
SERİ

B

CİLT

37

SAYI

2

1987

İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ

ORMAN FAKÜLTESİ

DERGİSİ



İĞNE YAPRAKLI VE YAPRAKLI AĞAÇ ODUNLARI POLYOSLARI (HEMİSELÜLOZLAR)

Doç. Dr. Güneş UÇAR¹

Kı s a Ö z e t

İğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarının yaklaşık % 20 - 30'unu polyoslar (hemiselülozlar) oluşturmaktadır. Bu yazıda önemli polyosların tanıtılması, kimyasal özellikleri ve molekül üstü yapılarına değinilmektedir. Odun polyosları ksilanlar, mannanlar, galaktanlar ve glukolar olarak sınıflandırılabilir.

1. GİRİŞ

Gerek odun, gerekse diğer bitkisel hücre çeperleri selülozun yanısıra bir dizi başka polisakkaridler içermektedir. E Schulze 1891 yılında bu tür polisakkaridleri selüloza oranla daha hızla hidrolize olmaları nedeniyle selülozun ön oluşum basamakları kabul etmiş ve «hemiselüloz» olarak adlandırmak istemiştir.

Özellikle son 25 yıldır yapılan araştırmalarla hemiselülozların kimyasal ve strüktürel özellikleri çok daha iyi bir şekilde anlaşılmıştır. Özetle bu polisakkaridler selülozdan aşağıdaki noktalarda ayrılmaktadır.

1° — Selüloz moleküllerinin yalnızca glukoz birimlerinden oluşmasına karşın, hemiselüloz moleküllerinin yapıtlşları arasında glukozdan başka şekerlere çok daha sık rastlanmaktadır. Bazı hemiselülozlarda ise glukoz birimleri hemen hiç görülmeyebilir.

2° — Şeker yapı taşlarının hidroksil grupları metil, asetil yada karboksil gruplarına (uronik asidler) dönüşebilmektedir.

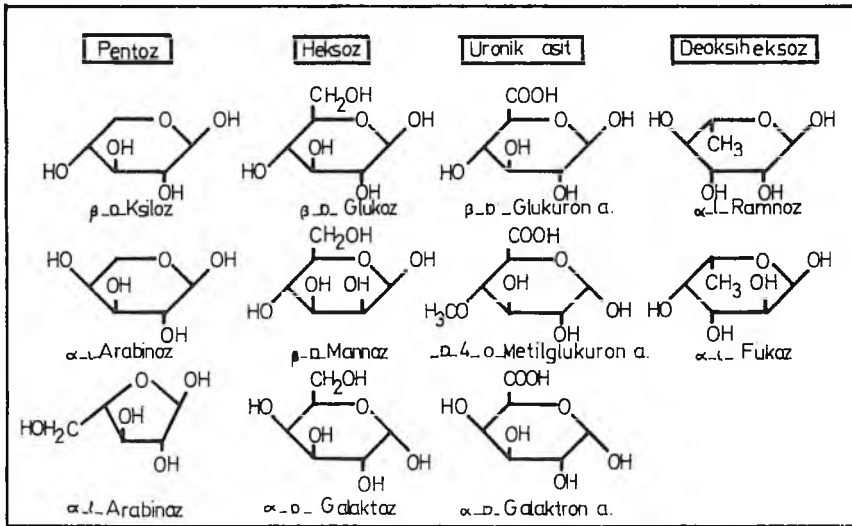
3° — Hemiselülozların molekül boyları selüloza oranla çok daha kısa olup, ortalama polimerizasyon derecesi çoğunluk 250'nin altındadır. Selüloz moleküllerinin dallanma göstermeyen düz çekilmiş yapıları yanında kısa hemiselüloz molekülleri az veya çok dallanma göstermekte bazan lineer tiplerle de karşılaşılabilmektedir.

¹ I.Ü.O.F. Orman Endüstri Müh. Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı.

Günümüzde asit hidrolizine dayanıklı hemiselülozların da varlığı anlaşılmış bulunmaktadır. Öte yandan selüloz türevleri alanında, teknikte, parçalanmış kısa zincirli selüloz molekülleri de (DP<200) hemiselüloz olarak kabul edilmektedir. Böylece hemiselüloz sözcüğünün odunun başlı başına, selülozdan farklı yapıda bir ana bileşen grubu olan bu tür polisakkaridleri tanımlamaya yetmeyeceği, yanlış anlaşılmalara neden olacağı görülmektedir. Bu nedenle odunda selülozdan başka bulunan polisakkaridlerin «polyoslar» olarak adlandırılması yerinde olacaktır. Bu tanım ilk defa 1939 yılında STAUDINGER ve REINECKE tarafından «Holzpolyosen» odun polyosları şeklinde önerilmiştir.

2. POLYOSLARIN KİMYASAL YAPISI

Yukarıda da değinildiği gibi polyos molekülleri farklı şeker birimlerinin (an-hidro - şekerler) glikozidik biçimde bağlanmasıyla oluşmaktadır. Bu birimleri heksoz ve pentoz türü şekerler ile uronik asitler olarak üç gruba ayırmak mümkündür (Şekil 1).



Şekil 1. Polyosların yapılarına katılan monosakkaritler.

Polyos türlerinin çoğunluk bir ana zincir ile buna bağlı yan zincirler veya gruplardan oluşan molekül yapıları karakteristiktir. Ana zincir (backbone) ksilanlarda olduğu gibi yalnızca tek tür monomer şeker birimlerinin yan yana dizilmesiyle oluşabilir (homopolimer). Öte yandan mannanlarda olduğu gibi iki ya da daha fazla farklı monosakkaridlerin ana zincirin yapısına katılmaları ile heteropolimer polyos tiplerine de sık rastlanmaktadır. Polyosların sınıflandırılmaları ve adlandırılmaları genelde molekül yapılarında en fazla bulunan monomer şeker birimlerine göre olmaktadır. Bu kural gereği ksilanlar, mannanlar, galaktanlar vb. şeklinde bir ayırım yapılabilir. Bu polyos türlerini daha yakından tanımadan önce Tablo 1'de iğne yapraklı (gymnospermae) ve yapraklı ağaç (angiospermae) odunlarında bulunan en önemli polyoslar bileşim ve yüzde olarak verilmiştir (FENGEL, 1983).

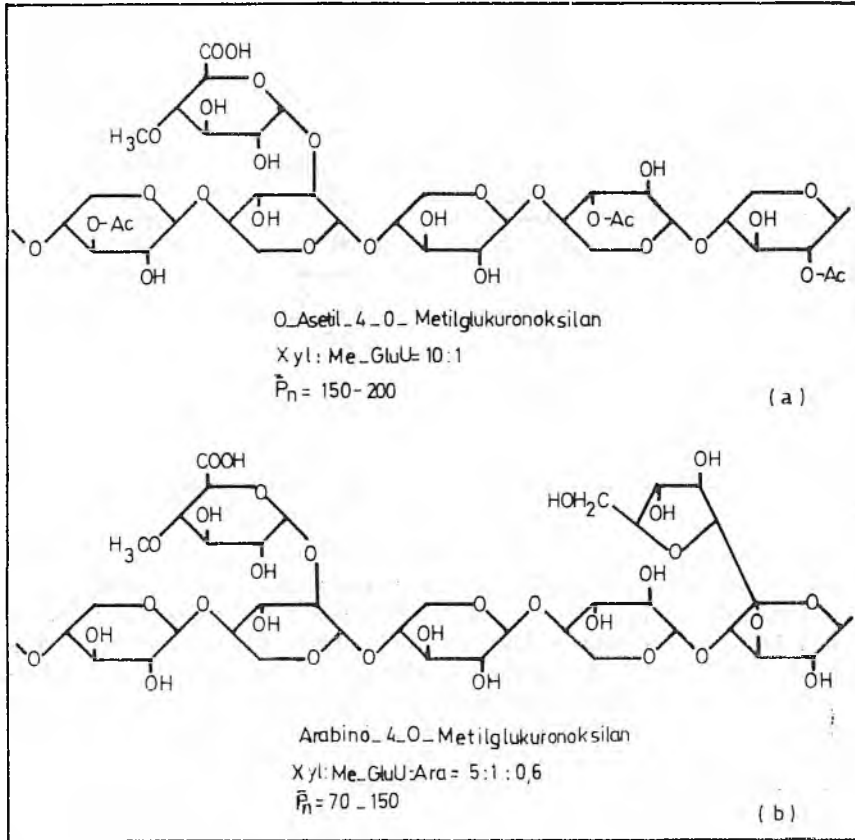
Tablo 1. Yapraklı ve İğne Yapraklı Ağaçlarda Bulunan Önemli Polyoşlar.

Polyos Türü	%	Yapraklı Yapı taşları	%	İğne yapraklı Yapı taşları
Ksilan	15-30	Ksi, Me-Glu U, ase*	4-5	Ksi, Me-Glu U, Ara
Mannan	3-5	Man, Glu	10-15	Man, Glu-Gal, ase*
Galaktan	0.5-2	Gal, Ara, Rha	0.5-3	Gal, Ara

* ase : asetil

2.1. Ksilanlar

Gerek yapraklı gerekse iğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan ksilan moleküllerinin ana zinciri homopolimer yapıda olup, birbirlerine β -(1→4) glikozidik



Şekil 2. Yapraklı ağaç (a) ve iğne yapraklı ağaç (b) odunu ksilanları.

bağlı ksiloz birimlerinden oluşmaktadır. Yapraklı ağaç odunu ksilanında bu zincire herhangi bir kurala uymayan aralıklarla α -(1→2) glikozidik tarzda metil glukuronik asid kalıntıları yan gruplar olarak bağlanmaktadır. Bu arada ana zincir içindeki ksiloz birimlerinin C-2 ve C-3 hidroksil gruplarının çoğu asetil grupları tarafından süstitue edilmiş bulunmaktadır (Şekil 2a).

Çeşitli yapraklı ağaç türlerinde ksiloz ve uronik asid birimleri arasında ortalama 10 : 1 şeklinde bir oran bulunduğu yani her 10 ksiloz biriminden birinin uronik asid yan grubu taşıdığı söylenebilir. Bu arada C-2 ve C-3 atomlarına bağlı asetil grupları ile ksiloz birimleri arasındaki molar oran 0,6 : 1 (asetil : Ksi) olarak ortalama bir değer göstermektedir (TIMELL, 1967).

Süstitüe asetil gruplarının bulunmaması, buna karşın yan gruplar olarak α -(1→3) glikozidik bağlı arabinoz kalıntılarının oluşu ve uronik asidde daha zengin bir yapı ile iğne yapraklı ağaç odunu ksilanı yapraklı ağaç odunu ksilanından ayrılmaktadır. Ksiloz birimlerinin bu yan gruplara oranı ortalama olarak Ksi : Ara : Glu U=5 : 0,6 : 1 şeklindedir (FENGEL, 1983). Odun türü ve izole etme yöntemine bağlı olmakla birlikte, yapraklı ağaç ksilanları için ortalama polimerizasyon derecesi 150 - 200, iğne yapraklı ksilanları için 70 - 130 verilmektedir (TIMELL, 1967). Bu ksilan molekülleri bir iki yerinden hafif dallanma göstermektedir, ayrıca son yıllarda yapılan araştırmalara göre her iki tür ksilanın alkalilere dayanıklı oluşu, molekül uçlarında taşıdıkları mannoz ve galakturonik asid kalıntılarında ileri gelmektedir (ANDERSONS et al. 1983).

2.2. Mannanlar

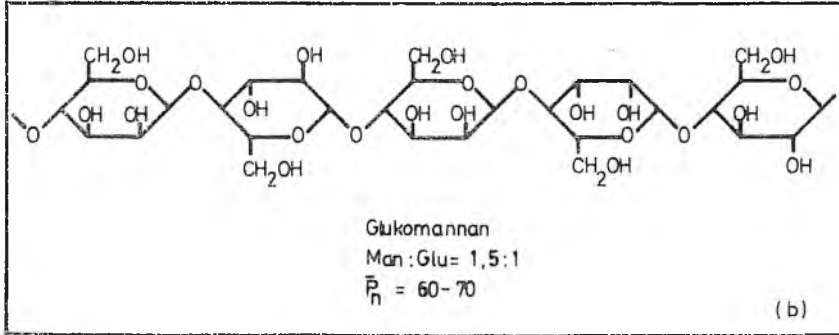
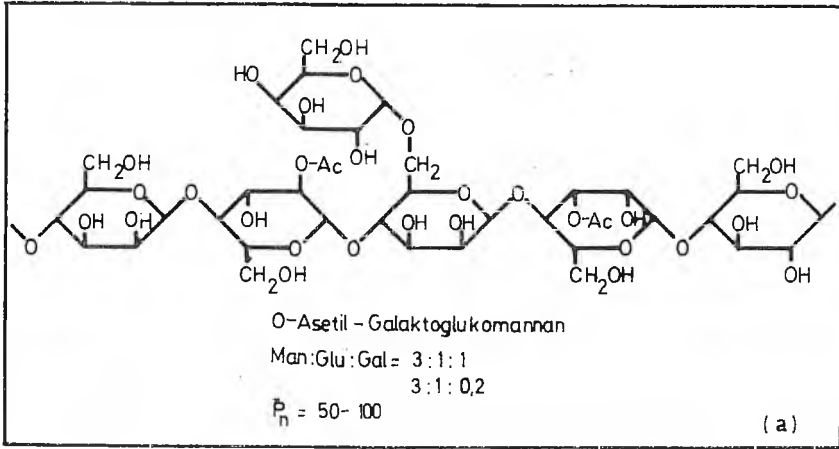
İğne yapraklı ağaç odunlarında asıl polyos fraksiyonunu mannanlar oluştururlar. Glukoz ve mannoz birimleri ortalama Glu : Man=1 : 3 oranı içinde β -(1→4) glikozidik tarzda bağlanarak ana zinciri meydana getirmektedir. Glukoz ve mannoz kalıntıları C-2 yada C-3 atomlarında asetil grupları taşıyabilmekte ve ana zincire yer yer α -(1→6) glikozidik şekilde galaktoz birimleri bağlanmaktadır. Böylece iğne yapraklı ağaç mannanı asetil - galaktoglukomannan olarak adlandırılabilir (Şekil 3a).

Galaktoz birimlerinin α -(1→6) glikozidik bağı özellikle alkali işlemlerine hassastır. Buna bağlı olarak suda çözünür galaktoglukomannan fraksiyonları için Man : Glu : Gal. oranı 3 : 1 : 1, alkalide çözünür fraksiyonlar için ise 3 : 1 : 0,2 şeklinde bulunmuştur (TIMELL, 1967).

Öte yandan yapraklı ağaçlar da az oranlarda glukomannan içermektedir. Yapraklı ağaç mannanı, glukoz ve mannoz birimlerinin çoğunluk 1 : 2 bazan 1 : 1 oranı içinde bulunduğu heteropolimer yapıda zincirlerden ibaret daha basit bir polyos türüdür (Şekil 3b). Mannan molekülleri az da olsa dallanma göstermekte, iğne yapraklı ağaç mannanları için 100 - 150, yapraklılar için ise 70 dolayında ortalama polimerizasyon dereceleri bildirilmektedir (TIMELL, 1967).

2.3. Galaktanlar ve Pektinler

Bazı iğne yapraklı ağaç türleri öz odunları önemli miktarda galaktan içerebilmektedir. Örneğin Larix türleri öz odunlarından % 10 - 25 arasında galaktanlar

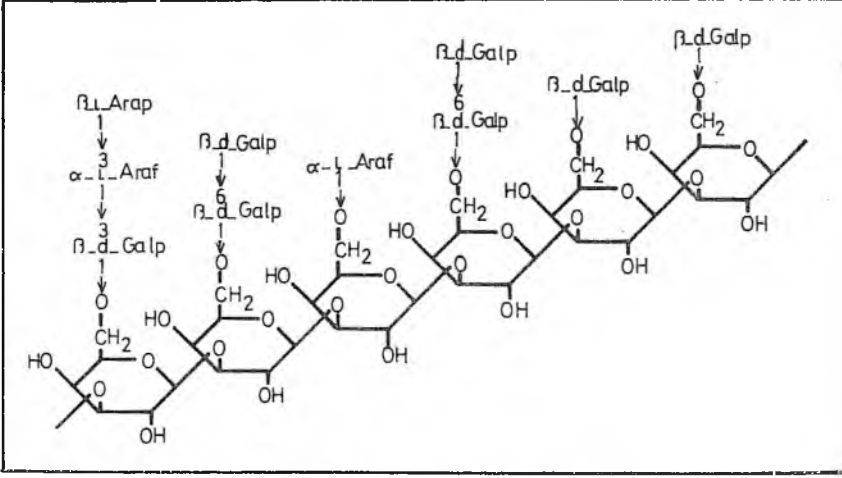


Şekil 3. İğne yapraklı (a) ve yapraklı (b) odunu mannanları.

izole edilmiştir (TIMELL, 1967). Bunun yanısıra çoğunluk iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarında % 0.5 - 3 arasında galaktanlara rastlandığı, bu oranın basınç ve çekme odunlarında arttığı görülmektedir (COTE et al. 1967, MEIER 1962).

Bu polyosun önemli özelliklerinden biri fazlaca dallanma, buna bağlı olarak kompleks bir yapı göstermesidir. Melez galaktanı β -(1 \rightarrow 3) bağlı galaktoz birimlerinden oluşan bir ana zincire sahiptir. Bu ana zincir çeşitli yan zincirler taşımakta olup, bunlar da örneğin β -(1 \rightarrow 6) bağlı galaktoz kalıntıları, karışık şekilde galaktoz-arabinoz kalıntıları içerebilmekte ya da yer yer tek arabinoz ve uronik asid kalıntıları ana zincire bağlanmaktadır (Şekil 4).

Galaktoz ve arabinoz birimleri arasındaki oranda türler arasında bile ayrıcalıklar bulunabileceği göz önünde tutulmakla beraber ortalama 6:1 değeri verilmektedir (FU, TIMELL, 1972).



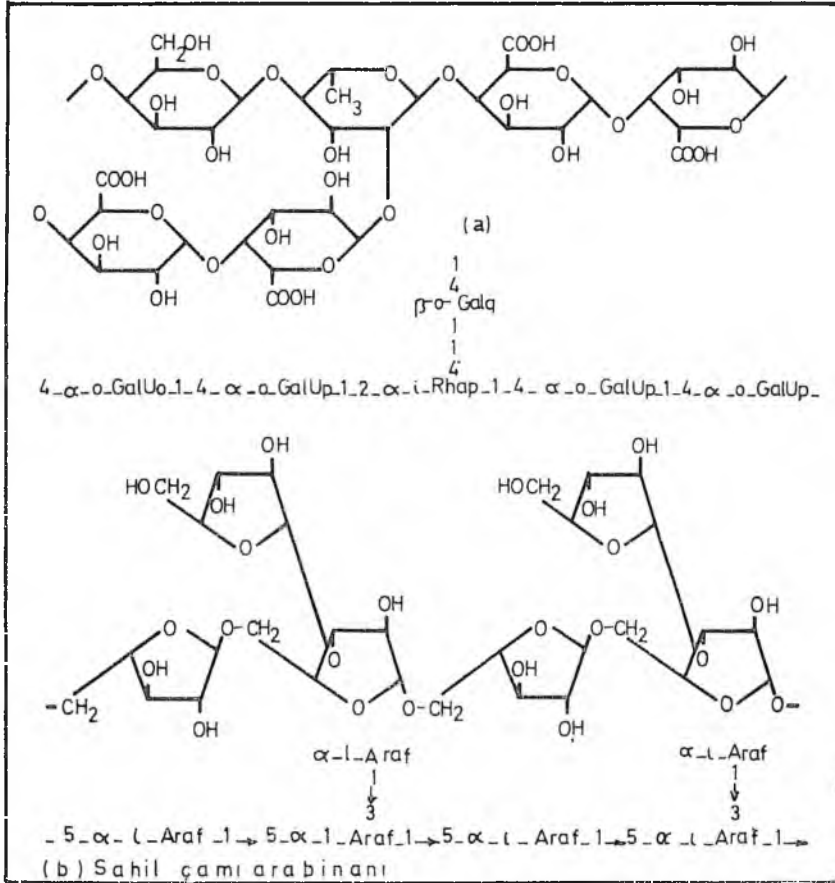
Şekil 4. Melez odunu galaktanı.

Bu arada melez türlerinde ve bazı ladin ve göknarlarla, kayın türlerinde β -(1 \rightarrow 4) bağlı ana zincire sahip galaktanlar da bulunmaktadır (JIANS, TIMELL, 1972; CÔTE et al. 1967; MEIER, 1962). Yapraklı ağaç galaktanları, ayrıca içerdikleri ramnoz birimleri ile karakterize edilmektedir (MEIER, 1962).

Çeşitli galatanlarda yan gruplar olarak glukuronik asidin yanı sıra galakturonik ve metil glukuronik asitlere de rastlanmıştır.

Pektin grubu maddeler konusunda kesin bir sınırlandırmaya gidilmediği galakturonan, galaktan ve arabinanların pektinlerden sayıldığı söylenebilir. Dar anlamda galaturonanlar yani poligalakturonik asitler pektin olarak kabul edilmektedir. Bu maddeler çeşitli bileşimlerde bitkilerde özellikle meyve kabuklarında ve zambak salgısı olarak bulunmaktadır. Odun % 1'in altında pektin maddeleri içermekte olup, bunlar orta lamel ile kenarlı geçid membranlarında toplanmıştır. Galakturonanlar karmaşık yapılarıyla dikkati çekerler örneğin akçağaç (*Acer pseudoplatanus*) lardan izole edilen Pektin de α -(1 \rightarrow 4) glikozidik bağlı galakturonik asid kalıntılarının oluşturduğu zincirler görülmektedir. Bu zincirlere belli aralıklarla ramnoz kalıntıları takılmış olup, iki ramnoz kalıntısından birine yine ikinci bir galaktan yan zinciri bağlanmaktadır (TALMADGE et al. 1973). Akçağaç galakturonanın strüktür formülü Şekil 5a'da gösterilmiştir.

Sahil çamından (*Pinus pinaster*) izole edilen arabinan % 90'ın üzerinde arabinoz birimleri ile küçük oranlarda galaktoz, ksiloz ve glukoz birimleri içermektedir. Arabinoz birimleri ana zincir içinde α -(1 \rightarrow 5) glikozidik bağlı olup, yer yer α -(1 \rightarrow 3) bağlı arabinoz yan zincirleri taşımaktadır (ROUDIER, 1964, Şekil 5b).



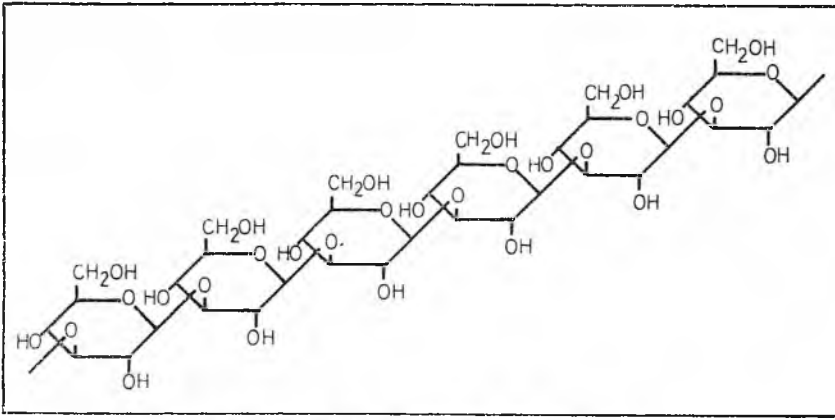
Şekil 5. Pektin maddeleri yapı formülleri.

2.4. Glukanlar

Odunda selülozun dışında glukoz birimleri içeren başka polisakkaridler de vardır. Bu tür polisakkaridlerden bazılarında çok az miktarlarda rastlanabilir. Bazı glukanlar ise ya belli bitki dokularına ya da belli ağaç türü odunlarına özgüdür. Bir glukan olan nişasta bitkilerde rezerve maddesi olarak meyve, tohum ya da yumrularında fazlaca bulunmakla birlikte, odunun paranzim hücreleri az miktarlarda nişasta içermektedir. Nişasta α -(1 \rightarrow 4) glikozidik bağlı glukoz birimlerinin lineer yapıda oluşturduğu, amiloz ile dallanma gösteren α -(1 \rightarrow 6) amilopektin fraksiyonlarından ibaret bir maddedir. Bunun dışında paranzim hücreleri kallos denilen bir başka glukan da içerirler. Kallos bu hücrelerde geçirli tıkama görevini üstlenen bir madde olup, kabuk floemi kalbur hücrelerinde de bu amaçla özellikle daha fazla miktarda bulunmaktadır. Bu polyos türü molekülleri glukoz birimlerinin

β -(1 \rightarrow 3) tarzında birbirlerine bağlanmasıyla meydana gelmiştir (FU et al. 1972, Şekil 6). Melez (*Larix laricina*) Ladin (*Picea rubens*), Gökmar (*Abies balsamea*) ve Çam (*Pinus resinosa*) türleri basınç odunu ile, son çam türü normal odununda % 2-4 oranlarında bir başka glukoz izole edilmiştir. Larisinin denilen bu bileşik kallosa benzer yapıda olup, takriben 200 glukoz biriminin β -(1 \rightarrow 3) şeklinde bağlanmasıyla oluşmaktadır. Larisinin molekül zincirleri ayrıca glukuronik ve galakturonik asit grupları taşımakta dallanma göstermektedir (HOFFMANN, TIMELL, 1972).

Bitkilerde daha karışık yapılarda başka glukozlara da rastlanmıştır. Bunların yapılarında β -(1 \rightarrow 4) glikozidik bağlı ana zincirlere ksiloz, galaktoz ve fukoz birimlerinin bağlandığı bildirilmektedir (BAUER et al. 1973).



Şekil 6. Kallosa formülünden bir bölüm.

3. POLYOSLARIN MOLEKÜL ÜSTÜ YAPILARI

Polyos moleküllerinin kısa oluşları, dallanma göstermeleri, yan gruplar taşımaları birçok durumda hidroksil gruplarının asetil gruplarıncı substitue edilmiş olması molekül zincirleri arasında düzenli ve sistematik hidrojen köprü bağları oluşumuna engel olmaktadır. Bunun sonucu olarak da polyosların selüloz benzeri düzenli molekül üstü kristal yapılara dönüşmesi beklenemez.

İzole edilmiş ksilan fraksiyonlarının oldukça kalın, elastik fibriller oluşturduğu, elektron mikroskopuyla yapılan gözlemlerden anlaşılmıştır. Daha fazla büyütmeyle bu fibrillerin de 2-3 nm çaplarında alt birimlerden oluştuğu bildirilmektedir (FENGEL, PRZYKLENK, 1976). Asetil gruplarının ve uronik asit kalıntılarının uzaklaştırılması sonrası ksilan zincirleri heksagonal plakacıklar halinde kristalize olmakta, bu plakalar içine moleküllerin katlanarak yerleştiği kabul edilmektedir (MARCHESSAULT et al. 1961).

İğne yapraklı ağaçlarda bulunan glukomannan moleküllerinin kristal yapıları oluşturması asetil gruplarıncı engellenmektedir. Deasetillendirme sonrası elde edilen çift difraksiyon diyagramları bunu doğrulamakta (KATZ, 1965). Çam (P.

sylvestris) ve Sekoya (Sequoia sempervirens) odunlarından izole edilmiş deasetile mannanların selüloz fibrillerine dik yapıda şiş kebab formu oluşturduğu bildirilmektedir (GROSRENAUD, 1980). Paransim hücre geçitlerini kapatan kallos moleküllerinin fibriler yapıda olduğu elektron mikroskobu yardımıyla gösterilmiş bulunmaktadır (FENGEL, 1966).

4. SONUÇ

Bileşim ve kimyasal yapıları söz konusu edildiğinde odun polyoslarının heterojen yapıda polisakkaritler olduğu görülmektedir. Moleküllerin çeşitli anhidro monosakkarid birimlerinden oluşması, bu birimler arasında değişik glikozidik bağlara rastlanması ve hidroksil gruplarının bir çok durumlarda süstitue edilmiş olması polyosların özelliklerini ve bu arada odun içindeki diğer iki ana bileşen olan selüloz ve lignin ile ilişkilerini etkilemekte ve belirlemektedir. Polyos zincirleri arasında serbest hidroksil grupları aracılığıyla hidrojen köprü bağları oluşabilmekte, kısmen molekül üstü yapılar, fibriler oluşumlar ortaya çıkabilmektedir. Yalnız burada sterik nedenlerle, selülozda olduğu gibi çok düzenli kristal bölge oluşumları ile karşılaştırılması olası değildir. Yalnız bir kimyasal işlemle yan grupları uzaklaştırılmış, dallanmasız polyos zincirleri kristalizasyon yeteneği kazanmaktadır. Bu gün henüz kanıtlanmamış olmakla birlikte odunda bu özellikte polyos moleküllerinin de bulunabileceği düşünülebilir. Düz polyos zincirleri selüloz fibrilleri üzerine yığılarak güçlü bağlarla selüloz moleküllerine bağlanmakta, daha sonra bunların uzaklaştırılması çok zor olmaktadır. Öte yandan polyos molekülleri ile lignin arasında kısmen kimyasal karakterde, kısmen de sterik bir kilitlenmeye dayalı sıkı bağlar bulunmaktadır (FENGEL, WEGENER, 1983). Fazla sayıda serbest hidroksil grupları ile polyoslar, odununun su alıp şişmesi ve kuruma sırasında çalışması olayında asıl sorumlu bileşikler sayılmaktadır. Ayrıca lignin ve selüloz arasında bir tür bağlayıcı, kaynaştırıcı özellikleriyle polyoslar, gerek odundan kimyasal yöntemlerle selüloz ya da kağıt hamuru üretiminde, gerekse kağıt hamurunun daha sonra kağıda dönüştürülmesinde veya kimyasal saflıkta rayon, benzeri selüloz eldesinde önemli rol oynamaktadır. Burada özellikle fazlaca oranlarda odunda bulunan yapraklı ağaç ksilanları ile iğne yapraklı mannanlarının pratik bir önem taşıyacağı söylenebilir.

K A Y N A K L A R

- ANDERSONS, I., SAMUELSON, O., ISHIHARA, M., SHIMUZU, K., 1983. *Structure of the Reducing End Group in Spruce Xylan. Carbohydr. Res.* 111, 283-288.
- BAUER, W.D., TAIMADGE, K.W., KEEGSTRA, K., ALBERSHEIM, P., 1973. *The Structure of plant Cell Walls. II. Plant Physiol.* 51, s. 174-187.
- CÔTE, W.A. Jr., PICKARD, P.A., TIMELL, T.E., 1967. *Studies on compression wood IV. Fractional extraction and preliminary characterization of polysaccharides in normal and compression wood of balsam fir. Tappi* 50, s. 350-356.
- FENGEL, D., 1966. *Electronenmikroskopische Beiträge zum Feinbau des Buchenholzes 3. Mitt. Holz, als Roh- und werkstoff*, 24, s. 245-253.
- FENGEL, D., 1983. *Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polysen. Das Papier*, 37, s. 567-572.

- FENGEL, D., PRZYKLENK, M., 1976. *Studies on the Alcohol Extract from Beech Holocellulose*. *Wood Sci. Technol.* 10, s. 311 - 320.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1983. *Lignin - Polysaccharide Complexes - Compounds or Associations?* In: *Int. Symp. Wood Pulp Chem., Proc. Vol. 1, Tsukuba Science City*, s. 144 - 148.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1984. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Walter de Gruyter, Berlin. New York, s. 106 - 127.
- FU, Y.L., TIMELL, T.E., 1972. *Polysaccharides in Compression Wood of Tamarack (Larix laricina)* 5. *Svensks Papperstidning* 75, s. 680 - 682.
- FU, Y.L., GUTMANN, P.J., TIMELL, T.E., 1972. *Polysaccharides in the secondary phloem of scots pine (Pinus sylvestris L.) I. Isolation and Characterization of callose*. *Cell. Chem. Technol.* 6, s. 507 - 512.
- GROSRENAUD, A., 1980. *Mannanes et Glucamannanes: Crystallisation et Polymorphisme*. Doctor Thesis, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- HOFFMANN, G.C., TIMELL, T.E., 1972. *Polysaccharides in Compression Wood of Tamarack (Larix laricina)* I. *Svensks Papperstidning* 75, s. 135 - 142.
- JIANG Krs. TIMELL, T.E., 1972. *Polysaccharides in Compression Wood of Tamarack (Larix laricina)* 4. *Svensk Papperstidning* 75, s. 592 - 594.
- KATZ, G., 1965. *Tappi* 48, 34 - 41.
- MARCHESSAULT, R.H., MOREHEAD, F.F., WALTER, N.M., GLAUDEMANS, C.P.J., TIMELL, T.E., 1961. *Morphology of Xylan Single Crystals*. *J. Polymer Sci.* 51, s. 566 - 568.
- MEIER, H., 1962. *Studies on a Galactan from Tension Wood of Beech (Fagus sylvatica)*. *Acta Chem. Scand.* 16, s. 2275 - 2283.
- ROUDIER, A.J., 1964. *Les Hemicelluloses du Bois de Pin maritime des landes* In: *Chimie et Biochimie de la lignine, de la cellulose et des Hemicelluloses*. *Actes Symp. Int. Grenoble*. s. 113 - 125.
- SCHULZE, E., 1892. *Z. physikal. Chem.* 16, s. 387.
- STAUDINGER, H., REINECKE, F., 1939. *Über makromolekulare Verbindungen*. 221. *Mitt. Über den Polymerisationsgrad verschiedener Zellstoffe*. *Holz Roh - Werkst.* 2, s. 321 - 323.
- TALMADGE, K.W., KEEGSTRA, K., BAUER, W.D., ALBERSHEIM, P., 1973. *The Structure of Plant Cell Walls*. I. *Plant physiol.* 51, s. 158 - 173.
- TIMELL, T.E., 1967. *Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses*. *Wood Sci. Technol.* s. 45 - 70.