
SERİ B

CİLT 34

SAYI 1 1984

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ
DERGİSİ



**KIZILÇAM (Pinus brutia), KARAÇAM (Pinus nigra),
FISTIK ÇAMI (Pinus pinea) REÇİNELERİNİN
TEREBENTİN VE KOLOFAN ANALİZLERİ**

M. İlker ACAR'

G İ R İ Ő

Analizler, İzmir Orman Bölge Başmüdürlüğü mntikasında rastgele seçilen yerlerde üç ağaç türüne ait bireylerden, laboratuvar ölçeğinde, cam tüpler içine alınan örnekler üzerinde yapılmış olup; her hangi bir ticari nitelikteki reçine örneği analize konu olmamıştır. (Kızılçamdan üç, Karaçam ve Fıstık Çamından ikişer örnek alınmıştır.)

Alınan örnekler, İngiliz Hükümeti Teknik Yardımı çerçevesinde, Eterik yağların distilasyonu, analizleri ve kromatografi teknikleri üzerine çalışmalar yaptığımız, Tropical Development and Research Institute (TDRI) de Mr. John J.W. Coppen tarafından dublike olarak yapılmıştır. Kendisine ve Enstitü yönetimine sağladıkları teknik işbirliğinden dolayı teşekkür ederim.

MATERYAL VE METOD

Her üç ağaç türüne ait örnek reçineler beş saat süreyle Clevenger aпараты ile su distilasyonuna tabi tutulmuş ve terebentin ile kolofanları ayrılmıştır.

Terebentinlerin kompozisyonları Gaz - Likid Kromatografya (GLC) belirlenmiş; piklerin tayini Gaz Kromatograf - Mas Spektro (GC-MS) ile yapılmıştır.

Kolofanlar öğütülmüş ve analizden önce fosfor penta oksid üzerinden vakumla kurutulmuş, asid sayısı, sabunlaşma sayısı, sabunlaşmayan madde miktarı (ASTM) Standardlarına göre yapılmış, reçine asidleri kompozisyonu metillenmiş kolofan olarak iki farklı kolon da Gaz - Likid Kromatografya belirlenmiş, nötral bileşenleri ise muamele görmemiş kolofan olarak yine Gaz - Likid Kromatografya tayin edilmiştir.

ANALİZ SONUÇLARININ DEĞERLENDİRİLMESİ

(Analizler ekte tablolar halinde verilmiştir.)

A — Kızılçam (Pinus brutia) :

1) Terebentin Analizleri :

İki örnekte (alfa ve beta) pinene'ler hakim bileşenler olup, yüksek kaynama noktalı bileşenler oldukça küçük düzeydedir. Üçüncü örnekte ise alfa pinene oranı diğerlerine nazaran düşük olmasına karşın, diğerlerinde görülmeyen delta - 3 - Ca-

rene önemli düzeyde bulunmaktadır. Yüksek kaynama noktalı bileşenler ise diğer iki örnektekiye yakın düzeydedir.

Daha önceleri Kıbrıs Kızılçamı akma reçine terebentini, N.T. Mirov (1) tarafından araştırılmış ve %62 alfa - pinene, %17 beta - pinene, %13 delta - 3 - Carene, %2 Terpinolene ile çok küçük oranlarda bazı sesquiterpenler belirlenmiştir. Bu sonuçlar üçüncü örnekle benzerlik göstermektedir.

Bu üç örnek arasındaki farklılığın bireyler arası farklılık olduğunu söyleyebiliriz. Çünkü her üç örnekte aynı meşcerede birbirine oldukça yakın bireylerden alınmış bulunmaktadır.

Her üç örnek terebentin, yüksek kaynama noktalı bileşenleri düşük oranda içerdiklerinden, terebentinin, geleneksel boya çözücü rolü için çok uygundur. Bu uygunluğu fiziksel özelliklerinin British Standards 244 ve 290 da (2) belirtilen ölçüler içersinde oluşu da onaylanmaktadır.

İki örnek kimya endüstrisi için Pinene kaynağı olarak uygun olmasına rağmen, üçüncü örneğin %11 oranında delta - 3 - Carene içermesi, genelde Kızılçam terebentini için bir handikap olarak görülebilecekse de, bu tip bireylerin reçine üretimi yapılan ve veya yapılacak olan kızılçam ormanlarındaki yoğunluğu saptanmadan peşin hükme varmak doğru olmayacaktır.

2) Kolofan Analizleri :

Yüksek asid sayısı ve düşük sabunlaşmayan madde miktarı, kaliteli kolofanda öngörülen karakteristiklerdir. Kızılçam kolofanı da bu özellikleri itibariyle yüksek kaliteli bir kolofandır. Bu özellikleri (TDRI) de daha önce yapılan diğer kolofan analizleri ile mukayeseli olarak aşağıda verilmiştir.

Kolofanın Orijini	Kalite sınıfı	Asid sayısı	Sabunlaşmayan Madde Miktarı (%)
Türkiye	—	174,7	1,5
A.B.D.	WW	165,9	4,9
Kıta Çini	WW	167,7	5,8
Portekiz	WW	169,6	4,3

Daha önce de, N.M. Joye ve arkadaşları (3) tarafından kızılçam kolofanı analiz edilmiş ve benzer sonuçlar alınmıştır.

Ancak hemen ilave edelim ki; renk, yumuşama noktası ve kristallenme eğilimi gibi karakterlerde kolofan kalitesinin önemli kriterleridir. Ne var ki bu özellikler ticari ölçekte üretilen kolofanlar için bir anlam ifade ederler ve laboratuvar ölçüdeki örneklerle yeterli bir değerlendirme yapmak olanaksızdır.

Reçine asidleri kompozisyonu itibariyle her üç örnekte benzer nitelikler olup, birçok çam türü kolofanında görülen pimarik asid bulunmamaktadır. Benzeri durum kızılçama yakın bir tür olan Halep çamında da N.M. Joye ve arkadaşları (3) tarafından daha önce belirlenmiştir.

B — Karaçam (Pinus nigra) :**1 — Terebentin Analizleri :**

Örnekler kompozisyon itibarıyla hemen hemen aynıdır. Terebentinlerin esas bileşeni alfa - Pinene olup, yüksek kaynama noktalı bileşenler çok düşük orandadır. Gerek boya ve gerekse kimya endüstrisine bir Pinene kaynağı olarak çok uygundur. Ancak reçinenin terebentin verimi normal sayılabılırsa de, Kızılcım reçinesine nazaran düşüktür.

Karaçam birçok alt tür ve varyetesi olmasına rağmen; bir çok araştırmacı, N.T. Mirov (1), A.L. Williams ve arkadaşları (4), I.I. Bardyshev ve arkadaşları (5) tarafından yapılan çalışmalarda birbirine benzer sonuçlar alınmıştır. M. Arbez ve arkadaşlarının (6) yapılan bir çalışmada bazı farklılıklar saptanmışsa da; bu farklılıklar genel olarak genç bireylerle (9 yaşta küçük) yaşlı bireylerden alınan örnekler arasında görülmüştür.

Batı Anadolu'da bulunan alt tür Pinus nigra Sub sp. pallasiana reçinesinin terebentin analizinde %77 alfa - pinene, %14 beta - pinene ve %7 Limonene'nin varlığı saptanmış olup; örneklerimizin analiz sonuçları ile karşılaştırıldığında görülen farklılığın alt tür veya varyete belirlemesine ışık tutabilmesi için çalışmanın daha detaylı yapılması gerekmektedir.

2 — Kolofan Analizleri :

Kızılcım kolofanının tersine, muamele görmemiş karaçam kolofanının Gaz - Likid kromotografya analizinde, önemli oranda nötral bileşenlere rastlanmış ve bu durum düşük asit sayısı ile de teyid edilmiştir. Sabunlaşmayan madde miktarı da oldukça yüksektir. Bu özellikleri itibarıyla piyasada pek talep görülmeyen Pinus occarpa kolofanı (Honduras kolofanı) ile benzerlik göstermektedir.

Reçine asitleri kompozisyonu itibarıyla örnekler benzer olup, Bardyshev (5) in belirlemelerine de büyük ölçüde yakınlık göstermektedir. Sadece iso pimaric asit oranı Bardyshev'e nazaran hafif bir düşüklük göstermektedir.

C — Fıstık Çamı (Pinus pinea) :**1 — Terebentin Analizleri :**

Örneklerin terebentinleri aynı kompozisyonda olup, hemen hemen tamamen Limonene'den ibarettir. Toplam pinene miktarı sadece %2 civarındadır. Kaynama noktası yüksek bileşenlerin oranı da oldukça düşüktür. Caryophyllene'nin başlıcasını teşkil ettiği bu yüksek kaynama noktalı bileşenlerin oranı %2-4 civarındadır.

Diğer iki türe nazaran en düşük terebentin verimi olmasına rağmen birçok terpen sentetikleri ile sentetik reçinelerin üretiminde kullanılan Limonene kaynağı ve gözücü olarak değerlidir.

2 — Kolofan Analizleri :

Örneklerin kolofanları benzer olup, kızılcımınki gibi yüksek kalitededir.

E.N. Smidt (7)'in bulgularına göre önemli ölçüde düşük bir dehydro abietic asit saptanmasına rağmen (%12,2 ye karşın %3,1 ve %2,6) bu farklılığın türden ziyade örneklerin kısmen okside olmasından kaynaklandığı söylenebilir.

S O N U Ç

Her üç türün terebentini de istenen ölçüde düşük oranda kaynama noktası yüksek bileşenler içerdiğinden boya endüstrisinde çözücü olarak kullanıma çok uygundur.

Örneklerden birinin terebentini delta-3-Carene içermesine rağmen oranı çok fazla yüksek olmamasının yanı sıra, diğer örneklerde bu bileşenin bulunmaması da gözönüne alınırsa kızılçam terebentini önemli bir pinene kaynağı olarak Kimya Endüstrisinde kullanım yeri bulabilir. Ancak gerçek değerinin saptanabilmesi için meşcerelerde delta-3-Carene içeren bireysel yoğunluğun belirlenmesi gerekmektedir.

Fıstık çamı terebentini de keza önemli bir limonene kaynağı olarak kimya endüstrisinde değerli bir hammaddedir.

Kristallenme eğilimi ve yumuşama noktası tayinleri yapılmamış olmasına rağmen (örnek hacminin yetersizliğinden) kızılçam ve fıstıkçamı kolofanlarının oldukça yüksek kalitede oldukları söylenebilir.

Ancak karacam terebentini alfa-Pinene için zengin bir kaynak olarak kimya endüstrisinde de değerli olmasına rağmen, kolofanı çok düşük kalitede olduğundan reçine tırtımı için bu üç türün içinde en son düşünülmesi gereken bir tür olarak çıkmaktadır.

Terebentin Kompozisyonu (%) - *P. brutia* (Kızılçam)

Bileşen	Örnek	Örnek	Örnek
	1	2	3
α -pinene	67.5	82.3	82.8
camphene	0.9	0.9	0.9
β -pinene	14.2	11.7	12.0
Δ -3-carene/myrcene	11.4 ⁽¹⁾	0.9 ⁽²⁾	0.8 ⁽²⁾
α -terpinene	0.1	0.0	0.0
limonene	0.7	0.6	0.6
β -phellandrene	1.0	0.8	0.8
γ -terpinene	0.2	tr ⁽³⁾	tr
terpinolene	1.2	tr	tr
longipinene	0.1	0.1	0.1
longifolene	0.6	0.7	0.6
caryophyllene	1.4	0.9	0.7
humulene	0.3	0.2	0.1
diğerleri	0.4	0.9	0.6
	100.0	100.0	100.0

- Not :** (1) Esas itibarıyla Δ -3-carene
 (2) Myrcene
 (3) tr=Eser miktarda (< %0.05)

Terebentin Kompozisyonu (%) - *P. nigra* (Karaçam)

Bileşen	Örnek	Örnek
	1	2
α -pinene	92.2	92.8
camphene	1.3	1.1
β -pinene	1.8	1.4
myrcene	0.8	0.7
α -phellandrene	0.1	tr ⁽²⁾
limonene	2.2	2.1
β -phellandrene	0.1	0.1
γ -cadinene ⁽¹⁾	0.5	1.0
diğerleri	0.6	0.5
	100.0	100.0

Not : (1) Tahmini belirleme

(2) tr=Eser miktarda (< %0.05)

Terebentin Kompozisyonu (%) - *P. pinea* (Fıstık çamı)

Bileşen	Örnek	Örnek
	1	2
α -pinene	2.2	1.9
β -pinene	0.2	0.2
myrcene	2.0	2.1
limonene	90.9 ⁽¹⁾	93.5 ⁽¹⁾
terpinolene	0.3	0.3
longipinene	0.1	0.1
longifolene	0.3	0.2
caryophyllene	3.2	1.4
humulene	0.5	0.2
diğerleri	0.3	0.1
	100.0	100.0

Not : (1) Limonene az miktarda β -phellandrene ihtiva edebilir.

TEREBENTİN ANALİZLERİ

Türler : **P. brutia**
P. nigra
P. pinea

Örnek No.	Reçinenin terebentin verimi (%) Hacim/ağırlık	P i k l e r (%)								Optik çevirme	Spesifik gravite	Refraktif indeks.
		Mono-terpénler	Yüksek kaynama noktali bileşenler	Plk - 1 Alfa - Pinene	Plk - 3 Beta - Pinene	Plk - 5 Delta - 3 - carene/ myrcene	Plk - 9 Beta - phellandrene	Plk - 18 Longifolene	Plk - 21 Methyl chavicol			
P. brutia												
1	36.2	97.2	2.8	67.5	14.2	11.4 ⁽¹⁾	1.0	0.6	0.0	-26.5°	0.868	1.471
2	41.2	97.4	2.6	82.3	11.7	0.9 ⁽²⁾	0.8	0.7	0.0	—	—	—
3	32.1	98.1	1.9	82.8	12.0	0.8 ⁽²⁾	0.8	0.6	0.0	-35.8°	0.865	1.469
P. nigra												
1	28.2	98.9	1.1	92.2	1.8	0.8 ⁽²⁾	0.4	0.0	0.0	-32.0°	0.862	1.467
2	28.9	98.5	1.5	92.8	1.4	0.7 ⁽²⁾	0.3	0.0	0.0	—	—	—
P. pinea												
1	14.2	95.6	4.4	2.2	0.2	2.0 ⁽³⁾	0.0 ⁽³⁾	0.3	0.0	-92.6°	—	1.474
2	23.7	98.0	2.0	1.0	0.2	2.1 ⁽²⁾	0.0 ⁽⁴⁾	0.2	0.0	-95.8°	0.848	1.473

Not : (1) Esas itibariyle delta - 3 - Carene
(2) Myrcene
(3) 90.9% limonene (Az miktarda β -phellandrene ihtiva edebilir)
(4) 93.5% limonene (Az miktarda β -phellandrene ihtiva edebilir)

KOLOFAN ANALİZLERİ

P. nigra
P. pinea
Türler : P. brutia

Örnek No.	Asid Sayısı	Sabunlaşma sayısı	Sabunlaşmayan madde miktarı	Reçine Asidleri (%)						
				Pimaric	Levo-pimaric/palustric	Iso-pimaric	Abietic	Dehydro-abietic	Neo-abietic	
1	176.7	179.0	1.1	0.0 (0.0)	34.8 (34.9)	10.8 (10.8)	35.6 (35.8)	2.5 (2.1)	14.9 (14.8)	P. brutia
2	174.7	— ⁽¹⁾	1.5	0.0 (0.0)	39.9 (39.8)	10.4 (10.9)	32.2 (32.3)	3.0 (2.6)	11.4 (11.5)	P. brutia
3	174.8	— ⁽¹⁾	1.9	0.0 (0.0)	42.1 (43.4)	8.9 (9.8)	31.6 (30.1)	2.5 (2.4)	11.6 (10.9)	P. brutia
1	150.6	165.4	12.2	7.2 (6.8)	34.2 (33.8)	6.4 (8.9)	17.5 (17.0)	4.8 (5.1)	16.5 (17.8)	P. nigra
2	157.0	167.1	11.8	7.0 (6.8)	40.4 (40.4)	5.1 (7.0)	15.5 (14.9)	4.2 (4.8)	17.6 (18.5)	P. nigra
1	175.1	— ⁽¹⁾	2.4	5.2 (5.4)	28.6 (28.5)	14.7 (15.5)	31.0 (31.0)	2.6 (2.2)	15.0 (15.1)	P. pinea
2	178.6	178.6	1.9	4.6 (4.5)	30.0 (30.5)	11.8 (11.4)	35.8 (35.1)	3.1 (2.9)	12.4 (13.7)	P. pinea

Not : (1) Materyal yetersizliğinden yapılamadı.

KAYNAKLAR

- MIROV, N. T., 1961. *Composition of gum turpentines of pines. USDA Tech. Bull. No. 1239.*
- Britisk Standards BS 244 ve BS 290 (1962).*
- JOYE, N. M., 1967. *Resin acid Composition of pine oleoresins. J. Chem. Eng. Data, 12, 279.*
- WILLIAMS, A. L. et al., 1962. *Composition of gum turpentines from 22 Species of Pines grown in New Zealand. J. Pharm. Sci., 51, 970.*
- BARDYSHEV, I. I. et al., 1970. *Properties and Chemical Composition of colophony and turpentine produced from Bulgarian oleoresin from Pinus sylvestris and Pinus nigra. Chem. Abst., 75, 59814 V.*
- ARBEZ, M. et al., 1974. *Intra-Specific variability of Pinus nigra monoterpenes. Analysis of the first results. Ann. Sci. Forest., 31, 57.*
- SMIDT, E. N. et al., 1981. *Terpenoids of Pinus pinea resin. Chem. Abst., 96, 48969 G.*