



T.C.

**BARTIN ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) ODUN ve KRAFT KAĞIT HAMURUNDAKİ  
POLYOZLARIN TESPİTİ**

**HAZIRLAYAN**

**MUHSİN TAŞ**

**DANIŞMAN**

**DOÇ.DR. AYBEN KILIÇ PEKGÖZLÜ**

**BARTIN-2017**



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

**KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) ODUN ve KRAFT KAĞIT HAMURUNDAKİ  
POLYOZLARIN TESPİTİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HAZIRLAYAN**

**Muhsin TAŞ**

**JÜRİ ÜYELERİ**

- Danışman : Doç.Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ - Bartın Üniversitesi  
Üye : Yrd.Doç. Dr. Ayhan GENÇER - Bartın Üniversitesi  
Üye : Yrd.Doç. Dr. Zehra ODABAŞ SERİN - Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

**BARTIN-2017**

## KABUL VE ONAY

Muhsin TAŞ tarafından hazırlanan “KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) ODUN ve KRAFT KAĞIT HAMURUNDAKİ POLYOZLARIN TESPİTİ” başlıklı bu çalışma, 24.04.2017 tarihinde yapılan savunma sınavı sonucunda oy birliği ile başarılı bulunarak jürimiz tarafından Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç.Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ (Danışman) .....

Üye : Yrd.Doç. Dr. Ayhan GENÇER .....

Üye : Yrd.Doç. Dr. Zehra ODABAŞ SERİN .....

Bu tezin kabulü Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve 20...../.....-..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Doç. Dr. H. Selma ÇELİKAY

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## BEYANNAME

Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Doç.Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ danışmanlığında hazırlamış olduğum "KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) ODUN ve KRAFT KAĞIT HAMURUNDAKİ POLYOZLARIN TESPİTİ" adlı Yüksek lisans tezimin bilimsel etik değerlere ve kurallara uygun, özgün bir çalışma olduğunu, aksinin tespit edilmesi halinde her türlü yasal yaptırımını kabul edeceğimi beyan ederim.

İmza

24 / 04 / 2017

Muhsin TAŞ

## ÖNSÖZ

“Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odun ve kraft kağıt hamurundaki polyozların tespiti” isimli bu çalışma, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek Lisans tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun tespitinde ve laboratuvar çalışmalarında, değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım sayın hocam Doç.Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ’ye teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Kağıt hamuru aşamalarında her türlü yardımlarını, bilgi ve deneyimlerini esirgemeyen değerli hocalarım Yrd.Doç.Dr. Ayhan GENÇER ve Doç.Dr. Sezgin Koray GÜLSOY’a teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarında hep yanımda olan ve bilgisini esirgemeyen değerli hocalarım Arş.Gör. Esra GÜNER ve Arş.Gör. Hasan KESKİN’ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda yanımda olan Ufuk ÖZGÜL, Mehmet DEMİR, Zeynep Eda OZAN, Şükran GÖNÜL, Mehmet TAŞDELEN, Kadriye GÖKMEN, Serhat ŞİMŞİR, Saffet UYSAL, Burcu GİTTİ ve Aysun MUSTAK’a teşekkür ederim.

Ayrıca bütün zahmetlerime karşın hiçbir şekilde desteğini esirgemeyen AİLEME sonsuz şükranlarımı sunarım.

Muhsin TAŞ

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.) ODUN ve KRAFT KAĞIT HAMURUNDAKİ POLYOZLARIN TESPİTİ

Muhsin TAŞ

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayben KILIÇ PEKGÖZLÜ

Bartın 2017, Sayfa: XVI + 79

Bartın Orman İşletme Şefliği Topluca köyü bölgesinden temin edilen Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odun örneklerinden birer metre ara ile gövdenin üç farklı noktasından (A:1,30 m, B:2,80 m, C:4,30 m) örnekleme yapılmıştır. Bu örneklerden ayrıca kraft yöntemiyle kağıt hamuru da elde edilmiştir. Gövdenin üç farklı noktasından alınan odun ve bu odunlardan elde edilen kraft kağıt hamurlarına ait ana bileşenler ve polyozlar tespit edilmiştir. Ayrıca asit hidroliz yöntemiyle selüloz miktarı hesaplanmıştır.

Kızılçam odununa ait ortalama holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz, lignin ve kül miktarı sırasıyla; %72,9, %46,5, %25,9 ve %0,1 olarak bulunmuştur. Alkol çözünürlüğü %2,3, sıcak su %4,3 ve soğuk su %3,5 olarak tespit edilmiştir. Gövdenin farklı noktaları incelendiğinde  $\alpha$ -selüloz miktarı ağaçta, yerden tepeye doğru çıkıldıkça azalmış, lignin ise tersi bir durum göstererek artmıştır. En fazla  $\alpha$ -selüloz %47,0 ile A, lignin ise %26,6 ile C kısmında belirlenmiştir.

Kraft pişirme ile elde edilen kızılçam odun hamurunda ise holoselüloz ve lignin değerleri sırasıyla %94,8 ve %5,7 olarak bulunmuştur. En yüksek lignin değeri odunda olduğu gibi hamurda da C kısmında tespit edilmiştir.

Metanoliz yöntemiyle sırasıyla, D(-)-Arabinoz, L(+)-Ramnoz, D(+)-Ksiloz, D(+)-Mannoz, D(+)-Galaktoz, D(+)-Glukoz, D-Glukuronik asit, D(+)-Galakturonik asit ve 4-O-Metil Glukuronik asit, şeker üniteleri tespit edilmiştir. En önemli şeker grupları 104,8 mg/g ile mannoz ve 68,1 mg/g ksiloz üniteleri olmuştur. Ekstraksiyon çözünürlüğü yapılmamış kızılçam odun örneklerinde mesafeler arasındaki toplam polyozların miktarları en fazla, 299,0 mg/g ile C kısmında, en düşük ise 234,5 mg/g ile A kısmında olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmiş odunda ise toplam polyozlar en fazla 294,7 mg/g ile C, en az ise 293,5 mg/g ile B kısmında tespit edilmiştir. Kızılçam ekstrakte edilmemiş odununda mesafeler arasında yukarı doğru çıkıldıkça polyozlarda düzenli bir artış olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edildikten sonra kızılçam odununda mesafeler arasında belirli bir farkın olmadığı, stabil bir durumun ortaya çıktığı tespit edilmiştir. Kraft pişirme ile elde edilen kızılçam kraft kağıt hamurlarında mesafeler arasında en fazla toplam polyozların miktarları, 140,2 mg/g ile C kısmında görülmüştür. Kraft pişirme sırasında yüksek sıcaklığın etkisiyle odunda bulunan üronik asit grupları yıkanarak tamamen kağıt hamurundan uzaklaştığı görülmüştür.

Selüloz miktarlarını tespit etmek için kızılçam odun ve kraft kağıt hamuruna asit hidroliz işlemi uygulanmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda en fazla selüloz miktarı 660,9 mg/g ile kızılçam C kısmında ki kraft kağıt hamurda belirlenmiş olup, en az miktarda selüloz ise 285,8 mg/g ile kızılçam ekstrakte edilmemiş C kısmında olduğu görülmüştür.

### **Anahtar Kelimeler**

Polyoz, ekstraksiyon, metanoliz, asit hidroliz, şeker üniteleri, karbonhidratlar, monosakkaritler

### **Bilim Kodu**

502.06.01

## ABSTRACT

Master's Thesis

### DETERMINATION OF POLYOSES IN WOOD AND KRAFT PULP OF TURKISH RED PINE (*Pinus brutia* Ten.)

Muhsin TAŞ

Bartın University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Forest Industry Engineering

Discipline of Forest Biology and Wood Protection Technology

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

Bartın 2017, Page: XVI + 79

Turkish red pine (*Pinus brutia* Ten.), taken from the province of Bartın -Topluca village, Turkey, was used as wood species. Samples were taken from three different parts of a tree with one meter range (A:1,30 m, B:2,80 m, C:4,30 m). Also, kraft pulp was done from these samples. Main chemical components and polyoses of wood samples taken from three different points in the tree trunk and kraft pulp were analysed. Also, the cellulose amounts were determined through acid hydrolysis.

The average amounts of holocellulose,  $\alpha$ -cellulose, lignin and ash of Turkish red pine wood were found to be 72,9%, 46,5%, 25,9% and 0,1% relatively. Alcohol solubility was determined to be 2,3%, while hot water 4,3% and cold water 3,5%. When the different part of stem was analyzed, it was concluded that the amount of  $\alpha$ -cellulose decreased towards to the upper parts while lignin increased as the vice-versa in a tree. The highest  $\alpha$ -cellulose was determined in part A with 47,0% and lignin in part C with 26,6%.

Holocellulose and lignin values of Turkish red pine kraft pulp were 94,8% and 5,7% relatively. Like in the wood, the highest lignin value was found to be in C part of pulp.



D(-)-Arabinose, L(+)-Rhamnose, D(+)-Xylose, D(+)-Mannose, D(+)-Galaktose, D(+)-Glucose, D-Glucuronic acid, D(+)-Galacturonic acid and 4-*O*-Methyl Glucuronic acid sugar units were determined through methanolysis. The most important sugar units were mannose with 104,8 mg/g and xylose with 68,1 mg/g. The highest total amount of polyoses in the unextracted wood samples were determined to be 299,0 mg/g in the C part whereas the lowest in A part (234,5 mg/g). In the extracted wood, total amount of polyoses were found to be 294,7 mg/g in C part and 293,5 mg/g in B. It was found that there is a linear increase in the polyoses between the distances from bottom to upper parts in the unextracted wood samples. However, there is no significant difference in the extracted wood between the distances. A constant situation was observed. In the kraft pulp, the highest amount of total polyoses was in part C with 140,2 mg/g. During the cooking with the effect of high temperature, uronic acid groups were leached totally.

In order to determine the amounts of cellulose, acid hydrolysis was applied to both wood and kraft pulp. The highest amount of cellulose was determined to be 660,9 mg/g in the C part of kraft pulp whereas the lowest value was obtained (285,8 mg/g) in the C part of unextracted wood.

### **Key Words**

Polyoz, extraction, methanolysis, acid hydrolysis, sugar units, carbohydrates, monosaccharides.

### **Science Code**

502.06.01

## İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL VE ONAY .....	ii
BEYANNAME.....	iii
ÖNSÖZ.....	iv
ÖZET .....	v
ABSTRACT .....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xii
TABLolar LİSTESİ .....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xv
EKLER LİSTESİ.....	xvi
BÖLÜM 1 GİRİŞ .....	1
1.1 Çalışmanın Amacı.....	2
1.2 Kızılcım ( <i>Pinus brutia</i> Ten.) Hakkında Genel Bilgiler.....	3
1.2.1 Kızılcım Doğal Yayılışı.....	3
1.2.2 Kızılcım Botanik Özellikleri .....	6
1.2.3 Kızılcım Anatomik Özellikleri.....	7
1.2.4 Kızılcım Kimyasal Özellikleri.....	7
1.2.5 Kızılcım Odununun Kullanım Yerleri ve Teknolojik Özellikleri .....	7
1.3 Polyozlar Hakkında Genel Bilgiler .....	8
1.3.1 İğne Yapraklı Ağaç Polyozları.....	11
1.3.1.1 Galaktoglukomannanlar .....	12
1.3.1.2 Arabinoglukuronoksilan .....	13
1.3.1.3 Arabinogalaktan.....	13
1.3.2 Yapraklı Ağaç Polyozları.....	14
1.3.2.1 Glukuronoksilan .....	14
1.3.2.2 Glukomannan .....	15
1.3.3 Polyozların Kullanım Alanları .....	16
1.3.4 Karbonhidratların Reaksiyon Mekanizmaları .....	17
1.3.4.1 Soyulma Reaksiyonu .....	17
1.3.4.2 Hidroliz Reaksiyonları.....	18

1.4 Ağacın Boyuna Yönündeki Kimyasal Yapı Değişimiyle İlgili Yapılan Çalışmalar 19

**BÖLÜM 2 MATERYAL VE METOT ..... 22**

2.1 Materyal ..... 22

2.2 Metot ..... 23

2.2.1 Odun Örneklerinin Kimyasal Analizlere Hazırlanması ..... 23

2.2.2 Rutubet Tayini ..... 24

2.2.3 Hücre Çeperi Ana Bileşenlerinin Belirlenmesi ..... 24

2.2.3.1 Holoselüloz Miktarı Tayini ..... 24

2.2.3.2 Alfa Selüloz ..... 25

2.2.3.3 Lignin Miktarının Tayini ..... 26

2.2.4 Çözünürlük Değerlerinin Belirlenmesi ..... 27

2.2.4.1 Alkol Çözünürlüğü ..... 27

2.2.4.2 Sıcak Su Çözünürlüğü ..... 28

2.2.4.3 Soğuk Su Çözünürlüğü ..... 28

2.2.5 Kül Miktarı Tayini ..... 28

2.2.6 Kraft Pişirme Koşulları ..... 29

2.2.7 Kağıt Hamuruna Uygulanan Kimyasal Analizler ..... 30

2.2.7.1 Holoselüloz Miktarı ..... 30

2.2.7.2 Lignin Tayini ..... 30

2.2.8 Odun ve Hamurdaki Monosakkarit Analizleri ..... 30

2.2.8.1 Metanoliz Yöntemi ..... 31

2.2.8.2 Asit Hidroliz Yöntemi ..... 33

2.2.9 Kantitatif Analizler (FID-GC) ..... 35

2.2.10 Verilerin Değerlendirilmesi ..... 36

**BÖLÜM 3 BULGULAR ..... 37**

3.1 Kızılcım Odununa Ait Standart Kimyasal Analiz Bulguları ..... 37

3.2 Kızılcım Kraft Kağıt Hamuruna Uygulanan Standart Kimyasal Analiz Bulguları.. 39

3.3 Selülozik Olmayan Karbonhidratlara (Polyozlar) Ait Bulgular ..... 40

3.4 Selülozik Karbonhidratlara Ait Bulgular ..... 50

	<b><u>Sayfa</u></b>
BÖLÜM 4 SONUÇ VE ÖNERİLER .....	54
KAYNAKLAR.....	56
EK AÇIKLAMALAR A .....	63
EK AÇIKLAMALAR B.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	79

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil No	Sayfa No
1. Kızılçamın ( <i>Pinus brutia</i> Ten.) Dünyada'ki yayılışı.....	3
2. Kızılçamın ( <i>Pinus brutia</i> Ten.) ağacı.....	4
3. Kızılçamın ( <i>Pinus brutia</i> Ten.) Türkiyede'ki yayılışı.....	5
4. Kızılçamın ( <i>Pinus brutia</i> Ten.) kozalağı.....	6
5. Primer hücre çeperi modeli .....	9
6. Polyoz şeker üniteleri.....	10
7. Polyozlarda ksilanların yapısı .....	11
8. İğne yapraklı ağaçlarda O-asetil-galaktoglukomannanın kimyasal yapısı.....	13
9. Glukoronoksilanın yapısı .....	15
10. Glukomannan yapısı.....	15
11. Polyozların hammadde olarak kullanım olanakları.....	17
12. Alkali koşullarda soyulma mekanizması .....	18
13. Kızılçam ağacı üzerine yapılan kodlamalar .....	22
14. Kibrit çöpü kızılçam yongaları, kraft pişirme için kullanılan kızılçam yongaları.....	23
15. Freeze dryer kurutucusuna yerleştirilmiş kızılçam odun ve hamur numuneleri.....	30
16. Metanoliz işlemi sonrası sililasyon yapılmış kızılçam örnekleri .....	33
17. Asit hidrolizin işlem sırası : ilk aşaması (sol), brom kresol ilave edildikten sonra (orta) ve baryum karbonat ile nötrleştirme işlemi sonucu (sağ) .....	35
18. Kızılçam odunu ana bileşenlerine ait bulguları.....	38
19. Kızılçam odunu çözünürlük ve kül miktarı bulguları .....	39
20. Metanoliz yöntemi sonrasında kızılçam odununda tespit edilen şeker ünitelerine ait FID-GC kromatogramı.....	43
21. Metanoliz yöntemi sonrasında kızılçam kraft kağıt hamurunda tespit edilen şeker ünitelerine ait FID-GC kromatogramı .....	44
22. Kızılçam ekstrakte edilmemiş odununa ait önemli şeker ünitelerinin miktarları.....	48
23. Kızılçam ekstrakte edilmiş odununa ait önemli şeker ünitelerinin miktarları.....	49

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
<b>No</b>	<b>No</b>
24.	Kızılçam kraft kağıt hamuruna ait önemli şeker ünitelerinin miktarları..... 50
25.	Asit hidroliz yöntemi ile kızılçam odun (üst) ve kraft kağıt hamurunda (alt) tespit edilen glukoz üniteleri ..... 52

## TABLULAR LİSTESİ

<b>Tablo</b>		<b>Sayfa</b>
<b>No</b>		<b>No</b>
1.	Kızılçam odununun teknolojik özellikleri.....	8
2.	Ksilan ailesine ait yapılar .....	12
3.	Kızılçam odunu için kullanılan kimyasal analiz yöntemleri.....	24
4.	Çalışmada kullanılan kraft pişirme koşulları .....	29
5.	Kızılçam hamuru için kullanılan kimyasal analiz yöntemleri.....	29
6.	Karbonhidrat kalibrasyonu için kullanılan monomerler ve miktarları.....	32
7.	Kızılçam odununa ait kimyasal analiz bulguları .....	37
8.	Kızılçam kraft kağıt hamuruna ait kimyasal analiz bulguları .....	40
9.	Kızılçam ekstrakte edilmiş ve edilmemiş odun ile kraft kağıt hamuruna ait metanoliz bulguları.....	42
10.	Kızılçam ekstrakte edilmiş, edilmemiş odun ve kraft kağıt hamuruna ait metanoliz bulguları ve benzer çalışmalar .....	46
11.	Kızılçam ekstrakte edilmiş ve edilmemiş odunu ile kraft kağıt hamuruna ait asit hidroliz bulguları .....	51
12.	Kızılçam odun ve kraft kağıt hamuruna ait toplam polyoz ve selüloz miktarları .....	53

## **SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ**

Ha	: Hektar
mm	: Milimetre
cm	: Santimetre
m	: Metre
g	: Gram
$\mu$ l	: Mikrolitre
ml	: Milimetre
$\mu$ m	: Mikrometre
%	: Yüzde
$\alpha$	: Alfa
$\pm$ s	: Standart Sapma

### **KISALTMALAR**

İO	: İlbahar Odunu
YO	: Yaz Odunu
İYA	: İğne Yapraklı Ağaç
YA	: Yapraklı Ağaç
OGM	: Orman Genel Müdürlüğü
TAPPI	: Technical Association of the Pulp and Paper Industry
NaOH	: Sodyum Hidroksit
SPSS	: Statistical Package for Social Sciences



## EKLER LİSTESİ

<b>Ek</b>	<b>Sayfa</b>
<b>No</b>	<b>No</b>
1. Ek açıklamalar A.....	59
2. Ek açıklamalar B.....	70

# BÖLÜM 1

## GİRİŞ

Hızlı nüfus artışına paralel olarak gıda ve enerjiye olan talep artmıştır. Bu durum, doğal kaynakların daha etkin ve sürdürülebilir şekilde kullanılmasını gerektirmektedir. Yenilenebilir bir kaynak olan odun hammaddesi son yıllarda tamamen yeni kullanım alanları kazanmıştır. Buna örnek olarak, farmakoloji ve akıllı ambalajlama tekniğiyle gıda endüstrisi verilebilir (Karaaslan vd., 2011). Odundaki önemli biyopolimerlerden olan polyozlar bu anlamda ilgi çeken maddelerden olmuştur. Polyozlara ait yeni kullanım alanları; hijyenik ürünler, kontak lensler, yara kapatıcılar ve doku çalışmalarında hidrojel olarak, oksijen engelleyici maddeler ve kontrollü salınan ilaç kaplamaları şeklindedir (Zongquan Li vd., 2008). Farklı kullanım alanlarına rağmen polyozlar kağıt üretiminde etkin bir şekilde kullanılmayan biyopolimerlerdir. Kağıt hamuru üretiminde, oluşan siyah çözeltide ligninle birlikte yakılarak enerji elde edilmektedir (Victor, 2015).

Ormanlar, toplumun orman ürünlerine olan gereksinimlerini karşılaması ve birçok ekolojik fonksiyonlarını yerine getirmesiyle, bir ülkenin sahip olduğu en önemli doğal kaynaklardan biridir. Dünyadaki toplam orman alanı 3 milyar 952 milyon ha olup dünya kara alanının %30'una karşılık gelmektedir. Ormanların bu fayda ve fonksiyonlarına duyulan ihtiyaçların sürekli olması, her geçen gün giderek artmaktadır (Çalışkan, 1998).

Akdeniz ikliminin tipik bir türü olan ana yayılışını ülkemizde oluşturması nedeniyle de bilimsel çervelerde "Turkish Red Pine" olarak ta adlandırılan Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Türkiye'de toplam 5.854.672,8 ha'lık bir yayılış göstermektedir (OGM, 2013). Kızılçam ekstraktif madde miktarı ve reçine üretimi ile öne çıkan bir çam türüdür (Serin vd., 2003).

Yaşamın her alanında ihtiyaç duyulan odun hammaddesi, doğal ürünlerin sentetiklere göre daha sağlıklı olması nedeniyle gün geçtikçe daha çok değeri anlaşılan bir kaynak olmuştur. Odun, yaygın olarak ağaç malzeme halinde değerlendirilmektedir. Buna karşın termokimyasal ya da kimyasal proseslerde odun, spesifik parçalanma ürünlerine ayrılmaktadır. Enerji ve kimyasal amaçlı proseslere kömürleştirme, sıvılaştırma, şekerleştirme ve kağıt üretimi örnek verilebilir (Faix vd., 1989).

Biyokütle, farklı üretim alanlarında kullanılabilmekte ve polimerik materyallerinin geniş çeşitliliğinden dolayı en önemli doğal kaynaklar arasında yer almaktadır. Bu çeşitlilikler;

- Doğal polimerler (selüloz, hemiselüloz, lignin gibi),
- Hidrolitik işlemler yoluyla serbest kalan polisakkaritlerin sentezi,
- Fermantasyon ürünlerinden polimerlerin izolasyonu şeklindedir (Ebringerova vd., 2005).

Polyozlar ağaçlar ve kara bitkilerinde çok büyük miktarlarda sentezlenen doğal polisakkaritlerdir. Yıllık bitkilerde polyoz üretimi 60 milyar ton olarak ifade edilmiştir. Selülozdan sonra dünyada en fazla bulunan ikinci polimer olarak bilinmekte ve büyük bir yenilenebilir kaynak olarak tanımlanmaktadır (Xu vd., 2006).

Kalori değeri ligninin yarısı kadar olmasına rağmen kağıt hamuru üreten fabrikalarda yakılmaktadır. Son yıllarda hidrofilik yapıları nedeniyle kağıt yapımında hamurun direnç değerlerini önemli bir şekilde arttırdığı ve katkı maddesi olarak ilave edilebileceği ifade edilmiştir (Likun vd., 2012; Shin ve Stromberg, 2006; Danielsson, 2007).

## 1.1 Çalışmanın Amacı

Odunun büyük bir oranı 3 farklı biyopolimerden (selüloz, polyozlar, lignin) oluşmaktadır. Son yıllarda petrol bazlı sentetik ürünlerin insan sağlığı ve çevreye olan olumsuz etkileri nedeniyle doğal ve yenilenebilir ürünlere ilgi giderek artmaktadır. Odundaki biyopolimerlerde bu anlamda dikkati çekmektedir. Farklı sektörlerde (kağıt hamuru üretimi) ortaya çıkan atıklardan geri kazanım yollarıyla elde edilen bu biyopolimerlerin kullanımı popüler araştırma konuları arasında yer almaktadır.

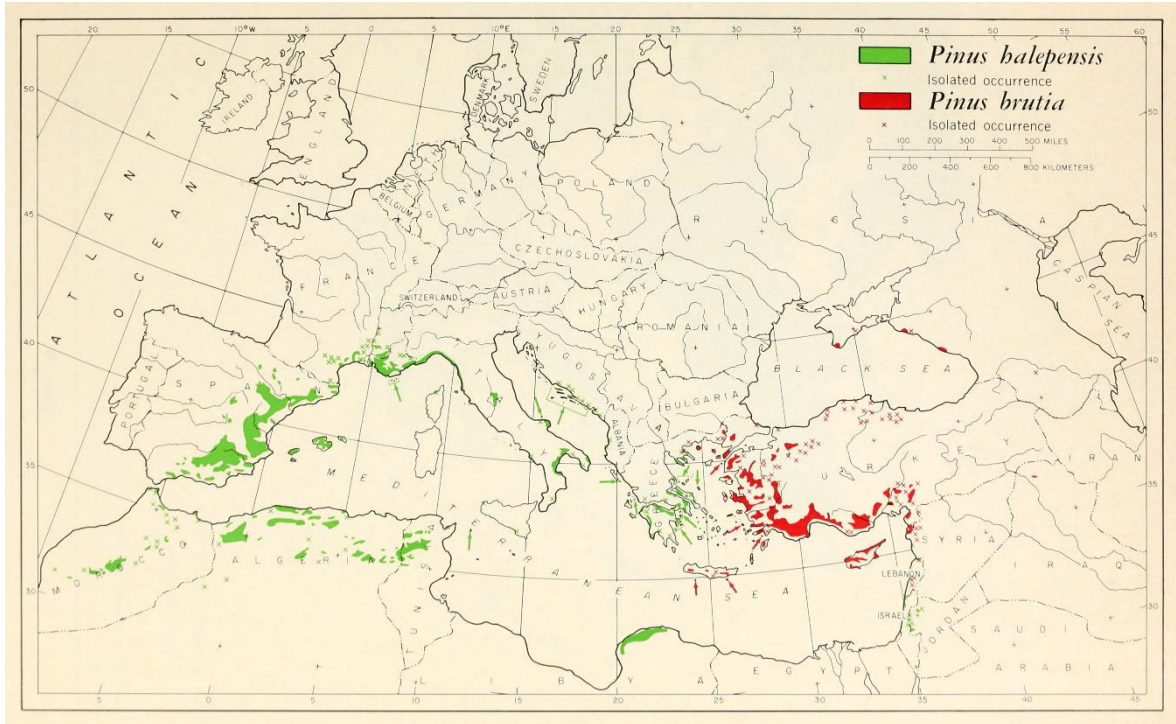
Bu çalışmada, ülkemizde doğal yayılış gösteren kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odununda ve bu odundan kraft yöntemine göre elde edilen kağıt hamurunda bulunan selülozik olmayan karbonhidratların (polyozlar) yapıtaşları ve selüloz miktarı metanoliz ve asit hidroliz yöntemleriyle FID-GC kullanılarak tespit edilmiş ve literatürdeki eksiğin giderilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, çalışmada ağacın gövdesinden 3 farklı noktadan örnek alınarak yüksekliğe göre şeker ünitelerinin arasındaki ilişki incelenerek ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çalışmanın bir başka amacı da ekstraksiyon işleminin sonuçlara olan etkisini

belirlemektir. Bu çalışmanın odun biyolojisi ve kimyası alanında gerçekleştirilen araştırmalara yararlı bir kaynak olması hedeflenmiştir.

## 1.2 Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Hakkında Genel Bilgiler

### 1.2.1 Kızılçam Doğal Yayılışı

Şekil 1’de görüldüğü gibi kızılçam, doğada yayılışını kuzey yarım kürede, yaklaşık 15-45 doğu boylamları ile 32-45 kuzey enlemleri arasında kalan bir bölgede göstermektedir. Genel yayılış alanı Akdeniz kıyılarıdır. Doğu Akdeniz’de yoğun olarak Yunanistan, Türkiye, Kıbrıs, Filistin, Lübnan, Ürdün ve Suriye’de bulunmaktadır. Karadeniz’de, adacıklar halinde Türkiye, Kafkasya ve Kırım’da yayılış yapmaktadır. En batıda, İtalya’nın güneyinde Kalabriya yarımadasında; en doğuda, Irak’ın kuzeyinde Zawita-Atrush bölgesinde; en kuzeyde Kırım’da ve en güneyde ise, Lübnan ve Filistin’de doğal olarak yayılış göstermektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963; Kayacık, 1965).



Şekil 1: Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.) Dünyada’ki yayılışı (URL-1, 2017).

Kızılçam, ülkemizde geniş yayılış gösteren, yerli orman ağacı türlerimizdendir. Özellikle Akdeniz iklimi gösteren yörelerde yayılmaktadır. Anadolu’da özellikle Akdeniz, Ege ve

Marmara Bölgelerinde kıyıya bakan yamaçlarda geniş ve genelde saf ormanlar kurmaktadır. Karadeniz Bölgesinde Akdeniz iklimi gösteren bölgelerde lokal halde yayılmakta olup Türkiye’de 3 milyon hektarı aşan bir yayılış alanı vardır. Bu yayılış alanı içerisinde 161 milyon metreküpten fazla servet ve 5 milyon metreküpü aşkın yıllık artıma sahip kızılçam, 4 milyon metreküpe yıllık etası ile ülkemizin önemli bir ağaç türüdür (Öktem, 1987). Pinecea familyası, *Pinus* L. cinsine ait olan kızılçamı, bazı botanikçiler halep çamının (*Pinus halepensis* var. *brutia* (Ten.) Henry) bir varyetesi olarak kabul etmektedirler. Ancak, *Pinus brutia* Ten., *Pinus halepensis* Mill’den belirgin özellikleriyle ayrılmaktadır (Anşin, 1988; Anşin ve Özkan, 1993).

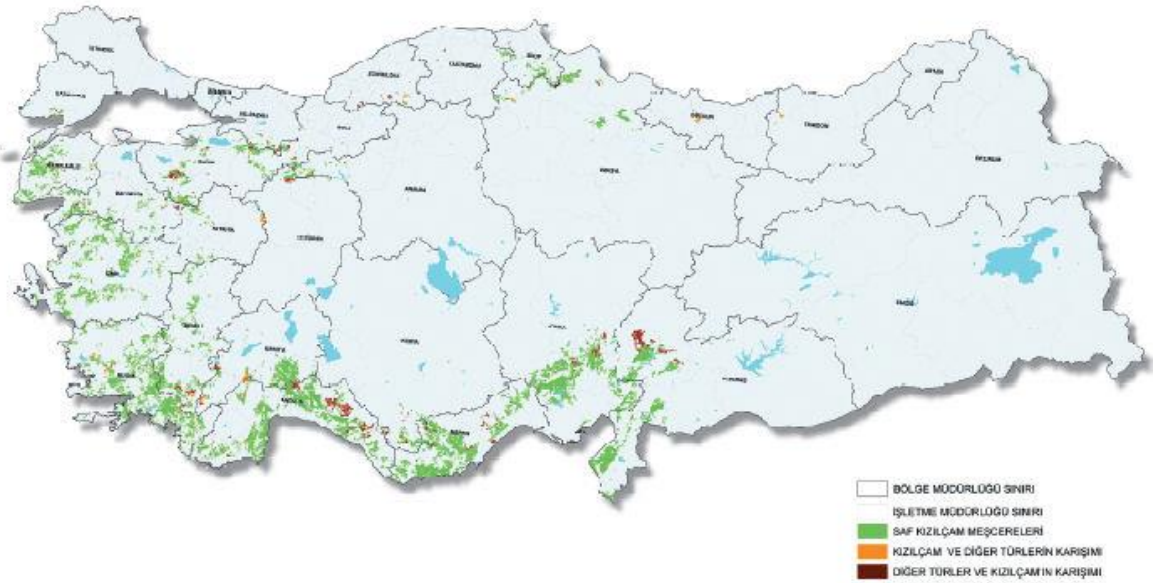


Şekil 2: Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.) ağacı (Foto: M. TAŞ, 2017).

Sıcaklık isteği fazla, dona hassas, bütün toprak türlerinde yaşamını sürdürebilen Kızılçam, genç yaşlarda hızlı büyümektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963; Saatçioğlu, 1976). Deniz seviyesinden başlayarak Güney Anadolu’da 1200-1500, Batı Anadolu’da 800-900, Kuzey Anadolu’da da 400-600 m yükseltilere kadar çıkmaktadır. Bu yatay ve dikey yayılış alanları içerisinde, Kızılçam, değişik ekolojik özellikler gösteren yerlerde yetişmektedir (Saatçioğlu ve Pamay, 1962; Selik, 1963; Kayacık, 1965).

Şekil 3’de görüldüğü gibi Akdeniz Bölgesinde kızılçam meşcereleri, 0-1100 metreler arasında yer alır. Güney yamaçlarda 1200 metreye çıkar ve bazı zonlarda (Mersin-Karaköy Serisi) 1400 metrelerde görülür. Kızılçama, 900 metrenin üzerinde genel olarak karaçamla, yüksek dağlık bölgelerde, kızılçam bazen sedir ve göknarla karışık halde rastlanır. Yaz kuraklığına dayanıklı olup, her türlü ana materyal ve toprak üzerinde yetişmesi, çok hızlı bir yayılma yeteneği göstermesi nedeniyle, ülkemiz için önemli bir ağaç türümüzdür (Atay vd., 1989).

Meşcere özellikleri olarak, kızılçam saf meşcereler yanında, diğer yerli ağaç türlerimizle münferit veya gruplar halinde karışık meşcereler kurmaktadır. Karışıma katılan türler, deniz seviyesinden yüksek dağlar ve Anadolu içlerine doğru sürekli değişiklik göstermektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963; Kantarcı, 1982). Buna karşılık, geçiş zonlarında karaçam, sedir ve ardıçla karışım yapabilmektedir. Ayrıca, Akdeniz çalı kuşağında çeşitli meşe türleri (*Quercus* sp.), sandal (*Arbutus andrachne* L.) ve akçeşme (*Phyllaria angustifolia*) ile özellikle kapalılığın kırıldığı alanlarda, üst tabakada göstermektedir (Alemdağ, 1962; Selik, 1963).



Şekil 3: Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.) Türkiye’deki yayılışı (URL-2, 2017).

Kızılçamın genel olarak saf meşcereler kurduğunu ve bu saf meşcere kurmasının nedenini, aşırı kuraklığa dayanması ve bu şartlara ancak birkaç türün (meşeler ve servi) dışında diğer türlerin dayanamaması olarak vurgulamaktadır. Isı isteği fazla olan kızılçamın yayılışı

alanlarında yıllık ortalama sıcaklık 10-25°C arasında değişmektedir (Saatçioğlu ve Pamay, 1967). Genel olarak kurak bir yetişme ortamında yayılan türün üst zonlarında, yağışın daha da yoğunlaştığı görölmektedir (Kantarıcı, 1982).

### 1.2.2 Kızılçam Botanik Özellikleri

şekil 4’de göröldüğü gibi genel görünümü ile halep çamına benzeyen, bazı botanikçiler tarafından halep çamının bir varyetesi (*Pinus halapensis* Mill.var. *brutia* (Ten) Henry) olarak kabul edilen kızılçam, birtakım morfolojik ve anatomik özellikleri ile ondan kesin olarak ayrılmaktadır. Sahil kesimlerinde 15–20 m boyunda kalın dallı bir ağaçtır. Gövdeleri de çoğu zaman düzgün değildir. Ancak rakım yükseldikçe, ağaçlarda gövdelerin düzgünleşmeye, boyların artmaya başladığı, tepelerin sivrileştiği ve dalların inceldiği görölmektedir (Yaltırık ve Efe, 2000). İğne yapraklarının anatomik yapısı, özellikle reçine kanallarının genişliği ve çevre yapısı halep çamı yapraklarına göre farklılık göstermektedir. 6–11 cm uzunluğundaki kozalakları topaç biçiminde, sapsız veya çok kısa saplıdır. Sürgünlerde dikine veya yan durmaktadır. Olgun kozalaklar parlak kırmızımtırak kahverengindedir. Kalkanlar radyal pervazlıdır. Göbek büyük ve halep çamının aksine basıktır. Birkaçı bir arada toplu olarak bulunmaktadır (Yaltırık ve Efe, 2000).



şekil 4: Kızılçamın (*Pinus brutia* Ten.) kozalağı (URL-3, 2017).

### 1.2.3 Kızılçam Anatomik Özellikleri

Kızılçam enine kesitinde, yaz odunu tabakası yıllık halka içerisinde çok az bir yer kaplamakta olup, reçine kanalları yıllık halkalar içerisinde dağınık vaziyette noktalar halinde görülmektedir. Radyal kesitte, traheidler arasında kenarlı geçitler bulunmaktadır. Bunlar ilkbahar odunu içerisinde büyük, yaz odununda ise küçüktür. Özışını paransim hücreleri çok miktarda basit geçitler ihtiva etmektedir. Teğet kesitte öz ışınları tek sıralı olmakla birlikte yatık reçine kanalı ihtiva eden özışınları birkaç sıralıdır. Traheidlerin teğetsel çeperlerinde kenarlı geçitlere rastlanmamaktadır (Berkel, 1957). Odunun lif uzunluğu; 4,27–4,70 mm, lif genişliği; 47,85–48,17 µm, çeper kalınlığı; 8,99–9,77 µm ve lümen genişliği; 28,14–30,34 µm 'dir (Göksel, 1981; Erten ve Önal, 2001).

### 1.2.4 Kızılçam Kimyasal Özellikleri

Kızılçam odunu % 65 holoselüloz, % 27,5 lignin, % 10 pentozan ve % 0,5 kül ihtiva etmektedir. Eterde % 4,59–5,46, alkol–benzende % 5,04–9,27, sıcak suda % 2,10–3,65 ve % 1'lik NaOH' de % 8,40–17,04 oranında çözünmektedir (Göksel, 1981; Erten ve Önal, 2001).

Hafizoğlu ve Usta (2005), kızılçamın selüloz oranını öz odunda % 52,6, diri odunda % 57,9, α–selüloz oranını öz odunda % 45,2, diri odunda % 50,2 ve lignin oranını öz odunda % 28, diri odunda % 29 olarak bulmuşlardır. Ayrıca soğuk su, sıcak su, alkol-benzen ve % 1'lik NaOH çözünürlüğü değerlerini sırasıyla öz odun ve diri odun için % 3,1–2,4, % 6,5–5,1, % 7,6–5,7 ve % 10,2–9,1 olarak tespit etmişlerdir.

### 1.2.5 Kızılçam Odununun Kullanım Yerleri ve Teknolojik Özellikleri

Kızılçam odunu kereste, inşaat malzemesi, ambalaj sandığı, tel direği, maden direği, çit kazığı, döşeme, travers, tarım aletleri, mobilya yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, kontraplak ve selüloz sanayinde önemli bir hammadde ve kabukları tanen üretiminde değerlendirilmektedir (Erten ve Taşkın, 1985).

Kızılçam odununun teknolojik özellikleri ile ilgili çalışmalar Tablo 1'de verilmiştir.



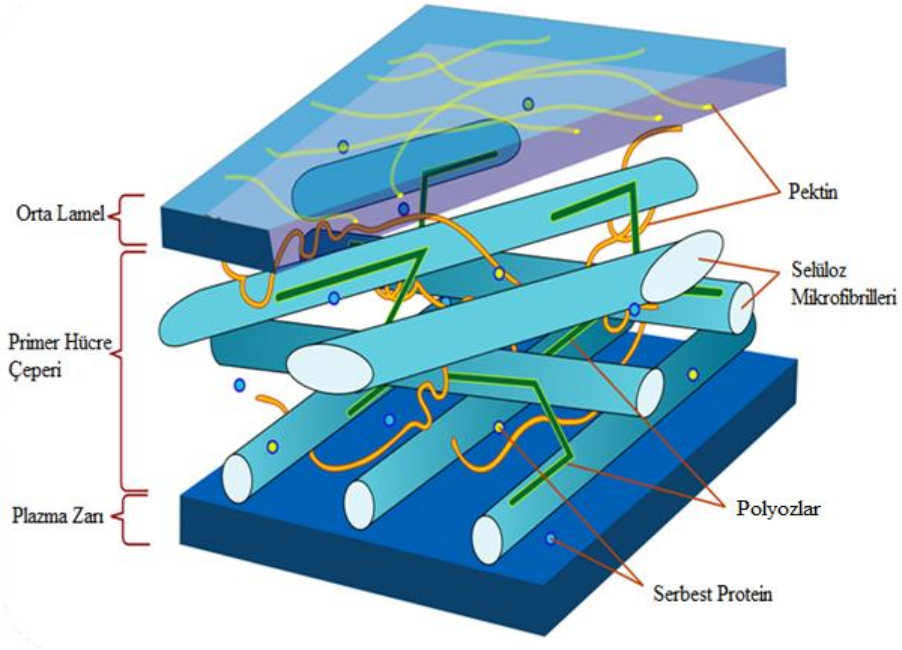
Tablo 1: Kızılcım odununun teknolojik özellikleri.

<b>Fiziksel ve Mekanik Özellikleri</b>	<b>Bozkurt vd. (1993).</b>	<b>Öktem vd. (1993).</b>
Hava kurusu yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	0,56	0,54
Tam kuru yoğunluk (gr/cm <sup>3</sup> )	0,50	0,50
Hacim olarak daralma ( $\beta_v$ %)	0,44	0,44
Radyal daralma ( $\beta_r$ %)	3,00	10,2
Teğet daralma ( $\beta_t$ %)	3,40	-
Paralel basınç direnci (kp/cm <sup>2</sup> )	449,2	398,3
Paralel çekme direnci (kp/cm <sup>2</sup> )	323	467
Makaslama direnci (kp/cm <sup>2</sup> )	-	73
Eğilme direnci (N/cm <sup>2</sup> )	601,3	-
Dinamik eğilme (kN/cm <sup>2</sup> )	0,56	-
E-modülü (kp/cm <sup>2</sup> )	87320	-

### 1.3 Polyozlar Hakkında Genel Bilgiler

Selülozun yanı sıra odunda bulunan diğer polisakkaritler polyozlardır (hemiselülozlar). Polyozlar yeryüzünde en çok bulunan yenilenebilir doğal kaynaklar arasında yer almakta (Al Manasrah, 2008) ve bütün bitki dokularında bulunduğu bilinmekte olup ana kimyasal bileşenlerden birisidir (Fengel ve Wegener, 1984). Polyozlar, birçok lignoselülozik biyokütle de farklı yapıda oluşmaktadır (Al Manasrah, 2008). Polyozlar, birçok bitkinin %25-30'unu oluşturmakta ve bitki türlerine göre bu miktar farklılık göstermektedir. Odunun üç ana kimyasal bileşeni arasında yer alan polyozlar selüloza oranla heterojen yapıya sahiptirler ve ısıya en duyarlı olan bileşikler olup 200 °C - 260 °C arasında bozunurlar (Fang, vd., 1999).

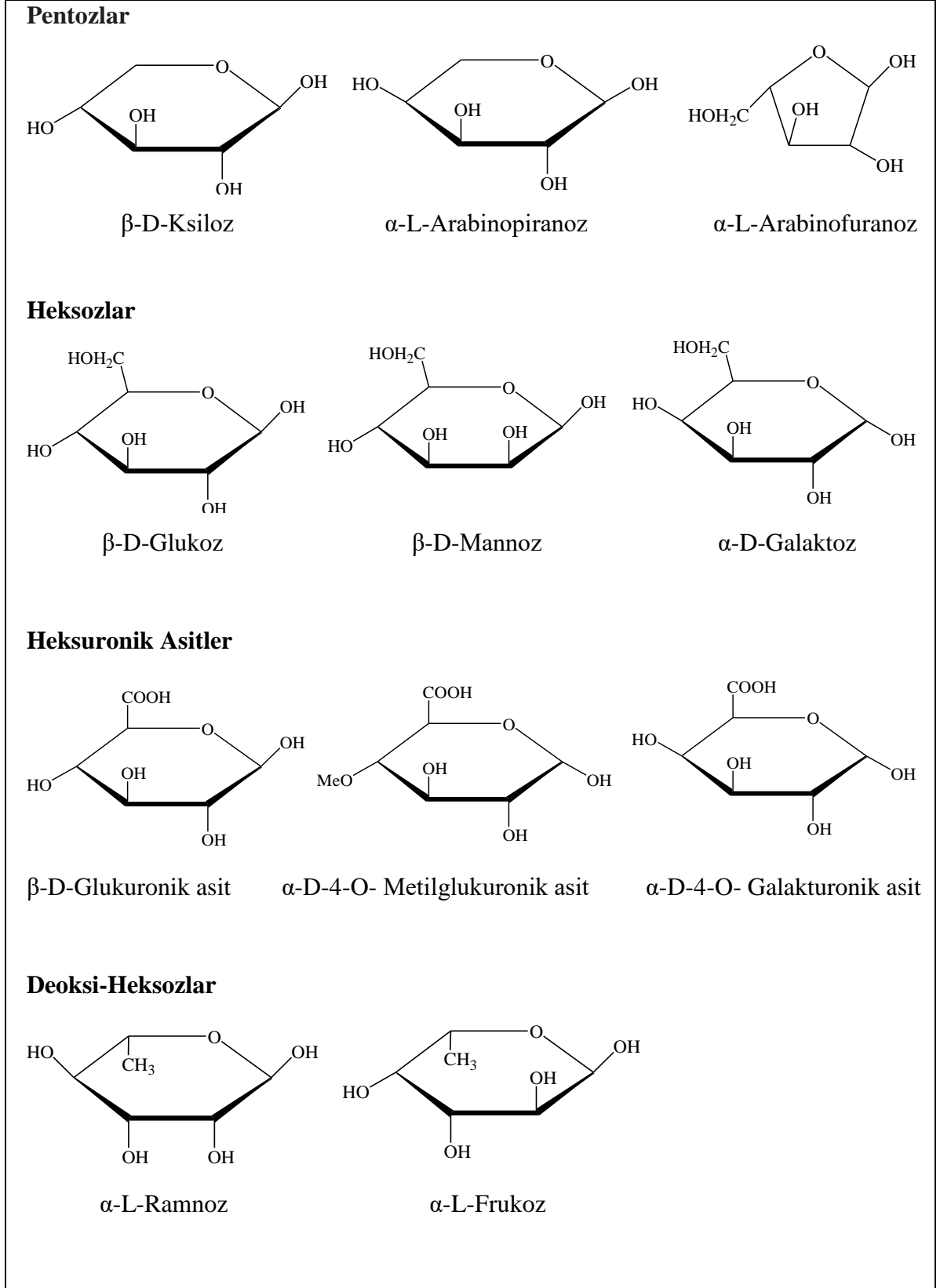
Şeker birimlerinin çeşitli tiplerini kapsayan farklı yapılarla ve farklı oranlarda düzenlenen heteroglukanlardır. İYA'nın odunlarındaki başlıca polyoz grupları; galaktoglukomannan, arabinoglukuronoksilan, arabinogalaktan'dır. YA odunlarındaki polyozlar ise glukomannan ve glukuroksilan'dır (Sjöstrom, 1981).



Şekil 5: Primer hücre çeperi modeli (URL-4, 2017).

Polyozlar amorf bir yapıya sahiptirler ve hücre çeperi yapısında bulunan fibriller ve mikrofibriller arasındaki boşluklar arasına tutkal gibi yerleşerek yapıyı sağlamlaştırmaktadır. Bir kısmı hücre yapısı içerisinde selüloza, bir kısmı da lignine sıkıca bağlanmış durumda bulunmaktadır. Bu nedenle, odun yapısı içerisinde tahminen suyu sevmeyen lignin ile suyu seven selülozun beraberliğini sağlamaktadır. Polyoz ile selüloz arasında herhangi bir kimyasal bağ bulunmadığı ancak birbirlerine hidrojen ve Van der Waals bağlarıyla bağlandıkları bilinmektedir. Polyoz moleküllerinin bir kısmı lignine kimyasal bağlarla bağlanmıştır (Kırcı, 2003; Hafizoğlu, 1982). Polyoz en fazla orta lamel içinde bulunmakta ve iç kısma doğru miktarı azalmaktadır (Şekil 5). YA odunları, İYA odunlarına göre daha fazla polyoz içerir (Bostancı, 1987).

Şekil 6’da görüldüğü gibi odun polyozları çeşitli bağlanmalardan ve dallanma tiplerinden oluşmaktadır. Polyoz monomer birimleri, pentozlar ve heksozlar olarak iki gruba ayrılmaktadır. Yalnızca polyozların farklılığı monomer ünitelerinin farklı olmasından kaynaklanmaz. Yapısal farklılıklar C<sub>2</sub> ve C<sub>3</sub>’deki yan grup ve zincirlerden de kaynaklanmaktadır. Polyozlardaki şeker birimleri D-ksiloz, L-arabinoz, D-glukoz, D-galaktoz, D-mannoz, D-glukuronik asit, 4-O-metil-D-glukuronik asit, D-galakturnik asit ve az miktarda L-ramnoz ve çeşitli O-metillenmiş nötral şekerlerdir.



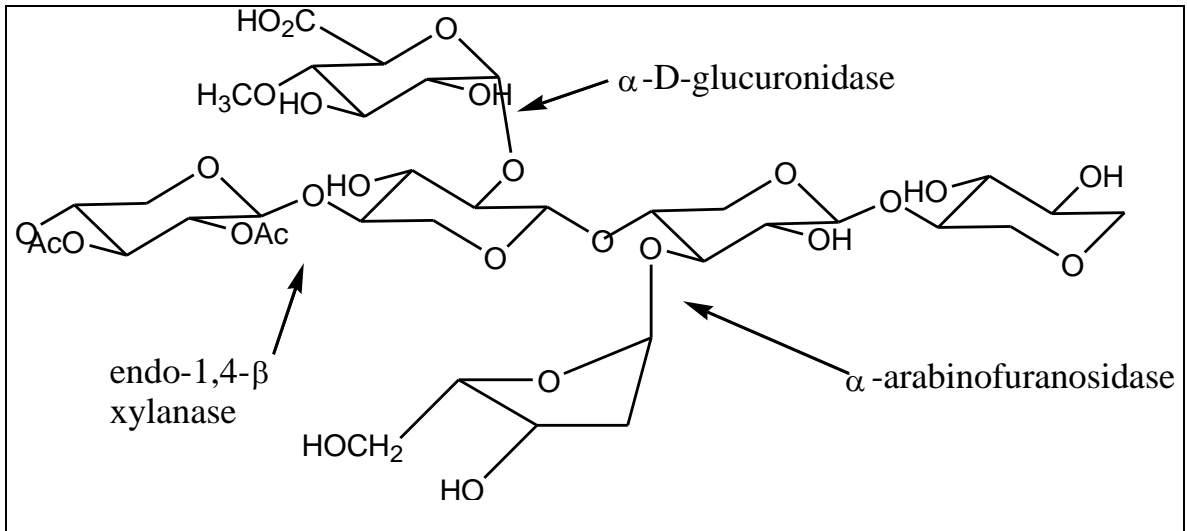
Şekil 6: Polyoz şeker üniteleri (Fengel ve Wegener, 1984).

Polyozlar diğer odun polimerleriyle karşılaştırıldığında kısmen düşük molekül zinciri yapısına sahiptirler. Polyozların polimerizasyon derecesi (DP) 80 ile 200 arasında değişmektedir ve birimleri pentozan ve heksozanların genel formülleri sırasıyla  $(C_5H_8O_4)_n$  ve  $(C_6H_{10}O_5)_n$  olacak şekildedir (Al Manasrah, 2008).

Polyozlar oldukça hidrofilik yapıdadır ve odun hücresinde bir kısmı selüloza, bir kısmı lignine bağlı olacak şekilde lignin-polisakkarit kompleksleri oluşturmaktadırlar (Casey, 1960).

### 1.3.1 İğne Yapraklı Ağaç Polyozları

İğne yapraklı ağaçlarda en belirgin şeker üniteleri mannoz ve ksilozdur. Şekil 7'ye bakıldığında odun polisakkaritlerinin önemli bir üyesi olan ksilanın ana molekül zinciri glukozidik olarak bağlanmış ksiloz birimlerinden oluşmaktadır (Fengel ve Wegener, 1985; 1989). İğne yapraklı odunu ksilan molekül zinciri  $\alpha$ -(1→2) Arabinoz birimleriyle dallanmaktadır. Bundan dolayıdır ki, iğne yapraklı ağaç odun ksilanı, Arabino-4-O-metil glukuronoksilan olarak adlandırılmaktadır. DP'si 70 ile 150 arasında değişen iğne yapraklı ksilan molekül zincirini oluşturan ksiloz:üronik asit:arabinoz ilişkisi 5:1:0,6 şeklindedir (Fengel, 1983).



Şekil 7: Polyozlarda ksilanların yapısı (URL-5, 2017).

Ksilozdan başka ksilanlar; arabinoz, glukuronik asit ya da onun 4-O-metil eteri ve asetik, ferulik ve p-kumarik asitleri içerir. Sıklık ve dalların bileşimi ksilanın kaynağına

bağlıdır. İskelet *O*-asetil,  $\alpha$ -L-arabinofuranozil,  $\alpha$ -1,2-bağlı glukuronik ya da 4-*O*-metilglukuronik asit substituentlerinden oluşmaktadır (Saha, 2003). Bununla birlikte substituentleri olmayan doğrusal (lineer) ksilanları guar tohumu kabuğu, hafsa otu ve tütün saplarından izole etmişlerdir. Ksilanlar böylelikle doğrusal homoksilan, arabinoksilan, glukuronoksilan ve glukuronoarabinoksilan olarak kategorize edilmiştir (Joseleau vd., 1992). Tablo 2’de bitkisel kaynağına göre ksilanlara ait molekül yapıları gösterilmiştir.

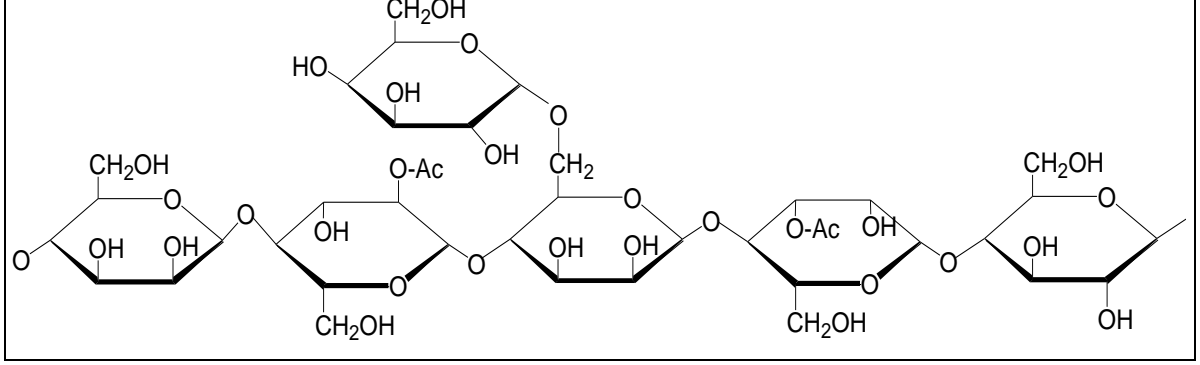
Tablo 2: Ksilan ailesine ait yapılar (Joseleau vd., 1992).

Strüktür	Yan Zincirler	Köken
Lineer Homoksilan	Yok	Esparto
Arabinoksilan Kompleks Yan Zincirler	A-L-Araf $\alpha$ -L-Arabino	Monokotprimer çeperinde Çiçekler Graminea
Glukurunoksilan	A-D-GluU $\alpha$ -4-OMe-D- GluU	Soya fasulyesi Geniş yapraklı ağaçlar, Graminea Legumineia
Glukurunoarabinoksilan	A-D-GluU $\alpha$ -4-OMe-D- GluU $\alpha$ -L-Araf $\beta$ -D-Galp	İğne yapraklı ağaçlar Graminea Dikotprimer çeperinde

### 1.3.1.1 Galaktoglukomannanlar

İğne yapraklı ağaçların en önemli polyoz maddesi galaktoglukomannanlardan meydana gelir. Bu polyozun ana zincirini glukomannan zinciri oluşturur. Bu zincirler  $\beta$ -D-glukopiranoz ve  $\beta$ -D-mannopiranoz birimlerinden oluşmaktadır. Glukoz ve mannoz birimleri birbirlerine 1→4 glikozidik bağlarla bağlanmıştır. Son araştırmalara göre bu zincirin az miktarda dallanmış olduğu ortaya çıkmıştır. Galaktoz miktarı bakımından galaktoglukomannanda birbirinden ayrılabilen iki fraksiyon vardır. Galaktozca fakir fraksiyonda galaktoz: glukoz: mannoz oranı 0,1:1:4, galaktozca zengin fraksiyonda ise aynı oran 1:1:3’dür. Galaktozca fakir fraksiyona glukomannan adı da denilmektedir. Galaktoz,  $\alpha$ -D-galaktopiranoz birimi durumunda asıl zincirin mannoz birimlerine C<sub>6</sub>-pozisyonunda eklenmiştir. Önemli bir yapısal asetil gruplarıdır (Şekil 8). Bunların oranı yaklaşık 3-4 mannoz birimine karşı bir birim gelmektedir (Fengel ve Wegener, 1984).

Asitlerin etkisiyle galaktoglukomannanlar rahatlıkla depolimerize olmaktadır. Özellikle galaktoz yan zincirleri hidrolize duyarlıdır. Asetil grupları da alkalilerin etkisiyle kolaylıkla kopabilmektedir. Galaktoglukomannanların ortalama DP'si 100'dür.



Şekil 8: İğne yapraklı ağaçlarda O-asetil-galaktoglukomannanın kimyasal yapısı (Fengel ve Wegener, 1984).

### 1.3.1.2 Arabinoglukuronoksilan

İbrelî ağaçlar galaktoglukomannanlardan başka bir miktar da arabinoglukuronoksilan içermektedir. Ana zincir birbirine 1→4-glikozidik bağlarla eklenmiş β-D-ksiloz birimlerinden meydana gelir. Ana zincire 1→2glikozidik bağlarla eklenmiş 4-O-metilglukuronik asit grupları bulunur. Genellikle 2 birim 4-O- metilglukuronik asit, 10 birim ksiloza karşı gelmektedir. Ayrıca, ana zincire α-L-arabinofuranoz birimleri de eklenmiştir. Genellikle 1,3 birim α-L-arabinoza, 10 ksiloz birimine karşı gelmektedir. Furanozit yapıları nedeniyle arabinoz yan zincirleri asitlerin etkisiyle kolayca hidroliz olabilmektedir. Diğer taraftan arabinoz yan zincirleri ksilan zincirini alkelen soyulma reaksiyonuna karşı stabilize etmektedir (Laine, 2005).

### 1.3.1.3 Arabinogalaktan

Larix türlerinde oldukça fazla miktarlarda fakat diğer türlerde çok az bulunan bir polyoz tipi de Arabinogalaktandır. Ana zinciri birbirine 1→3 biçiminde bağlanmış β-D-galaktopiranoz birimleri oluşturur. Bu zincir çok fazla dallanmış olup 1→6 biçiminde bağlanmış β-D-galaktopiranoz yan zincirlerini taşımaktadır. Ayrıca yan zincir olarak arabinofuranoz birimlerini de bulundurur. Aşırı dallanması nedeniyle suda kolaca çözünebilmektedir (Laine, 2005).

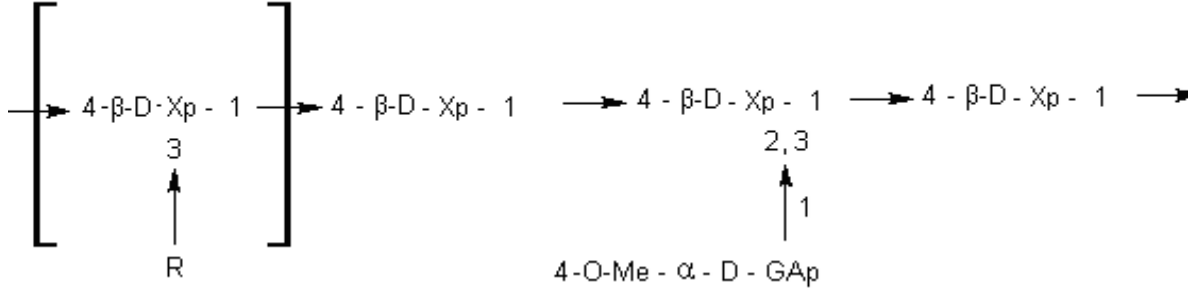
### 1.3.2 Yapraklı Ağaç Polyozları

Polyoz ailesinin bir diğer önemli üyesi olan mannan, rezerv polisakkarit olarak dikkat çekmektedir. Mannan, geniş yapraklı ağaç odununda baskın bir polyozdur. Glukomannanlar  $\beta$ -(1,4)-bağlı-D-glukoz kalıntılarının 3/1 oranında bileşimidir. Mannoz birimleri zincirde rastgele dağılmakta ve  $\alpha$ -bağlı galaktoz son gruplarının çeşitli miktarlarını içermektedir (Dutton ve Josseleau, 1977). İğne yapraklı ağaç glukomannanları (1,6) bağlanmalarıyla ana zincirin D-glukozil üniteleri ve D-mannozil ünitelerinin ikisine de tekli bir yan zincir olarak bağlanırlar. Mannozil ünitelerinin bazıları  $C_2$  ve  $C_3$  arasında eşit olarak dağılan *O*-asetil gurupları ile substutiye olurlar (Popa ve Spiridon, 1998).

#### 1.3.2.1 Glukuronoksilan

Farklı ağaç türlerinde az veya çok farklı olabilmelerine karşın başlıca *O*-asetil-4-*O*-metilglukuronoksilandan oluşmaktadır. Ksilan miktarı odun kuru ağırlığının % 15-30'unu meydana getirmektedir. Ana zincir  $\beta$ -D-ksilopiranoz birimlerinden oluşur. Bağlanmalar 1 $\rightarrow$ 4 glikozidik bağlar biçimindedir. Ana zincirin hidroksil gruplarından bir kısmı (özellikle  $C_3$ - pozisyonu) asetil gruplarıyla olmuştur. 10 ksiloz birimine karşı 7 asetil grubu yer almaktadır. Ksilan ana zincirine 1 $\rightarrow$ 2 glikozidik bağlarla 4-*O*-metil-  $\alpha$ -D-glukuronik asit grupları bağlanmıştır (Şekil 9). Bunların oranı da 10 ksiloz birimine karşı 1 birimdir (Fengel, 1983).

Ksiloz birimleri arasındaki glikozidik bağların kolaylıkla hidroliz olabilmesine karşın üronik asit ile ksiloz arasındaki bağlar oldukça dayanıklıdır. Asetil grupları ksilandan kolayca alkalin hidrolizle uzaklaştırılabilir. Örneğin; huş odununun sülfat pişirmesinde açığa çıkan asetik asit başlıca bu gruptan kaynaklanmaktadır. Glukuronoksilanın DP'si 150-200'dur.



Xp : Ksilopiranoz

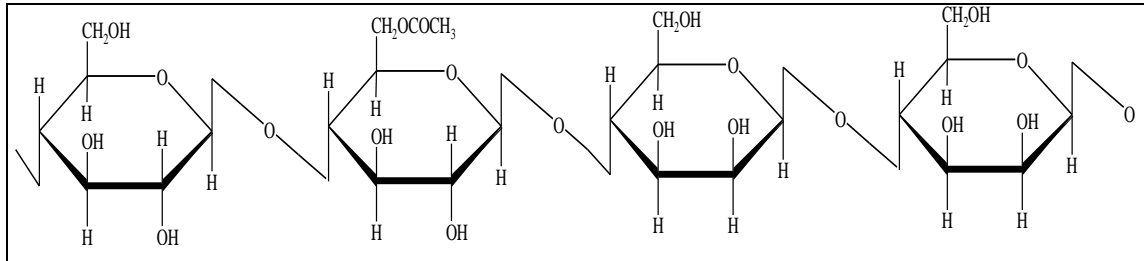
GAp : Glukopiranozil üronik asit

R : Asetil grubu (CH<sub>3</sub>CO)

Şekil 9: Glukoronoksilanın yapısı.

### 1.3.2.2 Glukomannan

Yapraklı ağaçlarda ksilandan başka ayrıca glukomannanda bulunur. Miktarı odun kuru ağırlığının % 2-5'i kadardır. Glukomannan  $\beta$ -D-glukopiranoz ve  $\beta$ -D-mannopiranoz birimlerinden oluşur. Bağlanma 1→4 glikozidik bağlarla olmaktadır. Glukoz ve mannoz oranları ağaç türlerine göre farklılık gösterir. 1:2-1:1. Mannoz birimleri arasındaki glikozidik (mannozidik) bağlar asidik etkilere karşı glukoz birimleri arasındaki bağlardan daha duyarlıdır. Bunun sonucu asidik koşullarda glukomannan selüloza göre daha kolay depolimerize olur. Glukomannanın polimerizasyon derecesi ksilana göre daha düşüktür. Glukomannan ana zinciri, galaktoz birimleri yanı sıra molekül zincirinin C<sub>2</sub>- ve C<sub>3</sub>-pozisyonlarındaki atomları, O-asetil gruplarıyla dallanmaktadır (Şekil 10). Yapraklı ağaç odunu mannanının DP'si 50 ile 100 arasında değişmektedir (Fengel, 1983).



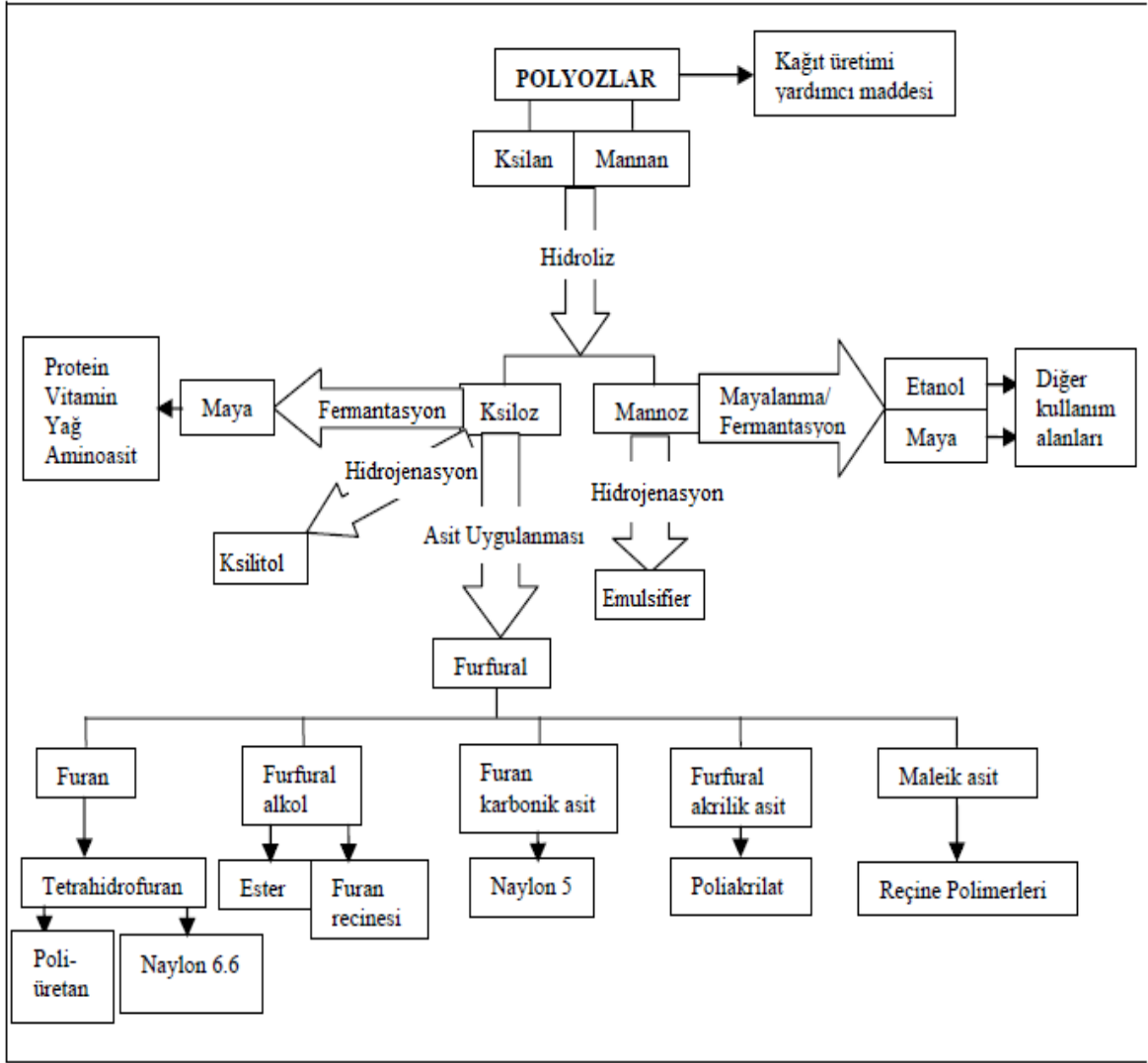
Şekil 10: Glukomannan yapısı (Gonzáles vd., 2004).



### 1.3.3 Polyozların Kullanım Alanları

Şekil 11’de görüldüğü gibi polyozların kimyasal yapısı, özelliklerini etkileyen en önemli faktördür. Polyozlar, adsorbant, yapıştırıcı, jelleştirici ajan, emülsifiyer, kalınlaştırıcı ve gıda katkıları olarak gıda, kozmetik veya ilaç endüstrisinde kullanılmaktadırlar. Ksilan türevlerinden karboksimetilksilanlar, kağıdı astarlamada deterjan, yumaklaştırıcı ve yapıştırıcı olarak kullanılır. Antitümoral ve lipolitik aktivitelerinden dolayı ksilan sülfat türevlerinin tıpta önemli uygulamaları bulunmaktadır. Diğer kaynaklardan elde edilen polyozlar da stabilizör olarak ilaçlarda veya gıda endüstrisinde (meyve suyu stabilitesinde) kullanılmaktadır.

Glukomannanlar, gıda endüstrisinde (balık yumurtası substitüyesi) kullanılırken arabinogalaktanlar madencilikte (demir ve bakır cevherlerinin işlenmesi) veya ilaç endüstrisinde (tablet bağlayıcı veya emülgatörü gibi) uygulama alanı bulurlar. Farklı polyozlardan elde edilen jeller, kozmetik, ilaç ve fotoğrafçılık endüstrisinde uygulama bulmaktadırlar (Popa ve Spiridon, 1998).



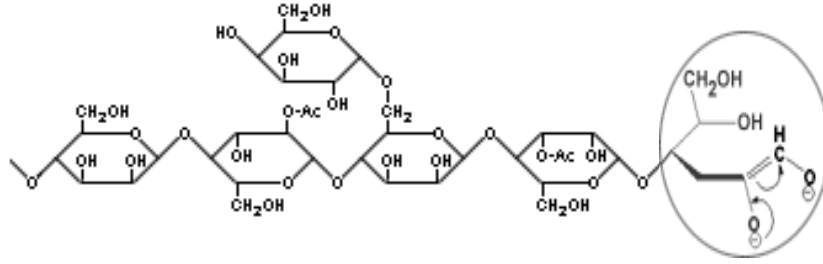
Şekil 11: Polyozların hammadde olarak kullanım olanakları (Wegener, 1982.b; Fengel ve Wegener, 1989).

### 1.3.4 Karbonhidratların Reaksiyon Mekanizmaları

#### 1.3.4.1 Soyulma Reaksiyonu

Alkalilerin etkisiyle özellikle yüksek sıcaklıkta bazı reaksiyonlar meydana gelmektedir. Bunlardan soyulma reaksiyonu önemli bir yer tutmaktadır. Alkalen koşullarda polisakkaritlerin en belirgin reaksiyonu indirgen uç gruptan başlayan soyulma reaksiyonudur. Bu reaksiyon daha düşük sıcaklıklarda da meydana gelmekte, fakat reaksiyon hızları ancak 80 -100 °C derecelerde belirli bir düzeye ulaşmaktadır (Hafizoğlu, 1982). Soyulma reaksiyonu sülfat pişirmesinde oldukça hızlıdır. Pişirme sıcaklığı 100 °C'ye ulaştığında ortamda soyulma reaksiyonları hakim olmaya başlamaktadır. Polisakkarit

zincirinin indirgen ucundan başlayan soyulma reaksiyonu ile monomerler ana zincirden birer birer ayrılır. Birincil soyulma denen bu reaksiyon sonucunda verim kaybı ve polimerleşme derecesinde (DP) düşüş meydana gelmektedir. Soyulma reaksiyonu polisakkarit zincirinin indirgen ucunda meta-sakkarinik asit uç grubu oluşuncaya kadar (durdurma-stopping) reaksiyonu) devam eder ve sonuçta zincir kararlı hale gelir (Kırcı, 2000).



Şekil 12: Alkali koşullarda soyulma mekanizması (URL-6, 2017).

Birçok araştırmada ortaya konulmuştur ki zincirin stabilizasyonundan önce selülozun soyulma reaksiyonunda 45–65 zincir ünitesi koparak ayrılır. Genellikle bunun soyulma ve stabilizasyon reaksiyonları arasındaki reaksiyon hızı farkından kaynaklandığı kabul edilmektedir (Hafizoğlu, 1982).

#### 1.3.4.2 Hidroliz Reaksiyonları

Kraft pişirmesi esnasında karbonhidratlara zarar veren mekanizmalardan ikincisi alkalin hidrolizdir. Pişirme sıcaklığının 150 °C'ın üzerine çıkmasıyla alkalin hidroliz reaksiyonları da başlar. Alkalin hidroliz polisakkarit zincirini koparıp DP'de azalma meydana getirmenin yanında, molekül zincirinde soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uç gruplarının oluşmasına sebep olur. Dolayısıyla alkalin hidroliz reaksiyonlarını çoğu kere ikincil soyulma reaksiyonları takip eder. (Kırcı, 2006; Tutuş vd., 2009).

Asidik hidrolize göre polisakkaritlerin alkalin hidrolizi çok daha yavaştır. Selülozun alkalin hidrolizinde önemli ölçüdeki zararlı etkiler ancak sülfat pişirme koşullarında 150 °C'dan daha yüksek sıcaklıklarda görülür. Böyle bir hidroliz hızı örneğin soyulma reaksiyonuna kıyaslandığında çok küçük olarak saptanmıştır (Hafizoğlu, 1982).

#### 1.4 Ağacın Boyuna Yönündeki Kimyasal Yapı Değişimiyle İlgili Yapılan Çalışmalar

Krutul vd. (2010), saplı meşe'de (*Quercus robur* L.) ekstraktif madde, lignin ve selüloz miktarının ağacın boyuna yönündeki değişimlerini belirlemişlerdir. Ağacın alt, orta ve üst kısmı olarak sırasıyla ekstraktif madde miktarını alt kısımda %3,8, orta kısmında %3,9, üst kısımda ise %3,6 olarak bulmuşlardır. Lignin miktarını alt kısımda %22,6, orta kısmında %22,7, üst kısımda ise %23,0 olarak belirlemişlerdir. Selüloz miktarını ise alt kısımda %49,3, orta kısmında %48,8, üst kısımda %48,1 olarak tespit etmişlerdir.

Krutul vd. (2014), adi huş (*Betula pendula* Roth.) ağacının boyuna yönündeki kimyasal değişimi üzerine yaptığı çalışmalarında, ağacın alt, orta ve üst kısmı olarak sırasıyla ekstraktif madde miktarını alt kısımda %3,9, orta kısmında %3,6, üst kısımda ise %3,9 olarak bulmuşlardır. Lignin miktarını alt kısımda %18,8, orta kısmında %19,8, üst kısımda ise %19,8 olarak belirlemişlerdir. Selüloz miktarını ise alt kısımda %46,5, orta kısmında %47,8, üst kısımda %48,1 son olarak da %1 NaOH çözünürlüğünü alt kısımda %30,3, orta kısmında %28,4, üst kısımda %28,1 olarak tespit etmişlerdir.

Heuner vd. (2015), *Schoenoplectus tabernaemontani* ve *Thalassia maritima* türleri üzerine yapmış oldukları çalışmalarında kök kısımlarında ki selüloz miktarının tepe noktalarından daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir.

Campbell vd. (1990), *Typha latifolia* ve *Acacia murrayana* türleri üzerine yapmış oldukları çalışmalarında  $\alpha$ -selüloz miktarını, kök kısımlarında daha fazla olduğunu ve tepeye doğru gidildikçe azalma gösterdiğini (*latifolia*: %48,82-48,61, *murrayana*: %51,95-50,67 ), ligninde ise tam tersi bir durumun meydana geldiğini tespit etmişlerdir (*latifolia*: %25,83-26,21, *murrayana*: %24,32-25,91 ).

CTC., (2012), ağacın gökten tepeye doğru gidildikçe ksiloz ve arabinoz miktarının arttığını, bunu aynı şekilde galaktoz ünitesinde takip ettiğini ve glukozun ise üst kısımlara çıkıldıkça nispeten bir azalma gösterdiğini tespit etmiştir.

Muhcu vd. (2015), Avrupa melezi (*Larix decidua* Mill.) ağacının boyuna yönündeki kimyasal değişimlerini ayrıntılı incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda bu türe ait soğuk su çözünürlüğünü 0-3 m aralığında %2,58, 3-6 m aralığında %1,82, 6-9 m aralığında

%1,66, 9-12 m aralığında %1,54 ve 12-15 m aralığında %1,37 bulmuşlardır. Sıcak su çözünürlüğünü 0-3 m aralığında %8,75, 3-6 m aralığında %7,43, 6-9 m aralığında %6,90, 9-12 m aralığında %6,64 ve 12-15 m aralığında %6,37 bulmuşlardır. Alkol benzen çözünürlüğünü 0-3 m aralığında %7,61, 3-6 m aralığında %7,26, 6-9 m aralığında %6,75, 9-12 m aralığında %6,49 ve 12-15 m aralığında %6,09 bulmuşlardır. Sıcak su çözünürlüğünü 0-3 m aralığında %8,75, 3-6 m aralığında %7,43, 6-9 m aralığında %6,90, 9-12 m aralığında %6,64 ve 12-15 m aralığında %6,37 bulmuşlardır. %1 NaOH çözünürlüğünü 0-3 m aralığında %17,0, 3-6 m aralığında %16,58, 6-9 m aralığında %15,75 9-12 m aralığında %14,79 ve 12-15 m aralığında %13,42 bulmuşlardır. Hemiselüloz miktarını 0-3 m aralığında %19,12, 3-6 m aralığında %20,21, 6-9 m aralığında %22,06, 9-12 m aralığında %23,13 ve 12-15 m aralığında %24,41 bulmuşlardır. Selüloz miktarını 0-3 m aralığında %51,12, 3-6 m aralığında %49,76, 6-9 m aralığında %47,56, 9-12 m aralığında %45,55 ve 12-15 m aralığında %43,62 bulmuşlardır. Son olarak da lignin miktarını 0-3 m aralığında %29,54, 3-6 m aralığında %27,51, 6-9 m aralığında %25,66, 9-12 m aralığında %23,20 ve 12-15 m aralığında %13,42 olarak tespit edilmiştir.

Yadama vd., (2009), yılında odun ve termoplastik kompozit üzerine yapmış oldukları çalışmalarında odunun alt, orta ve üst kısmı olarak sırasıyla ekstraktif madde miktarını alt kısımda %1,46, orta kısımda %2,37, üst kısımda ise %2,07 olarak bulmuşlardır. Lignin miktarını alt kısımda %28,5, orta kısımda %28,5, üst kısımda ise %28,7 olarak belirlemişlerdir. Selüloz miktarını ise alt kısımda %42,9, orta kısımda %41,5, üst kısımda %43,0 son olarak hemiselüloz miktarını alt kısımda %21,2, orta kısımda %20,6 ve üst kısımda ise %21,8 olarak tespit etmişlerdir.

Dwumaa (2016), tik ağacı (*Tectona grandis*) üzerine yapmış olduğu çalışmasında tik ağacının boyuna yönünde öz ve diri odun kısmındaki kimyasal değişimleri belirlemiştir. Öz odun kısmında alt, orta, üst kısmı olarak sırasıyla, holoselüloz miktarını alt kısımda %63,07, orta kısımda %65,35, üst kısımda ise %65,56 olarak bulmuşlardır. Lignin miktarını alt kısımda %24,8, orta kısımda %23,4, üst kısımda ise %22,6 olarak belirlemişlerdir. Selüloz miktarını ise alt kısımda %41,6, orta kısımda %41,7, üst kısımda %39,5 son olarak hemiselüloz miktarını alt kısımda %21,4, orta kısımda %22,9 ve üst kısımda ise %25,8 olarak tespit etmişlerdir. Diri odun kısmında alt, orta, üst kısmı olarak sırasıyla, holoselüloz miktarını alt kısımda %68,0, orta kısımda %72,7, üst kısımda ise %72,0 olarak bulmuşlardır. Lignin miktarını alt kısımda %25,0, orta kısımda %24,2, üst

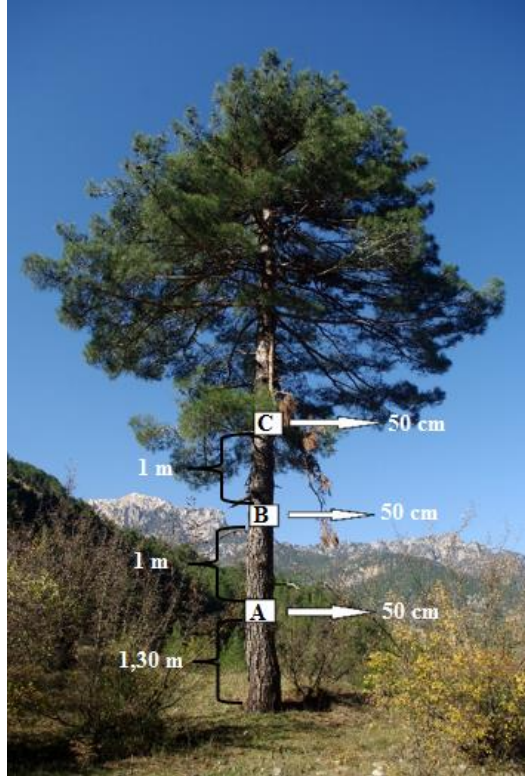
kısımda ise %23,7 olarak belirlemişlerdir. Selüloz miktarını ise alt kısımda %39,6, orta kısmında %40,1, üst kısımda %40,1 son olarak hemiselüloz miktarını alt kısmında %27,2, orta kısmında %27,1 ve üst kısımda ise %32,2 olarak tespit etmişlerdir.

## BÖLÜM 2

### MATERYAL VE METOT

#### 2.1 Materyal

Deney materyali olarak ülkemizde geniş yayılış gösteren, yerli orman ağacı türlerimizden olan bilimsel çevrelerde "Turkish Pine" olarak da bilinen Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) türü seçilmiştir. Odun örnekleri Bartın Orman İşletme şefliğine bağlı Topluca köyünün batı bakımından temin edilmiştir. Çalışma için 3'er adet 22-24 cm çap aralığında sağlam ağaçlar seçilmiş ve her bir ağaç örneğinden 1,30 cm'den sonra 1'er metre ara ile 50 cm uzunluğunda üç er adet örnek alınmıştır. İlk örnek (A) 1,30 cm'den sonra ki ilk 50 cm, ikinci örnek (B) yerden itibaren 2,80 cm'den sonra ki 50 cm, üçüncü örnek ise (C) yerden itibaren 4,30 cm'den sonra ki 50 cm olarak kodlanmıştır (Şekil 13). 50 cm'lik odun örnekleri Bartın Üniversitesi Mobilya Atölyesinde 3 cm kalınlığında diskler halinde kesilmiştir.



Şekil 13: Kızılçam ağacı üzerine yapılan kodlamalar (URL-7, 2017).

## 2.2 Metot

### 2.2.1 Odun Örneklerinin Kimyasal Analizlere Hazırlanması

Kimyasal analizler için Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) yongaların kibrit çöpü büyüklüğünde kesildikten sonra TAPPI T 11 os-75 standartlarına göre laboratuvar tipi Wiley değirmeninde öğütülerek sırayla 40-60-80 meshlik eleklerden oluşan elek takımında elenmiştir. Literatür bilgilerine göre odundaki karbonhidrat ve kimyasal bileşenlerine bakabilmek için kızılcım odununu Wiley değirmeninde öğütülerek eleme işlemi sonrasında 60 mesh'lik elek üstünde kalan kısımları kullanılmıştır.

Karbonhidrat analizleri, hücre çeperi bileşenleri, çözünürlük değerleri ve ekstraktif maddeler nicel ve nitel olarak analiz edilmiştir. Kibrit çöpü büyüklüğünde kesilen odun örnekleri Wiley değirmeninde öğütüldükten sonra cam şişeler içerisinde saklanmıştır (Şekil 14).



Şekil 14: Kibrit çöpü kızılcım yongaları (sol), kraft pişirme için kullanılan kızılcım yongaları (sağ) (Foto; M.TAŞ, 2016).

Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) odununa lignin, holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz, alkol çözünürlüğü, soğuk su, sıcak su çözünürlüğü, rutubet ve kül deneyleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Tablo 3'de belirtilen standart yöntemlere göre yapılmıştır.



Tablo 3: Kızılcşam odunu için kullanılan kimyasal analiz yöntemleri.

Deney	Kullanılan Yöntem
Kimyasal analizler için örneklerin hazırlanması	TAPPI T 257 cm-02
Holoselüloz tayini	Klorit (Wise ve John, 1952)
Alfa selüloz tayini	Rowell (2005)
Lignin tayini	TAPPI T 222 om-02
Alkol çözünürlüğü	TAPPI T 204 cm-97
Sıcak su çözünürlüğü	TAPPI T 207 om-99
Soğuk su çözünürlüğü	TAPPI T 207 om-99
Kül tayini	TAPPI T 221

### 2.2.2 Rutubet Tayini

Uygulanacak işlemler esnasında kullanılan materyallerin rutubet tayinleri deneye başlamadan önce yapılmıştır. Buna göre 2 g örnek hassas terazide tartımı yapılarak ilk ağırlık belirlenmiş ve  $103 \pm 2$  °C sıcaklıktaki etüve konan örnekler tam kuru ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Etüvden çıkarılan örnekler desikatörde soğutulmuş ve hassas terazide tartılarak tam kuru ağırlıkları ( $M_o$ ) belirlenmiştir. Örneklerin içerdikleri % rutubet miktarları eşitlik 2.1'den faydalanılarak hesaplanmıştır (Ay 1994).

$$\check{r} = (M_r - M_o) / (M_r) \times 100 \quad (1)$$

$\check{r}$  : Örneğin rutubeti (%).

$M_r$  : Örneğin rutubetli haldeki ağırlığı (g).

$M_o$  : Örneğin tam kuru haldeki ağırlığı (g).

### 2.2.3 Hücre Çeperi Ana Bileşenlerinin Belirlenmesi

#### 2.2.3.1 Holoselüloz Miktarı Tayini

Holoselüloz; odundan lignin ayrıldıktan sonra geride kalan karbonhidrat kompleksidir. Bu yöntemin esasına, asetik asitle asitlendirilmiş ortamda, sodyum klortile işleme sokulan

örneklerdeki lignin klorodioksitin etkisiyle kloralignin şeklinde çözünerek çözeltiliye geçmesi oluşmaktadır (Topçuoğlu, 1985).

Bu çalışmada, holoselüloz tayini, ligninin çözünmesini içeren, sodyum klorit yöntemi kullanılarak yapılmıştır. Bu yöntemde, sodyum klorit ( $\text{NaClO}_2$ ), ılık asetik asidin etkisiyle, aktif yükseltgen olan kloriti ( $\text{ClO}_2$ ) serbest bırakır. Böylece lignin yükseltgenerek, suda çözünebilen türevlerine dönüşür ve çözeltiliye geçer. Karbonhidratlar ise bu işlem esnasında değişmez ve holoselüloz olarak çözünmeden kalır. Etil alkol ile ön ekstraksiyon yapıldıktan sonra, tüm örneklerde sodyum klorit metodu ile holoselüloz tayini yapılmıştır. Bu işlem her örnek için üç kez tekrarlanmıştır.

Kızılçam odun ve hamur örnekleri sodyum klorit metoduna göre holoselüloz tayini için, her bir deneyde, hassas olarak tartılmış hava kurusu halindeki yaklaşık 5 gr örnek 250 ml'lik erlene konulmuştur. Daha sonra erlendeki örneğin üzerine 160 ml su, 1,5 gr sodyum klorit ( $\text{NaClO}_2$ ) ve 10 damla (0,50 ml) buzlu asetik asit ilave edilmiştir. Bu karışımın bulunduğu erlenin ağzı, ters çevrilmiş 50 ml'lik bir erlen ile kapatılarak bir saat boyunca, 78-80 °C' deki su banyosunda, ara sıra çalkalanmak suretiyle bekletilmiştir. Bir saat sonunda su banyosundan alınan karışıma 1,5 gr sodyum klorit ve 10 damla buzlu asetik asit ilave edilerek aynı şekilde bir saat daha su banyosunda tutulmuştur. Bu işlem üç kez tekrarlandıktan sonra su banyosundan alınan erlen, reaksiyona son vermek amacıyla, bir buz banyosunda soğutulmuştur. Soğutma işleminden sonra erlen içindeki süspansiyon, daha önceden 105±3 °C' deki etüvde sabit tartıma getirilmiş ve darası alınmış 2 numaralı cam krozedden süzölmüştür. Süzme işlemi sonunda cam kroze içinde kalan sarı renkteki holoselüloz kalıntısı, önce aseton ile daha sonra soğuk destile su ile birkaç kez yıkanmış ve 105±3 °C' deki etüvde kurutularak sabit tartıma getirilmiştir. Örneğin holoselüloz içeriği, deney verilerinden faydalanılarak, örneğin tam kuru ağırlığının yüzde oranı şeklinde hesaplanmıştır (Wise ve John, 1952).

### **2.2.3.2 Alfa Selüloz**

Bu çalışmada kızılçam odun örneklerinde alfa selülozun belirlenmesinde %17,5 NaOH (20 °C) muamelesine dayanan alkali yöntemi kullanılmıştır. %17,5'lik NaOH'te çözünmeyen kısım  $\alpha$ -selüloz, çözünen kısmın nötralleştirilmesinde çökelen kısım  $\beta$ -selüloz ve çökelmeyen kısım da  $\gamma$ -selüloz olarak bilinmektedir. Son yıllardaki çalışmalar odunda

sadece  $\alpha$  ve  $\beta$ -selülozun bulunduğunu,  $\gamma$ -selülozun ise pişirme ve ağartma işlemleri sırasında meydana geldiğini göstermektedir (Hafızoğlu, 1982).

Önceden holoselüloz tayinine uğratılan örnekten 2 gr alınarak, alfa-selüloz tayininde kullanılmıştır. Örnek behere konduktan sonra üzerine 10 ml %17,5'lük NaOH çözeltisinden ilave edilip, iyice karıştırılmıştır. Bu işlemden 5 dakika sonra 5 ml %17,5'lük NaOH çözeltisinden tekrar ilave edilip karıştırılmış ve bu işlem 5 dakika arayla iki kez tekrar edilmiştir. Karışım 20 °C deki su banyosunda 30 dakika bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda karışıma 33 ml saf su ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. 1 saat süreyle bekletildikten sonra 2 nolu krozeden saf su ile süzölmüştür.

Her bir örnek sırayla % 8,3'lük NaOH çözeltisi ve saf suyla yıkandıktan sonra üzerine %10'lük asetik asit dökülerek 3 dk bekletilmiştir. Tekrar saf suyla yıkanıp, etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlığın tam kuru holoselüloz ağırlığına oranla hesaplanmıştır (Anonim, 1998).

$$\alpha\text{-selüloz (\%)} = \frac{\left(\frac{A}{B}\right) \times 100 \times \% \text{Holoselüloz}}{100} \quad (2)$$

Burada;

A: Örneğin deney sonrası tam kuru ağırlığı (gr).

B: Örneğin deney öncesi tam kuru ağırlığı (gr)'dir.

### 2.2.3.3 Lignin Miktarının Tayini

Lignin; odun bünyesinde % 15-35 oranında özellikle TAPPI T 222 om-02 standardına göre hücre çeperi ve orta lamel kısmında bulunan koyu renkli amorf, metoksil gurubu ile karakterize edilen ve kompleks bir yapıya sahip fenolik bir maddedir. Odun değişik asitlerle muamele edildiğinde asli bileşiklerinden olan karbonhidratlar hidroliz olarak çözünür. Geriye asitlere karşı dayanıklılığundan ötürü çözünmeyen lignin bileşeni kalır. Bu özellikten faydalanarak odunun su ve alkol'de çözünen maddeleri ekstraksiyon yöntemi ile alınmış, daha sonra %72 lik  $H_2SO_4$  ile muamele edilerek selüloz ayrılmış ve en son ürün olarak lignin elde edilmiştir.

Daha önceden alkol çözünürlüğü deneyine tabi tutulan numuneler, oda sıcaklığında kurutulduktan sonra 1'er gr örnek tartılarak bir behere aktarılmış ve üzerine 15 ml % 72'lik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ilave edilmiştir. Örnek zaman zaman karıştırılarak 20 °C sıcaklıkta iki saat bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda materyal iyice yıkanarak bin mililitrelik erlenmayer içine konulmuştur. Üzerine 560 ml saf su eklenerek, bir geri soğutucu altında 4 saat kaynatılmıştır. 4 numaralı kroze ile süzülerek, 500 ml sıcak saf su ile yıkanarak etüvde kurutma yapılır. Daha sonra kuru ağırlığın tam kuru lignin ağırlığına olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1998).

## 2.2.4 Çözünürlük Değerlerinin Belirlenmesi

### 2.2.4.1 Alkol Çözünürlüğü

TAPPI T 204 cm-97 standardına göre, bitkisel materyallerden yararlanma da materyalin özelliğine göre içerebileceği temel bileşenlerin bilinen çözücülerle ekstraksiyonudur. Bu yöntemle selüloz, lignin gibi ana bitki bileşenleri dışında bağlayıcı role sahip bileşenler yapıdan uzaklaştırılabilmektedir (Casey, 1960).

Laboratuvar koşullarında odunun ve hamurun benzen ve türevleri, propanon, dietileter ve etanol gibi farklı çözücüler ile ekstraksiyonundan elde edilen ekstrakt veriminin düşük olduğu, etanolün başka çözücüler ile çözünmeyen bileşenlerini çözebildiği ve bunun yüksek polaritesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Sierra vd., 1991).

Temiz ve darası alınmış krozelerin içerisine 2 gr'lık odun ve hamur örnekleri konularak sokselet aparatına yerleştirilmiştir. Daha sonra alt kısımdaki 500 ml'lik cam balona ekstraksiyonda kullanılacak çözücüden 300 ml (etil alkol) ilave edilip, ekstraksiyona başlanmıştır. Isıtıcı mantonun sıcaklık düzeneği saatte 6 kez sifonlama yapacak şekilde ayarlanmıştır. Bu işleme iğne yapraklı ağaçlarda 6 saat, yapraklı ağaçlarda ise 4 saat süre ile devam edilmiştir. Alkol çözünürlüğü işlemi sırasında aynı örneğe ait rutubet tayini yapılmıştır. Alkol çözünürlüğü miktarı aşağıdaki eşitliklerden hesaplanmıştır (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1997).

$$\text{Alkol çözünürlüğü miktarı(\%)} = ((W_e - W_b) / W_p) \times 100 \quad (3)$$

Burada;

We : Kuru ekstraksiyon ağırlığı (gr).

Wb : Tam kuru örnek ağırlığı (gr).

Wp : Balonda kalan tortu miktarı (gr)'dır.

#### **2.2.4.2 Sıcak Su Çözünürlüğü**

TAPPI T 207 om-99 standardına göre, 100 ml saf su ile 2'şer gr örnek, geri soğutucu altında 200 ml'lik bir erlene yerleştirilmiştir. Erlen kaynayan su banyosuna konulup, 3 saat bekletildikten sonra krozeden süzölmüş ve sıcak suyla yıkandıktan sonra etüvde kurutulmuştur. Daha sonra kuru ağırlığın tam kuru ağırlığa oranı yüzde olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1998).

#### **2.2.4.3 Soğuk Su Çözünürlüğü**

TAPPI T 207 om-99 standardına uygun olarak yaklaşık 2 g hava kurusu örnek 500 ml'lik erlenmayere koyularak 300 ml destile su ilave edilmiştir. Bu işlemde sonra  $23\pm 2$  °C'de 48 saat süre ile zaman zaman karıştırmak suretiyle bekletilmiştir. Bu sürenin sonunda örnek darası alınmış krozeden süzölmüş ve  $103\pm 2$  °C'de etüv içerisinde değişmez ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuştur. Daha sonra kurutulmuş örnek desikatöre alınarak soğutulup tartılmıştır. Soğuk suda çözünen miktar kuru ağırlığın tam kuru ağırlığa oranı yüzde olarak hesaplanmıştır.

#### **2.2.5 Kül Miktarı Tayini**

TAPPI T 221 standardına göre, porselen krozeler  $105\pm 25$  °C'de önce bek alevinde hafif ateşte tüm karbon uzaklaştırılıncaya kadar yakıldıktan sonra desikatörde soğutulup darası alınarak 1'er gr numune koyulup kül fırınında  $575\pm 25$  °C'de sabit tartıma gelinceye kadar 24 saat boyunca yakılmıştır. Daha sonra kuru ağırlığın tam kuru ağırlığa oranı yüzde olarak hesaplanmıştır (Anonim, 1998).

## 2.2.6 Kraft Pişirme Koşulları

Her pişirmede 700 g tam kuru yonga kullanılmıştır. Pişirmeler tabloda belirtilen deney planına bağlı kalınarak 15 lt kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm<sup>3</sup> basınca dayanıklı, dakikada 2 devir yapabilen ve otomatik kontrol tablosuyla sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi döner pişirme kazanında yapılmıştır.

Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) yongaları kullanılarak yapılan kraft pişirmelerindeki pişirme koşulları Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4: Çalışmada kullanılan kraft pişirme koşulları.

<b>PIŞİRME</b>	<b>Aktif alkali</b>	<b>Sülfidite</b>	<b>Max. Sıcaklığa Ulaşma (dak.)</b>	<b>Max. Sıcaklıkta Pişirme (dak.)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Çözelti/ Yonga Oranı</b>
Kızılçam	18	25	90	75	170	4/1

Pişirme süresinin sonunda hamurlar 150 mesh’lik elek içerisinde alınarak yıkama suyu berraklaşmaya kadar yıkandıktan sonra her hamur 5’er dakika lif açıcıda açılmıştır. Açılan lifler TAPPI T 275 sp-02 standardına göre Somerville tipi sarsıntılı vakum eleğinde elenerek elenmiştir. Eleme sonunda poşetlenen lifler derin dondurucuya yerleştirilerek deneyler için hazır bekletilmiştir.

Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) hamuruna lignin, holoselüloz,  $\alpha$ -selüloz ve ekstraksiyon deneyleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Tablo 5’de belirtilen standart yöntemlere göre yapılmıştır.

Tablo 5: Kızılçam hamuru için kullanılan kimyasal analiz yöntemleri.

<b>Deney</b>	<b>Kullanılan Yöntem</b>
Kimyasal analizler için örneklerin hazırlanması	TAPPI T 257 cm-02
Holoselüloz tayini	Klorit (Wise ve John, 1952)
Lignin tayini	TAPPI T 222 om-02
Alkol çözünürlüğü	TAPPI T 204 cm-97

## 2.2.7 Kağıt Hamuruna Uygulanan Kimyasal Analizler

### 2.2.7.1 Holoselüloz Miktarı

Kraft kağıt hamurunda ki holoselüloz miktarı belirlemede kızılçam odununa uygulanan sodyum klorit yöntemi kullanılmıştır (sayfa 23).

### 2.2.7.2 Lignin Tayini

Kraft kağıt hamurunda ki lignin miktarı belirlemede kızılçam odununa uygulanan TAPPI T 222 om-02 standardı kullanılmıştır (sayfa 25).

## 2.2.8 Odun ve Hamurdaki Monosakkarit Analizleri

Monosakkarit analizleri için taze odun ve hamur örnekleri kullanılmıştır. Taze örnekler deney öncesinde Freeze Dryer'da kurutulmuştur (Şekil 15).



Şekil 15: Freeze dryer kurutucusuna yerleştirilmiş kızılçam odun ve hamur numuneleri (Foto; M.TAŞ, 2017).

### 2.2.8.1 Metanoliz Yöntemi

1.gün: Odun ve hamurdaki polyozları tespit edebilmek için metanoliz yöntemi uygulanmıştır. Odun ve hamur örnekleri önce freze-dryer da kurutulmuştur.

2.gün: 10 mg örnek tartılarak cam tüp içine yerleştirilmiştir. İlave edilen örnekler 20 dakika vakumlu etüvde bekletilme yapılarak 2 ml 2M oda sıcaklığına getirilmiş susuz HCL (MeOH/CH<sub>3</sub>COCl) ilave edilmiştir. Vortex'te karıştırılıp 100 °C fırına konularak, 5 saat 100°C fırında bekletilip ve her saat başı çıkarılarak vortexte karıştırılmıştır. Süre sonunda oda sıcaklığına gelmesi beklenilerek 4 ml resolsinol ve 100 µl piridin eklenip karıştırılıp ve karışımdan yeni bir şişeye 1 ml alınmıştır. 1ml yeni örnek, azot gazı altında buharlaştırıp 20 dakika vakumlu etüvde bekletilmiştir. Bekleme sonra sililasyon işlemi için 100 µl piridin, 150 µl HMDS ve 70 µl TMCS ilave edilerek karıştırılarak ve ultrason banyosunda homojen bir karışım haline getirilmiştir (Sundberg vd., 1996).

3.gün: Temiz bir pastör pipet yardımı ile sililendirilen örnekler viallere alınacak FID-GC' de analiz edilmiştir.

Metanoliz yöntemi ile monosakkaritler aşağıda ki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Şeker ünitelerinin miktarı (mg/g)} = \frac{(M_1/B) \times S \times W / C}{M_2} \quad (4)$$

Burada;

M<sub>1</sub> : Şeker ünitelerine ait peak alanı.

M<sub>2</sub> : Düzeltme faktörü.

B : Standardın peak alanı.

S : Standardın miktarı (ml).

W : Standardın konsantrasyonu (mg/ml).

C : Odun veya hamur miktarı (mg).

$$\text{Düzeltme Faktörü (M}_2\text{)} = \frac{K}{T}$$



Burada;

K : Monomerin peak alanı.

T : Standardın peak alanı.

Kalibrasyon örneği düzeltme katsayısının belirlenmesi için eş zamanlı olarak karbonhidrat karışımında (KH) metanoliz işlemi yapılmalıdır. KH karışımı için metanoliz işlemi aşağıdaki gibidir.

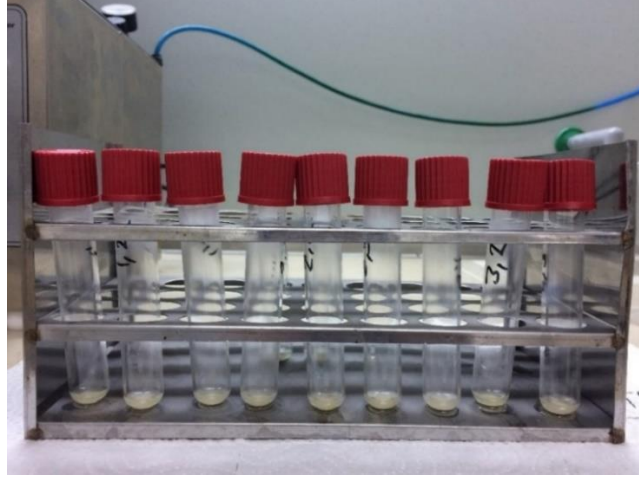
1 ml karbonhidrat kalibrasyon çözeltisi cam tüplere yerleştirilmiştir. Döner buharlaştırıcıda ya da 50°C'deki ısıtma tablası üzerinde nitrojen gazı altında buharlaştırarak, 2 ml 2M oda sıcaklığına getirilmiş susuz HCL (MeOH/CH<sub>3</sub>COCl) ilave edilmiştir. Daha sonra Vortex'te karıştırılıp 100 °C fırına konulup, 5 saat 100°C fırında bekletilip ve her saat başı çıkarılarak vortexte karıştırılmıştır. Süre sonunda oda sıcaklığına gelmesi beklenilmiştir. Oda sıcaklığına geldikten sonra 100 µl pridin ve 1 ml resolsinol ilave edilerek nötralize edilmiştir. Nötralleştirme işleminden sonra, azot gazı altında buharlaştırıp 20 dakika vakumlu etüvde bekletilmiştir. Bekleme sonra sililasyon işlemi için 100 µl piridin, 150 µl HMDS ve 70 µl TMCS ilave edilerek karıştırılarak ve ultrason banyosunda homojen bir karışım haline getirilmiştir (Sundberg vd., 1996).

Tablo 6: Karbonhidrat kalibrasyonu için kullanılan monomerler ve miktarları (M.TAŞ, 2017).

KH Standartları	Miktar(gr)	Formül
D(-)- Arabinoz	0,200	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
L(+)- Ramnoz	0,2219	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>5</sub> H <sub>2</sub> O
D(+)- Ksiloz	0,200	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>
D(+)- Mannoiz	0,200	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
D(+)- Galaktoz	0,200	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
D(+)- Glukoz	0,200	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>
D- Glukuronik asit	0,2412	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> O <sub>7</sub> Na H <sub>2</sub> O
D(+)- Galakturonik asit	0,2186	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>7</sub> H <sub>2</sub> O

Karbonhidrat kalibrasyon çözeltisi (KH karışımı) hazırlamak için; deneyden bir gün önce metanol-su (9:1) çözeltisi hazırlanmıştır. Tablo 6'da verilen şeker üniteleri, gösterildiği miktarda alınarak 100 ml 'lik balon jöjeye ilave edilmiştir. Tartma işlemi bittikten sonra 10

ml destile su ile iyice karıştıktan sonra metanol ile 100 ml'ye tamamlanmıştır. Her bir standart için aynı işlem uygulanmıştır. KH karışımı için bütün monomerlerden 50 ml alıp 1 lt'ye metanol-su (9:1) ile tamamlanarak KH karışımı oluşturulmuştur.



Şekil 16: Metanoliz işlemi sonrası sililasyon yapılmış kızılçam örnekleri (Foto; M.TAŞ, 2017).

#### 2.2.8.2 Asit Hidroliz Yöntemi

Odun ve hamur örneklerine uygulanan asit hidroliz yöntemi ile serbest haldeki glikoz üniteleri belirlenmiştir. Her bir deney için üç tekrar ve kalibrasyon faktörünün hesaplanması içinde iki tekrarlı standart hazırlanmıştır.

1.gün: 10 mg odun unu ve saf selüloz örneği ayrı ayrı tartılarak cam tüpler içerisine yerleştirilmiştir. Kaynama taşı ilave edilen tüplere 0,2 ml % 72'lik sülfirik asit konularak vakumlu etüvde hava kabarcıkları gidene kadar bekletilmiştir. 2 saat süre ile asitle muamele edilen örnekler 0,5 ml destile su ilave edildikten sonra 4 saat daha bekletilecek ve 6 ml destile su ilave edilerek bütün bir gece bekletilmiştir.

2.gün: 90 dakika süre ile otoklavda 125°C'de bekletilen test tüpleri süre sonunda oda sıcaklığına kadar soğutulacak ve 1-2 damla brom kresol yeşili indikatörü ilave edilmiştir. Nötrleştirme işlemi için BaCO<sub>3</sub> ilave edilen test tüpleri çalkalanarak mavi renk dönüşümü elde edilene kadar bu işleme devam edilmiştir. 1 ml sorbitol, internal standart olarak ilave edildikten sonra cam tüpler 10 dakika santrifüj de karıştırılmıştır. İşlem sonunda cam tüplerden 1 ml aseton ilave edilmiş azot gazı altında buharlaştırılan örneklere 10-15 dakika

vakumlu etüvde bekletilecek sonra sililasyon işlemi için 120 µl piridin, 150 µl HMDS ve 70 µl TMCS ilave edilerek karıştırılmıştır (Sundberg et al. 2003).

3.gün: Temiz bir pastör pipet yardımı ile silillendirilen örnekler viallere alınacak FID-GC' de analiz edilmiştir.

Asit hidroliz yöntemi ile selüloz tayini aşağıda ki bağıntı ile hesaplanmıştır.

$$\text{Glukoz miktarı (mg/g)} = \frac{(A/B) \times S / W}{M_2} \quad (5)$$

Burada;

A : Toplam glikozun peak alanı.

M<sub>2</sub> : Düzeltme faktörü.

B : Standardın toplam peak alanı.

S : Standardın konsantrasyonu (mg/ml).

W : Odun veya hamur miktarı (mg).

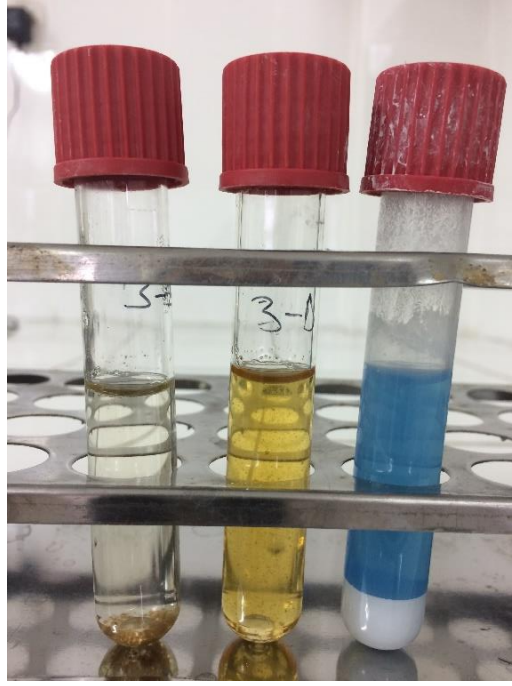
$$\text{Selüloz miktarı (mg/g)} = G - (M \times 0,9) \quad (6)$$

Burada ;

G : Glikoz miktarı (mg/g).

M : Metanoliz analizinde elde edilen glikoz (mg/g).

0,9 : Hidroksil gruplarının 9:1 oranında olduğu için 0,9 ile çarpma.



Şekil 17: Asit hidrolizin işlem sırası : ilk aşaması (sol), brom kresol ilave edildikten sonra (orta) ve baryum karbonat ile nötrleştirme işlemi sonucu (sağ) (Foto; M.TAŞ, 2017).

### 2.2.9 Kantitatif Analizler (FID-GC)

Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odun ve hamur örnekleri için kantitatif analizler Bartın Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümün’de yapılmıştır. Çalışmalar sırasında Shimadzu GC-2010 marka FID-GC cihazı HP-1 tipi kolon ile birlikte kullanılmıştır. Kolon uzunluğu 25 m, kalınlığı 0,11  $\mu\text{m}$  ve kolon çapı 0,20 mm’dir.

Kolon programı monosakkarit bileşenleri için; kolon sıcaklığı 100°C ‘de başlayarak 8 dk bekleme süresinden sonra 2°C artışla 170°C’ye yükseldikten sonra 12°C artışla 290°C’ye yükselip bu sıcaklıkta 15 dk bekleyecek şekilde ayarlanmıştır. Enjeksiyon sıcaklığı 250°C ve enjeksiyon modu split, dedektör sıcaklığı 300°C olarak ayarlanmıştır.

Kolon programı asit hidroliz için; kolon şartları HP-1 tipi (25 m x 0,20 mm (ID) x 0,11  $\mu\text{m}$  film kalınlığı) kapılar kolon takılı gaz kromatografî cihazında, 100°C - 175°C, 4 °/dak., 175°C – 290°C, 12 °/dak. sıcaklık programı uygulanmıştır. Enjektör sıcaklığı 260°C, detektör sıcaklığı 290°C’dir.

### **2.2.10 Verilerin Değerlendirilmesi**

Bu çalışmada elde edilen verilerin değerlendirilmesinde SPSS paket programı kullanılmıştır. Bu program kullanılarak kızılcamin hücre çeperi ana bileşenleri ve çözünürlüklerinin belirli mesafeler ile alınan örneklerine etkisini tespit etmek için çoğul varyans analizi (ANOVA) yapılmıştır. Gruplar arasında fark çıkması durumunda bu farkın %95 güven aralığında anlamlı olup olmadığı Duncan testi ile belirlenmiştir. Aynı şekilde alınan bu örneklere uygulanan ekstraksiyon işleminin metanoliz ve ait hidroliz yöntemi üzerindeki etkisini tespit etmek için t-testi yapılmıştır.

## BÖLÜM 3

### BULGULAR

Bu bölümde kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odun ve kraft kağıt hamuruna ait standart kimyasal deneyler ve karbonhidrat analizlerine ait bulgular istatistiksel olarak yorumlanarak verilmiştir.

#### 3.1 Kızılçam Odununa Ait Standart Kimyasal Analiz Bulguları

Kızılçam odununa ait ana bileşenler (holoselüloz, alfa selüloz ve lignin), çözünürlük (alkol, sıcak su ve soğuk su) ve kül miktarı değerlerinin aritmetik ortalamaları ve standart sapmaları ile anova test sonuçları Tablo 7’de verilmiştir. Oduna ait rutubet değerleri %7,5-8 arasında bulunmuştur.

Tablo 7: Kızılçam odununa ait kimyasal analiz bulguları (%).

REFERANSLAR	Kızılçam Tespit (M.TAŞ, 2017)			Ort.	Sarıusta E. S (2007)	Hafizoğlu ve Usta (2005)
	A	B	C			
DENEYLER (%)						
Holoselüloz	72,7±0,9a	73,8±1,6a	72,0±0,8a	72,9	72,5	-
$\alpha$ -selüloz	47,0±0,2a	46,8±0,3a	45,8±0,1b	46,5	46,5	50,2
Lignin	25,6±0,1b	25,5±0,6b	26,6±0,1a	25,9	27,3	29
Alkol çözünürlüğü	2,2±0,07b	2,4±0,09a	2,2±0,09b	2,3	2,3	5,7
Sıcak su çözünürlüğü	4,4±0,18a	4,5±0,11a	4,2±0,20a	4,3	3,2	5,1
Soğuk su çözünürlüğü	3,8±0,11a	3,3±0,19b	3,3±0,18b	3,5	2,5	2,4
Kül tayini	0,10±0,01b	0,15±0,01a	0,11±0,01b	0,1	0,3	-

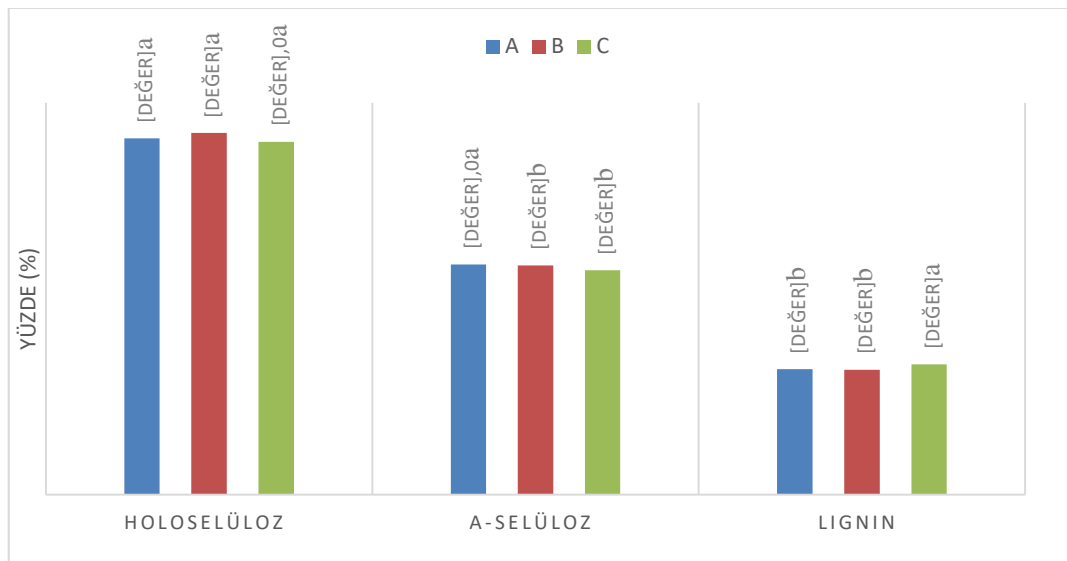
\*(A) 1,30 cm’den sonra ki ilk 50 cm, (B) yerden itibaren 2,80 cm’den sonra ki 50 cm, (C) yerden itibaren 4,30 cm’den sonra ki 50 cm olarak kodlanmıştır.

Ortalama değerler holoselüloz için %72,9,  $\alpha$ -selüloz %46,5 ve lignin değeri %25,9 bulunmuştur. Kızılçam oduna ait bu değerler literatür bilgileriyle paralellik göstermektedir. Özellikle, Bartın yöresine ait kızılçam odun örnekleri kullanan Sarıusta (2007) verileri ile

uyumludur. Daha sıcak bir iklime sahip olan Ege bölgesine ait kızılçam örnekleri ile karşılaştırıldığında ise özellikle çözünürlük değerlerinde farklılıklar görülmektedir (Hafızoğlu ve Usta, 2005). Bu durum, reçine ve diğer ekstraktif maddelerden kaynaklanmaktadır.

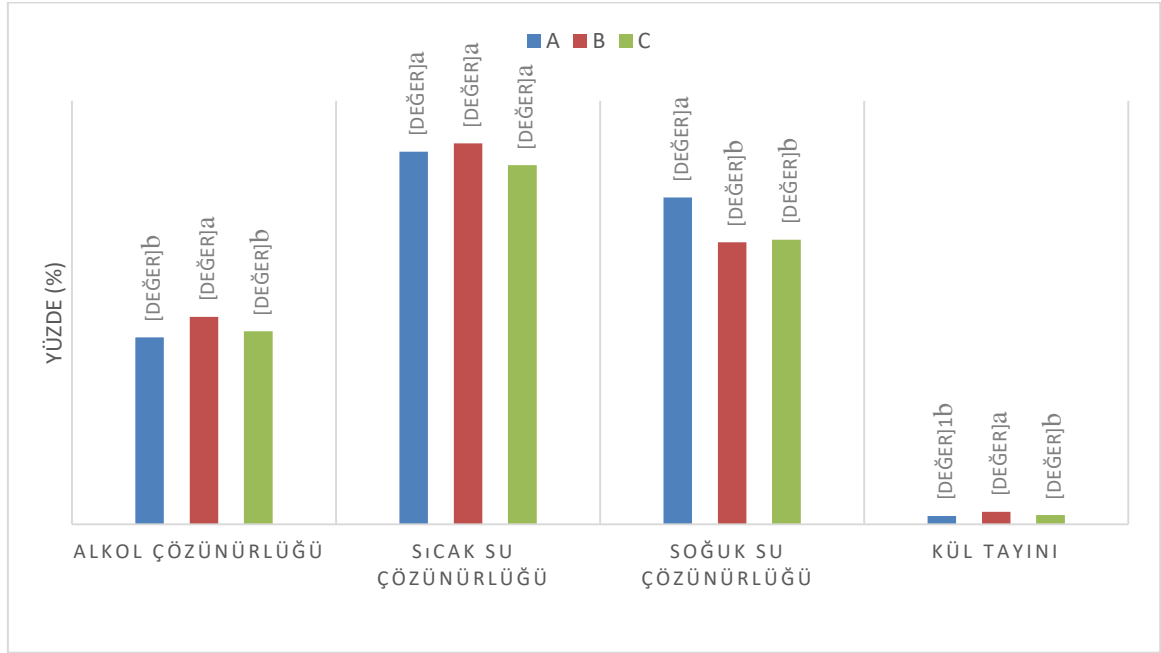
Tablo 7 incelendiğinde lignin, alfa selüloz, alkol ve soğuk su çözünürlükleri ve kül miktarlarının yükseklikle beraber istatistiki olarak anlamlı derecede değiştiği, ancak holoselüloz, ve sıcak su sonuçlarında bir değişim olmadığı tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ).

Şekil 18’de kızılçam odunu ana bileşenlerinin ağacın farklı noktalarındaki değerleri grafiksel olarak verilmiştir. Kızılçam odunundaki en yüksek  $\alpha$ -selüloz miktarı %47,05 ile ağacın A kısmında yani 1,30 m den sonra alınan ilk diskte bulunmuştur. Yukarı doğru çıkıldıkça  $\alpha$ -selüloz miktarında azalma olmuştur. Ligninde ise tam tersi bir durum söz konusudur. En yüksek değer C kısmındaki %26,64’dir ve yukarı çıkıldıkça lignin değeri artmaktadır. Bu durum, ağacın gelişimi sırasında önce lignin gibi maddelerin sentezlendiğini ve daha sonra odunsu dokunun, ligninin oluştuğunu göstermektedir. Campbell vd., (1990), yılında *latifolia* ve *murrayana* türleri üzerine yapmış oldukları çalışmalarında  $\alpha$ -selüloz miktarını, kök kısımlarında daha fazla olduğunu ve tepeye doğru gidildikçe azalma gösterdiğini (*latifolia*: %48,82-48,61, *murrayana*: %51,95-50,67 ), ligninde ise tam tersi bir durumun meydana geldiğini tespit etmişlerdir (*latifolia*: %25,83-26,21, *murrayana*: %24,32-25,91 ).



Şekil 18: Kızılçam odunu ana bileşenlerine ait bulguları (%).

Şekil 19’da kızılçam odunu çözünürlük değerleri ve kül miktarının ağacın farklı noktalarındaki değişimi gösterilmiştir. Alkol çözünürlüğü en yüksek % 2,45 ile odunun B kısmında görülmektedir. Benzer şekilde sıcak su çözünürlüğü de yine aynı bölgede (B kısmı) % 4,5 ile en yüksek bulunmuştur. Kül miktarı ortalama olarak % 0,1 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 19: Kızılçam odunu çözünürlük ve kül miktarı bulguları (%).

### 3.2 Kızılçam Kraft Kağıt Hamuruna Uygulanan Standart Kimyasal Analiz Bulguları

Kızılçam kraft kâğıt hamurunda bulunan holoselüloz, alfa selüloz, lignin ve alkol çözünürlüğü değerlerinin aritmetik ortalamalarına uygulanan Anova test sonuçları Tablo 8’de verilmiştir. Kraft kağıt hamuruna ait rutubet değeri ortalama %32,1 bulunmuştur. İstatistiksel olarak, ağacın farklı noktalarındaki lignin değerlerinde anlamlı bir farklılık görülürken, holoselüloz ve alkol çözünürlüğü sonuçlarında anlamlı derecelerde değişim görülmemiştir ( $p < 0,05$ ). İstatistiksel olarak lignin miktarı ağaç boyunca yerden tepeye doğru bir artış olmuştur. Bu durum odun örnekleriyle benzer bir sonuç göstermektedir.



Tablo 8: Kızılcım kraft kağıt hamuruna ait kimyasal analiz bulguları (%).

DENEYLER (%)	Kızılcım Tespit			Ort. Tespit
	A	B	C	
Holoselüloz	94,59±0,03a	94,90±0,41a	95,09±0,22a	94,86
Lignin	4,30±0,83b	6,10±0,76a	6,92±1,24a	5,77
Alkol çözünürlüğü	0,62±0,20a	0,62±0,27a	0,62±0,43a	0,62

\*(A) 1,30 cm'den sonra ki ilk 50 cm, (B) yerden itibaren 2,80 cm'den sonra ki 50 cm, (C) yerden itibaren 4,30 cm'den sonra ki 50 cm olarak kodlanmıştır.

### 3.3 Selülozik Olmayan Karbonhidratlara (Polyozlar) Ait Bulgular

Metanoliz yöntemi ile ekstrakte edilmiş, ekstrakte edilmemiş kıızılcım odunu ve kraft kağıt hamurundaki selülozik olmayan karbonhidratlar (polyozlar) tespit edilmiştir (Tablo 9). Tablo 9 incelendiğinde, D(-)-Arabinoz, L(+)-Ramnoz, D(+)-Ksiloz, D(+)-Mannoz, D(+)-Galaktoz, D(+)-Glukoz, D-Glukuronik asit, D(+)-Galakturonik asit ve 4-O-Metil Glukuronik asit üniteleri değişen oranlarda deney örneklerinde tespit edilmiştir (Şekil 20 ve Şekil 21). Toplam polyoz miktarı 136,7 mg/g ile 299,0 mg/g arasında değişmektedir. En düşük değer kıızılcım kraft kağıt hamurunda tespit edilirken, en yüksek değer ise ekstrakte edilmemiş odunda bulunmuştur.

İstatistiksel olarak değerler incelendiğinde, ekstrakte edilmemiş kıızılcım odunu ve kıızılcım kraft kağıt hamuru örneklerinin A, B, C kısımları arasında istatistiki olarak anlamlı derecede değişim tespit edilmiştir ( $p<0,05$ ). Yükseklik dikkate alındığında ekstrakte edilmemiş örneklerde yukarı doğru çıkıldıkça toplam polyozların miktarlarının arttığı gözlemlenmiştir. Birinci 50 cm'de 234,5 mg/g iken bu değer üçüncü 50 cm'lik örnekte 299,0 mg/g olarak tespit edilmiştir. Toplam polyozlarda % 21,6 bir artış görülmektedir. Kraft kağıt hamurunda da benzer sonuçlar elde edilmiştir. En çok polyozlar 140,2 mg/g ile C kısmında görülürken 136,7 mg/g ile en düşük değer A kısmında olduğu belirlenmiştir. % 2,4'lik bir artış olmuştur. CTC., (2012), yılında yapmış olduğu çalışmasında ağacın gökten tepeye doğru gidildikçe ksiloz ve arabinoz miktarının arttığını, bunu aynı şekilde galaktoz ünitesinde takip ettiğini ve glukozun ise üst kısımlara çıkıldıkça nispeten bir azalma gösterdiğini tespit etmiştir. Polyozlar hücre çeperinde tıpkı

selüloz gibi destek görevi görmektedirler. Ağacın yaşı ve morfolojisine göre miktar ve içeriği değişmektedir (Sjöstrom, 1981). Bu çalışmada elde edilen sonuçlar genç bir ağacın gövdesinde polyoz miktarının yukarı çıkıldıkça arttığını göstermektedir. Ancak, literatürde polyoz analizlerinde ekstrakte edilmiş örnekler kullanıldığı düşünülürse, sonuçlara ekstraktif maddelerin etki edilebileceği göz ardı edilmemelidir.

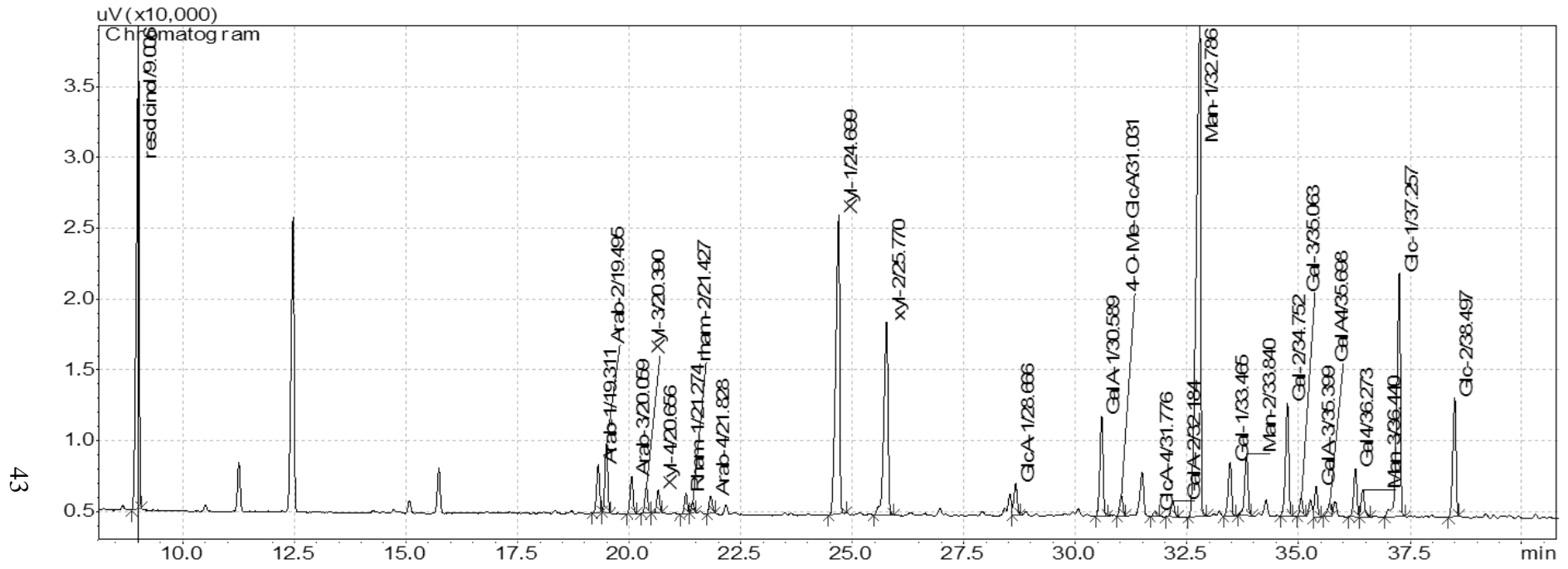
Ekstrakte edilmiş kızılçam odun kısmında ise istatistiki olarak anlamlı derecede değişim görülmemiştir ( $p < 0,05$ ). Kızılçam ekstrakte edilmiş odunun da en düşük değer 293,5 mg/g ile B kısmında belirlenmiştir.

Kraft pişirme sonrasında toplam polyozlarda % 52 ye varan bir azalma tespit edilmiştir. Glukuronik asit, galakturonik asit ve 4-*O*-Me-glukuronik asitlerin tamamen uzaklaştığı, mannoz ve ksiloz gibi ana şeker ünitelerinin ise sırasıyla % 70 ve % 25 oranında azaldığı görülmektedir. Katyonik yapıdaki çeşitli polimerler, tutucu maddeler olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kağıt hamurunun alkali peroksit ağartılması esnasında, polisakkaritler çözülebilmektedir. Çözülen bu polisakkaritler, pektinler veya poligalakturonik asitlerdir. Pektinazlar, galakturonik asit polimerlerini parçalayarak katyonik polimerlerle kompleks oluşturmalarına engel olmaktadır. Böylece suyun filtelenmesi esnasında dolgu maddeleri ve lifler korunarak daha kaliteli kâğıt üretimi sağlanmaktadır (Kashyap vd., 2001). Polyozlar hem verim açısından hem de dirençsel özellikler bakımından kağıt hamurunda kalması istenmektedir. Bunun nedeni; bağlayıcı bir yapıya sahip olmaları ve hamura su alma gibi özelliklerine yardımcı olmasından kaynaklanmaktadır. Genel olarak polyozlar bağlanmayı yardımcı oldukları için kağıt hamuru üretiminde tercih edilir (Casey, 1960). Ksilan oranı hornifikasyonu doğrusal olarak etki etmektedir. Andre, (2008), de yaptığı çalışmada ksilan oranında ki artışın hornifikasyonu azalttığını, polyozların hornifikasyonu iyileştirdiğini tespit etmişlerdir.

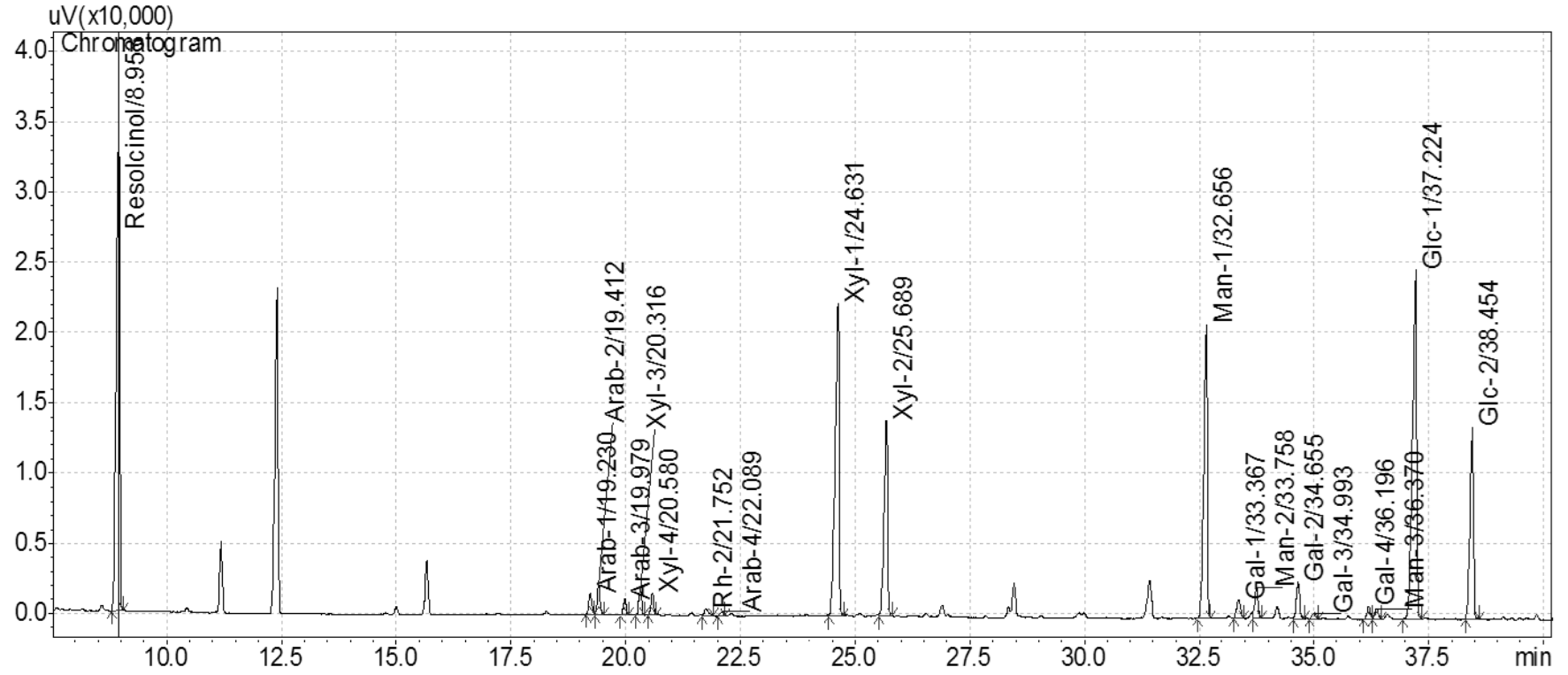
Tablo 9: Kızılçam ekstrakte edilmiş ve edilmemiş odun ile kraft kağıt hamuruna ait metanoliz bulguları (mg/g).

		Analiz Sayısı	Ara	Xyl	Gal	Glc	Man	Rha	GalA	GlcA	4-O-MeGlcA	TOPLAM
Ekst. Edilmemiş odun	A	3	14,2	56,0	22,2	36,6	78,7	2,1	18,2	4,2	2,1	234,5±3,5b
	B	3	15,6	63,9	25,8	41,9	92,2	2,9	23,2	4,5	2,4	272,9±8,2a
	C	3	16,4	68,4	28,8	44,0	103,6	3,5	26,4	4,8	2,7	299,0±7,1a
Ekst. Edilmiş odun	A	3	15,5	67,4	26,0	46,2	106,3	3,2	21,9	5,3	2,5	294,7±6,5a
	B	3	16,1	68,0	26,1	45,9	104,0	3,2	22,1	5,2	2,6	293,5±3,7a
	C	3	15,8	68,8	26,0	45,9	104,1	3,3	22,4	5,2	2,8	294,7±6,2a
Hamur	A	3	5,6	49,4	5,6	45,3	29,6	1,0	0,0	0,0	0,0	136,7±6,1b
	B	3	5,9	51,6	5,8	45,1	30,2	1,0	0,0	0,0	0,0	139,8±2,1a
	C	3	6,2	52,6	5,7	44,1	30,3	1,0	0,0	0,0	0,0	140,2±4,8a

\*(A) 1,30 cm'den sonra ki ilk 50 cm, (B) yerden itibaren 2,80 cm'den sonra ki 50 cm, (C) yerden itibaren 4,30 cm'den sonra ki 50 cm olarak kodlanmıştır.



Şekil 20: Metanoliz yöntemi sonrasında kızılçam odununda tespit edilen şeker ünitelerine ait FID-GC kromatogramı.



Şekil 21: Metanoliz yöntemi sonrasında kızılçam kraft kağıt hamurunda tespit edilen şeker ünitelerine ait FID-GC kromatogramı.

Kızılçam odunu ve kraft kağıt hamuruna ait polyozlar ile diğer çam türlerine ait literatür bilgileri karşılaştırıldığında toplam polyozların karaçam ve banks çamı diri odunundan daha yüksek olduğu görülmektedir (Tablo 10). Kızılçam odunu ve kozalağı arasında ise 7 mg/g gibi bir fark bulunmaktadır. Ancak, ksiloz ve glukoz miktarlarının yarı yarıya azaldığı görülmektedir. Ramnoz ve galakturonik asit içeren polisakkaritlere pektin denir. Kimyasal olarak pektik maddeler  $\alpha$  (1→4) bağları ile bağlanmış galakturonik asit kalıntılarının birleşmesiyle oluşmuş kompleks kolloidal polisakkaritlerdir (Jayani vd., 2005). Tablo 10'daki değerlere göre kızılçam odunundaki pektin miktarı diğer türlere göre daha fazla bulunmuştur.

Kızılçam odununda ki polyozları % olarak belirttiğimizde en belirgin şeker üniteleri olan mannoz %10,4, ksiloz ise %6,8 olarak tespit edilmiştir. Côté vd., (1966), yılında *Pinus sylvestris* ağacında mannoz %12,4, ksiloz %7,6 ve *Pinus strobus* türünde ise mannoz %8,1, ksiloz %7,0 olarak belirlemişlerdir. Fengel vd., (1978), yılında yapmış oldukları çalışmalarda bir başka tür olan *Picea abies* türünde mannoz %13,6, ksiloz %5,6 olarak tespit etmişlerdir. Yapılan çalışmalarda ki türlerle kıyaslandığında kızılçamın önemli şeker ünitelerinden mannoz ve ksiloz miktarının sarıçam ve ladinden daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 10: Kızılçam ekstrakte edilmiş, edilmemiş odun ve kraft kağıt hamuruna ait metanoliz bulguları ve benzer çalışmalar (mg/g).

Türler	4-O-									Toplam	Referans
	Man	Xyl	Gal	Glc	Ara	Rha	GalA	GlcA	MeGlcA		
<i>Pinus brutia</i> *	91,5	62,8	25,6	40,8	15,4	2,8	22,6	4,5	2,4	268,8	Tespit
<i>Pinus brutia</i> **	104,8	68,1	26,0	46,0	15,8	3,2	22,1	5,2	2,6	294,3	Tespit
<i>Pinus brutia</i> ***	30,0	51,2	5,7	44,8	5,9	1,0	0	0	0	138,9	Tespit
<i>Pinus banksiana</i> **	103	59	18,9	41,4	18,9	1,8	13	4,6	10,7	271,3	Willför vd. 2005
<i>Pinus brutia</i> kozalak**	101	25,5	39,1	25,5	26,2	3	23,7	1,5	3,1	248,6	Kılıç vd. 2010
<i>Pinus nigra</i> **	96,4	49,5	19,1	29,1	15,5	1,7	3,8	10,5	8,6	234,3	Kılıç ve Gülsoy 2015
<i>Pinus nigra</i> ***	33,2	35,1	6,4	37,6	6	1,7	0	0	0,1	120,1	Kılıç ve Gülsoy 2015

\* : Ekstrakte edilmemiş odun

\*\* : Ekstrakte edilmiş odun

\*\*\* : Hamur örnekleri

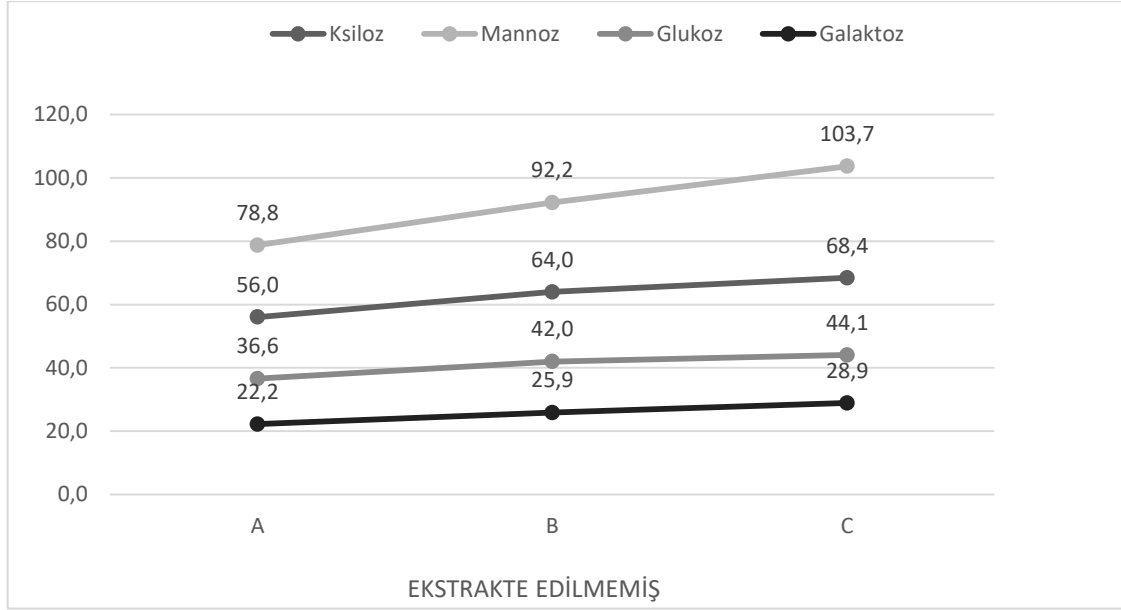
En önemli şeker ünitesi iğne yapraklı türlerde mannoz (%20-25) ve takiben ksiloz'dur (%5-10) (Anna ve Bjarne, 2005). Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 22 incelendiğinde ekstrakte edilmemiş kıvılcımın en belirgin şeker ünitesi olarak doğal şekerlerden glukoz izomeri olan mannoz gelmektedir. Mannozy ünitesinin en düşük değeri 78,8 mg/g ile A kısmında, en yüksek değeri ise 103,7 mg/g ile C kısmında görülmüştür. Ekstrakte edilmemiş kıvılcım odunu kısımlarına göre mannoz miktarı tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 14,53 ve B-C kısımları arasında ise % 11,03 fark olduğu görülmüştür.

Mannozdan sonra en belirgin şeker ünitesi olarak ksiloz gelmektedir. Ksiloz ünitesinde en düşük değer 56,0 mg/g ile kıvılcım A kısmında, en yüksek değer ise 68,4 mg/g ile kıvılcımın C kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 18,12 fark olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmemiş kıvılcım odunu kısımlarına göre ksiloz miktarı tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 12,5 ve B-C kısımları arasında ise % 6,43 fark olduğu görülmüştür.

Basit bir şeker olan glukoz yaşam için en önemli karbonhidratlardan biridir. Hücreler glukozu bir enerji kaynağı ve metabolik reaksiyonlarda bir ara ürün olarak kullanırlar. Glukoz fotosentezin ana ürünlerinden birini teşkil etmektedir ve hücreyel solunum glukoz ünitesiyle başlamaktadır. Glukoz ünitesinde en düşük değer 36,6 mg/g ile kıvılcım A kısmında, en yüksek değer ise 44,1 mg/g ile kıvılcımın C kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 17,0 fark olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmemiş kıvılcım odunu kısımlarına göre glukoz miktarı tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 12,85 ve B-C kısımları arasında ise % 4,76 fark olduğu tespit edilmiştir.

Belirlenmiş olan bir başka şeker ünitesi olan ve Glukoza göre daha az tatlı olan sudaki çözünürlüğü ise fazla olmayan galaktoz ünitesi gelmektedir. Galaktoz ünitesinde en düşük değer 22,2 mg/g ile kıvılcım A kısmında, en yüksek değer ise 28,9 mg/g ile kıvılcımın C kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 23,18 fark olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmemiş kıvılcım odunu kısımlarına göre galaktoz miktarı tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 14,28 ve B-C kısımları arasında ise % 10,38 fark olduğu görülmüştür.





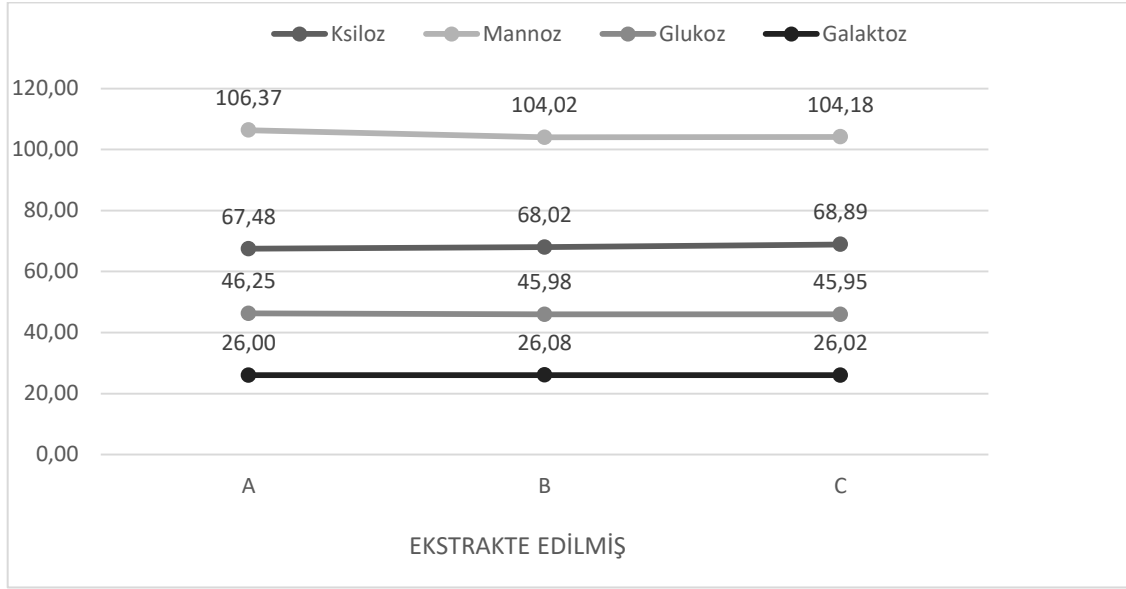
Şekil 22: Kızılçam ekstrakte edilmemiş odununa ait önemli şeker ünitelerinin kısımlara göre miktarları (mg/g).

Ekstrakte edilmiş kızılçam odununda da benzer sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 23). Mannoz ünitesinin en düşük değeri 104,02 mg/g ile kızılçam B kısmında, en yüksek değeri ise 106,37 mg/g ile kızılçamın A kısmında görülmüştür. Ekstrakte edilmiş kızılçam odunu kısımlarına göre mannoz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 2,20 ve B-C kısımları arasında ise % 0,15 fark olduğu tespit edilmiştir.

Mannozdan sonra en belirgin şeker ünitesi olarak ksiloz gelmektedir. Ksiloz ünitesinde en düşük değer 67,48 mg/g ile kızılçam A kısmında, en yüksek değer ise 68,85 mg/g ile kızılçamın C kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 1,98 fark olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmiş kızılçam odunu kısımlarına göre ksiloz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 0,79 ve B-C kısımları arasında ise % 1,26 fark olduğu görülmüştür.

Glukoz ünitesinde en düşük değer 45,95 mg/g ile kızılçam C kısmında, en yüksek değer ise 46,25 mg/g ile kızılçamın A kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 0,64 fark olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmiş kızılçam odunu kısımlarına göre glukoz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 0,58 ve B-C kısımları arasında ise % 0,06 fark olduğu görülmüştür.

Galaktoz ünitesinde en düşük değer 26,00 mg/g ile kızılçam A kısmında, en yüksek değer ise 26,08 mg/g ile kızılçamın B kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 0,30 fark olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmiş kızılçam odunu kısımlarına göre galaktoz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 0,30 ve B-C kısımları arasında ise % 0,23 fark olduğu görülmüştür.



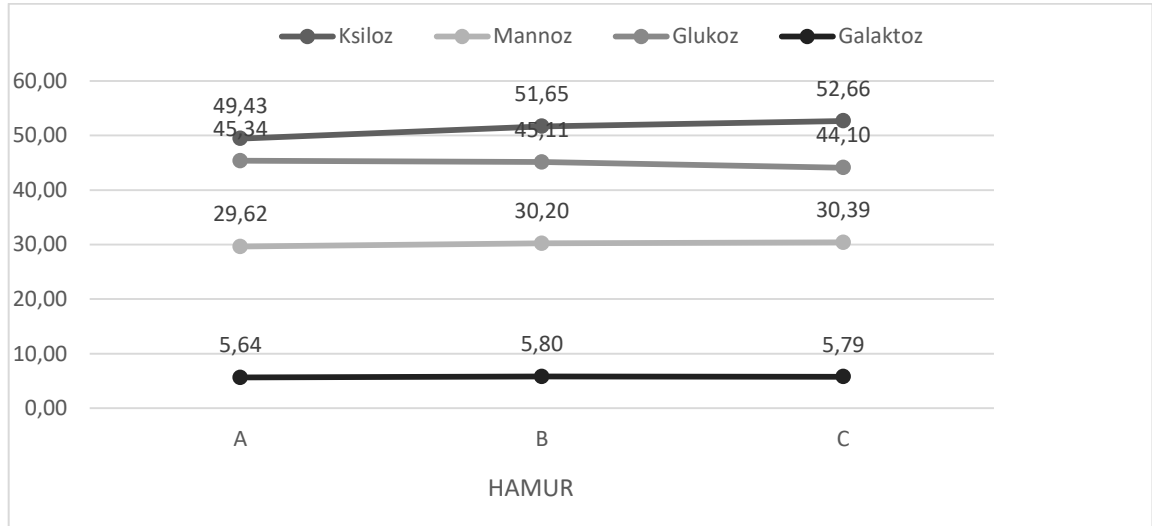
Şekil 23: Kızılçam ekstrakte edilmiş odununa ait önemli şeker ünitelerinin kısımlara göre miktarları (mg/g).

Şekil 24'e bakıldığında Mannoz ünitesinin en düşük değeri 104,02 mg/g ile kızılçam kraft kağıt hamurunun B kısmında, en yüksek değeri ise 106,37 mg/g ile kızılçamın A kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 2,20 fark olduğu belirlenmiştir. Kraft kağıt hamurunda kısımlarına göre mannoz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 2,20 ve B-C kısımları arasında ise % 0,15 fark olduğu görülmüştür.

Mannozdan sonra en belirgin şeker ünitesi olarak ksiloz gelmektedir. Ksiloz ünitesinde en düşük değer 67,48 mg/g ile kızılçam A kısmında, en yüksek değer ise 68,85 mg/g ile kızılçamın C kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 1,98 fark olduğu belirlenmiştir. Kızılçam kraft kağıt hamuru kısımlarına göre ksiloz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 0,79 ve B-C kısımları arasında ise % 1,26 fark olduğu görülmüştür.

Glukoz ünitesinde en düşük değer 45,95 mg/g ile kızılçam C kısmında, en yüksek değer ise 49,43 mg/g ile kızılçamın A kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 0,64 fark olduğu belirlenmiştir. Kızılçam kraft kağıt hamuru kısımlarına göre glukoz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 0,58 ve B-C kısımları arasında ise % 0,06 fark olduğu görülmüştür.

Galaktoz ünitesinde en düşük değer 26,00 mg/g ile kızılçam A kısmında, en yüksek değer ise 26,08 mg/g ile kızılçamın B kısmında görülmüştür. En yüksek ile en düşük değer arasında % 0,30 fark olduğu belirlenmiştir. Kızılçam kraft kağıt hamuru kısımlarına göre galaktoz miktarları tek tek incelendiğinde A-B kısımları arasında % 0,30 ve B-C kısımları arasında ise % 0,23 fark olduğu görülmüştür.



Şekil 24: Kızılçam kraft kağıt hamuruna ait önemli şeker ünitelerinin kısımlara göre miktarları (mg/g).

### 3.4 Selülozik Karbonhidratlara Ait Bulgular

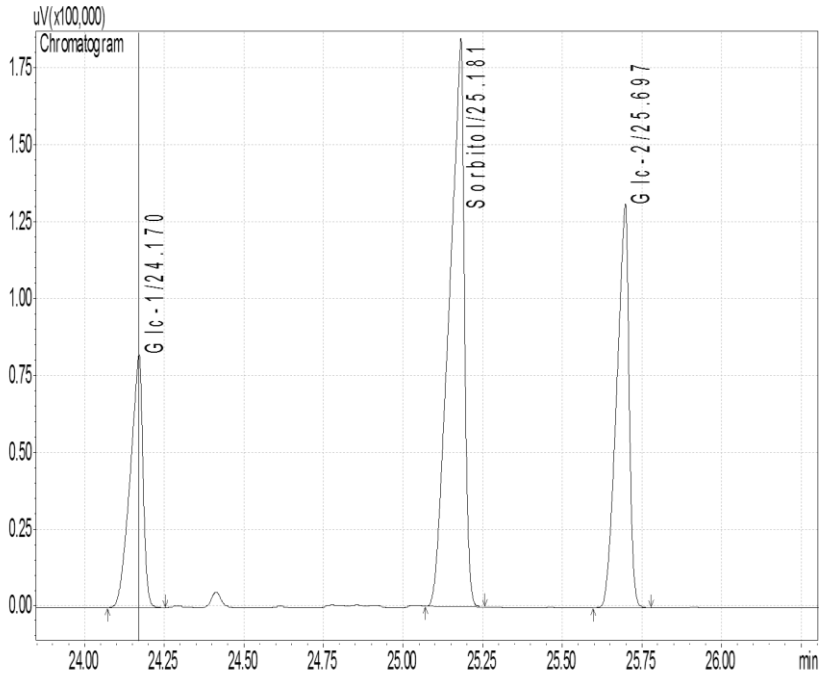
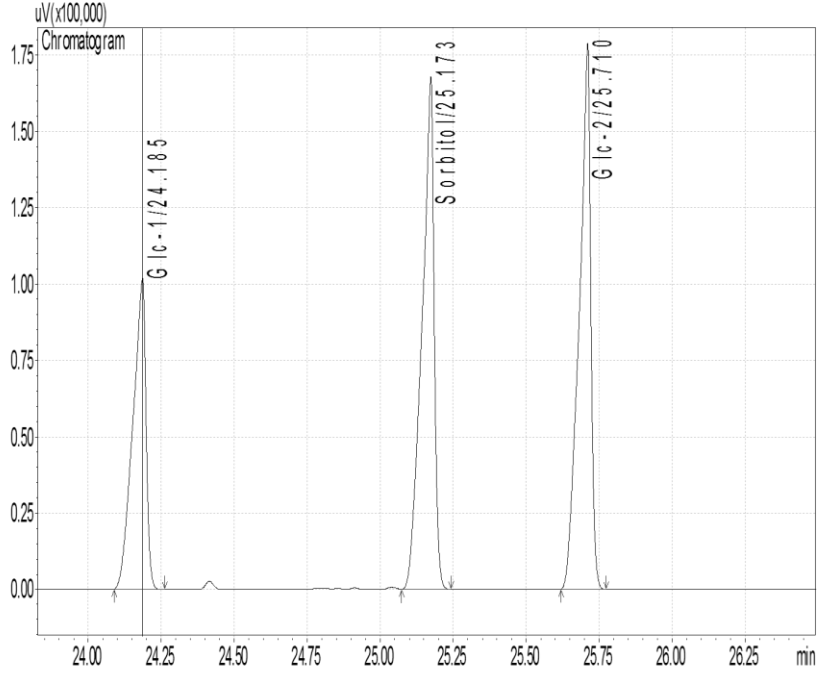
Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) ekstrakte edilmemiş, ekstrakte edilmiş ve kraft kağıt hamuruna ait asit hidroliz analizlerinin değerlendirilmesine ilişkin bulgular yorumlanarak Tablo 11’de verilmiştir. Selüloz miktarı odun kısmında ortalama 330 mg/g olarak bulunurken Kraft kağıt hamurunda bu oran 650 mg/g olarak hesaplanmıştır. Değerler istatistiksel olarak irdelendiğinde A, B, C kısımları arasındaki anlamlı derecede değişim olduğu belirlenmiştir ( $p < 0,05$ ). Gerek ekstrakte edilmemiş odun gerekse kraft kağıt hamuru örneklerinde ağaç boyunca tepeye doğru çıkıldıkça selüloz miktarında bir azalma olduğu

görülmektedir. Bu durum, genç odunun henüz tam olarak olgunlaşmadığı ve selüloz miktarının az olduğunu göstermektedir. Heuner vd., (2015), yılında *S.tabernaemontani* ve *S.maritimus* türleri üzerine yapmış oldukları çalışmalarında kök kısımlarında ki selüloz miktarının tepe noktalarından daha fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Ekstraksiyon işleminin toplam selüloz miktarı bakımından etkisi ise kısmi olarak gerçekleşmiştir. Selüloz miktarı ortalama olarak 40 mg/g fazla bulunmuştur. Bu miktar % 10 luk bir fark anlamına gelmektedir.

Tablo 11: Kızılcım ekstrakte edilmiş ve edilmemiş odunu ile kraft kağıt hamuruna ait asit hidroliz bulguları (mg/g).

		Analiz Sayısı	Selüloz	Ortalama
Ekst. Edilmemiş	A	3	322,24± 7,75b	311,38
	B	3	326,09± 5,51b	
	C	3	285,82± 12,45a	
Ekst. Edilmiş	A	3	330,09± 8,51a	348,38
	B	3	384,30± 1,64b	
	C	3	330,32± 3,16a	
HAMUR	A	3	660,98± 5,29b	633,38
	B	3	645,80± 7,76b	
	C	3	593,38± 9,52a	

\*(A) 1,30 cm'den sonra ki ilk 50 cm, (B) yerden itibaren 2,80 cm'den sonra ki 50 cm, (C) yerden itibaren 4,30 cm'den sonra ki 50 cm olarak kodlanmıştır.



Şekil 25: Asit hidroliz yöntemi ile kıızılcam odun (üst) ve kraft kağıt hamurunda (alt) tespit edilen glukoz üniteleri.

Toplam polyoz ve selüloz miktarları değerlendirildiğinde literatür bilgileriyle benzerlikler gösterdiği Tablo 12’de görülmektedir.

Tablo 12: Kızıldaam odun ve kraft kağıt hamuruna ait toplam polyoz ve selüloz miktarları (%).

	$\Sigma$ Selüloz	$\Sigma$ Polyozlar	Referans
<i>Pinus brutia</i> **	348	294	Tespit
<i>Pinus brutia</i> ***	633	138	Tespit
<i>Picea abies</i> **	466	246	Willför vd. 2005
<i>Pinus banksiana</i> **	427	271	Willför vd. 2005
<i>Pinus resinosa</i> **	398	290	Willför vd. 2005
<i>Pinus sylvestris</i> **		284	Côte et al. 1966

\*\* : Ekstrakte edilmiş odun; \*\*\* : Kraft kağıt hamuru örnekleri

## BÖLÜM 4

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, Bartın Topluca köyü mevkinden alınan ve ülkemizde yaygın olarak bulunan Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) ağacı kullanılmıştır. Ağaç gövdesi boyunca yerden tepeye doğru üç farklı bölgesinden alınan odun ve bu odunlardan elde edilen kraft kağıt hamurlara ait ana bileşenler gravimetrik olarak, polyozlar ve selüloz miktarları ise analitik olarak FID-GC kullanılarak tespit edilmiştir. Kızılcıma ait polyozların tespiti noktasında bilgimiz dahilinde daha önce bir çalışma yapılmamış olması nedeniyle bu çalışma bir ilk olup, literatürdeki mevcut bilgi eksikliğine katkı sağlayacak ve daha sonra yapılacak çalışmalara bir temel oluşturacağı kanaatindeyiz.

Gövdenin üç farklı noktasından alınan odun örneklerinde en fazla holoselüloz %73,8 ile B kısmında, en az miktarda ise %72,1 ile C kısmında bulunmuştur. Alfa selüloz %47,0 ile A kısmında görülürken en az miktarda ise %45,9 ile C kısmında belirlenmiştir. Lignin miktarı en fazla %26,6 ile C kısmında, en az ise %25,5 ile B kısmında tespit edilmiştir. Ayrıca oduna uygulanan çözünürlük tespitlerinden alkol çözünürlüğü en fazla % 2,4 ile B, en az olarak da %2,2 ile A kısmında belirlenmiştir.

Kraft pişirme ile elde edilen kağıt hamurlarında, holoselüloz miktarı en çok %95,1 ile C kısmında, en az ise %94,5 A kısmında, lignin miktarı en fazla %6,9 ile C, en az ise %4,3 ile A kısmında tespit edilmiştir.

Ekstraksiyon çözünürlüğü yapılmamış Kızılcım odun örneklerinde, mesafeler arasında ki toplam polyozların miktarı en fazla, 299,0 mg/g ile C kısmında, en düşük ise 234,5 mg/g ile A kısmında olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edilmiş odunun da ise toplam polyozlar en fazla 294,7 mg/g ile C, en az ise 293,5 mg/g ile B kısmında tespit edilmiştir. Kızılcım ekstrakte edilmemiş odunun da mesafeler arasında yukarı doğru çıkıldıkça polyozlar da düzenli bir artış olduğu belirlenmiştir. Ekstrakte edildikten sonra kızılcım odunun da mesafeler arasında belirli bir farkın olmadığı, stabil bir durumun olduğu tespit edilmiştir. Kraft pişirme ile elde edilen kızılcım hamurlarında mesafeler arasında en fazla polyoz

miktarı, 140,2 mg/g ile C kısmında görülmüştür. Kraft pişirme sırasında yüksek sıcaklığın etkisiyle odunda bulunan üronik asit grupları yıkanarak tamamen hamurdan uzaklaşmıştır.

Son yıllarda polyozlar endüstriyel şirketler, üniversiteler ve araştırma merkezleri tarafından yenilenebilir biyopolimer kaynağı olarak işaret edilmektedir. Doğal enerji kaynaklarının gelecekte azalması, petrol tabanlı ürünlerin çevre kirliliği oluşturması, sağlıklı yiyecekler ve alternatif ilaç talebi polyoz içeren polisakkaritlerin araştırılmasında ana itici bir güç olmaktadır. Geçmişte polyozlar alanında araştırma faaliyetleri bitki biyokütlesini kimyasal madde, yakıt ve ısı enerjisi kaynağı olarak kullanmak üzere düzenlenmiştir. Fakat polyozlar, besin ve gıda alanlarında faydalanılabilir olmaları nedeniyle yapısal farklılık ve çeşitliliklerinden dolayı, biyopolimer olarak dikkat çekmektedirler (Ebringerova vd., 2005).

Gıda endüstrisinde de paketlenme alanında petrol bazlı sentetik plastiklere alternatif olarak oksijen engelleyici olarak bir film şeklinde biyobozunur ve yenilenebilir paketlenme malzemesi olarak kullanılabileceği hatta ksilan ve mannanların direk meyve yüzeylerine sürülerek raf ömrünü uzattığı yapılan laboratuvar çalışmalarıyla ortaya konulmuştur (Mikkonen ve Tenkanen, 2012; Hartman vd., 2006).

Şeker ve şeker alkollerinin sulu reformlaması ile hidrojen üretilebilmektedir. Hidroliz sonrası gazlaştırma deneylerinde katalizör kullanılmasıyla birlikte en fazla gaz oluşumu selüloz fraksiyonunda gerçekleşirken hidrojen gazı verimi açısından en iyi fraksiyon polyozlarda olduğu bilinmektedir (Tanksale vd., 2006, 2007, 2008).

Bütün bu yeni gelişmeler düşünüldüğünde, kızılçam odun polyozlarının özellikle ksiloz ve mannoz açısından değerlendirilebilecek bir tür olduğu ve sadece ekstraktifler (özellikle reçine) bakımından değil, polyozların da ele alınması gerektiği kanaatindeyiz.



## KAYNAKLAR

- Alemdağ, Ş., (1962). Türkiye'deki kızılçam ormanlarının gelişimi, hasılat ve amenajman esasları, Doktora Tezi, O.A.E, yayınları, teknik bülten no:11, 160s.
- Al Manasrah M., (2008). Recovery of hemicelluloses from wood hydrolysates by membrane filtration, Master's Thesis, Lappeenranta University of Technology, 98p.
- Andre D., (2008). Yield-increasing additives in kraft pulping: Effect on carbohydrate retention, composition and handsheet properties. Norwegian University of Science and Technology Faculty of Natural Sciences and Technology Department of Chemical Engineering, May 2008 1-169p.
- Anna S., Bjarne H., (2005). *Wood and Fibre Chemistry*, Abo Akademi University, Finland.
- Anonim., (1998). Biyokütle Enerjisi', Youth For Habitat, Türkiye, 2008 <http://www.youthforhab.org.tr>.
- Anşin, R., (1988). *Tohumlu Bitkiler I. Cilt*, Gymnospermae. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Üniversite Yayın No: 122, Fakülte Yayın No: 15, 262s. Trabzon.
- Anşin, R., Özkan, Z., C., (1993). *Tohumlu Bitkiler (Spermatophyta)*. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Üniversite Yayın No: 167, Fakülte Yayın No: 19, 512s. Trabzon.
- Atay, İ., Odabaşı, T., Aksoy, H., Ata, C., (1989). Karışık Ormanlarda Doğal Gençleştiriminin Planlaması Esasları. *Ormanlık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, Cilt 35, No: 69, s. 5-26, Ankara.
- Ay, N., (1994), Douglas (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.)Franco) Odununun Anatomik, Fiziksel ve Mekanik Özellikleri, Doktora Tezi, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 166s.
- Berkel, A., (1957). *Ağaç Malzeme Teknolojisi*, I. Cilt, İ.Ü. Yayın No: 1448, Orman Fakültesi Yayın No:147, İstanbul.
- Bostancı, Ş., (1987). *Kağıt Hamuru Üretimi Ve Ağartma Teknolojisi*, K.T.Ü. Genel Yayın No: 114, Orman Fakültesi No: 13, Trabzon, 299s.
- Bozkurt, Y., Göker, Y., Erdin, N. ve As, N., (1993). Datça Kızılçamında Anatomik ve Teknolojik Özellikler, *Uluslararası Kızılçam Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 18-23s Ekim, 628-635.
- Campbell, G. A., Wae-Jung, K., Peter, K., (1990). Chemical Variation in Lodgepole Pine With Sapwood/Heartwood Stem Height and Variety. *Wood and Fiber Science*, 22(1), 22-30p

- Casey, P. J., (1960). *Selüloz ve Kağıt, Cilt I*, Selüloz Basımevi, İzmit, 43-53s.
- Ctc., (2012). Review of Biomass Feedstocks and Guidelines of Best Practice. Deliverable Number: D.2.2 Month 18 PU 41-43p.
- Côté, W. A., A. C. Day, B. W. Simson, and T. E. Timell., (1966). *Studies on larch arabinogalactan I*. The distribution of arabionogalactan in larch wood. *Holzforschung*, 20: 178–192p.
- Çalışkan, T., (1998). Hızlı Gelisen Türlerle İlgili Rapor. Workshop, Hızlı Gelisen Türlerle Yapılan Ağaçlandırma Çalışmalarının Değerlendirilmesi ve Yapılacak Çalışmalar, 8-9 Aralık 1998, Ankara, *Orman Bakanlığı Yayın Dairesi Başkanlığı Yayını*, No. 83, 109-130s.
- Danielsson S., (2007). Xylan Reactions in Kraft Cooking. Process and Product Considerations. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology, School of Chemical Sciences and Engineering. Stockholm.
- Dutton, G., G., S., Josseleau., (1977). Hemicellulose of Redwood, Cellulose, *Chemical Technology*, 7J(3), 313s.
- Dwumaa, H., (2016). Assessing the physical and chemical properties of 15 year old normal and coppiced teak (*Tectona grandis*) woods for their effective utilization. *Kwame Nkrumah University of Science and Technology*, june 2016 34-39s.
- Ebringerova A., Hromakova Z., Heinze T., (2005). Hemicellulose. *Advance Polymer Science*, 186: 1–67p.
- Erten, P. ve Önal, S., (2001). Kızılçam Odununun Özellikleri, Korunması Reçine Üretimi ve Kullanım Yerleri, *Kızılçam El Kitabı 2*, 171-182s.
- Erten, P., Taşkın, O., (1985). Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Kabuklarında Tanen Miktarının Saptanmasına İlişkin Araştırmalar. *Ormançılık Araştırma Enstitüsü Yayınları*, Ankara.
- Faix, O., Meier, D., (1989). Pyrolytic and hydrogenolytic degradation studies on lignocellulosics, pulp and lignins, *Holz als Roh- und Werkstoff*, 47: 67-72p.
- Fang, J, M., Sun, R., Fowler,P., Tomkinson, J., Hill, C, A, S., (1999). Esterification of Wheat Straw Hemicelluloses in the *N,N*-Dimethylformamide/Lithium Chloride Homogeneous System, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol, 74, 2301–2311p.
- Fengel, D., (1983). Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polyosen, *Das Papier* 12: 567 573.
- Fengel D., Wegener, G., (1984). Chemical composition and analysis of wood, *In Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, 26–65p.

- Fengel, D., (1985). Cellulose, in Polysaccharide, Ed: Buchard, W., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo.
- González, C., A., Fernandez, M., N., Sahagun, A., M., Castro, R., L., J., Sierra, V., M., (2004). Glucomannan: Properties and Therapeutic Applications, The Journal of Nutrition Hospital,19(1), 45-50p.
- Göksel, E., (1981). Kızılçam lif morfolojisi ve odunundan sülfat selülozu elde etme olanakları üzerine araştırmalar, *İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi*, Seri: A, 31, 1 46-58s.
- Hafizoğlu, H., (1982-1). ‘Orman ürünleri kimyası ders notları’, Odun Kimyası, K,T,Ü, Orman Fakültesi, Trabzon, 1(52): 4-11, 22-82s.
- Hafizoğlu, H., (1982-2). *Orman Ürünleri Kimyası*, K,T,Ü, Orman Fakültesi Yayın No: 52,Trabzon, 245, 100-101s.
- Hafizoglu, H., ve Usta, M., (2005). Chemical Composition of Coniferous Wood Species Occuring in Turkey, *Holz als Roh-und Werkstoff*, 63: 83–85s.
- Hartman, Y., Albertsson A.C., Lindblad M.S., Sjöberg Y., (2006). *Oxygen Barrier Materials From Renewable Sources*; material properties of softwood hemicellulose-based films. Journal of Applied Polymer Science Vol.100.
- Heuner, M., Silinski A., Schoelynck J., Bouma J. T., (2015). Ecosystem Engineering by Plants on Wave-Exposed Intertidal Flats Is Governed by Relationships between effect and response Traits. PLOS/ONE 10(g): 1-18s.
- Jayani, R. S., Saxena, S., Gupta, R., (2005). *Microbial Pectinolytic Enzymes: A Review*. Process Biochemistry, 40: 2931-2944p.
- Joseleau, J.P., Comtat J., Ruel K., (1992). Chemical structure of xylans and their interaction in the plant cellwalls, pp. 1-15 in J. Visser, G. Beldman, M.A. Kusters van Somerenand, A.G.J. Voragen (Eds): *Xylansand Xylanases. Progress in Biotechnology*, Vol. 7. Elsevier Applied Science, Amsterdam (The Netherlands).
- Kantarçı, M., D., (1982). Akdeniz Bölgesinde Doğal Ağaç ve Çalı Türlerinin Yayılışı ile Bölgesel Yetişme Ortamı Özellikleri Arasındaki İlişkiler. *İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Yayını*, Üniversite Yayın No: 3054, Fakülte Yayın No: 330, 105s. İstanbul.
- Karaaslan M., Ahmet, M., İshabalala, A., Daniel Y.Y., Gisela B., (2011). ‘Nano reinforced biocompatible hydrogels from wood hemicelluloses and cellulose whiskers.’ *Carbonhydrate Polymers* 86,192-201s.
- Kashyap D.R.,Vohra P.K., Chopra S., Tewari R., (2001). Applications of pectinases in the commercial sector: a review, *Bioresource Technology* 77, 215-227p.
- Kayacık, H., (1965). *Orman ve Park Ağaçlarının Özel Sistematiği I Gymnospermae*. İ.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 98, 390s. İstanbul.

- Kılıç, A., Hafizoğlu, H., Tümen, I., Dönmez, I. E., Sivrikaya, H., Sundberg A, and Holmbom B., (2010). Polysaccharides in cones of eleven coniferous species. *Wood Science and Technology*.
- Kılıç, A., Hafizoğlu, H., Sarıusta, E. S., (2010). ‘Sarıçam, Karaçam ve Kızıldaam Basınç Odununun Kimyasal Yapısı’. *Bartın Orman Fakültesi Dergisi 2010*, Cilt: 12 Sayı: 18, 33-39s.
- Kılıç A., Gülsoy K.S., (2015). *TUBİTAK 1130146* nolu Kraft Kağıt Hamuru Üretiminde Bazı Bor Bileşiklerinin Kağıt Hamuru Verimi ve Polisakkarit Bileşimine Etkileri, isimli proje. Sonuç Raporu.
- Kırcı, H., (2000). *Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları*, KTÜ, Trabzon, 1–269s.
- Kırcı, H., (2003). *Kağıt Hamuru Endüstri Ders Notları*, K,T,Ü, Orman Fakültesi, Trabzon, 274s.
- Kırcı, H., (2006). *Kağıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları*, KTÜ Orman Fakültesi Yayınları, Yayın No:86, Trabzon.
- Krutul, D., Tomasz, Z., Andrzej, R., Janusz, Z., Mihal, D., Andrzej A., (2010). Influence of urban environment originadet heavy metals pollution on the content of extractives, cellulose and lignin in the oak wood. *Forestry and Wood Technology* No 71, 2010: 410-416p.
- Krutul, D., Tomasz, Z., Andrzej, R., Janusz, Z., Mihal, D., Andrzej A., (2014). Impact of the environmental pollution originated from sülfür mining on the chemical composition of wood and bark of birch. *Forestry and Wood Technology* No 88, 2014: 117-125p.
- Laine, C., (2005). Structures of hemicelluloses and pectins in wood and pulp. Dissertation for the degree of doctor of Science in technology, *Helsinki University of Technology*, 63p.
- Likun Bai, Hui ren Hu, Yianfeng Xu., (2012). ‘Influence of configuration and moleculer weight of hemicelluloses on their paper-strenghtening effects’. *Carbohydrate Polymers*. 8-1258-1263p.
- Mikkonen K.S., Tenkanen M., (2012). Sustainable food packaging materials based on future biorefinery products Xylans and Mannans. *Trends in Food Science and Technology*.
- Muhcu, S., Nemli, G., Ayrılmış, N., Bardak, S., Baharoğlu, M., Sarı, B., Gerçek, Z., (2015). Effect of log position in European Larch (*Larix decidua* Mill.) tree on the technological properties of particleboard. *Scandinavian Journal of Forest Research*. Vol.30 No.4 357-362p.
- OGM., (2013). Orman Genel Müdürlüğü, Bilgi Sistemleri Dairesi Başkanlığı, *Coğrafi Bilgi Sistemleri Şube Müdürlüğü Orman Atlası* 30-31s.

- Öktem, E., (1987). Kızılçam, *Ormançılık Araştırma Enstitüsü El Kitabı Serisi:2*, 182s, Ankara.
- Öktem, E., (1993). Sözen, M. ve Erten, A.P., Yatağan Yöresi Mevcut Çevre Kirliliği Şartlarında Kızılçam Odununun Fiziksel ve Mekaniksel Özellikleri, *Uluslararası Kızılçam Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, 18-23 Ekim, 636-647s.
- Popa, V., I., Spiridon, I., (1998). Hemicelluloses, In: Polysaccharides Structural Diversity and Functional Versatility, (Dumitriu, S., -ed,) Marcel Dekker Interscience, 297-311p, New York.
- Rowell, R. M., (2005). Handbook of wood chemistry and wood composites. Boca Raton, FL: Taylor & Francis.
- Saatçioğlu, F., Pamay, B., (1962). Adana Bölgesinin Kalkınmasında Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)'in Önemi ve Silvikültürü. İ.Ü. *Orman Fakültesi Dergisi*, Seri A, Sayı: 2, 88-89s, İstanbul.
- Saatçioğlu, F., (1976). *Silvikültür I*, Silvikültürün Biyolojik Esasları ve Prensipleri. İ.Ü. Yayın No: 2187, Orman Fakültesi Yayın No: 222, 423s. İstanbul.
- Saha, B., C., (2003). Hemicellulose Bioconversion, *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 30(5), 279-291p.
- Sarıusta, E. S., (2007). Sarıçam (*Pinus sylvestris* L.), Karaçam (*Pinus nigra* Arnold.) ve Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Reaksiyon Odununun Anatomik Yapısı ve Kimyasal Bileşimi Üzerine Araştırmalar. Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Yüksek Lisans Tezi. 91-95s.
- Selik, M., (1963). Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)'in Botanik Özellikleri Üzerinde Araştırmalar ve Bunların Halepçamı (*Pinus halepensis* Mill.) Vasıfları ile Mukayesesi. Orman Genel Müdürlüğü Yayın No: 353 (36), 88s. Ankara.
- Serin, Z., Gümüşkaya E., Ondaral S., (2003). 'A review of chemical composition of different softwoods, hardwoods and annual plant' IFSS Istanbul 1-15 september.
- Shin, N.H., Stromberg B., (2006). 'Xylans impact an eucalyptus pulp yield and strenght myth or reality' *Workshop on Chemical Pulping Process.1*.
- Sierra, A, C., Salvador, A, R., Soria., (1991). F,G-O.,\Kinetics of wood extraction with solvents", *Wood Chemistry*, 191-196p.
- Sjöstrom, E., (1981). *Wood Chemistry*, Academic Pres London, New York, USA, 293p.
- Sundberg, A, Sundberg, K, Lillandt, C, Holmbom, B., (1996). Determination of hemicelluloses and pectins in wood and pulp fibers by acid methanolysis and as chromatography, *Nord Pulp Pap Res J* 11:216-219p.
- Sundberg, A., Pranovich, AV., Holmbom, B., (2003). Chemical characterization of various types of mechanical pulp fines, *J Pulp Pap Sci* 29:173-178p.

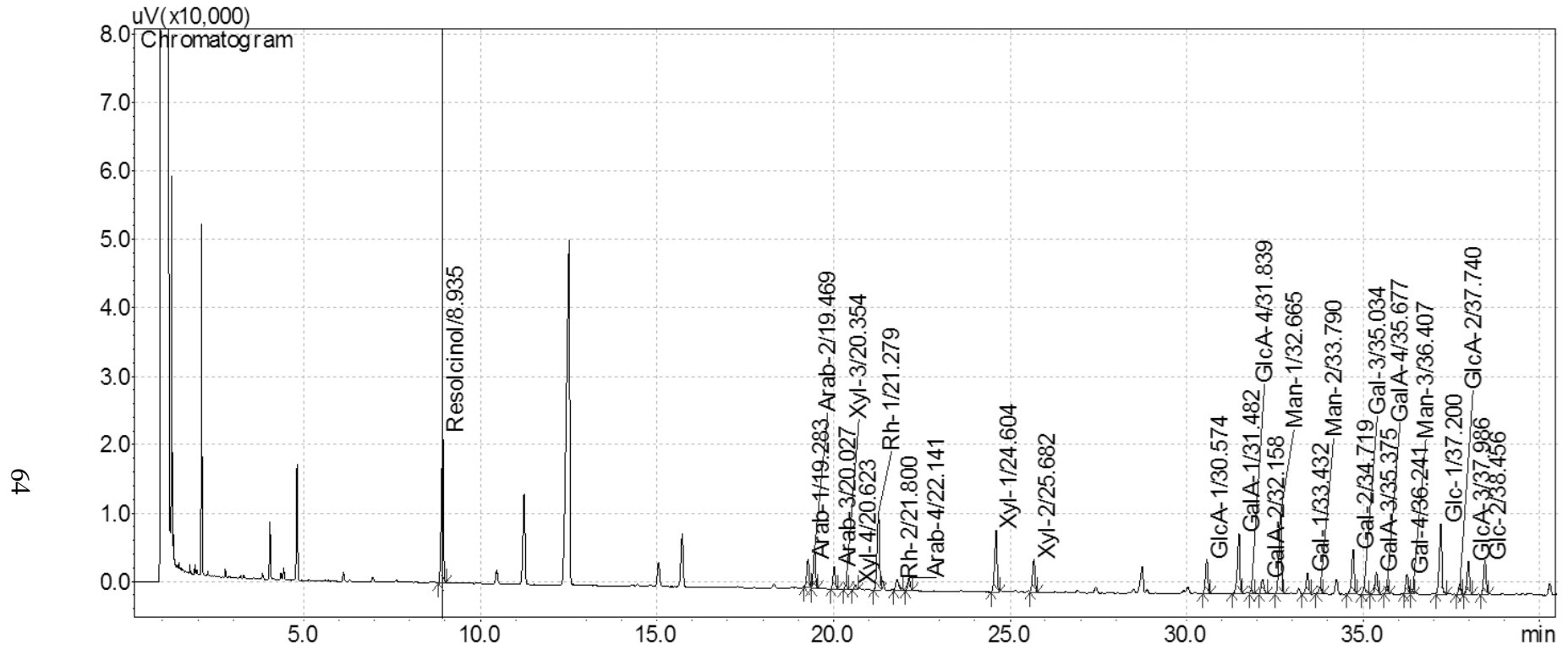
- Tanksale, A., Beltramini, J.N., Dumesic, J.A., LU, G.Q., (2008). Effect of Pt and Pd promoter on Ni supported catalysts - A TPR/TPO/TPD and microcalorimetry study, *Journal Catalyt*, 258, 366-377p.
- Tanksale, A., Wong, Y., Beltramini, J.N., LU, G.Q., (2007). Hydrogen generation from liquid phase catalytic reforming of sugar solutions using metal-supported catalysts, *International Journal Hydrogen Energy*, 32, 717– 724p.
- Tanksale, A., Beltramini, J.N., LU, G.Q., (2006). Reaction Mechanisms for Renewable Hydrogen from Liquid Phase Reforming of Sugar Compounds. *Developments in Chemistry Enginneering and Mineral Processing*, 14(1/2), 9-18p.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry., (1997). ‘Solvent extractives of wood and pulp’ *TAPPIT 204cm-97*, Tappi Pres, Atlanta, GA, USA.
- Topçuoğlu, M. (1985). Doğu Ladini (*Picea orientalis* (L) Carr.) Odununun İç morfolojisi üzerine araştırmalar, *Orm, Arşt, Enst, Yay*, Teknik Bülten Serisi No: 134, Ankara.
- Tutuş, A., Kırıcı, H., Alma, M.H., Deniz, İ., Karademir, A., (2009). Buğday Saplarından Kraft-Sodyumborhidrür Yöntemiyle Kağıt Hamuru Üretimi ve Oksijen-Sodyum Perborat Monohidrat ile Ağartılması, Araştırma Projesi, Sonuç Raporu, Proje No: Boren-2006-Ç-01, *Ulusal Bor Araştırma Enstitüsü*, Ankara.
- URL-1 (2017). [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CL31\\_Pinus\\_halepensis\\_%26\\_Pinus\\_brutia\\_range\\_map.png](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CL31_Pinus_halepensis_%26_Pinus_brutia_range_map.png).
- URL-2 (2017). <http://floridata.com/Plants/Ericaceae/Arbutus%20unedo/634> (05,09,2016).
- URL-3 (2017). ([http://chemistry,umeche,maine,edu/CHY431/Wood14.html](http://chemistry.umeche,maine,edu/CHY431/Wood14.html)).
- URL-4 (2017). <https://www.slideshare.net/orhbasar/open-and-copy-it>
- URL-5 (2017). <http://www.slideserve.com/Lucy/karbonhidrat-biyokimyasi>.
- URL-6 (2017). <http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/EFPG-days/2003/page39.htm>.
- URL-7 (2017). [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:K%C4%B1z%C4%B1l%C3%A7am\\_a%C4%9Fac%C4%B1\\_-\\_Pinus\\_brutia\\_02.JPG](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:K%C4%B1z%C4%B1l%C3%A7am_a%C4%9Fac%C4%B1_-_Pinus_brutia_02.JPG).
- Victor, K., (2015). ‘Funationalisation of spruce O-acetyl-galactoglucomannans for barrier and composite applications’. Abo Akademi University, Laboratory of Wood and Paper Chemistry, Doctoral Thesis. Finland.
- Xu, F., Sun, J., X., L.iu, C., F., Sun, R., C., (2006). Comparative Study of Alkali- and Acidic Organic Solvent- Soluble Hemicellulosic Polysaccharides from Sugarcane Bagasse. *Carbohydrate Research*, 341, 253-261p.
- Yaltırık, F. ve Efe, A., , (2000). *Dendroloji Ders Kitabı* (Gymnospermae-Angiospermae), 2. Baskı, Yayın No: 465/4265, İstanbul.

- Yadama, V., Lowell, C., E., Peterson, N., Nicholls, D., (2009). Wood-Thermoplastic Composites Manufactured Using Beetle-Killed Spruce from Alaska. *Polymer Engineering and Science*. 130-136p.
- Zongquan, Li., Menghua, Qin., Chunlin, Xu and Xiaoqian Chen., (2008). 'Hot water extraction of hemicelluloses from Aspen wood cips of differet sizes.' *Bioresources* 8(4), 5650-5700p.
- Wegener, G., (1982-1). *Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger, Teil 1: Möglichkeiten der direkten Umwondlung von Holz, Holz als Rohund Werkstoff*, 40: 181-185p.
- Wegener, G., (1982-2). *Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger, Teil 2: Verwertungsmöglichkeiten für Cellulose, Polyosen und Lignin, Holz als Roh- und Werkstoff*, 40: 209-214p.
- Willför, S., Sundberg, A., Hemming, J., (2005). Polysaccharides in Some Industrially Important Softwood Species. *Wood Sci Technol* (2005) 39: 245-258p.
- Wise, L, E., John, E, C., (1952). *'Wood chemistry'*, Reinhold Publication Co, New York, U,S,A., 1-2: 1330p.

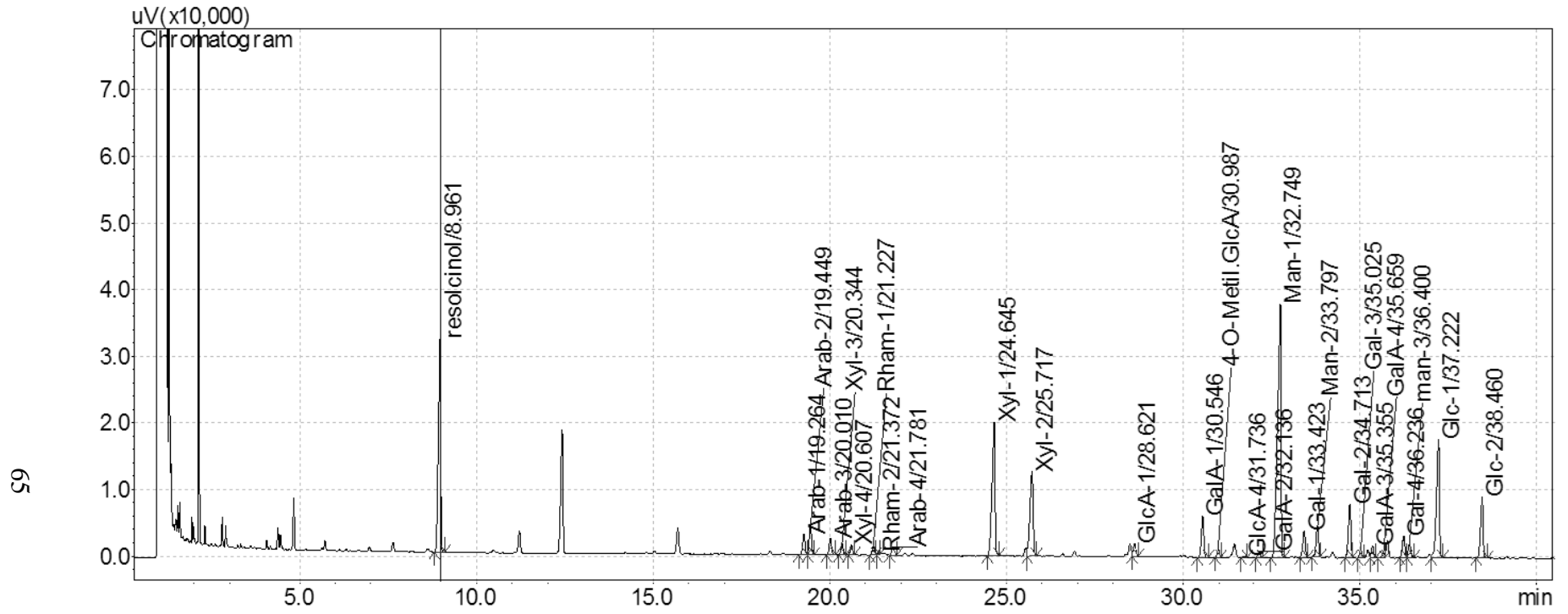
**EK AÇIKLAMALAR A**

***Pinus brutia*'nın METANOLİZ YÖNTEMİ SONUCUNDA ODUN VE KRAFT  
KAĞIT HAMURUNA AİT FID-GC KROMATOGRAMLARI**

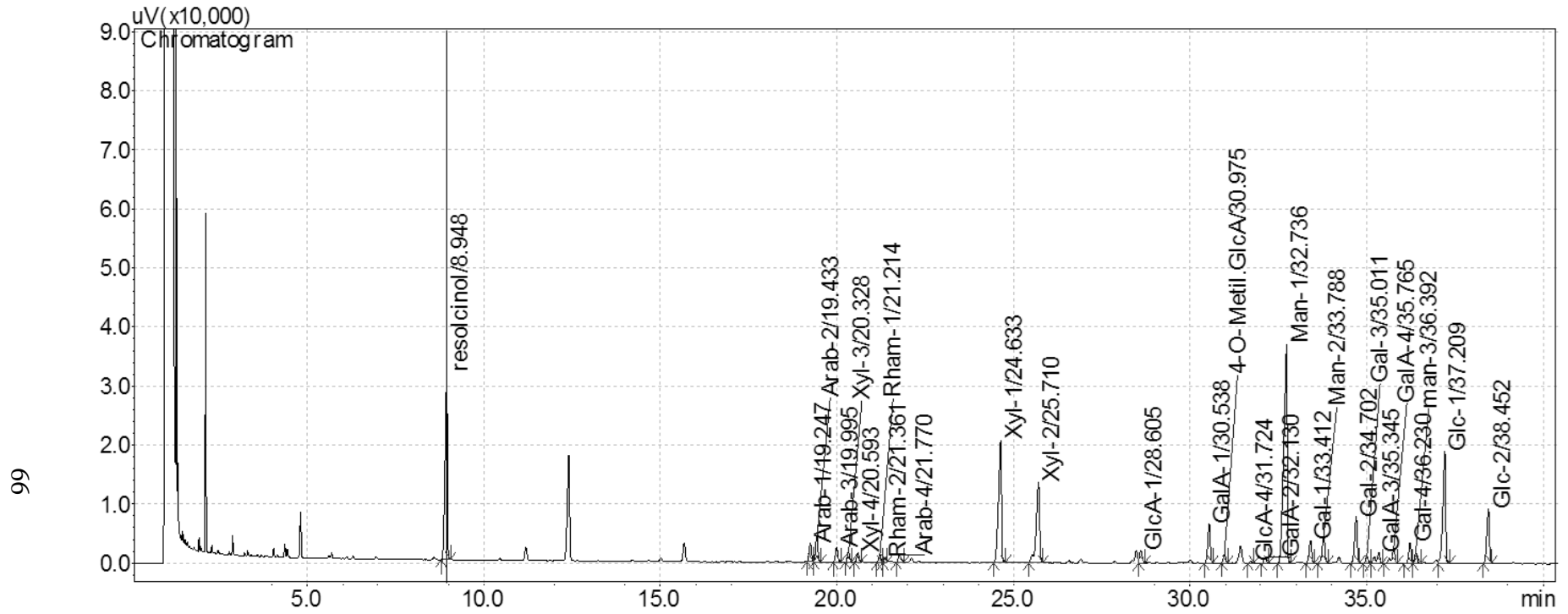




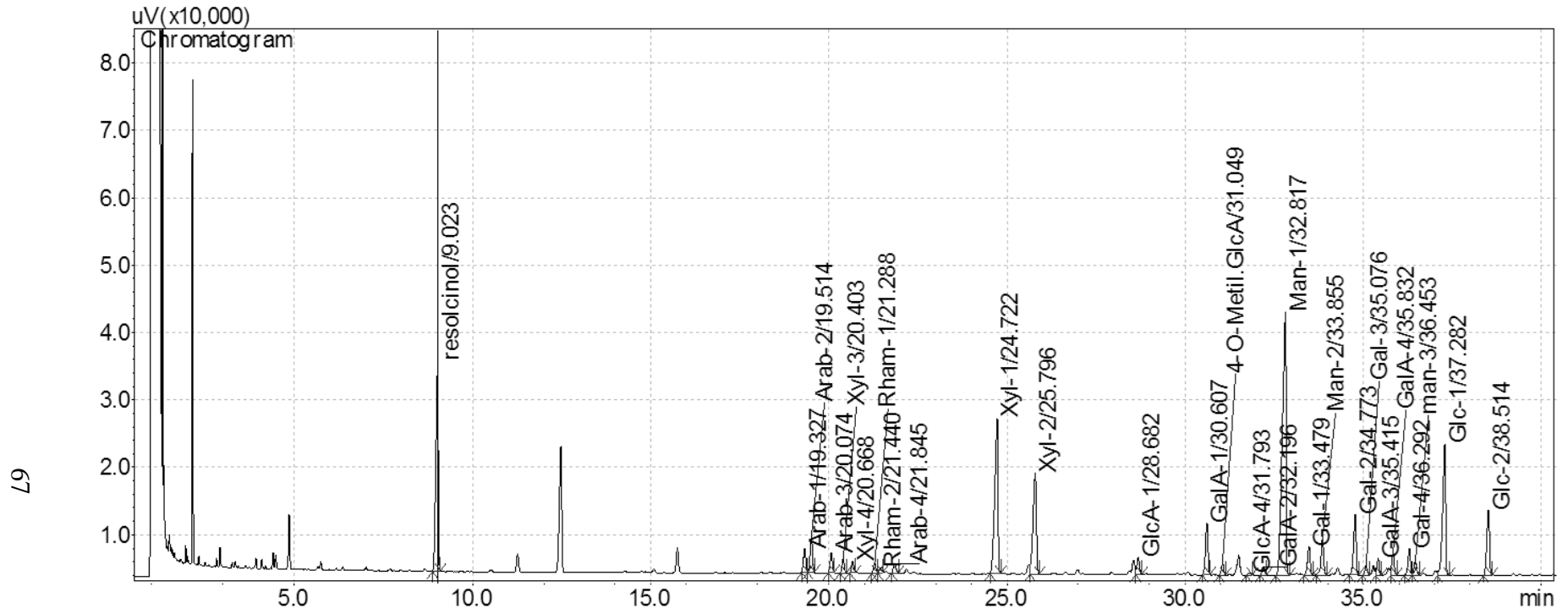
Şekil A.1: Metanoliz yöntemi için kullanılan standartların FID-GC kromatogramı.



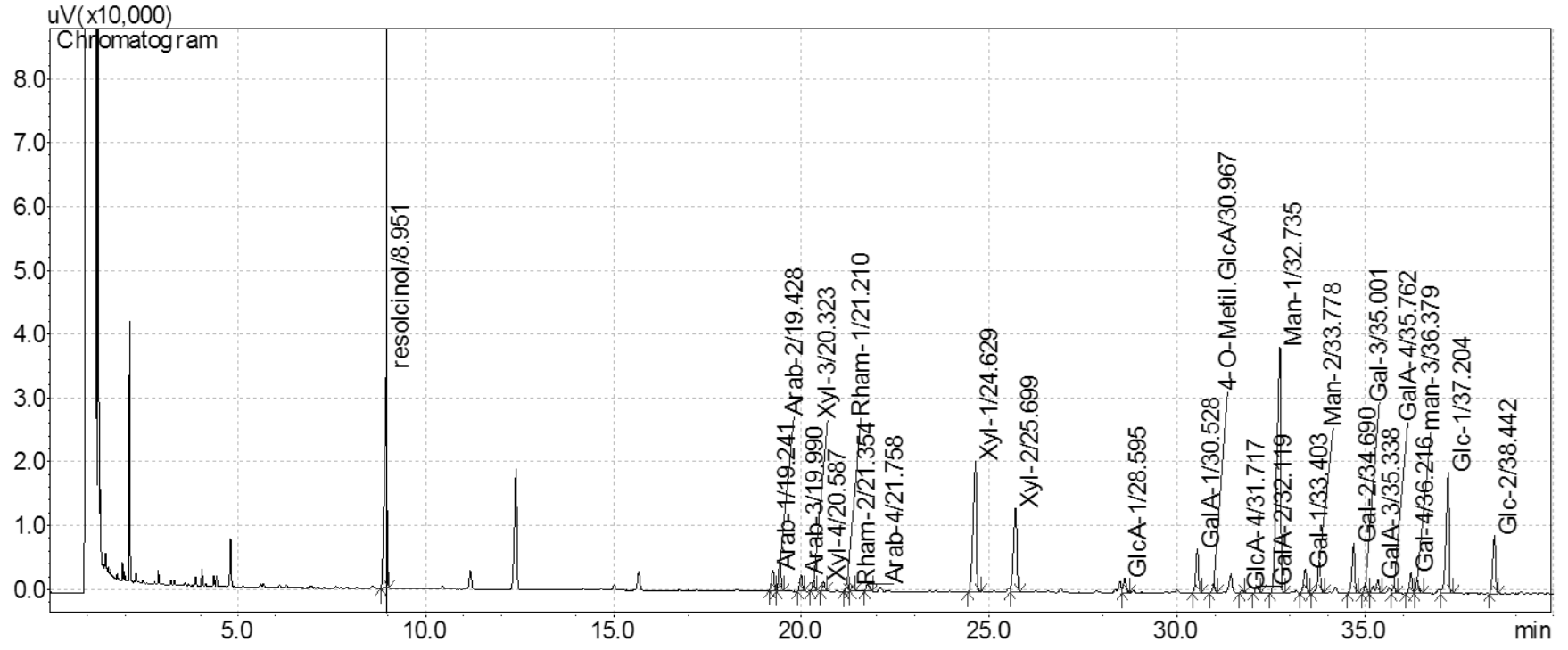
Şekil A.2: Kızılcam ekstrakte edilmemiş (A kısmı) odununda ki polyozlara ait FID-GC kromatogramı.



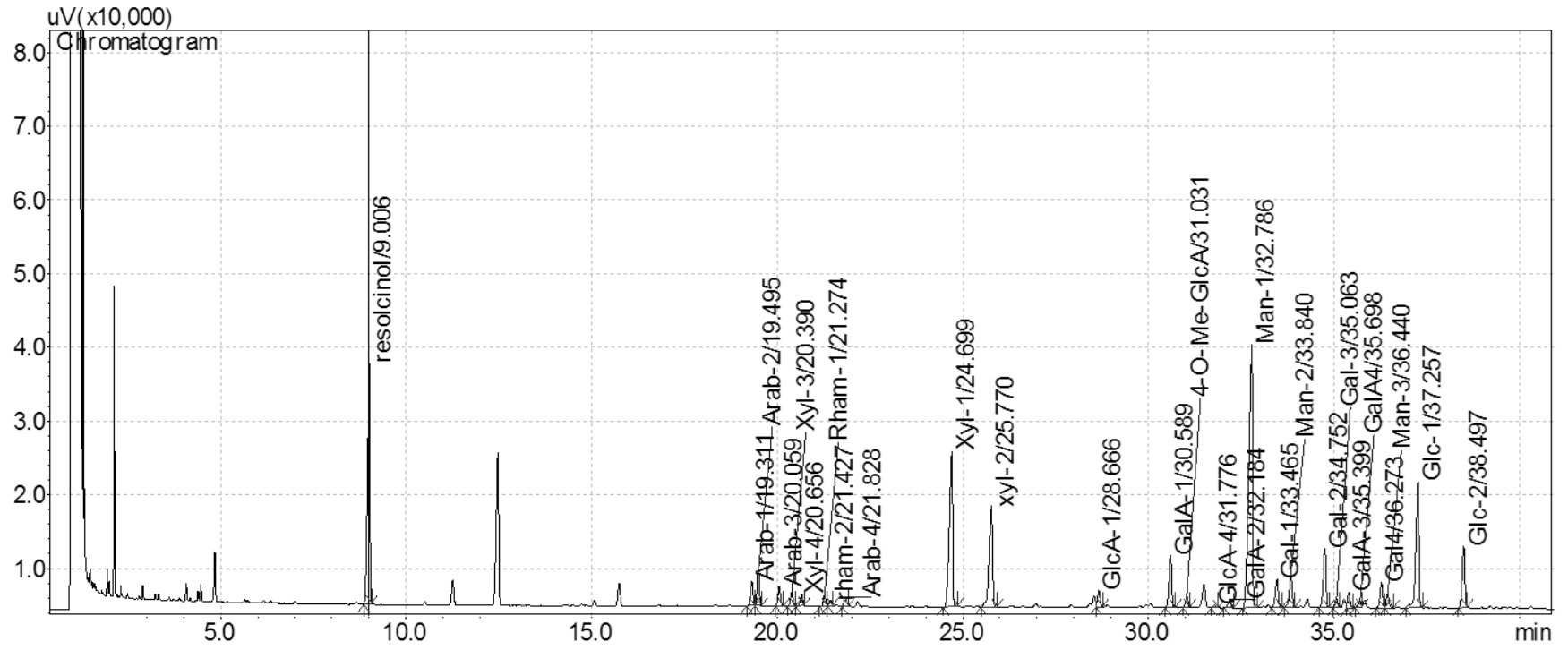
Şekil A.3: Kızılçam ekstrakte edilmemiş (B kısmı) odununda ki polyozlara ait FID-GC kromatogramı.



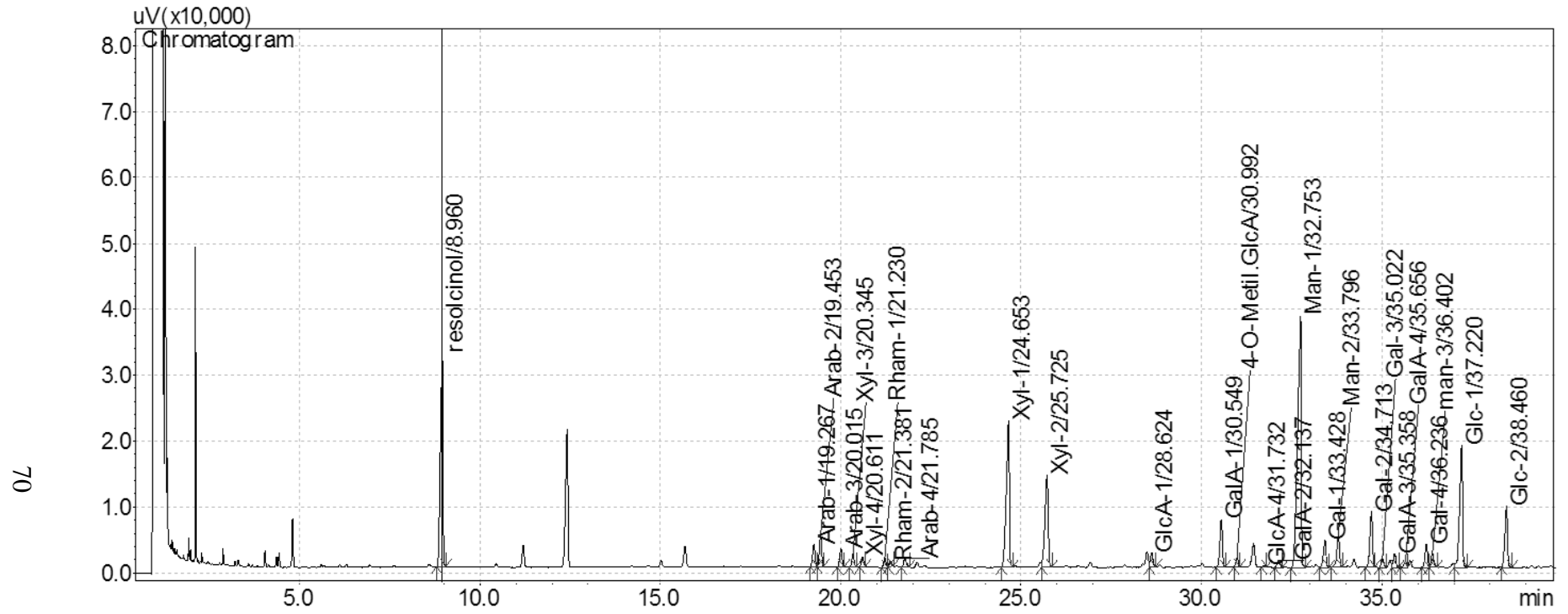
Şekil A.4: Kızılcam ekstrakte edilmemiş (C kısmı) odununda ki polyozlara ait FID-GC kromatogramı.



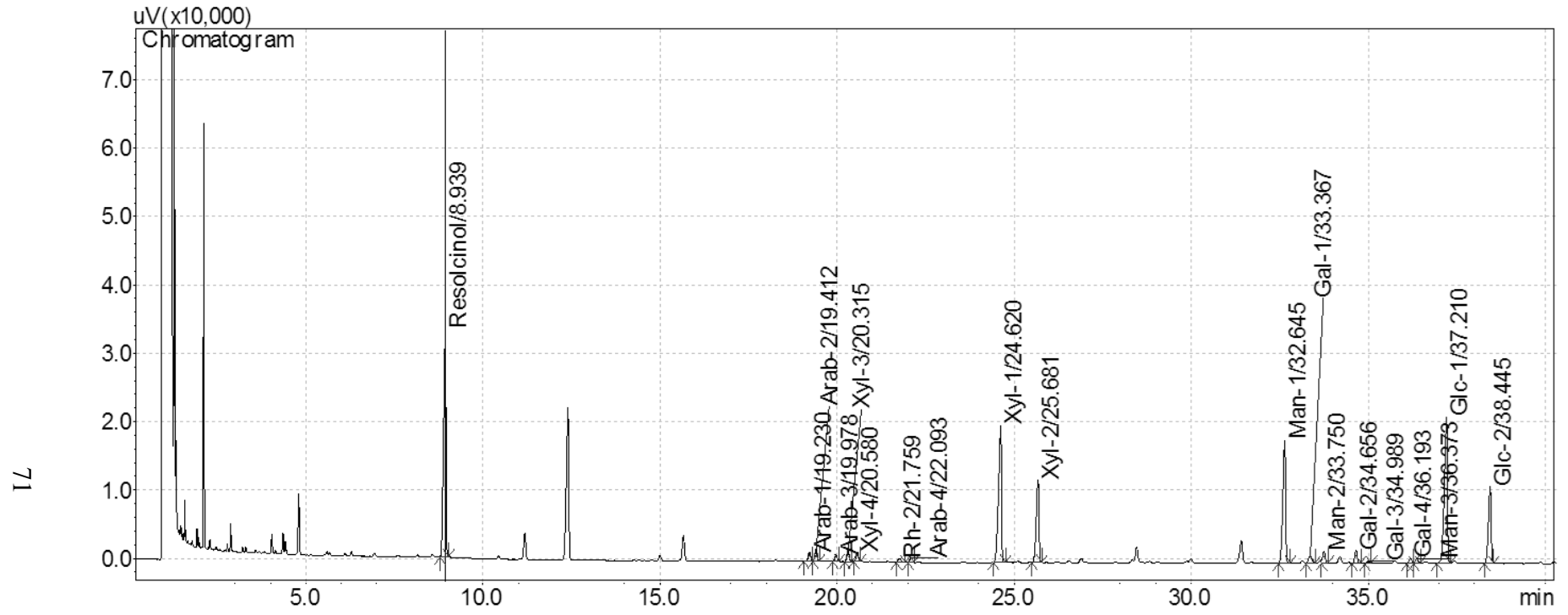
Şekil A.5: Kızılcçam ekstrakte edilmiş (A kısmı) odununda ki polyozlara ait FID-GC kromatogramı.



Şekil A.6: Kızılcım ekstrakte edilmiş (B kısmı) odununda ki polyozlara ait FID-GC kromatogramı.

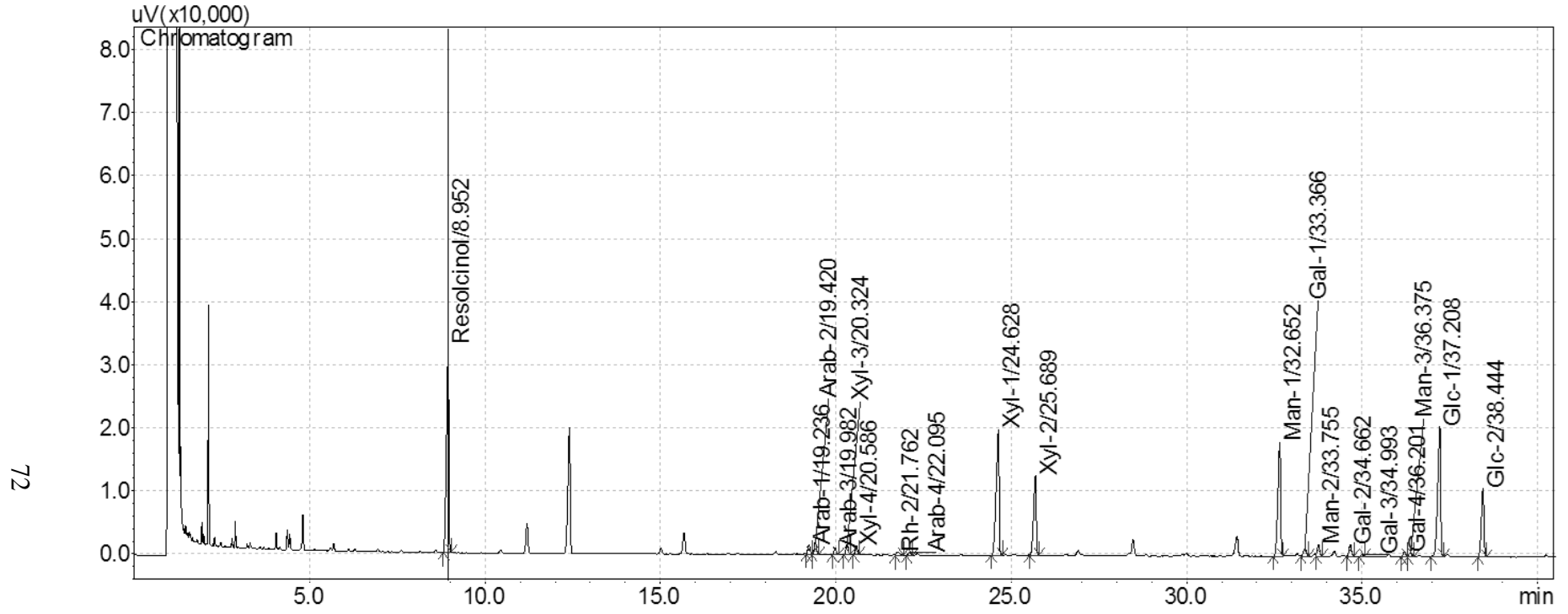


Şekil A.7: Kızılcam ekstrakte edilmiş (C kısmı) odununda ki polyozlara ait FID-GC kromatogramı.

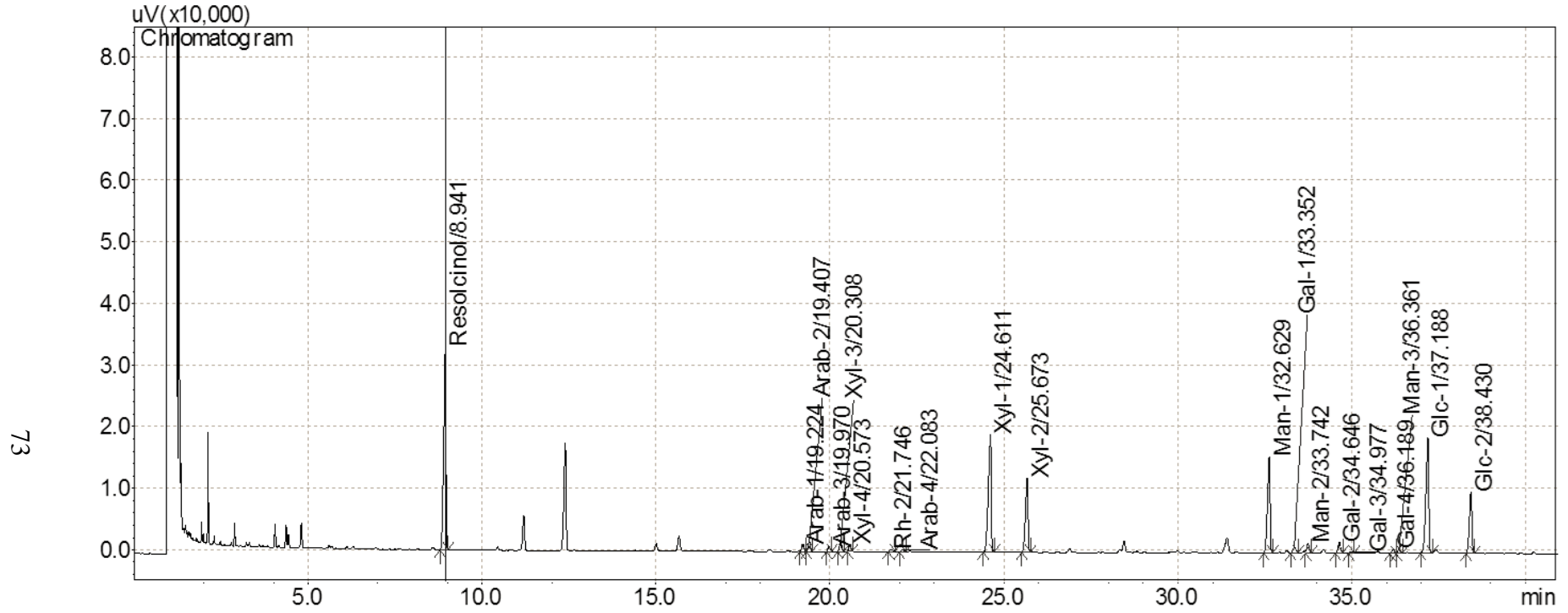


Şekil A.8: Kızılcam kraft kağıt hamurunda ki (A kısmı) polyozlara ait FID-GC kromatogramı.



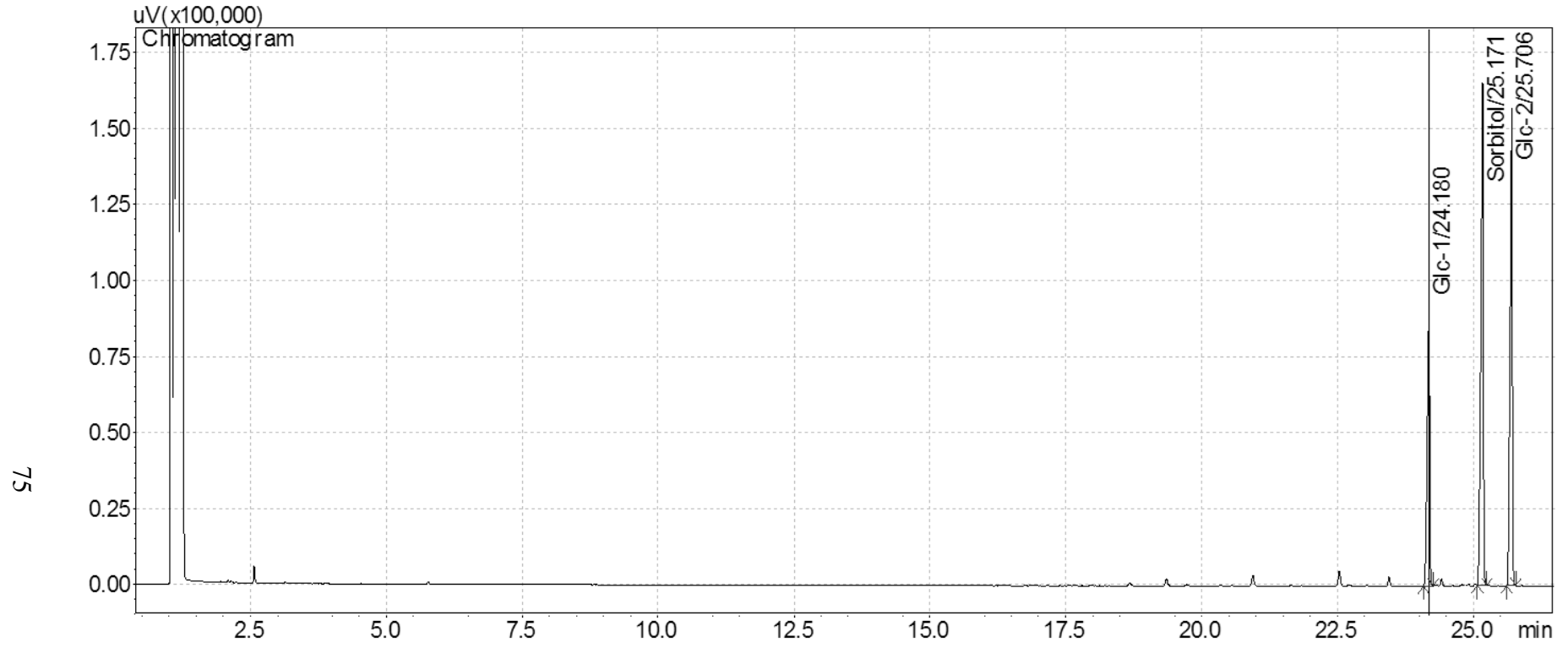


Şekil A.9: Kızılcam kraft kağıt hamurunda ki (B kısmı) polyozlara ait FID-GC kromatogramı.

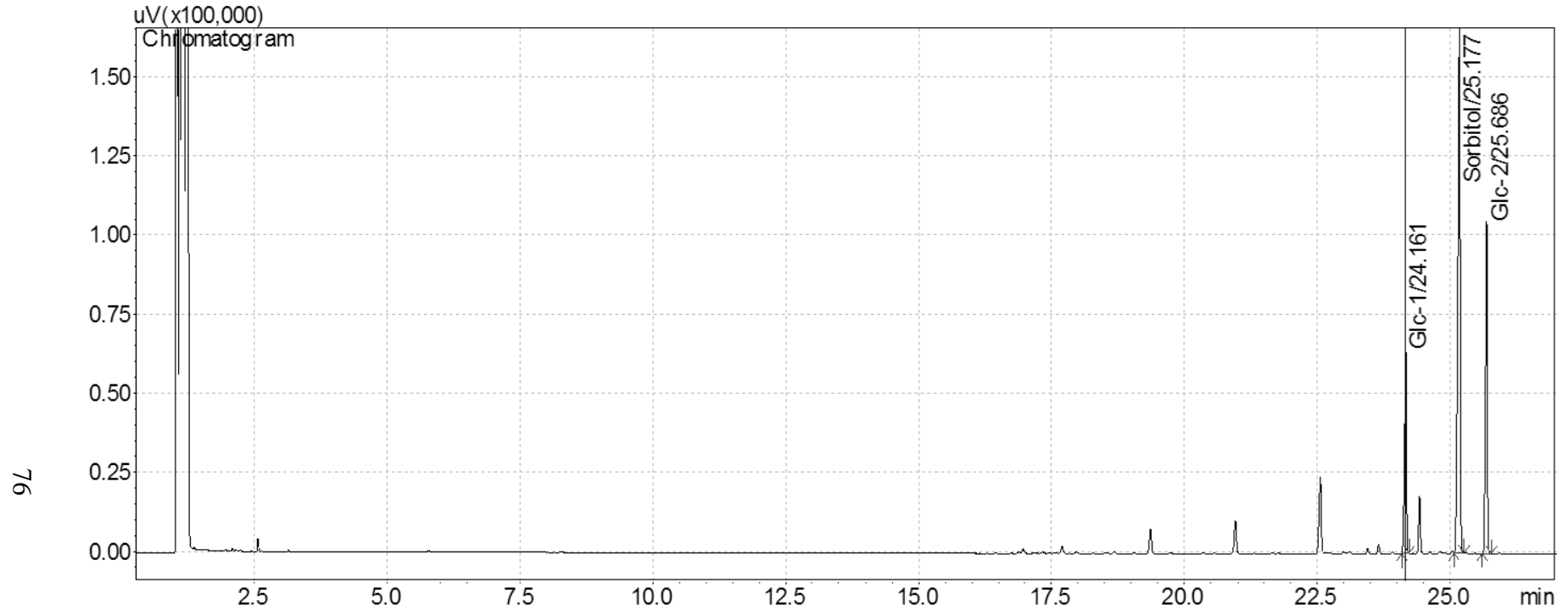


Şekil A.10: Kızılcām kraft kağıt hamurunda ki (C kısmı) polyozlara ait FID-GC kromatogramı.

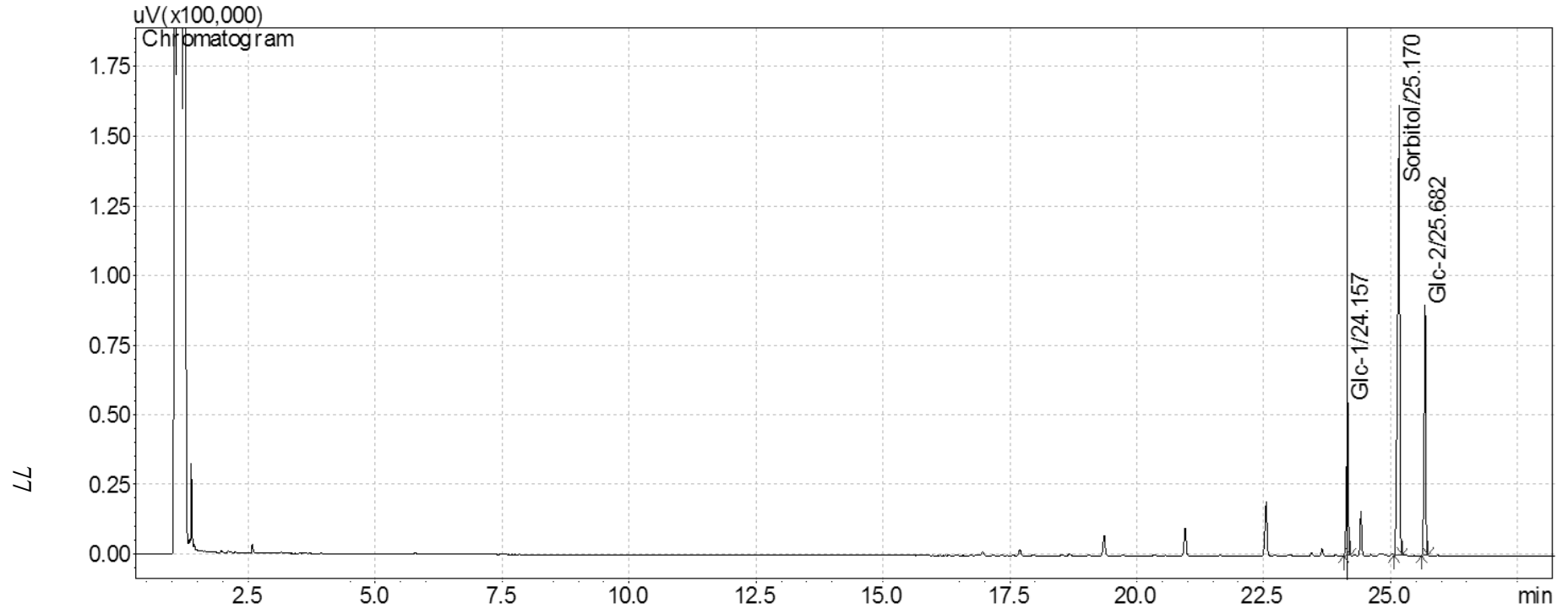
**EK AÇIKLAMALAR B**  
***Pinus brutia*'nın ASİT HİDROLİZ YÖNTEMİ SONUCUNDA ODUN VE KRAFT**  
**KAĞIT HAMURUNA AİT FID-GC KROMATOGRAMLARI**



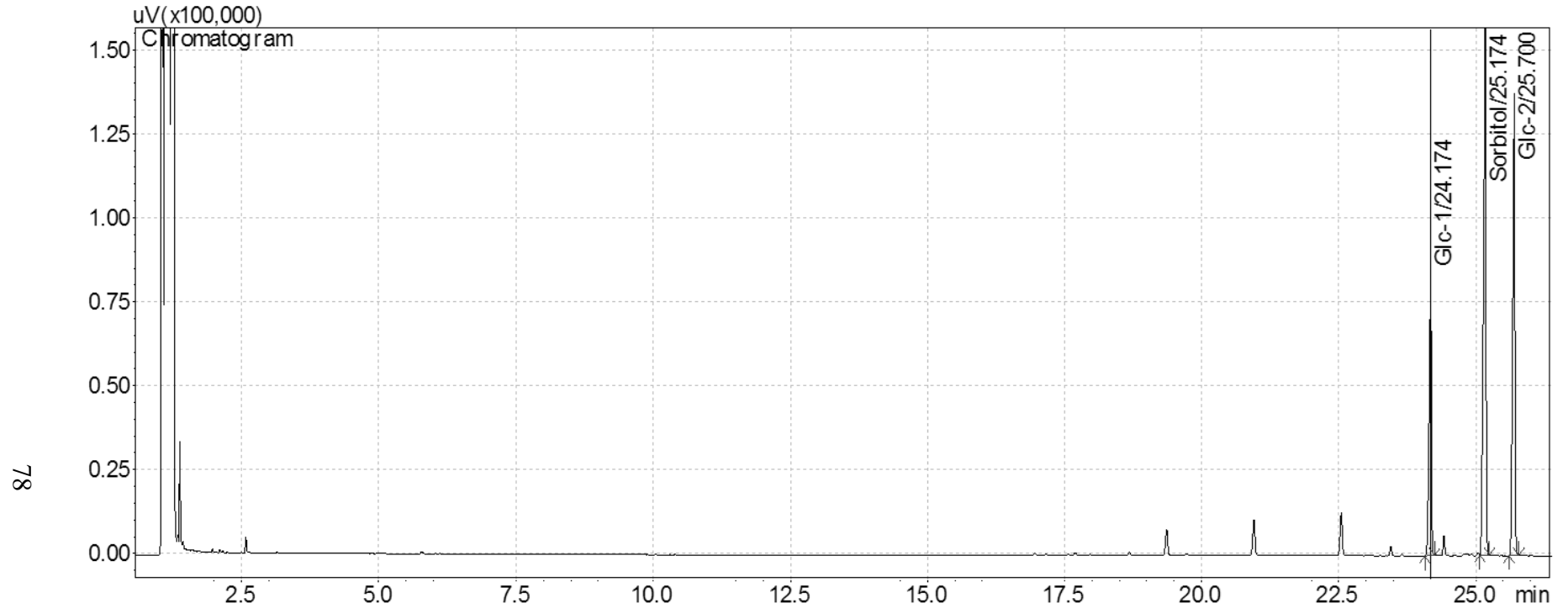
Şekil B.1: Asit hidroliz yöntemi için kullanılan selüloz standardına ait FID-GC kromatogramı.



Şekil B.2: Kızılcşam ekstrakte edilmemiş odununa ait FID-GC kromatogramı.



Şekil B.3: Kızılcam ekstrakte edilmiş odununa ait FID-GC kromatogramı.



Şekil B.4: Kızılcam kraft kağıt hamuruna ait FID-GC kromatogramı.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Muhsin TAŞ  
Doğum Yeri ve Tarihi : 10.05.1992

### Eğitim Durumu

Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi  
Yüksek Lisans Öğrenimi : Bartın Üniversitesi  
Bildiği Yabancı Diller : İngilizce  
Bilimsel Faaliyet/Yayınlar : The influence of potassium borohydride (KBH<sub>4</sub>) on kraft pulp properties of maritime pine. *Journal of Bartın Faculty of Forestry*, 18(2),103-106.  
Aldığı Ödüller :

### İş Deneyimi

Stajlar : 2012 Starwood A.Ş (BURSA / İnegöl)  
2013 Demirciler Kereste (Bartın)  
Projeler ve Kurs Belgeleri : Girişimcilik, Liderlik ve İnsan Kaynakları Yönetiminin Fonksiyonları Sertifikası, Kalite Kontrol ve Arge ve İnovasyon Sertifikası  
Çalıştığı Kurumlar :

### İletişim

E-Posta Adresi : m.tas\_16@hotmail.com

Tarih : 24/04/2017