



Makale / Research Paper

Yabani Kızılcık Odununun (*Cornus australis* L.) Bazı Kimyasal Özellikleri

Hasan KESKİN¹, Hasan AKSOY², Ayhan GENÇER³, İbrahim TÜMEN⁴

^{1,3,4} Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği, 74100 Bartın, Türkiye

² Sinop Üniversitesi, Ayancık Meslek Yüksekokulu, 57400 Sinop, Türkiye

¹hkeskin@bartin.edu.tr, ²haksoy@sinop.edu.tr, ³agencer@bartin.edu.tr, ⁴tumen@bartin.edu.tr

Özet: Bu çalışmada, yabani kızılcık odununun (*Cornus Australis* L.) bazı kimyasal özelliklerinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu amaçla, yabani kızılcık odununun kağıt üretimine uygunluğu açısından temel bazı kimyasal özellikleri, çözünürlükleri ve kül miktarı belirlenmiştir. Ayrıca, yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı ile karbonhidrat analizi yapılmıştır. Yapılan kimyasal analizlerde; yabani kızılcık odununda ekstraktif madde (%4.52±0.21), soğuk su çözünürlüğü (%4.42±0.25), sıcak su çözünürlüğü (%6.40±0.27), holoselüloz (%72.27±0.27), α-selüloz (%43.24±0.17), lignin (%16.32±0.09), %1 NaOH çözünürlüğü (%18.30±0.35) ve kül miktarı (%0.56±0.05) tespit edilmiştir. HPLC analiz sonuçlarına göre kızılcık odununun karbonhidrat içeriğinde sakkaroz, glukoz, galaktoz, arabinoz ve fruktoz şeker grupları tespit edilmiştir. Bunlardan; sakkaroz %25.53 (30.50 mg/l), fruktoz %17.10 (44.16 mg/l), glukoz %16.63 (22.58 mg/l), galaktoz %1.21 ve arabinoz %0.61 olarak bulunmuştur. Bu çalışmanın amacı ülkemizde de yetişen yabani kızılcık odunundan faydalanma olanaklarının araştırılması ve elde edilen sonuçların literatüre kazandırılmasıdır.

Anahtar kelimeler: *Cornus australis* L., Yabani kızılcık, HPLC.

Some Chemical Properties of Wild Dogwood (*Cornus australis* L.) Wood

Abstract: In this study, it was aimed to determine some chemical properties of wild dogwood (*Cornus australis* L.). For this purpose, some basic chemical properties, solubilities and the amount of ash have been determined in terms of the suitability of wild dogwood for paper production. Carbohydrate analysis was also performed using a high performance liquid chromatography (HPLC) device. In the chemical analyzes made, extractive matter (4.52 ± 0.21%), cold water solubility (4.42 ± 0.25%), hot water solubility (6.40 ± 0.27), holocellulose (72.27 ± 0.27), α-cellulose ± 0.17), lignin (16.32 ± 0.09%), 1% NaOH solubility (18.30 ± 0.35%) and ash content (0.56 ± 0.05%) test were carried out. According to the results of HPLC analysis, carbohydrate contents of wild dogwood wood were determined as sucrose, glucose, galactose, arabinose and fructose sugar groups. From these; Sucrose 25.53% (30.50 mg/l), fructose 17.10% (44.16 mg/l), glucose 16.63% (22.58 mg/l), galactose 1.21% and arabinose 0.61% were determined. The aim of this study is to investigate possibilities of benefiting from wild dogwood grown in our country and gain obtained results in the literature.

Keywords: *Cornus australis* L., Wild dogwood, HPLC

1. Giriş

Ülkemiz ormanlarının hemen hemen tamamı doğal yetişen ormanlardır. Odun hammaddesine olan talebi karşılamak için genellikle asli orman ağaçları kesilmektedir. Oysa her türlü lignoselülozik kaynağın değerlendirilmesi ile ormanlara yapılacak müdahale daha dengeli olabilecektir. Bunun sonucunda orman florası bozulmadan döngüsünü devam ettirebilecektir.

Bu makaleye atıf yapmak için

Keskin, H., Aksoy, H., Gençer, A., Tümen, İ., "Yabani Kızılcık Odununun (*Cornus australis* L.) Bazı Kimyasal Özellikleri" El-Cezerî Fen ve Mühendislik Dergisi 2018, 5(1); 251-258.

How to cite this article

Keskin, H., Aksoy, H., Gençer, A., Tümen, İ., "Some Chemical Properties of Wild Dogwood (*Cornus australis* L.) Wood" El-Cezerî Journal of Science and Engineering, 2018, 5(1); 251-258.

Bu nedenle asli orman ağaçları dışında kalan ağaç, ağaççık ve çalı türlerinin hammadde potansiyelinin ortaya konması önem arz etmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda fındık odununun kraft yöntemi ile [1] ve soda yöntemi ile [2] kağıt hamuru üretimine uygunlukları belirlenmiştir. Benzer şekilde kivi budama artıklarının kağıt hamuru üretimine uygun olduğu bildirilmiştir [3]. Gülsoy ve ark. [4] nar odunu budama artıklarının kağıt üretimine uygunluğunu belirtmişlerdir.

Yabani kızılçık *Cornus australis* (L.) Avrupa, Kırım, Güney Rusya, İran ve Anadolu'da tarımsal açıdan düşük değerde ve kireçli toprak yapısında olan arazilerde 0-1500 m rakıma kadar doğal olarak yetişebilen bir bitkidir [5]. Yabani kızılçık odunu baston, sandalye, tekstil mekikleri yapımında kullanılmaktadır. Ayrıca, dekoratif amaçlı peyzaj bitkisi olarak da kullanılmaktadır. Yabani kızılçık odunun ağaç işleri sektöründe en yaygın kullanımı 'Devrek Bastonu' yapımıdır. Bu nedenle Orman Genel Müdürlüğü'nün Zonguldak Devrek İşletme Müdürlüğü bölge esnafına kesim izni vermektedir. Bu iznin verilme sebebi, hem bu yöredeki el sanatlarının devamını sağlamak hem de kaçak kesimleri önlemektir.

Ülkemizde de yetişen yabani kızılçık odunundan faydalanma olanaklarının araştırılması ve elde edilen sonuçların literatüre kazandırılması bakımından bu çalışma planlanmıştır.

2. Materyal ve Metot

Çalışmada kullanılan yabani kızılçık odunu Aralık ayında, Bartın İli merkez Dallica Köyünden 40 metre rakım ve Güney Batı bakısından temin edilmiştir. Kesim Aralık ayında yapraklar tamamen döküldüğünde yapılmıştır. Ülkemizde orman bitkisi olarak kabul edilmekte olan Yabani kızılçık odununun kağıt üretimine uygunluğu açısından temel bazı kimyasal özellikleri, çözünürlükleri ve kül miktarının yanı sıra yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) ile karbonhidrat analizi yapılmıştır.

2.1. Yabani Kızılcık Odununun HPLC ile Karbonhidrat Analizi

2.1.1. HPLC hakkında genel bilgiler

Kromatografik teknikler arasında en yaygın kullanım alanı bulan HPLC tekniği, katı sabit bir faz (kolon) ve hareketli bir sıvı faz (mobil faz) arasında, bileşenlerin çeşitli yöntemlere göre ayrımının gerçekleştirildiği bir tekniktir. [6]. HPLC'de hareketli faz sıvı (asetonitril, metanol, etanol, tetrahidrofuran, etil asetat, su gibi solventler) ve sabit faz çok küçük katı parçacıklardan (kolonun dolgu maddeleri olan silisyum dioksit, alüminyum oksit, gözenekli polimer ve iyon değiştirici reçineler gibi) oluşmaktadır [7].

2.1.2. Kullanılan cihazlar ve kimyasallar

Karbonhidrat analizlerinde aşağıda görülen cihazlar (Tablo 1) ve referans kimyasallar olarak da Sakkaroz, Maltoz, Glukoz, Ksiloz, Galaktoz, Arabinoz, Manno, Fruktoz (LGC Standards, Almanya) kullanılmıştır.

Tablo 1: Karbonhidrat analizinde kullanılan cihazlar.

Cihaz	Model ve Marka
Analitik terazi	JB1603-C/FACT, Mettler Toledo
Mikropipet (100-1000 µl.)	BRAND®
Ultra saf su cihazı	PF4XXXXM1, ELGA
Santrifüj	Rotofix 32A, Hettich
HPLC	SHIMADZU
Karbonhidrat Kolonu	CARBOsep CHO-682 LEAD Column, Transgenomic
Dedektör	RID-10A, Shimadzu

2.1.3. Referans kimyasalların HPLC analizine hazırlanması ve HPLC metodu

Karbonhidrat analizi için 8 farklı referans kimyasal kullanılmıştır. Bu referanslara ait kalibrasyon eğrileri oluşturmak için ultra saf su ile çözülmüş stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bunlar sakkaroz için 1700 mg/l, maltoz için 500 mg/l, glukoz için 500 mg/l, ksiloz için 500 mg/l, galaktoz için 500 mg/l, arabinoz için 600 mg/l, mannoz için 400 mg/l ve fruktoz için 300 mg/l'lik stok çözeltilerdir. Hazırlanan her bir stok çözeltisinden mikropipet yardımıyla seyreltmeler yapılarak farklı konsantrasyonlarda ara stok çözeltiler hazırlanmıştır. Bu ara stok çözeltiler HPLC cihazına tanıtılarak her bir referans kimyasal için kalibrasyon eğrileri oluşturulmuştur. Numuneler cihaza verilmeden HPLC metodu cihazda oluşturulmalıdır. Bu şartlar Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2: Kullanılan HPLC metodu

HPLC Metodu	
Mobil faz	Ultra saf su
Akış hızı	0,4 ml/dk
Kolon sıcaklığı	80°C
Enjeksiyon hacmi	50µl

2.1.4. Örneklerin HPLC analizine hazırlanması

Yabani kızılçık odunu örnekleri yongalanıp öğütüldükten sonra 60 mesh'lik elek üzerinde kalan kısımlar analiz için kullanılmıştır. Tam kuru 2 gr odun örneği 250 ml'lik bir erlene alındıktan sonra üzerine 200 ml destile su ilave edilmiştir. 1 saat süreyle geri soğutucu altında kaynatıldıktan ve katı kısım çökeldikten sonra sıvı ekstraktan 10 ml alınarak bir santrifüj tüpüne aktarılmıştır. Küçük partiküllerin çökmesi için sıvı ekstrakt dolu tüp santrifüj cihazında 2000 rpm de 10 dakika süreyle santrifüj edilmiştir. Daha sonra; santrifüj edilen sıvı daha küçük boyuttaki partiküllerden arındırmak adına 0,45µm membran filtreden süzülerek HPLC analizi için 1,5 ml hacimli vialerle aktarılmış ve analiz edilmiştir.

2.2. Yabani Kızılçık Odununun Temel Bazı Kimyasal Özellikleri

Temel kimyasal özellikleri belirlemek için analizlerde kullanılacak olan odun örnekleri kibrit çöpü büyüklüğünde kesildikten sonra Willey değirmeninde öğütülmüştür. Öğütülen örnekler sarsak elekte elenerek 60 mesh'lik elek üstünde kalan odun tozları kimyasal analizler için muhafaza edilmiştir.

$$\%r = \frac{(Mr - M0)}{Mr} \times 100 \quad (1)$$

Temel kimyasal analizlere geçmeden önce numunenin rutubet içeriği tespit edilmiştir. Bunun için 60 mesh'lik elek üzerinde kalan numuneden 2±0,1 gr alınarak 103±2 °C'deki etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar kurutulduktan sonra rutubet oranı eşitlik (1) ile % olarak hesaplanmıştır. Temel kimyasal analizlerde kullanılan yöntemler şunlardır: Holoselüloz tayini [8], Alfa selüloz tayini [9], Lignin tayini [10], Kül tayini [11], Alkol çözünürlüğü [12], Sıcak ve soğuk su çözünürlüğü [13], %1 NaOH çözünürlüğü [14].

3. Bulgular

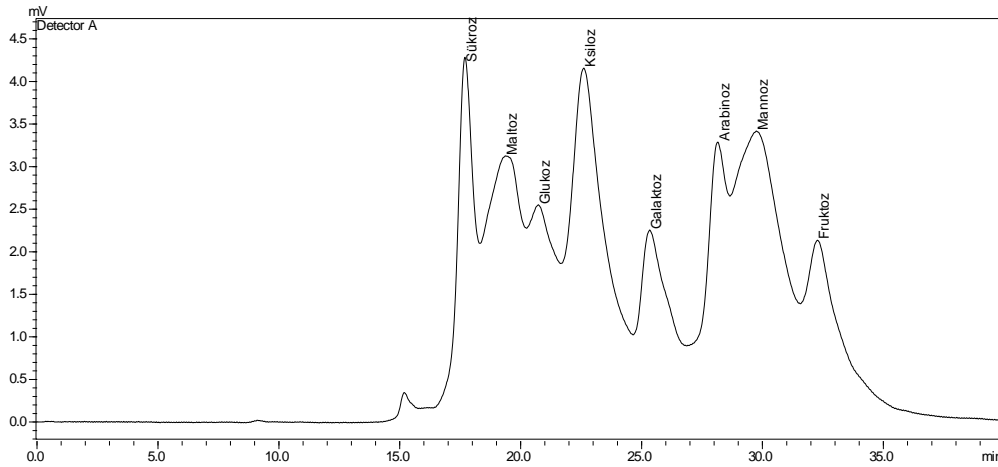
3.1. HPLC ile Karbonhidrat Analizine Ait Bulgular

3.1.1. Referansların alıkonma süreleri ve karışım kromatogramı

Referans alınan karbonhidratların alıkonma süreleri Tablo 3'de verilmiştir. Şekil 1'de de referansların karışım halinde (Sakkaroz 301.25, Maltoz 255, Glukoz 157.5, Ksiloz 361.25, Galaktoz 171.25, Arabinoz 242.5, Mannoz 400, Fruktoz 170 mg/l) cihaza verilmesi sonucu elde edilen kromatogram görülmektedir.

Tablo 3: Referans karbonhidratların alıkonma süreleri

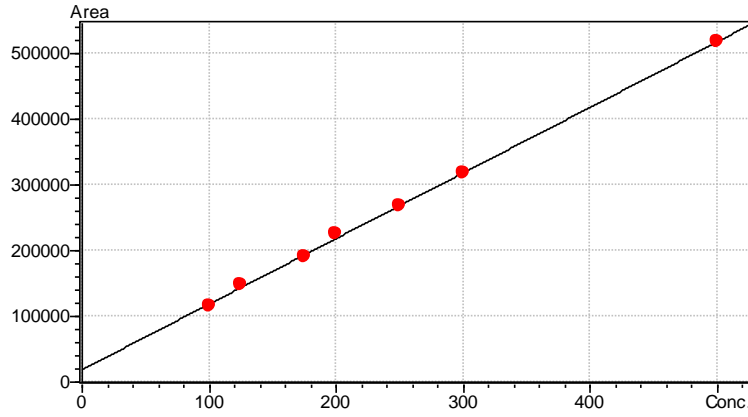
Referans Karbonhidratlar (Standartlar)	Alıkonma Süreleri-Dakika (Retention Time)
Sakkaroz	17.693
D-(+) Maltoz	19.364
D-(+)-Glukoz	20.723
D-(+) Ksiloz	22.607
D-(+)-Galaktoz	25.334
D-(-)-Arabinoz	28.155
D-(+)-Mannoz	29.741
D-(-)-Fruktoz	32.265



Şekil 1: Referans karışımına ait HPLC kromatogramı (Sakkaroz 301.25, Maltoz 255, Glukoz 157.5, Ksiloz 361.25, Galaktoz 171.25, Arabinoz 242.5, Mannoz 400, Fruktoz 170 mg/l)

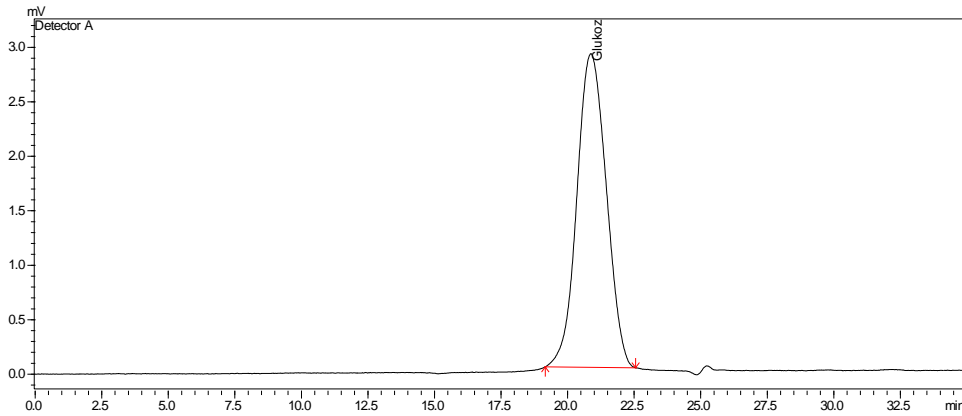
3.1.2. Glukoz kalibrasyon eğrisi ve kromatogramı

8 farklı karbonhidrat referansları içerisinde örnek olarak glukozun kalibrasyon eğrisi (Şekil 2) ve kromatogramı (Şekil 3) verilmiştir. Glukoza ait kalibrasyon eğrisinde kullanılan ara stok çözelti konsantrasyonları 500, 300, 250, 200, 175, 125, 100 mg/l dir.



Şekil 2: Glukoz referansına ait kalibrasyon eğrisi($y = 996.2058x + 19040.71b$ ve $R^2 = 0.9992974$)

Şekil 3’de de 200 mg/l konsantrasyonda glukoza ait HPLC kromatogramı görülmektedir.



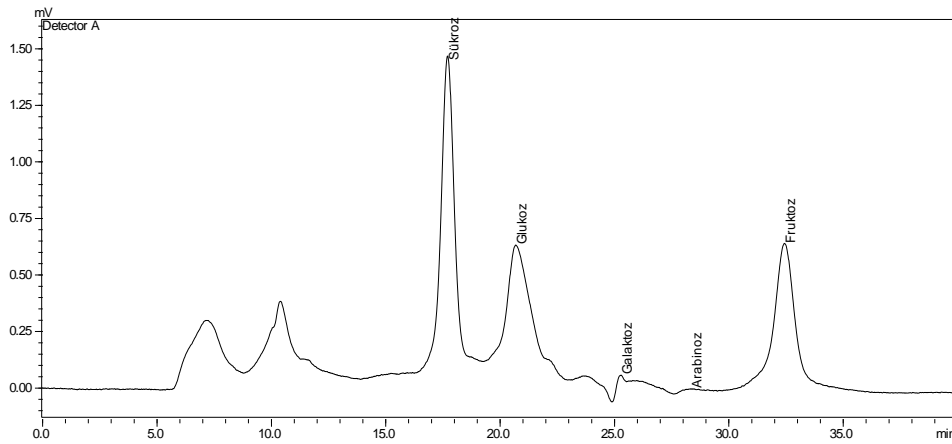
Şekil 3: Glukoza ait HPLC kromatogramı (200 mg/l).

3.1.3. 1 saatlik ekstraksiyon sonucu yabancı kızcılık odunundan elde edilen kromatogram ve mg/l değerleri

1 saatlik ekstraksiyon sonucu 5 farklı karbonhidrat tespit edilebilmiştir. Bunlardan Sakkaroz, Glukoz ve Fruktoz mg/l ve % değer olarak tespit edilebilmişken; Galaktoz ve Arabinoz çok küçük oranlarda bulunduğundan dolayı kalibrasyon denklemine göre mg/l değerleri bulunamamış fakat % değerleri tespit edilmiştir. Konsantrasyon olarak en yüksek değer Fruktoz (44,16 mg/l) bulunurken; bunu takip eden Sakkaroz (30,50 mg/l) olmuştur. En küçük değer ise Glukoz (22,59 mg/l) bulunmuştur. % oran olarak en yüksek değer %25,53 ile Sakkaroz bulunurken bunu izleyen değerler %17,10 Fruktoz, %16,63 Glukoz, %1,21 Galaktoz ve %0,61 Arabinoz olmuştur. Toplamda numunenin %61,08’lik kısmı tespit edilebilmiştir. 1 saatlik ekstraksiyon sonucu elde edilen karbonhidratların mg/l ve % değerleri Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4: 1 saatlik ekstraksiyon sonucu görülen karbonhidratların mg/l ve % değerleri

Karbonhidratlar	Konsantrasyon (mg/l)	%
Sakkaroz	30,50	25,53
Maltoz	–	–
Glukoz	22,59	16,63
Ksiloz	–	–
Galaktoz	–	1,21
Arabinoz	–	0,61
Mannoz	–	–
Fruktoz	44,16	17,10
TOPLAM		61,08



Şekil 4: 1 saatlik ekstraksiyon sonrası elde edilen HPLC kromatogramı

3.2. Temel Bazı Kimyasal Özelliklere Ait Bulgular

Cornus australis L. odununun temel bazı kimyasal özelliklerine ait bulgular ve benzer özelliklerde bazı ağaç türleri ile karşılaştırılması Tablo 6'da yapılmıştır. Tablo 5 incelendiğinde rutubet miktarı % 8,35, ekstraktif madde oranı % 4,52, soğuk su çözünürlüğü % 4,42, sıcak su çözünürlüğü %6,40, holoselüloz % 72,27, α -selüloz % 43,24, lignin %16,32, % 1 NaOH çözünürlüğü %18,30 ve kül miktarı % 0,56 olarak tespit edilmiştir.

Tablo 5: *Cornus australis* L. odununun temel bazı kimyasal özelliklerine ait bulgular ve benzer özelliklerde bazı ağaç türleri ile karşılaştırılması

Özellikler (%)	<i>Cornus australis</i> L. (Tespit)	<i>Corylus colurna</i> L. [15]	<i>Corylus avellana</i> L. [16]	<i>Prunus dulcis</i> L. [17]
Rutubet miktarı	8,35±0,15	-	7,79±0,26	-
Ekstraktif madde oranı	4,52±0,21	7,42	2,83±0,00	--
Soğuk su çözünürlüğü	4,42±0,25	6,30	2,90±0,03	-
Sıcak su çözünürlüğü	6,40±0,27	7,40	3,70±0,21	-
Holoselüloz	72,27±0,27	68,80	82,07±1,00	-
α -selüloz	43,24±0,17	43,50	41,33±0,12	40,7
Lignin	16,32±0,09	23,60	15,89±0,09	27,3
%1 NaOH çözünürlüğü	18,30±0,35	25,50	18,48±0,34	-
Kül miktarı	0,56±0,05	0,30	0,72±0,00	2,2

Cornus australis L. odununun temel bazı kimyasal özelliklerine ait bulgular farklı türler ile karşılaştırıldığında; *Corylus colurna* L. odununa göre α -selüloz benzerlik gösterirken, holoselüloz ve kül miktarı yüksek, diğer oranlarının ise düşük olduğu görülmektedir. *Corylus avellana* L. odununa göre α -selüloz, lignin ve %1 NaOH çözünürlüğü benzerlik gösterirken, kül miktarı düşüktür. *Prunus dulcis* L. odununa göre α -selüloz benzerlik gösterirken, kül ve lignin oranı düşüktür.

4. Sonuçlar ve Tartışma

Korkut ve arkadaşları [15] *Corylus colurna* L. türünde ekstraktif madde %7.42, soğuk su çözünürlüğü %6.30, sıcak su çözünürlüğü %7.40, holoselüloz %68.80, α -selüloz %43.50, lignin %23.60, %1 NaOH çözünürlüğü %25.50, kül miktarı %0.30 olarak bulmuşlardır. Farklı bir tür olan *Corylus avellana* L. ile yapılan bir çalışmada [2] bu değerlerin sırasıyla %2.83, %2.90, %3.70, %82.07, %41.332, %15.89, %18.48, %0.72 olduğu belirtilmiştir.

Yabani kızılçık odununda ortalama lignin oranı %16,32 olarak tespit edilmiştir. Yapılan bir çalışmada ortalama lignin oranı iğne yapraklı ağaç odunlarında $28 \pm 3\%$ ve yapraklı ağaç odunlarında $20 \pm 4\%$ olduğu bildirilmiştir [18]. Yabani kızılçık odununun lignin oranının düşük olması kağıt hamuru üretimi delignifikasyonunda kimyasal madde tüketiminin az olacağı söylenebilir.

5. Teşekkür

Bu çalışmada 2015.2.113 numaralı proje olarak Bartın Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı Bartın Üniversitesi'ne teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- [1] Gençer, A., Özgül, U., "Utilization of Common Hazelnut (*Corylus avellana* L.) Prunings for Pulp Production", *Drvna Industrija*, 2016, 67 (2): 157-162.
- [2] Gençer, A., Özgül, U., "Yaygın fındık (*Corylus avellana* L.) odunundan soda yöntemi ile kâğıt hamuru üretim parametrelerinin belirlenmesi", *Türkiye Ormancılık Dergisi*, 2015, 16 (2): 159-163.
- [3] Gençer, A., "The utilization of Kiwi (*Actinidia deliciosa*) Prunings Waste for Kraft Paper and the Effect of the Bark on Paper Properties", *Drewno*, 2015, 58 (194): 103-113.
- [4] Gülsoy, S. K., Kılıç Pekgözlü, A., Aktaş, C., "Utilization of the pomegranate tree (*Punica granatum* L.) in the paper industry", *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 2015, 39: 295-299.
- [5] URL-3, "<http://balcikhisar-der.tr.gg/ANA-SAYFA.htm>", (2015).
- [6] Cemeroglu, B., "Gıda analizleri", (34. Baskı), Gıda Teknolojisi Derneği Yayınları, Ankara, (2007).
- [7] Oruç, H. H., "Mikotoksinler ve Tanı Yöntemleri", *Uludağ University Journal of the Faculty of Veterinary Medicine*, 2005, 24 (1-2-3-4): 105-110.
- [8] Wise, L. E., Jahn, E. C., "Wood Chemistry", (2nd Edition), Reinhold Publication Co. New York, U.S.A., (1952).
- [9] Rowell, R. M., "Wood Chemistry and Wood Composites", CRC press, USA, (2005).
- [10] TAPPI T 222 om-02, "Acid-insoluble lignin in wood and pulp", (2002).
- [11] ASTM D 1102-84, "Standard Test Method for Ash in Wood", (2013).
- [12] TAPPI T 204 cm-97, "Solvent extractives of wood and pulp", (1997).
- [13] TAPPI T 207 cm-99, "Water solubility of wood and pulp", (1999).
- [14] TAPPI T 212 om-02, "One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp", (2002).

- [15] Korkut, S., As, N., Akgül, M., Çöpür, Y., Büyüksarı, Ü., “Türk Fındığı (*Corylus colurna* L.)’nın Fiziksel, Mekanik, Kurutma ve Kimyasal Özellikleri”, Tübitak Proje No: TOVAG-1050531, Düzce, (2009).
- [16] Özgül, U., “Adi Fındık (*Corylus avellana* L.) Odununun Kağıt hamuru Üretimine Uygunluğu”, Yüksek Lisans Tezi, Bartın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, (2014).
- [17] Ververis, C., Georghiou, K., Christodoulakis, N., Santas, P. ve Santas, R., “Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant materials and their suitability for paper production”, *Industrial Crops and Products*, 2003, 19: 245-254.
- [18] Sucshland, O., Woodson, G. E., “Fiberboard Manufacturing Practices in the United States”, (No: 640), United States Department of Agriculture, Forest Service, US, (1986).