

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

KIZILÇAM (*Pinus brutia* Ten.)'DA REÇİNE KELEBEĞİ (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) LARVA GALERİSİ VE GÖVDE REÇİNESİNİN UÇUCU YAĞ BİLEŞİMİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh. Mehmet ÖZ

**KASIM 2007
TRABZON**

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

LİF VE KAĞIT TEKNOLOJİSİ ANABİLİM DALI

KIZILÇAM (*Pinus Brutia Ten.*)’DA REÇİNE KELEBEĞİ (*Dioryctria Sylvestrella Ratz.*) LARVA GALERİSİ VE GÖVDE REÇİNESİNİN UÇUCU YAĞ BİLEŞİMİ

Orm. End. Müh. Mehmet ÖZ

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Yüksek lisans (Lif ve Kağıt Teknolojisi)”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 05.11.2007
Tezin Savunma Tarihi : 21.11.2007**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. İlhan DENİZ
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mustafa USTA
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Nurettin YAYLI
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Mahmut EROĞLU**

Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2007

ÖNSÖZ

“Kızılçam (*Pinus Brutia* Ten.)’da Reçine Kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) Larva Galerisi ve Gövde Reçinesinin Uçucu Yağ Bileşimi” isimli bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışma ile ülkemizin Güney Bölgesindeki kızılçalarda ve Karadeniz Bölgesinde ladin ağaçlarında önemli tahribat yapan reçine kelebeği larva galerilerinden elde edilen reçine ile gövde reçinesi terebentin örneklerinin kimyasal bileşimlerinin incelenmesi amaçlanmıştır..

Yüksek Lisans tez danışmanlığımı üstlenerek, çalışmaların planlanmasında ve yürütülmesinde bilimsel desteğini esirgemeyen, çalışmanın her aşamasında bilgi, tecrübe ve yardımlarından faydalandığım hocam Prof. Dr. İlhan DENİZ’ e teşekkür ederim.

Yapılan çalışmaya görüş ve önerileriyle katkı sağlayan ve değerli zamanlarını ayıran sayın hocalarım, Prof. Dr. Nurettin YAYLI ve Prof. Dr. Mahmut EROĞLU’ na, ayrıca Lif ve Kağıt Teknolojisi sahasında ders aldığım ve Anabilim Dalı imkânlarını esirgemeyen sayın hocalarım Prof. Dr. Mustafa USTA, Prof. Dr. Hüseyin KIRCI ve Doç. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA’ ya ve yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. arkadaşlara teşekkür ederim.

Reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) larva galerisi reçinesi ve kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesinin elde edilmesinde büyük destekleri olan Pozantı Orman İşletme Müdürü sayın İsmail AKTAŞ ve Orman İşletme Müdürlüğü çalışanlarına şükranlarımı sunarım.

Araştırma boyunca laboratuvar çalışmalarında ve örneklerin analizinde önemli katkı sağlayan sayın Arş. Gör. Ahmet YAŞAR’ a çok teşekkür ederim.

Son olarak, emeklerini asla ödeyemeyeceğim sevgili aileme ve desteğini hiçbir zaman esirgemeyen sayın Ayşe ÖZDEMİR’ e minnet duygularımı ifade etmek isterim.

Mehmet ÖZ

Trabzon 2007

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ	IX
SEMBOLLER DİZİNİ	X
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. GİRİŞ	1
1.2. Reçinenin Kullanım Alanları	3
1.3. Reçine (Naval Stores) Üretim Kaynakları	4
1.4. Reçinenin Feromon Özelliği.....	5
1.5. Dar Yara Metodu ve Asit Pasta Yöntemi	11
1.6. Kromatografi.....	12
1.7. Reçinenin Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi.....	15
1.7.1. Terebentin	15
1.7.1.1 Terebentinin Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi	15
1.7.2. Kolofan	26
1.7.2.1. Kolofan Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi	27
1.7.2.2. Abietik Tip Asitler	27
1.7.2.3. Pimarik Tip Asitler.....	28
1.8. Reçine Kelebeği (<i>Dioryctria syvestrella</i> Ratz.).....	29
1.8.1. <i>Dioryctria syvestrella</i> Ratz. 'nın Sistematikteki Yeri	29
1.8.2. <i>D. syvestrella</i> Ratz. 'nın Yayılışı ve Konukçu Bitkileri.....	30
1.8.3. <i>D. syvestrella</i> .Ratz. 'nın Zararları	30
1.8.4. <i>D. syvestrella</i> Ratz. 'ya Karşı Uygulanan Savaş Yöntemi	35
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	38

2.1.	Materyal	38
2.1.1.	Kızılçam Reçinesi.....	38
2.2	Asit Pasta Yöntemi	41
2.3.	Uçucu Yağların Destilasyonu	42
3.	BULGULAR	45
3.1.	Reçine Kelebeği (<i>D. sylvestrella</i> Ratz.) Reçinesinden Elde Edilen Terebentin Örneklerine Ait Analiz Sonuçları.....	45
3.2.	Kızılçam (<i>Pinus brutia</i> Ten.) Akma Reçinesinin Elde Edilen Terebentin Örneklerine Ait Analiz Sonuçları	49
4.	TARTIŞMA.....	55
4.1.	Reçine Örneklerinin Uçucu Yağ Bileşenlerinin Karşılaştırılması.....	55
5.	SONUÇLAR	60
5.1.	Uçucu Yağ Bileşenleri.....	60
6.	ÖNERİLER	62
7.	KAYNAKLAR	63
	ÖZGEÇMİŞ	68

ÖZET

Reçine Kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) ülkemizdeki kızılçamalarda önemli zarara neden olmaktadır. Çalışma kapsamında, beş ağaçtan alınan kelebek larva galerisi reçinesi ile Asit-Pasta yöntemi ile elde edilen reçinenin uçucu yağları Clevenger cihazında su buharı destilasyonu ile elde edildi ve GC-MS ile analizi yapıldı. Kelebek larva galerisi reçinesi yağında kırk yedi, gövde reçinesi yağında ise kırk beş farklı terpen bulundu.

Kelebek larva galerisi reçinesinde ve gövde reçinesi uçucu yağındaki ana bileşenler ortalama olarak sırasıyla; α -pinen % 20.2–19.7, trans-caryophyllen % 10.8–7.8, γ -terpinen % 10.1–10.2, β -pinen % 9.4–13.3, α -himachalen % 7.3–0.5, terpinolen % 6.2–6.2, γ -muurolen % 3.2–0, Δ^3 -karen % 3.1–3.7, caryophyllen oksit % 1.9–1.5 ve longifolen % 0.7–9.9 olarak bulunmuştur.

Reçine kelebeği larva galerisi reçinesi terebentininde bulunduğu halde gövde reçinesi terebentininde bulunamayan bileşenler; 2- β -pinen % 0.4, myrcen % 2.2, 4,8-epoxy-p-menth-1-en % 0.1, norinon % 0.4, thujen-2-on % 0.2, cis-pinocarveol % 1.9, p-menth-1-en-8-ol % 5.0, thymyl methyl ether % 5.3, perillal % 0.7, spathulenol % 2.0, γ -muurolen % 3.2 olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık gövde reçinesi terebentininde tespit edildiği halde, reçine kelebeği larva galerisi reçinesi terebentininde bulunamayan bileşenler p-cymenen % 1.6, Δ^2 -karen % 6.9, nopinon % 0.2, isopinocampheol % 4.6, carvacrol methyl ether % 0.4, cuminal % 0.4, α -amorphen % 0.2 olarak bulunmuştur.

Anahtar kelimeler: Reçine Kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.), Terpenler, Uçucu yağ, Kızılçam akma reçinesi

SUMMARY

The Chemical Composition Of Essential Oil From *Dioryctria sylvestrella* Ratz. And *Pinus brutia* Ten. Gum Resin

Dioryctria sylvestrella Ratz. causes significant damage on *Pinus brutia* Ten. In Turkey. Essential oils from five *Pinus brutia* resin infested by *Dioryctria sylvestrella* Ratz. and Asit-Pasta Tapping method resin were hydrodistilled in a Clevenger-type apparatus and analyzed by GC-MS in contention with insect. Fourty seven and forty five components different terpenes were identified respectively in the samples from *Dioryctria sylvestrella* Ratz. and gum resin.

The relative amounts of the main components in the oils obtained from *Dioryctria sylvestrella* Ratz. resin and gum resin were found to be α -pinen % 20.2-19.7, trans-caryophyllen % 10.8-7.8, γ -terpinen % 10.1-10.2, β -pinen % 9.4-13.3, α -himachalen %7.3-0.5, terpinolen % 6.2-6.2, γ -muurolen % 3.2-0, Δ^3 -caren % 3.1-3.7, caryophyllen oxide % 1.9-1.5 and longifolen % 0.7- 9.9 respectively.

The compounds found in the oil from *Dioryctria sylvestrella* Ratz. resin, whereas not found in the oil from gum resin were as fallows; 2- β -pinen % 0.4, myrcen % 2.2, 4,8-epoxy-p-menth-1-ene % 0.1, norinon % 0.4, thujen-2-one % 0.2, *cis*-pinocarveol % 1.9, p-menth-1-en-8-ol % 5.0, thymyl methyl ether % 5.3, Perillal % 0.7, spathulenol % 2.0, γ -muurolen % 3.2. however, The compounds found in the oil from gum resin but not found in the oil from *Dioryctria sylvestrella* Ratz. resin were as fallows; *p*-cymenen %1.6, Δ^2 -caren % 6.9, nopinon % 0.2, isopinocampheol % 4.6, carvacrol methyl ether % 0.4, cuminal % 0.4, α -amorphen % 0.2.

Keywords : *Dioryctria sylvestrella* Ratz., Terpenes, Essential oils, *Pinus brutia* gum resin

ŞEKİLLER DİZİNİ

		<u>Sayfa No</u>
Şekil 1.	α -Pinenin enantiomerleri.....	7
Şekil 2.	Kızıllatma işlemi	11
Şekil 3.	Yara açma işlemi	11
Şekil 4.	Oluk ve saksı takma işlemi	12
Şekil 5.	Asit sürme işlemi.....	12
Şekil 6.	İzoprenin dipentene dönüşüm reaksiyonu.....	16
Şekil 7.	Önemli monoterpen ve oksijenli monoterpenler (monoterpenoitler).	18
Şekil 8.	α -Terpineol sentez şeması	20
Şekil 9.	Çam terebentinindeki önemli seskiterpen bileşenler.....	21
Şekil 10.	İğne yapraklı ağaçlardaki triterpenler ve steroller	25
Şekil 11.	İğne yapraklı ağaçlardaki reçine asitleri	27
Şekil 12.	<i>Dioryctria sylvestrella</i> Ratz.ergini	30
Şekil 13.	<i>D. sylvestrella</i> Ratz'nın kızılçamdaki zararı ve kambiyum tabakasında oluşturduğu meydanımsı yol.....	32
Şekil 14.	<i>D. sylvestrella</i> Ratz.'nın karaçamdaki zararı	33
Şekil 15.	<i>D. sylvestrella</i> Ratz.larvaları	33
Şekil 16.	<i>D. sylvestrella</i> Ratz.'nın çıkış deliği ve pupa	34
Şekil 17.	<i>D. sylvestrella</i> Ratz.'nın karaçamdaki tahribat belirtisine ait taze reçine akıntıları	35
Şekil 18.	<i>D. sylvestrella</i> Ratz.'ya karşı uygulanan mekanik savaş aleti çivili spatula	36
Şekil 19.	İşçiler tarafından yapılan mekaniksel mücadele	36
Şekil 20.	Ağacın üst kısımlarındaki <i>D. sylvestrella</i> Ratz. zararına karşı yapılan mücadele.....	37
Şekil 21.	Yapılan mücadele sonucu taze reçine akıntısında bulunan böceğin larvası	37
Şekil 22.	Bir önceki yıla ait ve bu yıl devam eden Reçine kelebeği (<i>Dioryctria sylvestrella</i> Ratz.) tahribatı	39
Şekil 23.	Reçine kelebeği (<i>Dioryctria sylvestrella</i> Ratz.) tahribatı sonucunda oluşan taze reçine akıntıları.....	39
Şekil 24.	Taze reçine yumruları içerisinde bulunan Reçine kelebeği (<i>Dioryctria sylvestrella</i> Ratz.)'nın larva hali.....	40

Şekil 25.	Reçineleri toplamada ve muhafaza etmede kullanılan cam şişe	40
Şekil 26.	Tez çalışmasında uygulanan asit pasta yöntemi.....	41
Şekil 27.	GC-MS cihazı	42
Şekil 28.	Çalışmada kullanılan soğutucu.....	43
Şekil 29.	Çalışmada kullanılan Clevenger düzeneği gösterilmiştir	43
Şekil 30.	Hekzan ilavesi	44
Şekil 31.	Uçucu yağların toplanması	44

TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Kabuk böceği zararlılarının ormanlarımıza verdiği zarar ve feromon kullanımı	9
Tablo 2 Terpenlerin sınıflandırılması.....	16
Tablo 3. Terebentinin değişik kaynaklara göre bileşimi	21
Tablo 4. Kızılçam terebentinini bileşimi ve fiziksel özellikleri	22
Tablo5. Kızılçam reçinesinin fiziko-kimyasal özellikleri	22
Tablo 6. Farklı iğne yapraklı ağaçların reçine asitleri bileşenleri	28
Tablo 7. Mersin ve Adana Bölgelerinde <i>D. sylvestrella</i> Ratz.'nın yıllara göre zarar yaptığı alan.....	31
Tablo 8. <i>D. sylvestrella</i> Ratz.'nın yapmış olduğu zararın işletme müdürlüklerine ve yıllara göre alansal dağılımı	32
Tablo 9. Reçine kelebeği (<i>D. sylvestrella</i> Ratz.) ya ait incelenen beş reçine örneğindeki uçucu yağ miktarları	45
Tablo 10. Reçine kelebeği (<i>D. sylvestrella</i> Ratz.) reçinesinin uçucu yağ bileşiminin GS-MS analiz sonuçları.....	46
Tablo 11. Reçine kelebeği (<i>D. sylvestrella</i> Ratz.) reçinesinin terpen sınıflarındaki uçucu bileşenlerin miktar ve sayısı	48
Tablo 12. Reçine kelebeği (<i>D. sylvestrella</i> Ratz.) reçinesinin terpen sınıflarındaki ana bileşenler ve miktarları.....	49
Tablo 13. Kızılçam (<i>Pinus brutia</i> Ten.) akma reçinesine ait incelenen beş reçine örneğindeki uçucu yağ miktarları	49
Tablo 14. Kızılçam (<i>Pinus brutia</i> Ten.) akma reçinesinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analiz sonuçları.....	51
Tablo 15. Kızılçam (<i>Pinus brutia</i> Ten.) akma reçinesinin terpen sınıflarındaki uçucu bileşenlerin miktar ve sayısı.....	53
Tablo 16 Kızılçam (<i>Pinus brutia</i> Ten.) akma reçinesinin terpen sınıflarındaki ana bileşenler ve miktarları.....	54
Tablo 17. Kızılçam (<i>Pinus brutia</i> Ten.) ve reçine kelebeği (<i>D. sylvestrella</i> Ratz.) reçinesinin uçucu yağ bileşenlerinin ortalamalarının karşılaştırılması.....	58

SEMBOLLER DİZİNİ

ATP	Adenozin trifosfat
GC-MS	Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi
GK, GC	Gaz kromatografisi
KOH	Potasyum hidroksit
LC-MS	Sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi
MS-MS	Kütle spektrometrisi-kütle spektrometrisi
ODOÜE	Odun dışı orman ürünleri endüstrisi
ORT	Ortalama
SK, LC	Sıvı kromatografisi
TBS	Toprak altında bekleme süresi

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Çam reçinesi (oleoresin), çam ağacı gövdelerine tekniğine uygun olarak açılmış yaralardan üretilen ve bileşenleri terpenik yapıda olan terebentin ile genellikle reçine asitlerinden oluşan kolofandan meydana gelmiş bir odun dışı orman ürünüdür.

Odunun sanayide işlenmesiyle elde edilen ve lifsel olmayan, genelde “*silvi kimyasal*” maddeler olarak tanımlanan bileşenler, odun kömürü, lignin türevleri, eterik yağlar, reçineler, talloil, tanenler, kauçuk, zambak, etanol, mayalar, alkoloitler, asetik asit ve vitamin pastası gibi geniş ve önemli bir kimyasal madde grubunu da içermektedir (Hafızoğlu, 1991).

Bütün *silvi kimyasal* maddeler içerisinde hacim ve değer olarak en yüksek oranda yer tutan ve “*naval stores*” olarak adlandırılan reçine ürünleridir. Özellikle çam türleri veya bu ağaçların odunlarından ekstraksiyon, yaralama ve kağıt üretimi yan ürünü olarak elde edilen reçineden üretilen terebentin, kolofan, katran ve ziftlerden meydana gelen kimyasal madde grubuna *naval stores* denir (Anonymus, 1979). Reçine, canlı ağaçlardan yaralamayla elde edildiği gibi, kağıt fabrikası yan ürünü ve reçineli odunların ekstraksiyonu ile de üretilmektedir. Reçineye ilave olarak kağıt fabrikası atık siyah çözeltilisinden elde edilen asetik asit, vitamin pastası ve diğer ürünler de, odun dışı orman ürünleri (ODOÜ) kapsamına girmektedirler.

Kimya sanayinin genişlemesiyle reçine endüstrisi de gelişerek reçinenin endüstriyel yöntemlerle işlenmesinde yeni türevleri elde edilmiş ve bu sayede reçinenin çok geniş bir kullanım sahası bulunduğu anlaşılmıştır. Reçinenin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle bileşiminin anlaşılması ondan daha geniş yararlanılmasını kaçınılmaz kılmıştır. Kimya endüstrisinin gösterdiği gelişmeye paralel olarak reçineye yeni pazarlar açılmış, bu sayede reçine üretiminde verim artırıcı yeni yöntemlere gidilerek mümkün olduğu kadar kaliteli ve temiz ürün alma çalışmalarına başlanmıştır.

Günümüzde yüzlerce milyon tonluk petrokimyasal sentetik ürünlere rağmen reçine ürünleri üretimi üzerine özellikle gelişmiş ülkelerde büyük projeler yürütülmektedir.

Bu sentetik ürünler, çevre tarafından yok edilemediği için gerçek anlamda reçine ürünlerinin yerini alamamakta, gelecek yıllarda neden olacağı sağlık sorunlarından dolayı da ikame reçine ürünleri üretiminde artış olacağı beklenmektedir.

Petrol ve kömür ise yer kabuğu altında yüksek sıcaklık ve basınç altında teşekkül etmiş kimyasalları içermektedir. Petrokimyasal ürünler ise, bu tür kimyasal maddelerden üretildiği için, çevreye uyumlu olamamakta ve biyolojik hayat için zararlı olmaktadır (İçli, 1998).

Petrokimyasallar yerine bitkilerin güneş enerjisi yardımıyla fotosentez ürünleri daha geniş oranda kullanılırsa çevre ve canlı sağlığına büyük hizmet yapılmış olacaktır. Doğal bir fotosentez ürünü olan reçine ve türevlerinin petrokimyasal ürünlerden en önemli farkları çevreye uyumlu olmalarıdır. Ayrıca, yeryüzünün organik birikimi olan petrol-kömürde olduğu gibi tüketilmemekte, üretildiği orman ağaçlarının hayatı korunarak, ormanların potansiyel değerleri sosyoekonomik hayata aktarılmaktadır. Bundan dolayı reçine ürünleri konusunda tanınmış firmalar (ABD’de Hercules, Fransa’da DRT) büyük projelerle 300 den fazla ürünü ham reçineden üretmektedirler.

Ham reçine, ABD gibi gelişmiş ülkelerde % 100 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürülerek iç tüketimde değerlendirilirken, Çin, Brezilya, Arjantin, Hindistan ve Endonezya gibi ülkelerde ise % 40–100 oranında endüstriyel ürünlere dönüştürülmektedir. Bu oranlar reçine ürünlerinin vazgeçilmez endüstriyel değeri olduğunu göstermektedir. Kolofan ve terebentinin ham ve yarı mamul olarak Dünya Global Market değerleri toplamı 1996–1998 yıllarındaki verilere göre 5 milyar ABD doları, mamul ürünlerin ise bu değer in katları şeklinde olduğu anlaşılmaktadır (Hodges, 1997; Magrans vd., 1999).

Çam reçinesi kimyasallarının petrokimya ürünlerine kıyasla üstün tarafları;

1. Doğal kaynaklı kimyasal ürünler olduklarından, atıkları doğaya uyumludur.
2. Yeryüzünün organik birikimi olan petrol-kömür kullanımına benzer olarak rezervin tükenme tehlikesi yoktur.

Reçine ürünlerinin üretim kaynağı olan reçineli ağaç ormanlarının biyolojik yaşamı korunarak geliştirilmektedir

1.2. Reçinenin Kullanım Alanları

Reçinenin destilasyonunda elde edilen iki ana ürün olan terebentin, kolofan ve bu iki üründen elde edilen türevler, günlük ihtiyaç maddelerimizin çoğunda kullanılmaktadır.

Bunlardan terebentin ve türevleri en çok aşağıdaki sahalarda kullanılmaktadır.

1. Yağlı boya ve vernik endüstrisinde, yağ, kükürt, fosfor ve parlaticılar için çözücü olarak, geri kazanımlı lastik çözücülerde,

2. Balmumu ve benzeri mumların çözündürülmesinde,

3. Ayakkabı, linolyum (yer döşemesinde kullanılan bir tür muşamba), mobilya ve döşeme cilalarında sıvı haldeki döşeme ve otomobil cilalarında, model mumlarında, resimcilikte kullanılan tebeşir veya kömürden yapılmış yumuşak kalemlerin hazırlanmasında, ağaç aşısı yaralarına sürülen mumların hazırlanmasında,

4. Seramikte renkli işlerin yapılmasında, camın oyulması ve taşta tutulmasında kullanılan lübrizan yağları üretiminde,

5. Antiseptik olarak saf halde veya tıbbi olarak,

6. İnsektisitlerin çoğunluğunda çözücü ve böcek öldürücü olarak,

7. Çok değerli bir kullanım yeri olan sentetik kâfuru hazırlanmasında, kamfor ve mentholün sentezinde,

8. Sentetik kauçuk üretilmesinde,

9. Bileşiminde bulunan α -pinen ve β -pinenle sağlanan birçok reaksiyonların sonunda endüstride geniş kullanım sahası bulunan maddelerin eldesinde (Dipenten, terpinolen, terpinen, *p*-cymen v.b.) kullanılmaktadır.

Reçinenin ikinci ana bileşeni olan kolofan terebentinden daha geniş kullanma alanı bulmaktadır. ABD . bu ürünün % 75'ini vernik, lâk, sabun ve kâğıt üretiminde, % 3'ünü dökme kalıpları, linolyum, kauçuk, yapıştırıcı maddeler gibi endüstrilerde değerlendirmektedir.

Kolofan en fazla aşağıdaki sahalarda kullanılmaktadır (İçli, 1998; Deniz, 1987).

1. Reçine türevleri halinde vernik imalatında viskozite ayarlayıcısı ve kurutucu olarak,

2. Matbua mürekkeplerinin hazırlanmasında viskozite ayarlayıcısı olarak,

3. Kâğıt üretiminde iç yapıştırma maddesi olarak,

4. Sabun üretiminde köpürme, temizleme, mikrop öldürme özelliği vermede,

5. Sentetik kauçuk imalatında yumuşatıcı ve plastikleştirici olarak,

6. Kablo izolasyon malzemesi olarak,

7. Kuru destilasyonla gres yağları üretiminde,
 8. Sıcak ergimeli ve basınç-işlemli yapıştırıcılar, metal yapıştırıcıların üretiminde,
 9. Kum tanelerinin birbirine tutunması amacıyla model kaplarının hazırlanmasında,
 10. Az oranda da yaylı sazların yaylarını reçinelemede, derilerin bakımında, ayakkabı cilalarında, kayış ve kemerlerin yapıştırılmasında ve bakımında, mühür mumlarında, kunduracı mumlarında, dezenfektan ve insektisit maddelerin hazırlanmasında, şamdan mumlarının sertleştirilmesinde,

11. Şarapnel-mermi imalatında parafin ile birlikte dolgu materyali olarak kullanılmaktadır.

Maleik anhidrit ve modifiye ürünleri kağıt endüstrisinde iç yapıştırıcı madde olarak kullanıldığı gibi lastik sanayiinde emülgatör ve pigmentler için bağlayıcıdır. Kısmen esterleştirilmiş ürünleri nitroselüloz ürünleri ile birlikte “flexografic” baskıda, kaplamada kullanılır. Oksidasyona dayanıklı “disproportionated” kolofan polimerizasyon teknolojisinde aranan emülgatörlerdendir. Kolofan modifiye fenolik reçineler, alkid kaplamalarda, matbaa mürekkeplerinde, gravür ve offset matbaacılıkta rakipsizdirler. Kolofanın amin türevi, mantar, bakteri ve yosunlara karşı kullanılabildiği gibi, su fazlı sistemlerde antikorosif ve mineraller için yuzdürücü özelliklere sahiptir (İçli, 1998).

1.3. Reçine (Naval Stores) Üretim Kaynakları

Reçineden elde edilen bütün kimyasal ürünler çevre ile uyumlu olup, canlılar için sağlık probleminde neden olmamaktadırlar.”*Naval stores*” terimi ile tanımlanan reçine ürünleri elde edilmiş yöntemlerine göre başlıca 3 grupta toplanır:

A. Çam Reçinesi (Gum Naval Stores) : Çam reçinesi, dikili, canlı çam ağaçlarının gövdelerine farklı yöntemlerle yara açılarak emek yoğun bir işletmeyle kauçuk üretimine benzer olarak üretilir. Reçine basit bir sistemle destile edilerek 4:1 veya 6:1 oranlarında çam terebentini (gum turpentine) ve çam kolofanı (gum resin) elde edilir.

B. Sülfat Reçinesi (Sulphate Naval Stores) : Reçineli çam yongalarından sülfat (kraft) yöntemiyle kâğıt hamuru üretiminde yan ürün olarak elde edilir. Yongaların pişirilmesi sırasında açığa çıkan gazların destilasyonu ile sülfat terebentini, pişirmeden sonraki alkali siyah çözeltiden ham talloil ve yağ asitleri elde edilir.

C. Odun Ekstraksiyonu Reçinesi (Wood Naval Stores) : Kesimden sonra uzun müddet toprakta beklemiş reçineli çam dip kütük ve köklerinin yongalanıp ekstraksiyonuyla elde edilir.

Ekstraksiyon sonucu, odun ekstraksiyon terebentini (wood turpentine), odun ekstraksiyon kolofanı (wood resin), dipenten ve doğal pineoil üretilir.

Dünya toplam kolofan üretimi 1.2 milyon ton/yıl civarında olup, bu miktarın 720.000 tonu (%60) çam kolofanı, % 35' i sülfat kolofanı ve geri kalanı da ekstrakt kolofanıdır. Dünya toplam terebentin üretimi ise, 330 000 ton/yıl olup, bu miktarın 100 000 tonu (%30) çam terebentini, geri kalanı sülfat terebentinidir.

Çin, 430 000 ton/yıl çam kolofanı üretimiyle dünya toplam çam kolofanı üretiminde % 60, Endonezya ise 69 000 ton/yıl ile % 10'luk payı almaktadır. Ayrıca, ürettiği kolofanın 277 000 tonu (üretim % 60) ihraç eden Çin, geri kalan kolofanın % 44' ünü sabun ve % 35' ini kağıt endüstrisinde kullanmaktadır. İlave olarak, 30 000 kolofan ve 20 000 ton terebentin ülke içerisinde, kolofan ve terebentin türev endüstrisinde kullanılmaktadır (Zhangian, 1998; Coppen vd., 1995). ABD, terebentin ihtiyacını sülfat terebentini ile karşılamakta, türevlerine dönüştürmek için dışarıdan çam terebentini almaktadır.

Dünya toplam çam reçinesi üretimi, 1993 yılı itibariyle 976 000 ton/yıl dır. Bu miktarın 717 000 tonu çam kolofanı, 99 400 tonu ise çam terebentinidir. Toplam çam reçinesi üretiminde Çin, 570 000 ton; Endonezya, 100 000 ton; Rusya, 90 000 ton; Brezilya, 65 000 ton; Portekiz, Hindistan, Arjantin, Meksika, 30 000 ton; Honduras, 8000 ton; Venezüella, 7000 ton, Yunanistan, 6000 ton çam reçinesi üretmektedir.

1.4. Reçinenin Feromon Özelliği

Terebentinin temel bileşenleri çok fazla reaktiviteye sahip olan pinenlerdir. Bunlar kolaylıkla kondensasyon veya çevrilme reaksiyonlarına gidebilen iki halkalı terpenlerdir. Asidik koşullarda bir halkalı ve üç halkalı terpenleri oluşturma veya çevrilme ile farklı halka sistemindeki iki halkalı terpenlere dönüşme eğilimindedirler. Ortamda su veya diğer hidroksil içeren bileşikler bulunuyorsa halka açıldığında çift bağa katılma reaksiyonları oluşarak monosiklik terpenler elde edilir. α -pinen halkası termal olarak da açılabilir ve dipenten ile açık zincirli terpenler oluşur.

Kızılçam terebentininin bileşenlerinden en düşük kaynama noktasına sahip ve en yüksek oranda bulunan bileşeni olan α -pinen, en önemli bileşeni α -terpineol olan terpen alkollerin karışımından oluşan sentetik pine-oil yapımında kullanılmaktadır.

Bugün üretilen pine-oil'ın %80-85 kadarı α -pinenin seyreltik mineral asitlerle hidrasyonu ile elde edilen sentetik üründür. Doğal pine-oil denilen kalan %15-20'si ise sülfat terebentininin ve gövde odunundan elde edilen terebentinin fraksiyonlanması ile üretilmektedir.

Pine-oil antibakteriyel etkisi, çamsı kokusu, kokusunun sabitliği ve düşük fiyatı nedeniyle dezenfektanlar, temizleme maddeleri ve deterjanlarda geniş ölçüde kullanılmaktadır. Ayrıca tekstil üretiminde, mineral flotasyonunda da yaygın olarak kullanılır.

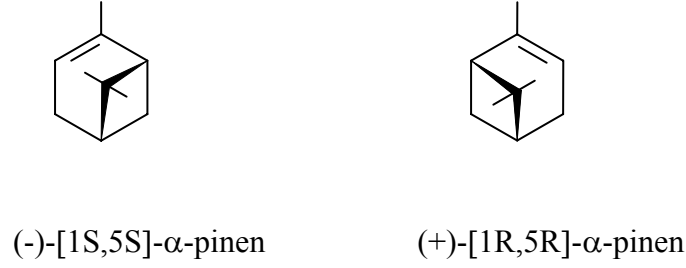
α -Pinen in ikinci gelen kullanım yeri kamfen üretimidir. Kamfen ise bir klorlu hidrokarbon insektisid olan toxaphen ile sabun ve deterjan kokulandırılmasında kullanılan izobornilasetat üretimlerinde çıkış maddesidir.

Bunların dışında çeşitli tutkalların yapımında, temel bileşen olarak çikletlerin yapımında, solvent olarak kauçuğun ıslahında ve ham madde olarak politerpen reçinelerinin yapımında kullanılan dipenten de α -pinenin kullanımında önemli yer tutar ve bu alanlarda petrolden üretilen reçinelerle terebentin arasında önemli bir rekabet bulunmaktadır.

α -Pinen ayrıca bazı doğal ve sentetik uçucu yağların ana bileşeni olan ve çiçeksi kokusu ile parfümeride geniş kullanıma sahip linalol içeren çeşitli koku ve parfümlerin bileşimlerinde bir çıkış maddesi olarak da kullanılır. Koku ve lezzet verici maddeler, uçucu bileşiklerin farklı fonksiyonlu guruplara sahip karmaşık karışımlarından oluşurlar. Bu bileşikler ile yapılan çalışmalar uzun yıllardır GC ve GC-MS analizleri üzerinde yoğunlaşmıştır.

Son yıllardaki çalışmalar ise biyogenesis ve biyoteknolojik sentezlerin önem kazanmasıyla duyuşal algılama ile ilişkili duyuşal aktif bileşenlerin stereokimyasal yapılarının aydınlatılmasına yönelmiştir. Uçucu bileşiklerde bu tür analizler için yüksek ayırım sağlamaş, karmaşık maddeler içindeki enantiomerik bileşimi tayin etmeye uygun olması, çok düşük koku eşişine sahip bileşiklerin tayini için uygun olması yüzünden en fazla tercih edilen analiz yöntemi gaz kromatografisidir.

Şekil 1’de α -pinenin enantiomerleri gösterilmiştir.



Şekil 1. α -Pinenin enantiomerleri

Terebentinin bileşiminde bulunan β -pinen de α -pinen gibi kamfen ve pine-oil oluşturacak benzer reaksiyonlara girer. β -pinen için başlıca kullanım alanları; koku ve tatlandırıcıların, bazı vitaminlerin ve terpen reçinelerinin üretimidir. β -pinen ayrıca mirsen, limonen, dipenten gibi birçok bileşiğin üretiminde kullanılır.

Ağaçlarda zarar yapan kabuk böcekleri ile mücadelede kullanılan mekanik, biyolojik, kimyasal, biyoteknik ve biyolojik insektisitlerle mücadele yöntemleri arasında özellikle biyoteknik mücadele önemli yer tutmaktadır. Böceklerin besin, yumurtlama yeri, karşı eşeyi bulma, bir araya toplanma gibi davranışlarını uyaran doğal olarak salgıladıkları veya sentetik kimyasal maddelere genel adlandırma ile semiokimyasallar denilmektedir. Semiokimyasallardan aynı türün fertleri tarafından algılanan doğal salgılara feromon veya ektohormon denilmektedir.

Bir biyoteknik mücadele yöntemi olan feromonla mücadele doğayı kirletmemesi, doğal dengeyi korumaya yardımcı olması, uygulama kolaylığı ve yoğun emek istemeyişi, etki periyodunun uzun oluşu, zararlıya ulaşma kolaylığı taşıması, zararlının direnç geliştirmesinin söz konusu olmaması gibi üstünlüklere sahiptir.

Buna karşılık ülkemizde üretilmemeleri ve ithal ediliyor olmaları, pahalı olmaları, gerektiğinde satın alınmalarının zaman alması, satın alınan feromonların etkinlikleri konusunda yeterli garantinin bulunmayışı, saklama koşulları ile ilgili sorunlar bulunması, farklı böcek türleri için etkili olacak feromon türlerinin her zaman bulunamaması gibi olumsuzlukları bulunmaktadır. Son yıllarda yurdumuzda da feromon kullanarak mücadele uygulamaları yapılmaktadır.

Feromonların yapıları incelendiğinde bunların terpen ve yağ asitleri metabolizmasının ürünleri olduğu anlaşılmaktadır. Böcek feromonları modifikasyona uğramış pullarla, segmentler arası deriyle veya dışkı ile dışarıya verilir.

Her kabuk böceği türünün bünyesinde ürettiği feromonların farklı bileşikler olduğu ve konukcu olarak buldukları ağacın terpenleri ile yakınlık taşıdıkları, genellikle de bu terpenlerin oksijenli bileşiklerinden olan alkoller veya ketonları oldukları bilinmektedir.

Bunun yanısıra kabuk böceklerinin aynı bileşiklerin farklı izomerlerine karşı tepkisinin farklı olduğu da bilinmektedir.

Orman ağaç ve ağaççıkları üzerinde etkili olan zararlılar ormanlarımız üzerinde önemli bir tehdit oluşturmaktadır. Bunlar arasında en önemli yeri de tüm gelişim dönemlerini kambiyum tabakasında geçirdiğinden konukçu ağacın iletim borularını kesip bitkilerin odunlaşmış kısımlarını tahrip ederek zarar veren *Scolytidae* familyası (kabuk böcekleri) tutmaktadır. Bu zarar sonucu genellikle kısa bir zaman içinde konukcu ağaç ölür. Bu familyanın; *Scolytinae*, *Hylesininae* ve *Ipinae* alt familyalarına ait çeşitli türler ormanlarımızda geniş ölçüde zarara neden olmaktadır.

Bu zararlılardan etkilenen ağaçlar nedeniyle her yıl büyük miktarlarda plan dışı kesimler yapılmaktadır. Ağaç türlerine göre ve Orman Bölge Müdürlüklerinde son yıllarda bu şekilde yapılan kesimler ve buna neden olan zararlılar ile feromon kullanılan alanların miktarları Tablo 1’de gösterilmiştir.

Tablo 1. Ormanlarımızda kabuk böceği zararları ve feromon kullanımı

Bölge Müdürlüğü ve Yılı	Ağaç Türü	Böcek Türü	Feromon Kullanım Alanı (Ha)	Plan Dışı Kesim Miktarı (m3)
İzmir 1995–1997	Kızılçam- <i>Pinus brutia</i>	<i>Orthotomicus erosus</i>	2050	65.735
		<i>Tomicus .piniperda</i>	180	850
		<i>Ips sextendatus</i>	50	150
Çanakkale 1993–1997	Kızılçam- <i>Pinus brutia</i> Karaçam- <i>Pinus nigra</i>	<i>Orthotomicus erosus</i>	57300	116400
İstanbul 1993–1997	Kızılçam- <i>Pinus brutia</i> Karaçam- <i>Pinus nigra</i>	<i>Orthotomicus erosus</i>	1535	914
Kastamonu 1997	Göknar <i>Abies nordmanniana</i>	<i>Cryphalus piceae</i>	1089	12293
Antalya 1997	Kızılçam- <i>Pinus brutia</i> Sedir- <i>Cedrus libani</i>	<i>Orthotomicus erosus</i>	50	100
Denizli 1997	Kızılçam- <i>Pinus brutia</i>	<i>Orthotomicus erosus</i>	200	250
Mersin 1996–1997	Kızılçam-Sedir <i>Pinus brutia-Cedrus libani</i>	<i>Orthotomicus erosus</i>	2480	13300
Muğla 1997	Kızılçam- <i>Pinus brutia</i>	<i>Orthotomicus erosus</i>	800	1300

Kızılçamda α -pinenin enantiomerik izomerlerinin belirlenmesi ile ilgili yapılmış yerli veya yabancı bir çalışma bulunmamaktadır (Gül, 1999).

Ağaçta α -pinenin en fazla hangi enantiomerinin bulunduğu bilinmesi ağacın kabuk böcekleri için uygun ortam olup olmadığı, bunun sonucu olarak da bu zararlıya direncinin olup olmadığı araştırılmasında bir temel oluşturacaktır.

Mirov vd., (1966), *P. brutia*, *P. elderica*, *P. pityusa*, *P. stankewiczii* ve *P. halepensis* terebentinlerinin bileşimlerinden hareketle taksonomik ilişkilerine değinmişler ve bunların coğrafik dağılımını irdemişlerdir. Başka çalışmalarda terebentin kompozisyonunun genler tarafından kontrol edildiği buna karşılık verimin çevresel faktörlerden etkilendiği gösterilmiştir (Rudlof 1972; Powell ve Adams 1973).

Gut ve arkadaşlarının (1989) Ukrayna'da yürüttükleri bir çalışmada 9 farklı orijinden seçilen *Pinus sylvestris* örneklerinden elde ettikleri monoterpeneri incelemişler, kalitatif olarak monoterpenerin orjinler arasında farklılık göstermediğini ancak kantitatif olarak farklılıklar bulunduğunu belirtmektedirler.

Δ^3 -Karen miktarında azalma olduğunda α - ve β -pinen miktarlarında artış görüldüğünü ve bunun da ağacın hastalıklara ve zararlılara direncinin ve büyüme hızının azalması ile ilişkili olduğunu, ayrıca α -pinen miktarının Δ^3 -karen miktarına oranının büyüme enerjisini çok iyi yansıttığını ileri sürmektedirler.

Koppenhoefer vd., (1994) enantiomerik bileşiklerin ayrılması konusunda uygulanan en son teknikler hakkında bilgi vermektedir. (-)-[1S,5S]- α -pinen ve (+)-[1R,5R]- α -pinen olmak üzere iki enantiomeri bulunan α -pinenin çeşitli çam ağaçlarında farklı enantiomerik kompozisyonda üretildiği bilinmektedir.

Son zamanlarda yapılan çalışmalarla çeşitli çamların kabuk böceklerine karşı dirençli veya dirençsiz oluşunun içerdiği monoterpenlerden α -pinenin enantiomerik yapısına bağlı olduğu ve üstelik bu böceklerin salgıladıkları feromonların konukçu ağaçtaki α -pinenin optik izomerleri ile çok yakın ilişkisi olduğu gösterilmiştir. (Renwick 1976; Leufvén 1984; Norin 1989; Byers ve Birgersson 1990; Hunt ve Borden 1989a; Haring 1978; Hunt vd., 1989b).

Kohnle vd., (1988) konukçu ağacın monoterpeni olan (-)- α -pinen buharlarına maruz bırakılan *Ips acuminatus* un biraraya toplanma feromonu olan cis-verbenol ve yanısıra ipsenol ve ipsdienol gibi bileşikleri, *I. cembrae*'nin ise aynı monoterpen buharlarına maruz kaldığında başlıca mirtenol ve trans-verbenol ile, çok az oranda da cis-verbenol salgıladığı belirtilmiştir.

Haring (1978) tarafından Avrupa göknarının (*Abies alba*) önemli zararlıları olan *Pityokteins curvidens*, *P. spinidens* ve *P. vorontzovinin* farklı cinsiyetleri için toplanma feromonu olan bileşiğin belirlenmesi ve feromon biyosentezinde juvenil hormonun rolünü araştırmak için yapılan kapsamlı bir çalışmada yapılmıştır.

Gül (1999) yaptığı çalışmada (+) ve (-)- α -pinen, β -pinen, kamfen, Δ^3 -karen, mirsen ve limonen gibi göknarın kortikal reçinesinde tespit edilen uçucu bileşikler ile denemeler yapılmıştır. Bu çalışmada *Pityoktenis* türlerinin α -pinen ve mirsen dışında diğer bileşiklerden etkilenmediğini ve her iki eşeyede (+), (-) ve rasemik- α -pinenin etkisi ile cis- ve trans-verbenolün oluştuğu, mirsen buharlarının etkisiyle ise ipsenol ve ipsdienol oluştuğu belirlenmiştir (Gül, 1999).

1.5. Dar Yara Metodu ve Asit Pasta Uygulanması Yöntemi

Yunanistan, Fransa gibi Akdeniz ülkelerinde kullanılan bu metodun Amerikan kabuk metodundan farkı; yara boyutlarının farklı oluşudur. Amerika’da kullanılan Kabuk Yontma ve Asit Püskürtme Uygulanması” gerek insanlar, gerekse dikili ağaçlar üzerinde olumsuz etki yaptığından son zamanlarda sülfürik asitten yapılmış pastalar kullanılmaktadır. Pastaların asit oranı % 60 olup, reçine akışının süresini uzatmakta ve kabuk yontma periyotlarını dört 4 haftaya kadar çıkarmaktadır.

Bu periyotlar, bölgenin ekolojik şartlarına göre değişebilmektedir. Örneğin, Yunanistan’da bölgesel şartlara göre 14–18 günlük, Ülkemizde ve DYO Boya Fabrikalarınca yürütülen çalışmalarda 15 günlük periyotlar uygulanmıştır. Bu yöntemde odunda mekanik bir yaralanma söz konusu olmayıp; yatay reçine kanallarının uçları asit-pasta etkisiyle açılarak gövde içensindeki reçine akışa geçmektedir (Şahin vd., 2004). Şekil (2, 3, 4, 5) de reçine üretimi gösterilmiştir.



Şekil 2. Kızıllatma işlemi



Şekil 3. Yara açma işlemi



Şekil 4. Oluk ve saksı takma işlemi



Şekil 5. Asit sürme işlemi

Yaranın genişliği 8 cm, yüksekliği ise bir üretim sezonu için 40 cm' dir. Her kabuk yontmada kullanılan yara yüksekliği ise 3.5-4 cm'dir. Yörenin iklim koşullarına göre 12-14 gün sonra ikinci kabuk yontma ve asit pasta işlemi uygulanır (Şahin vd., 2004).

1.6. Kromatografi

Kromatografi, bir karışımda bulunan bileşenlerin sabit yüzeylerdeki tutunma hızlarından yararlanarak birbirinden ayrılmasını gerçekleştiren ve bu sayede kalitatif ve kantitatif analizlerin yapıldığı yöntemlerin genel adıdır. Bu yöntemlerde çalışma düzeneği iki bileşenden oluşur. Bu bileşenlere sabit faz ve hareketli ya da mobil faz adı verilir.

Mobil fazın içerisinde yer alan bileşenler, sabit faza ait dolgu maddesiyle etkileşmeleri sebebiyle, bir miktar tutulurlar.

Bu tutulma, örnekteki farklı bileşenler için farklı miktarlarda olur. Böylece bileşenler sabit fazın sonlarına doğru, farklı hızlarda ilerledikleri için, birbirinden ayrılmış vaziyette sabit fazı farklı zamanlarda terk ederler. Kromatografide sabit faz, bir katı veya bir katı yüzeyine kaplanmış bir sıvı fazdır. Sabit fazın üzerinden akan hareketli faz ise bir gaz veya sıvı fazdır. Hareketli fazın sıvı olduğu kromatografi türüne sıvı kromatografisi (SK, LC); hareketli fazın gaz olduğu kromatografi türüne ise gaz kromatografisi (GK, GC) denir.

Gaz kromatografisi gaz, uçucu sıvı ve katı karışımlar için uygulanan bir tekniktir. Sıvı kromatografisi ise özellikle ısıl kararsız ve uçucu olmayan örnekler için kullanılır.

Uygulama amacına göre değişik kromatografik yöntemler vardır.

Bunlar; adsorpsiyon kromatografisi, dağılma kromatografisi, gaz kromatografisi, ince tabaka kromatografisi, kağıt kromatografisi, iyon kromatografisi, yüksek performans kromatografisidir.

Adsorpsiyon kromatografisinde, sabit faz alümina ya da silika jel gibi katı bir madde, hareketli faz ise gaz ya da sıvı gibi harekete açık maddelerdir. Adsorpsiyon kromatografisi maddelerin değişik oran ve kuvvette adsorbe olmaları esasına dayanır.

Dağılma kromatografisinde analizi yapılan maddelerin, sabit faz tabakasında ilerlemekte olan hareketli fazın etkisiyle sürüklenmesi söz konusudur. Sabit faz genellikle silika jel, hareketli faz ise organik çözücülerden oluşmuş bir çözeltilidir.

İnce tabaka kromatografisinde sabit fazı bir plaka (cam da olabilir) üzerine yayılmış ince silika jel veya alümina tabakası teşkil eder.

Bu tabakaya damla mertebesinde emdirilen çözeltideki bileşenler, hareketli faz olarak uygun bir çözücü veya çözücüler karışımı kullanılarak plaka üzerindeki sabit fazda ayrı ayrı yerlerde toplanır. Bu kromatografi adsorpsiyon veya dağılma kromatografisine benzer.

Kağıt kromatografisi ince tabaka kromatografisine benzer. Her iki metot da eser oranda maddeleri ayırmak için kullanılır. Yüksek performans ve iyon kromatografileride ayırma amacıyla geliştirilmiş yeni kromatografi teknikleridir.

Gaz kromatografisinde uçucu veya kolaylıkla uçucu hale getirilen bileşenler ayrılır. Bu tür kromatografilerde hareketli faz olarak, azot, helyum, argon gibi inert gazlar kullanılır. Numunede bulunan bileşenler bir cihazla spektrum haline getirilir. Bu spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni gösterir. GC yönteminde karışımın çok küçük bir miktarını analiz etmek mümkündür.

Bu yöntemde uygulama, genellikle numunenin seyreltik bir çözeltilisinin 0.001 ml (1 µL)'lik ya da daha az bir miktarın bir şırıngayla gaz kromatografisi cihazının ısıtılan kısmına verilmesiyle başlar. Numune, enjeksiyon bölümünde buharlaşır ve inert bir gazla kapiler kolona taşınır.

Tipik bir kapiler kolon, 10–30 mm boyunda ve çapı 0.1 mm ile 0.5 mm arasında değişen ince bir borudur ve sıcaklığı analiz edilecek numunenin uçuculuğuna göre ayarlanabilen bir bölmenin (fırının) içersine yerleştirilmiştir.

Kapiler kolonun iç yüzeyi, genel olarak polar olmayan bir sabit fazla kaplanır. Sabit faz olarak, yüksek kaynama noktasına sahip çok viskoz sıvılar olan silikon esaslı polimerler kullanılır.

Karışımındaki moleküller, inert gaz tarafından kolon boyunca sürüklenirken, kaynama noktalarına ve sabit faza olan ilgilerine bağlı olarak kolon içinde değişik hızlarla hareket ederler. Kaynama noktası ve sabit faza ilgisi fazla olan moleküller kolonu daha uzun sürede geçerken, kaynama noktası düşük ve polar olmayan moleküller kolonu çok daha çabuk geçerler. Her bileşenin kolonu geçme süresine alıkonma zamanı denir.

Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) tekniğinde gaz kromatografından çıkan gaz bir kütle spektrometresinden geçer ve her pikin kütle spektrumu alınır. Böylece gaz kromatografisi karışımı ayırmada ve kütle spektrometrisi ise onu analiz etmede kullanılır. Gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi çok güçlü bir analitik tekniktir. Bu tekniğin çok bilinen uygulamalarından biri steroidler, uyarıcılar ve diğer başarı artırıcılar için atletlerin test edilmesidir. Bu ilaçlar vücutta metabolit denilen türevlerine dönüştürülür ve sonra idrarla dışarı atılır. İdrarın GC-MS analizi yapıldığında içindeki organik bileşiklerin kütle spektrumları, aletin bilgisayarına yüklenmiş, bilinen metabolitlerin kütle spektrumlarıyla karşılaştırılarak bu bileşikler belirlenir.

Benzer şekilde yeni doğmuş bebeklerin idrarı GC-MS ile incelenerek genetik bozukluğu gösteren metabolitlerin belirlenmesiyle erken tedavi mümkün olabilir. Gaz kromatografi-kütle spektrometrisi içme sularındaki halojenli hidrokarbonların belirlenmesi ve ölçülmesi gibi rutin analizlerde de kullanılır.

Yine besin maddeleri, su kirliliği, hava kirliliği, nefeste bulunan bileşenler gibi karışım içinde bulunan bileşenlerin belirlenmesinde kullanılır. Sıvı karışımlar için ise sıvı kromatografisi aleti kütle spektrometresinin girişine bağlanılır.

Buda LC-MS tekniğidir. GC-MS ve LC-MS teknikleri, kromatografik ayırma ile kütle spektrometrisi yoluyla belirleme analitik yöntemlerini biraraya getirmekle beraber bu alanda tek bir yöntem değildir. Kütle spektrometrisi-kütle spektrometrisi (MS-MS) de bu tekniklerden biridir.

Bu teknikte bir kütle spektrometresi karışımındaki bileşiklerin moleküler iyonlarını oluşturup birbirinden ayırırken diğer kütle spektrometresi bu iyonların parçalanma şekillerini inceler (Yaylı, 2007).

1.7. Reçinenin Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi

Çam reçinesi terebentin ve kolofan olarak iki ana bileşeni içerir. Reçinenin kimyasal yapısı terebentin ve kolofanın içerdiği bileşenlerin kimyasal yapılarına dayanmaktadır.

1.7.1. Terebentin

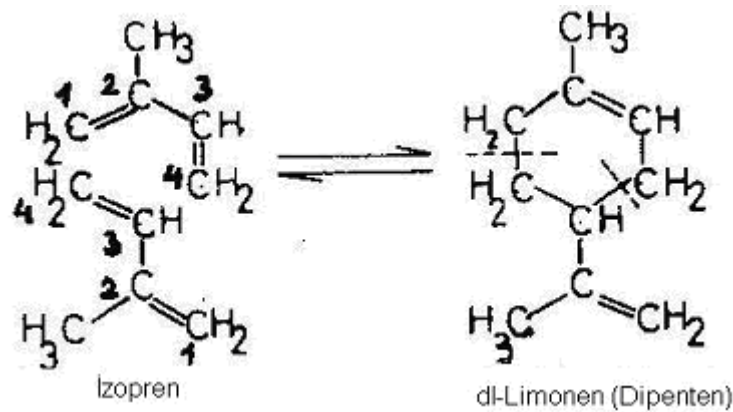
1.7.1.1. Terebentinin Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi

Bitkilerin kök, gövde, dal, yaprak, çiçek ve meyvelerinde uçucu ve hoş kokulu maddelerin bulunduğu bilinmekte, bu maddelere de eterik yağlar denmektedir. Eterik yağların ana bileşeni terpenlerden meydana gelir.

Terpenler, sıcaklık ve hava oksijeninin etkisiyle kolaylıkla polimerize ve izomerize olurlar. Terpen hidrokarbonlar oda sıcaklığında sıvı, oksijenli terpen türevleri ise katı haldedirler. Buhar basınçları yüksek olduğundan oda sıcaklığında bile karakteristik kokuları duyulmaktadır.

Wallach, 1887 yılında terpenlerin, izopren (2-metilbütadien) moleküllerinin polimerleşmesiyle meydana geldiğini ileri sürmüştür. Ağaçlarda doğal olarak serbest izopren molekülüne rastlanmadığından terpenlerin, izoprenin polimeri olup olmadığı, terpenlerin biyosentezi yapıncaya kadar devam etmiştir.

W. Templeton, 1969' da terpen hidrokarbonların pirolizi ve doğal kauçuğun destilasyonu ile izopren, izoprenin 300°C de kapalı bir tüpte ısıtılmasıyla dipenten (dl-limonen) elde etmiştir (Torul, 1981). Şekil 6'da izopren ve limonenin yapısı görülmektedir.

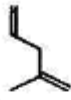
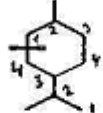
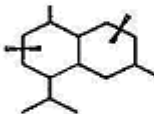
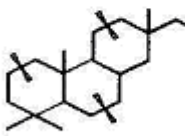
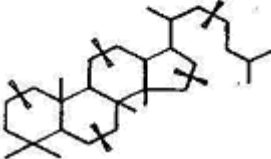


Şekil 6. İzoprenin dipentene dönüşüm reaksiyonu.

Burada, izopren moleküllerinin birinin 1,4nolu karbon atomlarıyla diğer molekülün 1,2nolu karbon atomları arasında bir katılma veya moleküllerden birinin başı diğer izopren molekülünün sonuna gelecek şekilde bağlanması söz konusudur. Terpenlerin bu şekilde elde edilmesine izopren kuralı denir. İzopren kuralına uymayan γ -irone gibi bazı terpenler de mevcuttur (Hafizoğlu, 1991).

Terpenlerin sınıflandırılmasında, molekülünde bulunan izopren sayısı temel olarak alınmıştır. Tablo 2’de terpenlerin izopren sayısına göre sınıflandırılması gösterilmektedir.

Tablo 2. Terpenlerin izopren sayısına göre sınıflandırılması.

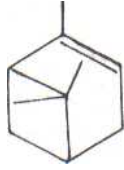
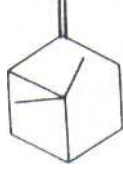
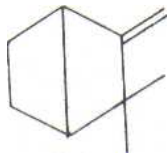
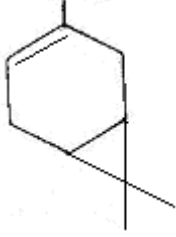
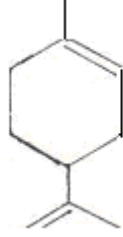
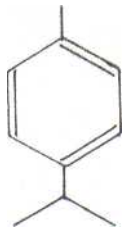
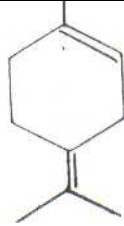
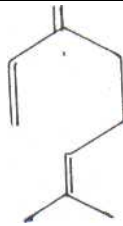
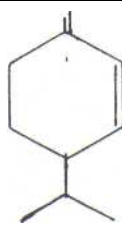
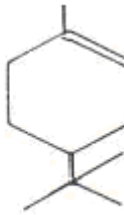
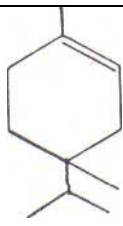

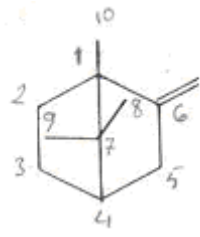
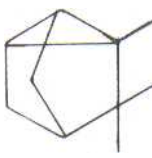
İsim	İzopren sayısı	Yapı
<i>İzopren</i>	1 × 5C	
<i>Monoterpens</i>	2 × 5C	
<i>Sesquiterpens</i>	3 × 5C	
<i>Diterpens</i>	4 × 5C	
<i>Triterpens</i>	6 × 5C	

Molekül yapısına göre, terpenlerin her sınıfı, halkasız, bir halkalı, iki, üç, dört ve çok halkalı terpenler olarak alt sınıflara ayrılırlar. Terpenlerin adlandırılması, bulunduğu veya ait olduğu kaynağın Latince isminden çıkarılmıştır. Örneğin; pinus' tan pinenler, thuja' dan tuyan, cedrus' dan cedren, oksijenli terpenler de yarı sistematik olarak adlandırılır. Örneğin; kamfen' den kamfor, terpinen den terpinol v.b. terpenlerin halkalarının

numaralandırılmasında farklılıkların ve karışıklıkların olması üzerine bu adlandırma uluslararası bir kurulca belirlenmiştir (Torul, 1981).

Richards ve Hendrickson terpenlerin bitki bünyesinde mevalonik asitten meydana geldiklerini açıklamışlardır (Torul, 1981). Mevalonik asit, adenzin trifosfat (ATP) ile dekarboksilasyon ve dehidratasyona uğrayarak yapısı izoprene çok benzeyen izopentilpirofosfata dönüşmektedir. İzopentilpirofosfatın enzimler yardımıyla kondenzasyonu sonucu terpenler meydana gelmektedir.

Araştırmacı, Simo Juvonen terpenlerin biyosentezini şematik olarak yukarıdaki sıraya göre açıklamakta ve mirsene kadar inmektedir (Juvonen, 1966). Terebentinin yapısında bulunan monoterpen ve oksijenli monoterpenler Şekil 7'de görülmektedir.

		
α -Pinen	β -Pinen	Camphen
		
Caren	Limonen	P-Cymen
		
Terpinolen	β -Myrcen	β -Phellandren
		
α -terpineol	Terpinen-4-ol	Borneol
		
Camphor	Tricyclen	

Şekil 7. Önemli monoterpen ve oksijenli monoterpenlerler (monoterpenoitler)

Terebentinin yapısında asıl olarak monoterpenler, az olarak da oksijenli monoterpenler, seskiterpenler, diterpenalkoller, diderpenaldehitler ve ketonlar bulunmaktadır (Hafizoglu, 1983). α -Pinen, monoterpenlerin ($C_{10}H_{16}$) asıl elemanıdır. α -Pinen birçok uçucu yağın bileşimine girmekte ve kamfor gibi endüstriyel değeri çok yüksek maddelerin sentezinde de kullanılmaktadır.

β -Pinen, α -pinenle uçucu yağların bileşiminde bulunmaktadır. Kolaylıkla α -pinen e izomerize olur ve genelde beraber bulunurlar. Aralarında sadece çift bağın yeri farklıdır. α -Pinen ve β -pinenin izomerizasyonu ile dipenten elde edilir. Bu madde çözücü olarak, boyaların zar teşkiline engel olmak için ve eskimiş kauçuğun yenilenmesinde kullanılmaktadır, izomerizasyonda daha da ileri gidilerek dipentenden terpinolen, bundan da terpinen üretilir (Brus, ve Legendre, 1956).

Bu iki ürün hem çözücü hem de aktif kimyasal madde olarak kullanılırlar. Örneğin; maleik anhidritle olan reaksiyonu sonucu üretilen maleik terpeno asit vernik reçinelerinde ve matbaa mürekkeplerinin hazırlanmasında kullanılan asitlerin asıl bileşenidir (Tosun, 1975). Araştırmacı Brus ve Legendre terpeno maleik asidi polialkollerle esterleştirerek sayısız alkali reçine hazırlanabileceğini bildirmektedir.

Dipenten, fenolle reaksiyona sokularak etil selülozun stabilizasyonunda kullanılan metil fenol elde edilir. Dipentenin dehidrojenasyonu ile elde edilen *p*-cymen denilen ürün çok kuvvetli bir çözücüdür. Ayrıca bu ürün aromatik (hoş kokulu) bileşiklerde olduğu gibi klorlama, nitratlama, sülfonlama ve asitlendirmeye birçok ürünler elde edilebilir.

Klorlandırılmış *p*-cymen, odun emprenye maddesi ve insektisit eldesinde, sülfonlandırılmış *p*-cymen de tymol eldesinde kullanılır ve elde edilen tymol eczacılıkta menthol üretiminde değerlendirilir. *p*-Cymenin nitratlandırılmasıyla nitrocymen yani aminler teşkil edilir. Bu ürün boyacılıkta ve yakıt içine katılarak motorların çarpma ve vurma suretiyle ses çıkarmalarına engel olunur. *p*-Cymenin hava ile oksidasyonundan elde edilen cumicasid benzol aside benzemekte olup birçok sahada onun yerine kullanılabilir.

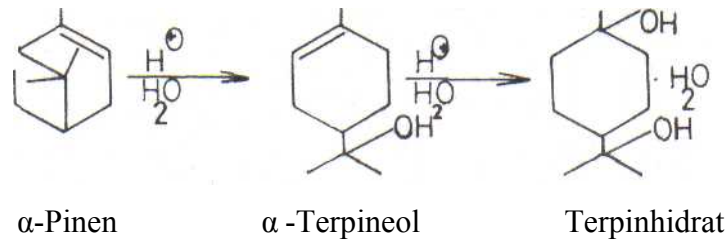
Tetraphtalicasit, *p*-cymenin oksidasyon mahsulü olup plastikleştirici ve koruyucu sath teşkil edici reçinelerin hazırlanmasında değerlendirilir. Bu asit daha çok İngiliz mamulü olan sentetik lif üretiminde kullanılır (Huş, 1969). *P*-Cymenin değişik şartlarda oksitlenmesiyle dimethyl tolylcarbinol ve metil acetophenone üretilir.

Carbinol bir alkol olup dezenfektan olarak kullanıldığı gibi hoş koku da verir. Methyl acetophenone carbinolün oksidasyonu sırasında ortaya çıkar; bu madde sabunların kokulandırılmasında kullanılmaktadır.

α -Pinenin önemli bir kullanım yeri mineral asitlerle hidratlaştırılarak sentetik pine- oil elde edilmesidir. Bu maddenin en önemli bileşeni α -terpineoldür. α -Terpineol leylak kokusunu verdiği için sabunların kokulandırılmasında dezenfektan olarak, kazein veya hayvani tutkalı bozulmadan korumak için kullanılır. Ayrıca reaksiyon kontrol altında tutularak önemli bir kimyasal bileşen olan terpin hidrat elde edilir. Bu madde tükürmeyi artırıcı özelliğe sahiptir (Zinkel, 1975).

α -Pinen, β -pinene kolaylıkla dönüştürülebilir. Böylece α -pinenden üretilen bütün maddeler β -pinenden de üretilebilir. β -Pinen in polimerizasyonu ile üretilen yüksek erime noktalarına sahip hidrokarbon reçinesi endüstride geniş bir sahada kullanılmaktadır.

β -Pinen, myrcen maddesine dönüştürülüp bunun polimerizasyonu ile sentetik kauçuk elde edilebilmektedir. β -Pinenin formaldehit ile reaksiyona tabi tutulması neticesi nopol denilen bir madde üretilir ki bu maddeden hem çözücü, hem de plastikleştirici madde hazırlanabilmektedir. β -Pinenin karbon tetra klorürle muamelesinden 7-trichloromethyl-8-kloro- Δ -p-menthen elde edilir. Bu ürün çözücü ve ateş söndürücü olarak kullanılır. Şekil 8' de α -terpineolün sentez şeması gösterilmiştir.



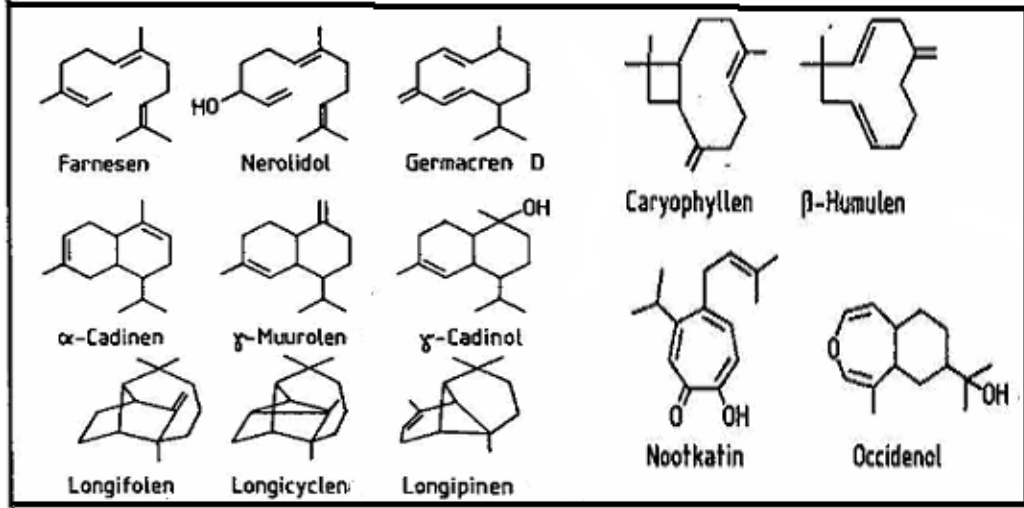
Şekil 8. α -Terpineol sentez şeması

Terebentin yağının bileşimine giren Δ^3 -karen hoşkokulu bir monoterpen hidrokarbon olup kolayca yükseltgenir.

Monosiklik terpenlerden en önemlisi olan limonen, fıstık çamı (*Pinus pinea* L.) terebentininin asıl bileşeni olup, diğer terebentin yağları ve uçucu yağların bileşimine katılır. Terebentinin bileşiminde monoterpen hidrokarbonlardan başka o-cymen ve α -fenchen de bulunur (Hafizoglu, 1983).

Yapılan araştırmalara göre; sarıçam (*Pinus sylvestris*) odunu terebentininin destilasyonunda % 1.9 ve karaçam (*Pinus nigra*) terebentininde ise % 1.8 oranında oksijenli bileşikler yer almaktadır. Bu bileşikler arasında camphor, borneol, α -terpineol önemlidir (Watkins, 1971). Çam odunu az miktarda seskiterpen bileşikleri içermektedir.

Özellikle karaçam ve sarıçamda tespit edilen seskiterpen bileşenler arasında longifolen, γ -cadinen α - ve γ -muurolen seskiterpenler arasında dominant bileşenler olarak göze çarpmaktadır (Hafizoglu, 1983). Şekil 9'da çam terebentininde bulunan önemli seskiterpenler gösterilmiştir.



Şekil 9. Çam terebentinindeki önemli seskiterpen bileşenler.

Terebentin yağının bileşimi üretildiği kaynağa bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Araştırmacı Zinkel'in (1975) üç kaynağa bağlı olarak açıkladığı terebentinin bileşimini Tablo 3'de gösterilmiştir (Zinkel, 1975)

Tablo 3. Terebentinin değişik kaynaklara göre bileşimi (%)

Bileşen	Gum (Oleoresin)	Wood (odun)	Sülfat
α -Pinen	60-65	75-80	60-70
β -Pinen	25-35	0- 2	20-25
Kamphen	0.5-1.5	4- 8	-
Diğer terpenler	5- 8	15-20	6-12

Mirov, (1961) Kıbrıs menşeli kızılçam terebentinin bileşimi ve fiziksel karakterlerini tablo 4'de açıklamıştır

Tablo 4. Kızılçam terebentini bileşimi ve fiziksel özellikleri

Bileşen	Miktar (%)	Fiziksel özellikler	Değer
α -Pinen	62	Yoğunluk (d_4^{24})	0.8571
β -Pinen	17	Refraksiyon indisi (n_D^{25})	1.4612
Δ^3 -Caren	13	Optik çevirme $[\alpha]_D^{24}$	-28.7
Terpinolen	2		
Seskiterpen	4-6		

Ülkemizde üretilen kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) reçinesinin fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 5’de gösterilmiştir (Deniz, ve Hafizoğlu, 1989). Tablodaki bazı özelliklere ait ikinci değerler Acar, (1986) tarafından rapor edilmiştir (Acar, 1986).

Tablo 5. Kızılçam reçinesinin fiziko-kimyasal özellikleri

Özellikler	Miktar (%)	Özellikler	Miktar (%)
Su miktarı ort.	0.30	Nötral maddeler	21.23–32.03
Safsızlık ort.	0.70	Terebentin miktarı ort.	21.21/32.-42(Acar)
Asit sayısı ort.	136/176.5(Acar)	Özgül ağırlık	0.8606/0.8571(Acar)
Sabunlaşma sayısı	145/179(Acar)	Kırılma indisi değeri	1.4709/1.4612(Acar)
Ester sayısı	1.16–15.85	Optikçe aktiflik değeri	-33.2 °/-28.7°(Acar)
Reçine asitleri ort.	68.44–78.75	Sabunlaşmayan maddeler	24.8

TS 1048 nolu standarda göre, su miktarı % 7’den fazla olmamalıdır. Safsızlık miktarında organik (ibre, odun, böcek, vb.) ile inorganik (taş, kum, vb.) safsızlıklar beraber düşünülmüştür. Asit sayısı, bir gram kolofandaki serbest asidi nötürleştirmek için gerekli potasyum hidroksidin (KOH) miligram cinsinden miktarıdır. Taze reçinede terebentin miktarının fazla olmasından dolayı asit sayısı düşük çıkar.

Ayrıca, elverişsiz depolama ve sıcaklığın etkisi ile reçinede oksidasyon, esterleşme ve diğer bazı reaksiyonlar sonucu asit sayısında azalma görülürken, depolama süresinin uzaması terebentin miktarında azalmaya ve asit sayısında artışa neden olur (Magrans vd., 1999).

Sabunlaşma sayısı, bir gram kolofanın nötürleştirildikten sonra sabunlaştırılmasında kullanılan potasyum hidroksit (KOH) miligram olarak miktarıdır. Sabunlaşma sayısı her zaman ait olduğu örneğin asit sayısı değerinden daha fazladır.

Sabunlaşmayan bileşenler reçine asitleri miktarından geri kalan kısım olup, terebentin bileşenlerine ilaveten, hidrokarbonlar, alkoller, aldehytlar ve ketonlar gibi maddeler bu gruba girmektedir. Ayrıca seskiterpen ve diterpen bileşenler de bu gruba girdiğinden sabunlaşmayan maddelerin miktarı terebentin miktarından daha fazla olması beklenir ve sabunlaşmayan madde miktarında fazlalık varsa, bu fazlalık terebentin ve reçine asitleri bileşenleri bozunma ürünlerinden kaynaklanmaktadır (Magrans vd., 1999).

Nötral maddeler, sabunlaşmayan maddeler ile ester bileşenlerinin toplamıdır ve bu miktar sabunlaşmayan maddelerin miktarından bir miktar daha yüksektir.

Terebentin miktarının yüksekliği reçinenin kalitesi için önemli bir ölçü olup, üretim yöntemi, coğrafik şartlar, depolama ve aynı türün farklı bireylerine göre değişim göstermektedir.

Terebentinin yoğunluğu, kırılma indisi ve optikçe aktiflik değeri ait olduğu ağaç türüne göre büyük ölçüde değişmektedir.

Ester sayısı, asit sayısı ile sabunlaşma sayısı arasındaki farktan hesaplanmaktadır ve açık hava şartlarına maruz kalan örneklerde bu fark yüksek çıkmaktadır

Terebentin yağlarında oksijenli monoterpenler az miktarda bulunmasına rağmen ağaç kesildikten sonra uzun süre toprakta kalan reçineli ağaçların dip kütüklerinden üretilen terebentin yağında daha yüksek miktarda bulunabilmektedir.

Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) dip kütük ve kökleriyle ilgili çalışmada, 7 yıla kadar dip kütük ve köklerdeki reçine miktarı değerleri bir birilerine yakın seyrettiği halde, 7. yıldan sonra köklerdeki reçine miktarında belirgin bir artış gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada 1 yıl, 3 yıl, 8 yıl ve 10 yıl toprakta beklemiş hammaddede reçine miktarları sırasıyla % 5.41, % 7.48, % 22.02 ve % 23.07 olarak bildirilmiştir (Önal ve Ferah, 1986).

Kesimden sonra farklı sürelerde toprak altında beklemiş Doğu Ladini (*Picea orientalis* (L.) Link.) dip kütük ve köklerindeki ekstrakt reçinesi miktarları ve reçine bileşimleri karşılaştırmalı olarak GC-MS ile araştırılmıştır (Deniz vd., 2005).

Toprak altında bekleme süresi (TBS), 3 ay, 3 yıl, 5 yıl, 8 yıl ve 12 yıl beklemiş dip kütük ve köklerdeki toplam reçine miktarı ortalaması, sırasıyla ; % 1.25, % 2.06, % 2.33, % 7.74 ve % 38.53 civarında bulunmuştur.

A. Monoterpenlerin miktarları 3–5 aylık dip kütük ve köklerde ortalama % 0.55 iken, 8–12 yıl TBS ile % 2.09-% 1.74' e yükselmektedir. Ana bileşenler; taze köklerde α – pinen, kamfen, β -pinen, β -myrcen, limonen, α -terpinen ve α -phallandren iken, 12 yıllık köklerde α -terpinen ve α -phallandrenin yerini Δ^3 -karene ve γ -terpinene; almış, diğer bileşikler ise ortaktır. α -Terpinen ve α -phallandren ise limonenin izomer bileşikleridir.

B. Monoterpenoitler, 3–5 aylık örnekte ortalama % 1.71 civarında bulunurken 8 ve 12 yıl TBS ile % 9.35 ve % 13.8 oranlarına çıkmaktadırlar. Ana bileşenleri; α -terpin ve α -terpineol olup, oksijenli bileşiklerdir. Yaşlı kütüklerden elde edilen terebentinde oksijenli bileşikler fazla oranda bulunmakta ve oksijenli monoterpenler yüksek kaynayan fraksiyonda yoğunlaşmaktadır.

C. Terpenler, 1-metil-4-izopropil cyclohexan (monocyclic terpenler) in dihidroksi türevleridir ve terpin hidrat (α -terpin) bu gruptan olup, dehidratasyonu ile α -terpineol meydana gelmektedir.

D. Seskiterpenler, TBS ile miktarları % 0.20 den %1.70' e kadar artmıştır. Bu grubun temel bileşenleri; cedren, Δ -cadinen, α -muurolen, α -amorphen, α -coryophyllendir.

E. Seskiterpenoitler, 3-5 aylık örnekte en fazla % 1.45 oranında bulunmakta, 8-12 yıllık köklerde % 3.8-% 2.0' a kadar azalmaktadır. α -Coryophyllen oksit, α -humulen oksit, sclareoid lacton dominant bileşenlerdir.

F. Diterpenlerin miktarı % 0.50 arasında olup, TBS ile miktarlarında önemli değişme olmamıştır.

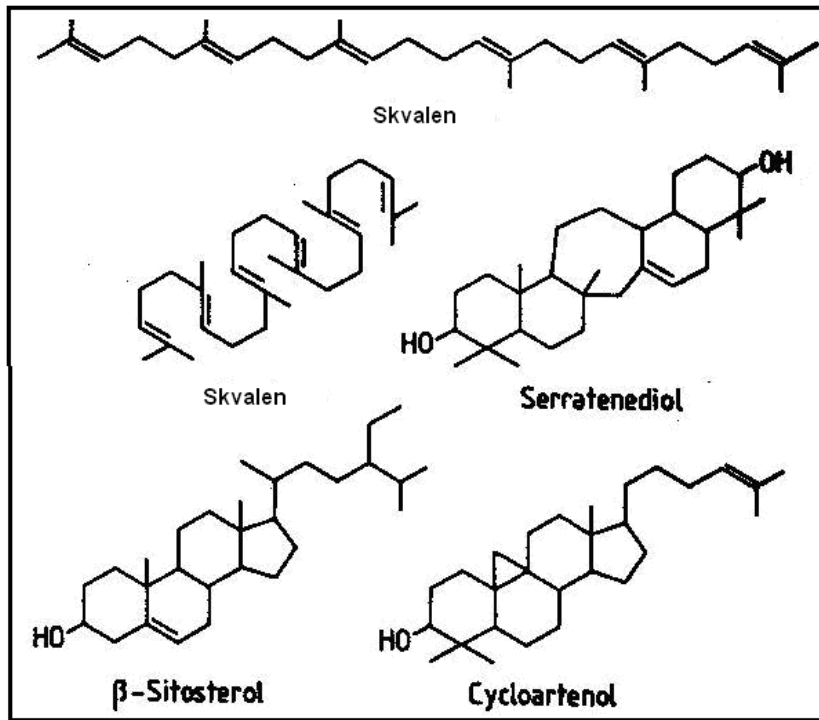
G. Diterpenoitler, 3-5 aylık örnekte ortalama % 1.72 oranında bulunmakta ve dominant bileşen olarak bir diterpen alkol olan dehydro-4-epiabietyl (%27.95) başta olmak üzere anoil oksit, epimanoil oksit, labdadien-8-ol ve fenantreni içermektedir. TBS ile 8-12. yıllarda miktarları % 8.51-% 2.0' a kadar azalmaktadır.

Labdadienol izomerleri, doğu ladini odunu uçucu yağının (% 0.7) sabunlaşmayan ekstraktlarında tespit edildiği halde, odununda bulunamamıştır. Labdadienol izomerleri, kesimden sonra 3-5 ay ve 8 yıl toprakta beklemiş doğu ladini odunu dip kütüğünde sırasıyla % 1.42 ve % 1.56 oranında bulunmuştur (Deniz ve Hafizoğlu, 1989).

H. Triterpenoitler, genellikle yapraklı ağaçlarda çok yaygındır. Bir dihidrotriterpen olan Skvalen bitkisel ve hayvansal kaynaklı çok sayıda yağın bileşimine girer.

Çok çeşitli bitkisel kaynaklardan izole edilen 30 karbonlu geniş bir oksijenli maddeler grubu izopren kuralına uymakta ve triterpenoitler veya triterpenler olarak adlandırılmaktadır. Çoğu alkol yapısına sahiptir ve 50 hidrojen atomu taşıdığı için dihidrotriterpen özelliği gösterirler.

Dört halkalı geniş bir bileşik sınıfı da steroidlerdir ve bu sınıfın odun kimyası açısından en önemli grubu sterollerdir. Sterollere iğne yapraklı ve yapraklı ağaçlarda rastlanır. Karbon atomu sayısı 27–29 olup, izoprenoit kuralına uymamaktadır. Doğal olarak ağaç türlerinde bulunan steroller C_3 atomunda β -konfigürasyonlu bir alkol grubu, C_{10} ve C_{13} atomlarında iki metil grubu ve C_{17} atomuna bağlı 6-8 karbonlu bir yan zincir taşımaktadır. Bir çifte bağ taşıyanlar stenol, tam hidrojenlenmiş olanlar stanol olarak isimlendirilirler. Şekil 10'da önemli triterpenler ve steroller gösterilmektedir (Acar, 1986).



Şekil 10. İğne yapraklı ağaçlardaki triterpenler ve steroller

Steroller hem serbest, hem de yüksek yağ asitleriyle esterleşmiş olarak veya glikozit biçiminde bulunurlar.

İğne yapraklı ağaçlarda bu grubun ana bileşeni β -sitosteroldür. Ayrıca, β -sitostanol, kampesterol ve kampestanol da düşük miktarlarda görülür.

Steroller tıpta geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Özellikle β -sitosterol damar sertliği ve prostat rahatsızlıklarının tedavisinde yararlı görülmektedir (Hafizoğlu, 1991).

İlk defa Amerikan firması olan Glidden tarafından terebentine dayalı parfüm üretilerek satışa sunulmuştur. Bugün nane, limon, portakal, greyfrut ve gül kokusu gibi hoş kokulu yapay koku maddeleri piyasaya arz edilmektedir.

ABD de kozmetik, sigara ve parfüm endüstrisi α -pinen'den bir dizi reaksiyon serisi sonunda hazırlanan ve nanenin kokusunda olan l-menthol için yılda 1.5 milyon dolar harcanmaktadır (Hafizoğlu, 1991).

Günümüzde terebentinin % 39'u kimya endüstrisinde çeşitli türevlerin hazırlanması yoluyla değerlendirilmekte ve bu değişimin farklı kademelerinde değişik kullanım sahalarına dönük ürünler elde edilmektedir. Terebentin,

% 45 yapay pine oil için,

% 14–15 reçineler için,

% 12 insektisitler için,

% 7–8 kokulu maddelerin ve tat maddelerinin imalinde kullanılır (Hafizoğlu, 1991).

1.7.2. Kolofan

1.7.2.1. Kolofanın Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi

Reçinenin (oleoresın) uçucu olmayan ve kristalleşen kısmı olan kolofan, büyük oranda reçine asitlerinden meydana gelmiştir. İndirgenmiş hidrofenantren halka sistemi içeren reçine asitleri mono karboksilli bir yapıya sahiptir. Karboksil gurubu sterik olarak engellenmiş olduğundan reaksiyona girmeleri belirli şartlara bağlıdır. Örneğin; tercihli esterleşme yöntemiyle yağ asidi ve reçine asidi karışımı esterleşmeye tabi tutulduğunda reçine asitleri esterleşmez. Fakat yağ asitleri kolaylıkla esterleşirler (Hafizoglu, 1983; Zinkel, 1975).

Odun ekstraktiflerinin önemli bir kısmını meydana getiren reçine asitleri iki ana gruba ayrılır:

1. Abietik tip asitler
2. Pimarik tip asitler

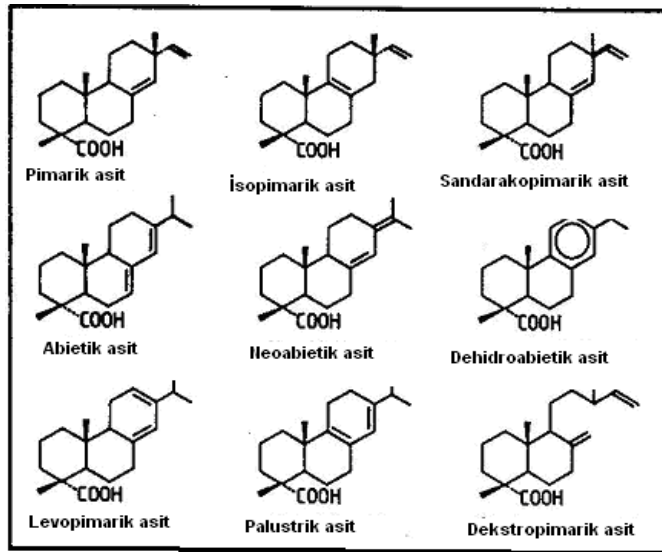
1.7.2.2. Abietik Tip Asitler

Abietik, neoabietik, levopimarik ve palustirik asitler bu gruba girerler (Şekil 11.) Abietik tip asitler 13. karbona bağlı izopropil gurubu ile karakterize edilirler ve konjuge halde çift bağları olduğundan ısı ve asitlerin etkisiyle kolaylıkla izomerleşmeye eğilim gösterirler (Browning, 1967).

Genel formülleri $C_{20}H_{30}O_2$ ' dir. Levopimarik asit oda sıcaklığında, diğerleri ise yüksek sıcaklıkta Maleik anhidritle reaksiyona sokularak önemli bir endüstriyel ürün olan Maleic anhidrit adduct üretilir.

Maleik anhidrit reaksiyonu reaktif reçine asitlerini reaktif olmayan reçine asitlerinden ayırmakta kullanıldığı gibi, güçlendirilmiş dolgu maddeleri yapımında da kullanılır. Abietik asit, konjuge bağların ayrı halkalarda olmasından dolayı ancak yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girer. $100^{\circ}C$ de çift bağların yeniden düzenlenmesi sonucu reaksiyon yürür (Hafızoglu, 1983).

Reçine asitleri dehidrojenasyonla fenantren yapısına dönüşür. Abietik asitler bu reaksiyonla Retene dönüşürken, pimarik asitler ise pimantrene dönüşürler. Abietik tip asitler, yükseltgenme, izomerizasyon ve polimerizasyon gibi tepkimelere eğilimlidirler. Yüksek sıcaklıkta kolaylıkla disproporsiyonasyona uğrayarak dihidroabietik, tetrahidroabietik ve dehid-roabietik asitlere dönüşürler. Şekil 11'de reçine asitleri görülmektedir.



Şekil 11. İğne yapraklı ağaçlardaki reçine asitleri

1.7.2.3. Pimarik Tip Asitler

Bu gruba pimarik, izopimarik ve sandarako pimarik asitler girerler. Konjuge çifte bağ taşımadıklarından maleik anhidritle reaksiyona girmezler. Aynı zamanda izomerize olmadıkları gibi otoksidasyona karşıda oldukça stabildirler.

Reçine asitlerinin sodyum tuzu, $C_{20}H_{29}O_2Na.3C_{20}H_{30}O_2$ kararlı bir maddedir. Bu tuz kâğıt endüstrisinde iç yapıştırma maddesi olarak kullanılır.

Disproporsiyonlanan reçinenin sodyum tuzu sentetik kauçuk (lastik) imalinde emulsifier olarak kullanılır. Reçine gliseril esteri (estergum) vernik imalinde kullanılan bir maddedir. Maleik anhidrit adduct, alkid tip yapay reçinelerin hazırlanmasında kullanılır.

Oleoresindeki kolofanın bileşimi üretildiği ağaca bağlı olarak değişmektedir. Çeşitli çam türlerinin oleoresin bileşimine giren reçine asitleriyle rosin bileşimine giren reçine asitleri Tablo 6'da gösterilmiştir (Hafizoglu, 1983; Joye ve Lawrence, 1967).

Tablo 6. Farklı iğne yapraklı ağaçların reçine asitleri bileşenleri

Oleoresin	Pimarik	Sandarako Pimarik	Levo Pimaeik	Palus trik	İso pimarik	Abietik	Dehidro abietik	Neo abietik
<i>P. halepensis</i>	-	1.2	39		10	37	1.3	9.7
<i>P. sylvestris</i> (Bulgaria) ¹	9.7	2.4	43.3	14.9	3.8	9.5	3.8	12.6
<i>P. sylvestris</i> (Mongolia) ²	10.6	4.0	18.8	14.0	9.3	7.2	18.3	12.4
<i>P. sylvestris</i> (U.S.S.R.) ³	7.8	3.0	27.0	17.2	6.0	15.4	9.5	14.1
<i>P. nigra</i> (Bulgaria) ¹	8.3	4.3	35.5	17.6	6.6	9.8	1.2	16.6
<i>P. nigra</i> (U.S.S.R.) ⁴	5.6	1.2	18.0	11.0	9.6	20.2	13.4	10.0
<i>P. Brutia</i> ⁵	-	1.2	44.0		10.0	32.0	2.5	10.0

¹Bardyshev, Papanov ve Zenko 1970., ²Bardyshev, Badam, Zenko, Pertsovskiy ve Bulgakov 1969., ³Bardyshev, Papanov ve Pertsovskiy 1970., ⁴Bardyshev ve Bulgakov 1975., ⁵Joye ve Lawrence 1967.

Kolofan soğuk halde katı, saydam ve kristalleşen bir maddedir. Molekül ağırlığı 302 olan reçine asitlerinden meydana gelir. Kolofanın özgül ağırlığı 1.070 g/cm^3 ile 1.085 g/cm^3 arasında değişen değerlere sahiptir.

Sıcaklık karşısında 70°C ' ye doğru yumuşar ve 120°C de tamamen sıvı haline geçer. Benzen, terebentin, alkol, eter, petrol eteri, asetonda çözünürken suda hiç çözünmez.

Kolofanın kalitesi rengiyle ayarlanır. En kaliteli kolofan baharın ilk aylarında üretilen reçineden elde edilir. Sonbaharda üretilen reçinenin destilasyonu ile elde edilen kolofan ise daha koyudur. Kolofandaki reçine asitlerinin karboksil (COOH) grubuna bitişik metil (CH₃) grubundan dolayı esterleşmesinin güçlüğü nedeniyle çok zayıf bir asittir.

Kolofan, sodyum ve potasyum gibi alkali metallere suda çözünen tuzlar verdiği halde, toprak alkali metallere olan tuzları suda çözünmez.

Abietik asidin karboksil gurubu kâğıdın yapıştırılmasında iki büyük rol oynar Alkali metallere tuzları yapılarak suda çözünür duruma getirilir. Böylece lif süspansiyonuna katılabilir.

Ayrıca, kolofan, alüminyum tuzları ile (özellikle şap) reaksiyona sokularak kompleksi hazırlanır ve abietik asit çökeltir. Çökelti alüminyum katyonu nedeniyle artı yük taşıdığından eksi yüklü lifler üzerinde tutunur. Kâğıt sanayiinde kolofanın kullanım miktarı, petrolden üretilen mikrokristal parafinden yapılmış çeşitli tutkallar karşısında gün geçtikçe azalmaktadır (Watkins, 1971).

1.8. Reçine Kelebeği (*Dioryctria syvestrella* Ratz.)

1.8.1. Reçine Kelebeğinin Sistematikteki Yeri

Sınıf : Insecta Linnaeus, 1758

Takım : Lepidoptera Linnaeus, 1758

Familya : Pyralidae

Cins : *Dioryctria* Zeller, 1846

Tür : *Dioryctria syvestrella* Ratzeburg, 1840

Sinonimi : *Nephoteryx (Dioryctria) splendidella* (Herrich-Schaeffer, 1848)

Erginlerinin ön kanatları arasındaki açıklık 26 – 31 mm arasındadır. Ön kanatları üzerinde grimsi kahverengi ve sağlı-sollu, enine zikzaklı üçer adet beyaz şerit görülmektedir.

Arka kanatlar açık gri renkte, damarları belirgin ve koyu renkli olup kanat uçlarında beyaz renkli, tek şerit ve bu şeridin uçlarının saçaklı olduğu görülmüştür. Şekil 12’de reçine kelebeğinin ergini gösterilmiştir.



Şekil 12. *Diorctria sylvestrella* Ratz. ergini.

1.8.2 Reçine Kelebeğinin Yayılışı ve Konukçu Bitkileri

Avrupa ve Rusya'da yayılış gösteren bu türün bu alanlardaki *Pinus* spp. ve *Picea*'lar üzerinde yaşadıkları görülmüştür. Türkiye'de ilk kez 1975 yılında Tosun (1975) tarafından Antalya'da (Bucak-Seydiköy, Nebiler) tespit edilen *D. sylvestrella* Ratz., günümüze kadar Adana (Saimbeyli, Pos, Pozantı), Artvin (Şavşat, Borçka), Aydın (Söke-Ovacık), Çanakkale (Keşan), Giresun (Kemerköprü), İzmit (Kerpe), Kastamonu (Tosya) ve Mersin (Gülнар, Mersin, Mut, Tarsus) ormanlarında bulunan *Pinus brutia*, *P. pinaster*, *P. strobus*, *P. excelsa*, *P. canariensis*, *P. elderica* ve *Picea orientalis*'lere arız olduğu belirtilmiştir (Tosun, 1975; Matschek, 1978; Güler, 1987; Güler, 1988; Mol, 1993, Atakan, 1991; Yüksel, 1996; Anonim, 1999; Anonim, 2000; Aytar, 2001; Uslu vd., 2001).

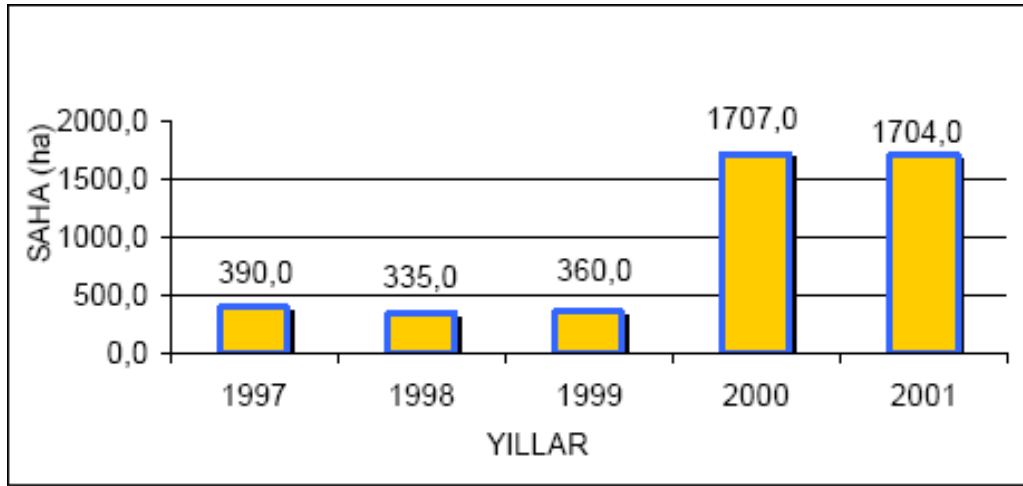
1.8.3. Reçine Kelebeğinin Zararları

1997–2001 yılları arasında, Adana ve Mersin Bölge Müdürlüğü ormanlarında toplam 4496,0 ha alanda zarar yaptığı tespit edilmiştir (Tablo 7). Adana Orman Bölge Müdürlüğündeki tahribatını Saimbeyli, Pos ve Pozantı İşletme Müdürlüğü ormanlarında, Mersin Orman Bölge Müdürlüğünde ise Gülнар, Mersin, Mut ve Tarsus İşletmesi ormanlarında yapmaktadır.

D. sylvestrella Ratz.'nın İşletme Müdürlükleri içerisinde en fazla tahribatı Pozantı, en az zararı ise Mersin ve Pos İşletme Müdürlüğü ormanlarında yaptığı görülmüştür (Anonim, 1997; Anonim, 1998; Anonim, 1999; Anonim, 2000).

D. sylvestrella Ratz..'nın Mersin ve Adana Orman Bölge Müdürlüğünde zarar yaptığı toplam alan düzeyi incelendiğinde; 1997 yılında tahribatı 390,0 ha iken 2000 yılında %438 oranında artarak 1707,0 ha'a ulaşmıştır. 2001 yılında ise 1704,0 ha alanda zarar yaptığı saptanmıştır. Tablo 7'de Mersin ve Adana Bölgelerinde *D. sylvestrella* Ratz. 'nın yıllara göre zarar yaptığı alan gösterilmiştir.

Tablo 7. Mersin ve Adana Bölgelerinde *D. sylvestrella* Ratz.'nın yıllara göre zarar yaptığı alan (ha).



D. sylvestrella Ratz., yumurta koymak için herhangi bir nedenle yaralanarak reçine akıntısı meydana getiren ağaçları tercih etmektedir. Reçine salgılarını arttıran faktörler ağacın böceği cezbedici özelliğini arttırmaktadır. Çünkü kesim yerlerinde uzun süreli ve bol reçine çıkışı olması, Ayrıca, böceğin dişileri yumurtlamak için bol reçine salgılayan yaraların yakınlarını tercih etmektedir (Uslu vd., 2001).

Böceğin tahribat yaptığı meşcerelerde budama yapılan fertlerde bulunmakta, ancak sağlıklı fertlere de gitmektedir. Küçük yaştaki kızılçamların, yangınla mücadele amacıyla alt dallarının budandığı bölümlerde yangın sonucu oluşan tepe dal kırıkları sonucunda oluşan yaralara ve abiyotik etkiler sonucu oluşan yaralanmalarda da *D. sylvestrella* Ratz. zarar vermektedir. Kelebek ağaçta kambiyum tabakasına doğru ilerleyen bazı yollarda meydanımsı oluşumlar yapmaktadır (Aytar, 2001).

Tablo 8 de *D. sylvestrella* Ratz.'nın yapmış olduğu zararın işletme müdürlüklerine ve yıllara göre alansal dağılımı gösterilmiştir. Zararı sonucu odunun deformasyonu ve çıralanma sonucu kereste kalitesinde düşme görülür.

Tablo 8. *D. sylvestrella* Ratz.'nın yapmış olduğu zararın işletme müdürlüklerine ve yıllara göre alansal dağılımı

Bölge Müdürlüğü	İşletme Müdürlüğü	İşletme Şefliği	Zarar Yaptığı Yıl ve Alanlar (ha)					Toplam saha (ha)	Bölge Müdürlüğü Toplamı (ha)
			1997	1998	1999	2000	2001		
Adana	Saimbeyli	Avcıpınarı			85	134	214	433	2886
		Tufanbeyli				188	182	370	
	Pos	Şamadan	190	60			250		
	Pozantı	Hamidiye				347	270	617	
		Pozantı				608	608	1216	
Mersin	Gülнар	Zeyne		75	75	75	75	300	1610
	Mersin	Merkez	50	50	50	50	50	250	
	Mut	Kravga	150	150	150	150	150	750	
	Tarsus	Gülek				155	155	310	
Genel Toplam			390	335	360	1707	1704	4496	

Şekil 13'de *D. sylvestrella* Ratz.'nın kızılçamdaki zararı ve kambiyum tabakasında oluşturduğu meydanımsı yol ve budama sonucu oluşan zarar gösterilmiştir (Aytar, 2001).



Şekil: 13. A. *D. sylvestrella* Ratz.'nın kızılçamdaki zararı ve kambiyum tabakasında oluşturduğu meydanımsı yol.
B. Yol kenarında budama yapılan kızılçamdaki *D. sylvestrella* Ratz. zararı.

D. sylvestrella Ratz.'nin tırtılları Çam'ların gövde ve dallarında zarar yaptığı daha sonrada *Cronartium flaccidum* mantarının zararı için toprağı hazırladığı bildirilmektedir. En sonunda dalların altında Çam kabuk kabarcık pası hastalığı ortaya çıkmaktadır. Fakat *D. sylvestrella* Ratz. ağaçlarda reçine oluşturmamakta, aksine reçineli ağaçları tercih etmektedir. Çam kabuk kabarcık pası hastalığı ise sağlıklı iğne yapraklar üzerine gelen mantar sporlarının stomalardan girmesi ile bulaşır. İğne yaprak dokularında gelişen misel, bulaşmanın başlangıcında iğne yapraklarda renk değişimine neden olarak sarı, kırmızı leke ve esmerleşme meydana getirir. İğne yapraklardan gövde ya da sürgünün kabuğuna geçen misel kabuk ve odun ışınları yolu ile oduna girerek burada reçine bollaşmasına neden olur. Odun içindeki bu aşırı reçineleşme, dışardan iğ biçiminde şişme gösteren hasta kısmın üzerinde çok fazla reçine akıntısı ve birikintisi ile kendini belli eder. Bu durumda, reçine bollaşması *D. sylvestrella* Ratz.'yı cezp etmektedir (Uslu vd., 2001).

Böceğin erginleşme döneminin mayıs ayında olduğu bildirilmektedir (Özkazanç, 1987). Böceğin uçma döneminin Temmuz ve Ağustos aylarına denk geldiği bildirilmiştir (Çanakçıoğlu ve Mol, 1998).

Şekil 14'de sağlıklı karaçamların yan dallarının gövdeden ayrıldığı koltuk kısımlarındaki *D. sylvestrella* Ratz. Zararını ve Şekil 15'de ise *D. sylvestrella* Ratz. larvaları gösterilmiştir (Aytar, 2001).



Şekil 14. *D. sylvestrella* Ratz.'nin karaçamdaki zararı



Şekil 15. *D. sylvestrella* Ratz. larvaları

Kelebek tırtılları reçine salgısının dışı yakın bölümlerinde 3 – 4 mm çapında uçuş deliği oluşturmaktadır. Bu delik içerisinde reçinenin yapışkanlık özelliğini bertaraf etmek için sık olmayan ağ ördükten sonra bu ortamda pupa evresine geçmektedirler.

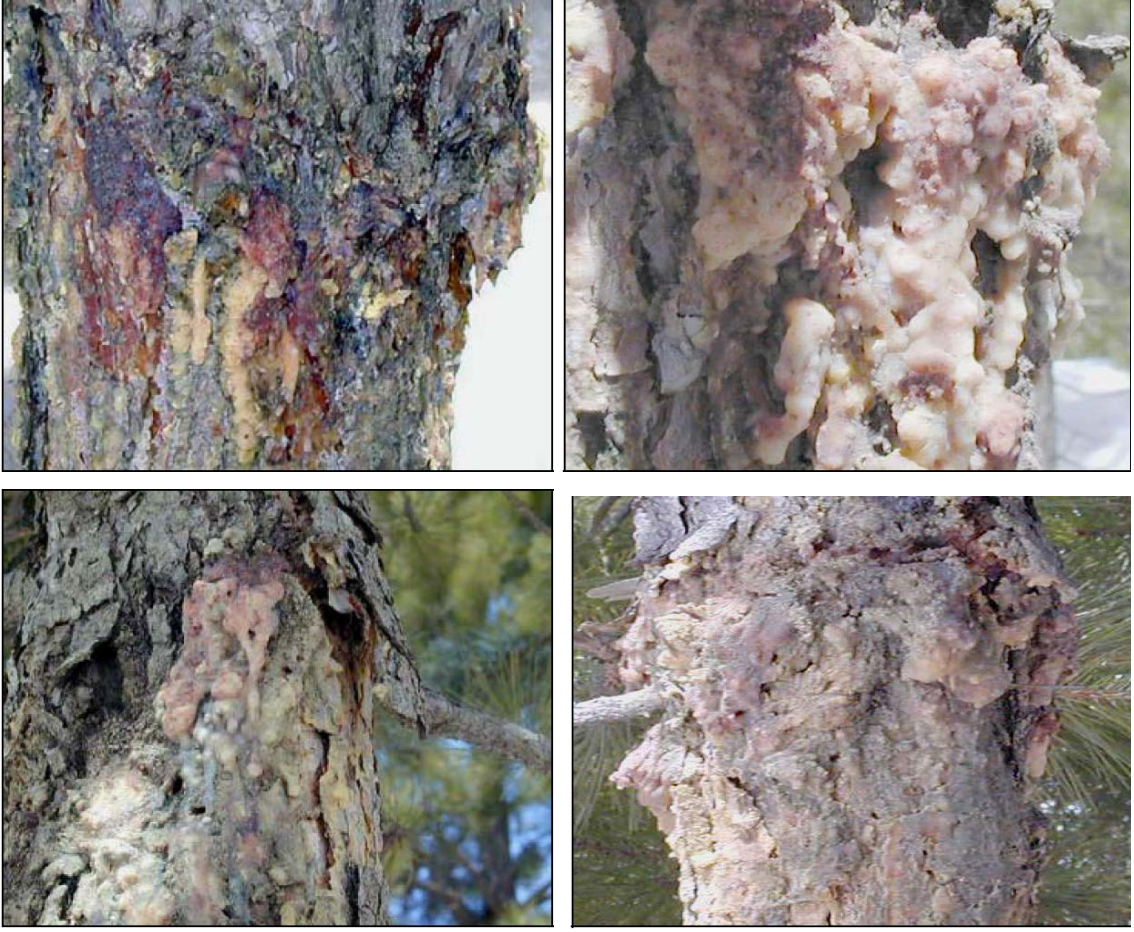
Oluşturdukları pupaların boyu 13–17 mm uzunluğunda renkleri kırmızı, kırmızımtırak kahverengidir. Şekil 19’da *D. sylvestrella* Ratz.’nın çıkış deliği ve pupa hali gösterilmiştir (Aytar, 2001).



Şekil 16. *D. sylvestrella* Ratz. a) Çıkış deliği, b) Pupa

D. sylvestrella Ratz.. İtalya’da yılda 2 generasyon, diğer bazı çalışmalarda ise yılda 1 generasyon verdiği belirtilmiştir (Çanakçıoğlu ve Mol, 1998). Yumurtadan çıkan tırtıllar kabuk altında beslenmektedirler. Kış mevsimini açmış oldukları meydanımsı yollarda geçirdikleri bildirilmiştir (Güler, 1988; Çanakçıoğlu ve Mol, 1998).

Böceğin ağaçtaki varlığı; taze reçine hunileri üzerinde toplanan kırmızı renkli pisliklerle birlikte taze reçine akıntılarında kolayca anlaşılabilir (Şekil 16, 19). Şekil 17’de *D. sylvestrella* Ratz.’nın karaçamdaki tahribat belirtisine ait taze reçine akıntıları gösterilmiştir (Aytar, 2001).



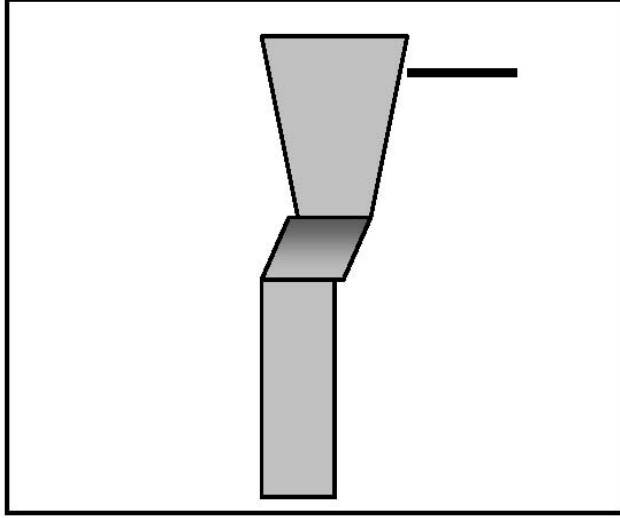
Şekil 17. *D. sylvestrella* Ratz.'nın karaçamdaki tahribat belirtisine ait taze reçine akıntıları.

1.8.4. Reçine Kelebeğine Karşı Uygulanan Savaş Yöntemi

Bu zararlıya karşı kullanılan ilaçların reçine korunumundaki larvalara ulaşması çok zor olduğundan yapılacak kimyasal savaş başarısız olacaktır (Uslu vd., 2001).

Uygulamada böceğe karşı mekaniksel savaş yapılmaktadır. Adana Orman Bölge Müdürlüğü Orman Zararlılarıyla Mücadele Şube Müdürlüğü'nün geliştirdiği bir ucu keskin ve ucun hemen yan tarafında çivi şeklinde uzantısı olan *Çivili Spatula* kullanılmıştır (Şekil 18). Alet yardımıyla ağaçlardaki taze reçine akıntısı içerisinde bulunan beyazımsı renkteki tırtıllar saptanarak ezilmek suretiyle savaş yapılmaktadır.

Mücadele, böceğin larvalarının büyüüp belirginleştiği şubat-mart-nisan aylarına rastlamaktadır Şekil 21'de *D. sylvestrella* Ratz.'ya karşı kullanılan çivili Spatula gösterilmiştir (Yüksel, 1996).



Şekil 18. *D. sylvestrella* Ratz.'ya karşı uygulanan mekanik savaş aleti *Çivili spatula*.

Şekil 19, 20, 21'de işçiler tarafından *D. sylvestrella* Ratz.'ya karşı yapılan mekaniksel mücadeleler gösterilmiştir (Anonim, 2006).



Şekil 19. İşçiler tarafından yapılan mekaniksel mücadele



Şekil 20. Ağacın üst kısımlarındaki *D. sylvestrella* Ratz. zararına karşı yapılan mücadele



Şekil 21. Yapılan mücadeleler sonucu taze reçine akıntısında bulunan böceğin larva hali

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

2.1.1. Kızılçam Reçinesi

Çalışmada, 5 ayrı kızılçam gövdesinden, reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) tırtıl galerilerinde oluşmuş reçine yumruları ve aynı gövdede asit pasta yöntemi ile elde edilen 5 adet reçine örneği alınmıştır. Örnekler, Adana Orman Bölge Müdürlüğü Pozantı Orman İşletme Müdürlüğüne bağlı 1100 m rakımlı Pozantı merkez işletme Şefliği sınırlarındaki Fındıklı mevkiindeki kızılçam ağaçlarından alınmıştır. Reçine kelebeği (*D. sylvestrella*) tırtıl galerilerinde oluşmuş reçine yumruları kızılçam ağaçlarının yerden 15-20 cm yukarıdaki kabuk çatlakları üzerinden alınmıştır. Bu reçine yumrularının en taze örnekleri seçilmiştir.

Asit pasta yöntemi ile elde edilen reçine örnekleri ise, Reçine kelebeği zararının olduğu ağaçların güneşe bakan üst kısımlarında, sistemine uygun olarak elde edilmiştir. Örnek alınan ağaçların yaşı 12, 20, 25, 35, 38, boyu 8 m, 13 m, 18 m, 15 m, 18 m ve çapı 18 cm, 20 cm, 22 cm, 30 cm, 35 cm'dir. Alınan beş örnekte de, reçine yumruları içerisinde tırtıllar bulunmuştur. Cam kavanozlara alınan örnekler kimyasal analizler için hazırlanana kadar 0 °C' de saklanmıştır.

Şekil 22 ve 23’de reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) tırtılları tarafından oluşturulmuş reçine yumrularını görmektedir.



Şekil 22. Bir önceki yıla ait ve bu yıl devam eden reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) tahribatı



Şekil 23. Reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) tahribatı sonucunda oluşan taze reçine akıntıları

Şekil 24’de taze reçine yumruları içinde bulunan (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.)’nin larva hali gösterilmiştir.



Şekil 24. Taze reçine yumruları içerisinde bulunan reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.)’nin larva hali

Şekil 25’de reçineleri toplamada ve muhafaza etmede kullanılan cam şişe görülmektedir



Şekil 25. Reçineleri toplamada ve muhafaza etmede kullanılan cam şişe

2.2 Asit Pasta Yöntemi

Üretim yöntemi olarak Asit-Pasta kullanılmıştır. Bu yöntemde kullanılan asit-pasta DYO A.Ş.'den temin edildi. Genel olarak asit pastanın karışımı; kömür tozu, arpa pirinç kepeği, dyotamid toprağı ve ağacın açılan yarayı kapatması, güçlenmesini ve kabuk yapmasını sağlayan kimyasal maddelerden oluşmaktadır. Asit olarak iklim koşullarına göre %60'lık sülfürik asit kullanıldı. Rutubetli bölgelerde asit oranı düşük, rutubetin düşük olduğu bölgelerde ise asit oranı yüksek tutulabilir. Genişliği 8 cm, yara yüksekliği ise 3.5-4 cm' olan yaralar açıldı. Şekil 26'da tez çalışması için uygulanan asit pasta yöntemi görülmektedir.



Şekil 26. Tez çalışmasında uygulanan asit pasta yöntemi

2.3. Uçucu Yağların Destilasyonu

Uçucu yağların destilasyonu için, reçine kelebeği reçinesi örneklerinden 21.7, 21.4, 21.8, 21.6, 21.5 g, akma reçine örneklerinden ise hammadde az salgılandığından dolayı 5.6, 6.5, 5.8, 20.7, 7.4 g numune alınıp, Clevenger düzeneği balonuna konuldu. Balon içerisine numunenin tamamen ıslanacak şekilde 300 ml destile su konuldu.

Clevenger düzeneğinin soğutması $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bir soğutucu ile yapıldı ve su buharı destilasyonuna 4 saat devam edildi.

Uçucu yağlar 0.5 ml n-hekzan (HPLC kalitesinde) içinde çözülerek alındı ve $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ağzı kapalı renkli bir şişede saklandı. Ekstraktların $1\text{ }\mu\text{l}$ ' si direkt GC-MS cihazına enjekte edildi. Ağırlıkça uçucu yağlarının yüzde verimleri, reçine kelebeği reçinesi için beş örnek ve akma reçinesinde yine beş örnek için sırasıyla hesaplanmıştır.

GC-MS analizleri, Agilent-5973 model cihazında yapıldı. Analiz için HP-5 model kapılar kolon (uzunluk,30 mm x 0.32 mm i.d.(çap), film kalınlığı 0.25 μm) kullanıldı. Taşıyıcı gaz olarak 1 ml/min akış hızıyla helyum kullanıldı. Enjeksiyonlar $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ de splitless modunda uygulandı. Hekzan (HPLC sınıfı) içindeki $1\text{ }\mu\text{L}$ uçucu yağ çözeltisi enjekte edildi ve başlangıçta $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 2 dakika tutularak analiz edildi. Sonra $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ artışla $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye çıkarıldı ve spektrumlar alındı. Şekil 27'de GC-MS cihazı gösterilmiştir.



Şekil 27. GC-MS cihazı

Şekil 28’de çalışmada kullanılan soğutucu gösterilmiştir.



Şekil 28. Çalışmada kullanılan soğutucu

Şekil 29’da Çalışmada kullanılan Clevenger düzeneği gösterilmiştir.



Şekil 29. Dörtlü Clevenger düzeneği

Şekil 30’da uçucu yağların çözünmesinde kullanılan Hekzan ilavesi gösterilmiştir.



Şekil 30. Hekzan ilavesi

Şekil 31’ de Clevenger düzeneğinde uçucu yağların toplanması gösterilmiştir.



Şekil 31. Uçucu yağların toplanması

3. BULGULAR

3.1. Reçine Kelebeği (*D. Sylvestrella* Ratz.) Larva Galerisi Reçinesinden Elde Edilen Terebentin Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

Reçine kelebeği (*D. Sylvestrella* Ratz.) larva galerisine ait incelenen beş reçine örneğindeki uçucu yağ miktarları, ağırlık oranı olarak, Tablo 9' da gösterilmiştir.

Tablo 9. Reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.) larva galerisine ait incelenen beş reçine örneğindeki uçucu yağ miktarları

Örnek No	Yaş	Çap cm	Boy m	Hammadde gr	Hacim ml	Miktar gr	Terebentin %	kolofan %
1K	35	30	18	21.7	3.0	2.58	11.9	88.1
2K	12	18	8	21.4	2.2	1.90	8.9	91.1
3K	38	35	18	21.8	4.1	3.53	16.2	83.8
4K	25	22	13	21.6	2.8	2.41	11.1	88.9
5K	20	15	20	21.5	4.0	3.44	16.0	84.0

Reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.) larva galerilerinden sağlanan reçinenin terebentin örneklerinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analiz sonuçları toplu olarak Tablo 10'da verilmiştir. Beş örnek için Tablo 10'da yer alan bileşenlerin ana terpen gruplarına göre dağılımı yapılmış ve Tablo 11'de gösterilmiştir. Ayrıca, Tablo 11'de gösterilen her terpen grubunda yer alan bileşenlerden en fazla oranda bulunanlar ağırlıklı oranlarına göre Tablo 12'de sıralanmıştır.

Tablo 10' da Reçine kelebeği larva galerilerinden sağlanan reçinenin terebentininin bileşenleri görülmektedir. Beş örnekten elde edilen toplam 47 bileşenden, miktar olarak % 1'in üzerinde olanlar, en fazla 5 no.lu örnekte (18 bileşen) ve en az 3 no.lu örnekte (8 bileşen) bulunmuştur.

Beş ağaçta, Reçine kelebeği kaynaklı reçine örneklerinde, miktar olarak % 1'in üzerindeki bileşen sayısı ortalama 14 olup, bu bileşenlerden α -pinen % 20.2, *trans*-caryophyllen % 10.8, γ -terpinen % 10.1, β -pinen % 9.4, terpinolen % 6.2, caryophyllen oksit % 1.9 oranındadır.

Tablo 10. Reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.) larva galerilerinden sağlanan reçinenin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analiz sonuçları

N	Bileşik	Bileşik sınıfı	1 K		2 K		3 K		4 K		5 K		Den. RI	Lit.	Ref.	Ort.
			U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar				
1	α -Pinen	monoterpen	96	14.7	96	31.1	96	25.8	96	12.1	96	17.3	939	939	b	20.2
2	Kamfen	monoterpen	96	5.9	97	3.0	96	3.8					956	952	b	4.2
3	β -Pinen	monoterpen	92	2.0	97	16.2	97	17.0	95	2.7	96	9.3	980	982	b	9.4
4	Myrcen	monoterpen					94	2.2					995	991	b	2.2
5	Limonen	monoterpen	98	9.1			95	0.8			88	1.7	1025	1029	b	3.9
6	γ -Terpinen	monoterpen	90	12.7	97	2.2	95	20.2	97	7.0	90	8.6	1053	1055	b	10.1
7	Δ^3 -Karen	monoterpen			95	5.5	93	0.7					1028	1031	b	3.1
8	Sylvestren	monoterpen							80	4.0	86	4.0	1034	1031	b	4.0
9	2- β -Pinen	monoterpen	86	0.4									1039			0.4
10	Bilinmeyen	Bilinmeyen				0.3		0.1					1045			0.2
11	Terpinolen	monoterpen	95	5.1	95	7.2	96	4.2	96	8.4	95	5.9	1090	1089	b	6.2
12	1,3,8-p-Menthatrien	monoterpen	96	0.1	96	0.2			93	0.2	96	0.4	1111	1110	b	0.2
13	α -Campholenal	monoterpenoit	94	0.5	96	0.9	91	0.2	96	1.1	96	1.1	1122	1126	b	0.8
14	Bilinmeyen	Bilinmeyen		0.2						0.2		0.3	1132			0.2
15	4,8-epoxy-p-menth-1-en	diğer	80	0.1									1138			0.1
16	trans-Pinocarveol	monoterpenoit	86	0.7	90	0.8	94	0.2	90	1.1			1136	1139	b	0.7
17	Norinon	monoterpenoit									95	0.4	1142	1140	b	0.4
18	Bilinmeyen	Bilinmeyen				0.1						0.3	1151			0.2
19	Thujen-2-on	monoterpenoit	93	0.2									1238	1170	c	0.2
20	Terpinen-4-ol	monoterpenoit	90	1.6	94	0.4	89	0.8	91	4.3	94	3.7	1175	1179	b	2.2
21	cis-Pinocarveol	monoterpenoit									90	1.9	1180	1184	b	1.9
22	α -Terpineol	monoterpenoit	94	2.6	86	2.4	86	0.9			92	0.8	1186	1189	b	1.7
23	Bilinmeyen	Bilinmeyen		0.7		1.0		0.2		1.4		1.8	1192			1.0

Tablo 10' un devamı

24	Bilinmeyen	Bilinmeyen						0.1					1194			0.1
25	Myrtenal	monoterpenoit			93	2.0							1198	1196	b	2.0
26	p-menth-1-en-8-ol	monoterpenoit									85	5.0	1211			5.0
27	Thymyl methyl ether	monoterpenoit							86	5.3			1230	1235	b	5.3
28	Bilinmeyen	Bilinmeyen		0.4						0.8			1235			0.6
29	Perillal	monoterpenoit									56	0.7	1270	1272	b	0.7
30	Bilinmeyen	Bilinmeyen		0.2								0.4	1283			0.3
31	α -Longipinen	seskiterpen							64	0.4			1356	1355	b	0.4
32	Longicyclen	seskiterpen	99	1.6	99	2.1	99	0.8	99	3.5	99	4.4	1370	1372	b	2.5
33	β -Cubeben	seskiterpen	97	1.0	99	2.0	99	0.6	99	3.6	93	2.6	1385	1388	b	2.0
34	Sativen	seskiterpen	89	0.3									1390	1392	b	0.3
35	Longifolen	seskiterpen									83	0.7	1412	1408	b	0.7
36	<i>trans</i> -caryophyllene	seskiterpen	99	7.0	99	8.2	99	5.6	99	24.4	99	8.5	1420	1419	b	10.8
37	α -Himachalen	seskiterpen	99	8.2	99	9.0	99	9.3	99	2.6	99	7.6	1451	1451	b	7.3
38	α -Humulen	seskiterpen	97	0.1							99	0.7	1456	1455	b	0.4
39	γ -Muurolen	seskiterpen	99	2.1	99	2.3	98	1.6	99	6.8	97	3.4	1485	1480	b	3.2
40	γ -Himachalen	seskiterpen			91	0.4			98	0.9			1488	1483	b	0.7
41	α -Muurolen	seskiterpen							98	0.3			1503	1500	b	0.3
42	β -Himachalen	seskiterpen	97	0.2	98	0.2			99	0.6			1505	1505	b	0.3
43	β -Bisabolen	seskiterpen									99	0.8	1505	1506	b	0.8
44	Δ -Amorphen	seskiterpen							94	0.4	96	0.2	1510	1512	b	0.3
45	Spathulenol	seskiterpenoit	89	0.5							90	3.4	1573	1578	b	2.0
46	Caryophyllen oksit	seskiterpenoit	99	1.1	98	1.1	99	0.6	98	4.6	98	1.9	1580	1583	b	1.9
47	Humulen epoksit II	seskiterpenoit									64	0.3	1580	1580	b	0.3
	Toplam			79.3		98.6		95.7		96.7		98.1				

1: Bileşikler alı konma zamanlarına göre sıralanmıştır. **2:** RI (retention index) orta polar HP-5 colonunda n-alkanlara (C6-C18) göre hesaplanmıştır. **3:** Eşleşme değerleri % 80 ve üzerinde alınmıştır. **b:** Adams 2004.Den. **RI:** Deneysel olarak hesaplanan Retation index (Alıkonma zamanı) (Kovaks indexi), **Lit.** : Literatürde hesaplanan RI **Ort.** : Beş numunenin ortalama madde miktarı. **U:** Uyum

Tablo 11’de, elde edilen bileşenlerin terpen gruplarına dağılım yüzdeleri verilmiştir. En yüksek oranda bileşene sahip grup genelde monoterpenler (1, 2, 3, ve 5 nolu örneklerde) dir. 4 nolu örnekte, seskiterpenler en yüksek oranda (%43.5) temsil edilmiştir. Bu 5 örnekte, terpen gruplarının ortalama dağılımları ise monoterpenler %54.4, monoterpenoitler %7.9, seskiterpenler % 27.0 seskiterpenoitler % 2.7 dir.

Tablo 11. Reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.) larva galerilerinden sağlanan reçinesinin terpen sınıflarındaki uçucu bileşenlerin miktar ve sayısı

Bileşik Sınıfı	1 K		2 K		3 K		4 K		5 K	
	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı
Monoterpenler	50	8	65.4	7	74.7	8	34.4	6	47.2	7
Monoterpenoitler	5.6	5	6.5	5	2.1	4	11.8	4	13.6	7
Seskiterpenler	20.5	8	24.2	7	17.9	5	43.5	10	28.9	9
Seskiterpenoitler	1.6	2	1.1	1	0.6	1	4.6	1	5.6	3
Diğerler	0.1	1								
Bilinmeyenler	1.5	4	1.4	3	0.4	3	2.4	3	2.8	4
Ortak bileşenler	57.6	12	82.7	12	85.9	12	81.1	12	74.3	12

Tablo 12’de ise, terpenler içerisinde en yüksek oranda bulunan bileşenler ve bu bileşenlerin her bir örnekteki ortalama değerleri görülmektedir. Monoterpenlerde α -pinen 5 örnek içinde de ana bileşen (% 20.2) olmuştur, diğer bileşenler ise; γ -terpinen (% 10.1), β -pinen (% 9.4) ve Δ^3 -karen (% 3.1), olmuştur. Monoterpenoitler içerisinde terpinen-4-ol (% 2.2), α -terpineol (% 1.7) ve *trans*-pinocarveol (% 0.7) bileşenleri fazla oranda bulunan bileşiklerdir. Seskiterpenler içerisinde *trans*-caryophyllen (% 10.3), α -himachalen (% 7.3) ve γ -muurolen (% 3.2) oranında bulunmuştur. Seskiterpenoitler içerisinde 1, 2, 3, 4 nolu örneklerde caryophyllen oksit (% 2.8) ana bileşen iken 5 nolu örnekte ise spathulenol (% 3.4) oranında bulunmuştur

Tablo 12. Reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.) larva galerisi reçinesinin terpen sınıflarındaki ana bileşenler ve miktarları

Bileşik sınıfı	1 K			2 K			3 K		
	Ana Bileşen	%	RI	Ana Bileşen	%	RI	Ana Bileşen	%	RI
Monoterpenler	α -Pinen	14.7		α -Pinen	31.1		α -Pinen	25.8	
Monoterpenoitler	α -Terpineol	2.6		α -Terpineol	2.4		α -Terpineol	0.9	
Seskiterpenler	α -Himachalen	8.2		α -Himachalen	9.0		α -Himachalen	9.3	
Seskiterpenoitler	Caryophyllen oksit	1.1		Caryophyllen oksit	1.1		Caryophyllen oksit	0.6	
Bileşik sınıfı	4 K			5 K					
	Ana Bileşen	%	RI	Ana Bileşen	%	RI			
Monoterpenler	α -Pinen	12.1		α -Pinen	17.3				
Monoterpenoitler	Thymyl methyl ether	5.3		p-menth-1-en-8-ol	5.0				
Seskiterpenler	<i>trans</i> -Caryophyllen	24.4		<i>trans</i> -Caryophyllen	8.5				
Seskiterpenoitler	Caryophyllen oksit	4.6		Spathulenol	3.4				

3.2. Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) Akma Reçinesinden Elde Edilen Terebentin Örneklerine Ait Analiz Sonuçları

Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesine ait incelenen beş reçine örneğindeki uçucu yağ miktarları, ağırlık oranı olarak Tablo 13' de gösterilmiştir.

Tablo 13. Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesine ait incelenen beş reçine örneğindeki uçucu yağ miktarları

Örnek No	Yaş	Çap cm	Boy m	Hammadde gr	Hacim ml	Miktar gr	Terebentin %	Kolofan %
1N	35	30	18	5.6	2.1	1.81	33.0	67.0
2N	12	18	8	6.5	3.5	3.01	46.3	53.7
3N	38	35	18	5.8	1.0	1.00	17.2	82.8
4N	25	22	13	20.2	4.1	3.53	17.5	82.5
5N	20	15	20	7.4	3.8	3.27	44.2	55.8

Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesinin elde edilen terebentin örneklerinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analiz sonuçları toplu olarak Tablo 14’de verilmiştir. Beş örnek için Tablo 14’de yer alan bileşenlerin ana terpen gruplarına göre dağılımı yapılmış ve Tablo 15’de gösterilmiştir. Ayrıca, Tablo 15’de gösterilen her terpen grubunda yer bileşenlerden en fazla oranda bulunanlar ağırlıklı oranlarına göre Tablo 16’da sıralanmıştır.

Tablo 14’ de akma reçinesi terebentin bileşimi verilmiştir. Toplam 45 bileşenden miktar olarak % 1’in üzerinde olanlar, 16 bileşenle en fazla 1 nolu örnekte ve 9 bileşenle en az 4 nolu örnekte bulunmuştur.

Akma reçineden elde edilen 5 örnekte % 1’in üzerindeki bileşen sayısı ortalama 13 olup, bunlar içerisinde α -pinen %19.7, β -pinen %13.3, γ -terpinen %10.2, *trans*-caryophyllen %7.8, terpinolen %6.2 ve caryophyllen oksit %1.5 oranındadır

Tablo 14. Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analiz sonuçları

No	Bileşik	Bileşik sınıfı	1 N		2 N		3 N		4 N		5 N		Den.	Lit.	Ref.	ort.
			U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar	U (%)	% Miktar				
			RI													
1	α -Pinen	monoterpen	96	15,4	96	18,4	96	11,3	96	27,2	96	26,0	940	939	b	19.7
2	Kamfen	monoterpen	92	10,1			96	3,6			97	1,3	955	952	b	5.0
3	β -Pinen	monoterpen	96	7,9	96	14,7	97	11,3	97	21,1	96	11,7	985	982	b	13.3
4	\square^2 -Karen	monoterpen					94	8,4	96	5,3			1005	1002	b	6.9
5	Limonen	monoterpen	83	6,2			84	6,2					1025	1029	b	6.2
6	Sylvestren	monoterpen									88	7,4	1026	1031	b	7.4
7	\square^3 -Karen	monoterpen			95	4,7			94	2,0			1030	1031	b	3.7
8	γ -Terpinen	monoterpen	87	8,9	97	7,7	95	3,8	95	19,6	97	10,9	1057	1055	b	10.2
9	Bilinmeyen	Bilinmeyen				0,4							1072			0.4
10	Terpinolen	monoterpen	95	3,9	95	6,5			95	8,2			1092	1089	b	6.2
11	p-Cymenen	monoterpen					93	1,6					1096	1091	b	1.6
12	1,3,8-p-Menthatrien	monoterpen			95	0,3	98	0,2					1114	1110	b	0.3
13	α -Campholenal	monoterpenoit	91	0,8	96	0,4	96	0,7			96	0,3	1126	1126	b	0.6
14	Bilinmeyen	Bilinmeyen				0,3					0,1		1132			0.3
15	<i>trans</i> -Pinocarveol	monoterpenoit	80	1,2	80	1,1	90	0,5			90	0,6	1139	1139	b	0.9
16	Nopinon	monoterpenoit									86	0,2	1144	1140	b	0.2
17	Bilinmeyen	Bilinmeyen		0,3		0,3		0,3				0,2	1156			0.3
18	Bilinmeyen	Bilinmeyen		0,3									1162			0.3
19	Bilinmeyen	Bilinmeyen		1,3		1,4					0,9		1169			1.2
20	Isopinocampheol	monoterpenoit			93	4,6							1176	1180	b	4.6
21	Terpinen-4-ol	monoterpenoit					80	3,9	86	0,3	90	1.0	1179	1177	b	1.7
22	Bilinmeyen	Bilinmeyen		1.0									1185			1.0
23	α -Terpineol	monoterpenoit	90	4,3	86	5.0	74	3,1	91	0,4	86	2,2	1189	1189	b	5.0
24	Myrtenal	monoterpenoit	83	0,8							90	0,4	1196	1196	b	0.6

Tablo 14'ün devamı

25	Cuminal	monoterpenoit									83	0,4	1240	1242	b	0.4
26	Carvacrol methyl ether	monoterpenoit					94	0,4					1245	1245	b	0.4
27	Bilinmeyen	Bilinmeyen		0,4		0,7		0,4				0,3	1251			0.5
28	Bilinmeyen	Bilinmeyen										0,4	1276			0.5
29	α -Longipinen	seskiterpen	99	2,9	99	2,9	99	3,1	98	0,6	99	2,4	1355	1353	b	2.4
30	Longicyclen	seskiterpen	95	1,7	99	2,6	99	1,8					1370	1374	b	2.0
31	β -Cubeben	seskiterpen	84	0,3							95	0,5	1390	1388	b	0.4
32	Sativen	seskiterpen					87	0,4					1390	1392	b	0.4
33	Longifolen	seskiterpen	99	10,8	99	17.0	99	10,2	99	5,5	99	6.0	1412	1408	b	9.9
34	<i>trans</i> -Caryophyllene	seskiterpen	99	8,6	99	1,9	99	9,9	99	7,6	99	10,9	1421	1419	b	7.8
35	α -Himachalen	seskiterpen			89	0,3					91	0,6	1448	1451	b	0.5
36	α -Humulen	seskiterpen	97	2,8	99	4,6	99	3,6	98	1,7	99	3,9	1456	1455	b	3.3
37	γ -Himachalen	seskiterpen	89	0,7	89	0,6	89	0,6			90	0,8	1480	1483	b	0.7
38	α -Amorphen	seskiterpen			86	0,2							1488	1485	b	0.2
39	α -Muurolen	seskiterpen	95	0,2	98	0,4					99	0,2	1501	1500	b	0.3
40	β -Himachalen	seskiterpen					95	0,2					1504	1505	b	0.2
41	β -Bisabolen	seskiterpen			96	0,2							1508	1506	b	0.2
42	\square -Amorphen	seskiterpen			98	0,1							1515	1512	b	0.1
43	Humulen epoksit II	seskiterpenoit					93	0,3					1580	1580	b	0.3
44	Caryophyllen oksit	seskiterpenoit	99	2.0	99	1,8	99	1,8	99	0,2	91	1,6	1585	1583	b	1.5
45	Bilinmeyen	Bilinmeyen				0,3							1592			0.3
	Toplam			92.8		99.4		87.6		97.7		91.2				

1: Bileşikler alı konma zamanlarına göre sıralanmıştır. **2:** RI (retention index) orta polar HP-5 colonunda n-alkanlara (C6-C18) göre hesaplanmıştır. **3:** Eşleşme değerleri % 80 ve üzerinde alınmıştır. **b:** Adams 2004.Den. **RI:** Deneysel olarak hesaplanan Retation index (Alıkonma zamanı) (Kovaks indexi), **Lit. :** Literatürde hesaplanan RI **Ort. :** beş numunenin ortalama madde miktarı.

Tablo 15’de bileşenlerin terpen gruplarına dağılım yüzdelerinde, en yüksek oranda bileşene sahip grup, tüm örneklerde monoterenlerdir. Terpen gruplarının ortalama bileşen yüdeleri ise monoterenler %58.4, monoterenoitler %6.5 ve seskiterpenler %25.9 seskiterpenoitler % 1.7 dir.

Tablo 15. Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesinin terpen sınıflarındaki uçucu bileşenlerin miktar ve sayısı

Bileşik Sınıfı	1 N		2 N		3 N		4 N		5 N	
	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı	%	Bileşik Sayısı
Monoterpenler	52.4	6	52.3	6	46.4	8	83.4	6	57.3	5
Monoterpenoitler	7.1	4	11.1	4	8.6	5	0.7	2	5.1	7
Seskiterpenler	28	8	30.8	11	29.8	8	15.4	4	25.3	8
Seskiterpenoitler	2.0	1	1.8	1	2.1	2	1.0	0.1	1.6	1
Bilinmeyenler	3.3	5	3.4	6	0.7	2	0	0	1.9	5
Ortak Bileşenler	63.6	9	74.0	9	58.1	9	83.9	9	75.6	9

Tablo 16’da ise, terpenler içerisinde en yüksek oranda bulunan bileşenler ve bu bileşenlerin her bir örnekteki ortalama değerleri gösterilmiştir. Monoterpenlerde α -pinen 5 örnek içinde de ana bileşen olmuştur (%19.7), diğer bileşenler ise; γ -terpinen (%10.2), β -pinen (%13.3) ve Δ^3 karen (%3.7), olmuştur. Monoterpenoitler içerisinde α -terpineol (%5.0) ve terpinen-4-ol (%1.7), bileşenleri fazla oranda bulunan bileşiklerdir. Seskiterpenler içerisinde longifolene (%9.9) ve *trans*-caryophyllen (%7.8), oranında bulunmuştur. Seskiterpenoitler içerisinde 5 örnekte de caryophyllen oksit (%1.5) ana bileşen olarak bulunmuştur.

Tablo 16. Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesinin terpen sınıflarındaki ana bileşenler ve miktarları

Bileşik Sınıfı	1 N			2 N			3 N		
	Ana Bileşen	%	RI	Ana Bileşen	%	RI	Ana Bileşen	%	RI
Monoterpenler	α -Pinen	15,4		α -Pinen	18,4		α -Pinen β -Pinen	11,3	
Monoterpenoitler	α -Terpineol	4,3		α -Terpineol	5		Terpinen-4-ol	3,9	
Seskiterpenler	Longifolen	10,8		Longifolen	17		Longifolen	10,2	
Seskiterpenoitler	Caryophyllen oksit	2		Caryophyllen oksit	1,8		Caryophyllen oksit	1,8	
Bileşik Sınıfı	4 N			5 N					
	Ana Bileşen	%	RI	Ana Bileşen	%	RI			
Monoterpenler	α -Pinen	27,2		α -Pinen	26				
Monoterpenoitler	α -Terpineol	0,4		α -Terpineol	2,2				
Seskiterpenler	<i>trans</i> -Caryophyllen	7,6		<i>trans</i> -Caryophyllen	10,9				
Seskiterpenoitler	Caryophyllen oksit	0,2		Caryophyllen oksit	1,6				

4. TARTIŞMA

Bu çalışmada Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)’ da akma reçinesi ve reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) larva galerilerinden sağlanan reçinenin kimyasal bileşenlerinin karşılaştırılması amaçlanmıştır. Araziden alınan reçine örneklerinin uçucu yağlarının destilasyonu yapılmış, bunun sonucunda elde edilen terebentin örneklerinin GC-MS analizleri yapılmıştır.

4.1. Reçine Örneklerinin Uçucu Yağ Bileşenlerinin Karşılaştırılması

Beş ayrı ağaçtan alınan, Reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.)’nin larva galerine ait reçine örneklerindeki terebentin miktarları ağırlık oranı olarak sırasıyla %11.9, %8.9, %16.2, %11.1, %16.0 ve aynı ağaçlardan alınan kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesine ait beş reçine örneğindeki terebentin miktarları, ağırlık oranı olarak sırasıyla %33.0, %46.3, %17.2, %17.5 ve %44.2 olarak bulunmuştur. Reçine kelebeği larva galerilerinden sağlanan reçinenin yeterince taze olmasını sağlamak olabildiğince güç olmaktadır. Ancak, ağaç üzerinde bulunan akıntılardan en taze reçine örnekleri alınmıştır. Her iki reçine grubuna ait terebentin miktarlarındaki farklılık, büyük oranda, alınan reçine örneklerinin salgılanma zamanları arasındaki farklılıktan kaynaklanabilmektedir. Asit-pasta yöntemiyle aynı ağaçlardan elde edilen reçinelerin terebentin miktarı arasındaki farklılıklar ise, ağaçların kalıtsal yapısının belirlediği değişik özelliklere bağlanabilmektedir

Deniz, vd. (2006), Reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.)’nin larva galerilerinden sağlanan altı reçine örneğindeki uçucu yağ miktarları, ağırlık oranı olarak sırasıyla %11.46, %6.11, %5.27, %2.32, %3.32 ve %3.15 olarak bulunmuştur (Deniz vd., 2006). Burada, uçucu yağ miktarlarındaki düşük oranlar, örneklerin zamansal olarak daha geç alınmış olmasından kaynaklanmaktadır.

Deniz, (1987) Kızılçam Mazek-Fialla yöntemi çalışmasında, İzmir-Karabel, Denizli-Sarayköy, Muğla-Köyceyiz ve Antalya-Düzlerçam sahalarında akma reçine üretimindeki saksılardan alınan reçinedeki terebentin oranları sırasıyla % 22.72, % 14.83, % 21.15 ve % 26.17 olarak bulmuştur. Sonuçta, kalıtsal özellikler yanında, bölgesel etmenler de uçucu yağ bileşenlerini değiştirebilmektedir.

Reçine kelebeği larva galerilerinden sağlanan kızılçam reçinesinden elde edilen terebentin örneklerinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analizinde, toplam 47 farklı bileşenden, miktar olarak % 1'in üzerinde olanlar, en fazla 5 nolu örnekte (18 bileşen) ve en az 3 nolu örnekte (8 bileşen) görülmüştür.

Beş ayrı örnekte, %1'in üzerindeki bileşen sayısı ortalaması 14 olmuştur. Bunlar içerisindeki en fazla bulunan bileşenlerin ortalama miktarları; α -pinen %20.2, *trans*-caryophyllen %10.8, γ -terpinen %10.1, β -pinen %9.4, α -himachalen %7.3, terpinolen %6.2, γ -muurolen %3.2, Δ^3 -karen %3.1, caryophyllen oksit %1.9 ve longifolen %0.7 oranındadır (Tablo 10).

Aynı kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) ağaçlarından asit-pasta yöntemiyle elde edilen akma reçine örneklerinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analizinde, toplam 45 bileşenden miktar olarak % 1'in üzerinde olanlar, en fazla 16 bileşenle 1 nolu örnekte ve en az 9 bileşen 4 nolu örnekte bulunmuştur. Akma reçineden elde edilen 5 örneğin % 1'in üzerindeki bileşen sayısı ortalama 13 olmuştur ve bunlar içerisindeki bileşenlerin ortalama miktarları; α -pinen %19.7, β -pinen %13.3, γ -terpinen %10.2, longifolen %9.9, *trans*-caryophyllen %7.8, terpinolen %6.2, Δ^3 -karen %3.7, caryophyllen oksit %1.5 ve α -himachalen % 0.5 oranındadır (Tablo 14).

Reçine kelebeği larva galerisi reçinesinin kimyasal bileşimi, normal reçineye göre, *trans*-caryophyllen % 3, α -himachalen %7 daha fazla, buna karşılık β -pinen % 3 ve longifolen % 9 daha düşük bulunmuştur. Diğer bileşenlerin miktarları benzer düzeydedir. Reçine kelebeği reçinesinde bulunan γ -muurolen (%3.2) akma reçinede bulunamamıştır (Tablo 14). Buna karşılık, longifolen sadece tek örnekte % 0.7 oranında varken, akma reçinede ise beş örnekte de bulunmuştur.

Reçine akışı, özellikle Pinaceae familyasının üyelerinde, herbivor ve patojen saldırısı sırasında ve saldırının ardından olabildiğince kapsamlı olabilmektedir. Bu reçinenin bir kısmı reçine üretim yapılarında mevcut biriktirilmiş reçineden gelmekte ve yapısal reçine kanalları da daha çok reçine üretmek için etkinleştirilmektedir (Lombardero vd., 2000). Saldırıdan sonraki 2-3 hafta içinde, travmatik reçine kanalları olarak yük yüklenen yeni reçine kanallarının oluşumu sağlanabilmektedir (McKay vd., 2003). Bu reçine kanalları zarar gören yerin yukarısında ve aşağısında veya gövdenin uyarılan noktasında oluşmaktadır (Nagy vd., 2000; Krekling vd., 2004). Bu kanallar floemin radyal reçine kanalları ile bağlantılandırılır (Nagy vd., 2000). Travmatik kanallarda oluşturulan reçine yapısal reçineden farklı olabilmektedir (Miller vd., 2005).

Deniz vd. (2006)'da, reçine kelebeği larva galerilerinden sağlanan reçinenin toplam 58 uçucu bileşeninden miktar olarak %1'in üzerinde olan en fazla 21 en az 13 bileşen bulunmuştur. Ayrıca 6 örnekte, % 1'in üzerindeki bileşen sayısı ortalama 17 olmuştur. Bunlar içerisinde α -pinen %9.4, β -pinen % 9.3, longifolen %9.1, γ -terpinen %5.7, Δ^3 -karen %4.8 ve *trans*-caryophyllen %4.7 oranındadır. Bu örnekler aynı bölgeden temmuz ayında alınmıştır. Kelebeğin larva galerileri ise mayıs ayında oluşturulmuştur. Bu nedenle, yukarıdaki oranlar, kısmen terebentini buharlaşmış ve kolafanı okside olmuş reçine örneklerine aittir (Deniz vd., 2006).

Gül (1999), kızılçam gövde terebentini ile ilgili çalışmasında %1'in üzerinde 5 bileşen rapor etmiştir. Bu bileşenler ve miktarları sırasıyla; α -pinen %50, β -pinen %29, Δ^3 -karen %14 ve kamfen %1.6' dır.

Bir birine yakın üç ayrı kızılçam gövde terebentinin, %1'in üzerindeki oranları, ortalama olarak α -pinen %78, β -pinen %13, Δ^3 -karen %4 ve kamfen %0.9 olarak tespit edilmiştir (Acar, 1988).

Değişik çalışmalara ait terebentin analizlerindeki α -pinen, β -pinen, Δ^3 -karen ve kamfen oranlarının kendi içinde ve diğerleri ile aralarındaki farklılıklar yukarıda belirtilen bölgesel, mevsimsel ve ağaçların kalıtsal özelliklerden kaynaklanabilmektedir. Bu çalışmadakinden farklı olarak, Gül (1999)'da ana bileşenlerden α -pinen'in %50, β -pinen'in %29 ve Acar (1988)'de α -pinen'in %78 gibi yüksek oranları, yöntemle dayalı olarak, örneklerin salgılanma ve alınma zamanları arasındaki farklılıktan kaynaklanabilmektedir.

Reçine kelebeği larva galerisi reçinesine ait 5 örnekte, terpen gruplarının ortalama dağılımında; monoterpenler %54.4, monoterpenoitler %7.9, seskiterpenler %27.0, seskiterpenoitler %2.7 oranına sahip olurken (Tablo 11), akma reçinesi örneklerinde terpen gruplarının ortalama dağılımında; monoterpenler %58.4, monoterpenoitler %6.5, seskiterpenler %25.9 seskiterpenoitler %1.7 oranına sahiptir (Tablo 15).

Deniz vd. (2006)'da, reçine kelebeği larva galeri reçinesi uçucu yağ bileşimi ortalama değerleri; monoterpenler %35.0, monoterpenoitler %20.6, seskiterpenler %21 ve seskiterpenoitler %3.4'dür (Deniz vd., 2006). İki çalışmanın bu sonuçları arasındaki farklılık, reçinenin tazeliğini kaybetmesi ile monoterpenlerin oksijenli monoterpenoit bileşenlerine dönüşmüş olmasının bir sonucudur (Deniz vd., 2005).

Tablo 17'de Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) ve reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.) reçinesinin uçucu yağ bileşenlerinin ortalamalarının karşılaştırılması gösterilmiştir.

Tablo 17. Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) ve reçine kelebeği (*D. sylvestrella* Ratz.) reçinesinin uçucu yağ bileşenlerinin ortalamalarının karşılaştırılması

No	Reçine Kelebeği Reçinesi Bileşimi	Ort.	Ort.	Asit-Pasta Reçinesi Bileşimi
1	α -Pinen	20.2	19.7	α -Pinen
2	Kamfen	4.2	5.0	Kamfen
3	β -Pinen	9.4	13.3	β -Pinen
4	Limonen	3.9	6.2	Limonen
5	Sylvestren	4.0	7.4	Sylvestren
6	2- β - pinen	0.4		
7	Terpinolen	6.2	6.2	Terpinolen
8			1.6	<i>p</i> -Cymenen
9	Myrcen	2.2		
10			6.9	Δ^2 -Caren
11	γ -Terpinen	10.1	10.2	γ -Terpinen
12	Δ^3 -Karen	3.1	3.7	Δ^3 -Caren
13	1,3,8- <i>p</i> -Menthatrien	0.2	0.3	1,3,8- <i>p</i> -Menthatrien
14.	α -Campholenal	0.8	0.6	α -Campholenal
15	<i>trans</i> -Pinocarveol	0.7	0.9	<i>trans</i> -Pinocarveol
16	4,8-epoxy- <i>p</i> -menth-1-en	0.1		
17			0.2	Nopinon
18	Norinon	0.4		
19	Thujen-2-on	0.2		
20	Terpinen-4-ol	2.2	1.7	Terpinen-4-ol
21			4.6	Isopinocampeol
22	<i>cis</i> -Pinocarveol	1.9		
23	α -Terpineol	1.7	5.0	α -Terpineol
24	Myrtenal	2.0	0.6	Myrtenal
25			0.4	Carvacrol methyl ether
26			0.4	Cuminal
27	<i>p</i> -menth-1-en-8-ol	5.0		
28	Thymyl methyl ether	5.3		
29.	Perillal	0.7		
30	α -Longipinen	0.4	2.4	α -Longipinen
31	Longicyclen	2.5	2.0	Longicyclen
32	β -Cubeben	2.0	0.4	β -Cubeben
33	Sativen	0.3	0.4	Sativen
34	Longifolen	0.7	9.9	Longifolen
35	<i>trans</i> -Caryophyllen	10.8	7.8	<i>trans</i> -Caryophyllen
36	α -Himachalen	7.3	0.5	α -Himachalen
37	α -Humulen	0.4	3.3	α -Humulen
38	γ -Himachalen	0.7	0.7	γ -Himachalen

Tablo 17'nin devamı

39			0.2	α -Amorphen
40	α -Muurolen	0.3	0.3	α -Muurolene
41	γ - Muurolen	3.2		
42	β -Himachalen	0.3	0.2	β -Himachalen
43	β -Bisabolen	0.8	0.2	β -Bisabolen
44	Δ -Amorphen	0.3	0.1	Δ -Amorphen
45	Humulen epoksit II	0.3	0.3	Humulen epoksit II
46	Caryophyllen oksit	1.9	1.5	Caryophyllen oksit
47	Spathulenol	2.0		

Reçine kelebeği larva galeri reçinesi ile asit-pasta reçinesi terebentin bileşenleri karşılaştırıldığında; Monoterpenlerden, sadece birinci grupta bulunan myrcen'in oranı %2.2 iken sadece ikinci grupta bulunan Δ^2 -karen'nin oranı %6.9'dur. Diğer yandan, her iki grupta bulunan β -pinen ve limonen oranları, ikinci grupta sırasıyla %4 ve %2.3 daha yüksektir. Monoterpenoitlerden, sadece birinci grupta bulunan p-menthol %5.0 ve tymyl methyl ether %5.3 oranlarında bulunurken, her iki grupta bulunan α - terpineol ikinci grupta %3.3 daha yüksek orandadır. Seskiterpenlerden; γ -muurolen sadece birinci grupta (%3.2) bulunurken, her iki grupta bulunan longifolene ikinci grupta %9 daha yüksek ve trans-caryophyllen ile α -himachalen ise birinci grupta sırasıyla %3 ve %6.8 oranında daha yüksektir.

Sahil çamının odun reçinesinin uçucu terpenlerinin GS analizi, terpenlerin aynı ağaçtaki nispi oranlarının örnekleme yüksekliğine ve tarihine göre değişmediğini göstermiştir. Budama ve ağacın zindeliği terpen profilini etkilememekte, ancak reçine kompozisyonu ağaçtan ağaca büyük oranda değişmektedir. *Dioryctria sylvestrella* 'nın saldırısına uğramış ağaçlar çok yüksek oranda limonene, longipinene ve copaene içeriğine sahip olmakta ve altı terpenin nispi yüzdesini kullanan bir diskriminant analizi saldırıya uğramış ve uğramamış ağaçları önemli ölçüde ayırmaktadır. *Dioryctria sylvestrella* 'nın her iki eşeyi de monoterpenlere, okside olmuş terpenoid bileşiklere ve reçine (oleoresin) örneklerine duyarlı olmaktadır (Kleinhentz vd., 1999).

5. SONUÇLAR

5.1 Uçucu Yağ Bileşenleri

1. Kızılçam reçine kelebeği, *D. Sylvestrella* Ratz.'nin larva galeri reçinesindeki terebentin miktarları %8.9–16.2 ve Kızılçam, *Pinus brutia* Ten., akma reçinesi terebentin miktarları %17.2–46.3 oranında bulunmuştur.

2. Reçine kelebeği larva galeri reçinesine ait 5 örnekte, terpen gruplarının ortalama dağılım oranları, monoterpenler %54.4, monoterpenoitler %7.9, seskiterpenler %27.0, seskiterpenoitler %2.7 dir. Kızılçam akma reçinesine ait 5 örnekte, terpen gruplarının ortalama dağılımı ise, monoterpenler %58.4, monoterpenoitler %6.5, seskiterpenler %25.9, seskiterpenoitler %1.7 oranında bulunmuştur.

3. Reçine kelebeği larva galeri reçinesinden elde edilen terebentin örneklerinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analizinde, toplam 47 farklı bileşenden, miktar olarak % 1'in üzerinde olanlar, en fazla 5 nolu örnekte, 18 bileşenle ve en az 3 nolu örnekte 8 bileşenle temsil edilmiştir. Bu örneklerde % 1'in üzerindeki bileşen sayısı ortalama 14'tür. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) akma reçinesinin terebentin örneklerinin uçucu yağ bileşiminin GC-MS analizinde, toplam 45 farklı bileşenden, miktar olarak % 1'in üzerinde olanlar, en fazla 1 nolu örnekte 16 bileşenle ve en az 4 nolu örnekte 9 bileşenle temsil edilmiştir. Akma reçinesinden elde edilen 5 örnekte % 1'in üzerindeki bileşen sayısı ortalama 13'tür.

4. Reçine kelebeği larva galeri reçinesinden (I.Grup) elde edilen terebentin örneklerinde α -pinen %20.2, *trans*-caryophyllen %10.8, γ -terpinen %10.1, β -pinen %9.4, α -himachalen %7.3, terpinolen %6.2, γ -muurolen %3.2, Δ^3 -karen %3.1 caryophyllen oksit %1.9 ve longifolen %0.7 oranındadır. Kızılçam akma reçinesinin (II. Grup) elde edilen terebentin örneklerinde ise, α -pinen % 19.7, β -pinen % 13.3, γ -terpinen % 10.2, longifolen % 9.9, *trans*-caryophyllen % 7.8, terpinolen % 6.2, Δ^3 -karen %3.7, caryophyllen oksit %1.5 ve α -himachalen % 0.5 oranındadır.

5. Her iki grupta bulunan β -pinen, limonen, α -terpineol ve longifolen oranları, ikinci grupta sırasıyla %4, %2.3, %3.3 ve %9 daha yüksektir. Yine her iki grupta bulunan *trans*-caryophyllen ile α -himachalen ise birinci grupta sırasıyla %3 ve %6.8 oranında daha yüksektir. Diğer bileşenlerin miktarları benzer düzeydedir.

6. Reçine kelebeği larva galeri reçinesinin kimyasal bileşiminde bulunduğu halde akma reçinesinde bulunamayan bileşenler; 2- β -pinen %0.4, myrcen %2.2, 4,8-epoxy-p-menth-1-en %0.1, norinon %0.4, thujen-2-on %0.2, *cis*-pinocarveol %1.9, p-menth-1-en-8-ol %5.0, thymyl methyl ether %5.3, perillal %0.7, spathulenol %2.0 ve γ -muurolen %3.2 olarak tespit edilmiştir. Buna karşılık akma reçinesinde tespit edildiği halde reçine kelebeği larva galeri reçinesinin kimyasal bileşiminde bulunamayan bileşenler *p*-cymenen %1.6, Δ^2 -karen %6.9, nopinon %0.2, isopinocampheol %4.6, carvacrol methyl ether %0.4, cuminal %0.4 ve α -amorphen %0.2 oranında tespit edilmiştir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada Kızılcım (*Pinus brutia* Ten.) gövde reçinesi ile reçine kelebeği (*Dioryctria sylvestrella* Ratz.) larva galerisi reçinesi uçucu yağlarının GC-MS analizleri yapılmıştır.

Reçine Kelebeği larva galeri reçinesi uçucu bileşenlerinde bulunduğu halde akma reçinesi uçucu yağında bulunamayan bileşenlerden 2 tanesi monoterpen (Myrcen, 2- β -pinen), 6 tanesi monoterpenoit (Norinon, thujen-2-on, *cis*-pinocarveol, p-menth-1-en-8-ol, thymyl methyl ether, perillal), biri seskiterpen (γ -Muurolen) ve biri de seskiterpenoit (Spathulenol)'tir.

Akma reçinesi uçucu yağında bulunduğu halde Reçine kelebeği larva galeri reçinesi uçucu bileşenlerinde bulunamayan bileşenlerden; 2 tanesi monoterpen (*p*-Cymenen, Δ^2 -karen), 4 tanesi monoterpenoit (Nopinon, isopinocampheol, carvacrol, methyl ether, cuminal) biri seskiterpen (α -Amorphen)'dir

Bu iki reçine grubunda karşılıklı olarak bulunmayan bileşenlerin miktarları birbirine yakın olmakla birlikte toplam miktarlarının 17 olması, bu bileşenlerin yapısal ve işlevsel özelliklerinin özellikle Reçine kelebeğinin bu ağaç türüne çekilmesinde herhangi bir etkisinin olup olmadığı dolayısıyla feromon özelliği taşıyıp taşımadıklarının araştırılması önerilebilir.

Ayrıca, Reçine Kelebeği larva galeri reçinesinin, farklı uçucu bileşenlerinden kaynaklanabilecek, reçinenin değişik amaçlı kullanımları üzerinde herhangi bir etkisinin olup olmadığının araştırılması da önemli görülmektedir.

7. KAYNAKLAR

- Acar, M.İ., 1986. Kızılçam: *Pinus halepensis* mi, *Pinus brutia* mı? Orman Mühendisliği Dergisi, Kasım sayısı, 17-25.
- Acar, M. İ., 1988. Kızılçam Reçinesinin Kimyasal Yapısı, Ormanlık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Cilt:3, Sayı:1, No: 67, Ankara, 35-47.
- Anonymus, 1979. ASMT D-804-79, Standard Definitions of Terms Relating to Naval Stores and Related Products, Pensilvanya, 2s.
- Anonim, 1997. 1997 Yılı Orman Zararlıları ve Hastalıkları İle Mücadele Faaliyetleri Değerlendirme Raporu. Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, Orman Koruma ve Yangınla Mücadele Dairesi Başkanlığı, Ankara, 39s.
- Anonim, 1998, 1998. Yılı Orman Zararlıları ve Hastalıkları İle Mücadele Faaliyetleri Değerlendirme Raporu, Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, Orman Koruma ve Yangınla Mücadele Dairesi Başkanlığı, Ankara, 43s.
- Anonim, 1999. 1999 Yılı Orman Zararlıları ve Hastalıkları İle Mücadele Faaliyetleri Değerlendirme Raporu, Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, Orman Koruma ve Yangınla Mücadele Dairesi Başkanlığı, Ankara, 40s.
- Anonim, 2000, 2000 Yılı Orman Zararlıları ve Hastalıkları İle Mücadele Faaliyetleri Değerlendirme Raporu, Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, Orman Koruma ve Yangınla Mücadele Dairesi Başkanlığı, Ankara, 38s.
- Anonim, 2006. Reçine Kelebeği *D. sylvestrella* İle Yapılan Mücadele İle İlgili Arşiv Bilgileri, Pozantı Orman İşletme Müdürlüğü, Adana, 3s.
- Atakan, A., 1991. Orman Bölge Müdürlüklerinde 1. ve 2. Derecede Zararlı Böceklerin Biyolojik Devreleri, Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü, Orman Koruma ve Yangınla Mücadele Dairesi Başkanlığı, Yayın No: 670, Seri No:31, Ankara, 26s.
- Aytar, F., 2001. Pozantı İşletmesi Ormanlarında Zarar Yapan Böcekler ve Mücadelesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 74s.
- Bohmann and A.L. Plant. (2003). Insect attack and wounding induce traumatic resin duct development and gene expression of (α)-pinene synthase in Sitka spruce. *Plant Physiol.*133: 368-378.
- Browning, B.L., 1967. Methods of Wood Chemistry, John Wiley and Sons, Volume I, Interscience Publishers, New York, London, Sydney, 126s.

- Brus, G., ve Legendre, P., 1956. Essence de Terebenthine et Derivers, Dans La Faculte des Sciences de Bordeaux, Tome, II, 56-65.
- Byers, J. A. ve Birgersson, G., 1990. Pheromone Production in a Bark Beetle Independent of Myrcene Precursor in Host Pine Species, Naturwissenschaften, 77, 385-387.
- Coppen, J.J.W., ve Hone, G.A., 1995. Gum Naval Stores: Turpentine and Rosin From Pine Resin, (Non-Wood Forest Products 2), Food And Agriculture Organization of the United Nations, Natural Resources Institute, ISBN-13, 9251036846, Rome, 208s.
- Çanakçıoğlu, H. ve Mol, T., 1998. Orman Entomolojisi – Zararlı ve Yararlı Böcekler, İ.Ü.Orman Fakültesi Yayınları, Rek.No:4063, Fak.No:451, ISBN: 975-404-487-2 İstanbul, 541s.
- Deniz, İ., 1987. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) Reçinesinin Kimyasal Özellikleri, Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 81s.
- Deniz, İ., ve Hafizoğlu, H., 1989. Kızılçam (*Pinus brutia* Ten) Reçinesinin Kimyasal Özellikleri, Tr.J.of Agriculture and Forestry, 13.3a, 515-522.
- Deniz, İ., N., Yaylı, H., Kırıcı, A., Yaşar, E., Ersoy, ve H.İ., Şahin, 2005. Doğu Ladini (*Picea orientalis* (L.) link.) Dipkütük ve Köklerinden Ekstraksiyon Yöntemiyle Reçine Üretimi, Ladin Sempozyumu, Ekim 2005, Bildiriler Kitabı, Cilt II, 889-899. Trabzon.
- Deniz, İ. Eroğlu, M. Yaşar, A. Öz, M, ve Şahin, H İ. 2006. Reçine Kelebeği (*Dioryctria Sylvestrella*) Tahribatıyla Oluşan Kızılçam (*Pinus Brutia* Ten.)Reçinesinin Uçucu Bileşenleri, I. Uluslararası Odun Dışı Orman Ürünleri Sempozyumu, Özetler Kitabı, Trabzon, 147-148.
- Gut, R.T., Krinitskii, G. T., 1989. Izvestiya Vysskikh Uchebnykh Zavedenii Lesnoi Zhurnal, Lesotekhnicheskii Institut,Lvov, Ukraine, No 3, 85-88.
- Gül, S., 1999. Türkiye’de Üretilen Gövde Reçinesi Terebentini İle Sülfat Terebentini Bileşimlerinin Tayini ve Bileşenlerinin Endüstriyel Önemi Olan Başka Bileşiklere Dönüştürülmesi, Ege Ormançılık Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Teknik Bülten, 12, Orman Bakanlığı, 78, Müdürlük Yayın No: 12,1-34.
- Güler, N., 1987. Rapor: Kuzey İtalya’da *Dioryctria splendidella* Ratzeburg Konusunda Yapılmış Gözlemler, Yayınlanmamış.
- Güler, N., 1988. Rapor: Çam Zararlısı *Dioryctria splendidella* H.-S. (*Dioryctria sylvestrella* Ratzeburg) (Lepidoptera-Pyralidae)’nın Tasallutunu Önlemeye Yönelik Tedbirler, Yayınlanmamış.
- Hafizoglu,H., 1983. Wood Extractives of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. and *Pinus brutia* Ten. with Special Reference to Nonpolar Components, Holzforchung 37, 321-326.
- Hafizoğlu, H., 1991. Production of naval stores in Turkey, Naval Stores Review,101,4,5-9.

- Harring, M. C., 1978. Aggregation Pheromones of the European Fir Engraver Beetles *Pityokteines curvidens*, *P.spinides* and *P. vorontzovi* and the Role of Juvenile Hormone in Pheromone Biosynthesis, *Zeitschrift Für Angewandte Entomologie*, 85, H., 3, 281,317.
- Hodges, A., 1997. 1997 Market Analysis, *Naval Stores Review*, 8, 23-32.
- Hunt, D. W. A. ve Borden, J. H. 1989a. Terpene Alcohol Pheromone Production by *Dendroctonus ponderosea* and *Ips paraconfusus* (Coleoptera: Scolytidae) in the Absence of Readily Culturable Micro-organisms, *Journal of Chemical Ecology*, Vol.15, No.5, 1433-1463.
- Hunt, D. W. A., Borden, J. H., Lidgren, B. S., ve Gries, G. 1989b: The Role of Autoxidation of α -Pinene in the Production of Pheromones of *Dendroctonus ponderosae*, *Can. J. For. Res.*, Vol.19, 1275-1282.
- Huş, S., 1969, Orman Mahsulleri Kimyası, İÜ Yayın No:1451, Yayın No:150, İstanbul, 195s.
- İçli, S., 1998. Çam Reçinesinden Kimyasal Ürünler ve Güneş Işınımları ile Yeni Bir Kimyasal Ürün Eldesi, Türkiye 3. Çam Reçinesi Kimyasal Prosesleri ve İşletmeciliği Uluslararası Sempozyumu, Kasım1998, Bildiriler Kitabı 34-39, İzmir.
- Joye, N.M.Jr. ve Lawrence, R.V., 1967. Resin Acid Composition of Pine Oleoresin, *Journal of Chemical and Engineering*, 12, 279-282.
- Juvonen, S., 1966. Über die die Terpen biosynthese, Beeinflussenden Faktoren in *Pinus silvestris* L., *Acta Botanica Fennica*, Societas Pro Fauna et Flora Fennica, Helsinki, 92s.
- Kleinhentz, M., H. Jactel and P. Menassieu. (1999). Terpene attractant candidates of *Dioryctria sylvestrella* in *maritime pine* (*Pinus pinaster*) oleoresin, needles, liber, and headspace samples. *J. Chem. Ecol.* 25: 2741-2756.
- Kohnle, U., Vité, J. P., Erbacher, C., Bartels, J. ve Francke, W., 1988. Aggregation Response of European Engraver Beetles of the Genus *Ips* mediated by Terpenoids Pheromones, *Entomol Exp. Appl.*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 49: 43-53.
- Koppenhoefer, B., Behnisch, R., Epperlein, U., ve Holzschuh, H., 1994. Enantiomeric Odor Differences and Gas Chromatographic Properties of Flavors and Fragrances, *Perfumer and Flavorist*, Vol. 19, September/October. 1-3, 1-2.
- Krekling, T., VR. Franceschi, P. Krokene and H. Solheim. (2004). Differential anatomical response of Norway spruce stem tissues to sterile and fungus infected inoculations. *Trees* 18: 1-9.

- Leufvén, A., Bergström, G., ve Falsen, E., 1984. Interconversion of Verbenols and Verbenone by Identified Yeasts Isolated From the Spruce Bark Beetle *Ips typographus*, Journal of Chemical Ecology, Vol.10, 9, 1349-1361.
- Lombardero, M.J., M.P. Ayres, P.L. Jr. Lorio and J.J. Ruel. (2000). Environmental effects on constitutive and inducible resin defences of *Pinus taeda*. Ecol. Lett. 3: 329-339.
- Magrans, J.J., Mc.Dermott, G.R., Moser, G.A. and Clarke, M.T., 1999. Why We Are Bullish on Rosin, Forest Chemicals Review, July-August, 15-16.
- Matschek, M., 1978. Pyralidae, Zünsler, Bearbeitet (in Schwenke, W.). Die Forstschädlinge Europas, 3. Band. Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin, 205-215.
- McKay, S.A.B, W.L. Hunter, K.A. Godard, S.M. Wang, D.M. Martin, J. Miller, B., L.L. Madilao, S. Ralph and J. Bohlmann. (2005). Insect induced conifer defense. While pine weevil and methyl jasmonate induce traumatic resinosis, de novo formed volatile emissions, and accumulation of terpenoid synthase and putative octadecanoid pathway transcripts in Sitka spruce. Plant Physiol. 137: 369-382.
- Mirov, N.T., 1961. Composition of Gum Turpentine of Pines, Pacific South West Forest and Range Experiment Station, U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Technical Bulletin, 1239, 10-153.
- Mirov, T. N., Zavarin, E., ve Snajberk, K., 1966. Chemical Composition of the Turpentine of Some Eastern Mediterranean Pines in Relation to Their Classification, Phytochemistry, 5, 97-102.
- Mol, T., 1993. Kızılcım'da Zarar Yapan Kelebek (Lepidoptera) Türleri, Uluslararası Kızılcım Sempozyumu, Marmaris, 423-430.
- Nagy, N.E., V.R. Franceschi, H. Solheim, T. Krekling and E. Christiansen. (2000). Wound-induced traumatic resin duct development in stems of Norway spruce (Pinaceae): Anatomy and cytochemical traits. Am. J. Bot. 87: 302-313.
- Norin, T. 1989. Synthetic and Chemical Studies on Pheromones of Some Forest pest Insects, Pure & Appl. Chem, 61, 547-550.
- Önal, S., ve Ferah, O., 1986. Kızıl Çam (P. brutia Ten.) Dipkütük ve Köklerinden Ekstraksiyon Yöntemi ile Reçine Üretimi Üzerine Araştırmalar, Ormancılık Araştırmalar Enstitüsü Yayınları, Teknik Bülten Serisi, 171, Ankara, 26s.
- Özkazanç, O., 1987. Kızılcım Ormanlarının Zararlı Böceklerden Korunması ve Mücadelesi, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları, Muhtelif Yayınlar Serisi: 52, 103-121.
- Powel, R.A. ve Adams, 1973. Seasonal Variation in the Volatile Terpenoids of *Juniperus scopulorum* (Cupressaceae), American Journal of Botany, 60, 1041-1050.

- Renwick, J.A., ve Krull, I. S. 1976. Selective Production of Cis- and Trans- Verbenol from (-) and (+) - α -Pinene by a Bark Beetle, Science, 191, 199-201.
- Rudlof Von, E., 1972. Seasonal Variation in the Composition of the Volatile Oil of the Leaves, Buds, and Twigs of White Spruce (*Picea glauca*), Canadian Journal of Botany, 50, 1595-1630.
- Şahin, H.İ., Arıcan, F., Öz, M., 2004. Kızılcım (*Pinus brutia* Ten)'dan basit pasta tekniği ile reçine üretimi, V. Orman Fakülteleri Öğrenci Kongresi, Nisan-Mayıs, 2004, Bildiriler Kitabı, 2. Cilt- Orman Endüstri Mühendisliği, 109-113, Trabzon.
- Torul, O., 1981. Doğu Karadeniz Bölgesi Kayın ve Ladini Soxhlet ve Süperkritik Gaz Ekstraktlarındaki Terpenler, Doktora Tezi, KTÜ, Temel Bilimler Fak. Yayın No.34, Trabzon.
- Tosun, İ., 1975. Akdeniz Bölgesi İğne Yapraklı Ormanlarında Zarar Yapan Böcekler ve Önemli Türlerin Parazit ve Yırtıcıları Üzerinde Araştırmalar, Orman Bakanlığı, Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, 612, Seri No: 24, İstanbul, 201s.
- Uslu, N., Ünal, S. ve Küçük, Ö., 2001. Tosya Kızılcım Ağaçlandırma Alanlarında *Dioryctria splendidella* H.-S.'nin Biyolojisi ve Zararı, Gazi Üniversitesi Kastamonu Eğitim Dergisi, Cilt:9, No:1, 181-188.
- Watkins, S.H., 1971. Rosin and Rosin Size Preparation and Properties in Internal Sizing of Paper and Paperboard, Tappi Monograph, 33, 5-35.
- Yaylı, N., 2007. *Teucrium chamaedrys subsp. chamaedrys*, *T. orientale var. puberulens* ve *T. chamaedrys subsp. lydium* (Lamiaceae) Bitkilerinin Uçucu Yağlarının Kimyasal Bileşimleri ve Antimikrobiyal Aktiviteleri, Yüksek Lisans Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 68s.
- Yüksel, B., 1996. Türkiye'de Doğu Ladini (*Picea orientalis* (L.) Link.)'nde Zarar Yapan Böcekler ve Bazı Türlerin Yırtıcı ve Parazitleri Üzerine Araştırmalar, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon. 224s.
- Zhangian, S., 1998. Çin'de Çam Reçinesi Araştırması ve Üretimi, Türkiye 3. Çam Reçinesi Kimyasal Prosesleri ve İşletmeciliği Uluslararası Sempozyumu, Kasım 1998, Bildiriler Kitabı, 58-62, İzmir.
- Zinkel, F.D., 1975. Naval Stores: Silvichemicals from Pine, Applied Polymer Symposium, 28, 309-327.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Adana, Pozantı'da doğdu. Lise eğitimini Adana'da tamamladı. 2000 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne girdi, 2004 yılında mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Lif ve Kağıt Teknolojisi Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. Yabancı dili İngilizcedir.