

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ



SERİ B. CİLT VIII. SAYI I. 1958

İĞNE YAPRAKLI AĞAÇLARDAN ELDE EDİLEN ETERİ YAĞLAR

Yazan :

Prof. Dr. Savni HUŞ

Çok çeşitli bitkilerden elde edilen eterî yağlar, buldukları bitkilerden kendiliğinden veya bir yara açmayı müteakip ifraz edilmedikleri takdirde bitki aksamını su buharı destilâsyonuna tâbi tutarak yahutta kök, gövde, kabuk, yaprak, çiçek, meyva ve meyva kabukları gibi kısımları organik çözücülerle muamele edilmek suretile elde edilirler. Bugüne kadar çeşitli bitkilerden istihsal edilip tetkik edilmiş bulunan eterî yağlar 1500 ü aşmış olmasına rağmen bu uçucu yağlar koniferlerin ancak mahdut sayıdaki ağaç türleri odunlarında bulunmaktadır. Nitekim mutedil iklim zonuna ait bulunan ağaç türlerinden yalnız iğne yapraklılar eterî yağ ihtiva etmektedir. Herne kadar toprak ağaç odunları da eterî yağ vermekte iseler de bunlar çok çeşitli familyalara mensup olan bitkilerden elde edilen değişik vasıftaki mahsul-lerdir.

Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç odunlarının ihtiva ettikleri eterî yağlar ait oldukları ağaç türleri odunlarının teşhisinde de birer yardımcı faktör ol- maktadırlar. Odunun mekanik ve kimyasal şekil ve suretlerle işlenmesi sı- rasında açığa verdikleri özel kokular, ihtiva ettikleri eterî yağlar sebeble olup ekseriya hoş gidecek özelliktedirler. Ancak bu kokular bazı bitkilerde hissedilmeyecek derecede az bulunmaktadır. Kimyagere düşen vazife, hisse- dilmiyecek derecede de olsa koku veren bu maddeleri ait oldukları bitki ak- samından elde ederek bunların kimyasal terminasyonlarını yapmak, bünye ve formüllerini açıklamak ve böylece tıptaki kullanım yerini, bakterilere ve mantarlara karşı tesir kabiliyetlerini bulmaya yarıyacak olan ip uçlarını vermiye yardım etmektir.

Çeşitli ağaçların ve bunlara dahil bulunan iğne yapraklı ağaç türleri odunlarının ihtiva ettikleri eterî yağlar bazan bu ağaçların ana mahsulünü teşkil edecek kadar zengin bir durumdadırlar. Yahutta bu uçucu yağlar

odun artıklarından elde edilen tali bir mahsül hüviyetindedirler. Nitekim Hindistan, Japonya, Formoza, Meksika gibi deniz aşırı memleketlerde odun destilasyonu yoluna elde edilen eterî yağ mahsulleri iktisadî bir önem taşımaktadır.

Az veya çok nisbette bir karışım teşkil eden eterî yağlar ya bunları artan temperatur müvacehesinde fraksiyonlara ayırmak yahutta diğer kimyevi yollara baş vurulmak suretile bileşiklerine ayırılır. Bu bileşiklerden olan Terpenler $C_{10}H_{16}$, Sesquiterpenler $C_{15}H_{24}$, Alkoller, Aldehitler, Ketonlar, Asitler, Esterler ve Oksitler ilâh... eterî yağlar halinde parfümeri ve kozmetikte yahutta ilâçlara koku vermek maksadile eczacılıkta veya çözücü bir madde olarak boyacılık tekniğinde fazla miktarda kullanılmaktadırlar. Eterî yağların birçok bileşikleri kimya fabrikalarında yüksek değerleri olan maddeler haline kalbedilmektedirler. Meselâ Pinen den Kâfuru, Safrol, Eugenol dan Vanilin, Citronellal, Piperiton ve Pulegon danda Menthol elde edilmektedir. Bu maddelerin kazanıldığı birçok bitkiler ormanın sinesinde yetişmekte bulduklarına göre bunları yerli olarak kolayca elde etmek ve böylece muayyen bazı memleketlerin monopolundan kurtulmak mümkün olabilir.

Koniferlerden elde edilen eterî yağlar, piyasa ve endüstride buların kazanıldıkları bitki aksamına göre, ibre ve kozalak yağı ile, dikili ağaçlardan çıkarıldığına göre terebantın yağı ve odundan istihsal edilmesi halinde ise petrol yağı diye tefrik edilip adlandırılmaktadır.

Odun terebantın yağı veya petrol yağı denilen mahsul, bu maddeyi ihtiva eden odun aksamını küçük parçalara bölerek bunları subuharı destilasyonuna tabi tutmak yahutta organik çözümler yardımıyla odundan ekstrakte edilen mahsulü yine subuharı destilasyonuna maruz bırakmak veya 230 derecede destillemek suretiyle elde edilir. Alçak basınç kullanıldığı takdirde destilasyonun 40-120° temperaturler arasında yapılması mümkündür. Bu ameliye sonunda kolofan (reçine asidi) bakiye olarak kalır. Odunun kömürleştirilmesi sırasında yahutta, selüloz istihsalinde meydana gelen odun terebantın yağı, yekdiğerinden ayrı özelliklerde bulduklarından piyasada çıra yağı (kienöl), sulfat veya sülfid terebantın yağı adıyla muamele görürler. Çıra yağının bilinen petrol yağından kimyasal yönden farkı, fazla miktarda fenol, sirke asidi, furfural, diacetyl ve ilâh... gibi maddeler ihtiva etmesidir. Bundan başka bilhassa dip kütük aksamından elde edilmiş olan bazı çıra yağlarında oksijen ihtiva eden Borneol, Terpinol, Fenchylalkol, nadiren Kâfuru, Cineol ve Methylchavicol gibi kıymetli bileşikler bulunmaktadır. Koniferlerin 7 familyasından 4 ündeki bitkilerin odunlarından odun terebantın yağı elde edilebilir. Mütebaki 3 familya olan *Taxareae*, *Araucariaceae* ve *Cephalotaxaceae* bu hususta bahis konusu değildir. *Araucaria* lardan elde edilen kopal yağı bir nevi reçine mahsulüdür.

Koniferlerin 4 familyası olan *Podocarpaceae*, *Pinaceae*, *Taxodiaceae* ve *Cupressaceae* familyalarındaki bitkilerin odunlarında çok değişik özelliklere sahip olan ve içersinde değerli maddeler ihtiva eden odun terebantın yağı bulunmaktadır.

Nitekim *Podocarpaceae* familyasına mensup olan ve Tasmanya, Yeni Zelanda, kuzey Kalodonya, Borneo ve Şili de yetişmekte olan *Dacrydium Franklinii* Hook yahutta Huon çamı % 0,56 miktarında Huon çam yağı (Huon Pine Oil) adlı bir mahsul vermektedir. Bunun içersinde % 96 nisbetinde ve tabii olarak nadir bulunan Methyleugenol fenol eteri bulunmaktadır. Bu değerli madde parfümeri endüstrisinin çok önemli bir yardımcı maddesini teşkil etmektedir. Keza *Dacrydium elatum* Wall da % 4 miktarında sedir yağı kokusuna benzeyen ve içersinde 1 - Cedren ve d - Cedrol ihtiva eden bir yağ vermektedir.

Pinaceae familyasına mensup ağaçların odunları mevzubahis yağlar bakımından çok zengin bir durumdadır. Nitekim, Lâdin *Picea excelsa*, bizatihi reçine bakımından fakir olmakla beraber selüloz endüstrisinde sülfite metoduyla işlenmesi sırasında (Sülfite - terebantın yağı) denilen ve bol miktarda elde edilen bir mahsul vermektedir. Bu ameliye sonunda 1 ton lâdin selülozuna tekabül etmek üzere 0,35 Kg. terebantın elde edilmektedir. Lâdin - sülfite terebantın yağı değişmemiş bir durumda olan α - Pinen ile bunun değişmiş bir şekli olan P - Zymol ihtiva etmektedir. Piyasada bu sayede saf bir halde ve ucuz bir fiatla satılabilmekte olan Zymol maddesi, çözültücü olarak kullanılmaktadır.

Reçinece kıymetli olan *Douglasia* ve *Pseudotsuga taxifolia* odununda % 3,29 miktarında yağ destile edilebilmektedir. Bu yağ 1 - α - Pinen, % 6 1 - Camphen, % 14 1 - Limonen, % 32 1 - α - Terpeneol ihtiva etmektedir.

Lübnan sediri *Cedrus libanitica* odunundan % 3,5 miktarında hoş kokulu bir yağ destile edilmektedir. Bu yağın kimyasal bileşimi henedense yeter derecede tetkik edilmemiştir. Buna karşılık Himalaya sediri *Cedrus deodora* odunundan elde edilen yağın hüviyeti açıklanmış olup % 2,5 miktarında olan mahsul bilhassa Sesquiterpen bileşiklerini ihtiva etmektedir. Yağa hoş koku veren maddeler keton ve yağ asidi esteridir. Bu yağda da keza Sesquiterpen alkolü de mevcuttur.

Atlas sediri *Cedrus atlantica* odunu % 3 - 5 nisbetinde yağ ihtiva etmekte olup bileşiminde % 80 d - Cadinen % 5 de $C_6H_{14}O$ ketonu bulunmaktadır. Atlas sediri odunu bilhassa Cezairde cilt hastalıklarında, verem hastalığında ve gişai muhati iltihaplarında kullanılır. Yeni araştırmalar neticesinde Atlas ve Himalaya sediri odunu yağlarında iki izomer karışımından tereküp eden ve Atlanton $C_{15}H_{22}O$ denilen yeni bir Sesquiterpen ketonu elde edilmiş bulunmaktadır.

Çam odunlarından elde edilen eterî yağlar bilhassa teknik önemi haizdirler. Yağ istihsalı bakımından en başta gelen ağaç türleri kuzey Amerika çamlarından *Pinus palustris*, *Pinus ponderosa* ve *Pseudotsuga Douglasii* (Oregon Pine) dir. Amerikada «Naval stores» reçine sanayiinin % 12 terebantın yağı ve % 18 kolofanı, odun ve dip kütüğü aksamından elde edilmektedir. Piyasada iki tip odun terebantın yağına rastlanmaktadır. Bunlardan birisi alçak kaynama dereceleri olan ve «Wood spirits of turpentine» denilen bir fraksiyon diğeri de yüksek kaynama derecelerine sahip olan ve «White» ve «Yellow pine Oil» adını alan bir fraksiyondur.

1000 Kg. çam odunu talaşından 95 litre kolofan, 45 litre yağ elde edilmiştir. Bu yağın yarısını «Pine oils» denilen yüksek kaynama derecesi olan yağlar teşkil etmektedir. Pine oil'in % 40 ı bilhassa maden filizlerinden yüzeleme metodu ile maden istihsal ameliyesinde kullanılmaktadır. Mütebaki % 60 ı da tekstil, deri, sabun ve kimya endüstrilerinde istimal yeri bulmaktadır. Pine oil'in bileşimini α ve β - Pinen, Camphen, 1 - Limonen, α - ve β - Terpinen, Terpinolen ve oksijen ihtiva eden Cineol, dl - Fenchylalkol, Terpeneol, Kâfuru, 1 - Borneol ve Methylchavicol gibi değerli maddeler teşkil etmektedir.

Yüksek kaynama derecelerine sahip olan ve çamların dip kütük kısımlarından elde edilen «Yellow pine oil» den «Terpeneol» elde edilmektedir. Bu madde leylâk ve mayıs çan çiçeği kokusunda olduğundan bilhassa sabunların kokulandırılmasında fazla kullanılan ucuz bir koku maddesidir. Keza Yellow pine oil den Borneol de elde edilmekte olup bu madde hoş kokulu olan lâdin ibreleri yağının kokusunu veren sentetik Bornylasetat'ın istihsalinde kullanılır.

Batı Amerikada *Pinus monophylla* ve *Pinus Jeffreyi* odunlarından da neft yağı elde edilmektedir. Bunlardan birincisinin yağında α - Pinen ve Cadinen, ikincisinin yağında da % 90 - 95 nisbetinde n - Hepten ve az miktarda da Limonen ve Decylaldehid bulunmaktadır. Burada çok enteresan ve kayda değer bir husus petrolün bileşiklerinden olan n - Hepten'in bitki aleminde yegâne rastlanan bir misalini teşkil etmesidir. Bu maddedeki karbonlu hidrojen, destilasyondan sonra çok stabil ve mütecanis bir vassıf elde ettiğinden fiziksel ve kimyasal ölçmelerde kullanılır.

Karaçam, *Pinus nigra* dip kütük odunlarından elde edilen ekstrakt yağ da «Yellow pine oil» yağına çok müşabihtir. % $1^{1/2}$ - $2^{1/2}$ randımanında elde edilen bu yağ, zengin oksijen muhtevaları bulunan Camphen, Limonen, Terpinen, Terpeneol ve Fenchylalkol, Cineol, Borneol bileşiklerini ihtiva etmektedir.

Sarıçam, *Pinus silvestris* dip kütük odunlarından subuharı destilasyonu ile elde edilen yağda % 35 - 40 d - α -Pinen ve β - Pinen, % 40 - 50

Δ^3 - Caren ile Amerikan yağlarındakinin aksine olarak az miktarda içersinde oksijen bulunan bileşikleri ihtiva etmektedir.

Finlandiya, Almanya ve Rusya menşeli sarıçam dip kütük odunlarından elde edilen yağda sonradan yapılan incelemeler neticesinde bu yağın % 42,5 α - Pinen, % 32,5 Δ^3 - Caren, % 4 Terpinolen, % 14 Alkol, % 3 Sesquiterpen fraksiyonları, % 4 bakiye maddeler ihtiva ettiği anlaşılmıştır. Ayrıca alkol fraksiyonundan da % 1 - 1,5 miktarda kâfuru tecrit edilmiştir.

Çamdan natron veya sülfat metodu ile selüloz istihsalı sırasında talî bir mahsul olarak bol miktarda sülfat - odun terebantın yağı elde edilmektedir. Bu yağ, lâdin odunundan elde edilen ham petrol yağındaki aksine olarak oldukça çok miktarda değişmemiş bünyeye sahip $d - \alpha$ - Pinen ile az miktarda $d - \beta$ - Pinen ve Δ^3 ve Δ^4 - Caren ihtiva etmektedir.

Ham petrol yağı, içersinde odunun ayrışma bileşiklerini ihtiva etmesi sebebiyle yakıcı bir kokuya sahiptir. Ham petrol yağının destillenmesi suretile elde edilen daha mülâyim kokulu saf petrol yağının kokusu dikili gövdelerden elde edilen terebantın kokusundan farklıdır. Bu durum, her iki mahsulün kimyasal bileşikleri bakımından farklı olmaları sebebiyle meydana gelmektedir. Bu değişik durum dolayısıyla bazı kullanım sahalarında meselâ boyacılık tekniğinde ve sentetik kâfuru istihsalinde petrol yağı terebantın yağının yerini tutamamaktadır. Petrol yağı ve bunun hidrojenlendirilmiş mahsulü olan Hydroterpen, ucuzluğu dolayısıyla bazı maksatlar için gayet önemli bir çözücü madde olarak kullanılır.

Taxodiaceae familyasına mensup bazı ağaç türleri odunlarından da nevi şahsına mahsus özellikte eterî yağlar elde edilmektedir. Meselâ güney Çinde yetişmekte olan *Cunninghamia lanceolata* nın gövde ve kök odunlarından latif kokulu bir eterî yağ destillenebilir. Bu yağın bileşiminde fazla miktarda Cedrol ve bundan başka α - ve β - Pinen, Camphen, β - Phellandren, Limonen, Cedren, Terpeneol, Borneol ve Cineol bulunmaktadır.

Taxodiaceae familyasının diğer bir ağacı olan Japon sediri namıyla maruf *Cryptomeria Japonica* odunundan % 1,5 nisbetinde hoş kokulu Sugi root oil denilen bir eterî yağ elde edilmektedir. Japonyada bu ağaç odunundan yapılan fiçılarda meşhur pirinç birası (Sake) yapılır ve muhafaza edilir. Bu eterî yağın bileşiminde katı haldeki Cryptomeradol alkolü bulunmuştur.

Bataklik servisi, *Taxodium distichum* ağacı odununun talaşları alkolle yapılan ekstraksiyonu ve müteakiben vakum destilasyonu sonunda $C_{12}H_{20}O$ formülünde bir aldehid vermektedir.

Cupressaceae familyasında bulunan ağaç türleri odunları da değişik bileşimlerde eterî yağlar vermektedirler. Meselâ *Callitris quadrivalvis* -

Sandarak odunu yağı, bu ağaç odunundan % 2 nisbetinde elde edilmekte ve bileşiminde % 5 Carvacrol ve Hydrothymochinon fenolleri bulunmaktadır.

Avusturalyada bulunan *Callitris* türleri odunlarından da 1 - Citronen asidi elde edilmektedir. Bu maddenin termit tahribatına karşı odunu koruduğu kuvvetle tahmin edilmektedir. Keza *Callitris glauca*, *Callitris intratropika* ve *Callitropsis araucaroides* yağından Callitrol den başka katı durumdaki Guajol $C_{15}H_{26}O$ elde edilmiştir. Sonuncusunda ise Eudesmol $C_{15}H_{26}O$ ve Dehydrogeranium asidi $C_{10}H_{14}O_2$ bulunmaktadır.

Mazı, *Thuja* türleri yapraklarında da nevi şahsına munhasır kokuda eterî yağlar bulunmaktadır. Meselâ Doğu mazısı, *Thuja occidentalis* odunundan elde edilen eterî yağ *Juniperus virginiana* odunundan elde edilene müşabihdir. Buna mukabil kök odunundan istihsal edilen yağ, esmer renkli olup Thymochinon kokusundadır.

Cupressus sempervirens pyramidalis de % 1,13 miktarında bir eterî yağ vermektedir. Fakat bu yağın bileşimi henüz tetkike muhtaç bir durumdadır.

Chamacyparis obusta'nın gövde odunundan da % 2,4 nisbetinde esmerimtrak kırmızı bir yağ elde edilmekte olup bileşiminde % 70 nisbetinde d - α - Pinen ve takriben % 24 Sesquiterpene bulunmaktadır. Buna karşılık açık sarı renkteki kök odunu yağı da Kâfuru yağı kokusunda olup bileşiminde d - α - Pinen, d - α - Terpinoel, Cadinen, Camphen, Borneol, Isoborneol ve Kâfuru bulunmaktadır.

Chamaecyparis Lausoniana odunu talaşları da geniş mikyasta su buharı destilasyonuna tabi tutulmakta ve böylece % 1,6 nisbetinde yağ elde edilmektedir. Şayet ameliye reçinece zengin odun aksamı ile yapılırsa bu takdirde elde edilen yağ miktarı % 10 u bulmaktadır. Bu yağın muhtevasında, % 60 - 61 d - α - Pinen, % 6 - 7 Dipenten, % 11 serbest Berneol, % 6 - 7 Cadinen ve bunlardan başka form ve sirke asidi, bağlı bir haldeki form ve Caprin asitleri bulunmaktadır.

Bazı ardıç türü odunları da önemli miktar ve değerlerde eterî yağlar vermektedirler. Nitekim adi ardıç *Juniperus communis* türü odunundan elde edilen terebantın yağı, ardıç tohumlarından istihsal edilen yağla karıştırılmak suretile veteriner tatbikatında ve ayrıca haricen kullanılan ev ilaçlarının hazırlanmasında istimal edilmektedir.

Akdeniz memleketlerinin karakteristik ardıç türlerinden birisi olan Katran ardıcı, *Juniperus oxycedrus*'ın gövde ve dal odunlarından Oleum cadium, Pix Juniperi yahutta Oleum Juniperi empyreumaticum denilen bir yağ elde edilmektedir. Subuharı destilasyonu suretile % 3 nisbetinde elde edilen esmerimtrak kırmızı renkte ve katrana benzemete olan bu yağ, % 21 ... 30,6 Sesquiterpen Cadinen ihtiva etmektedir.

Keza kuzey Amerikada çok münteşir bir vaziyette olan ve kurşun kalemi, sığara kutuları ve ilâh... imalinde kullanılan kurşun kalemi ardıcı, *Juniperus virginiana*'nın artık ve talaşlarından da % 1 - 3 nisbetinde bir yağ destillenmektedir. Amerikada her yıl ortalama olarak 68 ton miktarında istihsal edilen bu yağın içersinde tersiyer bir Sesquiterpenalkol'ü olan Cedrol ile Cedren Sesquiterpen'i ve bunlardan başka primer ve doymamış Sesquiterpen alkollerini olan Cedranol ve Pseudocedrol maddeleri bulunmaktadır. Bu aslı maddelerden Cedrol'a -kendiliğinden kristallenmekte olduğundan - eski adıyla ardıç kâfurusu da denilmektedir.

Netice :

Çeşitli iğne yapraklı ağaç odunları, özel kokulara ve özelliklere sahip olan (eterî yağ) lar ihtiva etmektedirler. Bu yağların bazı ağaç türleri odunlarında çok miktarda bulunuşu bunların iktisadî bir şekilde istihsalini mümkün kılmaktadır. Odun eterî yağlarının içersinde Terpene, Sesquiterpene ve oksijen ihtiva eden bileşikler bulunmaktadır. Böylece elde edilen eterî yağlar, ya doğrudan doğruya yahutta kimyasal bir muameleye tâbi tutularak tasfiye edildikten sonra kullanılmaktadırlar. İğne yapraklı ağaç odunlarından elde edilen odun terebantın yağı, dikili ağaçlardan elde edilen terebantın yağı ile bunların ibre ve kozalaklarından istihsal edilebilen ibre ve kozalak yağlarından ve ağacın çıralı aksamından çıkarılan çıra yağı (kienöl) ile selüloz istihsalinde meydana gelen tâli mahsuller arasında bulunan yağlardan farklı özellikte bulunmaktadır.