

DELİGNİFİKASYON İŞLEMİ SONUCU KALINTI LİGNİN MİKTARININ ELDE EDİLEN HOLOSELÜLOZUN RENK DEĞERLERİ ÜZERİNE ETKİSİ

Samim YAŞAR^{1*}

Hakkı TANRIVERDİ²

¹SDÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, 32260, ISPARTA

²SDÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 32260, ISPARTA

*syasar@orman.sdu.edu.tr

ÖZET

Bu çalışmada, sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ve kayın (*Fagus orientalis* L.) odununun ekstrakte edilmiş örneklerine asit klorit delignifikasyonu farklı sürelerde uygulanmış ve elde edilen holoselülozlardaki kalıntı lignin miktarı ile renk değerleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Renk değerlerinin sınıflandırılmasında CIE lab standardı kullanılmıştır. CIE lab standardına göre üç ayrı renk değeri L* (parlaklık/koyuluk), a* [kırmızılık (+)/yeşillik (-)] ve b* [sarılık (+)/mavilik (-)] olarak tanımlanmıştır. Elde edilen bulgular, örneklerdeki lignin miktarları ile renk değerleri (L*, a* ve b*) arasındaki ilişkinin sarıçamda korelasyon $R^2=0.994$, kayında ise $R^2=0.953$ düzeyinde olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Lignin, Holoselüloz, Renk

EFFECT OF RESIDUAL LIGNIN AMOUNT ON COLOR PROPERTIES OF HOLOCELLULOSE AFTER DELIGNIFICATION PROCESS

ABSTRACT

In this study, extracted wood samples from scots pine (*Pinus sylvestris* L.) and beech (*Fagus orientalis* L.) have been delignified with acid chlorite process using different time intervals. Relationship between color response and residual lignin amount in holocellulose samples has been investigated. Color change was classified using CIE lab standard. According to CIE lab standard; color can be described in terms of its L* (lightness/darkness) component and two chromatic components, a* [redness (+)/greeness (-)] and b* [yellowness (+)/blueness (-)]. The results indicate that, the correlation coefficient (R^2) between the lignin amount in samples and color components (L*, a* and b*) for scots pine and beech is 0.994 and 0.953 respectively.

Keywords: Lignin, Holocellulose, Color

1. GİRİŞ

Lignin amorf (Goring, 1989), heterojen ve polifenolik bir yapıya sahip olan, dünya üzerinde selülozdan sonra bitkilerde miktar olarak en fazla bulunan doğal bir polimerdir. Lignin molekül yapısı üç ayrı monomer yapıtaşından oluşmaktadır. Bunlar koniferil, sinapil ve kumaril alkoldür (Fengel ve Wegener, 1984; Sjöström, 1993).

İğne yapraklı ve geniş yapraklı ağaç odunundaki farklı yapı gösteren lignin tiplerini tanımlayabilmek için H ile *p*-hidroksifenil, G (Guaiacyl) ile 4-hidroksi-3-metoksifenil ve S (Syringyl) ile 4-hidroksi-3,5-dimetoksifenil birimleri simgelenmiştir. İğne yapraklı ağaç odunu lignini tipik G lignini olarak tanımlanmaktadır. Bunun nedeni lignin yapısında G birimleri miktarının çok yüksek, buna karşın H ve S birimleri miktarının çok düşük düzeyde olmasıdır (Sarkanen ve Ludwig, 1971). Örneğin ladin (*Picea abies*) odununda G, S ve H oranları 94:1:5 olarak belirlenmiştir (Erickson vd., 1973). Geniş yapraklı ağaç odunundaki lignin yapısında S birimlerinin oranında önemli bir artış gözlemlenmektedir. SG lignini olarak tanımlanan geniş yapraklı ağaç odunu lignininde S oranının %20 ile %60 arasında değiştiği belirtilmektedir (Sarkanen vd., 1967). Kayın (*Fagus sylvatica*) odunu lignininde G, S ve H oranları 56:40:4 olarak tespit edilmiştir (Nimz, 1974).

Ligninin ekstraktan arındırılmış odun materyalinden uzaklaştırılması (Delignifikasyon) işlemi ile ürün olarak holoselüloz elde edilmektedir. İdeal bir delignifikasyonun uygulanmasından beklentiler odundan lignin tamamen uzaklaştırılırken, polisakkaritler üzerine herhangi bir kimyasal etkinin olmamasıdır. Ancak bütün bu beklentileri sağlayacak herhangi bir delignifikasyon tekniği bulunmamaktadır. Bu nedenle delignifikasyon işlemi ile öncelikle elde edilen holoselüloz içeriğinde kalıntı lignin miktarının en az düzeyde bulunması, aynı zamanda işlem sırasında polisakkarit kaybının mümkün olan en düşük miktarda olması ve selüloz molekülünde oksidatif yada hidrolitik degradasyonun gerçekleşmemesi arzulanmaktadır (Fengel vd., 1979; Fengel ve Wegener, 1984).

Odunun doğal renginin oluşmasında yapısındaki kimyasal bileşenlerin farklılığı ve miktarları rol oynamaktadır (Hon, 1991). Yapılan çalışmalarda, oduna uygulanan kimyasal (Sundqvist ve Moeren, 2002; Sehlstedt-Persson, 2003), fiziksel (Şahin, 2002; Sundqvist, 2002; Sundqvist ve Moren, 2002), üstyüzey ve koruyucu (Göktaş vd., 2006) işlemlerin sonucu odunun kimyasal yapısında meydana gelen değişikliklere bağlı olarak elde edilen ürünlerin renk değerlerinde farklılaşmanın gerçekleştiği görülmüştür.

Çalışmamızda, delignifikasyon işlemi sonucu kalıntı lignin miktarının elde edilen holoselülozun renk özellikleri üzerine etkisi olacağı düşünülmüş, bu noktadan yola çıkılarak asit klorit delignifikasyonunun farklı sürelerde uygulanmasından elde edilen holoselüloz preparatlarının renk değerleri ile kalıntı lignin miktarları arasındaki ilişki incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu çalışmaya, öğütülmüş ve sikloheksan:etanol (2:1) karışımı ile ekstrakte edilmiş iğne yapraklı ağaç olan sarıçam (*Pinus sylvestris* L.) ile geniş yapraklı ağaç olan kayın (*Fagus orientalis* L.) odunu materyal olarak seçilmiştir.

Delignifikasyon işlemi için sodyum klorit yöntemi (Browning, 1967) kullanılmış, ekstrakte edilmiş sarıçam ve kayın örneklerine değişik sürelerde uygulanmıştır. Böylece elde edilecek holoselülozlardaki kalıntı lignin miktarlarının farklılaştırılması amaçlanmıştır. Delignifikasyon ekstrakte edilmiş örneklere 30, 60, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300 ve 330 dakikalık sürelerde uygulanmıştır. Yönteme göre 1 g tam kuru maddeye denk gelecek odun örneklerine 250 mL'lik erlen içerisinde 160 mL saf su ilavesinden sonra 0.25 mL asetik asit ve 0.75 g sodyum klorit eklenmiş, önceden ısıtılmış 70 °C'deki su banyosuna yerleştirilmişlerdir. Erlen içeriklerine her 30 dakikada bir asetik asit ve sodyum klorit ilavesi tekrar edilmiştir. Delignifikasyon uygulamalarının her birinin süresi tamamlandığında erlen buz banyosuna oturtulmuş ve soğutma işlemi tamamlandıktan sonra erlen içeriği vakum uygulanarak cam krozedden süzülmüştür. Bol miktarda buzlu su ile yıkanan örnekler üzerinden en son olarak aseton geçirilmiştir. Kalıntı olarak elde edilen holoselüloz preparatları liyofilizatör ile dondurup kurutulmuştur.

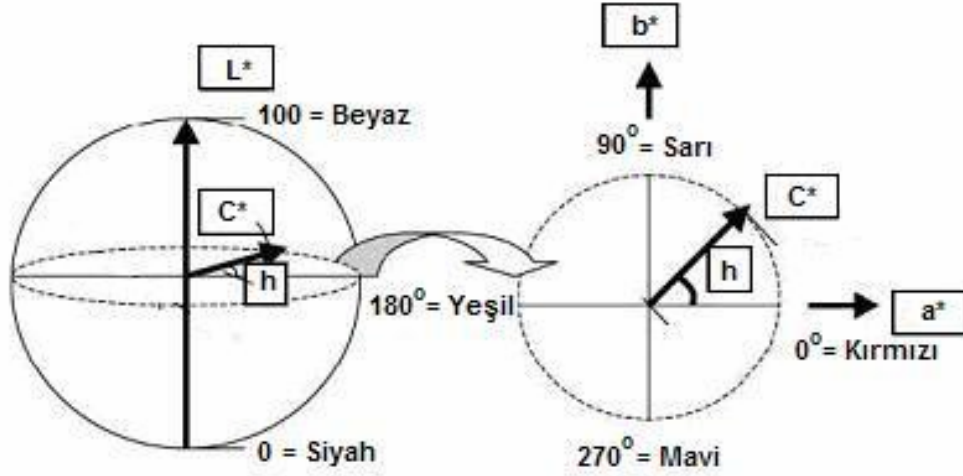
Ekstrakte edilmiş örneklerdeki lignin ve holoselüloz preparatlarındaki kalıntı lignin miktarları asetil bromür yöntemi (Liyama ve Wallis, 1990) ile tespit edilmiştir. Buna göre 5 mg tam kuru maddeye denk gelecek örnek asetil bromür ve asetik asit (25:75, w/w) karışımının 2.5 mL'si ve 0.1 mL %70'lik perklorik asitle hazırlanan çözelti içerisinde 70 °C'de 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Elde edilen çözelti soğutulduktan sonra içerisinde 10 mL 2 N sodyum hidroksid ve 12 mL asetik asit bulunan 50 mL'lik balon jöjeye aktarılmıştır. Balon jöje 50 mL'ye asetik asit ile tamamlanarak, 280 nm'de spektrofotometrik absorbans değeri ölçülmüştür. Kör değer düşülen absorbans değeri ve 20 L g⁻¹ cm⁻¹ olan özel absorpsiyon katsayısı kullanılarak lignin miktarı hesaplanmıştır.

İki cam tabaka arasına sıkıştırılan 0.5 g ekstrakte edilmiş örneklerde ve holoselüloz preparatlarında renk ölçümleri Minolta CR 400 cihazı ile CIE lab standardına (Hunt, 1995) göre gerçekleştirilmiştir. Bu standardda L* parlaklık / koyuluk, a* kırmızılık (+) / yeşillik (-), b* sarılık (+) / mavilik (-) değerlerini ifade etmektedir. Aynı standarda göre C* metrik renk ve h^o metrik renk açısı değerleri aşağıdaki eşitlikler ile hesaplanmıştır. Renk değerleri Şekil 1'deki (Sudqvist, 2002) CIE lab standardına (Hunt, 1995) ait koordinat sistemindeki karşılıklarına göre değerlendirilmiştir.

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (1)$$

$$h^o = \arctan\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (2)$$

DELİGNİFİKASYON İŞLEMİ SONUCU KALINTI LİGNİN MİKTARININ ELDE EDİLEN
HOLOSELÜLOZUN RENK DEĞERLERİ ÜZERİNE ETKİSİ



Şekil 1. CIE lab renk alanları ve renk sistemleri (Sudqvist, 2002)

Holoselüloz eldesi, lignin miktarının belirlenmesi ve renk ölçümlerinde 5 tekrar uygulanmış, sonuçlar 5 tekrarın ortalaması olarak verilmiştir.

3. BULGULAR

Sarıçam ve kayın odunu ekstrakte edilmiş örneklerindeki lignin ve 30-330 dakika aralığındaki farklı sürelerde delignifikasyon işlemi uygulanarak elde edilmiş olan holoselüloz preparatlarındaki kalıntı lignin miktarları tam kuru ağırlığın yüzdesi olarak Çizelge 1’de gösterilmiştir. Ekstrakte edilmiş sarıçam örneğinde lignin miktarı %26.10 iken, kayın örneğinde %22.18 olarak tespit edilmiştir. 30 ile 330 dakika arasında farklı sürelerde delignifikasyon uygulanmasıyla elde edilen holoselülozlarda kalıntı lignin miktarları sarıçam örneklerinde %25.32-%6.07, kayın örneklerinde ise % 20.85-%1.49 aralığında değişmektedir.

Sarıçam ve kayın odununa ait ekstrakte edilmiş örneklerinde ve farklı kalıntı lignin miktarı içeren holoselülozlarda gerçekleştirilen renk ölçümleri sonucunda elde edilen L* (parlaklık/koyuluk), a* kırmızılık (+)/yeşillik (-) ve b* sarılık (+)/mavilik (-) verileri ile bu verilerden hesaplanan C* (metrik renk) ve h° (metrik renk açısı) değerleri Çizelge 2’de sergilenmiştir. L*, a*, b*, C* ve h° sırasıyla sarıçam odunu örneklerinde 74.39-80.23, 1.32-4.8, 16.52-19.33, 17.2-19.38 ve 73.8-86.09 aralıklarında sıralanırken, kayın odunu örneklerinde 65.28-88.84, 1.04-7.74, 13.36-17.08, 14.88-17.11 ve 59.91-86.52 aralıklarında yer almaktadırlar.

Çizelge 1. Sarıçam ve kayın odunu ekstrakte edilmiş örneklerindeki ve farklı sürelerde delignifikasyon işlemi ile elde edilmiş holoselülozlardaki lignin miktarları (%)

Tür	Delignifikasyon süresi (dakika)	Lignin (%)
<i>P. sylvestris</i> L.	0	26.10
	30	25.32
	60	24.11
	90	22.32
	120	21.05
	150	18.75
	180	16.47
	210	15.25
	240	13.12
	270	11.08
	300	8.93
	330	6.07
	<i>F. orientalis</i> L.	0
30		20.85
60		19.67
90		17.49
120		16.42
150		13.52
180		11.72
210		9.75
240		7.98
270		6.08
300		3.59
330		1.49

Çizelge 2. Sarıçam ve kayın odunu ekstrakte edilmiş örneklerine ve farklı sürelerde delignifikasyon işlemi ile elde edilmiş holoselülozlara ait L*, a*, b*, C* ve h^o değerleri.

Tür	Delignifikasyon süresi (dakika)	Delignifikasyon süresi				
		L*	a*	b*	C*	h ^o
<i>P. sylvestris</i> L.	0	74.39	4.80	16.52	17.20	73.80
	30	74.77	4.60	16.58	17.21	74.49
	60	75.37	4.49	17.80	18.36	75.84
	90	75.53	4.47	17.93	18.48	76.00
	120	76.81	4.41	18.60	19.12	76.66
	150	77.04	4.04	18.66	19.09	77.78
	180	78.68	3.34	18.77	19.06	79.91
	210	78.69	3.32	18.82	19.11	80.00
	240	79.93	3.02	18.98	19.22	80.96
	270	79.97	2.54	19.04	19.21	82.40
	300	80.04	2.05	19.22	19.33	83.91
	330	80.23	1.32	19.33	19.38	86.09
	<i>F. orientalis</i> L.	0	65.28	7.74	13.36	15.44
30		71.14	5.25	14.32	15.25	69.87
60		72.50	3.89	14.36	14.88	74.84
90		75.38	3.76	14.48	14.96	75.44
120		76.44	2.76	15.76	16.00	80.07
150		79.67	2.09	16.08	16.22	82.59
180		80.80	2.07	16.09	16.22	82.67
210		82.25	1.82	16.32	16.42	83.64
240		83.32	1.15	16.48	16.52	86.01
270		83.98	1.12	16.64	16.68	86.15
300		84.22	1.06	16.82	16.85	86.39
330		88.84	1.04	17.08	17.11	86.52

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Çalışmamız, sarıçam ve kayın odunundan elde edilmiş holoselülozlardaki kalıntı lignin miktarları değişikçe holoselüloz renk değerlerinde de farklılaşma olduğunu göstermiştir.

Parlaklığı ve koyuluğu ifade eden L^* değeri 0 ile 100 arasında bir değerdir. 0 ile siyahlık, 100 ile ise beyazlık simgelenmektedir. Sarıçam ve kayın örneklerinde delignifikasyon süresi uzadıkça elde edilen holoselülozlarda L^* değerlerinde görülen artış, örneklerde lignin miktarının azalmasıyla parlaklığın yükseldiğini göstermektedir. Örneklerin a^* kırmızılık (+)/yeşillik (-) değerlerine bakıldığında pozitif değerler olup, delignifikasyon süresi uzadıkça hem sarıçamda hem de kayında azalmaktadır. Buda kalıntı lignin miktarının azalması ile holoselülozlarda kırmızılığın düştüğünü göstermektedir. Elde edilen b^* sarılık (+)/mavilik (-) değerleri artış gösteren pozitif değerler olup, örneklerde kalıntı lignin miktarı azaldıkça holoselülozlarda sarılığın arttığını göstermektedir. C^* metrik renk değerine bağlı olarak h^0 metrik renk açısının bütün örneklerde 0^0 [kırmızılık (+)] ile 90^0 [sarılık (+)] arasında olduğu görülmüştür. Delignifikasyon süresinin artırılmasına bağlı olarak kalıntı lignin miktarının azalması ile sarıçam ve kayında metrik renk açısı değerinde artış tespit edilmiş, bununla da holoselülozlarda kırmızılığa sürekli bir düşüş olduğu görülmüştür.

Sarıçam ve kayın odunu örneklerindeki lignin miktarlarının (L_{Ps}, L_{Fo}) L^* , a^* ve b^* değerlerine bağlı olan ilişkisi çoklu regresyon modeli ile değerlendirildiğinde, korelasyon R^2 düzeylerinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Sarıçamda lignin miktarları ile renk değişimi değerleri arasındaki ilişki

$$L_{Ps} = 72.020 - 0.622L^* + 3.922a^* - 1.102b^* \quad R^2=0.994$$

iken, kayında

$$L_{Fo} = 151.596 - 1.252L^* - 2.195a^* - 2.196b^* \quad R^2=0.953$$

şeklinde bulunmaktadır.

KAYNAKLAR

- Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry. Volume 2, Wiley-Interscience, New York.
- Erickson, M., Larsson, S., Miksche, G.E., 1973. Gaschromatographische Analyse von Ligninoxidationsprodukten. VIII. Zur Struktur des Lignins der Fichte. Acta.chem.scand. 27: 903-914.
- Fengel, D., Uçar, H., Wegener, G., 1979. Zur Isolierung und charakterisierung der Polysaccharide des Buchenholzes (Fagus sylvatica L.). Papier. 6: 233-239.
- Fengel, D., Wegener, G., 1984. Wood, Chemistry, Ultrastructure, reactions, Walter de Gruyter. Berlin.
- Goring, D.A.I., 1989. The lignin paradigm. In: Glasser, W.G., Sarkanen, K.V. (Ed.), Lignin Properties and Materials, American Chemical Society, Washington, DC.

- Göktaş, O., Mammadov, R., Duru, M., E., Baysal, E., Çolak, A., M., Özen, E., 2006. Çeşitli ağaç ve otsu bitki ekstraktlarından çevre ile uyumlu doğal renklendirici ve koruyucu ağaç üstyüzey işlem boyaalarının geliştirilmesi ve renk değerlerinin belirlenmesi. *Ekoloji*. 15, 60: 16-23.
- Hon, D.N-S., 1991. Photochemistry of wood, In: Hon, D.N-S., Shiraiishi, N. (Ed.), *Wood and Cellulosic Chemistry*, Marcel Dekker, NY.
- Hunt, R.W.G., 1995. *Measuring colour*, second edition. (Ellis Horwood series in applied science and industrial technology). Ellis Horwood Limited.
- Liyama, K., Wallis, A.F.A., 1990. Determination of lignins in herbaceous plants by improved acetyl bromide procedure. *J. Sci. Food Agric.* 51: 145–161.
- Nimz, H. 1974. Beech lignin-proposal of a constitutional scheme. *Angew. Chem. Internal Edit.* 13:313-321.
- Sarkanen, K.V., Chang, H., Allan, G.G., 1967. Species variation in lignins. III. Hardwood lignins. *Tapi.* 50: 587-590.
- Sarkanen, K.,V., Ludwig, C.H., 1971. Definition and nomenclature, In:Sarkanen, K.V., and Ludwig C.H. (Ed.), *Lignins: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, Wiley Interscience, New York.
- Sehlstedt-Persson, M., 2003. Colour responses to heat-treatment of extractives and sap from pine and spruce. In: 8th International IUFRO Wood Drying Conference, Brasov, Rumania, 459-464.
- Sjöström, E. 1993., *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications*, Second edition, Academic Press, Inc., San Diego.
- Sundqvist, B., 2002. Color response of scots pine (*Pinus sylvestris*), norway spruce (*Picea abies*) and birch (*Betula pubescens*) subjected to heat treatment in capillary phase. *Holz als Roh- und Werkstoff.* 60:106-114.
- Sundqvist, B., Moren, T., 2002. The influence of wood polymers and extractives on wood colour induced hydrothermal treatment. *Holz als Roh- und Werkstoff.* 60:375-376.
- Şahin, H.T., 2002. Odun ve selülozda meydana gelen renk değişimleri üzerine araştırmalar. *SDÜ Orman Fakültesi Dergisi.* 2:57-70.