

Doğu ladini (*Picea orientalis*) ve meşe (*Quercus* spp.) kabuklarının kimyasal bileşimi

Oktay Gönültaş^{a,*}, Mualla Balaban Uçar^b

Özet: Bu çalışmada, orman işletmelerinde kesim sonrası ortaya çıkan doğu ladini (*Picea orientalis*) kabukları ve ahşap levha endüstrisinde levha üretimi sonrası ortaya çıkan endüstriyel atık meşe (*Quercus* spp.) kabuklarının kimyasal bileşimi temel odun analizleri ve fenolik bileşik analiz metotlarıyla incelenmiştir. Kabuklarda kül tayini sonuçlarına göre Artvin ve Trabzon ladin örneklerinde % 4.31 ve % 3.99 kül bulunurken meşe kabuğunda % 10.02 gibi yüksek sonuç belirlenmiştir. Sıcak su çözünürlüğünün ladin örneklerinde meşeye göre daha yüksek olduğu ortaya konulmuştur. Artvin ladin, Trabzon ladin ve meşe kabuklarında kalıntı lignin sırasıyla % 19.53; % 20.61 ve % 18.49 olarak belirlenirken α -selüloz miktarı için % 37.28; % 37.92 ve % 41.59 değerleri elde edilmiştir. Toplam fenol tayini ve butanol HCl yöntemi sonuçlarına göre Artvin ladin kabuğu en yüksek değerlere sahiptir. Ladin ve meşe kabuğu örneklerinde hidrolize tanenler olan gallo tanen bulunurken ellag taneni içeriği belirlenememiştir.

Anahtar kelimeler: Doğu ladini, Meşe, Kabuk, Temel bileşenler, Fenolik ekstraktifler

Chemical composition of oriental spruce (*Picea orientalis*) and oak (*Quercus* spp.) barks

Abstract: In this study, the chemical composition of bark from oriental spruce (*Picea orientalis*), which occur as a result of logging production of forestry enterprises, and oak (*Quercus* spp.) bark, which are industrial waste of the wood panel industry after board production, were analyzed by wet chemical analysis of wood and analysis methods of phenolic compound. Ash content values of the barks obtained from Artvin and Trabzon area were 4.31% and 3.99%, respectively, while the oak bark samples were 10.02%. Hot water solubility of the spruce bark samples were higher than the oak bark samples. Residual lignin contents of Artvin spruce, Trabzon spruce, and oak were 19.53%, 20.61%, and 18.49%, while α -cellulose contents were 37.28%, 37.92%, and 41.59%, respectively. The results of the total phenol content and butanol-HCl assay showed that Artvin spruce barks had higher values than other bark samples. As hydrolysable tannins, there were gallo tannin in the samples of spruce and oak barks whereas ellagic tannin content has not been determined.

Keywords: Oriental spruce, Oak, Bark, Main components, Phenolic extractives

1. Giriş

Ahşap işleyen endüstrilerde ve orman işletmelerinde tomruk üretimi sırasında ortaya çıkan ağaç kabuğu önemli bir yenilenebilir atık durumundadır. Özellikle levha ürünleri üretimi yapan endüstriyel tesislerde üretim prosesleri sonucunda önemli miktarlarda kabuğun ortaya çıkması söz konusu atığı uygun bir şekilde bertaraf etme ihtiyacını doğurmuştur. Ancak kabuk, önemli bir biyokütle kaynağıdır ve değişik proseslerle yenilenebilir hammadde olarak kullanılarak maksimum düzeyde yararlanılması ve bu biyokütle kaynağının ekonomiye kazandırılması mümkündür. Orman ürünleri endüstrisinde kullanılan hammaddelerde kabuğun bulunması istenmeyen bir durumdur. Bundan dolayı atık olarak görülen kabuk genelde yakılarak enerji üretiminde kullanılır. Ancak bazı ağaç türü kabuklarından ekstraksiyon ile çeşitli kimyasallar elde etmek mümkündür. Bu sebepten dolayı son yıllarda, atık kabuğa karşı ilgi her geçen gün artmakta, farklı kabuk

örneklerinin anatomik yapısı ve kimyasal bileşimini inceleyerek kabuktan faydalanma olanaklarını araştıran çok sayıda çalışma yapılmaktadır (Özdemir, 2010; Miranda vd., 2012; Feng vd., 2013; Şen vd., 2010; Pasztory vd., 2016; Kain vd., 2015)

Ağaç kabukları çok eski zamanlardan beri insanoğlu tarafından değişik amaçlar için kullanılmaktadır. Amerika'da yerliler huş ağacı kabuğunu kano yapımında ve taba adını verdikleri giysilerin üretilmesinde kullanmışlardır. Bunların yanında kabuklar şişe mantarı, tanen üretimi, boyar maddelerin üretiminde, sakız, reçine, lateks, gıda maddelerinde, aromatik maddelerin üretiminde, olta yapımında, ok zehiri üretiminde, tıpta kullanılan antibiyotik özellikteki bileşiklerin üretiminde kullanılmıştır. Ayrıca kabuk; toprak ıslahında, ahır ve kümes altlığı olarak, yapraklı ağaç kabukları bazı peyzaj uygulamalarında, izolasyon levhaları, yonga ve lif levha üretiminde, beton güçlendirici olarak, sepilme maddesi olarak, mangal kömürü ve briket halinde şömine yakıtı olarak, öğütülmüş

✉ ^a Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Bursa

^b İstanbul Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, İstanbul

@ ^{*} **Corresponding author** (İletişim yazarı): oktay.gonultas@btu.edu.tr

✓ **Received** (Geliş tarihi): 14.07.2017, **Accepted** (Kabul tarihi): 26.09.2017



Citation (Atıf): Gönültaş, O., Balaban Uçar, M., 2017. Doğu ladini (*Picea orientalis*) ve meşe (*Quercus* spp.) kabuklarının kimyasal bileşimi. Turkish Journal of Forestry, 18(4): 321-327. DOI: [10.18182/tjf.328494](https://doi.org/10.18182/tjf.328494)

kabuklar oyun sahaları, patikalar, golf sahaları ve yolları ve kayak pisti rampalarında örtü malzemesi olarak, çeşitli biyobazlı tutkalların üretiminde hammadde olarak, petrol esaslı deniz kirliliği durumlarında absorbe edici olarak ve bazı el yapımı kağıtların bileşiminde az miktarda kullanılmaktadır. Ayrıca plastik malzemelere katılarak ambalaj malzemesi üretimi denenmekte ve hayvan yemi maddesi olarak kullanılabilirliği araştırılmaktadır (Harkin ve Rowe, 1971; Kantay ve Köse, 2006; Dönmez ve Dönmez, 2013). Kabuk doğrudan yakılarak enerji üretiminde de kullanılabilir. Ancak kabuğun yakılması ile elde edilecek kalori değeri kabuğun rutubetine bağlıdır. % 55-60 civarında rutubet içeren kabuğun yakılması ile 1000-5000 cal/g enerji elde edilebilir (Demetçi, 1982).

Kabuk odundan sonra ağaç gövdesindeki ikinci en önemli doku kısmıdır. Türe ve yetiştirme koşullarına göre kabuk oranı değişmekle birlikte ülkemiz için bu değerler ortalama % 12,5 olduğu bildirilmektedir (Kurt ve Mengeloğlu, 2006). Ağacın dallarında ve tepe kısmında bu oran % 20-35'lere kadar çıkmaktadır. Yine ağaç gövdesinin dip kısımlarında ve köklerde bu oran gövde kısmından daha yüksektir (Fengel ve Wegener, 1984). Dutkuner ve Koparan (2016) tarafından yapılan çalışmada Isparta bölgesinde idare müddetini doldurmuş bir kızılçam ağacından ortalama 92 kg, karaçamdan ise 99 kg kabuk elde edilebileceği ortaya konulmuştur. Yine bir diğer çalışmada Türkiye'de orman ürünleri endüstrisinde yıllık yaklaşık 2 milyon m³ atık kabuğun ortaya çıktığı bildirilmektedir (Dönmez ve Dönmez, 2013).

Kabuktan faydalanmak için anatomik yapısını yanında kimyasal yapısının da bilinmesi oldukça önemlidir. Kabuk; lifler, mantar tabakası ve paransim hücrelerinde depo edilen maddeler olarak üç fraksiyonda incelenecek olursa lif fraksiyonunun kimyasal yapısı odunkine benzer bir şekilde selüloz, polyoz ve ligninden oluşurken, diğer iki fraksiyon büyük oranda ekstraktif maddeden oluşmaktadır. Kabuk ekstraktifleri lipofilik ve hidrofilik bileşenler olarak ikiye ayrılabilir. Lipofilik fraksiyon etil eter ve diklormetan gibi apolar çözücü ekstraksiyonu ile izole edilebilirken, hidrofilik fraksiyon su, aseton ve etanol gibi polar organik solventlerle izole edilebilir (Sjöström, 1981). Kabuğun kimyasal bileşimi incelendiğinde odundan en büyük farkı polifenoller ve suberinin daha yüksek oranda bulunmasıdır. Bunun yanında polisakkarit oranı düşüktür ve ekstraktif oranı daha yüksektir. İç kabuk ve dış kabuk arasındaki anatomik yapı farkları kimyasal bileşimde de görülmektedir. İç kabuktan dış kabuğa gidildikçe ekstraktif madde miktarı ve polisakkarit bileşimi düşerken, lignin ve polifenolik bileşiklerin oranı artmaktadır (Fengel ve Wegener, 1984). Odunda olduğu gibi kabuk polisakkaritleri içinde glukoz ana bileşenlerdir ve türlere göre değişim göstermekle birlikte % 16-41 arasındadır. Dış kabukta iç kabuktan daha az glukoz birimi bulunmaktadır. Kabuk selülozunun ortalama polimerizasyon derecesi aynı türün odununa göre daha düşüktür ancak daha yüksek polidispersiteye sahiptir (Timell, 1961). Yine kabuk selülozunun (selüloz I) kristalite derecesi odun selülozundan daha düşüktür (Binotto vd., 1971). Kabuk polyozlarının kimyasal yapısının incelendiği birçok çalışmadaki sonuçlara göre, polyoz bileşimi olarak ilgili türün odunu ile benzer kimyasal bileşim belirlenmiştir. Ancak bileşimde bazı varyasyonlar ve değişik oranlar görülmektedir (Fengel ve Wegener, 1984). Kabuğun ekstraktif madde bileşimi genellikle odundan daha

yüksektir. Ekstraktif madde bileşimi türlere göre değişmekle birlikte elde edilen ekstraktif miktarı ve bileşimi ekstraksiyonda kullanılan solventlere göre de değişiklik gösterebilir. Ekstraktif bileşiklerin çok çeşitli olmasından dolayı çeşitli çözücülerle ardışık ekstraksiyon aşamaları ile elde edilebilirler (Fengel ve Wegener, 1984). Tanenler birçok bitkinin odun, dal, yaprak, kabuk ve meyvelerinde bulunan fenolik yapıdaki doğal biyopolimerlerdir. Özellikle ağaç kabukları yüksek oranda tanen içermektedir. Kendileri kondanse bileşikler olmasına rağmen formaldehitte reaksiyon verme kabiliyetleri oldukça yüksektir. Bu özelliklerinden dolayı birçok farklı alanda kullanılmaktadırlar (Frihart, 2000).

Lignanlar ve neolignanlar birçok ağacın kabuklarında bulunan antioksidant özellikteki bileşiklerdir. *Picea mariana* kabuk sulu ekstraktının etil asetat fraksiyonunda; pinosinonol, secoisolaricinesinonol, isolaricinesinonol ve α -conidendrin gibi lignanların bulunduğu bildirilmektedir. Ayrıca birçok ladin türü (*Picea abies*, *Picea glauca* ve *Picea omorika*) öz odunu ve budak odununda hydroxymatairesinonol türü lignanların bulunduğu bilinmektedir (Garcia-Perez vd., 2012). Doğu ladin kabuklarında ise izolaricinesinonol ve matairesinonol bulunduğu ortaya konulmuştur (Hafizoğlu vd., 1997). *Picea sitchensis* (sıtka ladin) kabuğunda antifungal özellikteki stilben glikozitler olan astringin ve isorhapontin bulunduğu bildirilmektedir (Umezewa, 2001). Maenpaa (2013) *Picea abies* kabuk ekstraktında ana stilben glikozit bileşiği olarak isorhapontini belirlemiştir. *Picea orientalis* kabuk reçinesinde monoterpenler; δ -3-karen, α -pinen ve β -pinen; seskiterpen olarak trans-karyofilen bulunduğu bildirilmektedir (Hafizoğlu ve Reunanan, 1994). Türkiye'de kullanılan tıbbi bitkileri inceleyen Baytop (1999) *Quercus robur* (saplı meşe) ve diğer meşe türlerinin kabuklarının gallik asit ve renk maddeleri bakımından zengin ekstraktının kuvvetlendirici ve antiseptik olarak kullanıldığını bildirilmektedir. Meşe kabukları bulunan gallo tanen bakır, kurşun tuzları ve alkaloidlerle zehirlenmelerde meşe kabuğu veya mazi ile hazırlanmış infüzyonların içirilmesinin, tanenlerin bu maddeleri bağlayıcı ve absorpsiyonlarını önleyici özellikleri nedeniyle faydalı olduğu bildirilmiştir (Aydın ve Üstün, 2007). Çeşitli kabuk polifenolik ekstraktları anti fungal etkisinden dolayı şarap üretiminde fermantasyon sırasında laktik asit üretmek fermantasyon çözültisinin bozunmasına neden olan bakterilerin gelişimini önlemektedir. Üç iğne yapraklı türünün iç kabuklarından elde edilen sıcak su ekstraktının odunda çürüklük yapan mantar misellerinin gelişmesini önlediği belirlenmiştir (Hon ve Shiraishi, 2001). *Picea abies* kabuğunun soyulmasında kullanılan suyun sazan balıkları üzerinde kronik toksiditeye neden olduğu belirlenmiştir. Ayrıca kabuk soyma atık suları özellikle metan üreten bakteriler üzerinde de yüksek derecede toksik etkisi vardır (Hon ve Shiraishi, 2001).

Anorganik madde bakımından ise kabuk genellikle oduna göre daha zengindir. Ayrıca kabukta bulunan elementlerin miktarı da oduna oranla farklılık gösterir. Birçok türde kabuk anorganik madde miktarı odunun neredeyse 10 katı kadardır. Kabuk külü bileşiminde en fazla görülen element kalsiyumdur, potasyum ve magnezyum ise ikinci en fazla orandaki elementlerdir. Çoğu zaman diğer elementlerin toplam anorganik madde içindeki payları %1 kadardır. Kabuk daha fazla asidik bileşen içermesinden dolayı oduna göre daha asidik yapıdadır. Martin ve Gray

(1971) tarafından yapılan çalışmada 9 çam türünün kabuk pH değerleri 3,1-3,8 arasında bulunmuştur. Ayrıca dış kabuk iç kabuktan daha asidiktir. Bunun yanında sıcak su ekstraktları da soğuk su ekstraktından daha asidiktir.

Bu çalışmanın amacı; orman işletmelerinde kesim sonrası ortaya çıkan ladin (*Picea orientalis*) kabukları ve ahşap levha endüstrisinde levha üretimi sonrası ortaya çıkan yenilenebilir endüstriyel atık durumunda olan meşe (*Quercus* spp.) kabuklarının kimyasal yapısını ana bileşenler ve fenolik bileşik analiz metotlarıyla inceleyerek ortaya koymak ve muhtemel kullanım alanları için öneriler getirmektedir. Böylelikle atık durumundaki kaynaklar yenilenebilir biyopolimere çevrilerek ülke ekonomisine kazandırılacaktır.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Materyal

Bu çalışmada materyal olarak doğu ladin (*Picea orientalis*) ve saplı meşe (*Quercus robur*) ile sapsız meşe (*Quercus petraea*) kabukları karışımı kullanılmıştır. Ladin kabuğu örnekleri Artvin ve Trabzon bölgesi orman işletmelerinden, üretim kesimlerinden elde edilmiş tomrukların kabuk soyma aleti ile soyulmasının hemen ardından kabukların toplanması şeklinde alınmıştır. Meşe (saplı ve sapsız meşe) kabuğu karışımı ise Kastamonu Entegre Ağaç Sanayi ve Ticaret A.Ş.'nin kabuk soyma işleminden çıkan üretim atıklarından temin edilmiştir. Kabuk örnekleri içerisindeki ahşap parçaları ve diğer safsızlıklar (taş ve metal parçaları, yosun, yaprak, plastikler) temizlenerek oda sıcaklığında birkaç hafta bekletilip % 10-12 rutubete kadar kurumaları sağlanmıştır. Daha sonra kabuk örnekleri öğütme için uygun boyutlara parçalanmıştır. Ardından Willey değirmende öğütülmüştür. Kimyasal analizlerde kullanılacak kabuk örnekleri Tappi T 257 cm-85'de verilen uygun analiz boyutuna (40-100 mesh) Retsch AS-200 eleme sistemi ile elenerek cam kavazalara konulmuş ve etiketlenmiştir.

2.2. Kabuk örneklerinde temel kimyasal analizler

Örneklerinde uygulanan temel kimyasal analiz metotları Çizelge 1'de verilmiştir. Bu çalışmada kabuk örneklerinin holoselüloz tayininde analiz örneklerinin kabuk olması ve kabuğun yapısındaki polisakaritlerin odun örneklerine göre daha düzensiz ve düşük kristal yapısından dolayı reaksiyon ortamının sıcaklığı Balaban (2002)'nin önerdiği 75°C yerine daha ılımlı bir delignifikasyon ortamı sağlamak için 65°C olarak uygulanmıştır. Lignin tayininde kullanılan örneklerdeki ekstraktif maddelerin ligninle kondenzasyon ürünleri oluşumunu önlemek için ardışık üç aşamalı sikloheksan, alkol-sikloheksan ve sonra olarak alkol ekstraksiyonu uygulanmıştır.

Çizelge 1. Temel kimyasal analizlerde kullanılan metotlar

Kimyasal analiz	Metot
Kül tayini	Tappi T 211 om- 85
Sıcak su çözünürlüğü	Tappi T 207 om-88
%1 NaOH çözünürlüğü	Tappi T-212 om-88
Sikloheksan, etanol-sikloheksan, Etanol çözünürlükleri ve alkol çözünürlükleri	Tappi T 204 om-88
Holoselüloz tayini	Asitlendirilmiş sodyum klorit yöntemi Jayme (1942); Wise vd. (1946)
Kalıntı lignin tayini	Runkel ve Wilke, 1951
Asitte çözünür lignin tayini	Tappi UM-250
α -Selüloz tayini	Tappi T 203

2.3. Kabuk örneklerinde fenolik bileşiklerin belirlenmesi

Örneklerde metol su çözünürlüğü Scalbert ve Haslam, (1987)'de belirtildiği şekilde gerçekleştirilmiştir. Kabuk örneklerinde toplam fenol tayini Singleton ve Rossi (1965) tarafından geliştirilen Folin-Ciocalteu metoduna göre belirlenmiştir. Kabuklarda kondanse tanen miktarı Butanol-HCl yöntemi ile belirlenmiştir ve sonuçlar siyanidin ekvivalenti olarak ifade verilmiştir (Govindarajan ve Mathew, 1965). Ellag taneni tayini için asitlendirilmiş NaNO₂ yöntemi kullanılmıştır (Bate-Smith, 1972). Gallo tanen tayini için ise Inoue ve Hagerman, (1988) tarafından geliştirilen rodanine yöntemi uygulanmıştır.

3. Bulgular

3.1. Kabuklarda temel analiz sonuçları

Ladin kabuğu örneklerindeki kül miktarı incelendiğinde Artvin bölgesinden alınan kabuk örneği % 4.31, Trabzon bölgesinden alınan örnek % 3.99 kül içerdiği görülmektedir. Miranda vd. (2012) avrupa ladin kabuğunun % 3.3; sarıçam kabuğunda ise % 4.6 kül miktarı belirlemiştir. Hafızoğlu ve Usta (2005) doğu ladin kabuğundaki kül miktarını incelediği çalışmada iç kabuk için % 2.5 ve dış kabuk için % 4.8 değerini belirlemiştir. Bu sonuçlara göre çalışmada elde edilen sonuçlar benzerdir. Meşe kabuk örneğinde ise % 10.02 kül miktarı belirlenmiştir. *Quercus cerris* kabuğu % 14 kül içerirken (Branca vd., 2007), Balaban ve Uçar (2001) tarafından yapılan çalışmadaki kasnak meşesi için verilen değer % 13.48'dir. Ladin kabuğu için bölgeler arasında ortaya çıkan farklılık yetişme ortamına bağlı olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 2'de verilen kabuk örneklerindeki sıcak su çözünürlüğü değerleri incelendiğinde en yüksek çözünürlük değerinin % 23.17 ile Artvin ladin örneğinde belirlendiği görülmektedir. Trabzon ladin kabuk örneği % 21.65 ve meşe kabuk örneğinde ise % 18.39 değeri belirlenmiştir. Yemele vd. (2010) *Picea mariana* kabuğu sıcak su çözünürlüğü % 12.7; *Populus tremuloides* (titrek kavak) için % 17.7 olarak belirlemiştir. Hafızoğlu vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada ise doğu ladin iç kabuk için % 17.9 dış kabuk için % 21.5 değerleri verilmektedir. Yine Balaban ve Uçar (2001) tarafından yapılan çalışmada kasnak meşesi için % 14.56 değeri belirlenmiştir. Diğer çözünürlük sonuçlarında olduğu gibi % 1 NaOH çözünürlüğü değerlerinde de en yüksek sonuçlar % 53.87 ile Artvin ladin örneğinde, ardından Trabzon ladin % 49.44 ve meşe örneğinde % 47.67 olarak belirlenmiştir. *Pinus densiflora* kabuğu için % 49.7; *Cryptomeria japonica* kabuğu için %

43.6 değerleri bildirilmektedir (Kofujita vd., 1999). Hafizoğlu vd. (1997) tarafından yapılan ve beş farklı bölgeden ladin kabuk örneklerinin incelendiği çalışmada ise % 1 NaOH çözünürlüğü iç kabuk için en yüksek % 45.1; dış kabuk için en yüksek değer % 51.0 olarak belirlenmiştir. Kabuk örneklerinde klasik iki aşamalı alkol-siklohegzan ve alkol ekstraksiyonu tüm ekstraktif maddeleri örnekten uzaklaştırmada yetersiz kalmaktadır. Bu nedenden dolayı sokslet ekstraksiyonu siklohegzan, alkol:siklohegzan (1:2) ve alkol ekstraksiyonu şeklinde ardışık üç aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada Trabzon ladin örneği için sırasıyla, % 3.26; % 14.07 ve % 1.72 değerleri belirlenmiştir. Bu değerler Hafizoğlu vd. (1997) ve Hafizoğlu ve Usta (2005)'te verilen değerler ile uyum içindedir. Meşe ardışık ekstraksiyon sonuçları ise sırasıyla % 1.68; % 8.94 ve % 1.47 şeklindedir.

Üç basamakta ekstrakte edilmiş kabuk örneklerinde ilk olarak standart asitte kalıntı lignin prosedürü uygulanmıştır. Bu işlem sonucunda; Artvin ladin için % 32.59; Trabzon ladin için % 34.15 ve meşe için % 33.57 değerleri elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar örnekteki gerçek lignin değerlerinden oldukça yüksektir. Bu durumun sebebi kabuk örneklerinin yüksek oranda fenolik ve asitte çözünmeyen bileşikler içermesidir. Bu bileşikler kalıntı lignin tayin yöntemi sırasında kalıntı lignin ile etkileşerek örnekte uzaklaştırılmamakta ve dolayısı ile kalıntı lignin gibi hesaplanmaktadır. Bu sakıncayı gidermek için, üç aşamalı apolar çözücü ekstraksiyonundan sonra elde edilen örnekler lignin tayini öncesinde, ilave olarak %1'lik NaOH ile ekstrakte edilerek lignin tayininde hataya neden olan bu fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması sağlanmıştır. % 1 NaOH ekstraksiyonu ardından gerçekleştirilen kalıntı lignin tayininde ise Artvin ladininde % 19.53; Trabzon ladininde % 20.61 ve meşe kabuk örneğinde % 18.49 değerleri belirlenmiştir. Kasnak meşesi kabuğunda % 16,16 (Balaban ve Uçar,2001); doğu ladinini iç kabuğunda % 18.5 dış kabuğunda % 23.1 (Hafizoğlu vd., 1997); okaliptüs kabuğunda % 16.73 (Vazquez vd., 2008); kalıntı lignin değerleri bildirilmektedir. Çizelge 2'de verilen asitte çözünür lignin değerleri incelendiğinde Artvin ladin örneği için % 0.56; Trabzon ladin % 0.43 ve meşe için 1.40 değerleri görülmektedir. Okaliptus kabuğunda % 2.48

(Vazquez vd., 2008); Avrupa ladininde % 1.1; sarıçam kabuğunda % 0.8 (Miranda vd., 2012) çözünür lignin değerleri belirlenmiştir. Meşe örneğinde belirlenen değerler Balaban ve Uçar (2001)'in kasnak meşesi için belirlediği % 1.58 değeri ile örtüşmektedir. Elde edilen sonuçlar yapraklı ve iğne yapraklı ağaç kabukları için beklenen değerlerdedir.

Kabuk örneklerindeki toplam polisakarit miktarını gösteren analiz olan holoselüloz tayininde, elde edilen değerler incelendiğinde en yüksek holoselüloz veriminin meşe kabuğunda % 63.10; Artvin ladin örneğinde % 59.20 ve Trabzon ladin örneğinde % 59.79 olduğu belirlenmiştir. Ancak bu değerler gerçek holoselüloz verimlerini yansıtmamaktadır. Bunun sebebi, etkin bir delignifikasyon işlemi ile ligninin tamamen örneklerden uzaklaştırılmaması, aynı zamanda delignifikasyon sırasında bazı polisakaritlerin ortamdan çözünerek uzaklaşmasıdır. Bu sebeple holoselüloz örneklerinde kalıntı ve asitte çözünür lignin tayinleri yapılmış ve bunların toplamı holoselüloz veriminden çıkarılarak gerçek holoselüloz değerleri hesaplanmıştır. Delignifikasyon işlemi sırasında uygulanan NaClO₂ çözücü, ligninin yapısını büyük ölçüde değiştirmektedir. Yapısı değişikliğe uğramış olan lignin, başlangıçtaki materyale kıyasla farklı davranışlar göstermekte, asit koşullarda çözünerek ortamdan uzaklaşmaktadır. Bu nedenle holoselüloz örneklerinde yalnızca kalıntı lignin tayinleri uygulamak yetersiz olmakta ve holoselüloz örneklerinde asitte çözünür lignin tayinleri ile gerçek lignin değerleri hesaplanmaktadır. Holoselüloz içerisindeki kalıntı ve çözünür lignin değerleri Çizelge 4'te verilmiştir. Böylece kabuk holoselülozu içerisindeki klason lignini ve asitte çözünür lignin değerleri toplanarak bulunan değer, orijinal holoselüloz verimlerinden çıkartılmış ve gerçek holoselüloz verimleri elde edilmiştir. Bu düzeltilmiş holoselüloz verim değerlerine göre, Artvin ladin % 48.07, Trabzon ladin % 49.48 ve meşe için % 44.79'dur. Meşe için belirlenen değer Balaban ve Uçar (2001)'de elde edilen % 44.84 değerine benzerdir. Literatür incelendiğinde *Pinus pinaster* kabuğunda % 48.4 (Fradinho vd., 2002); Avrupa ladin kabuğunda % 42.7 ve sarıçam kabuğunda % 37.6 (Miranda vd., 2012) değerleri görülmektedir.

Çizelge 2. Kabuk örneklerinde kül tayini ve çözünürlük değerleri (Fırın kuru ağırla oranla %)

Örnek	Kül	Çözünürlükler					Toplam I+II+III
		Sıcak Su	%1 NaOH	Etanol -I-	Et-OH/Siklohegzan -II-	Siklohegzan -III-	
Artvin Ladin	4.31	23.17	53.87	1.72	14.07	3.26	19.05
Trabzon Ladin	3.99	21.65	49.44	1.02	15.68	2.91	19.61
Meşe	10.02	18.39	47.67	1.47	8.94	1.68	12.09

[†]fırın kuru kabuğa oranla

Çizelge 3. Kabuklarda klason lignini ve asitte çözünür lignin tayini sonuçları (Fırın kuru ağırla oranla %)

Örnek	Klason lignin I	Asitte çözünür lignin II	% 1 NaOH ekstraksiyonu sonrası klason lignin III	Toplam lignin	
				A I+II	B II+III
Artvin Ladin	32.59	0.56	19.53	33.15	20.09
Trabzon Ladin	34.15	0.43	20.61	34.58	21.04
Meşe	33.57	1.40	18.49	34.97	19.89

Çizelge 4. Kabuklardaki holoselüloz ve holoselülozda kalan lignin değerleri (Fırın kuru ağırlığa oranla %)

Örnek	Orjinal holoselüloz	Holoselülozdeki kalıntı	Holoselülozdeki asitte	Holoselülozdeki toplam	Düzeltilmiş
	verimi	lignin	çözünür lignin	lignin	holoselüloz verimi
	I	II	III	IV	(I-IV)
Artvin Ladin	59.20	6.82	4.31	11.13	48.07
Trabzon Ladin	59.79	6.32	3.99	10.31	49.48
Meşe	63.10	8.29	10.02	18.31	44.79

Çizelge 5. Kabuklardaki α -selüloz oranı (%)

Örnek	α Selüloz	α Selüloz
	kabuğa oranla	holoselüloza oranla
Artvin Ladin	37.28	59.10
Trabzon Ladin	37.92	60.03
Meşe	41.59	59.98

Kabuk örneklerinin % 17,5'lük NaOH çözeltisinde çözünmeyen fraksiyon olarak tanımlanan α -selüloz tayini sonuçlarına göre tam kuru kabuğa oranla Artvin ladin örneği için % 37.28; Trabzon ladin için % 37.92 ve meşe kabuğu için % 41.59 olarak belirlenmiştir. Okalıptus kabuğunda % 41.63 (Vazquez vd., 2008); *Picea mariana* kabuğunda % 34.1 (Yemele vd., 2010) α -selüloz olduğu bildirilmektedir. Hafizoğlu ve Usta (2005) ladin kabuğunun α -selüloz bileşimini iç kabukta 39.50; dış kabukta 31.90 olarak belirlemiştir.

3.2. Kabuk örneklerinde fenolik bileşik analiz sonuçları

Kabuk örneklerindeki fenolik bileşikler birkaç değişik yöntemle belirlenmiştir. Fenolik ekstraktif maddelerin belirlendiği bir yöntem olan metanol-su çözünürlüğü kabuk örneklerinin metanol-su (4:1) çözünürlüğü ile ekstrakte edilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Çizelge 5. incelendiğinde Artvin ladin % 17.99; Trabzon ladin %15.19; meşe % 11.04 değerleri belirlenmiştir. Balaban ve Uçar (2001) tarafından yapılan kasnak meşesi kabuğunun incelendiği çalışmada metanol su çözünürlüğünün % 10.59; aynı araştırma grubu tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada (Balaban Uçar ve Uçar, 2011) ıstranca meşesi kabuğu için % 10.47 olarak bulunmuştur. Hafizoğlu vd. (2002) göknar ve kestane kabuklarının metanol su çözünürlüklerini incelediği çalışmasında % 19.40 ve % 19.70 değerleri verilmiştir. Vazquez vd. (2008) kestane meyve kabuğunda % 6.03; okalıptüs kabuğunda % 2.02 metanol su çözünürlük değerlerini belirlenmiştir.

Kabuk örnekleri metanol-su (4:1) çözücü karışımıyla ekstrakte edilerek fenolik ekstrakt elde edilmiştir. Bu ekstrakt su fazı ve eter fazı olarak iki ayrı fraksiyona ayrılmış ve bu iki fraksiyonda toplam fenol miktarı folin reaktifi kullanılarak belirlenmiştir. Artvin ladin için eter fazı 9.20 su fazı 18.47 mg/g; Trabzon ladin için sırasıyla 8.70 ve 17.15 mg/g; meşe kabuğu için ise 6.96 ve 15.92 mg/g olarak belirlenmiştir. Sonuçlardan da görüleceği üzere en yüksek değerler Artvin ladin örneğinde elde edilmiştir. Ladin örnekleri meşe örneğine göre daha yüksek toplam fenol değerine sahiptir. Meşe için elde edilen değerler, Balaban ve Uçar (2001)'de verilen sulu faz 25.26; eter fazı 2.94 mg/g bu çalışma sonucunda elde edilen değerlere benzer olduğu görülmektedir. Scalbert vd. (1989) *Quercus robur* kabuğu için su fazında 39.3 mg/g; eter fazında 3.5 mg/g değerini vermektedir.

Kabuk örneklerindeki kondanse tanen (antosiyandinler) miktarını belirlemede kullanılan yöntemlerden birisi

bütanol-HCl metodudur. Bu yöntemde örneklerdeki tanen miktarı spektroskopik ölçüm sonrası elde edilen absorbans değerinden gidilerek kateşin ekvivalenti olarak hesaplanmıştır. Butanol-HCl yöntemine göre Artvin ladin kabuğu 9.51 mg/g; Trabzon ladin kabuğu 8.19 mg/g ve meşe kabuk örneğinin için 3.23 mg/g sonucu hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatür ile karşılaştırıldığında Balaban ve Uçar (2001) kasnak meşesi kabuğu için 3.22 mg/g; Balaban Uçar ve Uçar (2011)'de ıstranca meşesi için 10.25 mg/g; Gönültaş ve Balaban Uçar (2012) fıstıkçami kabuğu için 20.63 mg/g; Scalbert vd. (1989) saplı meşe kabuğu için 2.3 mg/g değerlerini vermektedir.

Kabuk örneklerindeki gallo tanen miktarı rodanin yöntemi ile spektroskopik olarak belirlenmiştir. Çizelge 6'da verilen değerler incelendiğinde Artvin ladin kabuğu 7.96 mg/g; Trabzon ladin için 6.51 mg/g ve meşe kabuğu için 8.85 mg/g değerleri görülmektedir. Elde edilen sonuçlara göre meşe kabuk örneğinin gallo tanen (hidrolize tip tanen) bakımından diğer iki ladin örneğinden daha zengin olduğu görülmektedir. Örneklerdeki ellag taneni miktarı ise sodyum nitrit yöntemi ile belirlemek istenilmiş ve ilgili yöntemde ellag taneni varlığında görülmesi gereken renk reaksiyonu oluşmadığı için spektroskopik ölçüm gerçekleştirilememiştir. İncelenen üç kabuk örneğinde de ellag tanenlerinin bulunmadığı ortaya konulmuştur.

4. Sonuç ve öneriler

Ülkemizde ahşap levha endüstrisinde meşe türleri yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Bu kullanım ile birlikte önemli miktarda atık meşe kabuğu ortaya çıkmaktadır. Bu kabuklar fenolik ekstraktifler olan kondanse tanen içermekle birlikte hidrolize tanen bakımından da zengindir. Meşe kabuğu taneninin özellikle dericilikte sepi maddesi olarak yada mineral sepi maddelerine karıştırılarak kullanılması ile ilgili araştırmalar yapılabilir. Bu çalışmayla doğu ladini kabuğunun ise kondanse tanen bakımından önemli bir kaynak olduğu ortaya konulmuştur. Günümüzde fenolik ekstraktiflerin antibakteriyel, antifungal ve antioksidant özellikleri nedeni ile tıp ve eczacılıkta kullanımları hızla ön plana çıkmaktadır. Özellikle ladin kabuğunda bulunan lignanlara karşı ilgi her geçen gün artmaktadır. Ülkemizde ise kabuk fenolik ekstraktiflerinin tıp ve eczacılıkta kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar yok denecek kadar az olması nedeniyle, bu alanda detaylı çalışmalar yapılabilir. Fenolik ekstraktif bakımından zengin olan doğu ladini ve endüstriyel atık meşe kabuklarının selüloz, holoselüloz ve lignin gibi temel bileşen içeriği çalışma ile ortaya konulmuştur.

Çizelge 6. Kabuklardaki fenolik bileşik analiz sonuçları

Örnek	Metanol-Su	Toplam Fenol Tayini		Antosiyanidinler (mg/g)	Gallo Tanen (mg/g)	Ellag Taneni (mg/g)
	Çözünürlüğü (%)	Su Fazı	Eter Fazı			
Artvin Ladin	17.99	18.47	9.20	9.51	6.96	nd.
Trabzon Ladin	15.19	17.15	8.70	8.19	6.51	nd.
Meşe	11.04	15.92	6.96	3.23	8.85	nd.

nd: belirlenmedi

Özellikle sulu çözelti ekstraksiyonları sonrasında geriye kalan ekstrakte edilmiş kabuk örnekleri, düşük ekstraktif madde içeriği nedeniyle, en az odun kadar değerli bir yenilenebilir doğal hammaddedir ve yüksek ekstraktif madde içeriğinden dolayı kabuğun hammaddenin olarak kullanılmadığı birçok alanda kullanılabilir. Atık olarak önemli potansiyele sahip meşe kabuğunun lifli yapısıyla, ekstraksiyon sonrasında lif takviyeli kompozitlerin üretiminde yenilenebilir hammaddenin olarak kullanılabilirliği incelenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yürütücü Sekreterliğinin T- 22881 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Kaynaklar

- Aydın, S., Üstün, F., 2007. Tanenler kimyasal yapıları, farmakolojik etkileri, analiz yöntemleri. İstanbul Üniv. Vet. Fak. Dergisi, 33(1): 21-31.
- Balaban, M., Uçar, G., 2001. Extractives and structural components in wood and bark of endemic oak *Quercus vulcanica* Boiss. *Holzforchung*, 55(5): 478-486.
- Balaban, M., 2002. NaClO₂ delignifikasyonunda sıcaklık değişimlerinin etkisi, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, Seri A, Cilt 52, Sayı:2, 39-50.
- Balaban Ucar, M., Ucar, G., 2011. Characterization of methanol extracts from *Quercus hartwissiana* wood and bark. *Chemistry of Natural Compounds*, 47, 5.
- Bate-Smith, E.C., 1972. Detection and determination of ellagitanins. *Phytochemistry*, 11: 1153-1156.
- Baytop, T., 1999. Türkiye'de Bitkiler ile Tedavi. Nobel Tıp Kitapevi, 2. Baskı, İstanbul, Türkiye, 975-420-021-1.
- Binotto, A.P., Murphy, W.K., Cutter, B.E., 1971. X-ray diffraction studies of cellulose from bark and wood. *Wood Fiber*, 3: 179-181.
- Branca, C., Iannace, A., Blasi, C.D., 2007. Devolatilization and combustion kinetics of *Quercus cerris* bark. *Energy & Fuels*, 21:1078-1084.
- Demetçi, E.Y., 1982. Ağaç kabuklarından yararlanma olanakları. *Ormançılık Araştırma Enstitüsü Dergisi*, 28 (55): 37-56.
- Dönmez, İ.E., Dönmez, Ş., 2013. Ağaç kabuğunun yapısı ve yararlanma imkânları. Süleyman Demirel Üniversitesi, Orman Fakültesi Dergisi, 14: 156-162.
- Dutkuner, İ., Koparan, İ., 2016. Kızılcım ve Karaçam kabuk miktarı ve kullanım olanakları. *Electronic Journal of Vocational Colleges*, 2. Uluslararası Multidisipliner Avrasya Kongresi Özel Sayısı, 1-10.

- Feng, S., Cheng, S., Yuan, Z., Leitch, M., Xu, C.C., 2013. Valorization of bark for chemicals and materials: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 26: 560-578.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter, Berlin New York, 3-11-008481-3.
- Fradinho, D.M., Pascoal Neto, D., Evtuguin, D., Jorge, F.C., Irlle, M.A., Gil, M.H., Pedrosa Jesús, J., 2002. Chemical characterization of bark and of alkaline bark extracts from maritime pine grown in Portugal. *Industrial Crops and Products*, 16: 23-32.
- Frihart, C., 2000. *Biobased Adhesives and Non-Conventional Bonding*. Forest Products Laboratory, Madison, WI 53726, USA.
- Garcia-Perez, M.E., Royer, M., Herbet, G., Desjardins, Y., Pouliot, R., Stevanovic, T., 2012. *Picea mariana* bark: A new source of trans-resveratrol and other bioactive polyphenols. *Food Chemistry*, 135: 1173-1182.
- Gönültaş, O., Balaban Uçar, M., 2012. Fıstıkçamı (*Pinus pinea*) kabuğunun tanen bileşimi. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi*, Özel Sayı: 80-84.
- Govindarajan, V.S., Mathew, A.G., 1965. Anthocyanidins from leucoanthocyanidins. *Phytochemistry*, 4: 985-988.
- Hafizoglu, H., Reunanen, M., 1994. Composition of oleoresins from bark and cones of *Abies nordmanniana* and *Picea orientalis*. *Holzforchung*, 48: 7-11.
- Hafizoglu, H., Usta, M., Bilgin, Ö., 1997. Wood and bark composition of *Picea orientalis* (L.) Link. *Holzforchung*, 51: 114-118.
- Hafizoglu, H., Holmbom, B., Reunanen, M., 2002. Chemical composition of lipophilic constituents of barks from *Pinus nigra*, *Abies bormülleriana*, and *Castanea sativa*. *Holzforchung*, 56: 257-260.
- Hafizoglu, H., Usta, M., 2005. Chemical composition of coniferous wood species occurring in Turkey. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 63: 83-85.
- Harkin, J.M., Rowe, J.W., 1971. Bark and its possible uses, *Research Note FPL-RN-091*, USDA Forest Products Laboratory, Madison, WI.
- Hon, D.N.S., Shiraishi, N., 2001. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Second Edition, Revised and Expanded, CRC Press, Marcel Dekker, New York, 978-0824700249.
- Inoue, K.H., Hagerman, A.E., 1988. Gallotannin determination with rhodamine. *Anal. Biochemistry*, 169: 363-369.
- Jayme, G., 1942. Preparation of holocellulose and cellulose with sodium chlorite. *Cellulosechemie*. 20: 43-49.
- Kain, G., Barbu, M.C., Richter, K., Plank, B., Tondi, G., Petutschnigg, A., 2015. Use of tree bark as insulation material. *Forest Products Journal*, 65:(3-4).

- Kantay, R., Köse, C., 2006. Türkiye'de kabuk konusunda bugüne kadar yapılan çalışmalar ve değerlendirme. Journal of the Faculty of Forestry Istanbul University, 56(1): 1-16.
- Kofujita, H., Etyu, K., Ota, M., 1999. Characterization of the major components in bark from five Japanese tree species for chemical utilization. Wood Science and Technology, 33: 223-228.
- Kurt, R., Mengeloğlu, F., 2006. Potential utilization of bark residues in Turkey. 1st International Non-wood Forest Products Symposium, 1-4 November, Trabzon.
- Martin, R.E., Gray, G.R., 1971. pH of southern pine barks. Forest Product Journal, 21, (3), 49-52.
- Maenpaa, L.H., Laakso, T., Sarjala, T., Wahala, K., Saranpaa, P., 2013. Variation of stilbene glucosides in bark extracts obtained from roots and stumps of Norway Spruce (*Picea abies* [L.] Karst.). Trees-structure and Function, 27(1): 131-139.
- Miranda, I., Gominho, Mirra, I., Pereira, H., 2012. Chemical characterization of barks from *Picea abies* and *Pinus sylvestris* after fractioning into different particle sizes. Industrial Crops and Products, 36: 395-400.
- Pasztory, Z., Mohacsine, I.R., Gorbacheva, G., Börösök, Z., 2016. The utilization of tree bark. BioResources, 11(3): 7859-7888.
- Runkel, R.O.H., Wilke, K.D., 1951. Zur Kenntnis des thermoplastischen Verhaltens von Holz. II. Mittl. Holz Roh-Werkstoff, 9: 260-270.
- Özdemir, H., 2010. Bark tannins from commercially important Turkish conifer trees and their use as adhesive in fiberboard. Ph.D. Thesis, Institute of Natural Science, Istanbul University, 154p., İstanbul.
- Scalbert, A., Haslam, E., 1987. Polyphenols and chemical defence of the leaves of *Quercus robur*. Phytochemistry, 26: 3191-3195.
- Scalbert, A., Monties, B., Janin, G., 1989. Tannins in wood: Comparison of different estimation methods. Journal of Agricultural Food Chemistry, 37:1324-1329.
- Sjostrom, E., 1981. Wood Chemistry : Fundamentals and Applications. Elsevier Science & Technology Books, 9780126474800.
- Singleton, V.L., Rossi, J.A., 1965. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdicphosphotungstic acid reagents. Am. J. Enol. Vitic., 16: 144-158.
- Şen, A., Miranda, I., Santos, S., Graça, J., Pereira, H., 2010. The chemical composition of cork and phloem in the rhytidome of *Quercus cerris* bark. Industrial Crops and Products, 31(2): 417-422.
- Tappi, 1983. Tappi T-203 cm-99: Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia.
- Tappi, 1985. Tappi UM-250: Acid-soluble lignin in wood and pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia.
- Tappi, 1992. Tappi T-204 om-88: Solvent extractives of wood and pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.
- Tappi, 1992. Tappi T-207 om-88: Water solubility of wood and pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.
- Tappi, 1992. Tappi T-211 om- 85: Ash in wood and pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.
- Tappi, 1992. Tappi T-212 om-88: One percent sodium hydroxide solubility of wood and pulp, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.
- Tappi, 1992. Tappi T-257 cm-85: Sampling and preparing wood for analysis, TAPPI Test Methods, Tappi Press, Atlanta Georgia, Vol 1.
- Timell, T.E., 1961. Isolation of polysaccharides from the bark of gymnosperms. Svensk Papperstid. 64, 651-661.
- Umezawa, T., 2001. Chemistry of Extractives, In Wood and Cellulosic Chemistry, pp. 914. Edited by D. N.-S. Hon & N. Shiraishi. New York-Basel: Marcel Dekker.
- Vazquez, G., Fontenla, E., Santos, J., Freire, M.S., Alvarez, J.G., Antorrena, G., 2008. Antioxidant activity and phenolic content of chestnut (*Castanea sativa*) sheel and Eucalyptus (*Eucalyptus globus*) bark extracts. Industrial Crops and Products, 28: 279-285.
- Wise, L.E., Murphy, M., D'addieco, A.A., 1946. Chlorite holocellulose, its fractionation and beaning on summative wood analysis and studies on the hemicellulose. Pap. Trade J., 122 (2): 35-43.
- Yemele, M.C.N., Koubaa, A., Cloutier, A., Soulounganga, P., Wolcott, M., 2010. Effect of bark fiber content and size on the mechanical properties of bark/HDPE composites. Composite: Part A, 41: 131-137.