi kullanılmıştır. % 17,5'lik NaOH'te çözünmeyen kısım α -selüloz, çözünen kısmın nötrleştirilmesinde çökelen kısım β -selüloz ve çökelmeyen kısım da γ -selüloz olarak bilinmektedir. Son

yıllardaki çalışmalar odunda sadece α - ve β -selülozun bulunduğunu, γ -selülozun ise pişirme ve ağartma işlemleri sırasında meydana geldiğini göstermektedir (Hafizoğlu 1982).

% 17,5'lik NaOH yönteminde, 2 g holoselüloz örneği alınarak 250 ml'lik beher içerisine konmuştur. Daha sonra üzerine % 17,5'lik NaOH çözeltisinden 10 mL ilave edilmiş ve beher 20 C°'ye ayarlanmış bir su banyosuna yerleştirilmiştir. Cam bagetle karıştırılarak örneklerin hepsinin NaOH ile ıslatılması sağlanmıştır. İlk % 17,5'lik NaOH ilavesinden 5 dak. sonra 5 ml daha NaOH çözeltisi ilave edilmiş ve örnek iyice karıştırılmıştır. Bu işlem 5'er dak ara ile 3 kez tekrarlanmıştır. Karışım 20 C°'de 30 dakika bekletildikten sonra üzerine 33 ml destile su ilave edilerek alkali konsantrasyonu % 8,3'e indirilmiş ve 1 saat bekletilmiştir. Süre sonunda örnek orta geçirgenlikteki darası alınmış bir krozedden süzülerek önce 20 C°'deki % 8,3'lük 100 mL NaOH ile ve ardından da 20 C°'deki destile su ile iyice yıkanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığındaki % 10'luk 15 ml asetik asit krozeyle dökülerek 3 dak. bekletilmiştir. Süre bitiminde örnek 20 C°'deki destile su ile asitten arınana kadar yıkanmıştır. Son olarak örnek 250 ml destile su ile vakum açılıp kapatılmak suretiyle yıkanmıştır. İşlemlerin ardından örnek 103±2 C°'de kurutularak tartılmış ve α -selüloz eşitlik 2.4'e göre hesaplanmıştır (Rowell vd. 2005).

$$\% \alpha\text{-selüloz} = \frac{[(A/B) \times 100] \times \% \text{Holoselüloz}}{100} \quad (2.4)$$

A : Deney sonrası tam kuru örnek ağırlığı (g)

B : Deney öncesi tam kuru örnek ağırlığı (g)

2.2.4.3 Lignin Tayini

Bitkisel maddelerdeki lignin oranının tayini için birçok yöntem kullanılmasına rağmen en çok tercih edileni “Klason Lignini” yöntemidir. Bu yöntemde sülfürik asit (H_2SO_4) karbonhidratları hidrolizyarak çözer ve aside dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir.

Lignin tayini için önce numunelerde ligninle beraber çözünmeden kalan bazı ekstraktiflerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için daha önceden heksan ekstraksiyonuna tabi tutulan örnekler kullanılmıştır. Lignin miktarının belirlenmesinde TAPPI T 222 om-02 standart metodundan yararlanılmıştır. Bu metoda göre, ekstraktiflerden arındırılmış 1 g örnek 50

ml'lik bir behere konularak üzerine % 72'lik H_2SO_4 'den 15 ml ilave edilmiş ve 12-15 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda beher içerisindeki karışım 1 lt'lik erlenmayere aktarılmış ve asit konsantrasyonu % 3 olacak şekilde erlendeki sıvı miktarı 560 ml. olana kadar destile su ile seyreltilmiştir. Daha sonra bu karışım bir soğutucu altında 4 saat süre ile kaynatılmıştır. Bu işlemden sonra kalıntı krozeden süzülerek sıcak saf su ile yıkanmış ve elde edilen kalıntı 103 ± 2 °C'de etüv içerisinde kurutulmuştur. Sonrasında desikatörde soğutulup tartılan kroze başlangıçta kullanılan örnek ağırlığına oranla hesaplanmıştır.

2.2.5 Çözünürlük Değerlerinin Belirlenmesi

Odun, iç ve dış kabuk örneklerinde, heksan, aseton:su (95:5, v:v) gibi organik çözücüler, sıcak su ve %1'lik NaOH çözünürlüğü değerleri aşağıdaki yöntemler kullanılarak belirlenmiştir. Organik çözücüler ve sıcak su ekstraksiyonu sonrasında elde edilen değerler gravimetrik yöntemle göre mg/g olarak tespit edilirken, %1'lik NaOH çözünürlüğünde % çözünen madde miktarı olarak hesaplanmıştır.

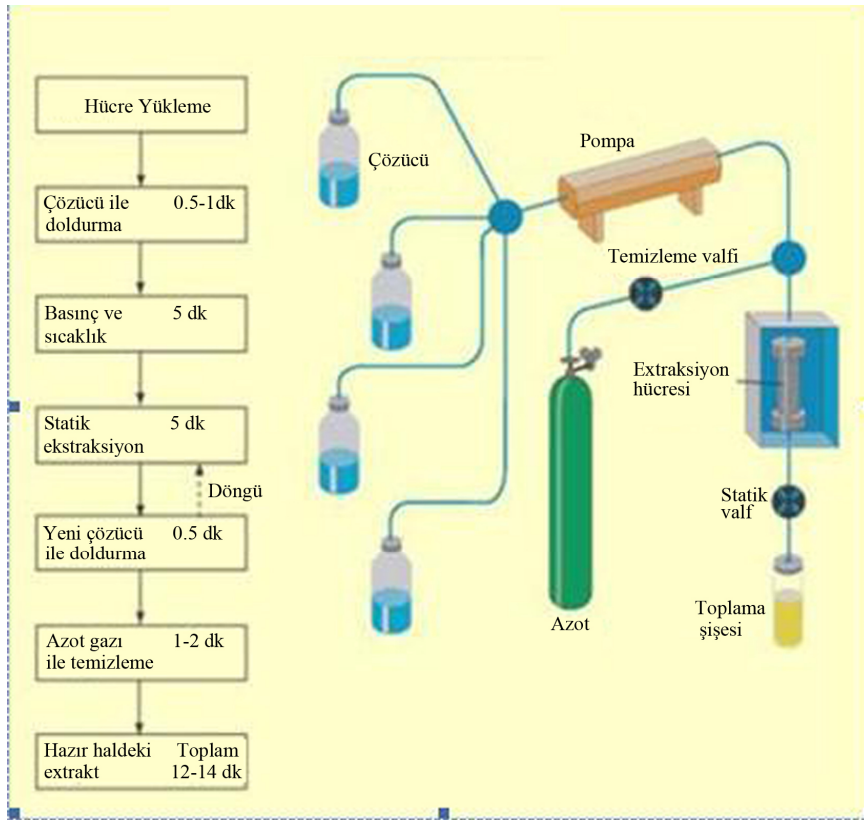
2.2.5.1 Organik Çözücülerle (Heksan, Aseton:su) Ekstraksiyon

Lipofilik ve hidrofilik bileşenleri tespit etmek amacıyla örnekler heksan ve aseton:su gibi organik çözücülerle ekstrakte edilmiştir. Bu sayede toplam lipofilik ve hidrofilik madde miktarı belirlenmiştir. Heksan ve aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü miktarlarını tespiti için ASE (Accerelated Solvent Extractor-Hızlandırılmış Çözücü Ekstraksiyonu)'den yararlanılmıştır. Böylece daha az sürede daha etkin bir ekstraksiyon uygulanmıştır. Şekil 2.3'de ekstraksiyon için kullanılan ASE cihazı ve şekil 2.4'de cihazın çalışma prensibi görülmektedir. Ekstraksiyon sonrasında, heksan ve aseton:su karışımından elde edilen yaklaşık olarak 54 ml. ekstrakt kullanılan çözücü ile 100 ml.'ye tamamlanmıştır.

Ekstraktif maddenin ayrıştırılması sırasında kullanılan ASE ile elde edilen heksan ve aseton:su (95:5, v:v) karışımı ekstratından 20 ml alınmış ve başlangıçtaki ağırlığı belli olan cam tüplere konularak, azot gazı altında çözücü buharlaştırılmıştır. Bu işlem her bir örnek için 3 kez tekrar edilmiştir. Çözücülerin bulunduğu cam tüpler, daha sonra tartılarak sonuçlar gravimetrik olarak 2.3 nolu eşitliğe göre hesaplanmıştır (Örså vd. 1997; Wilföör vd. 2003b). Kalan 40 ml.'lik çözücü ve ekstrakt kısmı daha sonra ekstraktif madde bileşimini belirlemede kullanılmak amacıyla +4°C sıcaklıkta muhafaza edilmiştir.



Şekil 2.3 Ekstraksiyon için kullanılan ASE cihazı (Fotoğraf: İlhami Emrah Dönmez 2008).



Şekil 2.4 ASE cihazının çalışma prensibi.

Üst tabladaki metal hücrelerin alt kısmı vidalı metal kapaklarla kapatıldıktan sonra içerisine silindirle aynı çapta olan selüloz plakalar yerleştirilmiş ve sonrasında yaklaşık 4 g. tam kuru örnek konmuştur. Silindirin üst kısmında kalan boşluk, çözücü ile yıkama sırasında örneklerin yüzmesini ve olabilecek sızıntıları önlemek amacıyla temiz kumlarla örtülmüş ve tekrar vidalı metal kapaklarla kapatılmıştır. Her bir yükseltiden elde edilen odun, iç ve dış kabuk unu ayrı silindirlere doldurulmuştur. Aynı zamanda alt tablaya her bir yükselti için 3 adet temiz şişe yerleştirilerek çözücülerin bu noktalara toplanması sağlanmıştır. Bu şişelerden ilki heksan, ikincisi aseton:su (95:5, v:v), üçüncüsü ise sıcak su ekstraktları için kullanılmıştır. Daha sonra sisteme bağlı bilgisayar sayesinde heksan ve aseton:su (95:5, v:v) karışımı için 90 °C sıcaklıkta 13,8 mPa statik döngüye sahip program ile 5 dakikalık ekstraksiyonun 3 kez tekrar edilmesi sağlanmıştır. Sıcak su ekstraksiyonu için ise aynı basınç ve süreler uygulanırken sıcaklık 100 °C olarak ayarlanmıştır. Yaklaşık 6 ml çözücü ile doldurulan metal hücreler, 5 dakika boyunca ısı ve basınca tabi tutulmuştur. Sonrasında tekrar 5 dakika statik basınç ve ekstraksiyona tabi tutulan hücrelerdeki çözücü alt tabladaki toplama şişelerine aktarılmıştır. Bu işlem yapılan programa göre 3 kez çözücü ile yıkama işlemi ve statik basınç tekrarlanmış, toplamda 54 ml. heksan kullanılmıştır. Heksan ile ekstraksiyonun bitmesinden sonra azot gazı ile metal ekstraksiyon hücreleri basınç altında temizlenmiş, aseton:su (95:5, v:v) ve su için aynı işlemler tekrar edilmiştir. Her bir çözeltinin ekstraksiyon işlemi sonrasında azot gazı ile basınç altında temizleme işlemi tekrar edilmiştir. Ekstraksiyon sonrasında çözünen madde miktarı 2.5 no'lu eşitlikten yararlanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Çözünürlük Miktarı} = \frac{\frac{A - B}{C \times E}}{D} \times 1000 \quad (2.5)$$

A : Deney sonrası tüplerin/alüminyum kapların ağırlığı (g)

B : Boş tüplerin/kapların ağırlığı (g)

C : Deney esnasında kullanılan ekstrakt miktarı (ml)

D : Toplam ekstrakt hacmi (ml)

E : Ekstraksiyon esnasında kullanılan tam kuru katı örnek ağırlığı (g)

2.2.5.2 Sıcak Su Çözünürlüğü

ASE cihazı ile ekstraksiyon sonrasında elde edilen yaklaşık 54 ml. sıcak su ekstraktı 100 ml.'lik balon jojeye aktarılmıştır. Sonrasında destile su ile 100 ml.'ye tamamlanmış ve 20

ml.'lik kısmı alınarak alüminyum kaplara aktarılmıştır. Her bir yükselti için ayrı ayrı olarak yapılan bu işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Alüminyum kaplara aktarılan ekstraktlar $105\pm3^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde bir gece bekletilerek suyun uzaklaşması sağlanmıştır. Kaplar daha sonra tartılarak, sıcak su çözünürlüğü 2.3 nolu bağıntıya göre gravimetrik olarak mg/g olarak hesaplanmıştır (Örså vd. 1997; Wilföör vd. 2003b).

2.2.5.3 % 1 NaOH Çözünürlüğü

TAPPI T 212 om 02 standardına göre 2 g örnek 200 ml'lik bir erlenmayere konulduktan sonra üzerine %1'lik NaOH çözeltisinden 100 ml. ilave edilmiştir. Erlenmayerin ağzı küçük bir erlenmayerle kapatılarak 100°C 'deki su banyosuna konulmuş ve bir saat süre ile su banyosunda bekletilmiştir. Bu süre zarfında erlenmayer belli aralıklarla karıştırılmış ve bu sürenin sonunda erlenmayerdeki kalıntı darası alınmış bir cam kroze yardımıyla süzölmüştür. Daha sonra %10'luk 50 ml asetik asit ve sıcak su ile yıkanan örnekler $103\pm2^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulmuş ve desikatörde soğutularak tartılmıştır. Çözünen madde miktarı başlangıçtaki kuru ağırlığa oranla % olarak hesaplanmıştır.

2.2.6 Ekstraktif Maddelerin Belirlenmesi

Sarıçam odun, iç ve dış kabuğunun lipofilik ve hidrofilik bileşenlerini tespit etmek amacıyla ASE cihazı sonrasinda elde edilen heksan ve aseton:su (95:5, v:v) ekstratlarından yararlanılmıştır.

Donduruculu kurutucuda kurutulan odun, iç kabuk ve dış kabuk örnekleri ayrı ayrı, önce heksan ile muamele edilerek lipofilik maddeler daha sonrada aseton:su (95:5 v/v) karışımıyla hidrofilik maddeler ayrıştırılmıştır (Wilföör vd. 2003a b c).

Elde edilen 54 ml.'lik heksan ve aseton:su (95:5, v:v) ekstraktları, 100 ml.'ye kullanılan çözücü ile tamamlanmış, gravimetrik olarak toplam ekstraktif madde miktarı belirlenmiş ve kalan 40 ml.'lik kısım analitik analizler yapılmıncaya kadar $+4^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza altına alınmıştır.

2.2.6.1 Lipofilik Bileşenlerin Analizi ve Sabunlaştırma

ASE'den elde edilen ekstraktlardan odun ve dış kabuk örnekleri sabunlaştırma işlemine tabi tutularak GC-FID ve GC-MS'de analiz edilmiştir. İç kabuk örnekleri ise herhangi bir ön işleme tabi tutulmadan 100 ml.'lik şişelerden belirli bir miktar (yaklaşık 0,3 ml.) deney tüplerine alınarak 2 ml. heneicosanoic asit (21:0 asit) ve betulinol karışımı internal standart (ISTD) olarak ilave edilmiştir. Su banyosunda azot gazı altında tamamen buharlaştırılan ekstrakt ve standart karışımı silillendirilmek üzere muhafaza altına alınmıştır.

Sarıçam odun ve dış kabuk örneklerinde her bir yükselti için elde edilen heksan ekstraktlarına sabunlaştırılma işlemi ayrı ayrı uygulanmıştır. Sabunlaştırma işlemi için yaklaşık 0.5 ml ekstrakt 15 ml. test tüpüne aktarılmış ve su banyosunda heksan uzaklaştırılmıştır. Daha sonra 0.5 N alkollü (%90'lık etil alkol) KOH çözeltisinden 2 ml. ilave edilen tüpler belli aralıklarla karıştırılmak suretiyle 70°C fırında 3.5 saat tutulmuştur. Bu sürenin sonunda aynı miktarda destile su ilave edilen test tüplerine 2-3 damla metil oranj ilave edilmiştir. 0.5 N H₂SO₄ ilavesiyle renk değişimi gözlenmiş ve pH'nın 3.5 olması sağlanmıştır. Bu aşamadan sonra 1 ml MTBE (Methyl tert buthyl ether) ilave edilen test tüpleri iyi bir şekilde çalkalanmış ve MTBE fazı başka bir test tüpüne aktarılmıştır. Bu işlem 3 kez tekrarlanmış ve örneklerde sabunlaşabilen maddelerin tamamının alınması hedeflenmiştir.

Diğer test tüpüne alınan MTBE fazına 0,02 mg/ml olacak şekilde önceden hazırlanan betulinol, C21, Ch17 ve TGst den oluşan 2 ml karışım internal standart (ISTD) olarak ilave edilmiştir. Su banyosunda azot gazı altında buharlaştırılan karışım silillendirilmek üzere muhafaza altına alınmıştır.

2.2.6.2 Hidrofilik Bileşenlerin Analizi

Gravimetik analiz sonrası 100 ml.'lik şişelerde +4°C sıcaklıkta bekletilen 40 ml. aseton:su karışımının analitik analizi için ekstraktlar herhangi bir ön işleme tabi tutulmamıştır. Bu bağlamda, 0,25 ml. ekstrakt ve 2 ml. internal standart (ISTD) (heneicosanoic asit (21:0 asit) ve betulinol karışımı) 15 ml.'lik test tüplerinde karıştırılmış ve su banyosunda azot gazı altında çözücülerin buharlaşması sağlanmıştır. Sonrasında test tüpleri silillendirilmek üzere +4 °C'de saklanmıştır.

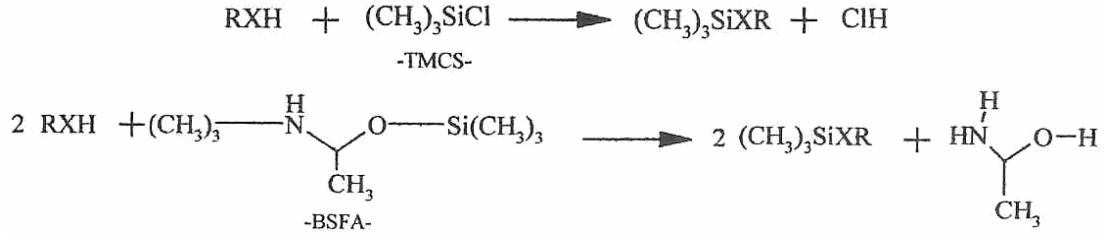
2.2.6.3 Suberin Tayini

Standart olarak kullanılmak üzere bir balon joje içerisine yaklaşık 0,5 g kolesterol konmuş ve asetonla 50 ml.'ye tamamlanmıştır. Daha sonra, hazırlanan kolestrol karışımından 1 ml. alınarak 50 ml.'lik test tüpüne aktarılmış ve su banyosunda azot gazı altında asetonun buharlaştırılması sağlanmıştır. Sonrasında aynı test tüpüne 100 mg. öğütülmüş ve ekstraktiflerinden arındırılmış tam kuru haldeki dış kabuk unu ilave edilmiştir. Dış kabuk unlarının üzerine 0,5 M alkollü KOH (%90'lık etil alkol) çözeltisinden 10 ml ilave edilmiş ve 70 °C'lik etüvde sık aralıklarla karıştırılarak 1,5 saat bekletilmiştir. Hidroliz tamamlandıktan sonra katı kısmın çökmesi beklenmiş ve sıvı kısımdan 1 ml alınarak 15 ml.'lik test tüpüne aktarılmıştır. 1 ml. destile su ilave edilerek karıştırılan test tüpüne 2-3 damla bromkresol yeşili ilave edilmiş ve rengin mavi olması sağlanmıştır. Sonrasında 2-3 damla 0,25 M H₂SO₄ ilave edilen ekstraktta rengin sarı olması beklenmiş ve bu sayede pH'nın 3-3,5 dolaylarında olması sağlanmıştır. Daha sonra 2 ml MTBE ilave edilen test tüpü sıkı bir şekilde karıştırılmış ve üstte toplanan MTBE fazı ayrı bir test tüpüne aktarılmıştır. Aynı işlem 3 kez tekrarlanmıştır. Su banyosunda azot gazı altında buharlaştırılan MTBE fazı silillendirilmek üzere muhafaza altına alınmıştır (Ekman ve Reunanen 1983).

2.2.7 GC ve GC-MS Analizleri

Hazırlanan örneklerin kalitatif ve kantitatif olarak GC-FID ve GC-MS'de analiz edilebilmeleri için öncelikle uçucu bileşenlerin türevlerine dönüştürülmeleri gerekmektedir.

Odun, iç ve dış kabuk örneklerinin tamamında gerek heksan ekstraktlarında gerekse aseton:su ekstraktlarında ve dış kabuk örneklerinde suberin bileşenlerini belirlemek amacıyla aynı silillendirme yöntemi uygulanmıştır. Buna göre, sıcak su banyosunda azot gazı altında buharlaştırılan çözücü ve ISTD içeren test tüplerine önceden başka bir tüpün içerisinde hazırlanmış 1 hacim pyridine, 4 hacim N,O-bis(trimetil silil) trifloroasetamid (BSTFA) ve 1 hacim trimetil klorosilan (TMCS) karışımından 150 µl ilave edilmiştir. Test tüpleri vortex cihazında karıştırıldıktan sonra, 70°C etüvde sık aralıklarla karıştırılarak 1 saat bekletilmiştir. Bu aşamadan sonra viallere alınan örnekler öncelikle bileşenlerinin tespit edilmesi amacıyla GC-MS ardından miktar hesaplanması için GC-FID'ye enjekte edilmiştir. Şekil 2.5'de BSTFA ve TMCS reaktifleri ile sililasyon reaksiyonları gösterilmektedir.



Şekil 2.5 TMCS ve BSTFA reaktifleri ile sililasyon reaksiyonları.

2.2.7.1 GC-MS Analiz Koşulları

Lipofilik, hidrofilik maddeleri ve suberin monomerlerini tayin etmek amacıyla aynı kromatografi cihazları ve aynı koşullar kullanılmıştır. Odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerinde heksan ve aseton:su (95:5, v:v) ekstraktlarında ve suberin tayininde yararlanılan GC-MS cihazına ilişkin analiz şartları aşağıda verilmiştir.

GC-MS	: HP 6890-5973 GC-MSD
Kolon	: HP-1, 25 m , 0.20 mm iç çapı, 0.11 µm film kalınlığında
Taşıyıcı Gaz	: Helyum, 0.8 ml / dakika
Split oranı	: 1:20
Enjektör Bloğu sıcaklığı	: 280 °C
Sıcaklık Programı	: 80 °C’de 0,5 dak. bekleyerek, 8 °C/dak. artarak 300 °C’ye kadar
İyonlaşma enerjisi	: 70 eV

2.2.7.2 GC Analiz Koşulları

Sililendirme işleminden sonra viallere aktarılan ekstraktlar, öncelikle bileşenlerin kalitatif tespiti için GC-MS’de analiz edilmiştir. Sonrasında ise kantitatif olarak analiz edebilmek amacıyla GC-FID cihazından yararlanılmıştır. Örneklerin aseton:su (95:5, v:v) ekstraktlarında tespit edilen bazı bileşen gruplarının MS kromatogramlarında bir diğer bileşen grubuyla çakıştığı (overlapping) gözlenmiş ve bu bileşen gruplarını aşağıda belirtilen kolonlarda ayırmak mümkün olmamıştır. Bu maksatla GC özellikleri aynı kalmak koşuluyla kısa kolon (5 m.) kullanılmış ve bu şekilde daha sağlıklı bir ayırım gerçekleştirilmiştir. Örneklerin analizinde kullanılan GC cihazının analiz koşulları aşağıda verilmiştir.

GC	: Pelkin Elmer Autosystem XL gaz kromatograf
Kolon	: HP-1, 25 m., 0,20 mm. iç çapı ve 0,11 µm film kalınlığında
Dedektör	: FID (Flame Ionization Dedector)
Taşıyıcı Gaz	: Hidrojen, 0,8 ml/dakika
Split oranı	: 1:24
Enjektör Bloğu sıcaklığı	: 260 °C
FID sıcaklığı	: 320 °C
Sıcaklık Programı	: 120 °C'den başlayarak ve 6 °C/dak. artarak 320 °C'ye kadar

2.3 VERİLERİN DEĞERLENDİRİLMESİ

Elde edilen verilerin değerlendirilmesinde SPSS 11.0 paket programından yararlanılmıştır. Yükseltinin odun, iç ve dış kabuktaki kimyasal değişimine etkisini ve odundaki anatomik özellikleri kıyaslayabilmek amacıyla tek yönlü varyans analizi (One-way ANOVA) testi uygulanmıştır (Özdamar 1997; Altunışık 2002). Gruplar arasında farklılık olduğu durumda bu farkın % 95 güven aralığında anlamlı olup olmadığı Duncan testiyle belirlenmiştir.

BÖLÜM 3

BULGULAR

3.1 ANATOMİK ÖZELLİKLERE AİT BULGULAR

Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odununun anatomik özelliklerini belirlemek amacıyla her bir yükseltiden elde edilen odun örneklerine maserasyon yöntemi uygulanmıştır. Bunun sonucunda, traheid boyu, traheid genişliği, lümen genişliği ve tek çeper kalınlığı ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

Anatomik özelliklerin belirlenmesinin ardından sarıçam odununun keçeleşme oranı, rijidite (katılık katsayısı), runkel oranı, elastikiyet katsayısı ve F faktörü gibi değerler incelenmiştir.

3.1.1 Traheid Uzunluğu

Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) odunu traheid uzunluğu (TRU) her bir yükseltide ayrı ayrı ölçülmüştür. Yapılan ölçümlere ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, traheid uzunluğu farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla Duncan testi yapılmıştır.

Traheid uzunluğuna ait ortalama, minimum, maksimum değer ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.1’de, Duncan testi ve grafiksel gösterimi Şekil 3.1’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.2’de verilmiştir.

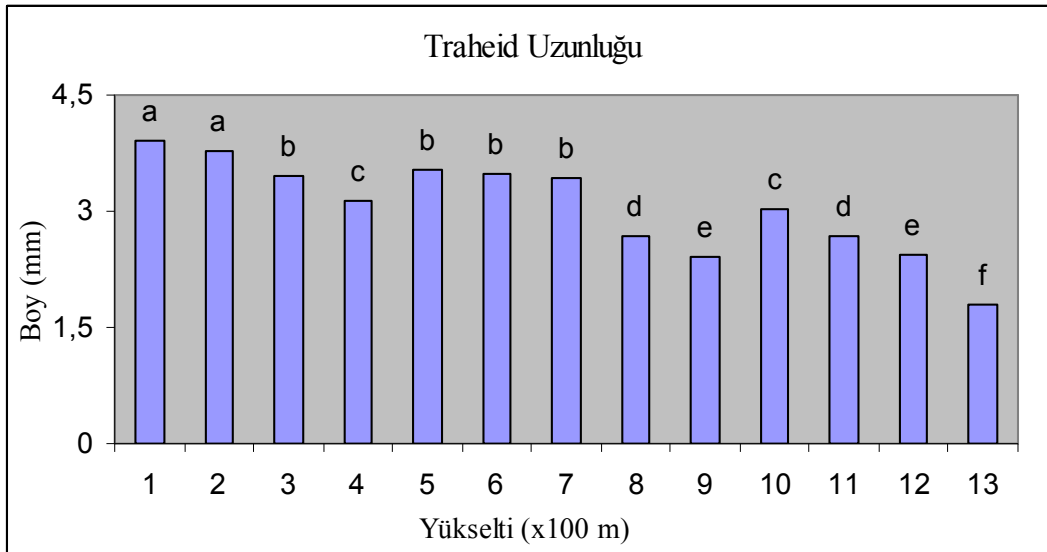
Yapılan ölçümlerde en uzun traheid uzunluğu 3,911 mm ile 100 m. yükseltideki örneklerde ölçülmüştür. Yükselti arttıkça traheid uzunluğunda önemli derecede azalış olduğu gözlemlenmiştir. Örneklerin alındığı en yüksek nokta olan 1300 m.’de 1,790 mm ile en kısa traheid uzunluğuna sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.1 Traheid uzunluğuna ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama TRU (μm)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. TRU (μm)	Max. TRU (μm)
100	100	3911,00	284,73	40,26	3175	4325
200	100	3768,50	722,07	102,11	2550	4725
300	100	3466,50	362,79	51,30	2450	4400
400	100	3144,50	561,68	79,43	2075	4000
500	100	3529,50	453,29	64,10	2300	4375
600	100	3470,50	454,89	64,33	2650	4400
700	100	3426,00	384,25	54,34	2875	4550
800	100	2679,00	299,71	42,38	2075	3475
900	100	2417,50	284,29	40,20	1700	3250
1000	100	3038,50	428,90	60,65	2500	4800
1100	100	2671,00	323,30	45,72	1825	3325
1200	100	2450,50	295,39	41,77	1925	2850
1300	100	1790,00	242,54	34,30	1500	2800

Tablo 3.2 Traheid uzunluğuna ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	231000000	12	19231544,872	112,878	***0,000
Gruplar İçi	109000000	637	170374,568		
Toplam	339000000	649			
*** P<0,001					



Şekil 3.1 Traheid uzunluğunun yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.1.2 Traheid Genişliği

Traheid genişliğini (TG) belirlemek amacıyla yapılan ölçümlerde ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, traheid genişliği farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla Duncan testi yapılmıştır.

Traheid genişliğine ait ortalama, minimum, maksimum değer ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.3’de Duncan testi ve grafiksel gösterimi Şekil 3.2’de varyans analizine ait sonuçlar Tablo 3.4’de gösterilmektedir.

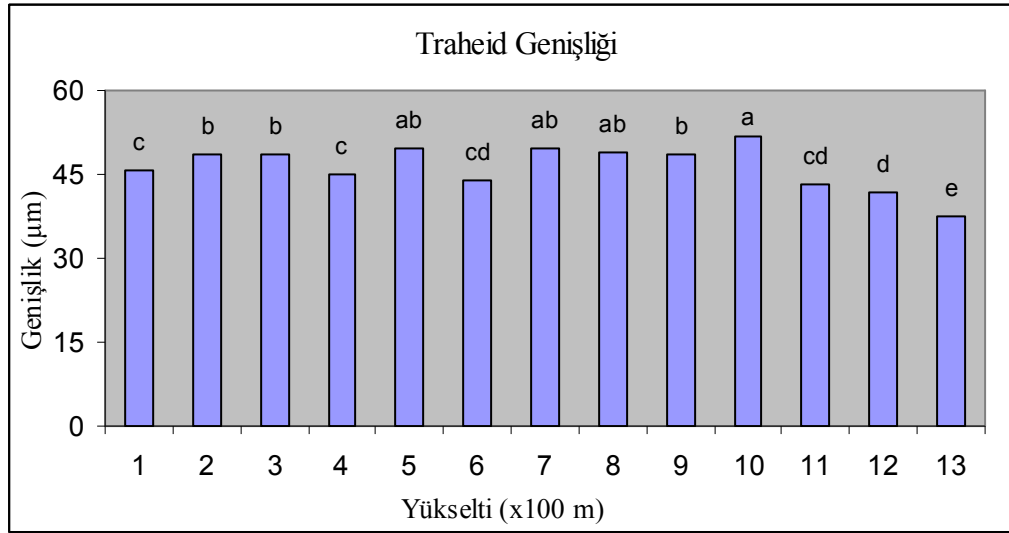
Yapılan ölçümlerde traheid genişliği bakımından belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. En geniş traheid hücresi 51,80 μm ile 1000 m. yükseltideki örneklerde ölçülürken 1300 m. yükseltideki örneklerde 37,45 μm ile en dar traheidler görülmüştür. Diğer yükseltilerdeki örneklerin ortalama traheid genişlikleri birbirine çok yakın değerlerde bulunmuştur.

Tablo 3.3 Traheid genişliğine ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama TG (μm)	Standart Sapma	Standart Hata	Minimum TG (μm)	Maksimum TG (μm)
100	100	45,55	3,28	0,46	37,50	50,00
200	100	48,65	4,87	0,68	40,00	62,50
300	100	48,50	5,73	0,81	37,50	62,50
400	100	45,15	5,92	0,83	32,50	62,50
500	100	49,75	6,96	0,98	35,00	65,00
600	100	44,10	9,45	1,33	32,50	62,50
700	100	49,75	6,45	0,91	35,00	65,00
800	100	48,95	5,84	0,82	40,00	70,00
900	100	48,75	3,61	0,51	42,50	57,50
1000	100	51,80	7,10	1,00	40,00	70,00
1100	100	43,10	9,55	1,35	30,00	57,50
1200	100	41,90	9,63	1,36	25,00	55,00
1300	100	37,45	5,35	0,75	30,00	50,00

Tablo 3.4 Traheid genişliğine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	9595,846	12	799,654	17,541	***0,000
Gruplar İçi	29039,500	637	45,588		
Toplam	38635,346	649			
*** P<0,001					



Şekil 3.2 Traheid genişliğinin yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.1.3 Lümen Çapı

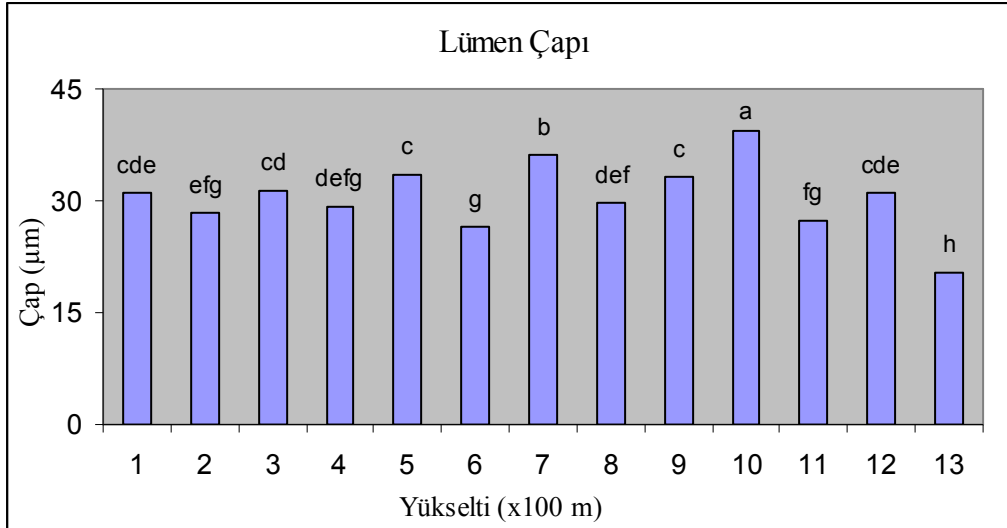
Sarıçam odun traheidlerinin lümen çapı (LÇ) her bir yükselti için ayrı ayrı ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, lümen çapı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Lümen çapına ait ortalama, minimum, maksimum değer ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.5’de Duncan testi ve grafiksel gösterimi ise Şekil 3.3’de, varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.6’da gösterilmiştir.

Tablo 3.5 Lümen çapına ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama LÇ (µm)	Standart Sapma	Standart Hata	Minimum LÇ (µm)	Maksimum LÇ (µm)
100	100	31,00	3,94	0,55	25,00	37,50
200	100	28,30	4,58	0,64	22,50	42,50
300	100	31,40	6,64	0,93	20,00	47,50
400	100	29,15	5,11	0,72	20,00	37,50
500	100	33,40	5,70	0,80	25,00	42,50
600	100	26,61	10,04	1,42	10,00	42,50
700	100	36,15	6,57	0,92	25,00	50,00
800	100	29,85	5,03	0,71	22,50	47,50
900	100	33,10	2,17	0,30	27,50	37,50
1000	100	39,35	6,46	0,91	25,00	52,50
1100	100	27,20	11,75	1,66	12,50	45,00
1200	100	31,10	9,61	1,35	15,00	45,00
1300	100	20,25	6,19	0,87	15,00	35,00

Yapılan ölçümlerde lümen çapı bakımından belirgin bir farklılık tespit edilmemiştir. 1300 m. yükseltideki örnekler 20,25 µm ile en dar lümene sahip hücreler olarak ölçülürken 1000 m. yükseltideki örnekler 39,35 µm ile en geniş lümene sahip hücreler olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra 700 m. yükseltideki örneklerde 36,15 µm olarak bulunan ortalama lümen çapları sonraki en geniş lümenlere sahip hücreler olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.3 Lümen çapının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

Tablo 3.6 Lümen çapına ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	13249,732	12	1104,144	22,988	***0,000
Gruplar İçi	30596,270	637	48,032		
Toplam	43846,002	649			
*** P<0,001					

3.1.4 Traheid Tek Çeper Kalınlığı

Traheid hücresi tek çeper kalınlığı (TÇK) belirlemek amacıyla yapılan ölçümlerde ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, tek çeper kalınlığı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Traheid tek çeper kalınlığına ait ortalama, minimum, maksimum değer ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.7’de Duncan testi ile grafiksel gösterimi Şekil 3.4’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.8’de gösterilmiştir.

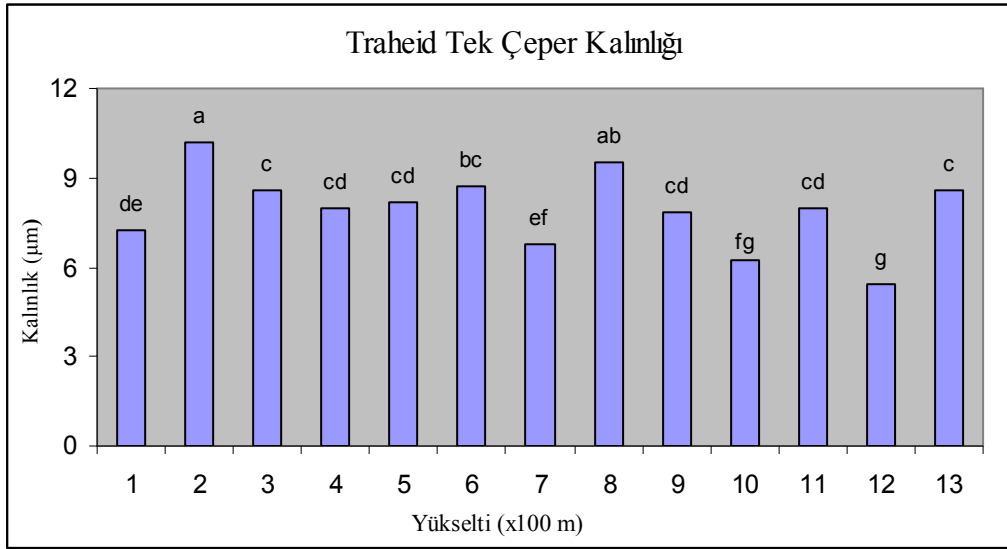
Tablo 3.7 Traheid tekçeper kalınlığına ait ortalama, min-max ve standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama TÇK (µm)	Standart Sapma	Standart Hata	Minimum TÇK(µm)	Maksimum TÇK (µm)
100	100	7,27	2,39	0,33	2,50	12,50
200	100	10,17	2,61	0,36	5,00	15,00
300	100	8,55	2,45	0,34	2,50	13,75
400	100	8,00	2,91	0,41	2,50	15,00
500	100	8,17	2,59	0,36	3,75	15,00
600	100	8,74	2,86	0,40	3,50	13,75
700	100	6,80	2,13	0,30	2,50	12,50
800	100	9,55	2,72	0,38	5,00	16,25
900	100	7,82	1,78	0,25	5,00	12,50
1000	100	6,22	1,68	0,23	3,75	11,25
1100	100	7,95	2,13	0,30	2,50	12,50
1200	100	5,40	1,27	0,18	2,50	8,75
1300	100	8,60	1,09	0,15	6,25	11,25

Traheid hücresi tek çeper kalınlığı ölçümlerinde yüksek rakımdan elde edilen örneklerin daha düşük rakımdan elde edilen örneklerle oranla daha dar olduğu görülmüştür. 1200 m. yükseltideki ortalama traheid tek çeper kalınlığı 5,40 µm olarak bulunurken, 200 m. yükseltide 10,17 µm olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3.8 Traheid tek çeper kalınlığına ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	1012,483	12	84,374	16,287	***0,000
Gruplar İçi	3299,968	637	5,180		
Toplam	4312,450	649			
*** P<0,001					



Şekil 3.4 Traheid tek çeper kalınlığının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.1.5 Lif Morfolojisine Ait Bulgular

Maserasyon yöntemine göre serbest hale getirilen traheidlerde gerekli ölçümler yapıldıktan sonra elde edilen verilerden keçeleşme oranı, rijidite, runkel oranı, elastikiyet katsayısı ve F faktörü değerleri belirlenmiş ve Tablo 3.9’da gösterilmiştir.

Tablo 3.9 Sarıçam odununda keçeleşme, rijidite, runkel, elastikiyet ve F faktörü değerleri.

Yükselti	Keçeleşme Oranı	Rijidite	Runkel Oranı	Elastikiyet Katsayısı	F Faktörü
100	85,862	15,960	0,469	68,057	537,964
200	77,461	20,904	0,719	58,171	370,551
300	71,474	17,629	0,545	64,742	405,439
400	69,646	17,719	0,549	64,563	393,063
500	70,945	16,422	0,489	67,136	432,007
600	78,696	19,819	0,657	60,340	397,082
700	68,864	13,668	0,376	72,663	503,824
800	54,729	19,510	0,640	60,981	280,524
900	49,590	16,041	0,473	67,897	309,143
1000	58,658	12,008	0,316	75,965	488,505
1100	61,972	18,445	0,585	63,109	335,975
1200	58,484	12,888	0,347	74,224	453,796
1300	47,797	22,964	0,849	54,072	208,140

3.2 KİMYASAL BULGULAR

Her bir yükseltiden elde edilen sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) örneklerinde kimyasal analizler gerçekleştirilirken odun, iç kabuk ve dış kabuk olarak ayrılmış ve bu şekilde yükseltiye göre ağacın farklı kısımlarındaki değişim ortaya konulmuştur.

Odun, iç kabuk ve dış kabuk olarak ayrılan örnekler üzerinde, öncelikle ana bileşenler olan holoselüloz, α -selüloz ve lignin deneyleri yapılarak genel kimyasal yapının belirlenmesine çalışılmıştır. Çözünürlük deneyleriyle, gravimetrik olarak hücre çeperi yan bileşenleri kantitatif olarak tespit edilmiştir. Ayrıca, heksan ve aseton:su (95:5, v:v) ekstraktları GC ve GC-MS’de analiz edilerek ekstraktif madde ve miktarları belirlenmiştir.

Ekstraktiflerden arındırılmış dış kabuk örneklerinde suberin monomerlerinin yapısı ve miktarı belirlenerek yükselti ile olan ilişkisi incelenmiştir.

3.2.1 Odunun Kimyasal Yapısına Ait Bulgular

Odunun ana bileşenlerinin ve çözünürlük değerlerinin yükseltiye göre olan değişimi bu bölümde detaylı olarak incelenmiştir.

3.2.1.1 Holoselüloz

Odun örneklerinde holoselüloz miktarını (HLC) belirlemek amacıyla yapılan analizlerde ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, holoselüloz miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Holoselüloz miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.10’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.5’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.11’de verilmiştir.

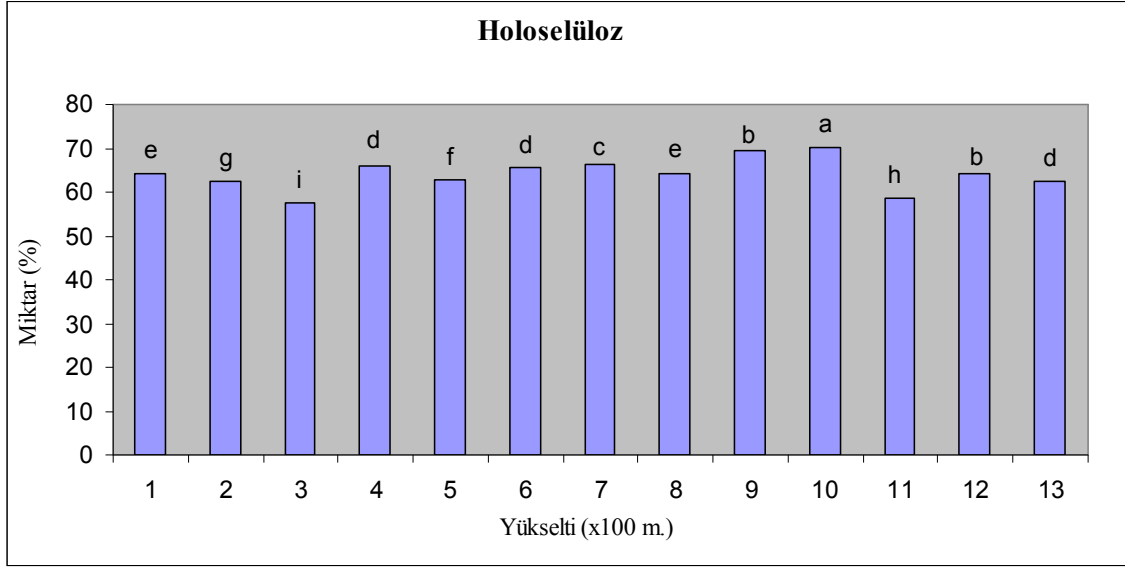
Tablo 3.10 Holoselüloz miktarına ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama HLC (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. HLC (%)	Max. HLC (%)
100	3	64,15	0,27	0,16	63,84	64,37
200	3	62,32	0,09	0,05	62,22	62,42
300	3	57,63	0,08	0,05	57,54	57,70
400	3	65,99	0,14	0,08	65,86	66,15
500	3	62,72	0,08	0,04	62,64	62,81
600	3	65,75	0,07	0,04	65,68	65,81
700	3	66,31	0,20	0,11	66,08	66,48
800	3	64,37	0,16	0,09	64,18	64,49
900	3	69,50	0,19	0,11	69,30	69,68
1000	3	70,25	0,13	0,08	70,14	70,41
1100	3	58,64	0,17	0,10	58,47	58,81
1200	3	64,15	0,27	0,16	63,84	64,37
1300	3	62,32	0,09	0,05	62,22	62,42

Holoselüloz miktarına ait ortalama değerler incelendiğinde, yükselti ile sonuçlar arasında belirgin bir azalış ya da artış olmadığı görülmektedir. 1000 m. yükseltiden elde edilen odun örneklerinde holoselüloz miktarı % 70,25 ile en yüksek değerde iken 300 m. yükseltiden elde edilen örneklerde % 57,63 ile en düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 3.11 Holoselüloz miktarına ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	546,211	12	45,518	1786,727	***0,000
Gruplar İçi	0,662	26	0,025		
Toplam	546,873	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.5 Holoselüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.1.2 α -Selüloz

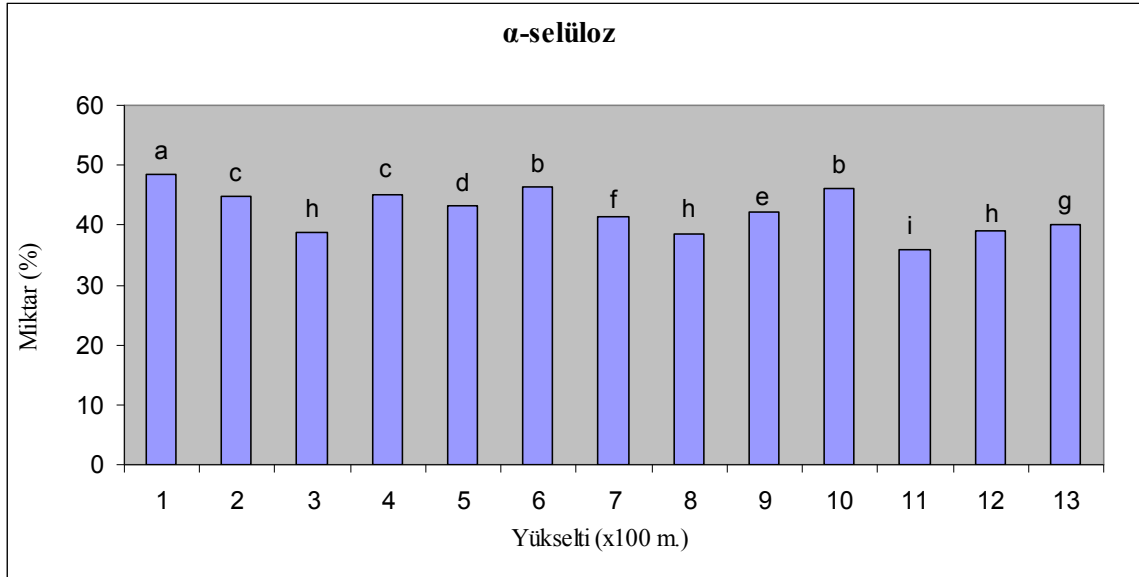
α -selüloz miktarını (ALF) belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, α -selüloz miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

α -selüloz miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.12’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.6’da varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.13’de gösterilmektedir.

α -selüloz miktarına ait ortalama değerler incelendiğinde, 100 m. yükseltideki örneklerinde α -selüloz miktarı % 48,36 ile en yüksek değer olarak tespit edilirken 1100 m. yükseltide % 35,94 olarak en düşük değer elde edilmiştir.

Tablo 3.12 α -selüloz miktarına ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama ALF (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. ALF (%)	Max. ALF (%)
100	3	48,36	0,238	0,137	48,10	48,55
200	3	44,68	0,639	0,369	43,95	45,11
300	3	38,90	0,100	0,057	38,79	38,98
400	3	45,12	0,385	0,222	44,73	45,50
500	3	43,24	0,158	0,091	43,08	43,39
600	3	46,27	0,053	0,030	46,21	46,31
700	3	41,31	0,098	0,056	41,20	41,39
800	3	38,64	0,272	0,157	38,37	38,92
900	3	42,21	0,223	0,128	41,96	42,37
1000	3	46,00	0,216	0,124	45,84	46,25
1100	3	35,94	0,253	0,146	35,78	36,24
1200	3	39,07	0,161	0,093	38,93	39,25
1300	3	40,10	0,201	0,116	39,89	40,29



Şekil 3.6 α -selüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

Tablo 3.13 α -selüloz miktarına ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	486,688	12	40,557	546,487	***0,000
Gruplar İçi	1,930	26	0,074		
Toplam	488,617	38			
*** P<0,001					

3.2.1.3 Lignin

Lignin miktarını (LGN) belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, lignin miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Lignin miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.14’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.7’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.15’de gösterilmektedir.

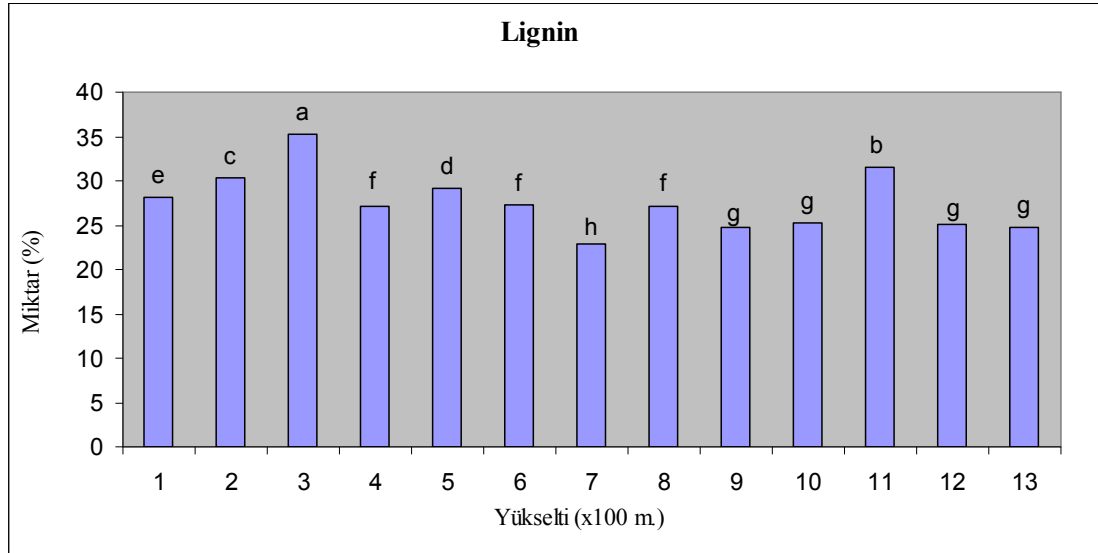
Tablo 3.14 Lignin miktarına ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama LGN (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. LGN (%)	Max. LGN (%)
100	3	28,19	0,51	0,29	27,65	28,67
200	3	30,35	0,52	0,30	29,92	30,94
300	3	35,17	0,51	0,29	34,59	35,51
400	3	27,07	0,37	0,21	26,65	27,36
500	3	29,23	0,44	0,25	28,74	29,60
600	3	27,23	0,50	0,29	26,65	27,53
700	3	22,96	0,59	0,34	22,48	23,63
800	3	27,19	0,47	0,27	26,77	27,71
900	3	24,79	0,25	0,14	24,54	25,05
1000	3	25,17	0,21	0,12	24,97	25,39
1100	3	31,59	0,11	0,06	31,51	31,73
1200	3	25,11	0,31	0,18	24,79	25,42
1300	3	24,68	0,09	0,05	24,59	24,76

Tablo 3.15 Lignin miktarına ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	403,301	12	33,608	197,472	***0,000
Gruplar İçi	4,425	26	0,170		
Toplam	407,726	38			
*** P<0,001					

Yapılan analizler sonucunda klason lignin ortalama değerleri göz önüne alındığında 300 m. yükseltiden elde edilen odun örneklerinde % 35,17 ile en yüksek değere sahip olduğu tespit edilmektedir. Bunun yanı sıra 700 m. yükseltideki örnekler ise % 22,96 oran ile en düşük değer olarak görülmektedir.



Şekil 3.7 Lignin miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

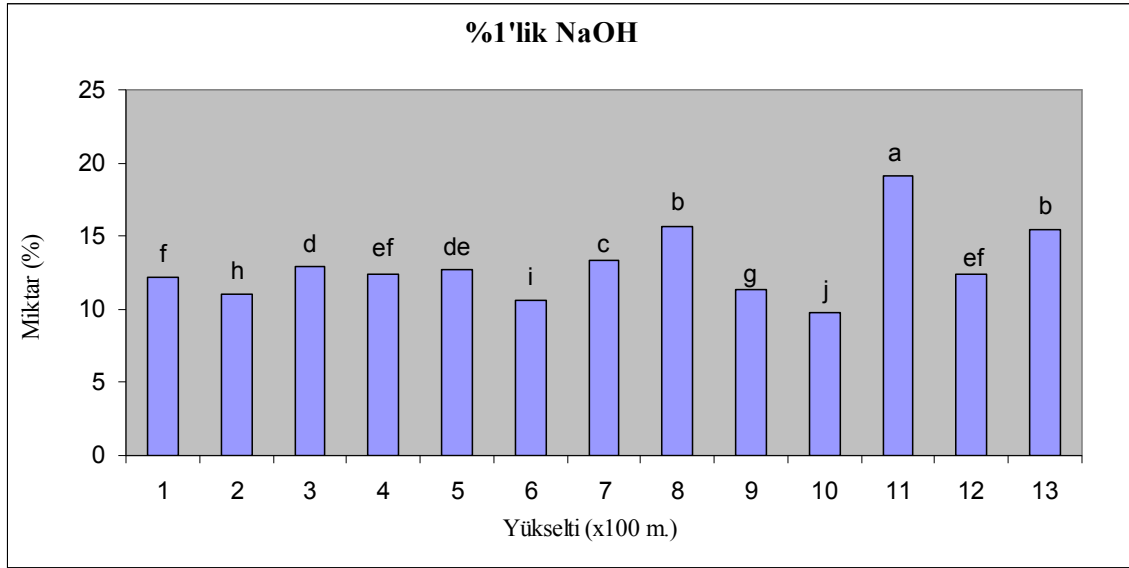
3.2.1.4 % 1'lik NaOH Çözünürlüğü

% 1'lik NaOH da çözünen (NaOH) madde miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, % 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

% 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.16'da grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.8'de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.17'de gösterilmektedir.

Tablo 3.16 % 1'lik NaOH çözünürlüğüne ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama NaOH (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. NaOH (%)	Max. NaOH (%)
100	3	12,21	0,03	0,018	12,18	12,24
200	3	11,03	0,01	0,007	11,02	11,05
300	3	12,97	0,08	0,047	12,89	13,05
400	3	12,36	0,11	0,064	12,24	12,45
500	3	12,67	0,13	0,080	12,51	12,77
600	3	10,62	0,24	0,138	10,47	10,90
700	3	13,33	0,33	0,193	13,12	13,72
800	3	15,63	0,21	0,126	15,44	15,87
900	3	11,34	0,17	0,103	11,16	11,52
1000	3	9,72	0,19	0,110	9,53	9,91
1100	3	19,16	0,22	0,129	19,01	19,42
1200	3	12,40	0,19	0,111	12,25	12,62
1300	3	15,47	0,19	0,113	15,28	15,68



Şekil 3.8 % 1 NaOH çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

% 1'lik NaOH çözünürlüğüne ait ortalama değerler incelendiğinde, 1000 m. yükseltideki odun örneklerinde % 9,72 olarak bulunmuştur. Bunun yanı sıra 1300 m. yükseklikte ise %15,47 olarak en yüksek değer olarak görülmektedir.

Tablo 3.17 % 1’lik NaOH çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	226,946	12	18,912	543,330	***0,000
Gruplar İçi	0,905	26	0,035		
Toplam	227,851	38			
*** P<0,001					

3.2.1.5 Sıcak Su Çözünürlüğü

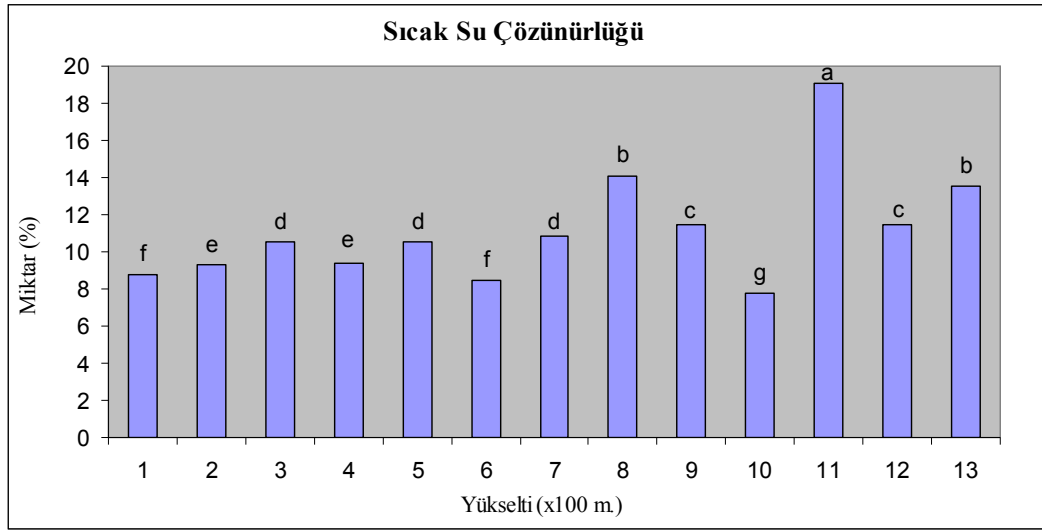
Sıcak su çözünürlüğüne (SSU) ait sonuçlar gravimetrik yöntemle belirlenmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, sıcak su çözünürlüğü farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır. Sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.18’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.9’da varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.19’da verilmiştir. Yapılan analizler sonucunda elde edilen sıcak su çözünürlüğü miktarı, 1000 m. yükseltideki odun örneklerinde 7,74 mg/g ile en düşük değer olarak görülürken 1100 m. yükseltideki örneklerde 19,04 mg/g ile en yüksek sıcak su çözünürlüğü tespit edilmiştir.

Tablo 3.18 Sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, min-max, standart sapma ve standart hata değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama SSU (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. SSU (mg/g)	Max. SSU (mg/g)
100	3	8,78	0,040	0,023	8,73	8,81
200	3	9,30	0,054	0,031	9,26	9,36
300	3	10,52	0,254	0,147	10,27	10,78
400	3	9,40	0,129	0,074	9,28	9,54
500	3	10,54	0,137	0,079	10,42	10,69
600	3	8,45	0,376	0,217	8,21	8,89
700	3	10,88	0,097	0,056	10,81	11,00
800	3	14,04	0,432	0,249	13,61	14,47
900	3	11,46	0,322	0,186	11,21	11,83
1000	3	7,74	0,456	0,263	7,22	8,02
1100	3	19,04	0,322	0,186	18,71	19,36
1200	3	11,47	0,343	0,198	11,21	11,87
1300	3	13,57	0,372	0,215	13,15	13,83

Tablo 3.19 Sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	325,520	12	27,127	315,900	***0,000
Gruplar İçi	2,233	26	0,086		
Toplam	327,753	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.9 Sıcak su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.1.6 Heksan Çözünürlüğü

Gravimetrik yöntemle elde edilen heksan çözünürlüğü (HXN) miktarını belirlemek amacıyla yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, heksan çözünürlüğü farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Heksan çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.20’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.10’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.21’de gösterilmektedir.

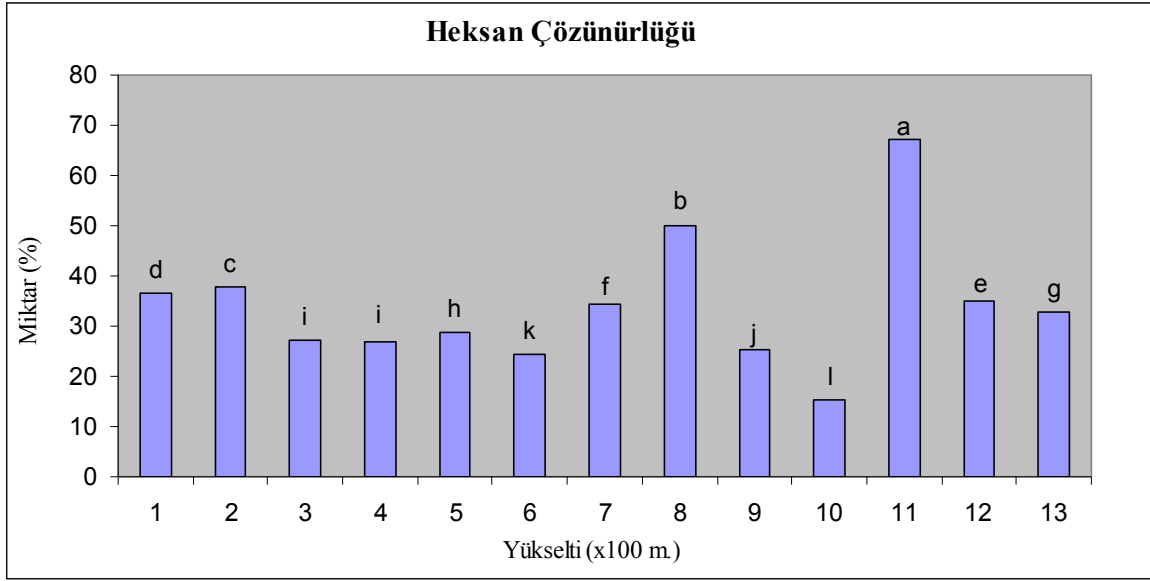
Tablo 3.20 Heksan çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata, min-max. değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama HXN (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. HXN (mg/g)	Max. HXN (mg/g)
100	3	36,45	1,034	0,597	35,63	37,62
200	3	37,68	0,205	0,118	37,52	37,92
300	3	27,21	0,422	0,243	26,77	27,61
400	3	26,77	0,094	0,054	26,67	26,86
500	3	28,63	0,413	0,238	28,17	28,96
600	3	24,38	0,062	0,036	24,32	24,43
700	3	34,36	0,084	0,048	34,28	34,44
800	3	50,07	0,407	0,235	49,76	50,54
900	3	25,42	0,258	0,149	25,13	25,61
1000	3	15,31	0,244	0,141	15,07	15,56
1100	3	67,12	0,437	0,252	66,82	67,62
1200	3	35,05	0,215	0,124	34,81	35,22
1300	3	32,91	0,351	0,202	32,63	33,31

Tablo 3.21 Heksan çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	6058,858	12	504,905	3072,954	***0,000
Gruplar İçi	4,272	26	0,164		
Toplam	6063,130	38			
*** P<0,001					

1100 m. yükseltideki örnekler üzerinde gerçekleştirilen heksan çözünürlüğü 67,12 mg/g olarak en yüksek değerde tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 1000 m. yükselti ise 15,31 mg/g ile en düşük değere sahip örnekler olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.10 Heksan çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.1.7 Aseton:Su (95:5, v:v) Çözünürlüğü

Gravimetrik olarak elde edilen aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü (ACE) miktarını belirlemek amacıyla yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, aseton:su çözünürlüğü farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla %95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.22’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.11’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.23’de gösterilmektedir.

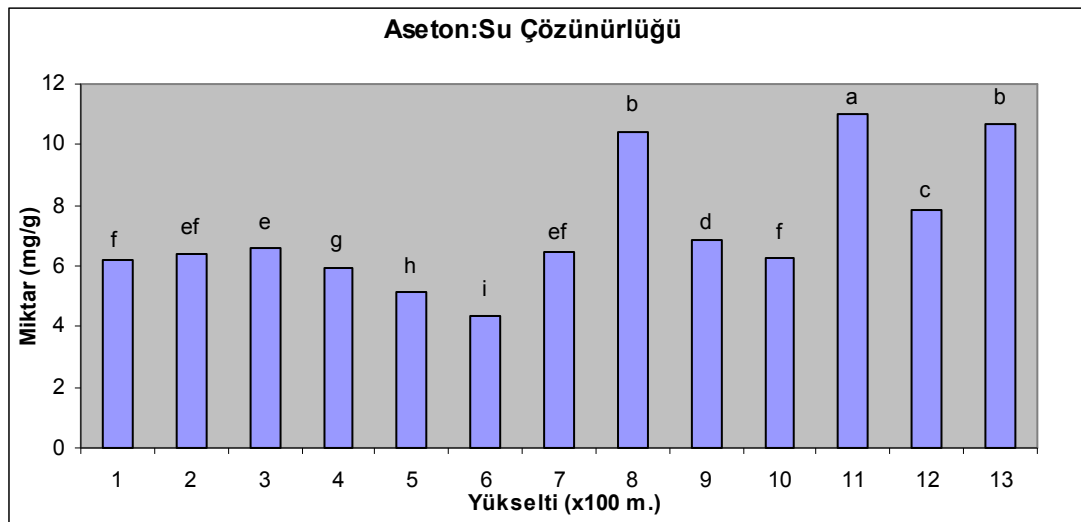
1100 m. yükseltiden elde edilen örnekler üzerinde gerçekleştirilen aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü sonuçları 11,00 mg/g ile en yüksek değere sahiptir. 600 m. yükseltide 4,38 mg/g olan aseton:su çözünürlüğü en düşük değer olarak tespit edilmiştir.

Tablo 3.22 Aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama ACE (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. ACE (mg/g)	Max. ACE (mg/g)
100	3	6,23	0,103	0,060	6,12	6,31
200	3	6,37	0,034	0,020	6,34	6,40
300	3	6,60	0,027	0,015	6,58	6,63
400	3	5,94	0,041	0,023	5,90	5,97
500	3	5,16	0,556	0,032	5,10	5,21
600	3	4,38	0,084	0,004	4,37	4,39
700	3	6,48	0,064	0,003	6,48	6,49
800	3	10,42	0,437	0,252	9,98	10,86
900	3	6,89	0,035	0,020	6,86	6,93
1000	3	6,25	0,027	0,015	6,23	6,28
1100	3	11,00	0,041	0,023	10,98	11,05
1200	3	7,85	0,0599	0,034	7,81	7,92
1300	3	10,65	0,207	0,119	10,44	10,85

Tablo 3.23 Aseton:su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	162,960	12	13,580	679,918	***0,000
Gruplar İçi	0,519	26	0,020		
Toplam	163,479	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.11 Aseton:su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.2 İç Kabuğun Kimyasal Yapısına Ait Bulgular

3.2.2.1 Holoselüloz

Holoselüloz (HLC) miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, holoselüloz miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Holoselüloz miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.24’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.12’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.25’de verilmiştir.

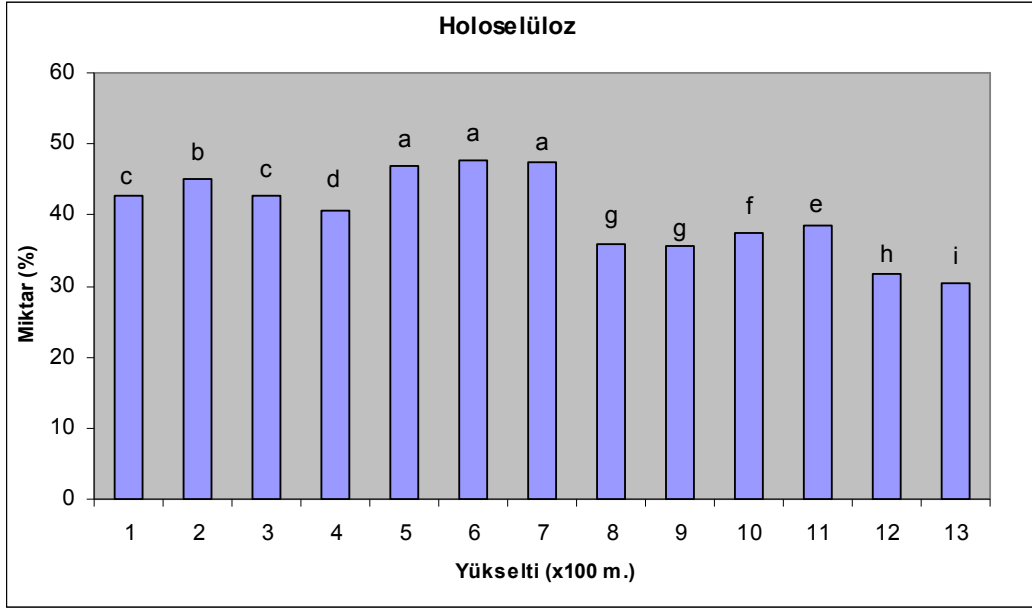
Tablo 3.24 İç kabuk holoselüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama HLC (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. HLC (%)	Max. HLC (%)
100	3	42,61	0,564	0,325	42,01	43,13
200	3	45,09	0,832	0,480	44,19	45,83
300	3	42,76	0,621	0,358	42,14	43,38
400	3	40,73	0,607	0,350	40,07	41,26
500	3	46,82	0,445	0,257	46,33	47,19
600	3	47,68	0,560	0,323	47,06	48,14
700	3	47,53	0,477	0,275	47,02	47,97
800	3	35,87	0,260	0,150	35,62	36,14
900	3	35,64	0,580	0,335	35,01	36,15
1000	3	37,36	0,445	0,256	37,02	37,87
1100	3	38,56	0,479	0,276	38,03	38,94
1200	3	31,76	0,396	0,228	31,32	32,09
1300	3	30,37	0,405	0,233	30,03	30,82

Tablo 3.25 Holoselüloz tayinine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	1225,059	12	102,088	362,536	***0,000
Gruplar İçi	7,321	26	0,282		
Toplam	1232,380	38			
*** P<0,001					

İç kabuk örneklerinde yapılan holoselüloz deneylerinde 600 m. yükseklikte %47,68 ile en yüksek değer elde edilirken 1300 m. yükseklikte %30,37 ile en düşük miktar tespit edilmiştir.



Şekil 3.12 Holoselüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.2.2 α -Selüloz

α -selüloz (ALF) madde miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, alfa-selüloz miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

α -selüloz miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.26'da grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.13'de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.27'de gösterilmektedir.

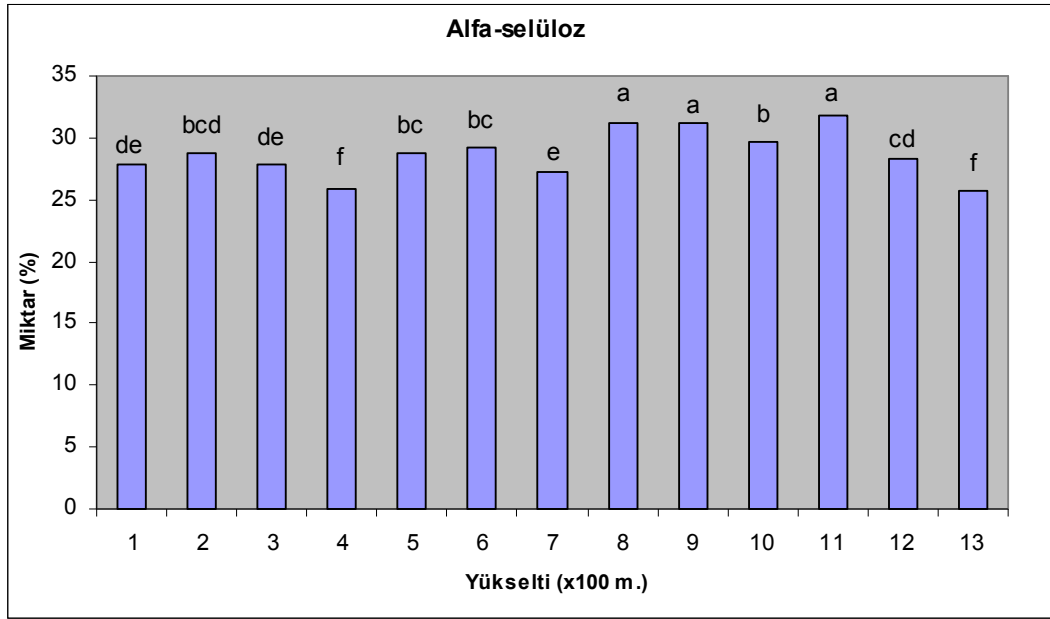
Tablo 3.26 İç kabuk α -selüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama ALF (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. ALF (%)	Max. ALF (%)
100	3	27,78	0,588	0,340	27,13	28,26
200	3	28,75	0,409	0,236	28,32	29,13
300	3	27,78	0,662	0,382	27,02	28,22
400	3	25,82	0,620	0,358	25,13	26,32
500	3	28,79	0,802	0,463	28,22	29,71
600	3	29,18	0,666	0,385	28,62	29,92
700	3	27,17	0,474	0,273	26,71	27,66
800	3	31,17	0,324	0,187	30,82	31,46
900	3	31,24	0,471	0,272	30,71	31,61
1000	3	29,69	0,383	0,221	29,33	30,09
1100	3	31,80	0,435	0,251	31,31	32,14
1200	3	28,33	0,581	0,335	27,76	28,92
1300	3	25,71	0,389	0,224	25,38	26,14

Tablo 3.27 α -selüloz tayinine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	134,491	12	11,208	38,286	***0,000
Gruplar İçi	7,611	26	0,293		
Toplam	142,102	38			
*** P<0,001					

Yapılan analizler sonucunda α -selüloz miktarı 1100 m. yükseltide % 31,80 ile en yüksek değer tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 1300 m. yükseltideki örneklerde % 25,71 ile en düşük α -selüloz miktarı bulunduğu görülmektedir.



Şekil 3.13 α -selüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve %95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.2.3 Lignin

Klason lignini (LGN) madde miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, lignin miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Lignin miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.28’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.14’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.29’da gösterilmektedir.

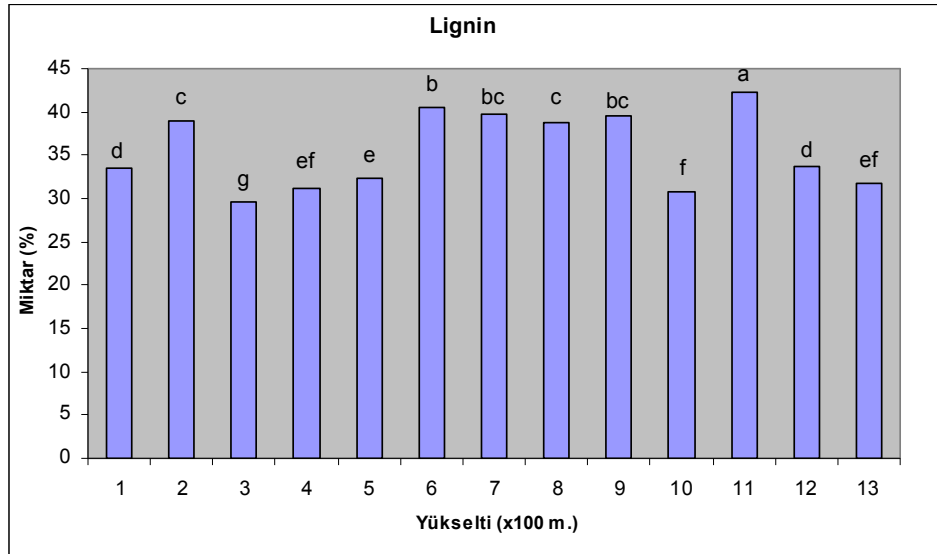
Klason lignini miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler neticesinde 1100 m. yükseltide % 42,27 ile en yüksek değer göze çarparken, 300 m. yükseltideki örneklerde % 29,65 ile en düşük miktar tespit edilmiştir.

Tablo 3.28 İç kabuk lignin miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama LGN (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. LGN (%)	Max. LGN (%)
100	3	33,45	0,547	0,316	32,93	34,02
200	3	38,92	0,821	0,474	38,02	39,63
300	3	29,65	0,647	0,373	29,03	30,32
400	3	31,24	0,979	0,565	30,13	31,98
500	3	32,29	1,143	0,660	31,07	33,33
600	3	40,50	0,569	0,328	40,01	41,13
700	3	39,77	0,645	0,372	39,06	40,33
800	3	38,78	0,390	0,225	38,36	39,13
900	3	39,64	0,588	0,339	39,02	40,19
1000	3	30,78	0,666	0,384	30,02	31,21
1100	3	42,27	0,428	0,247	41,82	42,67
1200	3	33,79	0,439	0,253	33,33	34,20
1300	3	31,75	0,325	0,187	31,39	32,03

Tablo 3.29 Lignin tayinine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	703,832	12	58,653	130,801	***0,000
Gruplar İçi	11,659	26	0,448		
Toplam	715,491	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.14 Lignin miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.2.4 % 1'lik NaOH Çözünürlüğü

%1'lik NaOH'da çözünen (NaOH) madde miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, % 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

% 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.30'de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.15'de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.31'de gösterilmektedir.

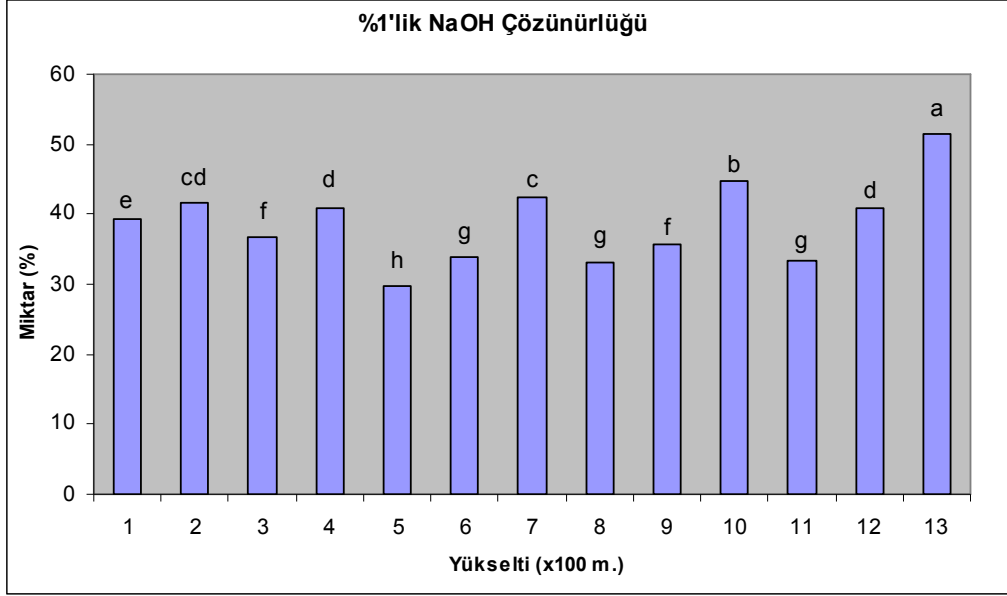
Tablo 3.30 İç kabuk %1 NaOH çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama NaOH (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. NaOH (%)	Max. NaOH (%)
100	3	39,37	0,413	0,238	39,02	39,83
200	3	41,71	0,523	0,302	41,13	42,14
300	3	36,73	0,640	0,369	36,02	37,26
400	3	40,86	0,795	0,459	40,15	41,72
500	3	29,83	0,691	0,399	29,03	30,26
600	3	33,84	0,749	0,432	33,01	34,46
700	3	42,52	0,546	0,315	42,11	43,15
800	3	33,10	0,823	0,475	32,20	33,82
900	3	35,77	0,914	0,527	35,14	36,82
1000	3	44,65	0,582	0,336	44,01	45,14
1100	3	33,43	0,524	0,302	33,01	34,02
1200	3	40,84	0,646	0,373	40,13	41,38
1300	3	51,38	0,693	0,400	50,76	52,13

Tablo 3.31 %1'lik NaOH çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	1210,756	12	100,896	224,087	***0,000
Gruplar İçi	11,707	26	0,450		
Toplam	1222,463	38			
*** P<0,001					

İç kabuk örneklerinde %1'lik NaOH çözünürlüğü incelendiğinde 1300 m. yükseltide % 51,38 olarak en yüksek değer tespit edilirken, 500 m. yükseklikteki örneklerde % 29,83 ile en düşük çözünürlük miktarı olarak bulunmuştur.



Şekil 3.15 % 1'lik NaOH çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.2.5 Sıcak Su Çözünürlüğü

Gravimetrik yöntemle elde edilen sıcak su çözünürlüğü (SSU) miktarını belirlemek amacıyla yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, sıcak su çözünürlüğü farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

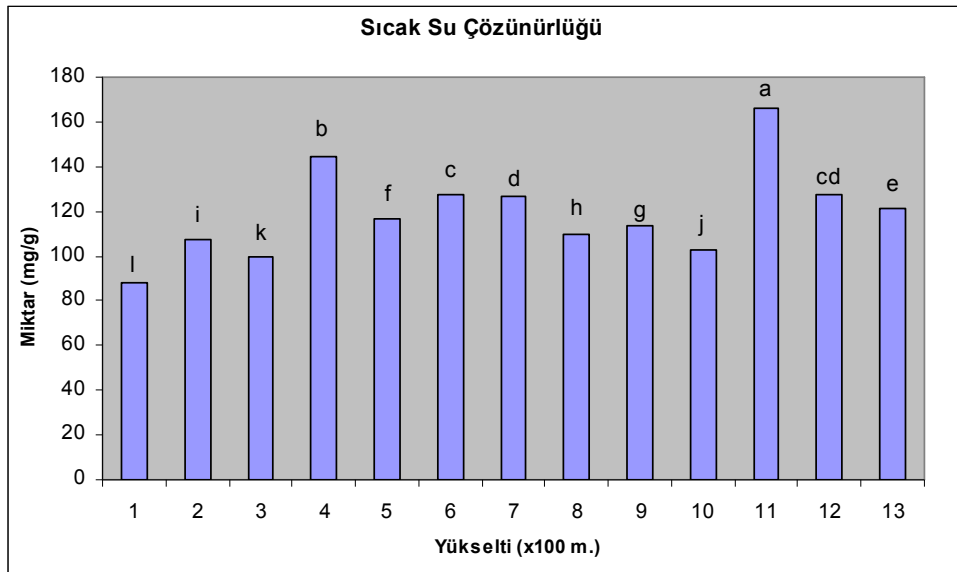
Sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.32'de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.16'da varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.33'de gösterilmektedir.

Tablo 3.32 İç kabuk sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama SSU (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. SSU (mg/g)	Max. SSU (mg/g)
100	3	87,75	0,452	0,261	87,33	88,23
200	3	107,49	0,358	0,207	107,18	107,89
300	3	99,51	0,429	0,247	99,18	100,00
400	3	144,84	0,478	0,276	144,32	145,26
500	3	116,54	0,455	0,262	116,04	116,93
600	3	127,81	0,536	0,309	127,26	128,34
700	3	126,70	0,481	0,278	126,19	127,15
800	3	109,76	0,548	0,316	109,18	110,27
900	3	113,47	0,693	0,400	112,73	114,10
1000	3	102,98	0,653	0,377	102,37	103,67
1100	3	165,88	0,935	0,540	165,03	166,88
1200	3	127,56	0,846	0,488	127,02	128,54
1300	3	121,29	0,898	0,518	120,28	121,99

Tablo 3.33 Sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	14839,730	12	1236,644	3163,422	***0,000
Gruplar İçi	10,164	26	0,391		
Toplam	14849,894	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.16 Sıcak su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

1100 m. yükseltiden elde edilen örnekler üzerinde gerçekleştirilen sıcak su çözünürlüğü sonuçları 165,88 mg/g ile en yüksek değere sahiptir. 100 m. yükseltide ise 87,75 mg/g olarak bulunan sıcak su çözünürlüğü en düşük değer olarak görülmektedir.

3.2.2.6 Heksan Çözünürlüğü

Gravimetrik olarak belirlenen heksan çözünürlüğü (HXN) miktarını belirlemek amacıyla yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, heksan çözünürlüğü farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla %95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Heksan çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.34’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.17’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.35’de verilmiştir.

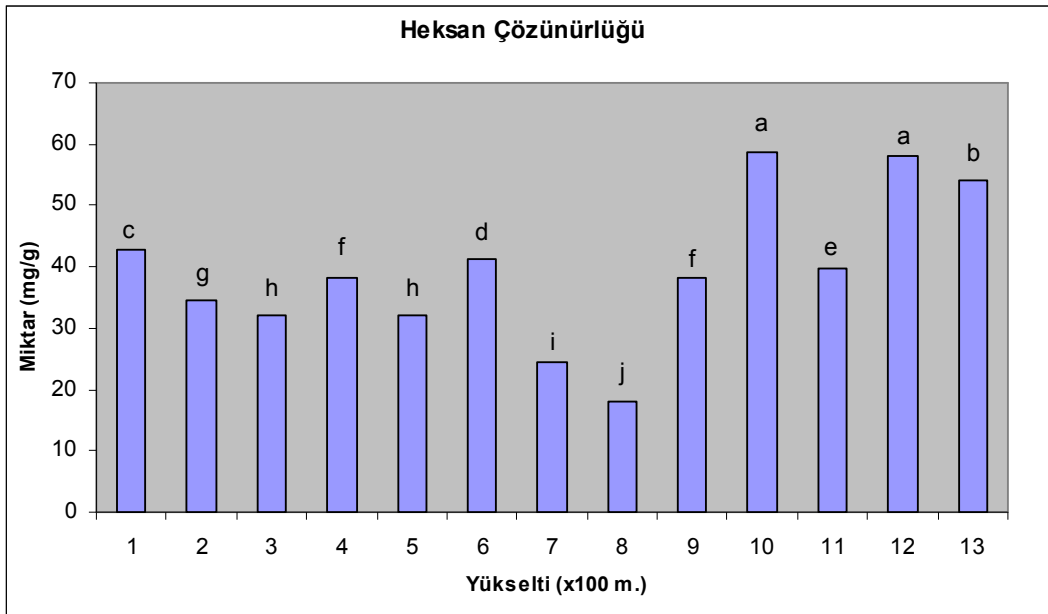
Tablo 3.34 İç kabuk heksan çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama HXN (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. HXN (mg/g)	Max. HXN (mg/g)
100	3	42,79	0,327	0,189	42,48	43,14
200	3	34,67	0,589	0,340	34,02	35,18
300	3	32,15	0,346	0,200	31,77	32,44
400	3	38,31	0,309	0,178	37,98	38,59
500	3	32,05	0,524	0,302	31,57	32,61
600	3	41,40	0,451	0,260	40,92	41,82
700	3	24,33	0,385	0,222	23,94	24,71
800	3	18,03	0,384	0,221	17,61	18,36
900	3	38,12	0,458	0,264	37,66	38,58
1000	3	58,70	0,381	0,220	58,28	59,02
1100	3	39,69	0,462	0,266	39,29	40,20
1200	3	58,10	0,557	0,321	57,55	58,66
1300	3	54,15	0,339	0,196	53,78	54,43

Tablo 3.35 Heksan çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	5313,494	12	442,791	2357,860	***0,000
Gruplar İçi	4,883	26	0,188		
Toplam	5318,377	38			
*** P<0,001					

İç kabuk örneklerinde gravimetrik yöntemle göre belirlenen ortalama heksan çözünürlüğü incelendiğinde 1000 m. yükseltideki örneklerde 58,70 mg/g ile en yüksek değer tespit edilmiştir. Ayrıca, 1200 m. (58,10 mg/g) ve 1300 m. yükseltideki (54.15 mg/g) sırasıyla tespit edilen ikinci ve üçüncü en yüksek değerlerdir. 800 m. yükseltiden elde edilen örneklerde ise 18,03 mg/g ile en düşük heksan çözünürlüğü tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 700 m. (24,33 mg/g) ve 500 m. (32,05 mg/g) yükseltideki örneklerde takip eden en düşük örnekler olarak bulunmuştur.



Şekil 3.17 Heksan çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.2.7 Aseton:su (95:5, v:v) Çözünürlüğü

Gravimetrik yöntemle göre elde edilen aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü (ACE) miktarını belirlemek amacıyla yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, aseton:su çözünürlüğü farklılığı

bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla %95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.36’da grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.18’de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.37’de gösterilmektedir.

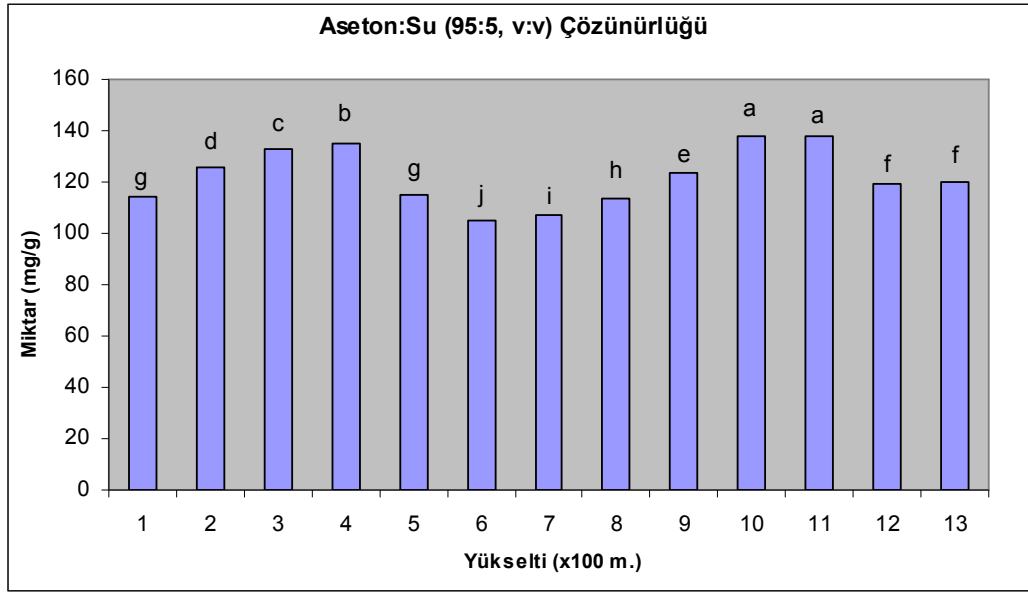
Tablo 3.36 İç kabuk aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama ACE (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. ACE (mg/g)	Max. ACE (mg/g)
100	3	114,58	0,444	0,256	114,12	115,01
200	3	125,85	0,322	0,186	125,50	126,14
300	3	132,57	0,445	0,256	132,07	132,90
400	3	135,13	0,354	0,204	134,74	135,41
500	3	114,71	0,357	0,206	114,32	115,02
600	3	105,02	0,714	0,412	104,26	105,68
700	3	107,24	0,700	0,404	106,49	107,87
800	3	113,61	0,615	0,355	112,93	114,13
900	3	123,30	0,470	0,271	122,83	123,77
1000	3	137,72	0,317	0,183	137,37	137,98
1100	3	137,87	0,760	0,439	137,14	138,66
1200	3	119,19	0,544	0,314	118,58	119,61
1300	3	119,84	0,300	0,173	119,53	120,13

Tablo 3.37 Aseton:su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	4491,117	12	374,260	1422,270	***0,000
Gruplar İçi	6,842	26	0,263		
Toplam	4497,959	38			
*** P<0,001					

Aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü için ortalama değerler göz önüne alındığında 600 m. yükseltide 105,22 mg/g ve 700 m. yükseltideki örneklerde 107,24 mg/g ile en düşük miktarlar tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 1000 m.’de 137,72 mg/g ve 1100 m. yükseltide 137,87 mg/g olarak tespit edilen değerler iç kabuk örneklerinde aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü için en yüksek değerler olarak bulunmuştur.



Şekil 3.18 Aseton:su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.3 Dış Kabuğun Kimyasal Yapısına Ait Bulgular

3.2.3.1 Holoselüloz

Holoselüloz (HLC) miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, holoselüloz miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

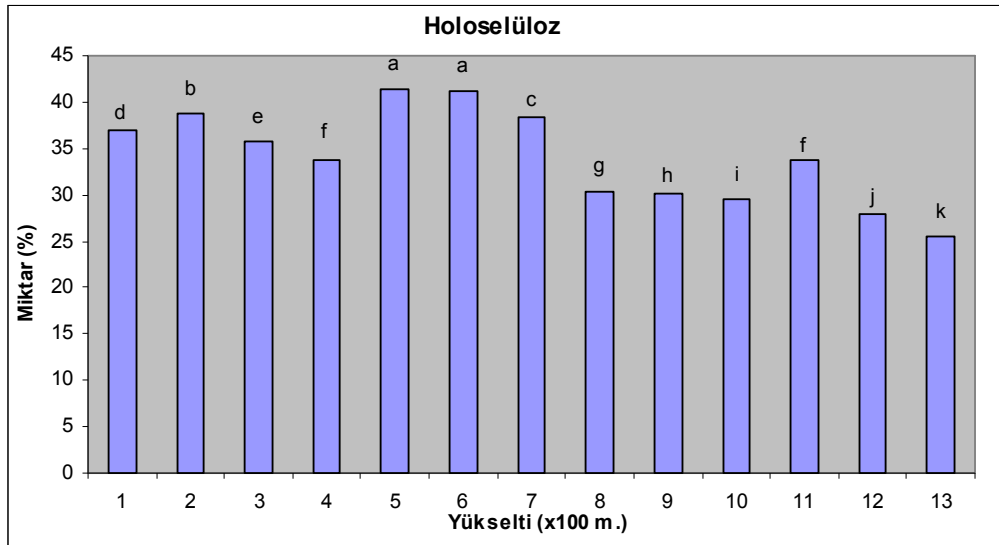
Holoselüloz miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.38’de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.19’da varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.39’da verilmiştir.

Tablo 3.38 Dış kabuk holoselüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama HLC (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. HLC (%)	Max. HLC (%)
100	3	36,96	0,094	0,054	36,87	37,06
200	3	38,80	0,166	0,096	38,61	38,91
300	3	35,67	0,051	0,029	35,62	35,73
400	3	33,70	0,189	0,109	33,51	33,89
500	3	41,33	0,133	0,077	41,24	41,48
600	3	41,19	0,147	0,085	41,05	41,34
700	3	38,39	0,237	0,137	38,13	38,57
800	3	30,41	0,138	0,080	30,28	30,56
900	3	30,12	0,157	0,090	29,97	30,28
1000	3	29,46	0,224	0,129	29,21	29,64
1100	3	33,69	0,224	0,129	33,43	33,85
1200	3	27,89	0,111	0,064	27,82	28,02
1300	3	25,48	0,132	0,076	25,36	25,62

Tablo 3.39 Holoselüloz miktarı tayinine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	953,426	12	79,452	2986,403	***0,000
Gruplar İçi	0,692	26	0,027		
Toplam	954,118	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.19 Holoselüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

Dış kabuk ortalama holoselüloz değerleri incelendiğinde yükselti arttıkça miktarda bir azalma söz konusudur. 500 m. yükseltide % 41,33 ile en yüksek değer olarak tespit edilen ortalama sonuçlar, 1300 m. yükseltide % 25,48 olarak en düşük değer olarak bulunmuştur.

3.2.3.2 α -Selüloz

α -selüloz (ALF) miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, alfa-selüloz miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

α -selüloz miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.40 grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.20 varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.41 gösterilmektedir.

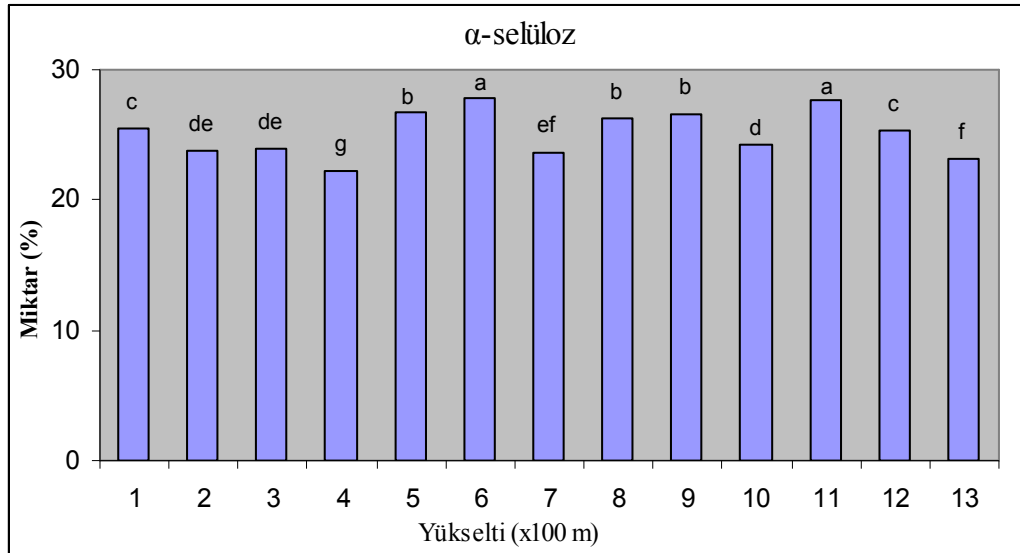
Tablo 3.40 Dış kabuk α -selüloz miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama ALF (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. ALF (%)	Max. LF (%)
100	3	25,56	0,507	0,293	25,17	26,13
200	3	23,83	0,213	0,123	23,62	24,05
300	3	23,93	0,149	0,086	23,78	24,08
400	3	22,26	0,396	0,229	21,89	22,68
500	3	26,70	0,108	0,062	26,59	26,81
600	3	27,85	0,391	0,225	27,41	28,14
700	3	23,66	0,314	0,181	23,30	23,86
800	3	26,21	0,191	0,110	26,06	26,43
900	3	26,55	0,255	0,147	26,38	26,85
1000	3	24,24	0,299	0,172	23,93	24,52
1100	3	27,68	0,240	0,139	27,42	27,90
1200	3	25,31	0,187	0,108	25,12	25,50
1300	3	23,19	0,415	0,239	22,82	23,64

Tablo 3.41 α -selüloz tayinine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	113,416	12	9,451	102,066	***0,000
Gruplar İçi	2,408	26	0,093		
Toplam	115,824	38			
*** P<0,001					

Yükseltiye göre α -selüloz miktarındaki değişim incelendiğinde belirgin bir farklılığın var olduğunu söylemek mümkün değildir. 400 m. yükseltideki örneklerde %22,26 ile en düşük değer tespit edilirken, 600 m.'de %27,85 ile en yüksek değer olduğu görülmektedir.



Şekil 3.20 α -selüloz miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.3.3 Lignin

Klason lignini (LGN) miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, lignin miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Lignin miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.42 grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.21 varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.43 gösterilmektedir.

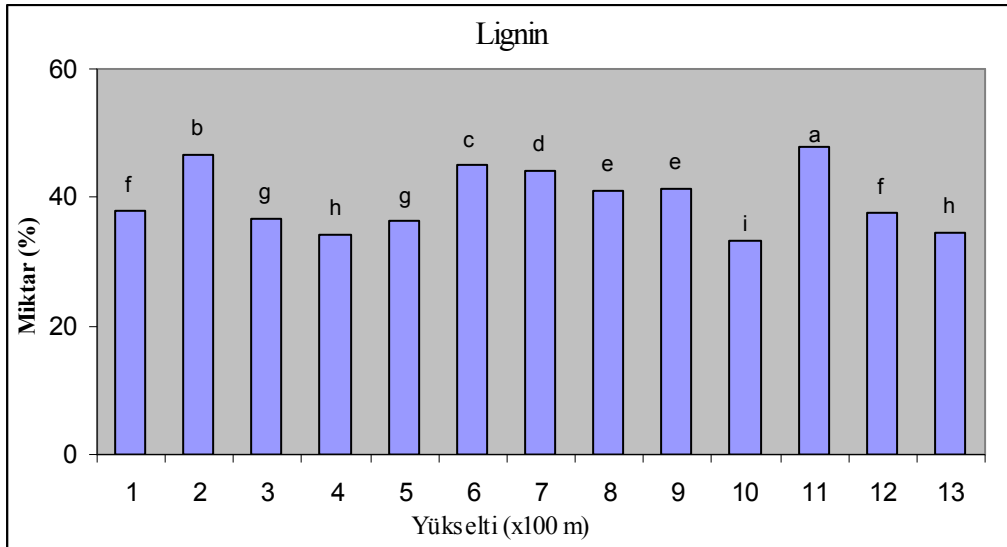
Tablo 3.42 Dış kabuk lignin miktarına ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama LGN (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. LGN (%)	Max. LGN (%)
100	3	37,98	0,398	0,230	37,58	38,37
200	3	46,67	0,382	0,221	46,29	47,05
300	3	36,58	0,250	0,144	36,30	36,76
400	3	34,27	0,148	0,085	34,11	34,38
500	3	36,51	0,531	0,306	35,91	36,84
600	3	45,06	0,210	0,121	44,93	45,31
700	3	44,19	0,193	0,111	44,04	44,41
800	3	41,07	0,017	0,010	41,05	41,09
900	3	41,32	0,429	0,248	40,99	41,81
1000	3	33,16	0,382	0,220	32,92	33,61
1100	3	47,76	0,254	0,146	47,61	48,06
1200	3	37,65	0,526	0,303	37,05	37,98
1300	3	34,63	0,296	0,171	34,33	34,92

Tablo 3.43 Lignin tayinine ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	875,325	12	72,944	626,120	***0,000
Gruplar İçi	3,029	26	0,117		
Toplam	878,354	38			
*** P<0,001					

Klason ligninine ait ortalama sonuçlar incelendiğinde yükselti ile belirgin bir ilişkisi net olarak ortaya konulamamaktadır. 1100 m.'de % 47,76 ve 200 m.'de % 46,67 olarak en yüksek değerlerde tespit edilen lignin miktarında, 1300 m.'de %34,63 ve 400 m. yükseltide % 34,27 ile en düşük miktarların bulunduğu görülmektedir.



Şekil 3.21 Lignin miktarının yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.3.4 % 1'lik NaOH Çözünürlüğü

% 1'lik NaOH çözünürlüğünü (NaOH) miktarını belirlemek amacıyla yapılan analizler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, % 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

% 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.44 grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.22 varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.45 gösterilmektedir.

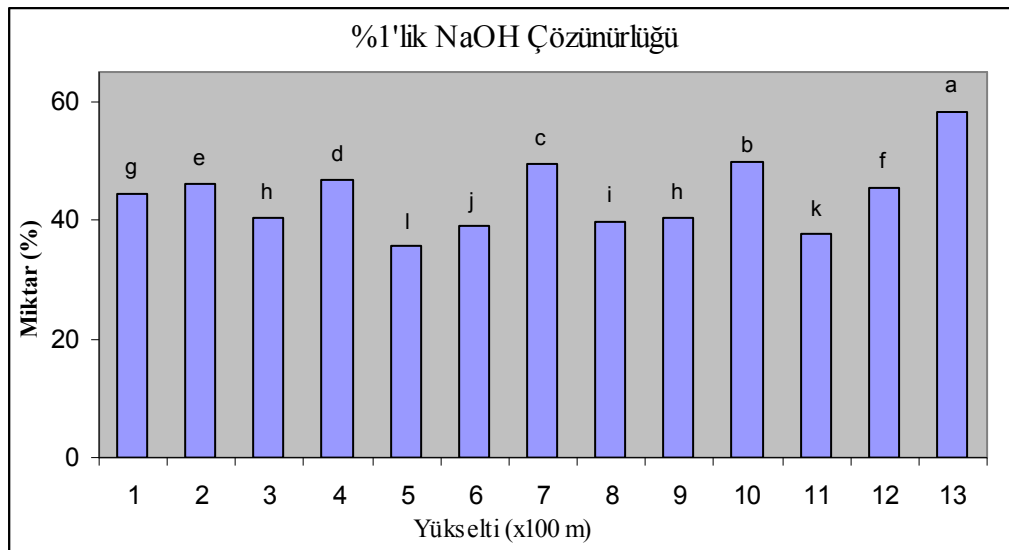
Dış kabuk örneklerinin % 1'lik NaOH çözünürlüğü ortalamalarına göre 1300 m.'de % 58,31 ile en yüksek değer tespit edilirken, 500 m. yükseltide %35,82 ile en düşük miktarın tespit edildiği görülmektedir.

Tablo 3.44 Dış kabuk % 1'lik NaOH çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama NaOH (%)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. NaOH (%)	Max. NaOH (%)
100	3	44,48	0,075	0,043	44,42	44,57
200	3	46,24	0,045	0,026	46,19	46,28
300	3	40,37	0,305	0,176	40,15	40,72
400	3	46,91	0,205	0,118	46,74	47,14
500	3	35,82	0,153	0,088	35,66	35,97
600	3	39,11	0,249	0,144	38,83	39,30
700	3	49,56	0,019	0,011	49,55	49,59
800	3	39,87	0,018	0,010	39,86	39,90
900	3	40,56	0,234	0,135	40,37	40,83
1000	3	49,98	0,125	0,072	49,84	50,08
1100	3	37,87	0,438	0,253	37,44	38,32
1200	3	45,51	0,097	0,056	45,41	45,61
1300	3	58,31	0,120	0,069	58,22	58,45

Tablo 3.45 %1'lik NaOH çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	1372,833	12	114,403	2875,757	***0,000
Gruplar İçi	1,034	26	0,040		
Toplam	1373,868	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.22 % 1'lik NaOH çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.3.5 Sıcak Su Çözünürlüğü

Sıcak su (SSU) çözünürlüğü miktarını belirlemek amacıyla gravimetrik yöntemle yapılan deneyler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, sıcak su çözünürlüğü miktarı farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla %95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Sıcak su çözünürlüğü miktarına ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.46 grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.23 varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.47 verilmiştir.

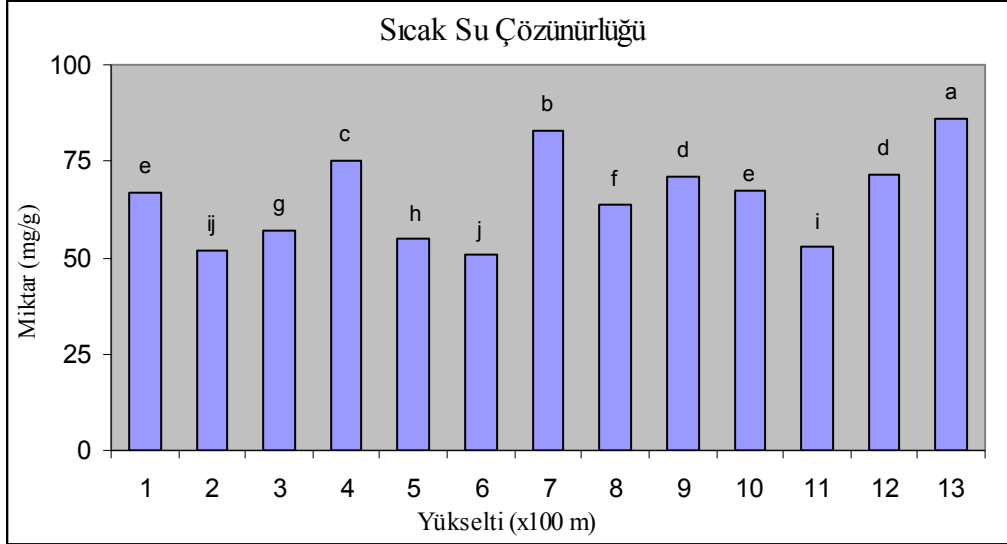
Tablo 3.46 Dış kabuk sıcak su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama SSU (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. SSU (mg/g)	Max. SSU (mg/g)
100	3	66,60	0,493	0,284	66,07	67,04
200	3	51,78	0,600	0,346	51,17	52,37
300	3	56,84	0,637	0,368	56,18	57,44
400	3	75,06	0,615	0,355	74,41	75,64
500	3	54,89	0,458	0,264	54,42	55,33
600	3	51,02	0,678	0,391	50,32	51,67
700	3	82,91	0,555	0,320	82,29	83,33
800	3	63,89	0,558	0,322	63,33	64,45
900	3	71,16	0,827	0,477	70,26	71,89
1000	3	67,24	0,521	0,301	66,68	67,72
1100	3	52,70	0,592	0,342	52,14	53,32
1200	3	71,75	0,644	0,372	71,06	72,33
1300	3	85,87	0,948	0,547	85,07	86,92

Tablo 3.47 Sıcak su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	4909,699	12	409,142	1002,744	***0,000
Gruplar İçi	10,609	26	0,408		
Toplam	4920,308	38			
*** P<0,001					

Ortalama sıcak su çözünürlüğü göz önüne alındığında 1300 m.'de 85,87 mg/g olarak en yüksek değer tespit edilirken, 600 m.'de 51,02 ve 200 m. yükseltide 51,78 mg/g ile en düşük değerler bulunduğu görülmektedir.



Şekil 3.23 Sıcak su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.2.3.6 Heksan Çözünürlüğü

Gravimetrik yöntemle elde edilen heksan çözünürlüğü (HXN) miktarını belirlemek amacıyla yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, heksan çözünürlüğü farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla %95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

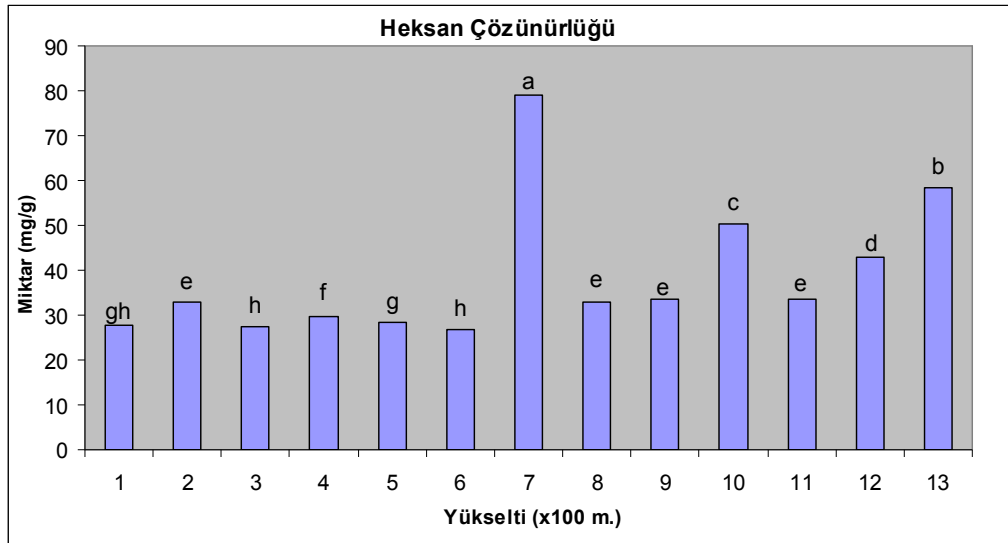
Heksan çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.48'de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.24'de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.49'da gösterilmektedir

Tablo 3.48 Dış kabuk heksan çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama HXN (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. HXN (mg/g)	Max. HXN (mg/g)
100	3	27,59	0,464	0,267	27,10	28,02
200	3	32,97	0,814	0,470	32,09	33,70
300	3	27,26	0,511	0,295	26,91	27,85
400	3	29,63	0,486	0,280	29,14	30,11
500	3	28,28	0,468	0,270	27,83	28,77
600	3	26,70	0,556	0,321	26,09	27,19
700	3	79,04	0,768	0,443	78,32	79,85
800	3	32,81	0,287	0,165	32,60	33,14
900	3	33,54	0,426	0,246	33,23	34,03
1000	3	50,42	0,489	0,282	50,08	50,99
1100	3	33,67	0,481	0,277	33,13	34,03
1200	3	42,97	0,467	0,269	42,46	43,37
1300	3	58,33	0,269	0,155	58,03	58,52

Tablo 3.49 Heksan çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	8630,535	12	719,211	2652,479	***0,000
Gruplar İçi	7,050	26	0,271		
Toplam	8637,585	38			
*** P<0,001					



Şekil 3.24 Heksan çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

Dış kabuk örneklerinde heksan çözünürlüğü için ortalama değerler incelendiğinde, 700 m.'de 79,04 mg/g ile en yüksek değer olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra 100 m.'de 27,59 mg/g, 300 m.'de 27,26 mg/g ve 600 m. yükseltide 26,70 mg/g ile en düşük değerler olduğu görülmektedir.

3.2.3.7 Aseton:su (95:5, v:v) Çözünürlüğü

Gravimetrik yöntemle göre elde edilen aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü (ACE) miktarını belirlemek amacıyla yapılan değerlendirmeler sonucunda, ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri, aseton:su çözünürlüğü farklılığı bakımından farklılığın ortaya koyulması için varyans analizi ve homojen grupları belirlemek amacıyla % 95 güven aralığında farklılığı gösteren Duncan testi yapılmıştır.

Aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, minimum, maksimum değerler ile standart sapma ve standart hata değerleri Tablo 3.50'de grafiksel gösterim ve Duncan testi sonuçları Şekil 3.25'de varyans analizi sonuçları ise Tablo 3.51'de gösterilmektedir

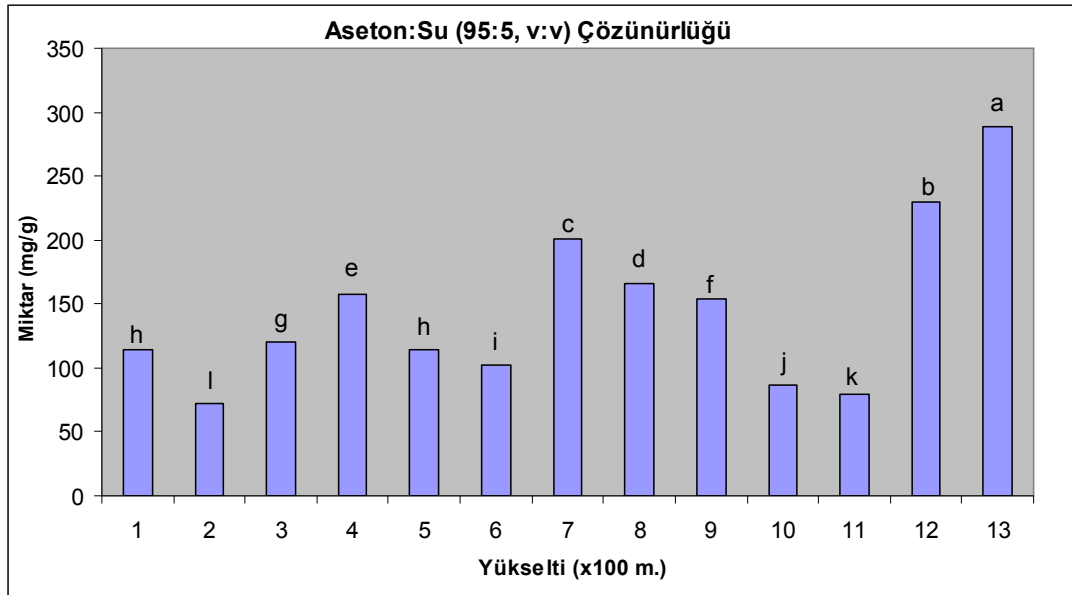
Tablo 3.50 Dış kabuk aseton:su çözünürlüğüne ait ortalama, standart sapma, standart hata ve min-max değerleri.

Yükselti	Tekrar Sayısı	Ortalama ACE (mg/g)	Standart Sapma	Standart Hata	Min. ACE (mg/g)	Max. ACE (mg/g)
100	3	114,73	0,678	0,391	114,12	115,46
200	3	71,68	0,653	0,377	71,01	72,32
300	3	119,87	0,835	0,482	119,33	120,84
400	3	157,72	0,324	0,187	157,38	158,03
500	3	113,67	0,683	0,394	112,89	114,13
600	3	102,66	0,644	0,372	102,03	103,32
700	3	200,33	1,241	0,716	199,15	201,62
800	3	165,81	0,633	0,365	165,13	166,39
900	3	153,81	0,730	0,421	153,07	154,53
1000	3	86,65	0,559	0,322	86,04	87,13
1100	3	78,91	0,587	0,338	78,30	79,47
1200	3	230,32	1,303	0,752	229,21	231,76
1300	3	288,35	0,868	0,501	287,38	289,02

Tablo 3.51 Aseton:su çözünürlüğüne ait varyans analizi sonuçları.

Varyasyon Kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Kareler Ortalaması	F Değeri	Anlamlılık (P-Değeri)
Gruplar Arası	147099,28	12	12258,273	19526,030	***0,000
Gruplar İçi	16,323	26	0,628		
Toplam	147115,60	38			
*** P<0,001					

Aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğünde ortalama değerler göz önüne alındığında, 1300 m. yükseltideki örneklerin 288,35 mg/g ile en yüksek değere sahip olduğu görülürken, 1100 m. yükseltideki örneklerde 78,91 mg/g ile en düşük değerlere sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.25 Aseton su çözünürlüğünün yükseltiye göre değişimi ve % 95 güven aralığında Duncan testi sonuçları.

3.3 GC ve GC-MS ANALİZLERİNE AİT BULGULAR

Yükseltiye göre sarıçam'da (*Pinus sylvestris* L.) meydana gelen kimyasal değişimleri incelemek amacıyla genel kimyasal analizlerin yanı sıra analitik yöntemlerden de yararlanılmıştır. Bu maksatla, odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerine ait heksan, aseton:su (95:5, v:v) ekstraktları kullanılmıştır. Lipofilik bileşikler için, heksan, hidrofilik bileşiklerin tespitinde ise aseton:su karışımı kullanılmıştır.

Ayrıca, ekstraktif maddelerden arındırılmış dış kabuk örnekleri üzerinde suberin madde miktarı ve bileşimlerini belirlemek amacıyla alkali hidroliz yapılmış ve sonrasında GC-MS ve GC-FID’de analiz edilmiştir.

3.3.1 Lipofilik Ekstraktiflere Ait Bulgular

Heksan ekstraksiyonu sonrasında, odun ve dış kabuk örneklerine sabunlaştırma işlemi uygulanmış, iç kabuk örnekleri ise herhangi bir işleme tabi tutulmadan direk olarak GC ve GC-MS’de analiz edilmiştir. Tablo 3.52’de odun, Tablo 3.53’de iç kabuk ve Tablo 3.54’de dış kabuk lipofilik ekstraktiflerinin yükseltiye göre değişimi verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.26, 3.27 ve 3.28’de odun, iç ve dış kabuk örneklerinin hekzan ekstraksiyonuna ait MS kromatogramları görülmektedir.

Alifatik alkollerde 22 karbona sahip docosanol yükseltiilerin tamamında en yüksek miktarda tespit edilmiş ve yükselti arttıkça azaldığı görülmektedir. Odunda toplam alifatik alkol miktarının yükselti arttıkça azaldığı saptanmıştır. 100 m. yükseltide 0,398 mg/g olan miktar 1300 m. yükseltide 0,175 mg/g olarak tespit edilmiştir.

Odunda toplam alifatik asitlerin miktarı yükselti ile doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Alifatik asitler doymuş ve doymamış asitler olarak ayrılmış, doymamış alifatik asitlerin daha yüksek miktarlarda olduğu tespit edilmiştir. Doymuş alifatik asitlerde 16 karbon atomuna sahip hexadecanoic asit (asit 16:0) en yüksek miktarlardadır. Asit 16:0 miktarı 100 m. yükseltide 0,747 mg/g olarak tespit edilirken 1300 m. yükseltide 1,598 mg/g bulunmuştur. 1 ve 2 çift bağa sahip bileşenler, doymamış alifatik asitlerin ana bileşen grubunu oluşturmaktadır. 100 m. yükseltide 6,566 mg/g olan tek çift bağlı alifatik asitler 1300 m.’de 9,406 mg/g bulunmuştur. Bu grup içerisinde asit 9-18:1 (9-octadecenoic asit) yükseltiilerin tamamında en yüksek miktardadır. 2 çift bağa sahip doymamış alifatik asitlerde ise asit 9,12-18:2 (9,12-octadecadienoic asit) miktar olarak en fazla tespit edilen bileşendir. 100 m. yükseltide 6,147 mg/g olarak bulunurken, 1300 m.’de 9,108 mg/g tespit edilmiştir. 3 çift bağa sahip asitler grubunda ise yine asit 5,9,12-18:3 (5,9,12-octadecatrienoic asit) en çok bulunan bileşendir. Bunun yanı sıra tespit edilen diğer bir 3 çift bağlı alifatik asit ise asit 5,11,14-20:3 (5,11,14-eicosatrienoic asit) olmuştur. Asit 5,11,14-20:3’ün yükselti arttıkça nispeten azaldığı saptanmıştır. Diğer alifatik asitler olarak sınıflandırılan ve dioic ve hidroksi asitleri içeren grupta ise yükselti ile aralarında çok net bir ayrım tespit edilememiştir.

Tablo 3.52 Odun lipofilik ekstraktiflerinin yükseltiye göre değişimi (mg/g).

Bileşenin Adı	Yükselti												
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σ Alifatik Alkoller	0,398	0,341	0,37	0,213	0,372	0,249	0,163	0,237	0,127	0,074	0,393	0,103	0,175
14:0	0,008	0,005	0,003	0,004	0,003	0,003	0,005	0,003	0,006	0,005	0,004	0,004	0,005
16:0	0,018	0,017	0,022	0,020	0,035	0,022	0,006	0,006	0,005	0,011	0,008	0,012	0,005
17:0	0,009	0,008	0,005	-	0,009	0,005	0,005	0,006	-	0,008	0,046	0,007	-
18:0	0,021	0,022	0,020	0,023	0,032	0,028	0,028	0,009	0,008	0,030	0,028	0,030	0,008
19:0	0,009	0,013	0,020	0,005	0,011	0,007	0,023	0,021	0,010	-	0,046	0,021	0,012
20:0	0,029	0,014	0,021	-	0,005	0,003	0,009	0,005	0,002	-	0,010	0,004	0,008
22:0	0,205	0,110	0,145	0,050	0,086	0,056	0,078	0,140	0,067	0,020	0,236	0,025	0,099
24:0	0,037	0,050	0,046	0,018	0,054	0,030	0,009	0,037	0,021	-	0,015	-	0,031
26:0	0,009	0,047	0,007	0,009	0,011	0,011	-	0,010	0,008	-	-	-	0,007
9-18:1	0,053	0,055	0,081	0,084	0,126	0,084	-	-	-	-	-	-	-
Σ Alifatik Asitler (Doymuş+Doymamış)	17,597	21,523	16,279	15,069	19,27	17,453	32,897	22,631	17,786	15,611	24,578	42,518	24,618
Σ Doymuş Alifatik Asitler	1,977	1,682	1,679	1,64	1,692	1,711	3,429	2,918	2,856	3,468	4,697	3,588	3,471
12:0	0,020	0,019	0,009	0,009	0,008	0,012	0,011	0,011	0,008	0,011	0,013	0,009	0,010
14:0	0,077	0,067	0,064	0,069	0,066	0,073	0,062	0,079	0,069	0,051	0,062	0,058	0,082
15:0 (ai)	0,029	0,026	0,021	0,020	0,027	0,024	0,050	0,029	0,019	0,020	0,026	0,030	0,028
15:0	0,025	0,025	0,022	0,026	0,027	0,025	0,034	0,036	0,034	0,029	0,032	0,039	0,038
16:0	0,747	0,554	0,565	0,651	0,603	0,645	1,627	1,293	1,303	1,806	2,085	1,803	1,598
17:0 (ai)	0,130	0,114	0,084	0,101	0,101	0,108	0,240	0,116	0,104	0,100	0,203	0,226	0,125
17:0	0,056	0,051	0,050	0,054	0,060	0,053	0,093	0,053	0,052	0,078	0,101	0,085	0,061
18:0	0,669	0,552	0,606	0,578	0,578	0,580	1,027	1,104	1,093	1,278	1,525	1,180	1,322
19:0	0,049	0,035	0,038	0,006	0,020	0,020	0,035	0,022	0,012	0,022	-	0,043	0,019
20:0	0,048	0,044	0,047	0,040	0,066	0,048	0,073	0,051	0,059	0,041	0,488	0,044	0,055
22:0	0,067	0,080	0,088	0,044	0,076	0,071	0,066	0,065	0,060	-	0,118	0,045	0,085
23:0	0,012	0,023	0,013	0,013	0,018	0,016	0,011	0,014	0,015	-	0,007	-	0,018
24:0	0,035	0,045	0,059	0,012	0,026	0,021	0,100	0,033	0,019	0,032	0,037	0,026	0,022
26:0	0,013	0,047	0,013	0,017	0,016	0,015	-	0,012	0,009	-	-	-	0,008
Σ Doymamış Alifatik Asitler	15,620	19,841	14,600	13,429	17,578	15,742	29,468	19,713	14,930	12,143	19,881	38,930	21,147
Σ 1 Çift Bağlı Alifatik Asitler	6,566	8,388	6,227	6,265	7,239	6,88	13,05	8,804	6,539	5,067	8,001	17,155	9,406
9-16:1	0,042	0,043	0,033	0,028	0,049	0,039	0,077	0,033	0,023	0,066	0,087	0,053	0,023
9-18:1	6,267	8,065	5,947	5,998	6,930	6,621	12,421	8,470	6,276	4,742	7,668	16,574	9,083
11-18:1	0,118	0,139	0,126	0,131	0,138	0,117	0,374	0,129	0,113	0,199	0,235	0,235	0,129
11-20:1	0,139	0,141	0,121	0,108	0,122	0,103	0,178	0,172	0,127	0,060	0,011	0,293	0,171

Tablo 3.52 (devam ediyor).

Σ 2 Çift Bağlı Alifatik Asitler	6,559	7,693	6,529	5,454	7,772	6,314	12,904	8,455	6,405	4,820	8,86	17,753	9,409
x,x-18:2	0,220	0,356	0,142	0,106	0,214	0,238	0,305	0,192	0,156	0,211	0,260	0,341	0,146
9,12-18:2	6,147	7,337	6,218	5,348	7,419	5,949	12,360	8,121	6,249	4,609	8,562	17,200	9,108
11,14-20:2	0,192	-	0,169	-	0,139	0,127	0,239	0,142	-	-	0,038	0,212	0,155
Σ 3 Çift Bağlı Alifatik Asitler	2,266	2,72	1,669	1,46	2,348	2,353	3,48	2,202	1,645	2,139	2,761	3,974	2,117
5,9,12-18:3	1,516	1,978	1,131	0,960	1,776	1,743	2,594	1,596	1,234	1,564	2,070	3,136	1,532
5,11,14-20:3	0,750	0,742	0,538	0,500	0,572	0,610	0,886	0,606	0,411	0,575	0,691	0,838	0,585
Σ Diğer Alifatik Asitler	0,229	1,040	0,175	0,250	0,219	0,195	0,034	0,252	0,341	0,117	0,259	0,048	0,215
1,9-dioic-9:0 acid	-	0,011	0,007	0,008	0,012	0,010	0,014	0,012	0,007	0,012	0,018	0,018	0,007
decanedioic acid, bis(2-ethylhexyl)ester	0,123	0,130	0,097	0,059	0,110	0,115	-	0,094	0,100	-	0,013	-	0,111
16-hydroxy-16:0 acid	-	0,379	-	0,124	-	-	-	-	0,153	0,105	0,156	-	-
x-hydroxy-18:2 acid	0,064	0,052	0,038	0,036	0,049	0,034	0,009	0,086	0,026	-	0,045	0,008	0,053
20-hydroxy-20:0 acid	0,005	0,004	0,003	-	0,008	0,005	0,011	0,007	0,008	-	0,020	0,018	0,007
22-hydroxy-22:0 acid	0,003	0,085	-	-	0,004	0,002	-	0,014	0,014	-	0,007	-	0,020
1,22-dioic-22:0 acid	0,031	0,280	0,030	0,023	0,036	0,029	-	0,039	0,030	-	-	-	0,014
24-hydroxy-24:0 acid	0,003	0,099	-	-	-	-	-	-	0,003	-	-	0,004	0,003
Σ Reçine asitleri	15,665	5,447	6,268	4,539	5,581	4,655	11,484	16,032	3,579	5,489	52,038	5,695	4,734
pimaric	1,278	0,499	0,568	0,427	0,603	0,535	1,106	1,274	0,314	0,737	3,738	0,519	0,487
Sandaracopimaric	0,317	0,114	0,131	0,080	0,129	0,093	0,203	0,256	0,060	0,107	0,932	0,112	0,087
Isopimaric	0,605	0,332	0,122	0,311	0,131	0,170	0,520	0,254	0,218	0,097	1,555	0,161	0,266
Palustric	2,178	0,555	0,779	0,527	0,749	0,459	1,725	2,040	0,463	1,027	7,785	0,821	0,611
Levopimaric	3,947	1,359	1,356	1,158	1,488	1,141	2,057	2,352	1,136	0,302	10,958	0,688	1,447
Dehydroabietic	2,477	1,070	1,165	0,724	0,831	0,779	1,790	1,141	0,463	1,283	8,825	1,209	0,645
Abietic	2,421	0,850	1,314	0,692	0,773	0,815	2,204	6,593	0,398	1,482	12,261	1,600	0,597
Neoabietic	2,119	0,525	0,672	0,510	0,762	0,561	1,822	1,884	0,440	0,443	5,563	0,563	0,500
hydroxy-resin	0,323	0,143	0,161	0,110	0,115	0,102	0,057	0,238	0,087	0,011	0,421	0,022	0,094
Σ Fitosteroller	0,606	0,811	0,673	0,559	0,712	0,598	0,828	0,756	0,708	0,651	0,706	0,821	0,857
campesterol	0,033	0,033	0,038	0,026	0,039	0,029	0,047	0,041	0,043	0,045	0,038	0,047	0,053
campestanol	0,004	0,025	0,005	0,004	0,009	0,006	0,009	0,006	0,008	0,007	-	-	0,010
sitosterol	0,499	0,645	0,549	0,433	0,548	0,470	0,647	0,607	0,550	0,504	0,579	0,632	0,671
Sitostanol	0,070	0,108	0,081	0,096	0,116	0,093	0,125	0,102	0,107	0,095	0,089	0,142	0,123

- : Tanımlanamadı.

Tablo 3.53 İç kabuk lipofilik ekstraktiflerinin yükseltiye göre değişimi (mg/g).

Bileşenin Adı	Yükselti												
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σ Alifatik Asitler (Doymuş+Doymamış)	2,266	1,890	1,431	3,451	1,979	2,621	2,566	1,839	1,803	2,434	1,488	1,480	1,707
Σ Doymuş Alifatik Asitler	0,888	0,697	0,572	0,704	0,673	0,553	0,702	0,665	0,565	0,614	0,504	0,564	0,685
16:0	0,194	0,202	0,177	0,284	0,215	0,224	0,310	0,241	0,217	0,295	0,210	0,265	0,256
18:0	0,157	0,132	0,126	0,142	0,138	0,130	0,174	0,121	0,114	0,123	0,110	0,125	0,135
20:0	0,097	0,079	0,068	0,059	0,047	0,047	0,019	0,067	0,076	0,041	0,019	0,042	0,108
22:0	0,270	0,165	0,116	0,129	0,117	0,070	0,100	0,135	0,052	0,097	0,092	0,083	0,091
24:0	0,170	0,119	0,085	0,090	0,156	0,082	0,099	0,101	0,106	0,058	0,073	0,049	0,095
Σ Doymamış Alifatik Asitler	1,378	1,193	0,859	2,747	1,306	2,068	1,864	1,174	1,238	1,820	0,984	0,916	1,022
Σ 1 Çift Bağlı Alifatik Asitler	0,907	0,757	0,474	1,398	0,748	1,138	0,900	0,561	0,663	1,145	0,486	0,411	0,504
9-16:1	0,025	0,022	0,025	0,027	0,025	0,028	0,016	0,022	0,022	0,021	0,019	0,020	0,022
9-18:1	0,721	0,656	0,354	1,279	0,663	1,055	0,757	0,450	0,599	1,038	0,392	0,356	0,421
11-18:1	0,161	0,079	0,095	0,092	0,060	0,055	0,127	0,089	0,042	0,086	0,075	0,035	0,061
Σ 2 Çift Bağlı Alifatik Asitler	0,330	0,293	0,297	0,918	0,341	0,672	0,662	0,407	0,342	0,419	0,350	0,262	0,276
9,12-18:2	0,330	0,293	0,297	0,918	0,341	0,672	0,662	0,407	0,342	0,419	0,350	0,262	0,276
Σ 3 Çift Bağlı Alifatik Asitler	0,141	0,143	0,088	0,431	0,217	0,258	0,302	0,206	0,233	0,256	0,148	0,243	0,242
5,9,12-18:3	0,090	0,095	0,040	0,293	0,140	0,163	0,210	0,128	0,161	0,166	0,110	0,169	0,170
5,11,14-20:3	0,051	0,048	0,048	0,138	0,077	0,095	0,092	0,078	0,072	0,090	0,038	0,074	0,072
Σ Reçine asitleri	5,331	5,251	5,415	4,049	4,564	5,724	18,930	5,063	5,829	3,473	7,247	9,058	13,005
pimaric	0,676	1,128	0,694	0,506	0,540	0,766	2,014	0,556	0,693	0,605	0,796	0,997	1,274
Sandaracopimaric	0,103	0,086	0,115	0,081	0,093	0,105	0,344	0,086	0,098	0,067	0,142	0,161	0,223
Isopimaric	0,197	0,237	0,142	0,254	0,172	0,199	0,881	0,140	0,288	0,077	0,271	0,289	0,858
Palustric	0,681	0,567	0,726	0,399	0,753	0,706	2,727	0,667	0,798	0,518	0,946	1,335	1,826
Levopimaric	1,327	0,893	0,804	0,603	0,852	1,142	-	0,942	1,176	0,333	1,191	2,198	2,880
Dehydroabietic	0,961	0,993	1,154	0,903	0,879	1,108	7,312	1,009	1,048	1,029	2,078	1,251	2,158
Abietic	0,532	0,626	0,924	0,549	0,505	0,698	1,638	0,891	0,623	0,326	0,865	1,126	1,253
Neoabietic	0,601	0,582	0,660	0,523	0,586	0,681	3,025	0,537	0,750	0,298	0,447	1,198	1,619
hydroxy-resin	0,253	0,139	0,196	0,231	0,184	0,319	0,989	0,235	0,355	0,220	0,511	0,503	0,914

Tablo 3.53 (devam ediyor).

Fitosteroller	1,530	1,858	1,474	1,317	1,825	1,536	1,736	1,147	1,094	1,705	1,445	1,431	1,376
campesterol	0,095	0,107	0,080	0,076	0,111	0,085	0,108	0,071	0,069	0,142	0,090	0,100	0,092
sitosterol	1,277	1,623	1,191	1,038	1,550	1,267	1,336	0,975	0,886	1,436	1,234	1,180	1,142
sitostanol	0,018	0,023	0,024	0,016	0,025	0,022	0,030	0,015	0,021	0,023	0,031	0,029	-
Diğer	0,031	0,033	0,052	0,064	0,058	0,058	0,112	0,042	0,047	0,045	0,050	0,057	0,084
Pimaral	0,031	0,033	0,052	0,064	0,058	0,058	0,112	0,042	0,047	0,045	0,050	0,057	0,084

- : Tanımlanamadı.

Tablo 3. 54 Dış kabuk lipofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).

Bileşenin Adı	Yükselti												
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σ Alifatik Alkoller	3,113	3,421	1,993	2,336	2,446	1,735	3,083	1,975	1,814	3,863	1,789	1,766	2,082
14:0	0,014	0,017	0,005	0,007	0,010	0,032	0,029	0,008	0,013	0,032	0,009	0,009	0,012
15:0	0,015	0,020	0,006	0,008	0,007	0,025	0,023	0,008	0,012	0,054	0,008	0,007	0,015
16:0	0,011	0,010	0,005	0,007	0,007	0,016	0,016	0,008	0,009	0,048	0,006	0,008	0,018
17:0	-	0,006	0,003	0,004	0,003	0,002	0,005	0,006	-	0,094	-	-	0,020
18:0 (ai)	0,026	0,039	-	0,052	0,019	0,010	0,032	0,025	0,017	0,208	-	-	0,033
18:0	0,098	0,201	0,006	0,236	0,091	0,046	0,164	0,140	0,072	0,475	0,006	0,009	0,253
19:0	0,044	0,074	-	0,094	0,045	0,018	0,046	0,037	0,020	0,202	-	-	0,059
20:0	0,131	0,168	0,083	0,115	0,083	0,066	0,173	0,100	0,052	0,208	0,087	0,072	0,283
22:0	1,646	1,962	1,287	1,127	1,135	1,019	2,125	1,089	1,036	1,792	1,137	1,126	1,273
24:0	1,051	0,868	0,573	0,643	0,952	0,458	0,448	0,519	0,539	0,718	0,481	0,482	0,111
26:0	0,077	0,056	0,021	0,043	0,094	0,043	0,022	0,035	0,044	0,032	0,055	0,053	0,005
9-18:1	-	-	0,004	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ Alifatik Asitler (Doymuş+Doymamış)	9,197	11,553	6,435	8,504	7,572	7,811	12,112	9,811	9,619	15,649	8,462	9,166	11,420
Σ Doymuş Alifatik Asitler	8,106	10,102	5,299	7,081	6,529	6,295	9,293	8,416	8,207	13,690	6,641	7,226	9,110
12:0	0,012	0,010	-	0,006	0,011	0,011	0,012	0,012	0,008	0,011	0,012	0,019	0,010
14:0	0,062	0,057	0,023	0,023	0,057	0,068	0,073	0,062	0,068	0,069	0,064	0,115	0,053
15:0 (ai)	0,037	0,025	0,013	0,011	0,020	0,034	0,032	0,032	0,028	0,034	0,027	0,040	0,027
15:0	0,024	0,022	0,012	0,015	0,020	0,028	0,030	0,024	0,027	0,026	0,023	0,045	0,027
16:0	1,325	1,051	0,589	0,837	1,012	1,038	1,246	1,113	1,108	1,007	0,988	1,271	1,407
17:0 (ai)	0,033	0,040	0,019	0,036	0,028	0,029	0,048	0,043	0,026	0,140	0,047	0,051	0,046
17:0	0,050	0,041	0,025	0,039	0,046	0,049	0,056	0,041	0,040	0,039	0,042	0,052	0,072
18:0 (ai)	0,043	0,033	0,023	0,022	0,020	0,025	-	0,029	0,014	0,230	-	-	0,074
18:0	1,257	1,130	0,485	0,679	0,995	0,995	1,189	1,113	1,067	1,150	0,977	1,121	1,323
19:0	0,051	0,048	0,050	0,038	0,034	0,036	0,031	0,047	0,035	0,154	0,058	0,059	0,123
20:0	0,747	0,952	0,452	0,536	0,507	0,523	1,120	0,985	0,645	1,354	0,607	0,690	2,140
22:0	3,089	4,714	2,460	3,073	2,468	2,447	4,023	3,707	3,476	5,755	2,615	2,685	3,104
23:0	0,062	0,086	0,070	0,074	0,072	0,059	0,093	0,072	0,078	0,093	0,065	0,064	0,068
24:0	1,205	1,765	1,047	1,593	1,158	0,881	1,251	1,083	1,495	3,268	1,043	0,936	0,598
26:0	0,109	0,128	0,031	0,099	0,081	0,072	0,089	0,053	0,092	0,360	0,073	0,078	0,038
Σ Doymamış Alifatik Asitler	1,091	1,451	1,136	1,423	1,043	1,516	2,819	1,395	1,412	1,959	1,821	1,940	2,310
Σ 1 Çift Bağlı Alifatik Asitler	0,379	0,477	0,368	0,488	0,299	0,487	0,912	0,426	0,444	0,520	0,588	0,654	0,802

Tablo 3. 54 (devam ediyor).

9-16:1	0,010	0,003	0,012	0,017	0,003	0,014	0,011	0,007	0,003	0,011	0,010	0,006	0,042
9-18:1	0,318	0,406	0,312	0,402	0,247	0,435	0,791	0,357	0,378	0,425	0,504	0,563	0,603
11-18:1	0,029	0,028	0,022	0,038	0,022	0,027	0,042	0,025	0,028	0,031	0,040	0,044	0,049
11-20:1	0,022	0,040	0,022	0,031	0,027	0,011	0,068	0,037	0,035	0,053	0,034	0,041	0,108
Σ 2 Çift Bağlı Alifatik Asitler	0,323	0,339	0,403	0,391	0,308	0,461	0,914	0,436	0,503	0,341	0,612	0,676	0,824
x,x-18:2	0,011	0,012	0,014	0,012	0,012	0,021	0,024	0,012	0,020	0,019	0,029	0,033	0,033
9,12-18:2	0,312	0,327	0,389	0,379	0,296	0,440	0,890	0,424	0,483	0,322	0,583	0,643	0,791
Σ 3 Çift Bağlı Alifatik Asitler	0,076	0,056	0,086	0,091	0,089	0,132	0,295	0,086	0,091	0,096	0,199	0,182	0,259
5,9,12-18:3	0,043	0,033	0,048	0,058	0,046	0,089	0,178	0,05	0,064	0,064	0,13	0,138	0,141
5,11,14-20:3	0,033	0,023	0,038	0,033	0,043	0,043	0,117	0,036	0,027	0,032	0,069	0,044	0,118
Σ Diğer Alifatik Asitler	0,313	0,579	0,279	0,453	0,347	0,436	0,698	0,447	0,374	1,002	0,422	0,428	0,425
1,9-dioic-9:0 acid	0,037	0,051	0,021	0,026	0,032	0,049	0,038	0,028	0,030	0,085	0,034	0,033	0,030
decanedioic acid, bis(2-ethylhexyl)ester	-	0,103	0,072	0,092	0,109	0,094	0,113	0,085	0,099	0,109	0,101	0,103	0,029
16-hydroxy-16:0 acid	0,110	0,092	0,053	0,083	0,066	0,069	0,172	0,096	0,068	0,214	0,079	0,077	0,167
x,x-hydroxy-18:2 acid	0,021	0,029	0,030	0,018	0,030	0,036	0,113	0,030	0,037	0,026	0,064	0,056	0,126
20-hydroxy-20:0 acid	0,035	0,053	0,024	0,035	0,026	0,031	0,039	0,040	0,024	0,134	0,021	0,029	0,014
22-hydroxy-22:0 acid	0,059	0,132	0,043	0,102	0,036	0,073	0,097	0,082	0,052	0,246	0,047	0,045	0,005
1,22-dioic-22:0 acid	0,044	0,096	0,032	0,072	0,042	0,071	0,106	0,074	0,056	0,122	0,064	0,073	0,054
24-hydroxy-24:0 acid	0,007	0,023	0,004	0,025	0,006	0,013	0,020	0,012	0,008	0,066	0,012	0,012	-
Σ Reçine asitleri	3,886	3,456	4,095	3,183	3,919	4,798	30,139	4,294	6,469	2,014	7,200	7,468	21,169
Pimaric	0,430	0,396	0,455	0,375	0,491	0,623	2,821	0,461	0,665	0,264	0,585	0,611	2,132
Sandaracopimaric	0,109	0,076	0,101	0,084	0,100	0,107	0,559	0,093	0,142	0,042	0,157	0,165	0,453
Isopimaric	0,160	0,219	0,122	0,258	0,077	0,202	1,375	0,105	0,383	0,025	0,284	0,308	1,716
Palustric	0,253	0,173	0,271	0,193	0,374	0,406	3,810	0,387	0,709	0,343	0,722	0,775	2,597
Levopimaric	0,136	0,134	0,144	0,203	0,301	0,176	5,575	0,319	0,565	0,096	0,697	0,723	1,693
Dehydroabietic	1,895	1,627	1,820	1,201	1,497	2,073	7,280	1,580	2,537	0,843	3,118	3,262	6,992
Abietic	0,463	0,453	0,670	0,518	0,548	0,672	3,473	0,873	0,675	0,208	0,858	0,868	3,311
Neoabietic	0,156	0,133	0,192	0,172	0,261	0,225	3,222	0,211	0,411	0,061	0,249	0,265	1,824
hydroxy-resin	0,284	0,245	0,320	0,179	0,270	0,314	2,024	0,265	0,382	0,132	0,530	0,491	0,451
Σ Fitosteroller	1,238	1,694	1,462	1,084	1,088	1,656	1,672	1,124	1,148	1,376	1,38	1,351	0,953
campesterol	0,063	0,093	0,094	0,074	0,068	0,100	0,107	0,060	0,075	0,086	0,082	0,083	0,056
campestanol	0,004	-	0,003	-	0,003	0,002	0,016	-	0,003	-	0,003	0,004	0,002
sitosterol	1,171	1,557	1,320	1,007	1,015	1,496	1,511	1,047	1,022	1,250	1,247	1,217	0,854
Sitostanol	-	0,044	0,045	0,003	0,002	0,058	0,038	0,017	0,048	0,040	0,048	0,047	0,041

- : Tanımlanamadı.

Odunda, toplam reçine asitleri yükselti arttıkça azalmaktadır. 100 m. yükseltide 15,665 mg/g olarak saptanan toplam miktar 1300 m.'de 4,734 mg/g bulunmuştur. Reçine asitlerinde levopimaric, abietic ve dehydroabietic asitler yükseltilerin tamamında miktar olarak en çok bulunan bileşenlerdir.

Lipofilik ekstraktiflerin bir diğer grubu olan fitosterollerin de odunda yükselti arttıkça arttığı saptanmıştır. Sitosterol yükseltilerin tamamında tespit edilen ve en yüksek miktarda bulunan fitosteroldür.

İç kabuk örneklerinde heksan ekstraksiyonu sonrası elde edilen lipofilik bileşenlerde alifatik alokoller tespit edilememiştir. Bunun nedeni iç kabuk örneklerinde sabunlaştırma işlemi uygulanmamış olmasıdır.

Alifatik asitler doymuş ve doymamış alifatik asitler olarak sınıflandırılmıştır. Odun örneklerinde 14 adet doymuş alifatik asit saptanmasına karşın iç kabukta 5 adet tespit edilmiştir. İç kabukta toplam doymuş alifatik asitlerin yükselti arttıkça azaldığı görülmektedir. 22 C atomuna sahip asit 22:0 (docosanoic asit) 100 m. yükseltide en yüksek miktara sahipken (0,270 mg/g) 1300 m. yükseltide asit 16:0 (hexadecanoic asit)'ın en çok bulunan (0,256 mg/g) doymuş alifatik asit olduğu tespit edilmiştir. Aynı şekilde yükselti arttıkça toplam doymamış alifatik asitlerin de azaldığı tespit edilmiştir. 1 çift bağa sahip doymamış alifatik asitlerden, asit 9-18:1 (9-octadecenoic asit) yükseltilerin tamamında en çok bulunan bileşendir. 2 çift bağa sahip doymamış alifatik asitlerden sadece asit 9,12-18:2 (9,12-octadecadienoic asit) tespit edilmiş ve yükselti arttıkça nispeten azaldığı saptanmıştır. Bunun yanı sıra 3 çift bağa sahip doymamış yağ asitlerinden asit 5,9,12-18:3 (5,9,12-octadecatrienoic asit) ve asit 5,11,14-20:3 (5,11,14-eicosatrienoic asit) tespit edilmiş ve bu grubun yükselti ile doğru orantılı bir şekilde arttığı belirlenmiştir.

Odundaki reçine asitlerinin aksine, iç kabuk reçine asitlerinin yükselti arttıkça arttığı belirlenmiştir. Levopimaric, dehydroabietic ve pimaric asit yükseltilerin tamamında en fazla bulunan reçine asitleridir.

İç kabukta fitosteroller grubunda 3 adet (campesterol, sitosterol ve sitostanol) sterol tespit edilmiştir. Toplam fitosterollerin yükselti ile doğru orantılı olarak arttığı saptanmış ve sitosterol yükseltilerin tamamında en yüksek miktarlardadır.

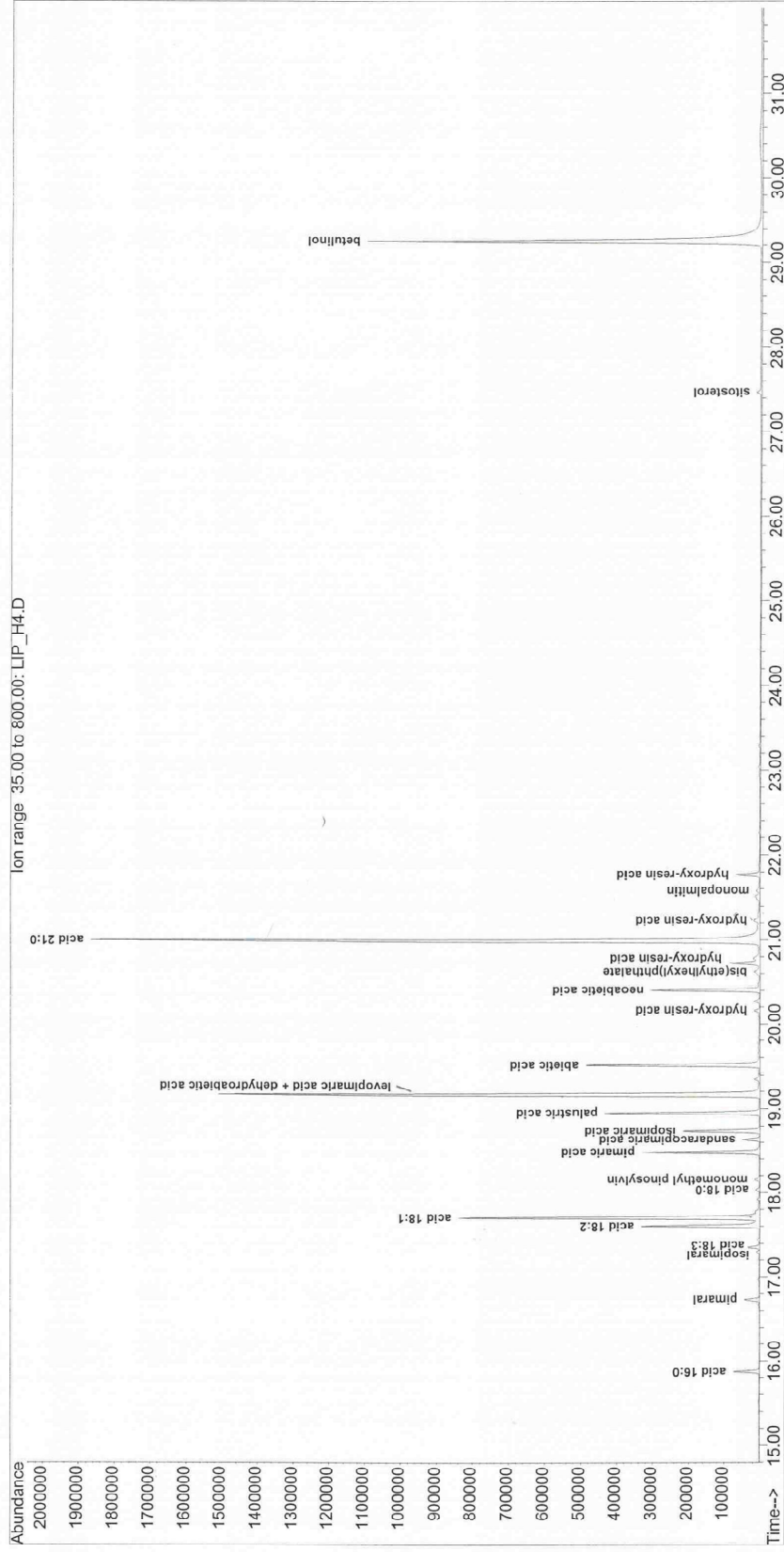
Dış kabuk örneklerinde heksan ekstraksiyonu sonrasında 12 adet alifatik alkol tespit edilmiştir. Alifatik alkollerin toplam miktarı yükselti arttıkça azalmaktadır. 100 m. yükseltide 3,113 mg/g olarak tespit edilen dış kabuk alifatik alkoller 1300 m.'de 2,082 mg/g bulunmuştur. Dış kabukta alifatik alkoller grubunda alkol 22:0 (docosanol) ve alkol 24:0 (tetracosanol) yükseltilerin tamamında en yüksek miktarlardadır. 100 m.'de alkol 22:0 1,646 mg/g ve alkol 24:0 1,051 mg/g olarak bulunurken 1300 m. yükseltide sırasıyla 1,273 mg/g ve 0,111 mg/g bulunmuş ve yükselti arttıkça azaldığı saptanmıştır.

Dış kabukta tespit edilen alifatik asitler doymuş ve doymamış alifatik asitler olarak sınıflandırılmıştır. Doymuş alifatik asitler grubunda 15 adet yağ asidi tespit edilmiş ve çok belirgin olmamasına karşın toplam miktarın yükselti arttıkça arttığı tespit edilmiştir. Doymuş alifatik asitlerden 22 karbon atomuna sahip asit 22:0 (docosanoic asit) bütün yükseltelerde en yüksek miktarlarda bulunmuştur.

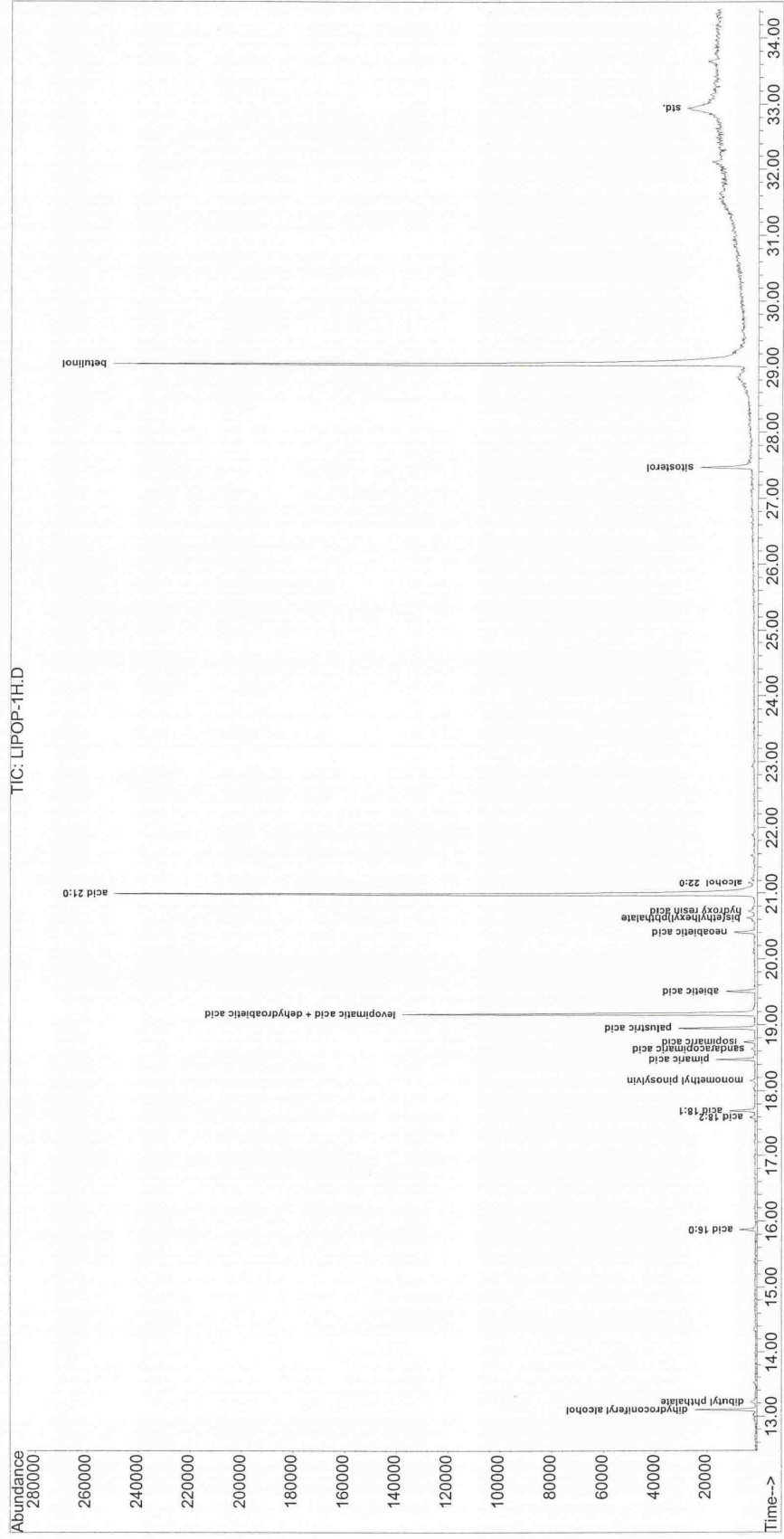
Dış kabuk doymamış alifatik asitleri toplam miktarının yükselti ile doğru orantılı bir şekilde arttığı saptanmıştır. 1 çift bağa sahip doymamış asitler grubunda 4 bileşen belirlenmiş ve asit 9-18:1 (9-octadecenoic asit) en çok bulunan bileşen olarak tespit edilmiştir. 100 m. yükseltide 0,318 mg/g olarak bulunan asit 9-18:1 1300 m.'de 0,603 mg/g olarak belirlenmiştir. 2 çift bağa sahip 2 bileşen tespit edilmiş ve bu grubun toplam miktarının da yükselti arttıkça arttığı saptanmıştır. Asit 9,12-18:2 (9,12-octadecadienoic asit) 100 m. yükseltide 0,312 mg/g olarak bulunurken 1300 m.'de 0,791 mg/g olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde 3 çift bağa sahip bileşenlerin toplam miktarının da yükselti ile doğru orantılı bir şekilde arttığı belirlenmiştir. 2 adet bileşenin (asit 5,9,12-18:3 ve asit 5,11,14-20:3) tespit edildiği grupta toplam miktar 100 m. yükseltide 0,076 mg/g iken 1300 m.'de 0,259 mg/g bulunmuştur. Bunun yanı sıra diğer alifatik asitler olarak sınıflandırılan dioic ve hidroksi asitlerin toplam miktarının yükselti arttıkça arttığı saptanmıştır.

Odun reçine asitlerinin aksine, iç kabuk reçine asitlerinde olduğu gibi dış kabuk reçine asitlerinin toplam miktarının da yükselti arttıkça arttığı belirlenmiştir. Bu grupta dehydroabietic asit tüm yükseltelerde en yüksek miktarda tespit edilen bileşendir.

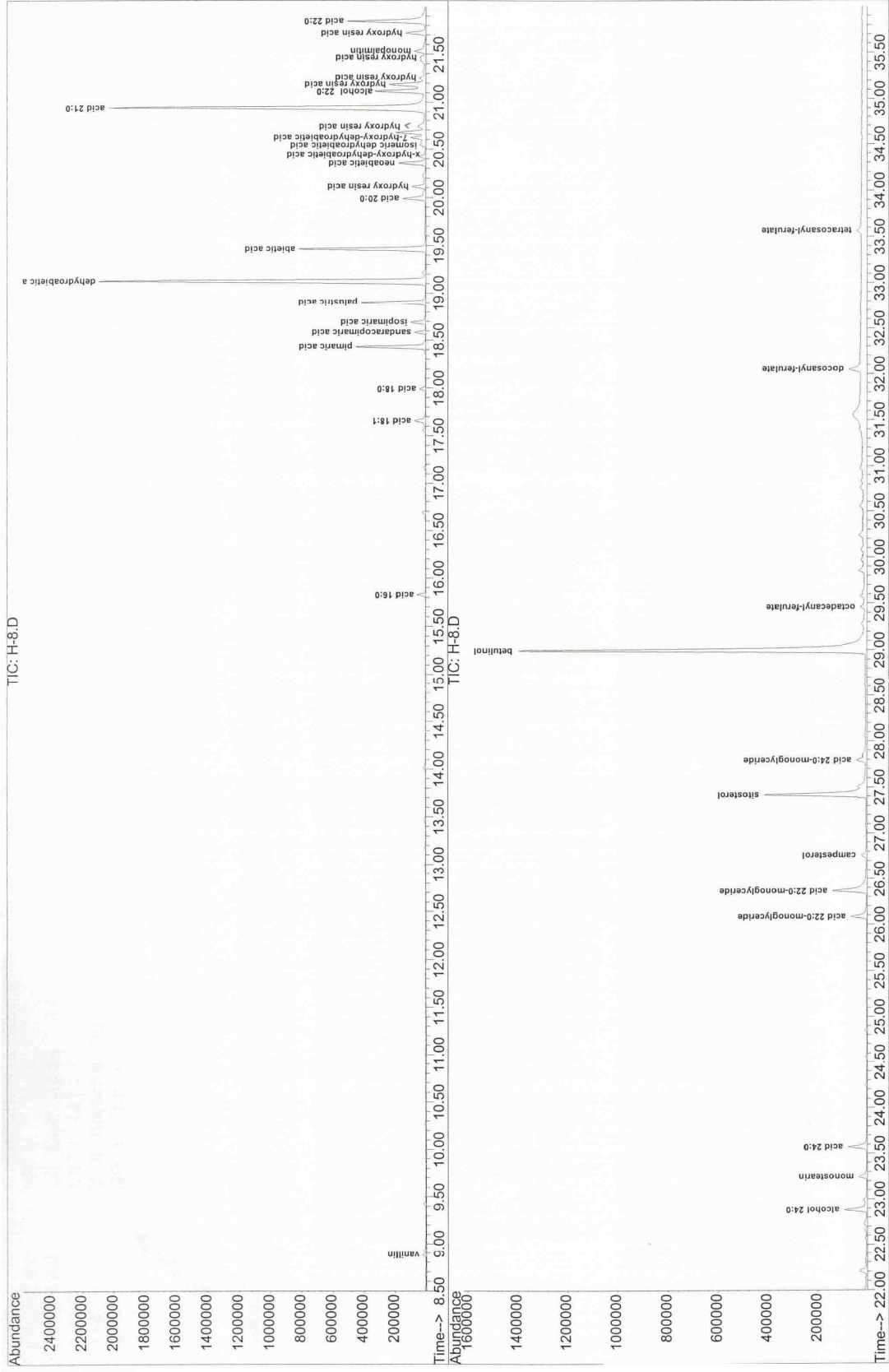
Dış kabukta 4 adet fitosterol (campesterol, campestanol, sitosterol ve sitostanol) tespit edilmiş ve sitosterolün bütün yükseltelerde en çok bulunan bileşen olduğu belirlenmiştir. Dış kabuktaki toplam fitosterol miktarının yükselti arttıkça nispeten arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 3.26 Odun lipofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.



Şekil 3.27 İç kabuk lipofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.



Şekil 3.28 Dış kabuk lipofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.

3.3.2 Hidrofilik Ekstraktiflere Ait Bulgular

Odun, iç kabuk ve dış kabuk örnekleri heksan ile ekstrakte edildikten sonra, aseton:su (95:5, v:v) karışımı ile tekrar ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Belirli bir miktar ekstrakt (0,25-0,5 ml) bir deney tüpüne aktarılmış ve 2 ml ISTD (heneicosanoic asit ve betulinol) ilave edilerek azot gazı altında buharlaştırılmıştır. Sonrasında örnekler daha önceden hazırlanmış piridin:BSTFA:TMCS (1:4:1, v:v:v) karışımından 150 µl alınarak 70°C sıcaklıktaki etüvde 1 saat süreyle bekletilerek ekstraktların silinlenmesi sağlanmıştır. Silillendirilen örneklerde hidrofilik bileşenler tespit edilmiştir. Hidrofilik ekstraktiflerden fenolik bileşenlerin miktarlarındaki değişim bu gruptaki analizler için varılmak istenilen esas sonuç kısmını oluşturmaktadır.

Tablo 3.55’de odun, Tablo 3.56’da iç kabuk ve Tablo 3.57’de dış kabuk örneklerinin aseton:su ekstraksiyonu sonrası elde edilen hidrofilik bileşenlerinin yükseltiye göre değişimi verilmiştir. Ayrıca Şekil 3.29, 3.30 ve 3.31’de odun, iç ve dış kabuk örneklerine ait MS kromatogramları görülmektedir.

Odun hidrofilik bileşenlerini tespit etmek amacıyla heksan ekstraksiyonuna tabi tutulan örnekler hemen ardından aseton:su karışımı ile ekstrakte edilmiştir. karbonhidratlar grubunda, sadece monosakkaritler tespit edilmiş ve monosakkaritlerin içeriği belirlenememiştir. Şeker miktarının yükselti ile önemli derecede arttığı saptanmıştır. 100 m. yükseltide 1,883 mg/g olan toplam şeker miktarı 1300 m.’de 7,241 mg/g bulunmuştur.

Odun örneklerinde 10 adet fenolik bileşen tespit edilmiştir. fenolik maddelerin toplam miktarının da yükselti ile doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. 100 m. yükseltide toplam fenolik madde miktarı 1,206 mg/g iken 1300 m.’de 1,650 mg/g bulunmuştur. Fenolik bileşenler grubunda monomethyl pinosylvlin ve pinosylvlin tüm yükseltelerde en yüksek değere sahip bileşenlerdir.

Tablo 3.55 Odun hidrofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).

Bileşenin Adı	Yükselti												
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σ Şekerler	1,883	1,621	2,116	3,077	1,389	1,616	1,989	4,407	3,656	1,085	1,358	3,863	7,241
Monosakkaritler	1,883	1,621	2,116	3,077	1,389	1,616	1,989	4,407	3,656	1,085	1,358	3,863	7,241
Σ Fenolikler	1,206	1,154	0,609	0,352	0,852	0,654	0,329	1,409	0,312	1,616	5,221	0,329	1,650
Vanillin	0,011	0,007	0,014	0,009	0,007	0,008	0,012	0,019	0,020	0,008	0,011	0,011	0,016
3-(p-hydroxyphenyl)-prop-2-ene	0,011	0,004	0,010	0,003	0,006	0,005	0,003	0,006	0,005	0,002	0,008	0,003	0,001
coniferyl alcohol	0,054	0,015	0,023	0,065	0,035	0,038	0,058	0,070	0,094	0,037	0,036	0,119	0,140
cis-monomethyl pinosylvin	0,064	0,079	0,051	0,074	0,068	0,065	0,084	0,158	0,095	0,075	0,07	0,095	0,107
<i>Trans</i> -monomethyl pinosylvin	0,179	0,205	0,103	0,021	0,072	0,050	0,033	0,206	0,035	-	1,36	0,052	0,021
1-guaiacylglycerol	0,012	0,004	0,012	0,006	0,006	0,008	0,006	0,015	0,013	0,004	0,007	0,005	1,322
cis-pinosylvin	0,014	0,010	0,009	0,006	0,013	0,009	0,004	0,002	0,002	0,014	0,005	0,002	*
monomethyl pinosylvin	0,451	0,530	0,184	0,074	0,344	0,285	0,051	0,678	0,010	0,893	2,111	0,012	0,012
pinosylvin	0,350	0,271	0,170	0,081	0,281	0,152	0,055	0,223	0,022	0,552	1,500	0,020	0,019
Ferrulic Asit	0,060	0,029	0,033	0,013	0,020	0,034	0,023	0,032	0,016	0,031	0,113	0,010	0,012
Σ Diğer	0,040	0,007	0,016	0,016	0,005	0,007	0,018	0,026	0,026	0,007	0,008	0,012	0,023
Malic acid	0,040	0,007	0,016	0,016	0,005	0,007	0,018	0,026	0,026	0,007	0,008	0,012	0,023

*: 0,001 mg/g'dan daha düşük miktarları göstermektedir.

- : Tanımlanamadı.

Tablo 3.56 İç kabuk hidrofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).

Bileşenin Adı	Yükselti												
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σ Şekerler	89,752	95,251	102,344	88,868	98,950	99,290	88,901	101,929	101,881	111,219	114,682	82,659	91,556
Monosakkaritler	50,606	52,318	52,040	50,465	49,332	66,654	45,521	60,080	66,592	40,160	59,414	55,407	62,095
Glikozit	7,120	8,919	10,752	7,315	7,491	7,019	8,993	6,437	5,911	19,188	7,479	5,822	4,799
Dissakkaritler	32,026	34,014	39,552	31,088	42,127	25,617	34,387	35,412	29,378	51,871	47,789	21,430	24,662
Σ Fenolikler	3,180	5,429	4,250	9,127	6,087	7,440	5,661	9,212	8,925	6,880	4,896	13,228	12,091
<i>Cis-pinosylvin</i>	0,038	0,051	0,070	0,073	0,053	0,053	0,065	0,048	0,054	0,053	0,067	0,013	0,063
pinosylvin	0,058	0,044	0,038	0,047	0,056	0,061	0,054	0,022	0,046	0,035	0,013	0,028	0,028
Monomethyl pinosylvin	0,173	0,167	0,216	0,207	0,174	0,178	0,242	0,098	0,145	0,189	0,092	0,110	0,104
<i>Cis</i> -monomethyl pinosylvin	0,441	0,307	0,142	0,421	0,118	0,520	0,236	0,755	0,418	0,385	0,346	0,531	0,437
3,4,5-trihidroxybenzoic acid	0,015	0,290	0,457	2,612	0,503	0,229	0,503	0,338	0,346	2,303	0,585	0,872	3,193
3,4-dihidroxybenzoic acid	0,089	0,604	0,770	1,714	0,694	0,463	1,092	1,817	1,964	1,018	1,271	3,810	1,234
3,4,5-trihidroxycclohexenecarboxylic asit	1,381	2,301	1,465	2,923	2,811	4,277	2,750	4,577	4,586	1,268	1,478	5,402	5,440
1-guaiacylglycerol	0,058	0,052	0,078	0,071	0,034	0,063	0,081	0,054	0,084	0,204	0,083	0,146	0,086
vanillin	0,050	0,042	0,056	0,038	0,027	0,043	0,047	0,032	0,017	0,013	0,021	0,021	0,040
dihydroconiferyl alkol	0,702	0,756	0,783	0,796	0,815	0,826	0,560	0,620	1,048	1,220	0,739	0,965	1,270
coniferyl alkol	0,175	0,815	0,175	0,225	0,802	0,727	0,031	0,851	0,217	0,192	0,201	1,330	0,196
Σ Diğer	0,192	0,167	0,199	0,152	0,093	0,150	0,195	0,118	0,068	0,087	0,095	0,096	0,194
malic acid	0,192	0,167	0,199	0,152	0,093	0,150	0,195	0,118	0,068	0,087	0,095	0,096	0,194

Tablo 3.57 Dış kabuk hidrofilik ekstraktiflerin yükseltiye göre değişimi (mg/g).

Bileşenin Adı	Yükselti												
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Σ Şekerler	5,341	6,655	5,066	11,258	6,811	4,645	8,297	7,809	12,68	4,952	5,246	14,455	21,999
Monosakkaritler	5,341	6,655	5,066	11,258	6,811	4,645	8,297	7,809	12,680	4,952	5,246	14,455	21,999
Σ Fenolikler	6,889	2,152	6,054	8,165	6,215	6,049	9,416	5,723	5,938	6,030	3,350	9,511	19,139
Catechin	1,645	0,639	1,447	3,103	1,475	1,933	3,895	2,425	2,704	0,773	0,785	3,638	11,398
Catechin türevi	0,943	0,125	0,217	0,254	0,276	0,165	0,402	0,150	0,190	0,552	0,160	0,245	0,342
Taxifolin	2,924	0,009	3,663	3,652	3,387	3,139	4,103	2,327	2,368	2,733	1,629	4,880	6,360
Pinosylvin	-	0,010	0,003	0,005	-	0,005	0,013	0,006	-	0,018	0,008	-	-
Monomethyl pinosylvin	0,008	0,003	-	0,011	0,007	0,005	-	-	0,013	0,008	0,010	-	0,007
<i>Cis</i> -monomethyl pinosylvin	0,018	0,013	0,017	0,015	0,014	0,04	0,038	0,021	0,027	0,035	0,022	0,039	0,049
<i>Trans</i> -monomethyl pinosylvin	-	-	-	-	-	0,019	-	-	0,005	-	0,019	-	-
Ferrulic Asit	1,176	1,185	0,594	1,008	0,872	0,599	0,835	0,685	0,536	1,724	0,556	0,569	0,857
3,4-dihydroxybenzoic acid	0,175	0,168	0,113	0,117	0,184	0,144	0,130	0,109	0,095	0,187	0,161	0,140	0,126
Σ Diğer	0,091	0,137	0,150	0,402	0,207	0,074	0,173	0,271	0,473	0,062	0,163	0,521	0,916
Citric acid	0,091	0,137	0,150	0,402	0,207	0,074	0,173	0,271	0,473	0,062	0,163	0,521	0,916

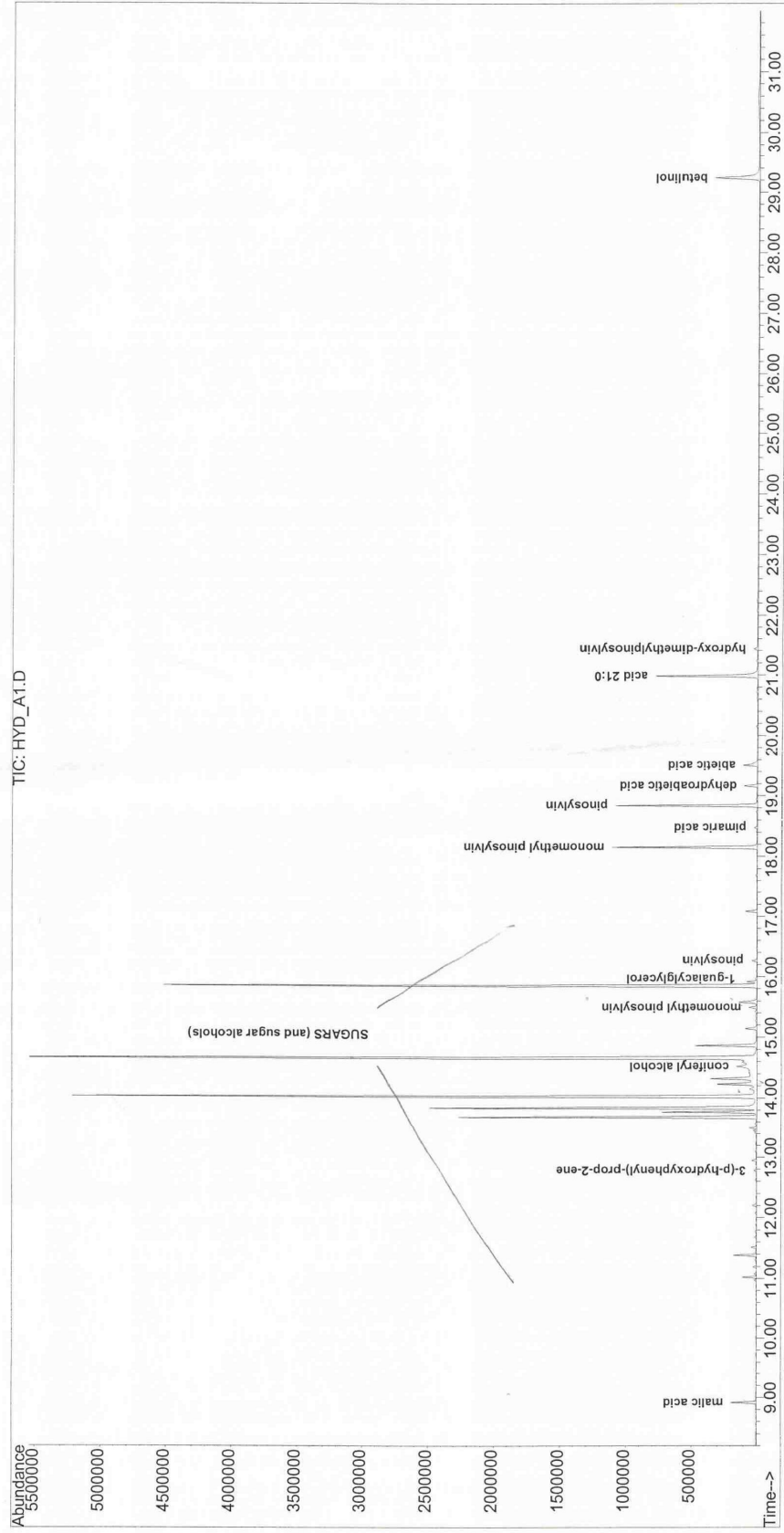
- : Tanımlanamadı.

İç kabuk aseton:su ekstraksiyonu sonrasında belirlenen hidrofilik bileşenlerde toplam şeker miktarında az da olsa bir artış olduğu tespit edilmiştir. iç kabuk hidrofilik bileşenlerinde şeker grubunda monosakkaritler, glikozitler ve dissakkaritler olarak tanımlanan grup tespit edilmiştir. şekerlerin ve glikozitlerin tamamı detaylı şekilde belirlenememiş ancak molekül ağırlıklarından yararlanılarak gruplar belirlenmiştir.

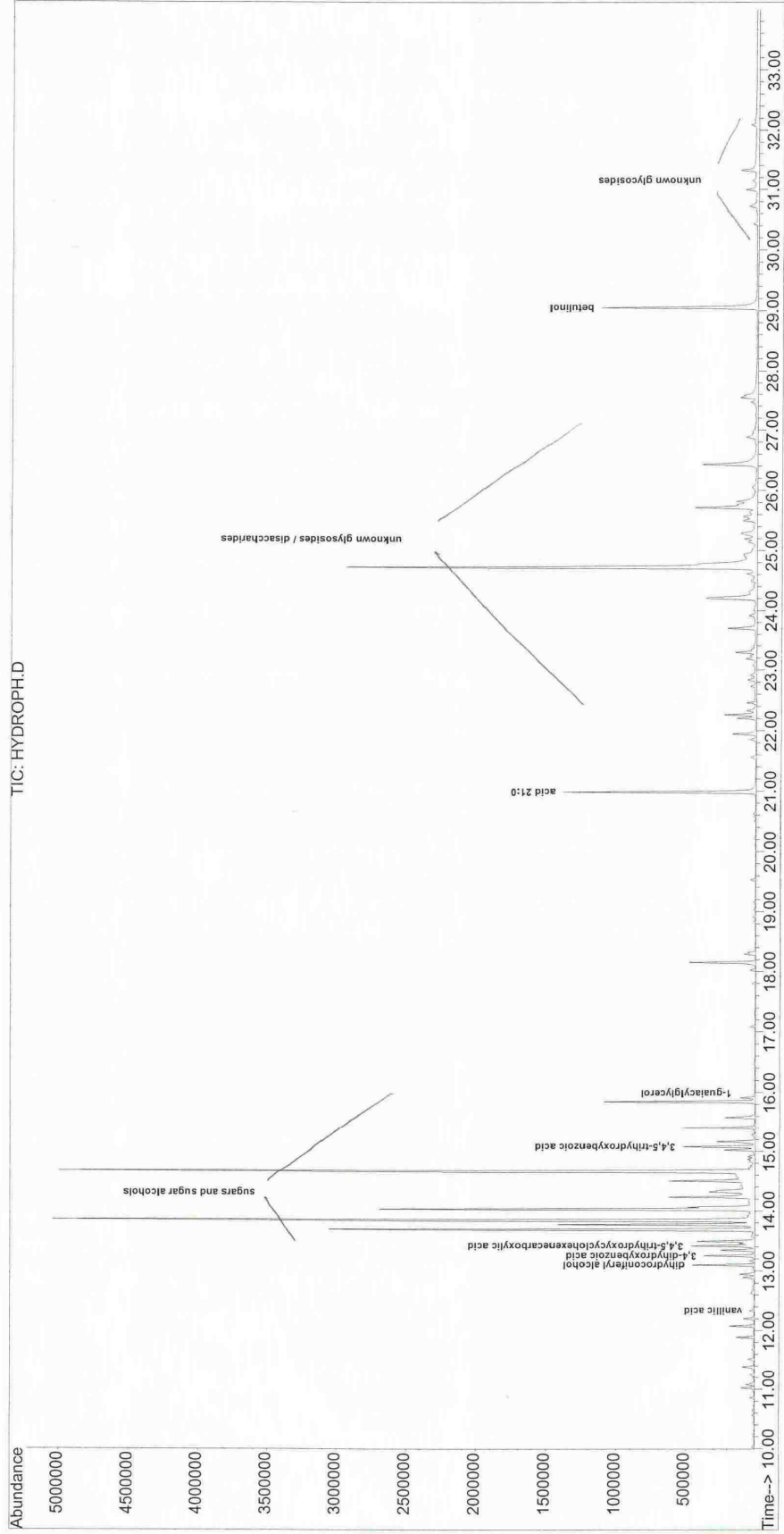
İç kabukta 11 adet fenolik yapıda bileşen tespit edilmiştir. Toplam fenolik madde miktarı 100 m. yükseltide 3,180 mg/g iken 1300 m.'de 12,091 mg/g bulunmuştur. Yükselti arttıkça fenolik yapıdaki bileşenlerin toplam miktarının arttığı saptanmıştır. Fenolik bileşenler sınıfında iç kabukta 3,4,5-trihydroxycyclohexenecarboxylic asit miktar bakımından tüm yükseltelerde en fazla bulunan bileşendir.

Dış kabuk aseton:su ekstraktlarında şekerler grubunda sadece monosakkaritler belirlenmiştir. yükselti göz önüne alındığında dış kabuktaki toplam şeker miktarının önemli derecede arttığı tespit edilmiştir. 100 m. yükseltide 5,341 mg/g olan toplam şeker miktarı 1300 m.'de 21,999 mg/g bulunmuştur.

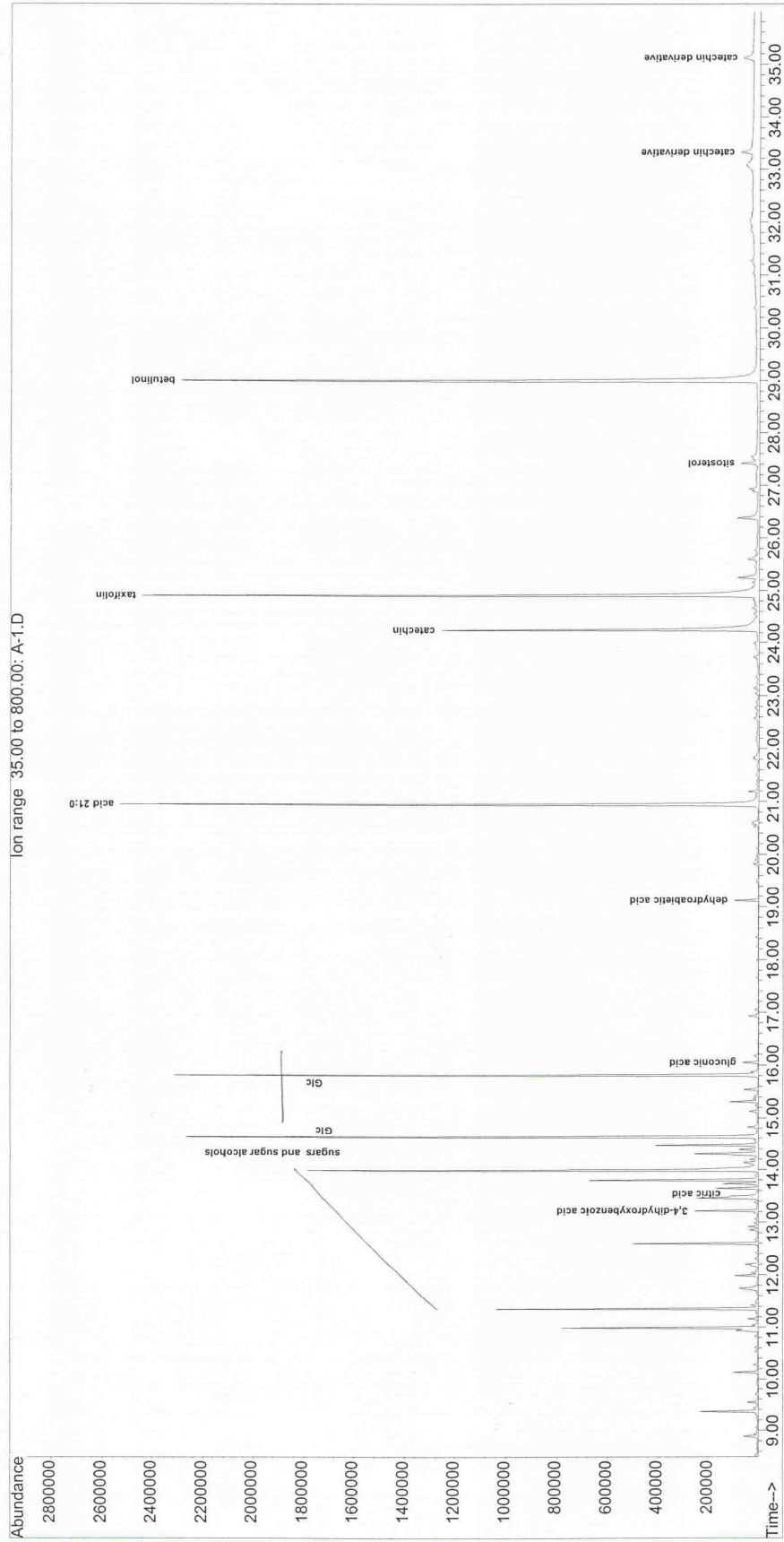
Dış kabukta 9 adet fenolik yapıda bileşen tespit edilmiştir. yükselti ile toplam fenolik madde miktarında önemli bir artış saptanmıştır. 100 m.'de 6,889 mg/g olan toplam fenolikler 1300 m. yükseltide 19,139 mg/g olarak saptanmıştır. Dış kabukta catechin, catechin türevi maddeler ve taxifolin tespit edilen önemli fenolikk bileşenlerdir.



Şekil 3.29 Odun hidrofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.



Şekil 3.30 İç kabuk hidrofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.



Şekil 3.31 Dış kabuk hidrofilik bileşenlere ait MS kromatogramı.

3.3.3 Suberin Monomerlerine Ait Bulgular

Ekstraktiflerden arındırılmış dış kabuk örneklerinde alkali hidroliz yöntemine göre suberin monomerlerinin yapısı ve miktarı belirlenmiştir. Suberin monomerleri arasında 4 adet alkanol yapıda bileşen belirlenmiş ve toplam alkanol miktarının yükselti arttıkça azaldığı saptanmıştır. 24 C atomuna sahip alkol 24:0 (tetracosanol) suberin monomerleri içerisinde yükseltilerin tamamında en yüksek değerdedir. Tablo 3.58’de suberin monomerlerinin yükseltiye göre değişimi ve Şekil 3.32 suberin monomerlerine ait MS kromatogramı görülmektedir.

Alkanoic asit yapıda olan 8 adet bileşen tespit edilmiş ve toplam miktarın yükselti ile açık bir ilişki içerisinde olmadığı belirlenmiştir. 100 m. yükseltide 4,944 mg/g olan toplam alkanoic asitler 1300 m.’de 4,191 mg/g bulunmuştur. 22 ve 24 karbon atomuna sahip asit 22:0 (docosanoic asit) ve asit 24:0 (tetracosanoic asit) suberin monomerleri arasında miktar bakımından yükseltilerin tamamında en yüksek değerdedir.

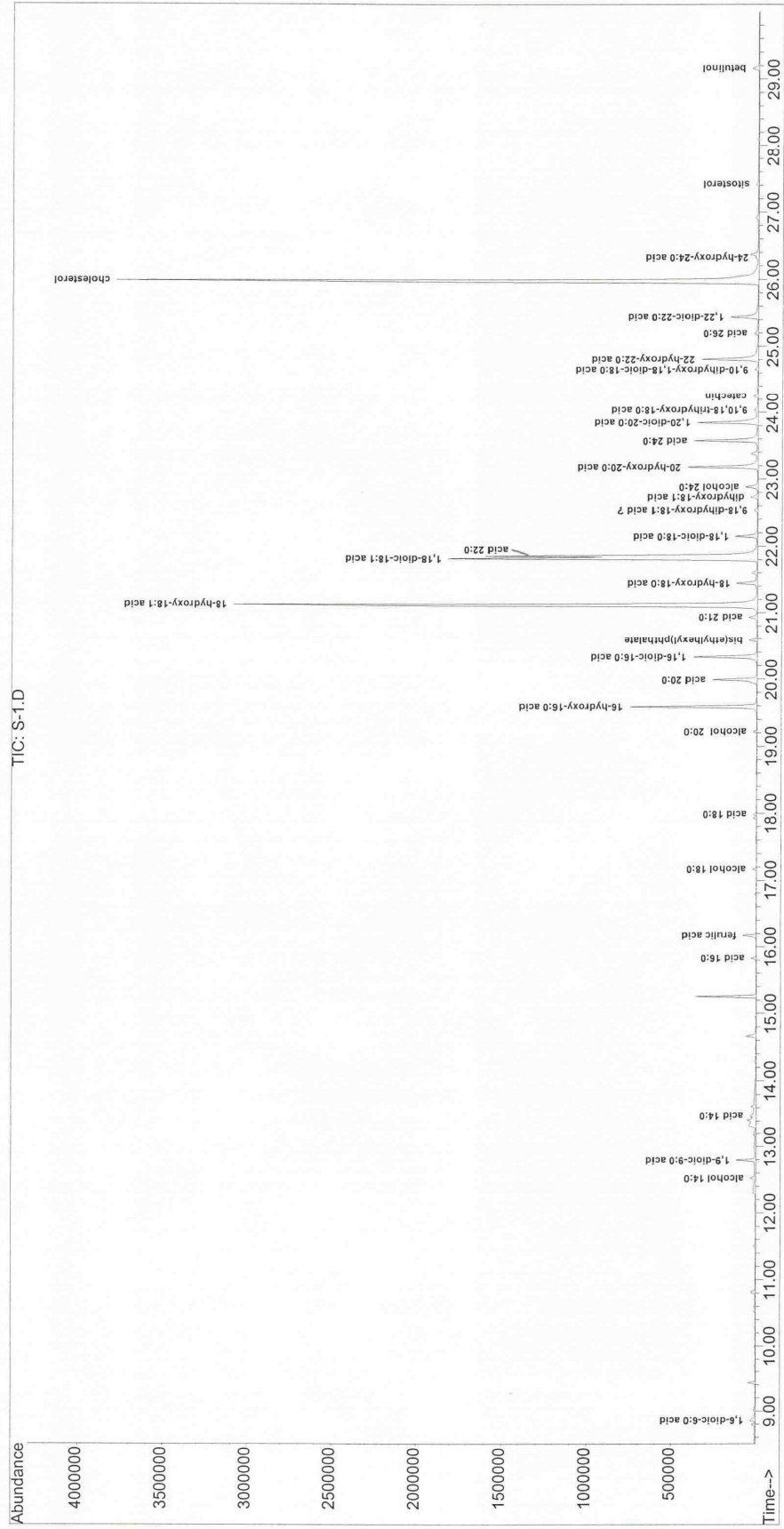
Dioic ve hidroksi asitler grubu da suberin monomerleri bakımından açık bir değişimin gözlenmediği diğer bir gruptur. 100 m. yükseltide 8,861 mg/g olarak belirlenen dioic asitlerin toplam miktarı 1300 m.’de 9,592 mg/g bulunmuştur. Hidroksi asitler ise 100 m.’de 15,652 mg/g bulunurken 1300 m. yükseltide 16,978 mg/g tespit edilmiştir.

Tablo 3.58 Suberin monomerlerinin yükseltiye göre değişimi (mg/g).

Bileşenin Adı	Yükselti												
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Alkanoller	0,429	0,440	0,267	0,294	0,323	0,286	0,264	0,275	0,289	0,326	0,195	0,216	0,260
14:0	0,040	0,056	0,020	0,048	0,020	0,080	0,042	0,012	0,033	0,046	0,000	0,042	0,020
18:0	0,118	0,108	0,078	0,088	0,079	0,073	0,095	0,114	0,110	0,129	0,073	0,094	0,113
20:0	0,056	0,083	0,042	0,049	0,038	0,032	0,040	0,041	0,026	0,052	0,026	0,051	0,085
24:0	0,215	0,193	0,127	0,109	0,186	0,101	0,087	0,108	0,120	0,099	0,096	0,029	0,042
Alkanoic asitler	4,944	5,152	3,887	4,675	4,096	3,629	4,289	4,925	4,594	6,731	3,189	3,970	4,191
14:0	0,036	0,045	0,019	0,017	0,019	0,046	0,029	0,014	0,022	0,052	0,012	0,027	0,015
16:0	0,020	0,029	0,019	0,035	0,023	0,016	0,024	0,040	0,022	0,109	0,027	0,020	0,024
18:0	0,169	0,200	0,132	0,175	0,142	0,140	0,197	0,193	0,160	0,309	0,129	0,146	0,203
20:0	0,778	0,710	0,573	0,576	0,542	0,533	0,842	0,953	0,655	1,047	0,463	0,863	1,434
21:0	0,120	0,062	0,038	0,055	0,047	0,040	0,068	0,067	0,075	0,135	0,034	0,062	0,093
22:0	2,553	2,689	2,145	2,471	2,036	1,958	2,239	2,613	2,398	3,283	1,642	2,292	1,856
24:0	1,207	1,343	0,943	1,291	1,236	0,842	0,836	0,986	1,210	1,699	0,849	0,529	0,523
26:0	0,061	0,074	0,018	0,055	0,051	0,054	0,054	0,059	0,052	0,097	0,033	0,031	0,043
Dioic asitler	8,861	10,141	7,363	8,669	6,577	7,005	8,025	10,325	8,657	11,673	4,891	7,621	9,592
1,6-dioic-6:0	0,070	0,116	0,016	0,101	0,052	0,072	0,096	0,098	0,096	0,169	0,038	0,033	0,073
1,9-dioic-9:0	0,265	0,302	0,220	0,254	0,217	0,244	0,214	0,238	0,228	0,490	0,175	0,156	0,179
1,16-dioic-16:0	1,374	1,313	0,963	1,265	0,957	0,795	1,050	1,465	1,176	1,470	0,662	1,002	1,463
1,18-dioic-18:1	4,686	5,358	3,943	4,582	3,439	3,751	4,125	5,359	4,658	6,068	2,590	4,277	4,864
1,18-dioic-18:0	0,430	0,390	0,305	0,343	0,284	0,262	0,363	0,436	0,349	0,383	0,228	0,333	0,468
1,20-dioic-20:0	1,162	1,287	1,059	1,156	0,910	0,979	1,231	1,635	1,212	1,763	0,636	1,164	1,753
1,22-dioic-22:0	0,874	1,375	0,857	0,968	0,718	0,902	0,946	1,094	0,938	1,330	0,562	0,656	0,792

Tablo 3.58 (devam ediyor).

Hidroksi Asitler	15,652	19,853	13,750	16,346	13,539	12,818	14,915	18,224	15,200	28,477	9,294	14,099	16,978
16-hydroxy-16:0	2,490	2,515	1,685	2,511	1,636	1,375	2,092	2,693	2,119	3,752	1,037	2,018	2,921
18-hydroxy-18:0	0,374	0,406	0,277	0,355	0,274	0,221	0,356	0,435	0,327	0,558	0,167	0,330	0,456
9,10-dihydroxy-1,18-dioic-18:0	0,066	0,132	0,072	0,078	0,051	0,088	0,048	0,060	0,058	0,186	0,013	0,033	0,025
9,10,18-trihydroxy-18:0	0,104	0,103	0,075	0,055	0,054	0,066	0,049	0,053	0,047	0,199	0,025	0,028	0,028
20-hydroxy-20:0	1,379	1,669	1,264	1,545	1,270	1,210	1,393	1,880	1,419	2,541	0,795	1,325	1,798
22-hydroxy-22:0	1,395	2,133	1,200	1,632	1,202	1,342	1,254	1,627	1,365	2,734	0,801	1,066	1,045
24-hydroxy-24:0	1,733	1,743	1,899	1,737	1,743	1,727	1,749	1,961	1,754	1,713	1,753	1,680	1,760
18-hydroxy-18:1	7,826	10,739	6,963	8,078	7,062	6,479	7,639	9,078	7,755	16,189	4,485	7,311	8,598
9,18-dihydroxy-18:1	0,128	0,181	0,135	0,136	0,090	0,124	0,134	0,177	0,135	0,261	0,084	0,109	0,127
dihydroxy-18:1	0,157	0,232	0,180	0,219	0,157	0,186	0,201	0,260	0,221	0,344	0,134	0,199	0,220
Diğer	0,070	0,134	0,018	0,171	0,095	0,043	0,098	0,111	0,088	0,198	0,015	0,104	0,162
Ferulic asit	0,070	0,134	0,018	0,171	0,095	0,043	0,098	0,111	0,088	0,198	0,015	0,104	0,162



Şekil 3.32 Suberin monomerlerine ait MS kromatogramı.

BÖLÜM 4

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, dünya üzerinde çok geniş bir yayılışa sahip olan sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) türünün yükseltiye göre, anatomik ve kimyasal yapısındaki değişimler incelenmiştir. Sarıçam, günümüze kadar geniş bir alanda yayılış göstermesinden dolayı bir çok araştırmaya konu olmuştur. Fakat belirli bir bölgeyi kapsayacak şekilde diğer bütün etkenlerin sabit tutulduğu ve sadece yükseltinin değiştiği bir çalışmaya rastlanmamıştır. Yapılan çalışmaların çoğu, belli birkaç bölgeden alınan odun ve kabuk örneklerini kapsamakta ve elde edilen örneklerin kimyasal içeriği araştırılmıştır.

Yapılan literatür araştırmalarında, sarıçama ait gerek anatomik gerekse genel kimyasal yapısı hakkında çok sayıda çalışmalara rastlanmıştır. Ayrıca ekstraktif madde miktarları ve içerikleri de incelenmiştir. Ancak, literatür örneklemelerinde yükselti değerleri belirtilmediğinden, çalışma sonucu elde edilen tüm veriler direk olarak karşılaştırılamamıştır. Bu çalışma ile yükseltinin anatomik ve kimyasal yapıya olan etkisi ortaya konmuştur.

4.1 ANATOMİK ÖZELLİKLERE AİT SONUÇLAR

Sarıçam odununda maserasyon yöntemi kullanılarak traheid hücreleri serbest hale getirilmiştir. Traheid hücrelerinde, traheid uzunluğu, genişliği, lümen çapı ve tek çeper kalınlığı ölçülmüştür. Ortalama traheid uzunluğu 1,790-3,911 mm, ortalama traheid genişliği 37,45-51,80 µm, ortalama lümen çapı 20,25-39,35 µm arasında ve tek çeper kalınlığı ise, 5,40-10,17 µm arasında değişmektedir. Traheid uzunluğu, yükselti arttıkça kısalmakta, fakat traheid genişliği, lümen genişliği ve tek çeper kalınlığının yükselti ile açık bir ilişkisi mevcut değildir.

Yaman (2007) yaptığı çalışmada, Bolu (1241 m.) ve Bartın'dan (1280 m.) elde ettiği gövde diskleri üzerinde maserasyon işlemi yapmış ve ortalama traheid boyunu 3,367 mm ve 2,196

mm olarak belirtmiştir. Yaman (2007) bu farklılığın Bartın'dan elde edilen örneklerin tipik sarıçam fakat Bolu'dan elde edilen örneklerin sarıçamın bir varyetesi olan var. *compacta*'dan kaynaklandığını belirtmektedir. Kırklareli Demirköy'den 300 m. yükseltiden alınan sarıçam odun örneklerine ait traheid uzunluğu 4014 µm, traheid genişliği 49 µm, lümen genişliği 34,8 µm ve çeper kalınlığı 7,1 µm olarak tespit edilmiştir (Alkan, 2004). Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar hem Alkan (2004) hem de Yaman (2007)'nin Bartın'dan temin ettiği tipik sarıçam örnekleri ile paralellik göstermektedir. Akkayan (1983) ise sarıçam odununun lif uzunluğunu 2,9 mm, lümen çapını 22 µm ve lif genişliğini 36,1 µm olarak tespit etmiştir.

Traheid özelliklerini belirleyen ölçümlerin yapılmasının ardından traheidlerin morfolojik özelliklerini belirlemek amacıyla yapılan hesaplamalarda keçeleşme oranı, 47,897-85,862, rijidite 12,008-22,964, runkel oranı 0,316-0,849, elastikiyet katsayısı 54,072-75,965 ve F faktörü ise 208,140-537,964 olarak bulunmuştur.

Doğal maddelerin lif (traheid) boyutları ve bu liflerden türetilmiş değerler (Runkel oranı, keçeleşme oranı ve esneklik katsayısı vb.) kâğıt ve kâğıt hamuru üretimi amacıyla önceden bilgi sahibi olmamızı sağlamakta ve teknik olarak bu özellikler önemli roller üstlenmektedir (Ashari 2006; Caparros vd. 2008; Ashari ve Nourbakhsh 2009).

Kâğıt yapımında uzun lifli ve kısa lifli terimleri, liflerin kâğıdın sağlamlığı hakkında etkisi olmasından dolayı, sıkça kullanılmaktadır. Keçeleşme oranının 70'in üzerinde olan ağaçlardan elde edilen kâğıtlarda kâğıdın direnç özelliklerinin arttığı bilinmektedir. Keçeleşme oranının 70'in altına düşmesi ile kâğıdın direnç özelliklerinde azalma meydana gelir ancak bu oran 70'in çok üzerinde olduğu takdirde topaklanmaya da neden olabilmektedir. 100 m. yükseklikten elde edilecek kâğıtlarda keçeleşme oranı 85.862 olduğundan dolayı direnç özellikleri daha iyi kâğıtlar elde etmek mümkündür. Keçeleşme oranı göz önüne alındığında, daha alçak noktalarda yetişen ağaçlardan yapılacak kâğıtların yüksek bölgelerdekine göre daha yüksek direnç özelliklerine sahip olduğu söylenebilmektedir.

Rijidite katsayısının yüksek olması kâğıdın direnç özelliklerini düşürmektedir. Yapılan çalışmada en düşük rijidite değeri 100 m. yükseltideki örneklerde bulunmuştur. Bu bağlamda, daha düşük yükseltilerden elde edilecek kâğıtların direnç özelliklerinin daha iyi olacağı söylenebilmektedir.

Yükseltilerin tümündeki hesaplamalarda, Runkel oranının 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu açıdan sarıçam odun traheidleri ince çeperli lifler sınıfına girmektedir. Runkel oranı, yapılacak olan kâğıdın yırtılma, patlama ve kopma uzunluğu gibi fiziksel direnç özelliklerini tanımlamada etkilidir.

Elastikiyet katsayısı yükseltiye göre çeşitlilik göstermektedir. Sarıçam odunu elastikiyet katsayısı göz önüne alındığında esnek lifler sınıfına girmektedir. Bu gruptaki traheidlerin/liflerin enine kesitleri oval şekillidir.

Düşük yükseltideki örneklerde F faktörü daha yüksek bulunmuştur. Sarıçam kullanılarak yapılacak kağıtlarda düşük yükseltideki ağaçlar kullanıldığı takdirde kağıtların esnekliği daha yüksek olacaktır. Alkan (2004) yaptığı çalışmada, sarıçam odununda F faktörünü 565,34 olarak hesaplamıştır.

4.2 KİMYASAL ÖZELLİKLERE AİT SONUÇLAR

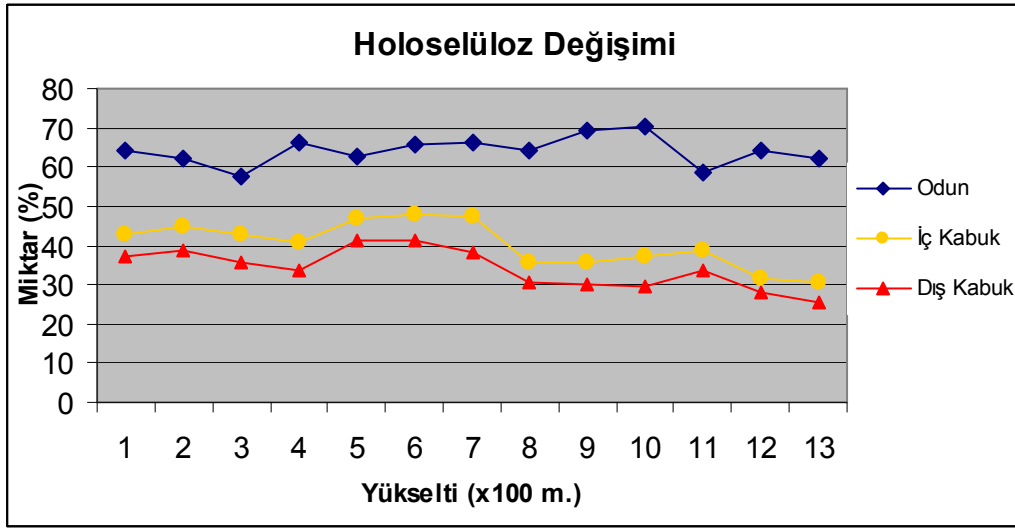
Kimyasal özellikler olarak, odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerinde, hücre çeperi ana bileşenleri olan holoselüloz, alfa-selüloz, klason lignini yanı sıra %1'lik NaOH, sıcak su heksan ve aseton:su (95:5, v:v) karışımı gibi çözünürlük değerleri de incelenmiştir. Ayrıca, heksan ve aseton:su ekstraktlarında lipofilik ve hidrofilik maddeler ve miktarları incelenmiş, ekstraktif maddeden arındırılmış dış kabuk örneklerinde de suberin miktarı ve bileşimi ortaya konmuştur.

Holoselüloz miktarı incelendiğinde 300 m. yükseltideki odun örneklerinde % 57,63 ile en düşük, 1000 m. yükseltideki odun örneklerinde % 70,25 ile en yüksek değerler tespit edilmiştir. İç kabuk örneklerinde, 700 m. yükseltide % 47,53 ile en yüksek, 1300 m. yükseltide % 30,37 ile en düşük holoselüloz değerleri tespit edilmiştir. Dış kabuk örnekleri göz önüne alındığında ise, 1300 m. yükseltide % 25,48 ile en düşük, 500 m. yükseltide % 41,33 ile en düşük holoselüloz miktarı tespit edilmiştir. Şekil 4.1'de odun, iç kabuk ve dış kabuktaki holoselüloz miktarının yükseltiye göre değişimi görülmektedir.

Alkan (2004) sarıçam odununda holoselüloz miktarını 300 m. yükseltiden elde ettiği örneklerde % 70,97 olarak bulunduğunu belirtmektedir. Yapılan çalışmada aynı yükseltiden elde edilen örneklerde holoselüloz miktarı daha düşük (% 57,63) tespit edilmiştir.

Peltonen (1981) Finlandiya'dan elde edilen sarıçam kabuk örneklerini iç ve dış kabuk olarak ayırmadan direk olarak kullanmış ve ekstraktif maddeden arındırılan örneklerde holoselüloz miktarını belirlemiştir. Holoselüloz miktarı % 30,25 olarak bulunduğunu belirtmiştir. Elde edilen sonuç, yapılan çalışmada dış kabuk holoselüloz analizlerinde nispeten benzer sonuçlar ortaya koymaktadır.

Weißmann (1980) kabukta % 25,7 holoselüloz, % 23,9 lignin ve % 39,1 %1'lik NaOH'da çözünebilen madde miktarı olduğunu belirtmektedir.

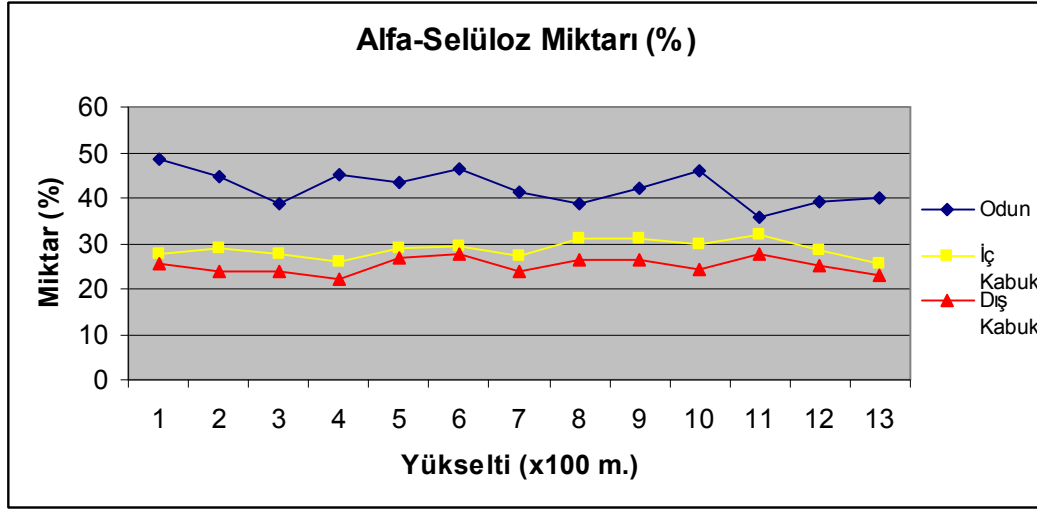


Şekil 4.1 Holoselüloz miktarının odun, iç kabuk ve dış kabuktaki değişimi.

Şekil 4.2 incelendiğinde, α -selüloz miktarının en yüksek odunda olduğu görülmektedir. Onda düşük yükseltideki örneklerde daha yüksek miktarlarda tespit edilen alfa-selüloz miktarı, daha yüksek noktalarda ise önemli derecede azalış göstermektedir. 100 m. yükseltideki odun örneklerinde % 48,36 olan miktar, 1100 m. yükseltide ise % 35,94 olarak bulunmuştur. Bu durumun aksine, iç kabuk ve dış kabuk örneklerinde, yüksek noktalarda daha fazla alfa-selüloz miktarı tespit edilmesine karşın, düşük yükseltideki örneklerde bu oran azalış göstermektedir.

Hafizoğlu ve Usta (2005) Türkiye'de doğal olarak yetişen iğne yapraklı ağaçların kimyasal yapısını inceledikleri çalışmada, sarıçam alfa-selüloz miktarını özodunda % 45,2 diri odunda ise % 50,0 olarak tespit edildiğini belirtmektedir. Aynı çalışmada, kabuk örneklerinde alfa-

selüloz miktarı incelenmemiş fakat selüloz miktarının ise iç kabuk (% 38,4) ve dış kabukta (% 33,9) daha fazla olduğu belirtilmiştir.

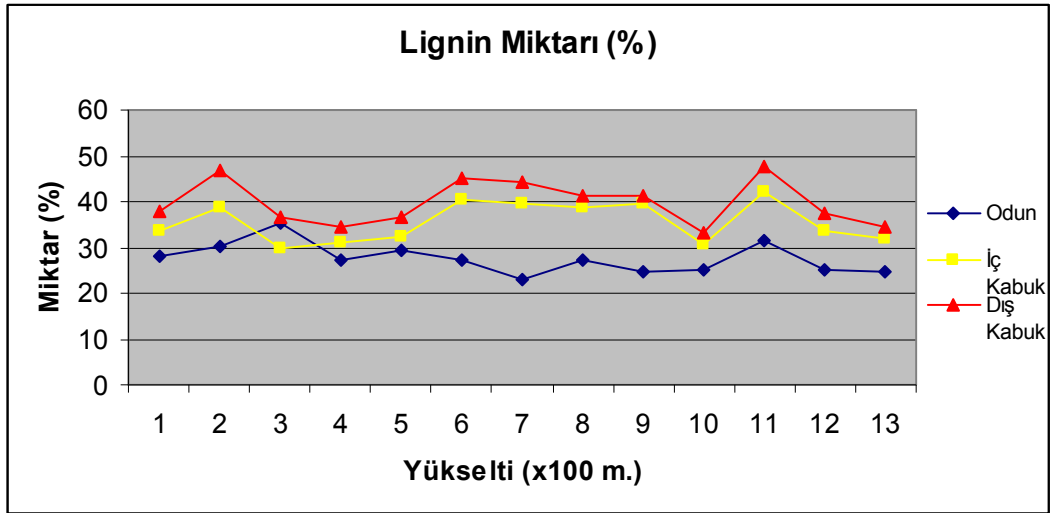


Şekil 4.2 α -selüloz miktarının odun, iç kabuk ve dış kabuktaki değişimi.

Şekil 4.3 lignin miktarının odun, iç kabuk ve dış kabuktaki değişimini göstermektedir. En yüksek lignin miktarı dış kabuk örneklerinde ve özellikle 1100 m. yükseltideki örneklerde (% 47,76) tespit edilmiştir. Odundaki 300 m. yükselti haricinde diğer örneklerin tümünde 1100 m. yükseltideki örneklerin en yüksek lignin miktarına sahip olduğu tespit edilmiştir.

Diğer iğne yapraklı türlere göre, sarıçam kabuğunun, özellikle dış kabuk kısmının, daha fazla lignin içeriği belirtilmektedir (Fengel ve Wegener 1989). Valentin vd. (2010) mantar arız olan sarıçam dış kabuğundaki lignin miktarını incelemiş ve sağlam kabuk örneklerinde lignin miktarını % 45 olarak tespit etmiştir. Mantar arız olduktan 90 gün sonraki lignin miktarı ise % 38,8 olarak bulunmuştur. Sağlam kabuk örneklerine ait sonuçlar yapılan çalışma ile paralellik göstermektedir.

Yapılan çalışmada 300 m. yükseltideki odun lignin değerleri daha yüksek bulunurken, Alkan (2004) % 23,57 olarak tespit etmiştir. Solar vd. (1988) ise sarıçam odun örneklerinde lignin miktarını % 14,8, iç ve dış kabuk olarak ayırmadan kullanılan kabuk örneklerinde lignin miktarını ise % 25,7 olarak bulmuştur. Hafizoğlu ve Usta (2005) iç kabuk örneklerinde lignin miktarını % 31,5, dış kabukta % 33,8 öz odunda % 26,6 ve diri odunda ise % 28,3 olduğunu vurgulamaktadır.



Şekil 4.3 Lignin miktarının odun, iç kabuk ve dış kabuktaki değişimi.

Odun örneklerinde, yükselti arttıkça % 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarı da artmaktadır. 100 m. yükseltideki örneklerde çözünürlük miktarı % 12,21 iken 1300 m. yükseltide bu oran % 15,47 olarak tespit edilmiştir. İç ve dış kabuk örnekleri arasında hemen hemen % 10'luk bir orantı olduğu ve dış kabuk örneklerinin iç kabuk örneklerine oranla daha fazla çözündüğü tespit edilmiştir.

Usta (1993) sarıçam kabuğunda % 43,70 holoselüloz, % 49,20 lignin ve % 1'lik NaOH çözünürlüğünü ise % 45,20 olarak bulunduğunu belirtmektedir. Bir başka çalışmada, sarıçam gövde odununda % 71,33 holoselüloz, % 26,73 lignin ve % 1'lik NaOH çözünürlüğünü ise % 19,42 olduğu vurgulanmaktadır (Usta 1989).

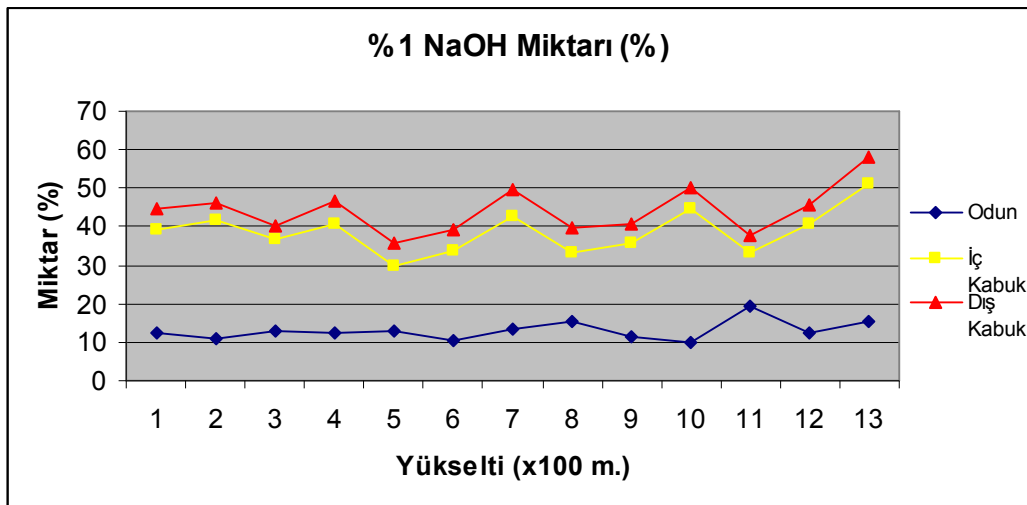
Boonstra ve Tjeerdsma (2006) ısıtılmış ve kontrol örneklerini içeren sarıçam odunlarında lignin, holoselüloz ve α -selüloz miktarını araştırmıştır. 0,25 mm.'den daha küçük ve 60°C sıcaklıkta iki gün süreyle kurutulan örnekler üzerinde deneyler gerçekleştirilmiştir. Kontrol örneklerinde klason lignini ortalama % 25,9, holoselüloz miktarı % 81,0 ve α -selüloz miktarı % 60,7 olarak bulunduğu belirtilmiştir. Örneklerin alındığı yükseltinin veya noktanın belirtilmediği çalışmada, holoselüloz ve α -selüloz miktarı genel olarak yapılan çalışmadan yüksek fakat lignin miktarı ise nispeten benzer sonuçlar göstermektedir.

Şekil 4.4'de %1'lik NaOH çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi gösterilmektedir. Odun örnekleri iç ve dış kabuk örneklerine göre çok daha az çözünürlüğe sahipken en yüksek çözünürlük dış kabuk örneklerinde görülmektedir. İç kabuk

örnekleri ise dış kabuk örneklerine yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Alkan (2004) odun örneklerindeki %1'lik NaOH çözünürlüğünü %13,83 olarak tespit etmiş ve yapılan çalışma ile yakın sonuçlar (%12,97) bulunmuştur.

Dix (1983) sarıçam kabuğunda %1'lik NaOH çözünürlüğü miktarının %58,20 olarak bulmuştur. Almanya'dan elde edilen sarıçam dış kabuklarında % 1'lik NaOH çözünürlüğü miktarı % 39,1 olarak belirtilmiştir. Finlandiya'dan elde edilen dış kabuk örneklerinde ise bu miktar %51,6 olarak tespit edilmiştir (Hon ve Shirashi 1991). Çalışmalarda yükselti belirtilmediğinden dolayı tam anlamıyla karşılaştırma mümkün olamamıştır ancak yapılan çalışma ile paralel sonuçlar gösterdiği belirlenmiştir.

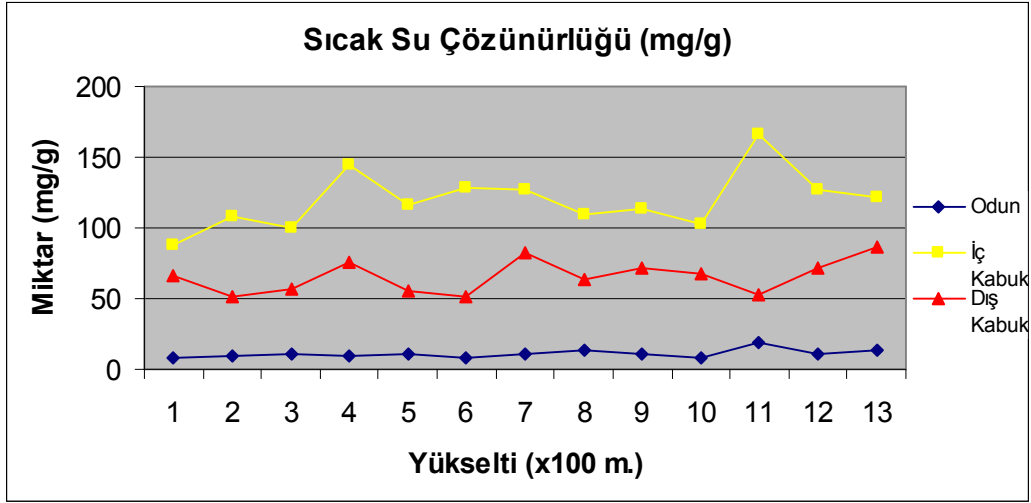
Hafizoğlu ve Usta (2005) çalışmalarında sarıçam odununu öz ve diri, kabukları ise iç ve dış kabuk olarak ayırmışlar ve yapılan çalışma ile yakın sonuçlar elde edilmiştir. %1'lik NaOH çözünürlüğü iç kabukta % 40,2, dış kabukta % 45,8, özodunda, % 13,2 ve diri odunda ise % 19,4 olarak bulunmuştur.



Şekil 4.4 % 1'lik NaOH çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.

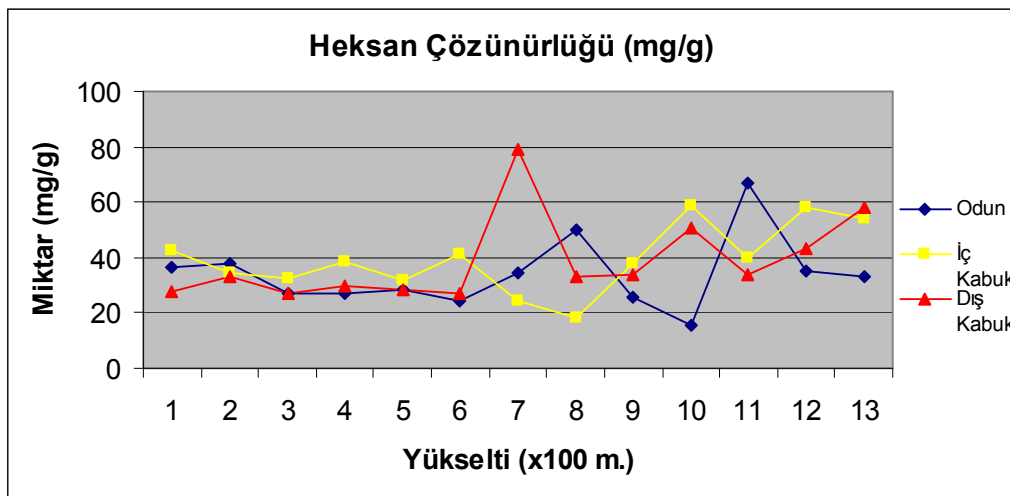
Sıcak su, heksan ve aseton:su çözünürlükleri gravimetrik olarak belirlenmiştir. Sıcak su çözünürlüğünde en yüksek oranın iç kabuk örneklerinde olduğu ve yükseltiye bağlı olarak artış gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 4.5). Dış kabuk örneklerinde de yükseltiye bağlı artış söz konusu olmasına karşın miktar olarak iç kabuk örneklerinden daha az bulunmuştur. Odun

örneklerinde, sıcak su çözünürlüğü miktarı iç ve dış kabuk örneklerine oranla oldukça az olduğu tespit edilmiştir.



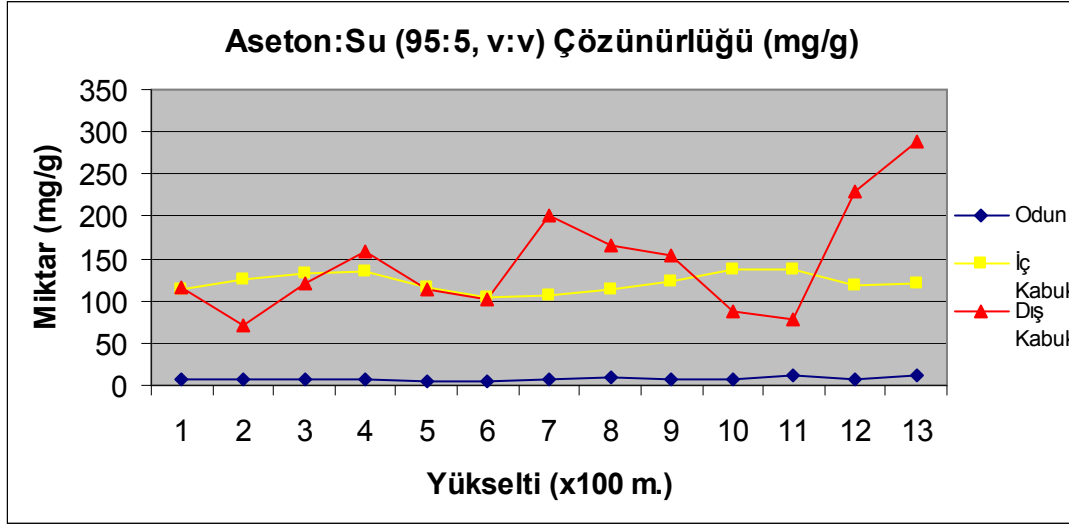
Şekil 4.5 Sıcak su çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.

Heksan çözünürlüğü dikkate alındığında, örneklerin tamamında miktar 20 mg/g üzerinde olduğu tespit edilmiştir. 700 m. yükseltide dış kabuk hekzan çözünürlüğü miktarı en yüksek değerine sahipken (79,04 mg/g), odun ve iç kabuk örneklerinde daha düşük miktarlarda bulunmaktadır. Bunun yanı sıra 1100 m. yükseltideki odunda, en yüksek değer bulunurken (67,12 mg/g) iç kabuk ve dış kabuk örneklerinde miktarın daha az olduğu görülmektedir (Şekil 4.6).



Şekil 4.6 Heksan çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.

Aseton:su (95:5, v:v) çözünürlüğü iç kabuk ve odun örneklerine oranla, dış kabukta çok daha fazla miktarlarda bulunmaktadır (Şekil 4.7). Yükselti arttıkça dış kabuk aseton:su çözünürlüğünde önemli bir artış olduğu tespit edilmiştir. Dış kabuk örneklerinde aseton:su çözünürlüğünün fazla olması, bu örneklerin daha fazla monosakkarit, fenolik, özellikle stilben gibi hidrofilik maddeleri ihtiva ettiğini ortaya koymaktadır.



Şekil 4.7 Aseton:su çözünürlüğünün odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.

Holmbom ve Ekman (1978) Finlandiya'dan elde edilen sarıçam odun örneklerinde aseton çözünürlüğünü % 3,3-4,2, Assarsson ve Åkerlund (1966) İsveç sarıçam odununda, % 3,1, Hakila (1968) ise yine Finlandiya sarıçamında % 3,1 olarak bulunduğunu belirtmektedir.

Matthews vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada, sarıçam kabuğunun eterde çözünen ekstraktif miktarı % 0,5, suda çözünen ekstraktif miktarı % 4,7 ve ekstrakte edilen procyanidin miktarının ise % 1,0 olarak bulunduğu belirtilmektedir.

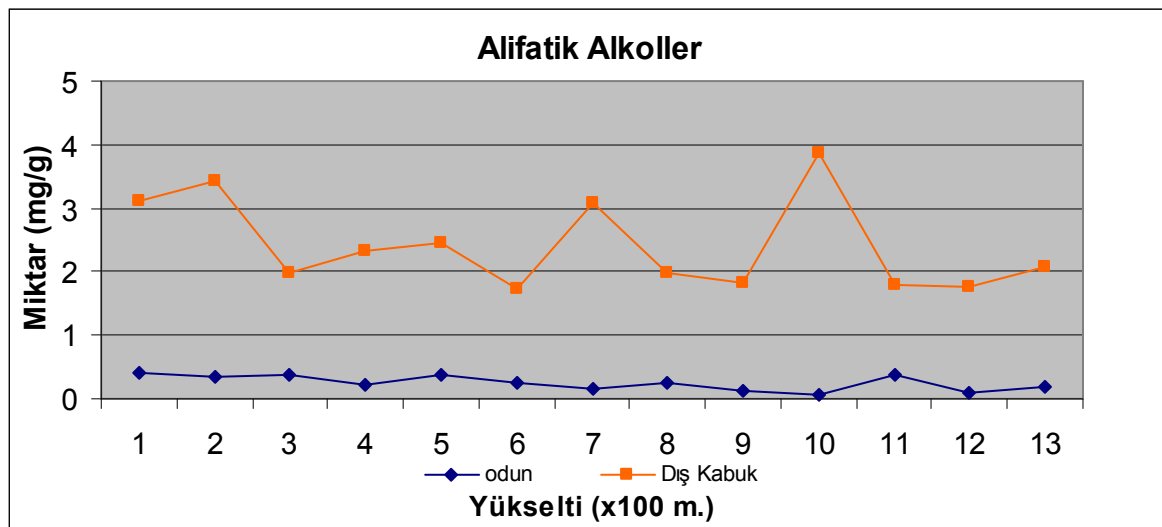
4.3 GC ve GC-MS ANALİZLERİNE AİT SONUÇLAR

Bu bölümde, analitik yöntemlerle incelenen lipofilik ve hidrofilik bileşenler ve dış kabuktaki suberin monomerlerine ait sonuçlar değerlendirilecektir.

4.3.1 Lipofilik ve Hidrofilik Analizlere Ait Sonuçlar

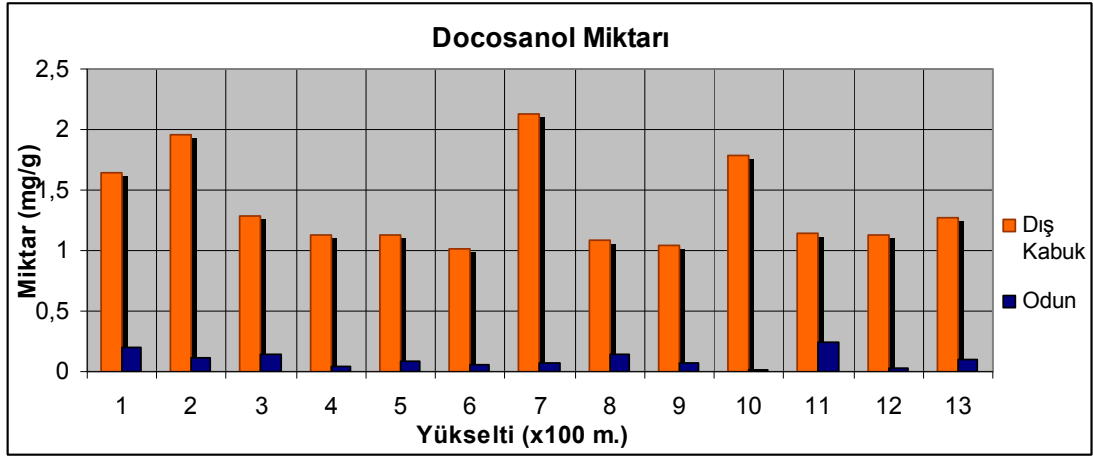
Genel kimyasal analizlerin yanı sıra odun, iç ve dış kabuk örneklerinde GC-FID ve GC-MS analizleriyle lipofilik ve hidrofilik madde bileşenleri ve miktarları teşhis edilmiştir. Lipofilik maddeleri tespit edebilmek amacıyla ASE cihazında heksan ekstraksiyonu, hidrofilik bileşenlerin tespiti için ise aseton:su (95:5, v:v) ekstraksiyonu yapılmıştır. Odun ve dış kabuk heksan ekstraktları sabunlaştırma işleminden sonra GC ve GC-MS’de analiz edilmiştir. İç kabuk heksan ekstraktı ise direk enjekte edilmiştir. Sabunlaştırma, bazik ortamda, karboksilli asitlerin tuzlarını ve alkollerini oluşturmak için esterlerin hidrolize edilmesidir. Bu işlemin amacı serbest yağ asitlerinin yanı sıra örneklerde bulunan esterleşmiş grupları serbest hale getirerek yağ alkollerini ve yağ asitlerini tayin etmektir. Hidrofilik bileşenlerin analizinde ise ekstraktlar herhangi bir önışleme tabi tutulmadan sililendirildikten sonra GC’ye enjekte edilmiştir.

Odun ve dış kabukta alifatik alkoller tespit edilirken iç kabukta teşhis edilememiştir. Bu durum iç kabukta sabunlaştırma işleminin uygulanmamasından kaynaklanmaktadır. Alifatik alkoller dış kabukta oduna oranla daha fazla miktarda belirlenmiştir. Toplam alifatik alkollerin yükseltiye göre dağılımı göz önünde bulundurulduğunda, hem odunda hem de dış kabukta, alçaktan yükseğe çıkıldıkça toplam miktarın azaldığı görülmektedir. Fakat dış kabukta 1000 m. yükseltideki ve odunda 1100 m. yükseltideki örnekler korelasyonu bozmaktadır (Şekil 4.8).

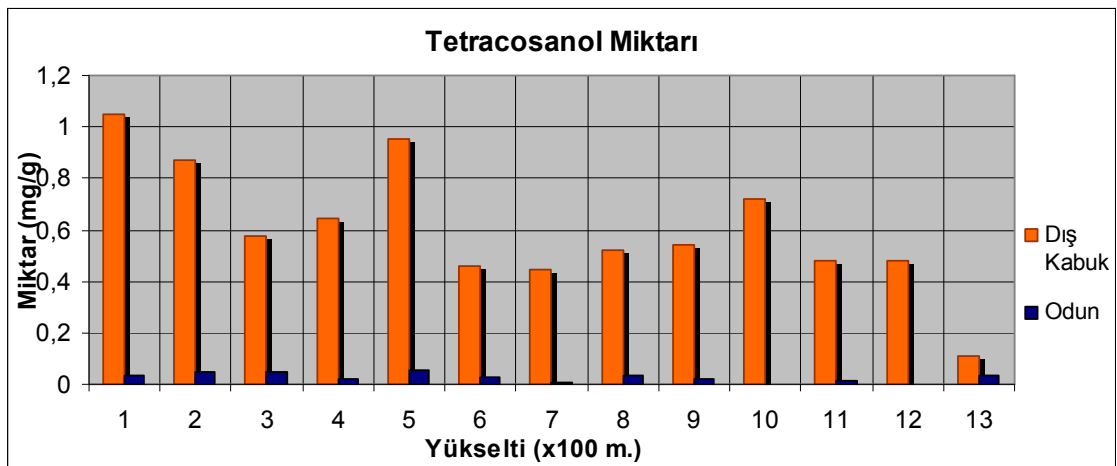


Şekil 4.8 Alifatik alkollerin odun, ve dış kabuk örneklerindeki değişimi.

GC ile teşhis edilen toplam madde miktarına oranla alifatik alkoller odunda, 100 m. yükseltide, %1,15, 200 m.'de %1,20, 300 m.'de %1,56, 400 m.'de %1,04, 500 m.'de %1,43, 600 m.'de %1,08, 700 m.'de %0,36, 800 m.'de %0,59, 900 m.'de %0,57, 1000 m.'de %0,34, 1100 m.'de %0,50, 1200 m.'de %0,21 ve 1300 m. yükseltide ise %0,57 olarak bulunmuştur. Dış kabukta ise, 100 m.'de %16,71, 200 m.'de %16,04, 300 m.'de %13,65, 400 m.'de %14,48, 500 m.'de %15,37, 600 m.'de %10,42, 700 m.'de %6,44, 800 m.'de %11,03, 900 m.'de %9,25, 1000 m.'de %15,66, 1100 m.'de %9,21, 1200 m.'de %8,67 ve 1300 m.'de %5,70 olarak tespit edilmiştir. Odun ve dış kabukta teşhis edilebilen alifatik alkoller incelendiğinde, alkol 22:0 (docosanol) ve alkol 24:0 (tetracosanol) önemli miktarlardadır. Şekil 4.9'da docosanol ve Şekil 4.10'da da tetracosanol miktarının odun ve dış kabuktaki dağılımı görülmektedir.



Şekil 4.9 Docosanol miktarının odun ve dış kabuktaki dağılımı.



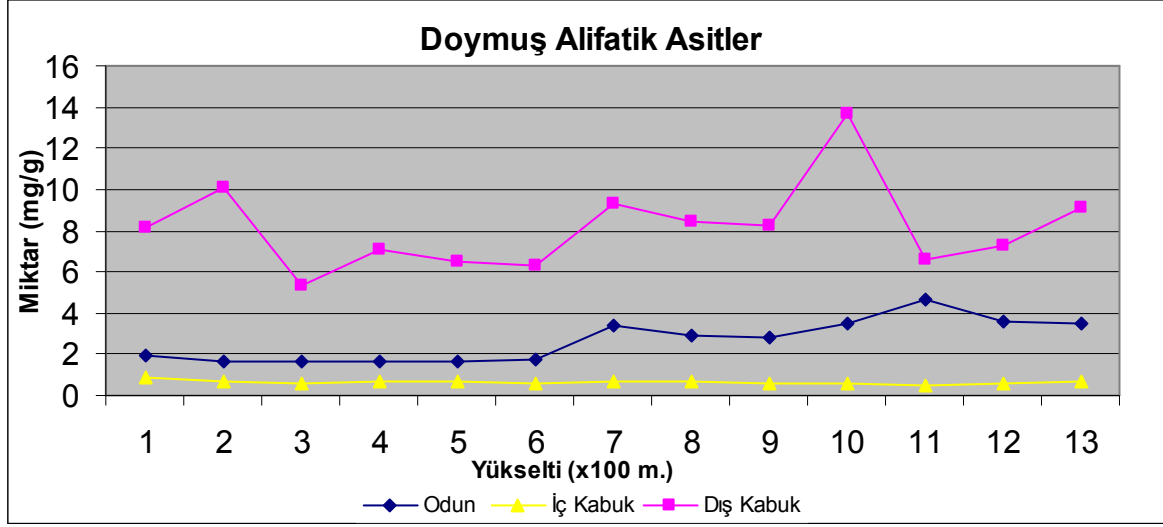
Şekil 4.10 Tetracosanol miktarının odun ve dış kabuktaki dağılımı.

Odun ve dış kabuk heksan ekstraktlarına sabunlaştırma yapıldığından dolayı alifatik asitleri (yağ asitleri) daha detaylı olarak görmek mümkündür. Serbest yağ asitlerinin yanı sıra trigliseritlerin esterlerinin de serbest hale getirilmesi sonucu oluşan, yağ asitleri, –dioic ve hidroksi yağ asitleri de tespit edilebilmiştir. Sabunlaştırma işlemi sonrasında, odunda 14 adet, iç kabukta 5 adet ve dış kabukta 15 adet doymuş yağ asidi tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra odunda 9 adet, iç kabukta 6 adet ve dış kabukta 8 adet doymamış yağ asidi belirlenmiştir. Tespit edilen doymamış yağ asitlerinin örneklerdeki dağılımı ise; odunda 4 tek çift bağlı, 3 adet 2 çift bağlı ve 2 adet 3 çift bağlı, iç kabukta 3 adet tek çift bağlı, 1 adet 2 çift bağlı ve 2 adet 3 çift bağlı yağ asidi belirlenmiştir. Dış kabukta ise 4 adet tek çift bağa sahip, 2’şer adet 2 ve 3 çift bağa sahip yağ asidi tespit edilmiştir. Odun ve dış kabuk örneklerinde doymuş ve doymamış yağ asitlerinin yanı sıra dioic ve hidroksi asitler de teşhis edilmiştir. Toplam yağ asitleri miktarının odunda ve dış kabukta, iç kabuğa göre daha fazla bulunduğu tespit edilmiştir. Toplam doymamış yağ asitleri örneklerin tamamında doymuş yağ asitlerinden daha fazla miktarda bulunmuştur. Şekil 4.11 doymuş yağ asitlerinin Şekil 4.12 ise doymamış yağ asitlerinin odun, iç ve dış kabuktaki dağılımını göstermektedir.

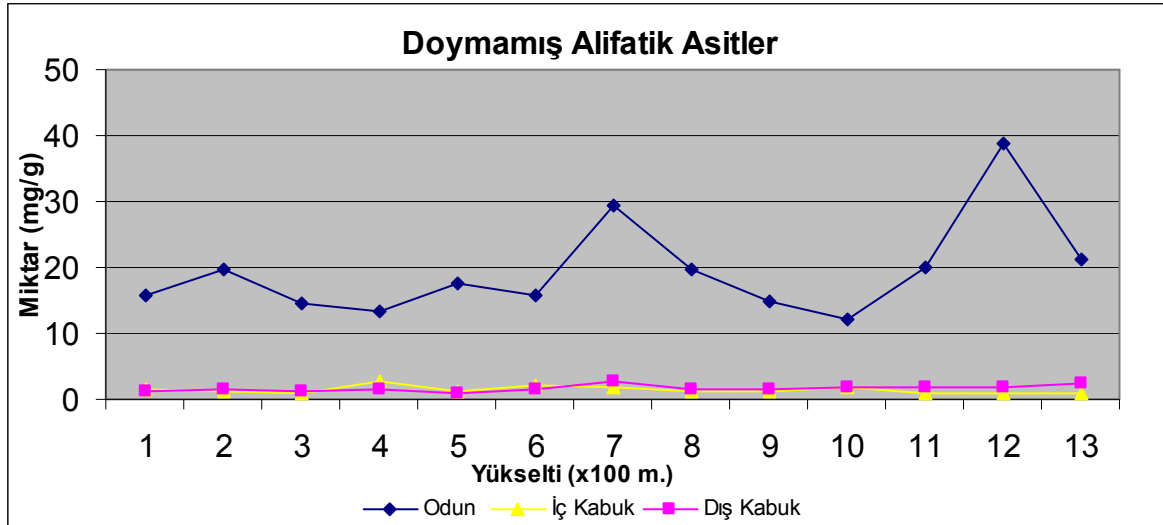
Yağ asitleri doğada çoğunlukla bir biyolojik gösterge (biomarker) olarak rol oynamaktadır ve genel olarak iki grup altında sınıflandırmak mümkündür. Genel biomarkerlar olarak adlandırılan birinci grup, yağ asidinin bulunduğu toplam biokütleyi temsil etmektedir. Bir diğer biyolojik gösterge ise spesifik biomarkerlardır. Bu grup ise mevcut mikroorganizmaların varlığını göstermektedir (Bossio vd. 1998; Zelles 1999; Wilke vd. 2004; DeGrood vd. 2005; Evgrafava vd. 2008).

Teşhis edilebilen maddelere oranla odunda bulunan toplam yağ asitleri (doymuş+doymamış) miktarı 100 m. yükseltide % 50,94, 200 m.’de % 75,73, 300 m.’de % 68,49, 400 m.’de %73,70, 500 m.’de %73,87, 600 m.’de %75,59, 700 m.’de %72,30, 800 m.’de %56,64, 900 m.’de %79,79, 1000 m.’de %71,21, 1100 m.’de %31,01, 1200 m.’de %86,31, 1300 m.’de %80,84 olarak bulunmuştur. İç kabuk örneklerinde bu oran, 100 m.’de %24,45, 200 m.’de %20,76, 300 m.’de %16,84, 400 m.’de %38,32, 500 m.’de %23,26, 600 m.’de %26,10, 700 m.’de %10,92, 800 m.’de %22,60, 900 m.’de %20,39, 1000 m.’de %31,54, 1100 m.’de %14,49, 1200 m.’de %12,24 ve 1300 m. yükseltide %10,52 olarak tespit edilmiştir. Aynı şekilde dış kabuk örneklerinde ise 100 m.’de %49,37, 200 m.’de %54,18, 300 m.’de %44,09, 400 m.’de %52,72, 500 m.’de %47,59, 600 m.’de %46,89, 700 m.’de %25,30, 800 m.’de

%54,78, 900 m.'de %49,03, 1000 m.'de %63,46, 1100 m.'de %43,56, 1200 m.'de %45,02 ve 1300 m. yükseltide %31,26 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.11 Doymuş yağ asitleri miktarının odun, iç ve dış kabuktaki dağılımı.



Şekil 4.12 Doymamış yağ asitleri miktarının odun, iç ve dış kabuktaki dağılımı.

Odun örneklerinde, toplam yağ asitleri miktarlarında, alçaktan yüksek rakıma çıkıldıkça miktarlarda önemli bir artışın olduğu saptanmıştır. Dış kabuk örneklerinde çok belirgin bir artış olmamasına karşın, toplam yağ asidi miktarının arttığı gözlenmiştir. İç kabuk örneklerinde ise açık bir farklılık olmadığı ve yükseltiye göre nispeten bir azalma olduğu tespit edilmiştir. Doymamış alifatik asitlerden, 2 çift bağa sahip asit 9,12-18:2

(octadecadienoic asit) ve asit 9-18:1 (octadecenoic asit) örneklerin tamamında en fazla bulunan bileşen olarak göze çarpmaktadır.

Teşhis edilen maddelere oranla, odun heksan ekstraktında bulunan reçine asitleri 100 m.'de %45,34, 200 m.'de %19,16, 300 m.'de %26,37, 400 m.'de %22,20, 500 m.'de %21,40, 600 m.'de %20,16, 700 m.'de %25,24, 800 m.'de %40,12 900 m.'de %16,06, 1000 m.'de %25,04, 1100 m.'de %65,66, 1200 m.'de %11,56 ve 1300 m.'de %15,55 olarak bulunmuştur. İç kabukta, 100 m.'de %57,53, 200 m.'de %57,68, 300 m.'de %63,71, 400 m.'de %44,96, 500 m.'de %53,65, 600 m.'de %56,99, 700 m.'de %80,58, 800 m.'de %62,23, 900 m.'de %65,91, 1000 m.'de %45,01, 1100 m.'de %70,56, 1200 m.'de %74,92 ve 1300 m. yükseltide %80,13'tür. Dış kabuk örneklerinde ise bu miktar, 100 m.'de %20,86, 200 m.'de %16,21, 300 m.'de %28,06, 400 m.'de %19,73, 500 m.'de %24,63, 600 m.'de %28,80, 700 m.'de %62,95, 800 m.'de %23,98, 900 m.'de 32,97, 1000 m.'de %8,17, 1100 m.'de %37,06, 1200 m.'de %36,68 ve 1300 m. yükseltide %57,95 olarak hesaplanmıştır.

Yıldırım (Hafızoğlu) ve Holmbom (1978) sarıçam odun örneklerinin eter ekstraksiyonunda oleic (%27,7-%28,4) ve linoleic asidin (%25,1-26,1) yağ asitleri içerisinde en çok bulunanlar olduğunu belirtmiştir. Reçine asitlerinden ise dehydroabietic asit (%6,3-6,4), abietic (%5,9-6,3) ve palustric asidin (%5,7-5,9) en fazla bulunan doğal reçine asitleri olduğu tespit edilmiştir.

Sarıçamın özodunu, diri odunu ve geçiş zonundaki yağ asitlerinin incelendiği bir diğer çalışmada oleic (18:1⁹), linoleic (18:2^{9,12}), linolenic (18:3) ve eicosatrienoic (20:3) asitlerinin en fazla bulunan bileşenler olduğu belirtilmektedir. Bunun yanı sıra 16:0, 16:1, 17:0ai, 18:0, 18:2^{5,9}, 18:4, 20:1 ve 20:2 yağ asitlerinin ise düşük konsantrasyonlarda bulunduğu görülmektedir (Piispanen ve Saranpää 2002). Reçine asitleri paraneoplastik epitel hücreleri tarafından üretilmekte ve odun koruyucu etkileri bulunmaktadır. Reçine asitleri bulundukları bitkideki biyolojik aktivitelerinden dolayı sürekli ilgi odağı halindedir (Wilför vd. 2003b). Bu bakımdan yapıları ve ağaçlardaki üstlendikleri roller sürekli tartışılmaktadır (Stanley 1969; Eklund vd. 2002; Hovelstad 2006).

Özodun ve diri odun geçiş zonunda toplam yağ asitleri miktarı değişiklik göstermektedir. Trigliseritlerdeki hem oleic hem de linoleic asit özoduna doğru azalma gösterirken linolenic ve eicosatrienoic asit miktarında ise artış olduğu belirtilmektedir. Bu durumun özodundaki

serbest yağ asitlerinin diri odundaki trigliserit grubundan hidroliz olduğu ve özodundaki serbest yağ asidi kompozisyonu geçiş zonundaki trigliserit fraksiyonunu temsil ettiği düşünülmektedir (Saranpää ve Nyberg 1987a b).

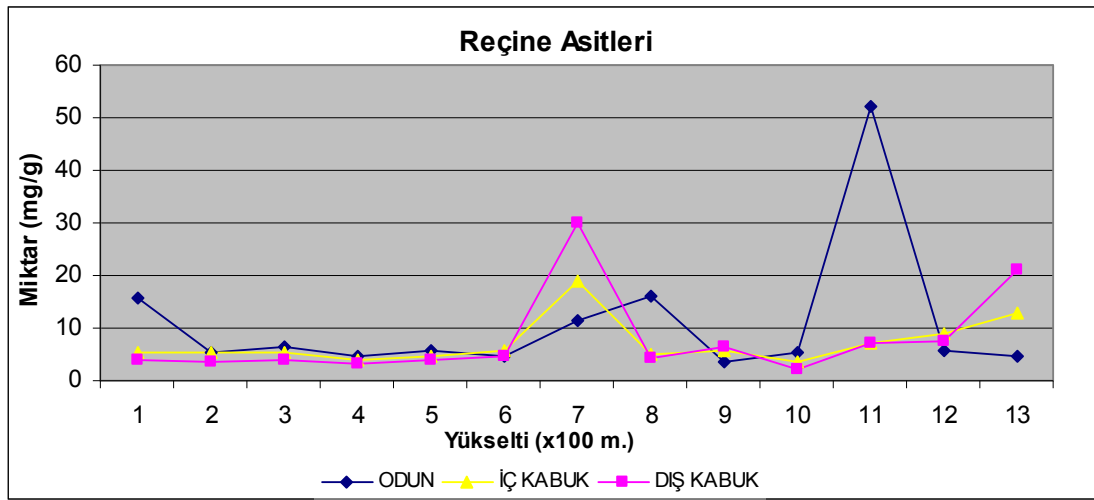
Norin ve Winell (1972) methylene klorür ile ekstrakte edilen sarıçam dış kabuk örneklerinde en fazla bulunan yağ asidinin behenic (C_{22}) olduğunu belirtmektedir. Reçine asitlerinde ise dehydroabietic asidin en fazla bulunan diterpen asit olduğunu saptamıştır. Ayrıca dış kabuk reçine asitlerinin oleorosin ile aynı bileşenlere sahip olduğu vurgulanmıştır (Bruun 1960). Yapılan çalışma, hem reçine asitleri hem de yağ asitleri bakımından Norin ve Winell (1972) ile benzer sonuçlar göstermektedir.

Hafizoğlu (1983) Türkiye ve Finlandiya'daki sarıçam reçine asitlerini karşılaştırmıştır. Finlandiya sarıçamında levopimaric asit (%30) en baskın bileşen olarak görülürken bunu abietic asit (%15,8) ve palustic asit takip etmektedir. Türk sarıçam odununda ise dehydroabietic asit (%22,4), abietic asit (%21,3) ve palustic asit (%20,4) en fazla bulunan bileşenler olarak tespit edilmiştir. Aynı çalışmada, Finlandiya sarıçamında linoleic asit ($18:2^{9,12}$) toplam yağ asidinin % 40,5'ini oluşturmakta ve en çok bulunan yağ asidi olarak görülmektedir. Türk sarıçamında ise oleic asit ($18:1^9$) en fazla bulunan bileşendir ve toplam yağ asitlerinin % 38,6'sını oluşturmaktadır. Yapılan çalışma, genel olarak reçine asitleri bakımından, Hafizoğlu (1983)'ün belirttiği Finlandiya sarıçam odunu, yağ asitleri bakımından ise Türk sarıçamına benzer özellikler göstermektedir. Odun örneklerinde, reçine asitleri grubunda levopimaric asidin en fazla bulunan bileşen olduğu tespit edilmiş, miktar olarak ise yükseltiye göre azalma görülmektedir. Yağ asitleri bakımından ise yapılan çalışmada oleic asit en fazla bulunan bileşen olarak görülmekte ve miktar olarak yükseltiye göre arttığı tespit edilmiştir.

Dorada vd. (2001) sarıçam odunundan aseton ekstraksiyonu sonucu elde edilen lipofilik bileşenleri, bir beyaz çürükçül mantarı ile bozundurdıkları çalışmada, aseton çözünürlüğü %4,58 olarak bulunduğu belirtilmektedir. Ayrıca, oleic (asit 18:1), linoleic (asit 18:2) ve linoleic (asit 18:3) asitlerin en fazla bulunan yağ asitleri olduğu ve mantar muamelesi sonucu en fazla bozunmanın yine bu asitlerde görüldüğü belirtilmektedir. Bunun yanı sıra sarıçam odunundan elde edilen çeşitli lipofilik ekstraktiflere (reçine asitleri, trigliseritleri, steroller) karşı beyaz çürükçül mantarının oldukça etkili olduğu belirtilmektedir.

Vikström vd. (2005) sarıçam odununda 15,5 mg/g serbest yağ asidi 4,6 mg/g reçine asidi, 1,0 mg/g sterol bileşenlerinin bulunduğu belirtmektedir.

Yapılan çalışmada, toplam reçine asidi miktarı incelendiğinde (Şekil 4.13), iç kabuk ve dış kabuk örneklerinde artış, odun örneklerinde ise çok düşük miktarlarda bir azalış olduğu görülmektedir. 1100 m. yükseltideki odun örneklerinde en yüksek toplam reçine asidi miktarına ulaşılırken, iç ve dış kabuk örneklerinde ise en yüksek miktar 700 m. yükseltideki örneklerde tespit edilmiştir. Bu durumun ağacın yetiştirme ortamı ile ilişkisi olduğunu ve dış çevreye karşı bu yükseltide daha büyük çevresel stres altında olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.13 Reçine asitleri miktarının odun, iç ve dış kabuktaki dağılımı.

Odun, iç ve dış kabuk örneklerinin tamamında, levopimaric ve dehydroabietic asit önemli miktarlardadır. Hovelstad vd. (2006), Norveç'te 70 m. yükseltiden elde ettikleri, 87 ve 34 yıllık halkaya sahip sarıçam örneklerini ağacın kök bölgesinden (0 m.), 3,5 m. yükseklikten ve 5 m. yükseklikten alarak özodun, diriodun ve budaklarda reçine asitlerini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmanın tamamında, levopimaric asit ve dehydroabietic asit birlikte tespit edilmiş ve diri odun örneklerinin tamamında en yüksek değerlerde olduğunu belirtmişlerdir. Sadece 87 yıllık halkaya sahip ağaçta özodun ve budak örneklerini incelenen çalışmada, 3,5 m. yükseltideki örneklerde ve budak örneklerinin tamamında abietic asidin levopimaric+dehydroabietic asit miktarının yaklaşık iki kat olduğunu tespit etmişlerdir.

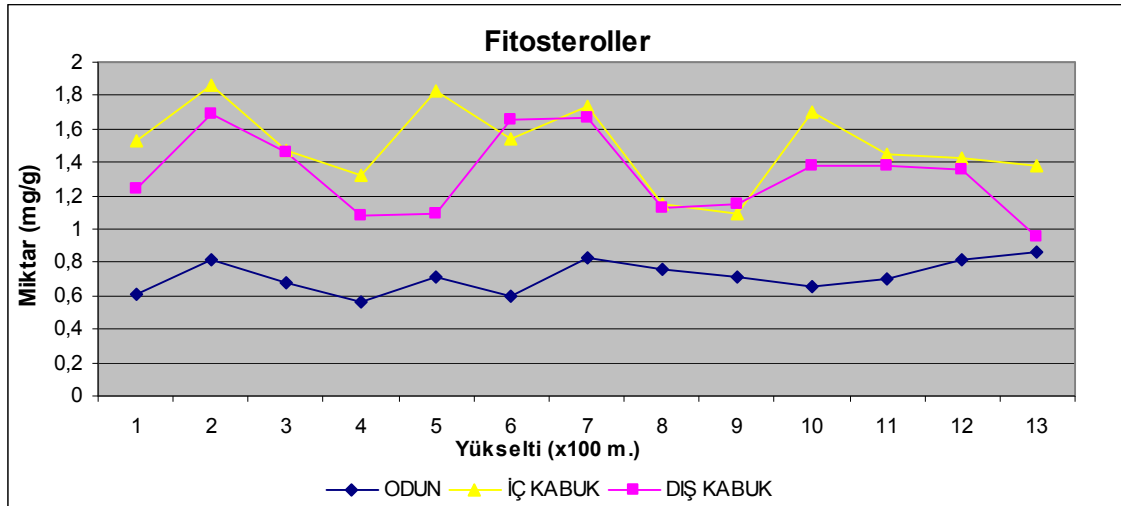
40 adet örnek ağacın ortalaması alınarak yapılan çalışmada, sarıçam gövde özodunu ve budakları üzerinde yapılan analizlerde reçine asitlerinin özodunda 37,3 mg/g, budakta 45,9 mg/g olarak bulunduğu tespit edilmiştir (Karppanen vd. 2007).

Manninen vd. 2002 tarafından yapılan bir çalışmada, Finlandiya’da güney-kuzey doğrultusunda belirlenmiş, doğal olarak yetişmiş sarıçam ormanlarından 9 farklı bölgeden tohumlar toplanmış ve özel bir bakımla aynı koşullar altında yetiştirilmiştir. 7 yıllık ağaçlar kesildikten sonra terpenoid bileşenler incelenmiştir. En kuzey bölgeden temin edilen tohumların oluşturduğu örneklerde toplam reçine asidi (diterpen bileşenler) miktarı en güneyden elde edilenlere göre daha düşük olduğu rapor edilmekte ve isopimaric asit dışındaki diğer bütün reçine asitlerinin önemli derecede tohumların alındığı bölgelerden etkilendiği belirtilmektedir. Bu durumun tohumların alındığı bölgelerin özelliklerini taşıdığını tohumlar arasında genetik bir farklılıktan kaynaklandığı belirtilmektedir.

Ayrıca, yapılan çalışmada, tüm örneklerde 1 adet hidroksi reçine asidi tespit edilmiştir. Odun örneklerinde yükselti arttıkça bu reçine asidi miktarında azalma olduğu tespit edilirken, iç ve dış kabuk örneklerinde ise bu miktarda artış olduğu gözlemlenmiştir.

Odun ve dış kabukta 4 adet (campesterol, campestanol, sitosterol, sitastanol), iç kabukta ise 3 adet (campesterol, sitosterol, sitostanol) fitosterol teşhis edilmiştir. Örneklerin tamamında, yükseltiye bağlı olarak toplam sterol miktarında artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.14). Odun, iç ve dış kabuk örneklerinde fitosteroller grubunda sitosterol baskın bileşendir ve iç kabuk örneklerinde diğerlerine göre çok daha fazla miktarlardadır.

Fitosterollerin, anti-tümör özellikleri ile terapik etkileri de olduğu bilinmektedir. Fakat insan sağlığını geliştirmek amacıyla yiyeceklere sterol ve stanollerin ilave edilmesi hala tartışma konusudur (Ling vd. 1995). Fitosterollerin, hayvanlarda ve insan vücudunda geniş ölçüde biyolojik aktivitede rol oynadığı bilinmekte ve özellikle kolestrolün etkisi azaltıcı ajanlar olduğu düşünülmektedir (Trautmein 2003; Ostlund 2007).



Şekil 4.14 Fitosterollerin odun, iç ve dış kabukta yükseltiye göre değişimi.

Yıldırım (Hafizoğlu) ve Holmbom (1978a) sarıçam odununda yaptıkları bir diğer çalışmada campesterol, campestanol, β -sitosterol, stigmasterol, cycloartenol, 24-methylene cycloartenol, cyclostadienol ve ayrıca tanımlanamayan bir sterol tespit etmişlerdir. Teşhis edilen steroller içerisinde β -sitosterol %33,4-42,8 ile en yüksek miktarlardadır. Yapılan çalışmada da sitosterol tüm odun örneklerinde en yüksek sterol miktarı olarak görülmekte ve Yıldırım (Hafizoğlu) ve Holmbom (1978a) ile paralel sonuçlar göstermektedir.

Sıralı ekstraksiyonun ikinci basamağı olan aseton:su karışımı incelendiğinde, belirlenen hidrofilik bileşenler şeker grupları ve fenolik bileşenlerden oluşmaktadır. Aseton:su ekstraktları herhangi bir ön işlem uygulanmadan direk olarak GC-FID ve GC-MS'de analiz edilmiştir. Aseton:su ekstraktlarında şeker (mono- ve dissakkaritler) ve bazı fenolik bileşenler tespit edilebilmiştir.

Şekerler olarak adlandırılan grup, odun, iç kabuk ve dış kabuk örneklerinde, aseton:su ekstraktlarının tamamında teşhis edilmiş ve yükseltiye bağlı olarak önemli ölçüde artış göstermektedir. Odun ve dış kabuk örneklerinde şekerler grubunda sadece monosakkaritler, iç kabuk örneklerinde ise monosakkaritler, glikozitler ve dissakkaritler tespit edilmiştir. Tanımlanabilen şekerler grubunda monosakkaritlerin ve dissakkaritlerin içeriği belirlenememiştir. Örneklerin tamamında toplam monosakkarit miktarının yükselti arttıkça arttığı saptanırken iç kabuk örneklerinde tespit edilen dissakkaritlerin yükselti arttıkça azaldığı görülmektedir.

Odun, iç ve dış kabuk örneklerinin aseton:su ekstraktlarından elde edilen fenolik yapıda, stilben yapıda ve flavonol yapıdaki bazı bileşikleri içermektedir. Flavonol yapıda olan taxifolin, sadece dış kabuk örneklerinin aseton:su ekstraktlarından elde edilmiş ve yükselti arttıkça taxifolin miktarının arttığı gözlenmiştir.

Yeşil-Çelikleş vd. (2009) Türkiye’den ve Almanya’nın farklı bölgelerinden elde ettikleri sarıçam kabuk ekstraktlarında süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile flavanoidleri incelemiştir. Türkiye’den Eskişehir-Musaözü’nden 920 m. yükseltiden, Almanya’dan ise Grafrath-Freising bölgesinden 550 m. yükseltiden örneklerini temin etmiştir. Türkiye’den elde edilen örneklerdeki catechin miktarı 3,207 mg/g, Almanya’dan elde edilenlerde ise 0,299 mg/g olarak bulunduğu belirtilmektedir. Ayrıca Türkiye’deki örneklerde 0,041 mg/g taxifolin Almanya örneklerinde ise 0,018 mg/g ihtiva ettiği vurgulanmıştır. Elde edilen bileşenlerin miktarlarındaki değişimin coğrafik farklılıklara ve Türkiye-Almanya arasındaki sıcaklık ve iklim değişikliklerine bağlı olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmada ise 900 m. yükseltiden dış kabuk aseton:su ekstraktlarında catechin miktarı 2,894 mg/g, taxifolin miktarı ise 2,368 mg/g olarak bulunmuştur. Örneklerin alındığı bölgenin ve bileşenleri tespit etmek amacıyla kullanılan çözücülerin bileşenlerin miktarlarında önemli bir farklılığa sebep olduğu anlaşılmaktadır.

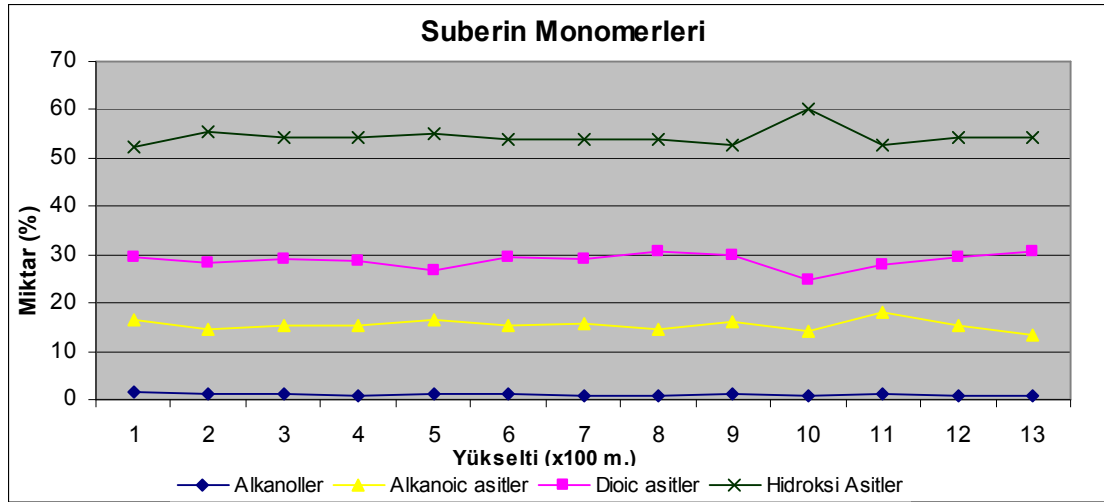
Çam ağaçlarının çoğunda doğal olarak bulunan monomethyl pinosylvin (MMPS), pinosylvin (PS) ve dimethyl pinosylvin (DMPS) gibi bileşenlerin kâğıt hamuru üretiminde delignifikasyon esnasında ortaya çıktığı ve kâğıt üretimine olumsuz etkileri olduğu bilinmektedir (Ertman 1949; Fengel ve Wegener 1984). Ekeberg vd. (2006) tarafından yapılan bir araştırmada sarıçam özodununun GC-FID ve GC-MS yardımıyla ekstraktiflerinin bileşimi ve miktarı incelenmiştir. Katı odun parçaları, küçük parçalar ve odun unu üzerinde yapılan ekstraksiyonda pinosylvinmonomethyl ether toplam miktarının odun unu ve küçük parçalarda aynı (1,69 mg/g), katı odunda ise daha düşük (1,06 mg/g) olduğu tespit edilmiştir. Toplam reçine asitleri miktarının ise odun ununda 1,30 mg/g küçük parçalarda 2,03 mg/g ve katı odun parçasında 2,10 mg/g olduğu vurgulanmıştır. Aynı şekilde toplam yağ asitleri miktarında ise odun ununda 0,80 mg/g küçük parçalarda 1,78 mg/g katı odun parçasında ise 2,63 mg/g olduğu ve bileşenlerin farklı olduğu belirtilmektedir.

Heksan ekstraksiyonu sonrasında stilben yapıda olan monomethyl pinosylvin (MMPS) odun ve dış kabukta *cis* ve *trans* olarak, iç kabukta ise sadece monomethyl pinosylvin olarak tespit

edilmiştir. Aseton:su ekstraksiyonu sonrasında *cis*-monomethyl pinosylvin odunda ve iç kabukta, monomethyl pinosylvin her üç örnek grubunda da belirlenmiştir. Dış kabuk örneklerinde sadece MMPS saptanmıştır. Bunun yanı sıra odun ve iç kabuk örneklerinde aseton:su ekstraktlarında pinosylvin (PS) ve *cis*-pinosylvin tespit edilmiştir. Heksan ekstraksiyonundan elde edilenlere göre aseton:su ekstraksiyonundan daha fazla sayıda stilben yapıda bileşen tespit edilmiştir. Wilför vd. (2003c) Finlandiya'dan elde edilen 7 farklı sarıçam ağacında budak, özodun ve diri odun örneklerinde yaptıkları çalışmanın tamamında monomethyl pinosylvin'in örneklerin tamamında tespit edildiğini ve en fazla bulunan bileşen olduğunu belirtmektedir. Aynı çalışmada doğal reçine asitlerinden abietik asit, genç ağaçlardaki budaklar haricindeki diğer budakların tamamında ve özodun örneklerinde en çok bulunan bileşen olduğu belirtilmektedir. Fakat diri odun örneklerinde ise levopimaric asidin en fazla bulunan reçine asidi olduğu vurgulanmıştır. Yapılan çalışmada ise abietic asit miktar olarak yüksek ve her bir yükseltide teşhis edilmesine rağmen en fazla bulunan reçine asidi levopimaric asittir. Bu durum, Song (1998)'un Çin'deki birkaç farklı çam türündeki olerosin üzerine yaptığı çalışmalarda gibi, bir tür içerisindeki ağaçların coğrafik yayılışlarından bağımsız bir şekilde kimyasal karakteristiklerinde benzerlik göstermesi olarak açıklanabilir. Fenolik bir bileşen olan ve stilben olarak sınıflandırılan pinosylvinin odunun dayanımında, reçine asitleri ise odunda mantar oluşumunu azaltıcı görev üstlenmektedir (Flæte ve Øvrum 2002).

4.3.2 Suberin Monomerlerine Ait Sonuçlar

Doğal, aromatik-alifatik bir polyester olan suberin (Gandini vd. 2006) birçok bitkide ve sebzelerde bulunmaktadır. Ekstraktiflerden arındırılmış dış kabuk örneklerinde yapılan suberin tayininde, alkanoller, alkanoic (düz zincirli) asitler, dioic ve hidroksi asitler gibi gruplar tespit edilmiştir. Suberin monomerleri arasında tespit edilen bu bileşenler arasında dioic ve hidroksi asitler miktar olarak en fazla tespit edilen grubu oluşturmaktadır. Bu grup içerisinde hidroksi asitlerde 18-hidroksi-18:1 asit en fazla bulunan (4,485-10,739 mg/g) bileşendir. Ayrıca, 1,18-dioic-18:1 asidin ise en fazla bulunan (2,590-5,358 mg/g) dioic asit olduğu tespit edilmiştir. Alkanoic asitlerde ise asit 22:0 (docosanoic asit) (1,642-2,689 mg/g) ve asit 24:0 (tetracosanoic asit) (0,523-1,343 mg/g) miktar olarak en fazla bulunan bileşenlerdir. Şekil 4.15 suberin bileşen gruplarının yükseltiye göre değişimini göstermektedir.



Şekil 4.15 Suberin bileşen gruplarının yükseltiye göre değişimi.

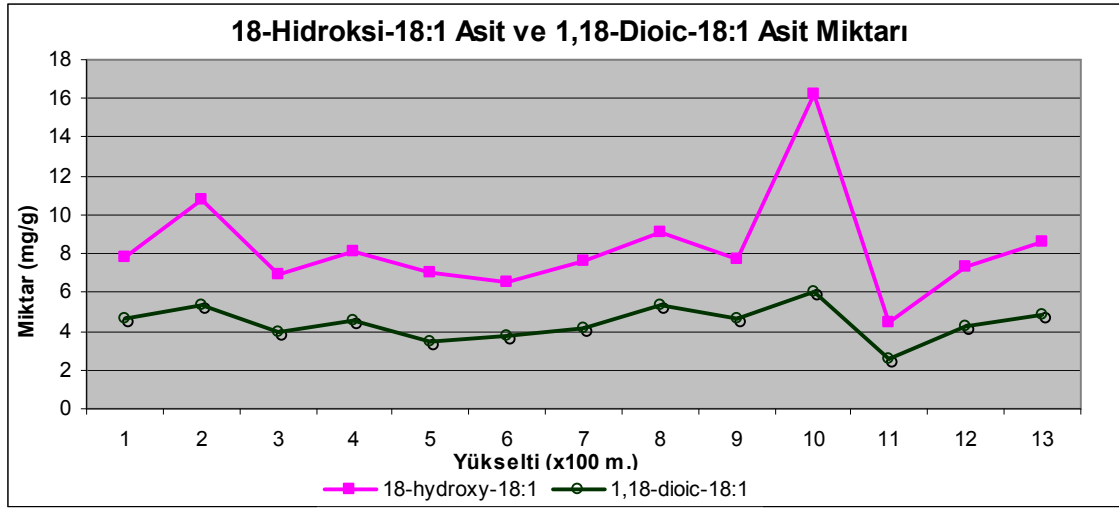
Toplam alkanoic, dioic ve hidroksi asit miktarında yükseltiye bağlı açık bir değişim görülmezken, toplam alkanollerin miktarında ise küçük bir azalma söz konusudur. Yükselti arttıkça suberin monomerlerinin artacağı düşünülmese karşın, çalışma sonucunda bariz bir değişim olmadığı tespit edilmiştir.

Yapılan literatür taramaları sonrası, iğne yapraklı ağaç kabuklarındaki suberin monomerlerinin yapısı ve miktarının Türkiye’de sadece *Cedrus libani* A. Rich (Hafizoğlu 1987) ve *Pinus pinea* (Hafizoğlu 1989) örneklerinde, bunun yanı sıra Finlandiya’da yetişen ladin (*Picea abies* L. Karlst) ve sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) dış kabuk örneklerinde (Ekman ve Reunanen 1983) incelendiği anlaşılmaktadır. Yapraklı ağaçlarda ise, özellikle *Quercus suber* çoğu araştırmacı tarafından (Londe vd. 1998; Holloway 1983; Graça ve Pereira 1997; Garcia-Vallejo vd. 1997; Pereira 1988; Lopes vd. 2000; Bento vd. 2001) suberin içeriği bakımından defalarca incelenmiştir. Suberin miktarı bakımından önemli bir başka tür olan *Betula pendula* da çoğu kez araştırmalara konu olmuştur (Ekman 1983; Ekman ve Eckerman 1985).

Ekman ve Reunanen (1983) tarafından 5 sarıçam ağacında, ekstraktiflerden arındırılmış dış kabuklar kullanılmış ve suberin monomerleri belirlenmiş, sonuçlar 5 ağacın ortalaması şeklinde verilmiştir. Octadecanol (0,09 mg/g) ve docosanol (0,21 mg/g) olarak 2 adet alkanolün tespit edildiği çalışmada docosanolün en çok bulunan alkanol olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmada ise Ekman ve Reunanen (1983)’ün aksine, 4 adet alkanol (14:0, 18:0, 20:0 ve 24:0) yükseltielerin tamamında tespit edilmiş ve alkol 24:0

(tetracosanol)'ın en çok bulunan bileşen olduğu görülmektedir. Aynı çalışmada, 4 adet alkanoic asidin (18:0, 20:0, 22:0 ve 24:0) tespit edildiği ve docosanoic asidin (asit 22:0) dominant bileşen (1,39 mg/g) olduğu belirtilmektedir. Yapılan çalışmada ise 8 adet alkanoic yapıda asit (14:0, 16:0, 18:0, 20:0, 22:0, 24:0 ve 26:0) tespit edilmesine karşın, asit 22:0 (docosanoic asit) yükseltilerin tamamında en fazla bulunan bileşen olarak saptanmıştır.

Bunun yanı sıra, dioic ve hidroksi asitler grubunda da 18-hidroksi-18:1 asidin sarıçam ve ladin kabuklarında en fazla bulunan bileşen olduğu da ayrıca belirtilmektedir. Sarıçam dış kabuğunda ortalama olarak 5,78 mg/g bulunduğu ve bu bileşeni 1,18-dioic-18:1 asidin (2,20 mg/g) takip ettiğini vurgulamaktadır. Yapılan çalışmada da tüm yükseltelerde 18-hidroksi-18:1 asit ve 1,18-dioic-18:1 asidin dioic ve hidroksi asitler grubunda en fazla bulunan bileşenler olarak Ekman ve Reunanen (1983) ile paralel sonuçlar göstermektedir. Şekil 4.16'de 18-hidroksi-18:1 asit ve 1,18-dioic-18:1 asidin yükseltiye göre değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.16 18-hidroksi-18:1 asit ve 1,18-dioic-18:1 asidin yükseltiye göre değişimi.

Bu bileşenlerin dışında suberin monomerleri arasında bir basit fenol olan ferrulic asit de bulunmaktadır. Ferrulic asidin hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağaçlarda depolimarizasyon ürünü olduğu bilinmektedir ve yaklaşık olarak toplam monomerlerin %1,5'luk kısmını oluşturduğu Jensen vd. (1975), Holloway (1983) ve Ekman 1983 tarafından daha önce belirtilmiştir. Yapılan çalışmada, ferrulic asit miktarı oldukça düşük miktarlarda (% 0,07 - % 0,57) gözlenmiştir.

BÖLÜM 5

ÖNERİLER

Türkiye’de doğal olarak yetişen sarıçamın (*Pinus sylvestris* L.) yükseltiye bağlı olarak kimyasal ve anatomik yapısında meydana gelen değişim bu çalışma kapsamında incelenmiştir. Örnek ağaçlara ait çap, boy, bakı gibi kriterler sabit tutulmaya çalışılmış, sadece yükseltinin örnekler üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Odun liflerinde keçeleşme oranının 70’in üzerinde olduğu durumlarda, elde edilecek kağıtların direnç özelliklerinin daha iyi sonuçlar verdiği bilinmektedir. 500 m. yükseltiye kadar olan odun traheidlerinde yapılan hesaplamalarda keçeleşme oranı 70’in üzerindedir. Bu durumda düşük yükseltilerdeki ağaçlardan elde edilecek kağıtların daha iyi direnç özelliklere sahip olacağı görülmektedir. Yükseltilerin tamamındaki odun lifleri, runkel sınıflandırmasına göre, ince çeperli lifler grubuna girmektedir. Yırtılma, patlama ve kopma uzunluğu gibi kağıdın fiziksel özellikleri hakkında önceden bilgi sahibi olunmasına yardımcı olan sınıflandırmada, en iyi sonucun yine düşük yükseltilerdeki odunlardan sağlanacağı anlaşılmaktadır.

Yapılan analizler sonucunda, odun lipofilik bileşenlerinden yağ asitlerinin, yükselti arttıkça, nispeten arttığı gözlenmiştir. Reçine asitlerinde ise bir azalma söz konusudur. Ağacın hava ile temasının olduğu ilk yer olan dış kabukta, yükselti arttıkça reçine asitleri miktarında bir artış olduğu tespit edilmiştir. Sarıçam odunundan elde edilecek yağ asitlerinin daha yüksek bölgelerden temin edilen ağaçlardan izole edilebilmesi mümkün görünmektedir. Reçine asitleri bakımından ise yine yüksek bölgelerdeki dış kabukların kullanılması daha uygun olacaktır.

Aseton:su ekstraksiyonu sonrasında, fenolik yapıdaki bileşiklerin, odun, iç ve dış kabuk örneklerinin tamamında yükseltiye bağlı olarak arttığı görülmektedir. Çalışmanın ana amacı yükseltiye bağlı olarak yağ asitleri ve dış kabuktaki suberin bileşiminde meydana gelebilecek

değişimleri araştırmak olduğu için, fenolik bileşenler ayrıntılı incelenmemiştir. Fenolik bileşenlerin odun, iç ve dış kabuktaki dağılımı ve bu bileşenlerin yükseltiye göre değişimi, mevcut polifenolik yapıdaki bileşenleri de tespit etmek amacıyla, farklı çözücüler (methanol, methanol:su) ve uygun yöntemler kullanılarak incelenmesi gerekmektedir.

Şekerler (monosakkaritler), şeker alkoller, glikozitler ve tanımlanamayan bazı dissakkaritler aseton:su ekstraksiyonu sonrasında, sadece grup olarak tespit edilebilen bir diğer gruptur. Şeker gruplarının daha ayrıntılı analizi yapılmalı ve monosakkaritlerin yükseltiye göre değişimi incelenmelidir.

Ağaçtan üretilen yuvarlak odunun yaklaşık %13'lük kısmını kabuk oluşturmaktadır (Bozkurt ve Göker 1981). Kabuk, bir odun dışı orman ürünü olarak değerlendirildiğinde, yeni endüstriyel kullanım alanları ve teknolojik özellikleri belirlenmesiyle, ülke ekonomisine sağlayacağı katkı artacaktır. Ülkemizde kabuğun değerlendirilmesi ile ilgili farklı çalışmalar yapılmıştır (Görcelioğlu 1973; Taşkın 1973; Huş 1976; Öktem 1976; Ayla 1978). 1980'li yıllarda başlayan kabuktan tarım sanayinde kompost olarak faydalanma ile ilgili çalışmalar günümüzde hâlâ devam etmektedir (Bozkurt vd. 1982; Demetçi 1982; Akgül ve Aksoy 1985; Erten ve Önal 1985; Çolakoğlu vd. 1993; Çolak vd. 2004; Hafizoğlu ve Reunanen 1987, Hafizoğlu ve Holmbom 1987a b; Balaban ve Uçar 2003; Kantay ve Köse 2006).

Son yıllarda petrol krizi, fenolik yapıdaki sentetik odun tutkallarının sürekli olarak fiyatlarının artmasında neden olmakta ve bu durum sanayi uygulamalarında ürünlerle doğru orantılı olarak fiyat artışlarını da beraberinde getirmektedir. Artan fiyatlar karşısında, sentetik tutkalların hammaddesinin yerini fenolik bileşenlerin daha ucuz ve yenilenebilir bir kaynağı olan ağaç kabukları ve zirai artıklar almıştır (Voulgaridis vd. 1985). Orman ürünleri endüstrisinde genellikle atık olarak düşünülen ağaç kabuklarının daha etkin kullanım imkanları belirlenmeli ve yapısında mevcut olan fenolik yapıdaki bileşenler sanayi kuruluşları tarafından dikkate alınmalıdır.

Oduna kıyasla kabuk günümüze kadar daha az ilgi odağı olmuştur. Bu bakımdan yükselti göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada kabuk, iç ve dış kabuk olarak ayrılarak ekstraktif bileşimi, hücre çeperi bileşimi ve suberin üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

Alifatik-aromatik yapıda bir biopolimer olan suberinin dış kabuktaki miktarı da araştırmanın bir diğer konusudur. Yükseltiye bağlı olarak suberin bileşimindeki değişim incelenmiştir. Meşe (*Quercus suber*) ve huş (*Betula verrucosa*, *Betula pendula*) gibi yapraklı ağaçların dış kabuklarının yaklaşık yarısını suberin oluşturmaktadır. İğne yapraklı ağaçlarda çok fazla incelenmemiş olan bu yapının incelenmesi ile literatüre bir katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Suberin monomerlerinde alkanollerin miktarında yükselti ile ters orantı tespit edilmiş ve bunun dışında kalan diğer gruplarda ise yükseltiye göre açık bir değişim gözlenmemiştir. Bu sonuçlar değerlendirildiğinde suberin monomerleri ile yükselti arasında beklenen ilişki ortaya çıkmamıştır.

KAYNAKLAR

- Agullo C ve Seoane E** (1981) Free hydroxyl groups in the cork suberin. *Chemical Industry*. 17:608-609.
- Agullo C ve Seoane E** (1982) Hydrogenolysis de la suberina del corcho con LiBH₄. *An Quim*, 78(3):389-393.
- Akkayan C S** (1983) *Sarıçam (Pinus sylvestris L.), Kızılçam (Pinus brutia ten.) ile Doğu Kayını (Fagus orientalis Lipsky), Kavak (Populus euramericana cv.I-214), Okaliptus (Eucalyptus camaludensis Deln.) Odunlarından Elde Edilen Selüloz Karışımları, Özellikleri ve Kağıt Üretiminde Kullanılabilme Olanakları*, İ.Ü. yayın No: 3145, O. F. Yayın No: 342, 132 s.
- Akgül E ve Aksoy C** (1985) Akdeniz yöresinde kızılçam ve karaçam kabuklarından kompost üretimi. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları*, Teknik Bülten Seri No.148.
- Alén R** (2000) Structure and chemical composition of wood. Ed. P. Stenius, *Forest Products Chemistry*, Fapet, Helsinki, Finland, s.11-57.
- Alkan Ç** (2004) Türkiye'nin Önemli Yağraklı ve İbre Yapraklı Ağaç Odunlarının Mikrografik Yönden İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak 92 s.
- Altunışık R, Coşkun R, Bayraktaroğlu S ve Yıldırım E** (2002) *Sosyal bilimlerde araştırma yöntemleri, SPSS uygulamalı*, Geliştirilmiş 2. Basım, Sakarya Kitapevi, Sakarya Üniversitesi, İ.İ.B.F. Sakarya, 281 s.
- Anon.** (2010) *Orman Varlığımız*, T.C. Orman Bakanlığı Yayınları 160 s.
- Anşin R** (1998) *Tohumlu Bitkiler*. K.T.Ü. Orman Fak. Yayı No.122/15, Trabzon, 262 s.
- Arno M, Serra M C ve Seoane E** (1981) Metanolisis de la suberina del corcho Identificacion y estimacion de sus componentes, acidos, como esteres metilicos. *An Quim*, 77:82-86.
- Ashari A** (2006) Pulp and paper from kenaf bast fibres. *Fibers polymer journal*, 7(1):26-29.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ashari A ve Nourbakhsh A** (2009) Studies on Iranian cultivated pauwlonia- a potential source of fibrous raw material for paper industry. *European Journal of Woodand Wood Products*, 67:323-327.
- Assarson A ve Åkerlund G** (1966) Studies on wood resin, especially the change in chemical composition during seasoning of the wood. *Svensk papperstidn*, 69:517-525.
- Ayla C** (1978) Tanen-formaldehit yapıştırıcıları, Yurdumuz açısından önemi, *Pinus brutia* kabuk ekstraktı ile yapılan ön çalışmalar. *İ. Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Seri A, 28(1)
- Baeza J ve Frer J** (2000) Chemical characterization of wood and its components, Chapter 8. *Wood and cellulosic chemistry*, ed. David N.-S., Hon and Nabuo Shirashi, CRC Pres, s. 275-384.
- Balaban M** (1997) Önemli Yerli Ardıç (*Juniperus ssp.*) Türleri Odunlarının Kimyasal Özellikleri. Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 151 s.
- Balaban M ve Uçar G** (2003) Estimation of volatile acids in wood and bark. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 61:465-468.
- Bassio D A, Scow K M, Gunanpala N ve Graham K J** (1998) Determinants of soil microbial communities: Effects of agricultural management, season and soil type on phospholipid fatty acid profiles. *Microbial Ecology*, 36:1-12.
- Béguin P ve Aubert J P** (1994) The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology reviews*, 13:25-58.
- Bergström B, Gustafsson G, Gref R ve Ericsson A** (1999) Seasonal changes of pinosylvlin distribution in the sapwood/heartwood boundary of *Pinus sylvestris*. *Trees, Structure and Function*, 14:65-71.
- Berkel A** (1970) *Ağaç Malzeme Teknolojisi*, İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi Genel Yayın No: 1448, Fakülte Yayın No: 147, İstanbul
- Bernards M A** (1998) The macromolecular aromatic domain in suberized tissue: a changing paradigm. *Phytochemistry*, 47(6):915-933.
- Bernards M A** (2002) Demystifying suberin. *Canadian Journal of Botany*, 80:227-240.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Bernards M A, Lopez M L, Zajicek J ve Lewis N G** (1995) Hydrocynamic acid-derived polymers constitute the polyaromatic domain of suberin. *Journal of Biological Chemistry*, 270(13):7382-7386.
- Bernards M A ve Razem F A** (2001) The poly(phenolic) domain of potato suberin: a non-lignin cell wall bio-polymer. *Phytochemistry*, 57(7):1115-1122.
- Biermann C J** (1993) Wood and fiber Fundamentals. *Essentials of pulping and papermaking*. Academic press, London, s.13-54.
- Boonstra M J ve Tjeerdsma B** (2006) Chemical analysis of heat treated softwoods. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 64:204-211
- Borg-Olivier O ve Monties B** (1993) Lignin, suberin, phenolic acids and tyramine in the suberized, wound-induced potato periderm. *Phytochemistry*, 32:601-606.
- Bozkurt Y** (1992) *Odun Anatomisi*, İstanbul Üniversitesi Genel Yayın No: 3652, Orman Fakültesi Yayın No: 415, İstanbul, 298 s.
- Bozkurt Y ve Erdin N** (1997) *Ağaç Teknolojileri Ders Kitabı*, İstanbul Üniversitesi Genel Yayın No: 3998, Orman Fakültesi Yayın No:445, İstanbul, 372 s.
- Bozkurt Y, Yaltırık F ve Özdönmez M** (1982) *Türkiye’de Orman Yan Ürünleri*. İ. Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No:2845. Orman Fakültesi yayın No:302. İstanbul.
- Browning B L** (1967) *Methods of Wood Chemistry*. Vol:1, Interscience Publishers, New York, London, Sydney
- Bruun H H ve Gåsland S** (1960) Acta Academiae Åboensis, Ser, B *Mathematica et Physica*. 22:1-64.
- Cadanía E, Muñoz L, Fernández de Simón B ve García-Vallejo M** (2001) Changes in low molecular weight phenolic compounds in Spanish, French and American Oak woods during natural seasoning and toasting. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 49:1790-1798.
- Caparrós S, Díaz M J, Ariza J, Lóez F ve Jiménez F** (2008) New perspectives for *Pauwlonia fortunei* L. valorisation of the autohydrolysis and pulping process. *Bioresource Technology*, 99(4):741-749.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chalchat J-C, Garry R-P, Michet A ve Remery A** (1985) The essential oils of two chemotypes of *Pinus sylvestris*. *Phytochemistry*, 24:2443-2444.
- Cichy W** (1990) Conifer Needles-Unutilized Resource Of Polish Forests. *Przemysl-Drzewny*, 41:(9-10), 53-55.
- Cunha-Queda A C, Riberira H M, Ramos A ve Cabral F** (2007) Study of biochemical and microbiological parameters during composting of pine and eucalyptus bark. *Bioresource Technology*, 98:3213-3220.
- Çolak S, Kalaycıoğlu H ve Çolakoğlu G** (2004) Okaliptüs (*E. camaludensis*) ağacı kabuklarından üre-formaldehit ve melamin-üreformaldehit tutkallarıyla üretilen düşük yağnluktaki levhaların bazı özelliklerinin karşılaştırılması. *Doğu Karadeniz Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 6:2:2.
- Çolakoğlu G, Kalaycıoğlu H ve Örs Y** (1993) Kızılçam kabuklarının yongalevha ve kontraplak üretiminde değerlendirilmesi. *Uluslararası Kızılçam Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Marmaris, s. 701-710.
- DeGrood S H, Classen V P ve Scow K M** (2005) Microbial community composition on native and drastically disturbed serpentine soils. *Soil Biology and Biochemistry*, 37:1427-1435.
- Dietrichs H H, Garves K, Behrendorf D ve Sinner M** (1978) *Holzforschung*, 32:60-67.
- Demetçi Y** (1982) Ağaç kabuklarından yararlanma olanakları. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 28(55).
- Dix B ve Marutzky R** (1983) Untersuchungen zur gewinnung von polyphenolen aus nadelholzrinden. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 41:45-50.
- Dorada J, Van-Beek T A, Classen F W ve Sierra-Alvarez R** (2001) Degradation of liphophilic wood extractive constituents in *P. sylvestris* by the white-rot fungi *Bjerkandera sp.* and *Trametes versicolor*. *Wood Science and Technology*, 35:117-125.
- DPT** (2001) *Ormancılık Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı*, Yayın No: DPT:2531, Ankara
- Eaton R A ve Hale M D C** (1993) Wood: Decay, Pests, Protection. *Chapman and Hall*, London.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Ekeberg D, Flæte M, Eikenes M, Fongen M, Frerdik C ve Andresen N** (2006) Qualitative and quantative determination of extractives in heartwood of scots pine by GC. *Journal of Chromatography A*, 1109:267-272.
- Eklund P, Sillanpää R ve Sjöholm R** (2002) Synthetic Transformation of hydroxymatairesinol from Norway Spruce (*Picea abies*) to 7-hydroxysecoisolariciresinol, (+)-lariciresinol and (+)-cycloalariciresinol. *Journal of Chemical Society Perkin Transactions*, 1:1906-1910.
- Ekman R** (1983).The suberin monomers and triterpenoids from the outer bark of *Betula verrucosa* Ehrh. *Holzforschung*, 37(4):205-211.
- Ekman R ve Reunanen M** (1983) Composition of aliphatic monomers from the outer bark suberin of Norway spruce and scots pine. *Finnish Chemical Letters*, 166-168.
- Ekman R ve Eckerman C** (1985) Aliphatic carboxylic acids from suberin in birch outer bark by hydrolysis, methanolysis and alkali fusion. *Paperi ja puu*, 67(4):255-273.
- Ekman R ve Holmbom B** (2000) The chemistry of wood resin. Ed. Back E L; Allen L H, *Pitch control, wood resin and deresination*. TAPPI Press, Atlanta, s. 37-76.
- Ekman R, Peltonen C, Hirvonen P, Pensar G ve Weissernberg K** (1979) Distribution and seasonal variation of extractives in Norway spruce. *Acta Acadamie Aboensis*, Ser. B. 39(8):1-26.
- Eliçin G** (1971) *Türkiye Sarıçamlarında (Pinus sylvestris L.) Morfogenetik Araştırmalar* İ.Ü. Orman Fakültesi yayınları, İ.Ü. yayın No: 1662, O.F. Yayın No:180, İstanbul.
- Enzell C ve Theander O** (1962) The Constituents of Conifer Needles, II Pinifolic Acid, a New Diterpene Acid Isolated From *Pinus sylvestris* L., *Acta Chemica Scandinavica*, 16:3
- Erdtman H** (1949) Compounds inhibiting the sulfite cook. *TAPPI*, 32:303-304.
- Eroğlu H** (1990) *O₂-NaOH Yöntemi İle Buğday (Triticum aestivum L.) Saplarından Kağıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması*, Doçentlik Tezi, K.T.Ü. Trabzon.
- Erten P ve Önal S** (1985) Ağaç türlerimiz odun ve kabuklarının kalori değerinin saptanmasına ilişkin araştırmalar. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 31(62).

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Evgrafova S Y, Santruckova H, Shibistova O B, Elhottova D, Cerna B, Zrazhevskaya G K ve Lloyd D** (2008) Phospholipid fatty acid composition of microorganisms in pine forest soil of central Siberia. *Biology Bulletin*,35:452-458.
- Fengel D ve Wegener G** (1984) *Wood: Chemistry, Ultrastructure and Reactions*, de Gruyter, Berlin, s. 268-295.
- Fengel, D ve Wegener G** (1989) *Constituents of Bark, Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, s. 240-267.
- Fischer C ve Höll W** (1991) Free sterols, steryl esters and lipid phosphorus in needles of scots pine (*P. sylvestris* L.). *Lipids*, 26(11):934-940.
- Flæte P O ve Øvrum A** (2002) Wood. *Focus Norway*, 25:1.
- Forrest G I** (1982) Relationship of Some European Scots Pine Populations to Native Scottish Woodlands Based on Monoterpene Analysis. *Forestry*, 55(1):19-37.
- Fuksman I L ve Komshilov N F** (1980) Seasonal Changes in The Lipids and Resins Of Pinus sylvestris wood. *Khimiya-Drevesiny*, 6:94-101.
- Gandini A, Pascoal Neto C ve Silvestre A J D** (2006) Suberin: A promising renewable resource for novel macromolecular materials. *Progress in Polymer Science*, 31:878-892.
- García-Vallejo M C, Cande E, Cadahía E ve Fernández de Simón B** (1997) Suberin composition of reproduction cork from *Quercus suber*. *Holzforschung*, 51:219-224.
- Genç M ve Güner Ş T** (1998) Afyon-İhsaniye Sarıçam Meşcereleri, *Orman Mühendisliği Dergisi*, 35(4)10-14.
- Gindl W ve Teischinger A** (2003) Comparison of the TL-shear strength of normal and compression wood of European larch. *Holzforschung*, 57:421-426.
- Gindl W, Grabner M ve Wimmer R** (2001) Effects Of Altitude on Tracheid Differentiation and Lignification of Norway Spruce. *Canadian Journal of Botany*, 79:815-821.
- Görcelioğlu E** (1973) Ağaç kabuklarının çeşitli ormancılık ve tarım uygulamalarında, endüstride ve diğer alanlarda değerlendirilmesi olanakları. *İ. Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Seri.B, 23:2.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Graça J ve Pereira H** (1997) Cork suberin: a glyceryl based polyester. *Holzforschung*, 51(3):225-234.
- Graça J ve Pereira H** (1999) Glyceryl-acyl and aryl-acyl dimers in *Pseudotsuga menziesii* bark suberin. *Holzforschung*, 53(4):397-402.
- Graça J ve Pereira H** (2000) Methanolysis of bark suberins: analysis of glycerol and acid monomers. *Phytochemical Analysis*, 11(1):45-51.
- Graça J ve Pereira H** (2000a) Diglycerolalkendioates in suberin: building units of a poly(acylglycerol) polyester. *Biomacromolecules*, 1(4):519-522.
- Graça J ve Pereira H** (2000b) Suberin structure in potato periderm: glycerol, long-chain monomers and glyceryl and feruloyl dimers. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48(11):5476-5483.
- Güner Ş T** (2006) Türkmen Dağı (Eskişehir- Kütahya) Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) Ormanlarının Yükseltiye Bağlı Büyüme Beslenme İlişkilerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Biyoloji Anabilim Dalı, 298 s.
- Gümüşkaya E** (2002) Kendir (*Cannabis sativa* L.) soymuk liflerinden asidik ve alkali ortamlarda üretilen kağıt hamurlarının kimyasal ve kristal yapı özellikleri. Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 151 s.
- Güngör İ, Alatoprak A, Özer F, Akdağ N ve Kandemir N İ** (2002) *Bitkilerin Dünyası, Bitki Tanıtımı Detayları İle Fidan Yetiştirme Esasları*, Lazer Ofset Matbaa, Ankara, 384 s.
- Hafizoğlu H** (1979) Investigations on Turkish Tall Oil., Doctorate Thesis, Åbo Akademi University, 175.
- Hafizoğlu H** (1989) Studies on the wood and bark constituents of *Pinus pinea* L. *Holzforschung*, 43;41-43.
- Hafizoğlu H** (1982) *Orman Ürünleri Kimyası, Cilt 1 Odun Kimyası*. K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 52, Trabzon, 245 s.
- Hafizoğlu H** (1983a) Odun Ekstraktifleri. *K.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Ayrı Baskı, 6(2)340-365.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hafizoğlu H** (1983b) Wood extractives of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. and *Pinus brutia* Ten. with special references to nonpolar components. *Holzforschung*, 37:321-326.
- Hafizoğlu H** (1984) *Orman Yan Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi*, K.T.Ü. Orman Fakültesi Ders Notları, Trabzon
- Hafizoğlu H ve Reunanen M** (1987) Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. IV. Suberin composition of the cedar bark. *Holzforschung*, 41:261-263.
- Hafizoğlu H ve Holmbom B** (1987a) Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. II. Liphophilic constituents of the cedar bark. *Holzforschung*, 41:273-77.
- Hafizoğlu H ve Holmbom B** (1987b) Studies on the chemistry of *Cedrus libani* A. Rich. III Oleosin composition of cones and bark from *Cedrus libani*. *Holzforschung*, 41(3):141-145.
- Hafizoğlu H ve Usta M** (2005) Chemical composition of coniferous wood species occurring in Turkey. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63:83-85.
- Hakkila P** (1968) Commun. Inst. For Fenn. 66(8),36.
- Hannus K** (1976) Liphophilic extractives in Technical Foliage of Pine (*Pinus sylvestris*). *Applied Polymer Symposium*, 28:485-501.
- Hathway D E** (1962) *Wood extractives and their significance to the pulp and paper industries*, Ed. Hillis W E, Academic Press, New York, s. 191.
- Heredia A** (2003) Biophysica and biochemical characteristics of cutin, a plant barrier biopolymer. *Biochimica et Biophysica Acta* 1620:1-7.
- Hergert H L** (1983) Forest. *Journal of Forest History*, 27:92.
- Hiltunen R, Tigerstedt P M A, Juvonen S ve Pahloja J** (1975) Inheritance of 3-carene quantity in *Pinus sylvestris* L. *Farm Aikak*, 84:69-72.
- Holloway P J** (1983) Some variations in the composition of the suberin from the cork layers of higher plants. *Phytochemistry*, 22(2):495-502.
- Holloway P J, Baker E A ve Martin J T** (1972) Chemistry of plant cutins and suberins. *An Quimica Int. Ed.* 68(5-6):905.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Holloway P J ve Deas A H B** (1973) Epoxyoctadecanoic acids in plant cutins and suberins. *Phytochemistry*, 12(7):1721-1735.
- Holmbom B ve Ekman R** (1978) Tall oil precursors of scots pine and common spruce and their change during sulfate pulping. *Acta Acadamie Aboensis*, Ser. B, 38(3):1-11.
- Holmbom T, Reunanen M ve Fardim P** (2008) Composition of callus resin of Norway spruce, scots pine, European larch and Douglas fir. *Holzforschung*, 62:417-422.
- Hon N-S D ve Shirashi N** (1991) *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker Inc. New York Basel, s. 259-312.
- Hovelstad H, Leirset I, Oyaas K ve Fiksdahl A** (2006) Screening Analysis of Pinosylvin Stilbenes, Resin Acids and Lignans in Norwegian Conifers. *Molecules*, 11:103-114.
- Huş S** (1976) Odun artıklarının özellikle bunlar arasında yer alan kabukların değeriendirilmesi. *İ. Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Seri. B, 26:1.
- Jelonek T, Pazdrowski W, Arasimowicz-Jelonek M, Gzyl J Tomczak A ve Wieczorek-Floryszak J** (2009) The relationship between the form of dead bark and lignin content in scots pine (*Pinus sylvestris*). *Turkish Journal of Agricultural Forestry* 33:455-462.
- Jin Q, Guo Y, Shi D, Zhao G ve Reunanen M** (1994) Composition Of Volatile Needle Oil Of From *Pinus pumila* Regel. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 14(4):19-22.
- Kähkönen M P, Hapia A I, Vuorela H J, Rauha J P, Pihlaja K, Kujala T S ve Heinonen M** (1999) Antioxidant activity of plant extracts containing phenolic compounds. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 47:3954-3962.
- Karonen M, Hämäläinen M, Nieminen R, Klika D K, Laponen J, Ovcharenko V V, Mailainen E ve Pihlaja K** (2004) Phenolic extractives from the bark of *Pinus sylvestris* L. and their effects on inflammatory mediators nitric oxide and Prostaglandin E₂. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 52:7532-7540.
- Karppanen O, Venäläinen M, Harju A M, Wilför S, Pietarinen S, Laakso T ve Kainulainen P** (2007) Knotwood as a window to the indirect measurements of the decay resistance of scots pine heartwood. *Holzforschung*, 61:600-604.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kayacık H** (1980) *Orman ve park ağaçlarının özel sistematigi, I. Cilt:Gymnospermae*, İ.Ü. Orman Fakültesi yayınları, İ.Ü. Yayın No:2462, Orman Fakültesi Yayın No: 281, İstanbul.
- Kayahan M** (2003) *Yağ Kimyası*, ODTÜ Geliştirme Vakfı Yayınları, ODTÜ yayıncılık, ISBN:975-7064-76-9, Ankara 220 s.
- Kırcı H** (2000) *Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları*, K.T.Ü. Orman Fakültesi Ders Notları Yayın No:63, Trabzon 274 s.
- Kilic A, Hafizoglu H, Dönmez İ E, Tümen İ, Sivrikaya H, Reunanen M ve Hemming J** (2010a) Extractives in the cones of *Pinus* species. *European Journal of Wood and Wood Products* DOI:10.1007/s00107-010-0421-2. Published online:11.03.2010.
- Kilic A, Hafizoglu H, Tümen İ, Dönmez İ E, Sivrikaya H ve Hemming J** (2010b) Phenolic extractives of cones and berries from Turkish coniferous species. *European Journal of Wood and Wood Products*. DOI:10.1007/s00107-010-0433-y. Published online:22.04.2010.
- Kolattukudy P E** (1980) Bio-polyester membrans of plants:cutin and suberin. *Science*, 208(4447):990-1000.
- Kolattukudy P E** (2001) Polyesters in higher plants. Ed.: Babel W; Steinbüchel A, *Advanced in biochemical engineering/biotechnology, biopolyesters*. Vol.71. Berlin, Heidelberg; Springer; s.1-49.
- Kolattukudy P E ve Espelie K E** (1989) Chemistry biochemistry and function of suberin and associated waxess. Ed.: Rowe J *Natural products of woody plants. Chemical extraneous to the lignocellulosic cell wall*. Berlin, Heidelberg; Springer, s. 67-304.
- Kuduban E** (1996) Anadolu Kestanesi (*Castanea sativa* Mill.) odun ve kabuğunun kimyasal bileşimi. Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon 59 s.
- Lapierre C, Pollet B ve Negrel J** (1996) The phenolic domain of potato suberin: Structural comparison with lignins. *Phytochemistry*, 42(4):949-953.
- Larsson S, Björkman C ve Gref R** (1986) Responses of *Neodiprion sertifer* (Hym., Diprionidae) larvae to variation in needle resin acid concentration in scots pine. *Oecologia*, 70:77-84.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lindberg L E, Wilför S M ve Holmbom B R** (2004) Anti-bacterial effects of knotwood extracts on paper mill bacteria. *Journal Industrial Microbiology and Biotechnology*, 31:137-147.
- Ling W H ve Jones P J** (1995) Dietary phytosterols: A review of metabolism benefits and side effects. *Life Science*, 57(3):195-206.
- Liu F J, Zhang Y X ve Lau B H S** (1998) Pycnogenol enhances immune and hemopoietic functions in senescence-accelerated mice. *Cellular and Molecular Life Science*, 54:1168-1172.
- Lopes M H, Gil A M, Silvestre A J ve Pascoal Neto C** (2000) Composition of suberin extracted upon gradual alkaline methanolysis of *Quercus suber* cork. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 48:383-391.
- Lopes M, Pascoal Neto C, Evtuguin D, Silvestre A J D, Gil A, Cordeiro N ve Gandini A** (1998) Products of permanganate oxidation of cork, desuberized cork, suberin and lignin from *Quercus suber* L. *Holzforschung*, 52(2):146-148.
- Manninen A-M, Holopainen T ve Holopainen J K** (1998a) Susceptibility of ectomycorrhizal and non-mycorrhizal scots pine (*Pinus sylvestris*) seedlings to a generalist insect herbivore *Lygus rugulipennis* at two nitrogen availability levels. *New Phytologist*, 140:55-63.
- Manninen A-M, Holopainen T, Lyytikäinen-Saarenmaa P ve Holopainen J K** (2000) The role of low-level ozone exposure and mycorrhizos in chemical quality and insect herbivore performance on scots pine seedlings. *Global Change Biology*, 6:111-121.
- Manninen A-M, Vuorinen M ve Holopainen J K** (1998b) Variation in growth, chemical defence and herbivore resistance in scots pine provenances. *Journal of Chemical Ecology*, 24:1315-1331.
- Manninen A-M, Tarhanen S, Vuorinen M ve Kainulainen P** (2002) Comparing the variation of needle and wood terpenoids in scots pine provenances. *Journal of Chemical Ecology*, 28(1):211-228.
- Matthews S, Mila I, Scalbert A ve Donnelly D M X** (1997) Extractable and non-extractable proanthocyanidins in barks. *Phytochemistry*, 45(2):405-410.
- Mauna O, Hiltunen R, Shaw D W ve Morén E** (1986) Analysis of monoterpene variation in natural stands and plus trees of *Pinus sylvestris* in Finland. *Silva Fennica* 20:1-8.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Merev N** (2003) *Odun Anatomisi*, K.T.Ü. Orman Fakültesi Genel yayın No: 209, Fakülte Yayın No: 31, Trabzon.
- Norin T, Sundin S ve Theander O** (1971) The Constituents of Conifer Needles, IV Dehydropinifolic Acid, a New Diterpene Acid From The Needles of *Pinus sylvestris* L. *Acta Chemica Scandinavica*, 25:2
- Norin T ve Winell B** (1972) Extractives from the bark of scots pine (*P. sylvestris* L.). *Acta Chemia Scandinavica*, 26:2297-2304.
- Osawa T** (1983) Novel naturel antioxidants for utilization in food and biological systems. Ed.: Uritani I; Garciac V V ve Menzoda E V, *Postharves Biochemistry of Plant-Food Materials in the Tropics*. Japan Scientific Societies Press, Tokyo, Japan, s. 241-251.
- Ostlund R E** (2007) Phytosterols, cholestrol absorbtion and healty diets. *Lipids*, 42:41.
- Öktem E** (1976) Kabuktan faydalanma olanakları ve yonga levha yapımında kabuk. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 22:2.
- Örså F, Holmbom B ve Thornton J** (1997) Dissolution and dispersion of spruce wood components into hot water. *Wood Science and Technology*, 31:279-290.
- Özdamar K** (1997) *Paket programları ile istatistiksel veri analizi, SPSS MINITAP*, İkinci Baskı, Kaan Kitapevi, Eskişehir, 649 s.
- Panshin A J ve DeZeeuw C** (1980) *Textbook of wood technology*, 4th ed., McGraw-Hill, New York.
- Papodepoulos A N** (2005) An investigation of the cell wall ultrastructure of the sapwood of ten grek wood species by means of chemical modification. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63:437-441.
- Parham R A** (1983) Structure, Chemistry and Physical Properties and Coarseness For The Characterisation Of Softwood Kraft Pulp. Doctorate Thesis, Helsinki University Of Tech, Finland.
- Pascoal Neto C, Cordeiro N, Seca A, Domingues F, Gandini A ve Robert D** (1996) Isolation and characterization of a lignin-polymer of the cork of *Quercus suber* L. *Hozlforschung*, 50(6):563-568.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Peltonen S** (1981) Studies on bark extracts from Scots Pine (*Pinus sylvestris*) and Norway Spruce (*Picea abies*), Part I. Main chemical composition. *Paperi jaa-puu-papper och Trä*, 10:593-595.
- Pereira H** (1988) Chemical composition and variability of cork from *Quercus suber*. *Wood Science and. Technology*, 22:211-218.
- Pietarinen S P, Wilför S M, Athotupa M O, Hemming J E ve Holmbom B R** (2006) Knotwoods and bark extracts: Strong antioxidants from waste materials. *Journal of Wood Science*, 52:436-444.
- Pietta P** (2000) Flavanoids as antioxidants. *Journal of Natural Products*, 63:1035-1042.
- Piispanen R ve Saranpää P** (2002) Neutral lipids and phospholipids in scots pine (*Pinus sylvestris*) sapwood and heartwood. *Tree Physiology*, 22:661-666.
- Rodríguez-Miguane B ve Ribos-Marqués I** (1972) Contrubucion a la estructura quimica de la suberina. *An Quim*, 68(11):1301-1306.
- Rowell R M** (1983) *The chemistry of solid wood*, Advances In Chemistry Series 207, American Chemical Society, Washington.
- Rowell R M, Pettersen R, Han J S, Rowell J S ve Tshabalala M A** (2005) *Handwook of wood chemistry and wood composites*. CRC Press, 487 s.
- Saatçioğlu F** (1969) *Silvikültür I, Silvikültürün Biyolojik Esasları Prensipleri*, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları İ.Ü. Yayın No:1429, Orman Fakültesi Yayın No:138 Kutulmuş Matbaası, İstanbul
- Saikkonen K, Neuvonen S ve Kainulainen P** (1995) Oviposition and larval performance of European pine sawfly in relation to irrigation, simulated acid rain and resin acid concentration in scots pine. *Oikos*, 74:273-282.
- Saleem A, Kivelä H ve Pihlaja K** (2003) Antioxidant activity of pine bark constituents. *Naturforsch* 58(c):351-354.
- Santos Abreu H, Nascimento A M ve Maria M A** (1999) Lignin structure and wood properties. *Wood fiber Science*, 31:426-433.
- Saranpää P ve Nyberg H** (1987a) Lipids and sterols of *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood. *Trees*, 1:82-87.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Saranpää P ve Nyberg H** (1987b) Seasonal variation of neutral lipids in *Pinus sylvestris* L. sapwood and heartwood. *Trees*, 1:139-144.
- Saranpää P** (1990) *Heartwood Formation in Stems Of Pinus sylvestris L. Lipids and Carbohydrates Of Sapwood and heartwood And Ultrastructure Of Ray Parenchyma Cells*, Publications From The Department Of Botany, University Of Helsinki No. 14, Finland.
- Saranpää P ve Piispanen R** (1994) Variation in the amount of triacylglycerols and sterol esters in the outer sapwood of *Pinus sylvestris* L. *Trees*, 8:228-231.
- Sarıusta S E** (2007) Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) Karaçam (*Pinus nigra* Arnold) ve Kızılcık (*Pinus brutia* Ten.) Reaksiyon odununun anatomik yapısı ve kimyasal bileşimi üzerine araştırmalar. Yüksek Lisans Tezi, Z.K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak 125 s.
- Scalbert A** (1992) *Plant polyphenols, synthesis, properties, significance*. Ed.: Hemingway R W ve Laks P E, Plenum Press, New York, 935 s.
- Seoane E, Serra M C ve Agullo C** (1977) 2 New epoxy-acids from cork of *Quercus suber*. *Chem. Ind.* 15:662-663.
- Serin Z, Gümüşkaya E ve Ondaral S** (2003) A Review Of The Chemical Composition Of Different Softwoods, Hardwoods and Annual Plants, Forest For Food And Water, *IFSS* 1-5 Eylül 2003, İstanbul.
- Silva S P, Sabina M A, Fernandes E M, Correlo V M, Boesel L F ve Reis R L** (2005) Cork: properties, capabilities and applications. *Int. Mater.* 50(6):1-21.
- Sitte P** (1962) Zum feinaufbau der suberin-schichten im flaschenkork. *Protoplasma*, 54:555-559.
- Sjödin K, Persson M, Borg-Karlson A K ve Norin T** (1996) Enantiomeric compositions of monoterpene hydrocarbons in different tissues of *Pinus sylvestris*. *Phytochemistry*, 41:439-445.
- Sjöström E** (1993) *Wood Chemistry Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Academic Press Inc, San Diego, California, USA, 293 s.
- Solar R, Melcer I ve Kacik F** (1988) Cell. *Chemical Technology*, 22:39-52.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Song Z Q** (1998) *Characteristics of oleoresin and classification of pines in China*. Research Institute of Chemical Processing and Utilization of Forest Products, Section of Oleoresin Chemistry, Chinese Academy of Forestry, Nanjing, China.
- Stanley R G** (1969) Extractives of Wood, Bark and Needles of the Southern Pines. *Forest Products Journal*, 19:5-6.
- Stark R E ve Garbow J R** (1992) Nuclear magnetic resonance relaxation studies of plant polyester dynamics. 2. Suberized potato cell walls. *Macromolecules*, 25:149-154.
- Sudachkova N E, Kozhevnikova N N ve Lyubarskaya T G** (1981) Changes in The Activity and Localization Of Intracellular Enzymes During Differentiation Of The Precambial Zone In Pine. *Soviet Plant Physiology*, 28(4-II):586-593.
- Sundberg K, Örsa F, Vikström B, Holmbom B ve Eklund R** (1997) Assesment of pine and spruce wood proportions in pulp production by the analysis of resin acids. *Paperri. Pui*, 79:327-329.
- Taivanen T-J ve Alén R** (2006) Variations in the chemical composition within pine (*Pinus sylvestris*) trunks determined by diffuse reflectance infrared spectroscopy and chemometrics. *Cellulose*, 13:53-61.
- Tan Y, M Yu R ve Pezzuto J M** (2003) Betulinic acid-induced programmed cell death in human melanoma cell involves mitogen-activated protein kinase activation. *Clinical Cancer Research*. 9:2866-2875.
- TAPPI Standarts** (1992) *Offical Test Methods Association Of The Pulp And Paper Industry*, USA.
- TAPPI T 257 cm-02** Preparation of Wood for Chemical Analysis
- TAPPI T 212 om-02** One Percent Sodium Hydroxide Solubility of Wood and Pulp
- Taşkın O** (1973) Ağaç kabuklarının lif levha yapımında kullanılması. *Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*. 19:1.
- Tosun S** (1994) *Sarıçamın botanik özellikleri, Sarıçam*, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları El Kitabı Dizisi:7, ed. N. Giray. Muhtelif Yayınlar Serisi:67, Ankara.
- Trautwein E A, Duchateau G S M J, Lin Y G, Mel'nikov S M, Molhuizen H.O.F ve Ntanios F Y** (2003) Proposed mechanisms of cholesterol-lowering action of plant sterols. *European Journal of Lipid Science and Technology* 105(3-4):171-185.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- URL-1** (2010) http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/5/5e/Pinus_sylvestris_range-01.png
- URL-2** (2009) Cork masters (<http://www.corkmasters.com>)
- URL-3** (2010) The lipid library <http://www.lipidlibrary.co.uk>
- URL-4** (2010) Freiburg Üniversitesi. (http://www.biologie.uni-freiburg.de/data/bio2/schroeder/Plant_Photos_Pinus_sylvestris_Forst.jpg).
- URL-5** (2010) www.lurig.altervista.com/Pinus_sylvestris
- Usta M** (1989) Sülfat Pisirmesinde Açığa Çıkan Toplam indirgenmiş Kükürt (TRS) Bileşiklerinin Oksijenle Yükseltgenmesi. Doktora Tezi, K.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 154 s.
- Usta M** (1993) Yerli çam türlerimizin kabuk ve odun bileşenlerinin karşılaştırılması, "ORENKO 93" II. Ulusal Orman Ürünleri Endüstrisi Kongresi Bildiri Metinleri, 6-9 Ekim, 1993 Trabzon
- Üstün F** (1967) *Chemisch Analytische Untersuchungen an Nadelhölzern. Dissertation*, Universität Hamburg,
- Üstün O, Sezik E, Kurkcuoglu M ve Baser K H C** (2006) Study Of The Essential Oil Composition Of *Pinus sylvestris* From Turkey. *Chemistry of Natural Compounds*, 42:1.
- Valentin L, Turpeinen-Kluczek B, Wilför S, Hemming J, Hatakka A, Steffen K ve Tuonela M** (2010) Scots pine (*Pinus sylvestris*) bark composition and degradation by fungi: potential substrate for bioremediation. *Bioresource Technology*, 101:2203-2209.
- Vikström F, Holmbom B ve Hamunen A** (2005) Sterols and triterpenyl alcohols in common pulpwoods and black liquor soaps. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63:303-308.
- Voulgaridis E, Grigoriou A ve Passialis, C** (1985) Investigations on bark extractives of *Pinus halepensis* Mill. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 43:269-272.
- Wachs W** (1969) *Öle und Fettle II. Teil. Gewinnung und Verarbeitung von Nahrungsfetten*, Verlag, Paul Parey, in Berlin und Hamburg 69 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Weißmann G ve Ayla C** (1980) Untersuchung der rinderextrakte von *Pinus brutia* Ten. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 38:307-312.
- Wilför S M, Ahotupo M O, Hemming J E, Reunanen M H, Eklund P C, Sjöholm R E, Eckerman C S, Pohjamo S P ve Holmbom B R** (2003a) Antioxidant activity of knotwood extractives and phenolic compounds of selected tree species. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 51:7600-7606.
- Wilför S M, Hemming J E, Reunanen M ve Holmbom B** (2003b) Phenolic and Liphophilic Extractives in Scots Pine Knots and Stemwood. *Holzforschung*, 57:359-372.
- Wilför S, Nisula L, Hemming J, Reunanen M ve Holmbom B** (2003c) Lignans and liphophilic extractives in Norway spruce knots and stemwood. *Holzforschung*, 57:27-36.
- Wilke B M, Gatterer A ve Frahlich E** (2004) Phospholipid fatty acid composition of a 2,4,6-trinitrotoluene contaminated soil and an uncontaminated soil as Affected by a humifacation Remediation process. *Soil Biology and Biochemistry*, 36:725-729.
- Wise L E ve John E C** (1952) *Wood Chemistry*, 2nd Edition Vol 1-2, Reinhold Publication Co, New York, U.S.A, 1330 s.
- Wood J E, Senthilmohan S T ve Peksin A V** (2002) Antioxidant activity of procyanidin-containing plant extracts at differen pHs. *Food Chemistry*, 77:155-161.
- Yagodin V I ve Antonov V I** (1986) Water-soluble Substances In Green Tree Foliage: a Review, *Khimiya-Drevesiny*, 1:3-17.
- Yaltırık F** (1993) *Dendroloji Ders Kitabı I Gymnospermae (Açık Tohumlular)*, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, İ.Ü. Yayın No: 3443, O.F. Yayın No: 386, İstanbul 320 s.
- Yaman B** (2007) Comparative wood anatomy of *P. sylvestris* and its var. *compacta* in the West Black-Sea Region of Turkey. *IAWA Journal*, 28(1)75-81.
- Yan B ve Stark R E** (2000) Biosynthesis, molecular structure and domain architecture of potato suberin: A C-13 NMR study using isotopically labelled precursors. *Journal of Agricultural Food Chemistry* 48(8):3298-3304.
- Yeşil-Çelikleş O, Otto F ve Parlar H** (2009) A comparative study of flavanoid contents and antioxidant activities of supercritical CO₂ extracted pine barks grown in different regions of Turkey and Germany. *European Food Research and Technology*, 229:671-677.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Yıldırım (Hafizoğlu) H ve Holmbom B** (1978a) Investigations on the wood extractives of pine species from Turkey. II. Composition of fatty acids and Resin acids in *P. sylvestris* and *P. nigra*. *Acta Academiae Åboensis*, Ser, B Mathematica et Physica, Matematik, Naturvetenskaper, Teknik, 37(4):1-6.
- Yıldırım (Hafizoğlu) H ve Holmbom B** (1978b) Investigations on the wood extractives of pine species from Turkey. I. Unsaponifiable, Nonvolatile, Nonpolar Compounds in *Pinus sylvestris* and *Pinus nigra*. *Acta Academiae Åboensis*, Ser, B Mathematica et Physica, Matematik, Naturvetenskaper, Teknik, 37(3):1-6.
- Zakis G F** (1994) *Functional analysis of lignins and their derivatives*. TAPPI Press, Atlanta, USA 94 s.
- Zelles L** (1999) Fatty acid patterns of phospholipids and lipopolysaccharides in the characterization of microbial communities in soil: A review. *Biology and Fertility of Soils*, 29:119-129.
- Zhou W C ve Jiang Z R** (1997) Study on the chemical constituents of unsaponifiable matter in chlorophyll-carotene paste from pine needles and twigs. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 17(2):53-57.

ÖZGEÇMİŞ

İlhami Emrah DÖNMEZ, 1980 yılında Hatay Dört Yol'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Dört Yol'da tamamladı. 1996 yılında Dört Yol Lisesi'nden mezun oldu. 1997 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Bartın Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği bölümüne başladı. 2001 yılında aynı bölümden iyi derece ile mezun oldu. 2002-2004 yılları arasında Bartın Yeni Sanayi Sitesi'nde özel bir firmada Üretim Mühendisi olarak görev aldı. 08.06.2004 tarihinde, Z.K.Ü. Bartın Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Ana Bilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. 07.06.2005 tarihinde yüksek lisans eğitimini tamamlayarak aynı yıl güz döneminde doktora öğrenimine başladı. 2008 yılında Bartın Üniversitesinin kurulmasıyla, Araştırma Görevlisi kadrosu ve doktora öğrenimine bu üniversiteye aktarıldı. Yabancı dili İngilizce olan İlhami Emrah Dönmez, evlidir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Bartın Üniversitesi Orman Fakültesi
Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü
74100 BARTIN

Tel: (378) 223 5092
Faks: (378) 223 5062
E-posta: emrahdonmez_tr@hotmail.com