

KARADENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

TEZ NUMARASI

Genel :
Anabilim Dalı :
Program :

KIZILÇAM (Pinus brutia Ten.)
REÇİNESİNİN KİMYASAL ÖZELLİKLERİ

İlhan DENİZ

Yönetici
Doç.Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU

TRABZON
OCAK 1987

ÖNSÖZ

Hazırlanmış bu çalışmada Türkiye'de kızılçam (Pinus brutia Ten.) dan Mazek-Fialla yöntemiyle üretilen reçinenin kimyasal özellikleri araştırılmıştır.

Araştırma konusunun seçiminde, laboratuvar çalışmalarında ve verilerin değerlendirilmesinde büyük yardımda bulunan kıymetli hocam Sayın Doç.Dr.Harzemşah HAFIZOĞLU'na, cihaz temini, literatür çevirisinde biran olsun yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Doç.Dr. Hüdaverdi EROĞLU, Sayın Doç.Dr.Şahin BOSTANCI ve Sayın Yard.Doç.Zeki KALAY'a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Ayrıca K.Ü. Fizik ve Kimya Bölümlerindeki deneysel çalışmalarım- da büyük yardımları dokunan kıymetli hocalarıma, değerli arkadaşlarıma ve yazımı gerçekleştiren Deniz Bilimleri ve Teknolojisi Yüksekokulu elemanı Sayın Affan Nuri PEHLİVAN'a çok teşekkürlerimi sunarım.

Trabzon, Ocak 1987

Araş.Gör.İlhan DENİZ

ÖZET

Bir mamulün satışı, onun üretiminin kalitesine büyük oranda bağlıdır. Mamül kaliteli üretildiği oranda daha fazla ve yüksek fiyatla satılacaktır.

Endüstride sayısız kullanma alanına sahip reçine (oleoresin), değerini anlamış ülkeler tarafından büyük bir hammadde ve gelir kaynağı olarak işlenmektedir. Ormanlarımızda, sadece kızılçam (Pinus brutia Ten.) 'dan senede 20 bin ton reçine üretimi yapılabilecek potansiyel bulunmaktadır. Buna rağmen en yüksek üretimimiz 1971 senesinde 6.645 ton olarak kalmıştır. Düşük üretimin en büyük nedeni, kötü kalitede bir üretim yapılması ve ürünün satılamayarak stoklanmasıdır.

Diğer ülkeler ihracat yaparken, biz mevcut potansiyelimizi kaliteli bir şekilde değerlendiremeyişimizden dışardan ithal etmek zorunda kalmışızdır. 1982'de bir reçine ürünü olan kolofanın C.I.F. fiyatı 650 Dolar/Ton idi. Her bir ton kolofan için kaybımız $650.000 \times 760 = 494$ milyon ₺'dir.

Reçinemizin kalitesindeki düşüklük kimyasal testlerle açıklıkla ortaya konmuştur. Kızılçam (Pinus brutia Ten.)'dan Mazek-Fialla yöntemiyle üretilen reçine üzerinde 11 ayrı kimyasal test uygulanmıştır. Bu testler ve sonuçları aşağıdadır:

- Su miktarı ortalaması % 0.30,
- Safsızlık ortalaması % 0.70,
- Asit sayısı ortalaması 136,
- Sabunlaşma sayısı ortalaması 145,
- Ester sayısı 1.16-15.85,
- Reçine asitleri ortalaması 68.44-78.75,
- Nötral maddeler 21.23-32.03,
- Terebentin miktarı ortalaması % 21.21,
- Terebentin yoğunluk değeri ortalaması 0.8606,
- Terebentin kırılma indis değeri ortalaması 1.4709,
- Terebentin optikçe aktiflik değeri ortalaması -33.2° olarak

bulunmuştur.

	<u>SAYFA</u>
4.2. Safsızlık Tayini	65
4.3. Asid Sayısı	66
4.4. Sabunlaşma Sayısı	67
4.5. Reçine Asidleri Tayini	68
4.6. Sabunlaşmayan Nötral Maddelerin Tayini	69
4.7. Ester Sayısı	70
4.8. Terebentin Miktarı Tayini	70
4.9. Terebentinin Yoğunluk Tayini	71
4.10. Terebentin Yağının Kırılma İndisi Değeri	71
4.11. Terebentin Yağının Optikçe Aktiflik Değeri ...	72
5. TARTIŞMA	73
5.1. Su Miktarı	73
5.2. Safsızlık Miktarı	73
5.3. Asid Sayısı	74
5.4. Sabunlaşma Sayısı	74
5.5. Reçine Asidleri	74
5.6. Sabunlaşmayan Madde Miktarı	75
5.7. Nötral Maddeler	75
5.8. Terebentin Miktarı	76
5.9. Terebentin Yağının Yoğunluğu	76
5.10. Terebentinin Kırılması İndisi	76
5.11. Terebentinin Optik Çevirme Değeri	77
5.12. Ester Sayısı	77
6. SONUÇ VE ÖNERİLER	78
ÖZET	80
KAYNAKLAR	82

1. GİRİŞ

Nüfus artışı, sonsuz ihtiyaçları bulunan insanı değişik hammadde aramaya sevk etmiş ve araştırmaları sonunda çok zengin kaynaklar bulabilmiştir.

Büyük bir hammadde darboğazı içerisinde bulunan orman sektörü de ana ürünü olan odunu artıksız olarak, en ekonomik bir şekilde kullanmak yoluna gitmektedir. Bunun yanında bazı ülkeler, özellikle gelişmiş ve ormanca zengin ülkeler, yan orman ürünlerini optimum bir şekilde değerlendirmeye çalışmaktadırlar. Yurdumuzda ise bu konudaki çalışmalar yetersizdir. Bu yetersizlik hammaddenin ekonomik veya teknik yönden yetersizliğinden değil, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yeterince bilinemeyişindedir. Diğer yandan ülkemizde orman yan ürünleri çok çeşitli olup toplam orman ürünleri ihracat değerinin % 60'ını meydana getirmektedir (Bozkurt ve Göker 1981, s.343). Yan ürünlerin başlıcaları şunlardır: Reçine, kabuk, sığla yağı, mazı, palamut, defne yaprağı, çam fıstığı, harnup, sumak, cehri, kestane, ıhlamur çiçeği, mahlep, kitre, salep, meyan kökü, ardıç kozalağı v.b. Ayrıca orman ürünlerini işleyen sanayilerin üretiminden açığa çıkan ürünler de orman yan ürünleri sayılmaktadır. Ormanın ana ürünü olan odunun bileşenlerinden ve fabrika atık sularından elde edilen, lifsel olmayan maddelere genelde silvi kimyasal maddeler denilmektedir (Hafızoğlu 1984, s.112). Bu maddeler genelde şunlardır: Odun kömürü, lignin türevleri, vanilin, eterik yağlar, reçineler, mayalar, alkaloitler, taneller, kauçuk, zamklar, etanol, asetik asit, vitamin pastası ve mumsu maddeler v.b. Bütün silvikimyasal maddeler arasında naval stores hacim ve değer olarak baş sırayı almaktadır.

Özellikle çam türleri veya bu ağaçların odunlarından ekstraksiyon veya yaralama yoluyla elde edilen oleoresinden üretilen terebentin

yağı, yağlar, reçineler, katranlar ve ziftlerden oluşan kimyasal maddelere naval stores denir (ASTM D 804-79).

Eski Ahit'de naval storesun kullanışı ile ilgili kaynaklara rastlanmaktadır. Genesis'in 6:14 üncü kısmında Hz.Nuh'a bir gemi yaparak onu ziftlemesi emredilmektedir: "Kendine servi ağacından bir gemi yap; onu kamışlarla kapla ve içi ile dışını ziftle." İlk çağlarda zift ve yağlar iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen reçine salgılarının kaynatılmasıyla elde ediliyor, kabın üstüne de buharı tutmak için koyun postu seriliyordu. Ameliye sonunda kabın içinde geriye zift kalıyordu (Zinkel 1975, s. 310).

Theophrastus "Bitkiler üzerine araştırmalar" adlı eserinde (M.Ö. yaklaşık 300) Pistacia terebinthus ve çeşitli çamlardan oleoresin elde-sini anlatmakta ayrıca ateş kullanarak zift hazırlama yönteminden de bilgi vermektedir (Zinkel 1975, s. 310).

Naval stores uzun zamanlar meşalelerde yakıt maddesi olarak, sonraları terebentin-alkol lambalarında kullanılmıştır. Eski Mısır'da mumyalamada ve her çağda silah yapımında yer tutmuştur. Hz.İsa zamanında eczacılık alanında kullanılmıştır. Yunanistan'da cari naval storesun % 10'u geleneksel Yunan şarabı olan retsinanın yapımında harcanmaktadır (Hafızoğlu 1984, s.102).

İngilgetere'de XVII.y.y.da gemicilik sahasında zift, katran ve kereste manasında naval stores teriminin kullanıldığı kaynaklardan öğrenilmektedir. İngiliz gemicilerine zift ve katrana olan yakınlıklarından Jack Tars deniyordu. 1800-1900 yılları arasında bilhassa çam ağaçlarının yaralanması ile üretilen ve pinegum denilen reçinenin üretiminde büyük artış görülmüştür. Ağaç salgıları bir ağaçtan yaralanmaya tepki olarak ifraz edilen maddelerdir. Bu maddeler oleoresinle zamlardan meydana gelmektedir. Gum arabic ve Gum tragacanth gibi gerçek zamlar hidrofilik karbonhidratlardır. Oleoresin ise uçucu yağla reçinenin doğal karışımıdır. Çam oleoresinleri terebentin (eterik yağ) ve rosin (reçine) den meydana gelirler ve iki bileşen de terpeniktir (Hafızoğlu 1984, s.103). Pine gum zank olmayan ve oleoresinden meydana gelen bir maddeye yanlış olarak verilmiş bir isimdir.

Gemi yapımcılığında ahşap malzemenin terk edilmesiyle naval stores kullanımında düşme görüldü. Çok geçmeden 1900 yıllarında, petrol hidrokarbonlarıyla keten tohumlarından ekstraksiyonla yağ üretiminde kullanılan Yaryan Yöntemi, diri odun kısmı çürümüş çam dip kütüklerinden naval stores eldesi amacıyla kullanılmaya başlandı. Bu yöntemde % 25 oranında ekstraktif madde taşıyan çam kütükleri yongalanıyor, ekstraksiyona tabi tutuluyor ve kazanılan ekstrakt tekrar işleniyordu (Zinkel 1975, s. 310). Ayrıca reçineli odunların retortlarda yıkıcı destilasyonu da naval stores ürünleri elde ediliyordu. 1930'larda çam odunlarının Kraft Yöntemiyle pişirilmesinde yan ürün olarak açığa çıkan yağ ve reçine asitlerinden ibaret olan tal oil (tal yağı) elde edildi. Bu ürün günümüzde en büyük naval stores kaynağıdır (Hafızoğlu 1984, s.113).

Silvikimyasal maddeler arasında naval storesin en önemli yeri tuttuğu görülmektedir. Diğer yandan odun ekstraktiflerinin de büyük kısmı naval storesden meydana gelmektedir. Naval storesun neredelerde kullanılacağı bu maddenin kimyasal yapısına bağlı olmaktadır. O halde en önce bu maddeyi kimyasal yönden incelemek gerekmektedir.

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

Kimya sanayinin genişlemesiyle reçine endüstrisi de gelişmiştir. Zira reçinenin endüstriyel yöntemlerle işlenmesinde yeni türevleri elde edilmiş bu sayede reçinenin çok geniş bir kullanım sahası bulunduğu anlaşılmıştır. Reçinenin fiziksel ve kimyasal özellikleriyle bileşiminin anlaşılması ondan yararlanmamız için kaçınılmazdır. 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.

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

Bunlardan terebentin en çok aşağıdaki sahalarda kullanılır (Huş 1959, s.88):

- Yağlı boya ve vernik endüstrisinde çözücü olarak,
- Balmumu ve benzeri mumların çözündürülmesinde,
- Ayakkabı, mobilya ve döşeme cilalarında sıvı haldeki döşeme ve otomobil cilalarında, model mumlarında, resimcilikte kullanılan tebeşir veya kömürden yapılmış yumuşak kalemlerin hazırlanmasında, ağaçların aşılmalmasını takiben sürülen mumların hazırlanmasında,
- Seramikte renkli işlerin yapılmasında, camın oyulması ve taşa tutulmasında kullanılan lübrizan yağlarının hazırlanmasında,
- Antiseptik olarak saf halde veya ilaçların içine katılarak,
- İnektisitlerin çoğunluğunda çözücü ve böcek öldürücü olarak,
- Çok değerli bir kullanım yeri olan sentetik kafuru hazırlanmasında,
- Sentetik kauçuk üretilmesinde,
- 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. Toplam kolofan üretiminde % 72'lik paya sahip A.B.D., bu ürünün % 75'ini vernik, lâk, sabun ve kâğıt üretiminde, % 3'ünü dökme kalıpları, linolyum, kauçuk, yapıştırıcı maddeler gibi endüstrilerde değerlendirmektedir (Huş 1959, s.81).

Kolofan en fazla aşağıdaki sahalarda kullanılır (Huş 1959, s.85):

- Reçine türevleri halinde vernik imalatında viskozite ayarlayıcısı ve kurutucu olarak,
- Matbua mürekkeplerinin hazırlanmasında viskozite ayarlayıcısı olarak,
- Kâğıt üretiminde dolgu maddesi olarak,
- Sabun üretiminde köpürme, temizleme, ıslanma, mikrop öldürme

- özelliği vermede,
- Sentetik kauçuğun eldesinde yumuşatıcı ve plastikleştirici olarak,
 - Linoleum tipindeki döşeme örtülerinde yağ çözücü olarak,
 - Kuru testilasyonla lübirkant denilen gres yağlarının hazırlanmasında,
 - Yapıştırıcı maddelerin üretiminde,
 - Kum tanelerinin birbirine tutunması amacıyla model kaplarının hazırlanmasında,
 - 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 kullanılmaktadır.

Sunulan çalışmada Yurdumuzda kızılçam (*Pinus brutia* Ten.)'dan Mazek-Fialla çizgi yöntemiyle değişik üretim sahalarından üretilen reçinenin kimyasal özellikleri araştırılmıştır. Bu çalışmada Türkiye'deki üretim şartlarına göre elde edilen reçinenin özellikleri açıklanacaktır. Böylece üretimdeki yanlışlıklardan gelen verim ve kalite düşüklüklerinin nedenleri ortaya konmaya çalışılacaktır.

Bu çalışmada çam reçinesi yerine reçine terimi kullanılacaktır.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. Reçinenin Genel Kimyasal Özellikleri

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

2.1.1. Terebentin

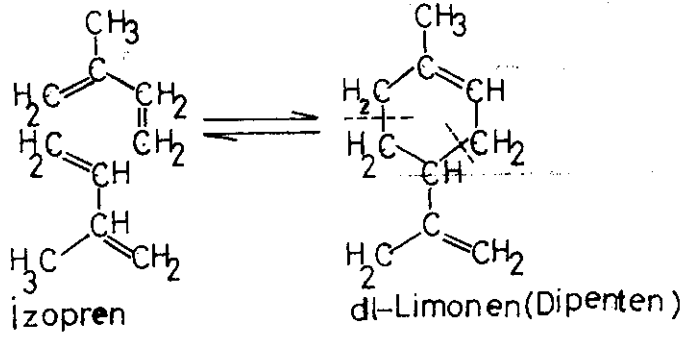
2.1.1.1. Terebentinin Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi

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 (Torul 1930, s.18).

Wallach 1887 yılında terpenlerin izopren (2-metilbütadien) moleküllerinin polimerleşmesiyle meydana geldiğini ileri sürmüştür (Torul 1980, s.18). Ağaçlarda doğal olarak serbest izopren molekülüne rastlanmadığından terpenlerin izoprenin polimeri olup olmadığı terpenlerin biosentezi yapıncaya kadar sürmüştür.

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 1980, s.18) (Şekil 1).



Şekil 1. İzoprenin dipentene dönüşüm reaksiyonu.

Burada izopren moleküllerinin birinin 1,4 nolu karbon atomlarıyla diğer molekülün 1,2 nolu 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 (Hafızoğlu 1984,s.14).

Terpenlerin sınıflandırılmasında, molekülünde bulunan izopren sayısı baz olarak alınmıştır (Tablo 1). Molekül yapısına göre her sı-

Tablo 1. Terpenlerin sınıflandırılması.

İzopren sayısı	Formül	Sınıf
1	C_5H_8	Hemiterpenler
2	$C_{10}H_{16}$	Monoterpenler
3	$C_{15}H_{24}$	Seskiterpenler
4	$C_{20}H_{32}$	Diterpenler
6	$C_{30}H_{48}$	Triterpenler
8	$C_{40}H_{64}$	Tetraterpenler
8	$C_{40}H_{64}$	Politerpenler

nıf asiklik, monosiklik ve polisiklik terpenler olarak alt sınıflara ayrılırlar.

Terpenlerin adlandırılması, bulunduğu veya ait olduğu kaynağın latince isminden çıkarılmıştır. Örneğin; Pinus'dan pinenler, Thuja'dan tuyan, Cedrus'dan cedren, oksijenli terpenler de yarı sistematik olarak adlandırılır. Örneğin; kamfen'den kamfor, terpinenden terpinol v.b.

Terpenlerin halkalarının numaralandırılmasında farklılıkların ve karışıklıkların olması üzerine bu adlandırma uluslararası bir kurulca belirlenmiştir (Torul 1980, s.20).

Richards ve Hendrickson terpenlerin bitki bünyesinde mevalonik asitten meydana geldiklerini açıklamışlardır (Torul 1980, s.20). Mevalonik asit adenosin trifosfat (ATP) ile dekarboksilasyon ve dehidrasyona uğrayarak yapısı izoprene çok benzeyen izopentilpirofosfata dönüşmektedir. İzopentilpirofosfatın enzimler yardımıyla kondensasyonu sonucu terpenler meydana gelmektedir. Araştırmacı Simo Juvonen terpenlerin biyosentezini şematik olarak yukarıdaki siraya göre açıklamakta ve mirsene kadar inmektedir. (Juvonen 1966, s.52).

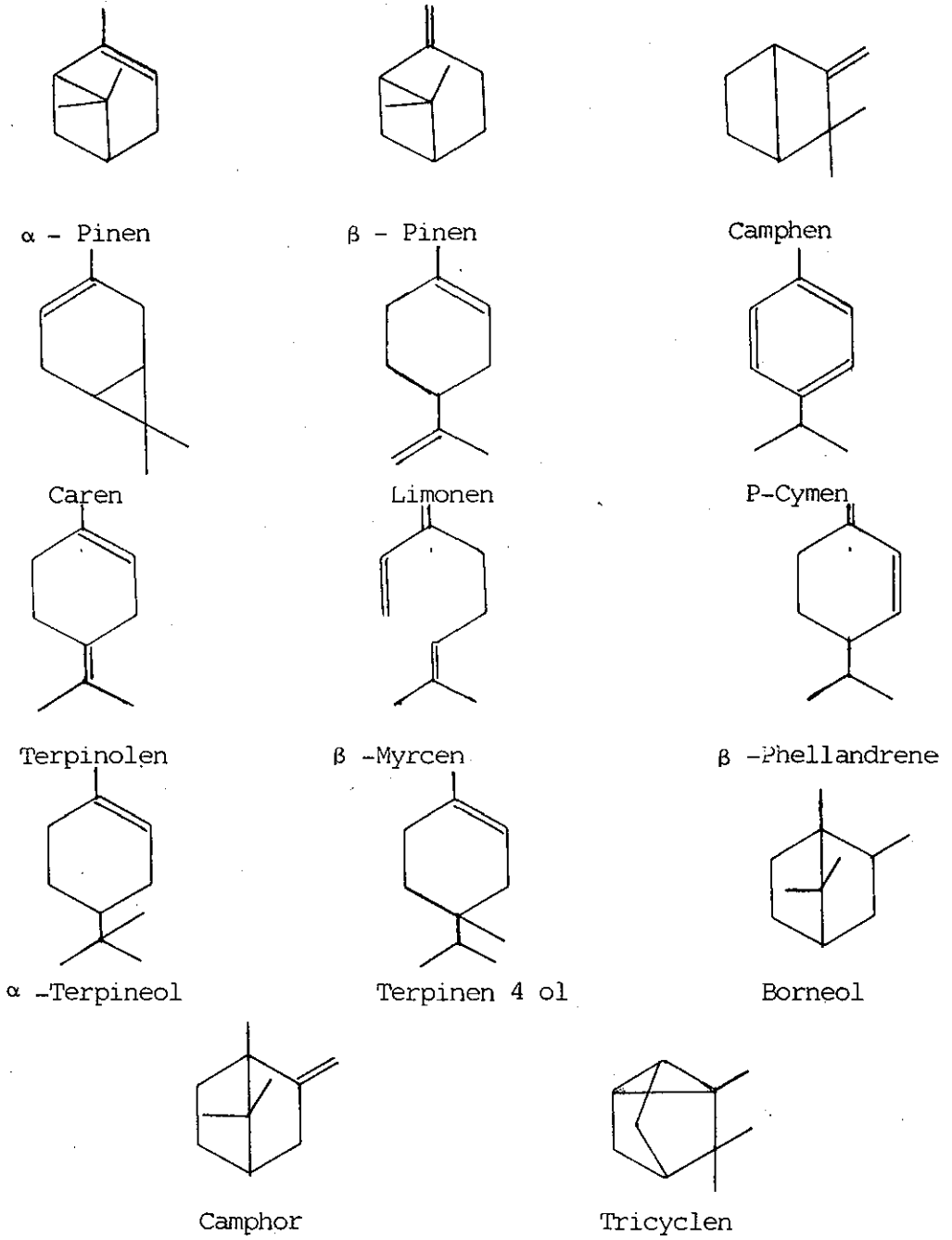
Terebentinin yapısında asıl olarak monoterpenler, az olarakta oksijenli monoterpenler, seskiterpenler, diterpenalkoller, diderpenaldehitler ve ketonlar bulunmaktadır (Hafızoğlu 1983, s.343).

α - Pinen monoterpenlerin ($C_{10}H_{16}$) asıl elemanıdır (Şekil 2).

α -Pinen birçok uçucu yağın bileşimine girmekte ve kamfor gibi endüstriyel değeri çok yüksek maddelerin sentezinde de kullanılmaktadır.

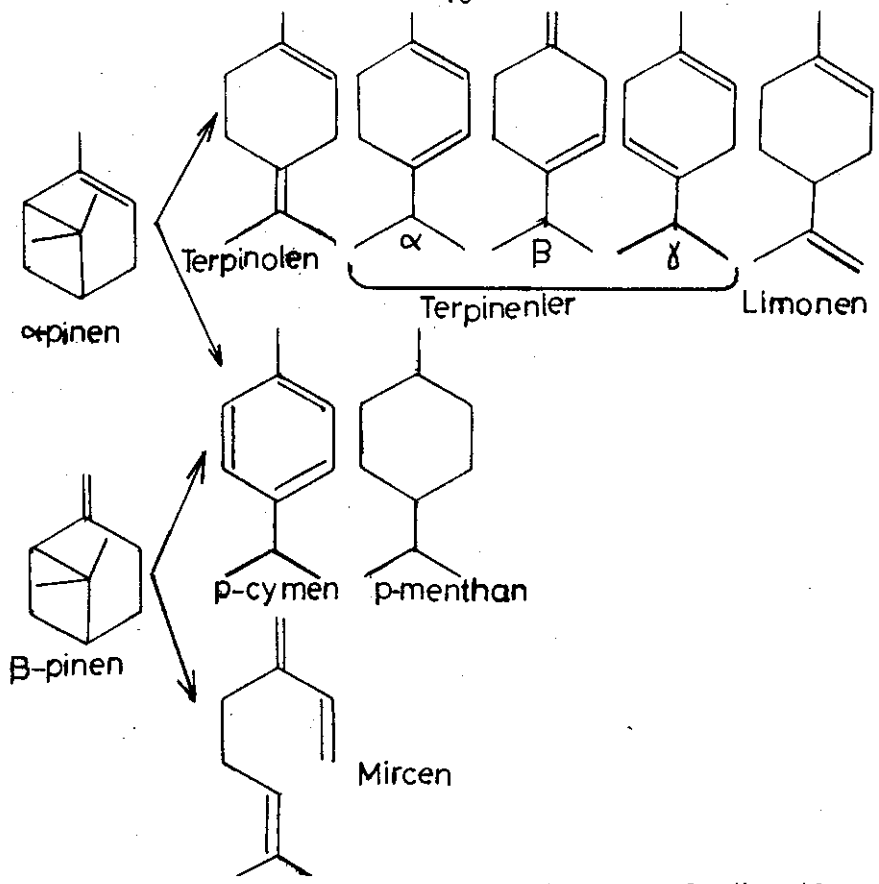
β - Pinen, α - Pinenle uçucu yağların bileşiminde bulunmaktadır. Kolaylıkla α -Pinene izomerize olur ve genelde beraber bulunurlar. Aralarında sadece çift bağın yeri farklıdır (Şekil 2).

α -Pinen ve β -Pinenin izomerizasyonuyla dipenten elde edilir. Bu madde çözücü olarak, boyaların zar teşkiline engel olmak için ve eskimiş kauçuğun yenilenmesinde kullanılmaktadır. İzomerizasyonda daha da ileri gidilerek dipentenden terpinolen, bundan da terpinen üretilir (Brus et Legendre 1956, s.44), (Şekil 3). Bu iki ürün hem çözücü hem de aktif kimyasal madde olarak kullanılırlar. Örneğin; maleik anhidritle olan reaksiyonu sonucu üretilen maleik terpeno asit vernik reçinelerinde,



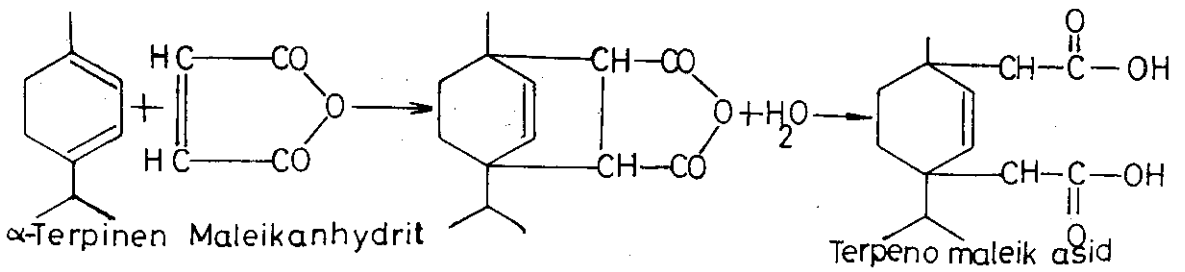
Şekil 2. Önemli monoterpen ve oksijenli monoterpen bileşenleri.

matbua mürekkeplerinde kullanılan asidlerin esasını teşkil eder (Brus et Legendre 1956,s.52).



Şekil 3. α ve β - Pinenin izomerizasyonu ile üretilen ürünler.

Araştırmacı Brus ve Legendre terpeno maleik asidi polialkollerle esterleştirerek sayısız alkali reçine hazırlanabileceğini bildirmekte ve reaksiyon mekanizmasında kullanılan asidin üretilmesini aşağıdaki şekilde göstermektedir (Şekil 4).



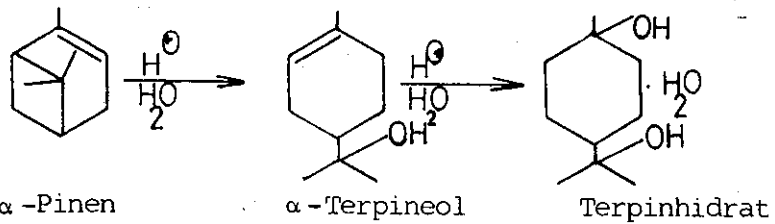
Şekil 4. Terpeno maleik asidin sentezi.

Dipenten fenolle reaksiyona sokularak etil selülozun stabilizasyonunda kullanılan metil fenol elde edilir.

Dipentenin dehidrogenasyonu ile elde edilen P-cymen denilen ürün çok kuvvetli bir çözücüdür. Ayrıca bu ürün aromatik bileşiklerde olduğu gibi klorlama, nitratlama, sülfonlama ve asitlendirmeye birçok ürünler elde edilebilir. Klorlandırılmış P-cymen odun emprenye maddesi ve inzehtisit 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 benzoic aside benzemekte olup birçok sahada onun yerine kullanılabilir.

Tetraphtalicasit p-cymenin oksidasyon mahsulü olup plastikleştirici ve koruyucu satih teşkil edici reçinelerin hazırlanmasında değerlendirilir. Bu asit daha çok İngiliz mamulü olan sentetik lif üretiminde kullanılır (Huş 1959, s.90). 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 -terpineol'dür. 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, s. 317) (Şekil 5).



Şekil 5. α -Terpinol sentez şeması

β -Pinen, α -Pinene kolaylıkla dönüştürülebilir. Böylece α -Pinenen üretilen bütün maddeler β -Pinenende üretilebilir. β -Pinenin 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-chloro- Δ^1 -p-menthene elde edilir. Bu ürün çözücü ve ateş söndürücü olarak kullanılır.

Terebentin yağının bileşimine giren Δ^3 -Caren 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 ocymen ve α -fenchen de bulunur (Tablo 2) (Hafızoğlu 1983, s.323).

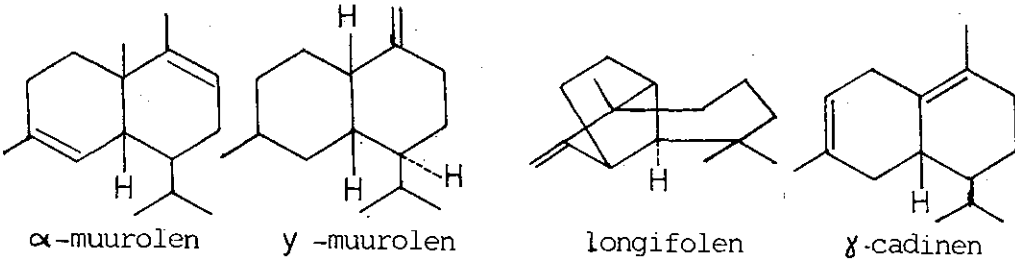
Tablo 2. Terebentinin monoterpen hidrokarbon bileşimi (%)

Pine species	α -Pinene	Camphene	β -Pinene	Δ^3 -Carene	β -Myrcene	Limonene Dipentene	β -Phellandrene	Terpinolene	Tricyclene	α -Terpinene	γ -Terpinene	p-cymol
<i>P. sylvestris</i> (Bulgaria) ¹	65.4	1.1	28.0	tr	1.4	2.8	1.3	tr	tr	tr	tr	tr
<i>P. sylvestris</i> (Finland) ²	65.3	0.8	3.7	19.3	1.4	3.5	0.6	1.4	-	0.3	0.3	1.4
<i>P. sylvestris</i> (Mongolia) ³	86.5	0.9	5.6	1.6	1.5	2.1	1.0	0.1	tr	tr	tr	tr
<i>P. sylvestris</i> (Turkey) ¹	61.6	1.0	26.0	8.0	2.0	0.6	0.9	2.0	-	-	-	-
<i>P. sylv. sbsp. sylvestris</i> (USSR) ⁵	67.0	1.0	3.5	18.7	0.5	6.0	0.5	1.4	0.2	0.1	0.2	0.8
<i>P. sylv. sbsp. lapponica</i> (USSR) ⁵	63.0	1.9	5.4	8.3	3.2	9.0	5.4	1.0	0.6	0.9	0.5	0.7
<i>P. sylv. sbsp. sibirica</i> (USSR) ⁵	24.5	0.8	0.2	56.6	2.3	1.5	1.9	5.9	0.2	2.2	2.1	0.9
<i>P. sylv. sbsp. kulundensia</i> (USSR) ⁵	28.8	0.8	5.2	47.0	3.2	4.5	2.9	5.9	0.2	0.4	0.1	0.8
<i>P. sylv. sbsp. hamata</i> (USSR) ⁵	40.7	1.0	49.6	2.6	1.0	2.7	1.2	0.3	0.1	-	0.5	0.3
<i>P. nigra</i> (Bulgaria) ¹	89.9	2.0	2.0	tr	1.0	4.6	0.5	tr	tr	-	tr	tr
<i>P. nigra</i> (Turkey) ¹	90.0	1.5	1.6	-	1.3	5.6	tr	tr	-	-	-	-
<i>P. nigra</i> (USSR) ⁵	89.4	1.4	2.9	0.5	1.3	4.2	0.2	tr	0.1	tr	tr	tr
<i>P. pallasiana</i> (USSR) ⁵	89.6	1.8	3.6	0.2	0.9	3.6	0.2	tr	0.1	tr	tr	tr
<i>P. brutia</i> (Greece) ⁶	68.1	0.7	16.6	11.6	0.9	0.8	0.5	0.7	-	-	tr	-
<i>P. brutia</i> (Iran) ⁶	79.5	1.0	6.0	9.0	tr	1.5	0.5	-	-	-	-	-
<i>P. brutia</i> (Syria) ⁶	73.5	1.0	8.5	8.5	0.5	3.5	2.0	-	-	-	-	-
<i>P. brutia</i> (Turkey) ⁶	71.5	0.5	11.5	12.5	1.0	0.5	0.5	1.0	-	-	tr	-
<i>P. brutia</i> (Turkey) ⁶	71.5	1.0	13.0	10.5	1.0	1.0	0.5	0.5	-	-	tr	-
<i>P. brutia</i> (Turkey) ⁴	63.5	1.5	16.5	10.5	2.2	1.7	1.8	2.3	-	-	-	-
<i>P. elderrica</i> (USSR) ⁶	56.0	0.5	4.0	29.0	1.5	0.5	1.0	2.5	-	-	0.5	-

¹ Bardyshev, Papanov and Zenko 1970. ² Aho, Harva and Idman 1963. ³ Bardyshev, Badam, Zenko, Pertsovskiy and Bulgakov 1969. ⁴ Ustün 1967. ⁵ Bardyshev and Dontsova 1970. ⁶ Mirov, Zavarin and Snajberk 1966.

Terebentin yağlarında oksijenli monotерpenler az miktarda bulunmasına rağmen ağaç kesildikten sonra uzun süre yerde (toprakta) kalan dip kütüklerinden (özellikle çam) üretilen terebentin yağında daha yüksek miktarda bulunabilmektedir. Yapılan araştırmalara göre sarıçam (*Pinus sylvestris*) terebentininin destilasyonunda % 1.9 ve karaçam (*Pinus nigra*) terebentininde ise % 1.8 oranında oksijenli bileşikler yer almaktadır. Bu bileşikler şunlardır: Fenchon, camphor, trans-dihydro- α -terpineol, fenchyl alcohol, terpineol-4- γ -terpineol, isoborneol, borneol, methylchavicol, α -terpineol, verbenon, carvon, bornylacetat, α -terpinylacetat'dır (Hafızoğlu 1983, s.324). Bu bileşikler arasında camphor, borneol, α -terpineol önem arz etmektedir (Şekil 2).

Çam odunu az miktarda seskiterpen bileşikleri içermektedir. Özellikle karaçam ve sarıçamda tespit edilen seskiterpen bileşenler: γ -Cadinen, δ -cadinen, α -muurolen, γ -muurolen, ϵ -muurolen, copaen, β -copaen, ylangen, β -ylangen, torreyol, copaborneol, longifolen, isolongifolen, α -longipinen, longicyclen, sibiren, caryophyllen'dir. Longifolen δ -cadinen, α ve γ -muurolen seskiterpenler arasında dominant bileşenler olarak göze çarpmaktadır (Şekil 6) (Westfelt 1967, s.447 ve Hafızoğlu 1983, s.323).



Şekil 6. Çam terebentinindeki önemli seskiterpen bileşenler.

2.1.1.2. Terebentinin Üretimi

Terebentin dikili halde değişik türdeki çam ağaçlarının yaralanmasıyla üretilen oleoresinden elde edilen bir üründür (Norm Française, NFT 33-001, Kasım 1950). Aynı normda terebentinle ilgili şu bilgiler verilmektedir: Terebentin esansı bir terpen karışımıdır. Düşük oranlarda

seskiterpenler ve oksijenli ürünler içermektedir. Yapısında oksidasyondan gelen bozulma ürünleri bulunabildiği gibi fabrikasyonundan da gelen düşük oranlarda yağ, kolofan bulunur. Bu yabancı maddeler bir dereceye kadar normal sayılabilir. Fakat asid sayısı, buharlaşma kalıntısı, yoğunluk testleri için belli sınırın altında kalmalıdır. Diğer hiçbir saf-sızlık kabul edilmez.

Terebentinin üretildiği kaynağa göre kalite ve bileşimi değişebilir. Genelde dört kaynaktan üretilmektedir:

1. Balzam terebentin yağı,
2. Dip kütük terebentin yağı,
3. Sülfat terebentin yağı,
4. Kineöl (Sandermann 1960, s.277).

Balzam terebentinini dikili çam ağaçlarından tekniğine uygun yöntemlerle elde edilen reçinenin (Oleoresin) destilasyonu ile elde edilir.

Yaşlı dip kütüklerinin yongalanarak su buharıyla destilasyonundan elde edilen dip kütük terebentinini bilhassa A.B.D.'nde fazlaca üretilmektedir. Kullanılan ağaç türü Pinus caribae ve Pinus plustris'dir. Kütüklerin kimyasal bileşimi aşağıdadır (Sandermann 1960, S.140).

Tablo 3. Kütüklerin kimyasal bileşimi (%)

Bileşen	%
Su	4
Terebentin	5
Reçine	22
Alkolde çözünmeyenler	4
Selüloz ve lignin	51

1 ton odundan 145 kg. reçine (odun reçinesi F.F.) ve yaklaşık olarak 39 kg. terpen yağı elde edilir. Odunun reçinesi yaklaşık % 10-15 oranında renkli maddeler içerir. Terpen yağı % 57 terebentin yağı, % 36 pine oil ve % 7 dipenten vermektedir (Sandermann 1960, s.144).

Sülfat terebentin yağı, kimyasal kâğıt hamuru üretim yöntemlerinden özellikle sülfat (kraft) yönteminde bir yan ürün olarak elde edilir. Verim geniş ölçüde ağaç türüne bağlıdır. Bir ton selüloz için 2.27 lt.den 45.4 lt.ye kadar değişen verim elde edilir (Sander mann 1960, s.277).

Odunun kuru destilasyonu ile elde edilen ve bir terebentin kaynağı olan kineöl günümüzde özellikle Sovyet Rusya'da çam bölgelerinde elde edilir. Kuzey Amerika'da kuru destilasyon, 2 m. çapı ve 5 m. uzunluğu olan çelik retortlarda yapılmaktadır. Bu retortun içine reçinece zengin odunlarla yüklü bir vagon yerleştirilir. Destilasyondan sonra odun kömürü yüklü vagon 8 saat süreyle soğutma odasına bırakılır. Aşağıya akan ağır yağların işlenmesiyle odun kömürünün yanında şu ürünler de elde edilir. Terebentin, dipenten, pineöl, kineöl (Kreosote). Kineöl özellikle odunun emprenyesinde kullanılır. 1 Cord (1.8 ton) reçinece zengin çam odunundan (light-wood) aşağıdaki ürünler elde edilir (Sander mann 1960, s.281).

Toplam yağ	295.1-454.0 lt.
Saflaştırılmış terebentin	36.32-61.8 lt.
Katran	181.6-272.4 lt.
Odun kömürü	113.5-158.9 lt.

Terebentin yağının bileşimi üretildiği kaynağa bağlı olarak değişkenlik gösterir. Araştırmacı Duana F.Zinkel üç kaynağa bağlı olarak terebentinin bileşimini aşağıdaki gibi açıklamıştır (Tablo 4)(Zinkel 1975, s.316).

Tablo 4. 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
Camphen	0.5-1.5	4- 8	
Diğer terpenler	5- 8	15-20	6-12

Mirov, Kıbrıs menşeli kızılçam terebentinin bileşimi ve fiziksel karakterlerini şöyle açıklamıştır (Tablo 5)(Mirov 1961,s.111).

Tablo 5. Kızılçam terebentinin bileşimi ve fiziksel özellikleri

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

Bugün parfümeride terebentin çok önem taşımaktadır. Parfümeride bu madde sayesinde tropik ve subtropik ülkelere bağımlı kalınmadan değişik türde pek çok koku maddesi hazırlanabilmektedir.

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. A.B.D.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 paund harcanmaktadır (Hafızoğlu 1984,s.119).

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

% 45 i yapay pine oil için,

% 14-15 i reçineler için,

% 12 si insektisitler için,

% 7-8 i kokulu maddelerin ve tat maddelerinin imalinde kullanılır (Hafızoğlu 1984,s.116).

2.1.2. Kolofan

2.1.2.1. Kolofanın Genel Özellikleri ve Kimyasal Bileşimi

Reçinenin (oleoresin) uçucu olmayan ve kristalleşen kısmına kolofan denir. Kolofan büyük oranda reçine asitlerinden meydana gelmiştir. İndirgenmiş hidrogenantren halka sistemi içeren reçine asitleri mono karboksilli bir yapıya sahiptir (Browning 1967,s.161). Karboksil gurubu sterik olarak engellenmiş olduğundan reaksiyona girmeleri belirli şartlara bağlıdır. Örneğin; tercihlili esterleşme yöntemiyle yağ asidi ve reçine asidi karışımı esterleşmeye tabi tutulduğunda reçine asitleri esterleşmez. Fakat yağ asitleri kolaylıkla esterleşirler(Zinkel 1975,s.315 ve Hafızoğlu 1983,s.350).

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

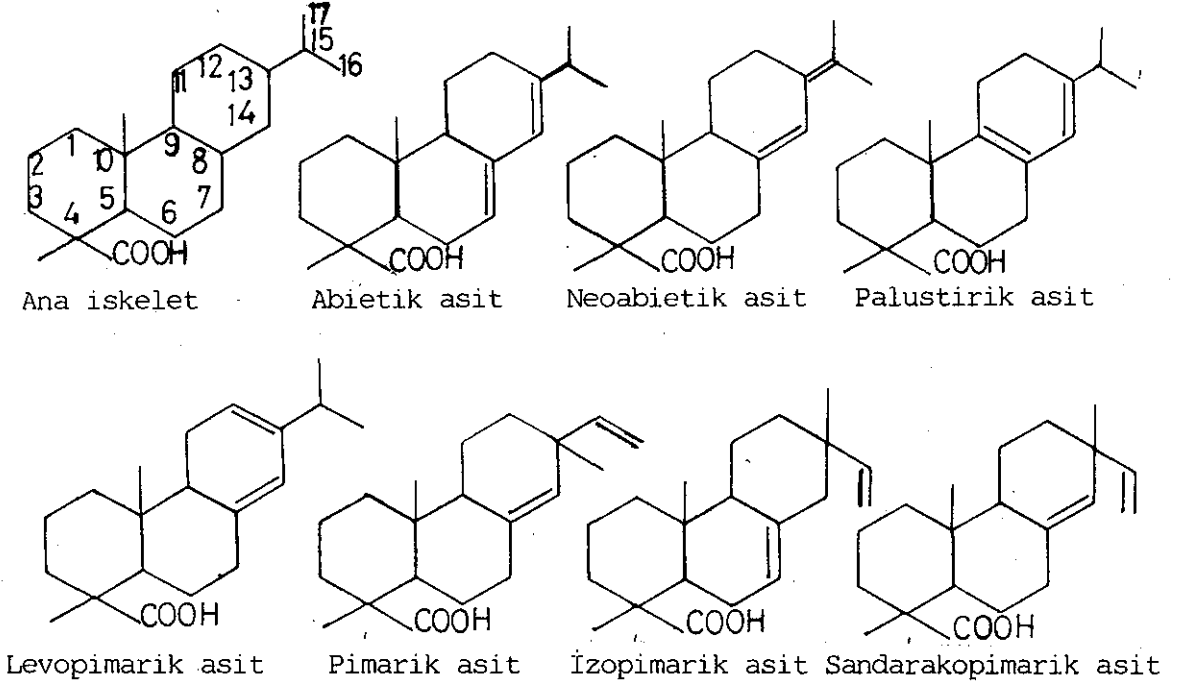
1. Abietik tip asitler: Abietik, neoabietik, levopimarik ve polustirik asitler bu gruba girerler (Şekil 7). Abietik tip asitler 13 karbona bağlı izopropil gurubu ile karakterize edilirler ve konjuge halde çift bağları olduğundan ısı ve asitlerin etkisiyle kolaylıkla izomerleşmeye eğilim gösterirler (Browning 1967,s.162).

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 (Şekil 8).

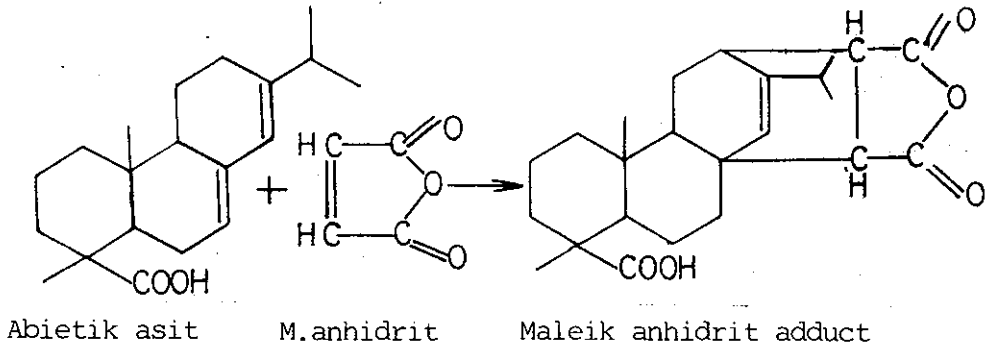
Maleik anhidrit reaksiyonu reaktif reçine asitlerini reaktif olmayan reçine asitlerinden ayırmakta kullanıldığı gibi güçlendirilmiş dolgu maddeleri yapımında da kullanılır. Abietik asit konjuge bağların ayrı halkalarda olmasından dolayı ancak yüksek sıcaklıklarda reaksiyona girer. $100^{\circ}C$ de çift bağların yeniden düzenlenmesi sonucu reaksiyon yürür (Hafızoğlu 1983,s.351).

Reçine asitleri dehidrojenasyonla fenantren yapısına dönüşür. Abietik asitler bu reaksiyonla retene dönüşürken, pimarik asitler ise

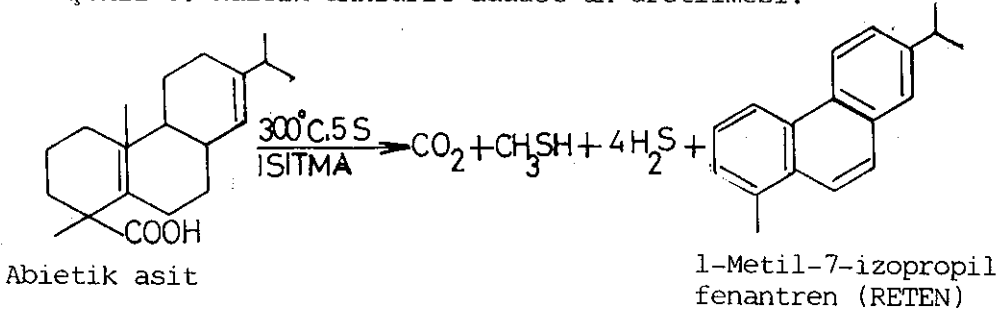
pimantrene dönüşürler (Şekil 9 ve 10).



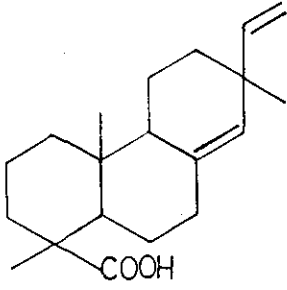
Şekil 7. Reçine asitleri.



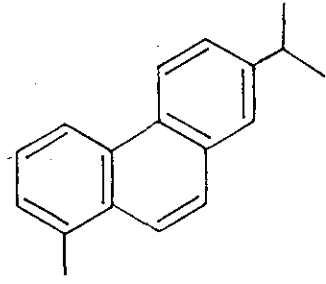
Şekil 8. Maleik anhidrit adduct'un üretilmesi.



Şekil 9. Reten yapısının reaksiyonu



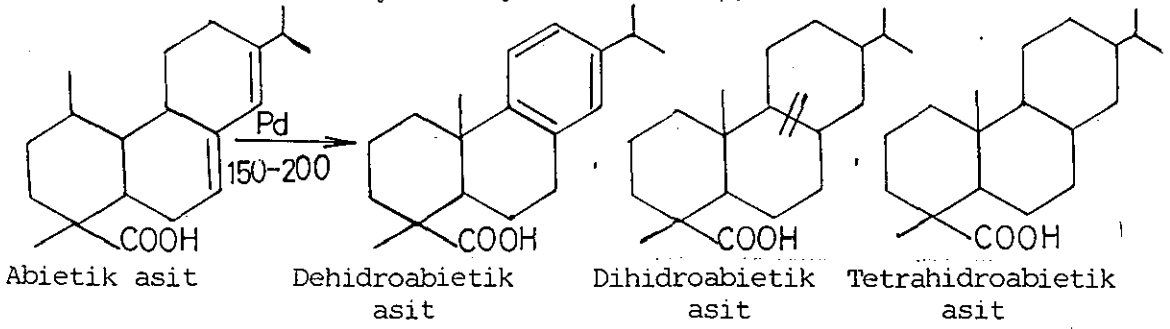
Pimarik asit



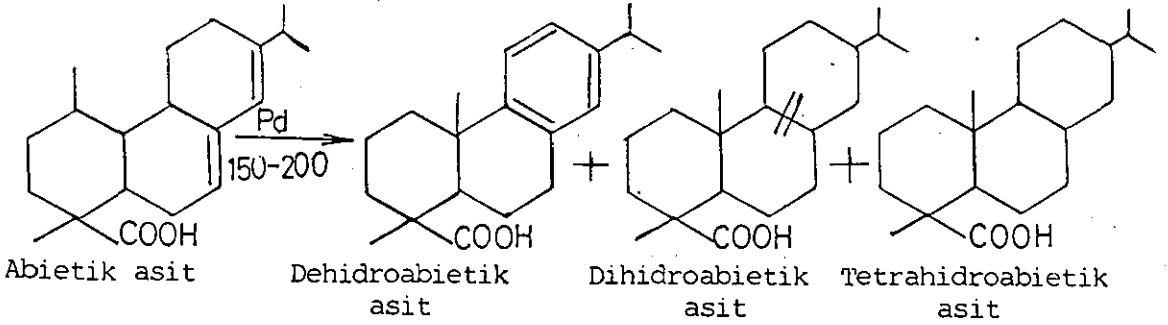
Pimantren

Şekil 10. Pimantren sentezi.

Abietik tip asitler yükseltgenme, izomerizasyon ve polimerizasyon gibi tepkimelere eğilimlidirler. Yüksek sıcaklıkta kolaylıkla disproporsiyonasyona uğrayarak dihidroabietik, tetrahidroabietik ve dehidroabietik asitlere dönüşürler (Şekil 11 ve 12).



Şekil 11. Abietik asitin disproporsiyonasyonu.



Şekil 12. Reçine asitlerinin izomerizasyon reaksiyonları

2. 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 karşı da oldukça stabildirler.

Reçine asitlerinin sodyum tuzu ($C_{20}H_{29}O_2Na.3C_{20}H_{30}O_2$) kararlı bir maddedir. Bu tuz kâğıt dolgu maddesi olarak ve sabunculuk sanayinde kullanılır. Disproporsiyonlanan reçinenin sodyum tuzu sentetik kaçuk (lastik) imalinde emulsifier olarak kullanılır. Reçine gliseril esteri (estergum) vernik imalinde kullanılan üstün 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 (Hafızoğlu 1983, s.323 ve Joye ve Ark. 1967, s.280).

Tablo 6. Çeşitli çam türlerinin oleoresin ve rosin bileşimine giren reçine asitleri.

Oleoresin	Pimaric	Sandaracopimaric	Levopimaric	Palustric	Iso pimaric	Abietic	Dehydroabietic	Neoabietic
<i>P. halepensis</i>	—	1.2	39		10	37	1.5	9.7
<i>P. sylvestris</i> (Bulgaria) ⁴	9.7	2.4	43.3	14.9	3.8	9.5	3.8	12.6
<i>P. sylvestris</i> (Mongolia) ⁵	10.6	4.0	18.8	14.0	9.3	7.2	18.3	12.4
<i>P. sylvestris</i> (U.S.S.R.) ⁶	7.8	3.0	27.0	17.2	6.0	15.4	9.5	14.1
<i>P. nigra</i> (Bulgaria) ⁴	8.3	4.3	35.5	17.6	6.6	9.8	1.2	16.6
<i>P. nigra</i> (U.S.S.R.) ⁷	5.6	1.2	18.0	11.0	9.6	20.2	13.4	18.6
<i>P. brutia</i> ⁸	—	1.2	44.0		10.0	32.0	2.5	10.0

Rosin	Δ ⁸ -Iso pimaric	Elliottinoic (8)	Sandaracopimaric	Levopimaric and Palustric	Iso pimaric	Unidentified	Dehydroabietic	Abietic	Neoabietic	Acid Number ^c	Resin Acids	
											Accounted for, % ^d	
	1.31	1.42	1.47	1.78	1.93	2.08	2.19	2.53	2.89			
Per Cent of Acid in Acid Fraction ^a												
<i>P. elliottii</i>	T	3.4	5.5	1.8	25	23	T	7.2	19	16	161	100
var. <i>elliottii</i>	T	3.0	4.6	1.3	20	21	0	6.0	28	16	163	101
<i>P. palustris</i>	T	0	4.8	1.6	35	16	0	8.6	18	15	162	98
<i>P. taeda</i>	T	0	5.4	0.9	10	0.9	0	8.1	69	4.7	181	92
<i>P. ponderosa</i>	0	0	9.3	1.7	27	12	0	14	22	13	169	95
<i>P. halepensis</i>	0	0	0	1.6	31	8.9	0	3.6	45	11	171	93
<i>P. brutia</i>	0	0	0	1.4	32	10	0	4.8	40	12	178	87
<i>P. pinaster</i>	0	0	8.9	2.0	26	9.7	0.4	5.7	26	19	172	97
<i>P. caribaea</i>	0	0	6.9	2.3	27	18	0.8	9.0	19	17	175	102
<i>P. edulis</i>	55	1.3	0	3.5	5.3	5.7	0	2.2	21	5.4	160	96

¹ Holmbom and Ekman 1978. ² Yıldırım and Holmbom 1978b. ³ Yıldırım and Holmbom 1978c. ⁴ Bardyshev, Papanov and Zenko 1970. ⁵ Bardyshev, Badam, Zenko, Pertsovskiy and Bulgakov 1969. ⁶ Bardyshev, Papanov and Pertsovskiy 1970. ⁷ Bardyshev and Bulgakov 1975. ⁸ Joye and Lawrence 1967.

Yurdumuzdaki ticari Türk reçinesinin bileşimi de aşağıdadır (Joye ve Ark. 1967,s.280)(Tablo 7).

Tablo 7. Ticari Türk reçinesinin bileşimi.

Samples	Δ^{10} -Iso-	Elliotti-	Sandara-	Levo-	Iso-	Unident-	Dehydro-	Abietic	Neo-	Acid	Resin	
	pimarinic	noic (8)	Pimarinic	pimarinic	pimarinic	ified	abietic	Abietic	abietic	Number	Acids	
	1.31	1.42	1.47	Paluş- tric	1.78	1.93	2.08	2.19	2.53	2.89	Accounted for, %	
	Per Cent of Acid in Acid Fraction'											
Oleoresin <i>P. brutia</i>	0	0	0	1.2	44	10	0	2.5	32	10	140	100

Kolofan soğuk halde katı, saydam ve kristalleşen bir maddedir. Molekül ağırlığı 302 olan reçine asitlerinden meydana gelir.

Kolofanın kullanım sahasının fazla olmaması yapısının iyi biline-
meyişindendir. Bunun nedeni M.VESEZ'e göre şöyledir (Duru 1974,s.104).

1. Reçineyi oluşturan asitlerin önemli bir kısmının kararsızlığı,
2. Çok kolaylıkla ve yüksek derecede oksitlenmesi,
3. Bileşimindeki elemanların büyük kısmının formüllerinin ben-
zerlik göstermesi ($C_{20}H_{30}O_2$).
4. Kristalize türevlerinin elde etme zorluğudur.

Kolofanın özgül ağırlığı 1.070 ile 1.085 arasında değişen değer-
lere sahiptir. Sıcaklık karşısında $70^{\circ}C$ ye doğru yumuşar ve $120^{\circ}C$ de
tamamen sıvı haline geçer. Benzin, terebentin, alkol, eter, petrol eteri,
asetonda çözünürken suda hiç çözünmez.

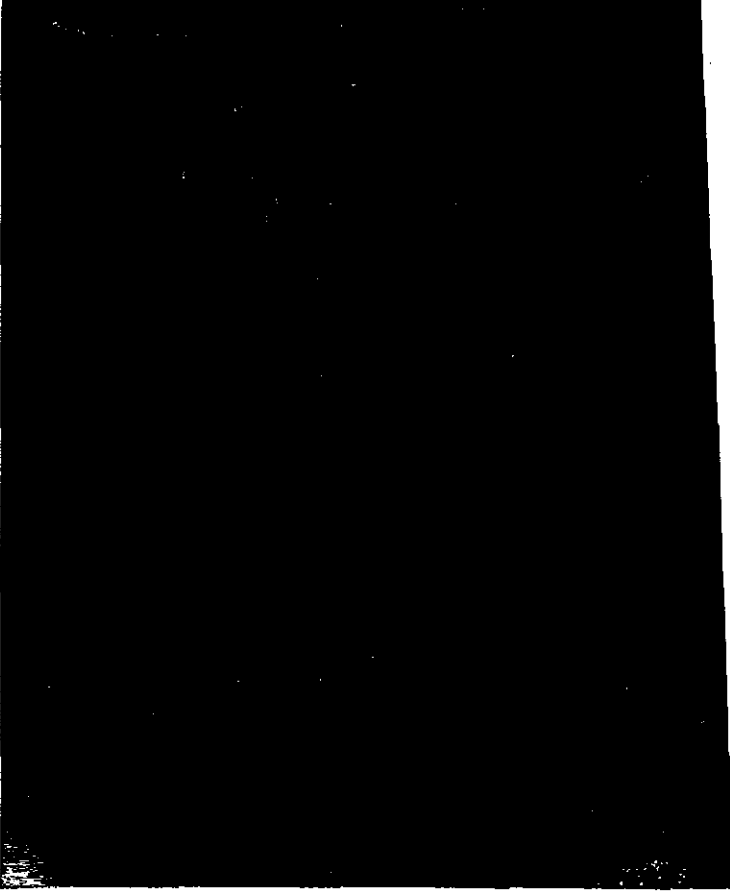
Kolofanın kalitesi rengiyle ayarlanır. En kaliteli kolofan ba-
harın ilk aylarında üretilen reçineden elde edilir. Sonbaharda üretilen
reçinenin destilasyonu ile elde edilen kolofan ise daha koyudur.

Amerikan pazarlarında kolofanın renginin esas alınarak yapılan
sınıflama tablo halinde aşağıda gösterilmiştir (Watkins 1971)

Kolofandaki reçine asitlerinin karboksil (COOH) grubuna bitişik
metil (CH_3) grubundan dolayı esterleşmesinin güçlüğü nedeniyle çok za-
yıf bir asittir. Kolofan, sodyum ve potasyum gibi alkali metallerle
suda çözünen tuzlar verdiği halde, toprak alkali metallerle olan tuzları

suda çözünmez.

Tablo 8. Kolofanın rengine göre kalitesinin belirlenmesi



Abietik asidin karboksil gurubu kâğıdın yapıştırılmasında iki büyük rol oynar (Watkins 1971):

1. Alkali metallere tuzları yapılarak suda çözünür duruma getirilir. Böylece lif süspansiyonuna katılabilir.
2. Aliminyum tuzları ile (özellikle şap) reaksiyona sokularak

kompleksi hazırlanır ve abietik asit çökeler. Çökelti aliminyum katyonu nedeniyle artı yük taşıdığından eksi yüklü lifler üzerinde tutunur.

Kâğıt sanayinde kolofanın kullanım miktarı, petrolden üretilen mikro-kristal boyasından yapılmış çeşitli tutkallar karşısında gün geçtikçe azalmaktadır.

2.1.2.2. Kolofanın Üretilmesi

Bugün reçine üç kaynaktan üretilir: 1. Gum (oleoresin), 2. Odun, 3. Sülfat reçinesi olarak ayrılabilir. Bu üç kaynağın A.B.D. de reçine üretimindeki payları sırasıyla % 4, % 39 ve % 57 dir (Hafızoğlu 1984, s.104).

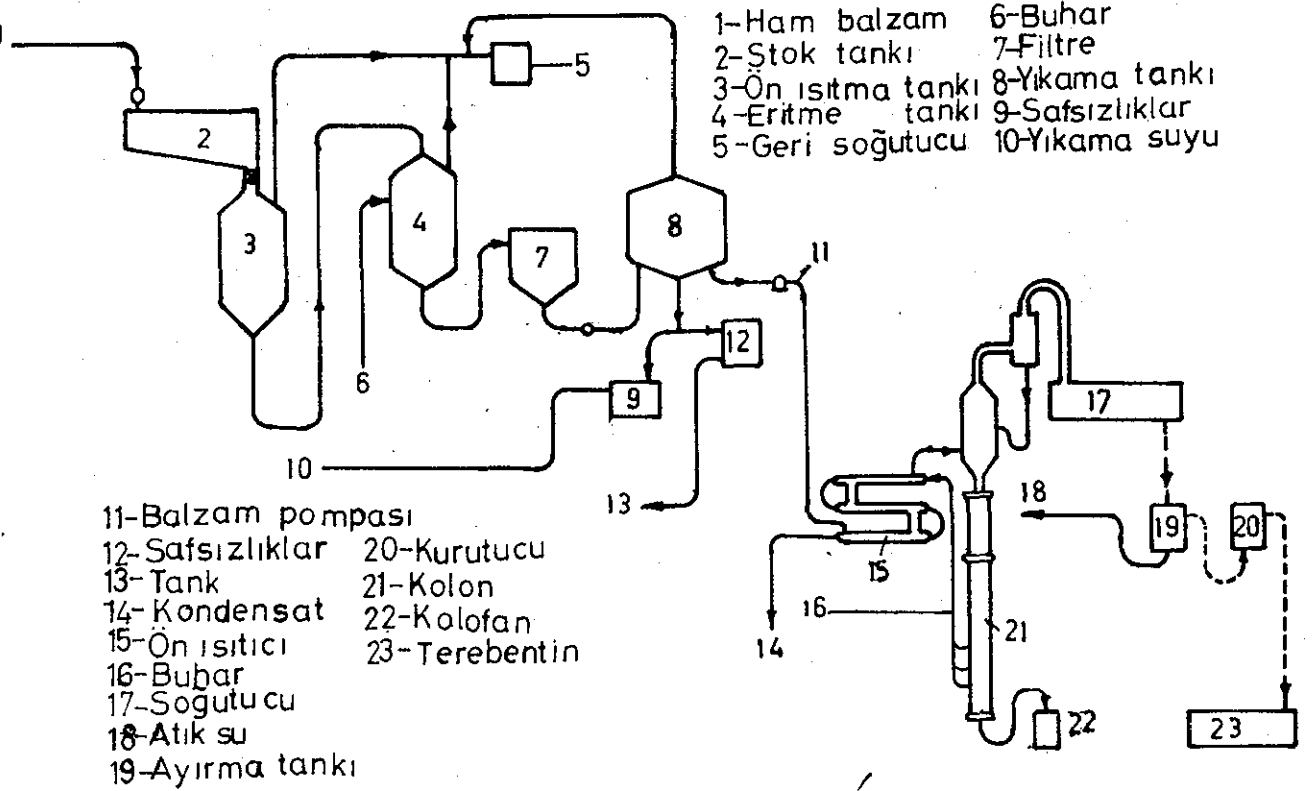
1. Çam reçinesi, dikili haldeki çam ağaçlarının çeşitli yöntemlerle yaralanmasıyla elde edilir. Destilasyonla terebentin ve kolofana ayrılarak işlenir.

En basit destilasyon yöntemi ateş destilasyonudur ki bu işlemde reçine bakır bir imbik içinde ısıtılır, elde edilen kolofan koyu renklidir.

Su buharıyla yapılan destilasyonla daha kaliteli ürünler elde edilmiştir.

Balzamın modern destilasyon sistemlerinden birisi Amerikan Olustee Metodudur. Destilasyon şeması Şekil 13'de verilmiştir. Reçinenin özgül ağırlığını düşürmek için reçineye belirli miktarlarda terebentin ilave edilir. Balzama içindeki demir miktarına bağlı olarak % 0.1-0.3 oranında okzalik asit ve filtre toprağı karıştırılır. Su buharıda verilerek eritme potasına gönderilir. Burada 110°C de % 30-40 oranında terebentin yağıyla karıştırılır. Seyreltilen balzam bir elekten süzüldükten sonra yıkama tankında 60°C lik suyla iki kez yıkanarak suda çözünen kısımlarından ayrılır. Suyla yıkama asitle reçine üretilmişse asitin reçinenin bünyesinden temizlenmesi için uygulanır.

Ön saflaştırmaya tabi tutulan balzam ön ısıtıcılardan geçirildikten sonra destilasyon kolonunun üst kısmından püskürtülür. Kolonun üst kısmında reçinedeki mevcut terebentinin % 70-80'i destillenir.



Şekil 13. Olustee yöntemine göre ham balzamın destilasyonu

Balzam destilasyon kolonunun üst kısmından aşağı doğru akıtılırken kolonun altından verilen buharla (180°C) balzamdaki kalan terebentin de destillenir.

Balzamın destilasyon kolonunda kalış zamanı kolofanın rengiyle orantılıdır. Bu metotta kolonda kalış sadece kolonu kat etme kadardır. Bu da ortalama 15-20 dakikadır.

Kolofan kolonun alt kısmından alınarak açık havada 15-20 gün kalvanizli saçlar üzerinde kurutulur. Böylece kolofanın renksizleştirme işlemi tamamlanır.

Destilasyon ürünleri çam türü, iklim ve yetiştirme ortamına bağlı olarak % 14-20 terebentin, % 70-75 kolofandan meydana gelir. Bu değerlerin çok dışında sapma gösteren değerlerde elde edilir (Sandermann 1960, s.128).

2. Ekstrak reçinesi: Bu metod gövdenin öz odunu ve kök odununun

fazla reçine içermesi esasına dayandırılmıştır. Hammadde olarak diri odun kısmı böcekler ve mantarlarla bozundurulmuş yaşlı dip kütükler kullanılır. Ürünler çeşitli parlaklık derecelerinde ekstrakt reçinesi, odun terebentini, pine oil dir. Ekstrakt reçinesi kristalleşme eyleminin düşük olması nedeniyle tutulmamaktadır.

Ekstraksiyon da dipkütük, kökler ve dalodunu kullanılır. Hammadde yongalandıktan sonra 93-115°C da kaynayan bir petrol fraksiyonu olan naphta ile ekstarkte edilir. 1 ton taze yonga için 600 galon (1 galon = 4.546 lt.) naphta kullanılır ve ekstrakte edilen odun hammaddeyi yakıt olarak değerlendirilir. Ekstarkt çözeltisi buharlaştırılarak çözücünden arındırılır. Ekstrakt çözelti fraksiyon kolonuyla terpen yağından arındırılır. Terpen yağı % 20 lik NaOH çözeltisiyle yıkanarak asitler, aldehytler ve kokulu kısımlarından kurtarılır. Sonra fraksiyonlu destilasyonla terebentin, pine oil ve diğer bileşiklere ayrılır. Terebentin daha ileri derecede fraksiyonlanarak α -pinen, β -pinen, dipenten ve α -terpineol bileşenlerine ayrılır.

Ekstrakt reçinesi karıştırma tankında naphta ile % 50'lik çözeltiliye seyreltilir. Sonra 6 yıkama tanklı bir bataryada % 15 lik çözelti haline getirilir. Püskürtme suyu ile koyu renkli reçine kısımları yıkanarak ayrılır ve arasına tabandan dışarı alınır. Bu reçinenin % 35 lik kısmıdır. Reçine adsorpsiyon kulelerine gönderilir. Çapı 2.1 m. boyu 6 m. olan 16 adsorpsiyon kulesinin her biri 14 ton magnezyum silikat içermektedir. Ağartma için üç kule aynı anda açılır. Çözücü iki tüp buharlaştırıcıyla buharlaştırılır. Yağın geri kalan kısmı bir fraksiyon kolonunda çözücünden ayrılır. Bu şekilde ağartılan reçine ya olduğu gibi satışa arz edilir veya kâğıt dolgu maddesi olarak kullanılır (Sandermann 1960, s.140).

3. Tall oil (Sülfat reçinesi): Kimyasal kâğıt hamuru üretim yöntemlerinden sülfat veya kraft yönteminde, yongalanan odun yüksek basınç ve sıcaklık altında sodyumhidroksit (NaOH) ve sodyum sülfür (Na_2S) karışımından meydana getirilmiş beyaz çözeltiliyle pişirilir. Bu çözeltiliyle lignin, yağ ve reçine asitleri çözünebilir sodyum tuzlarına dönüştürülür. Sabunlaşan yağ ve reçine asitleri diğer lipofilik bileşenlerin

sabunlaşmasına neden olur. Sabunlar siyah çözeltinin üstünde birikirler. Bu sabun tabakasına sülfat sabunu veya siyah çözelti sabunu denir (Hafızoğlu 1979).

Sülfat sabunu toplanarak sodyum tuzlarının serbest yağ ve reçine asitlerine dönüştürülmesi için sülfirik asitle (H_2SO_4) muamele edilir. İşlem sonucunda reçine ve yağ asitleriyle sabunlaşmayan maddeler lignin ve diğer safsızlıklardan ayrılarak ayrı bir tabaka halinde toplanırlar. Bu organik madde karışımına ham tall yağı denir.

Günümüzde yıllık 1 milyon ton üretimi olan tall oil önemli bir kimyasal hammaddedir. Endüstride geniş bir kullanım sahası bulunmaktadır. Kullanıldığı sahalar genelde şunlardır (Hafızoğlu 1979): Yüzey kaplamaları, plastikler, yapıştırıcılar, sıvı sabunlar, asfalt ürünleriyle petroldaki uygulamalar, yüzdürme sıvılarında lastiğe katkı maddesi, kâğıt dolgu maddesi ve matbua mürekkeplerinde kullanılmaktadır.

Çam yağının kalitesi bileşimine, bilhassa yağ ve reçine asidi miktarlarına bağlıdır. Yağ ve reçine asidi fraksiyonlarının verimli ve kaliteli olması oranında rafinasyon ve destilasyon işlemleri ekonomik olmaktadır.

2.2. Oleoresin Üretimi

Dikili ağaçlardan reçine üretilmesinde yaralamanın şekli esas alınarak aşağıda görüldüğü gibi bir sıralama yapılır (Huş 1984,s.3):

I. Açık yara metodları,

1- Çizgi metodu

- 1.1. Alman çizgi metodu,
- 1.2. Avusturya çizgi metodu
- 1.3. Amerikan çizgi metodu

2- Büyük yara metodları

- 2.1. Eski Avusturya keser metodu,
- 2.2. Mazek'in pisting rendesi ve Mazek-fialla çizgi metodu,
- 2.3. Fransız metodu,
- 2.4. Yunan klasik sofiko metodu,

3- Kabuk soyma ve asit tatbiki metodu.

II. Kapalı yara metotları (Oyma delik metotları).

Oleoresin üretiminde kullanılan yukarıdaki değişik metodlar günümüzde yerlerini birçok ülkede asitli uygulama metodlarına bırakmışlardır. Örneğin; Amerika'da 1945, Yunanistan'da 1964 yılından beri asit tatbikli metodlara geçilmiştir. Ayrıca dünyada reçine üretiminde söz sahibi olan Portekiz, İspanya, Çin Halk Cumhuriyeti, Hindistan, Kanada ve Arjantin senelerdir asit tatbikiyle reçine üretmektedirler.

Burada asidin reçine akışı üzerine arttırıcı etkisi şöyle olmaktadır:

Ağaç gövdesindeki dik ve yatık kanallar, birbirleriyle irtibatla olup hep birlikte gövde içerisini bir ağ gibi saran reçine kanalları sistemi halinde bulunurlar. Ağaç gövdesinde yatık reçine kanallarının açılmasıyla reçine ağ şebekesi açılmış olur. Kızılçamda ortalama 1 cm^2 lik radyal yüzeyde 48 yatık reçine kanalı bulunur (Berkel 1959, s.72). Kabuğun kaldırılmasıyla, oduna girilmediğinden yatık reçine kanallarının tamamı açılmaz. Halbuki kabuğu kaldırdıktan sonra odun yüzeyine asit püskürtülürse; asit odun hücrelerine etki ederek hücre sıvısının dışarıya boşalmasına neden olur. Bu hücrelerde bir tahribat ve çökme hasıl olur. Hücrelerin çöküntüye uğramasıyla tamamen odun yüzeyine ulaşmamış enine kanalların da uçları açılmış olur. Haliyle reçine akışında artma sağlanır. Ayrıca asit kaldırılan kabuk şeridinin üst tarafındaki kabuk altından yukarıya doğru nüfuz ederek daha fazla reçine kanalının açılmasına neden olur. Asit püskürtülmesinden bir hafta sonra asidin nüfuzu azami derecede olur ve yaklaşık 3/4 parmak kadardır. Bu bir hafta içinde ortalama 2000 den fazla enine reçine kanalı açılmış olur (Berkel 1959, s.73). Böylece reçinenin akışı uzatılmış olur.

Şu nokta iyi anlaşılmalıdır ki asit, reçine kanallarının normalden fazla reçine salgılamasını sağlamamaktadır. Sadece kanalların uçlarını açma etkisi vardır. Bunun için reçine verimi az olan çam türlerinde asit tatbikli metod uygulanmamalıdır.

Ayrıca bir herbisit olan paraguat ve diguat'ın sulu çözeltileri

A.B.D.'nde çamlara zekr edilmiştir. 14 gün arayla 8 ay uygulamadan sonra ağaçlarda yüksek oranda çıralanma görülmüştür. Bu ağaçların ekstraksiyonuyla % 43 ve % 42 oranında ekstrakt üretilmiştir. Bu ekstrakt % 25 oranında terebentin ve % 70-75 açık renkli kolofandan meydana gelmektedir (Hafızoğlu 1984,s.109).

Aşağıda çeşitli ülkelerin tolofan üretimlerini gösteren değerler verilmiştir (Huş 1984,s.22).

Dünya kolofan üretimi (1981).

<u>Ülkeler</u>	<u>Miktar (Ton)</u>
Arjantin	5.000
Avusturya	(4.000)
Finlandiya	23.600
Fransa	2.000
Yunanistan	(10.000)
Honduras	7.300
Hindistan	31.000
Japonya	(17.000)
Meksika	65.000
Çin Halk Cumhuriyeti	(310.000)
Portekiz	93.000
İsveç	(30.000)
Yugoslavya	2.700
A.B.D.	306.200
Sovyetler Birliği	(250.000)
T o p l a m	1.156.900

NOT: Parantez içindeki rakamlar tahminidir.

2.3. Yurdumuzda Reçine Üretimi

2.3.1. Türkiye'de Reçine Üretiminin Tarihçesi

Türkiye'de reçine üretimi 1874 senesine kadar plansız olarak

yapılmıştır. Reçine üretim tekniği ile ilgili yönetmelik 1874 senesinde uygulamaya konmuştur (Şad 1976,s.60). Planlı döneme geçiş 1874-1959 seneleri arasındadır. 9 maddelik bir talimatla devlet ormanlarında üretim geçilmiştir.

Asıl planlı dönem 1959 yılından sonra başlayan ve günümüze kadar gelen dönemdir. 1962 yılında 1956 yılındaki talimatname uygulamadan kaldırılmış yeni bir reçine talimatnamesi uygulamaya konmuştur.

1956 yılından 1959 yılına kadar Sofiko metodunun uygulanmasına çalışılmış ve büyük zararlara yol açılmıştır. 3 Mayıs 1961 tarihinde Mazek yarım yara metodu uygulamaya konmuş daha sonra Mazek tam yara metodu tatbiki istenmiştir. Yapılan uygulamada üretim şartlarına uyulmadığından başarıya ulaşılamamış ve yarım yara metoduyla çalışma talimatına göre üretimin yapılması karara bağlanmıştır.

Türkiye'de asitli reçine üretimiyle ilgili çalışmalar ilk defa Prof.Dr.Savni Huş tarafından deneme mahiyetinde olarak 1947-48 yılları arasında fıstık çamı ormanlarında uygulanmış, kullanılan kimyasal maddeler arasında sülfirik asit verimi en çok artırıcı bir madde olduğu bulunmuştur (Huş 1954,s.72).

Daha sonra 1956'da Berkel ve Huş tarafından asidin verime etkisi araştırılmıştır. İzmir-Kemalpaşa'nın Karabel serisi kızılçam ormanlarında Mazek-Fialla geniş çizgi metodu ile açılan yaralara,% 25 lik hidroklorik asit uygulanmış aynı deneme ayrıca asitsiz olarak da denemiştir. Verim ağaç başına asitsiz 2040.9 gr. asitlilerde ise 2466.7 gr. bulunmuştur. Böylece asitli çalışmayla asitsizlere göre % 20.8 oranında fazla verim alınmıştır (Berkel ve Huş 1956,s.149).

1965-66 yılları arasında Kavaklıhan ve Bük araştırma ormanlarında yapılan asitli reçine üretimi çalışmalarında en fazla verim % 50'lik sülfirik asit uygulanmasında alınmıştır. Senelik verim 0.862 ± 0.257 gr. dır. Bu rakam aynı şartlarda uygulanan asitsiz metodlara göre % 34 daha fazla verim sağlamaktadır (Gürsü 1965,s.26).

Bu müsbet neticelerin ışığında 1982'de O.G.M.nün idaresinde Çeşme- İzmir'de bir toplantı düzenlenmiştir. Bu toplantıda kızılçam ve karaçam ormanlarında kabuk yontma ve asit pasta metodunun da uygulanması

kararı alınmıştır (O.G.M. 1982, s.43).

D.Y.O.(Boya, Vernik ve Reçine Fabrikaları) ve Pakimsan firmaları asit pasta metodunu denemişlerdir. Sonuç iyi çıkmamıştır. D.Y.O. Yunanistan'dan bir uzman getirerek seri tatbikatlara girişmiş, uzmanın tavsiyelerine uyulduğundan olumlu sonuçlar alınmıştır. Bu çalışmada üretilen reçinenin kolofani WW kalite sınıfına girdiği yetkililerce gözlenmiştir. 1984 senesinde toplam 12 reçine üretim bölgesinde D.Y.O. firmasınca yapılan asitpasta çalışmalarında toplam 224.700 ağaçta 390.888 kg. reçine üretilmiştir. Bu sonuca göre ağaç başına ortalama verim 1.740 kg. olmuştur (Huş 1984).

Reçine üzerine geniş çalışmalarda bulunan, ayrıca Yunanistan'da Sofiko köyüne giderek oradaki çalışmalarını izleyen ve Yunanistan'daki asitpasta metodunun uygulama şartlarını izleyen Prof.Dr. Savni Huş asit pasta metodunun diğer reçine üretim metodlarına karşı üstün olduğunu belirtmektedir.

2.3.2. Türkiye'de Uygulanan Reçine Üretim Yöntemleri

Yurdumuzda reçine üretimi kızılçam (Pinus brutia ten) lardan yapılmaktadır. Genelde büyük yara metodlarından Mazek-Fialla uygulanmakta olup son senelerde kabuk soyma ve asit tatbiki metodu da uygulanmaktadır.

I. Mazek-Fialla Çizgi Metodu

Öncelikle ağaç üzerinde yerden 20 cm. yukarıdan başlanarak bir kızılletma sahası açılır. Kabuk 3 mm. kalınlığa kadar inceltilir. Sahanın genişliği 40 x 40 cm. olarak tutulur. Bu kızılletmanın iki önemli faydası bulunur (Berkel 1956,s.109).

1. Reçinece zengin bir yıllık halkanın meydana gelmesine neden olan kambium tabakası üzerinde bir kızılletma sağlamak,

2. Yara yüzeyine çizgilerin açılmasını kolaylaştırmak ve diri odunun daha iyi ısınmasını sağlamaktır.

Reçine yarasına açılacak olan çizgilerden akan reçineyi toplamak için kilden yapılmış saksılar kullanılır. Bu saksıların ağız genişliği

13 cm., yüksekliği 12.5 cm., dip kısmının genişliği 8 cm. ve kalınlığı 7-8 mm. dir. Saksı kapağının 8.5 cm.lik bir kısmı akan reçinenin kaba ulaşabilmesi için açık ve oyuk bir Şekilde imal edilmiştir (Berkel 1956, s.112). Kil saksıların kullanımı maden saksılara göre daha avantajlıdır.

Bu avantajlar:

- Kil saksılarda reçine daha serin bir halde durmakta ve madeni kaplara göre daha az buharlaşma olmaktadır.

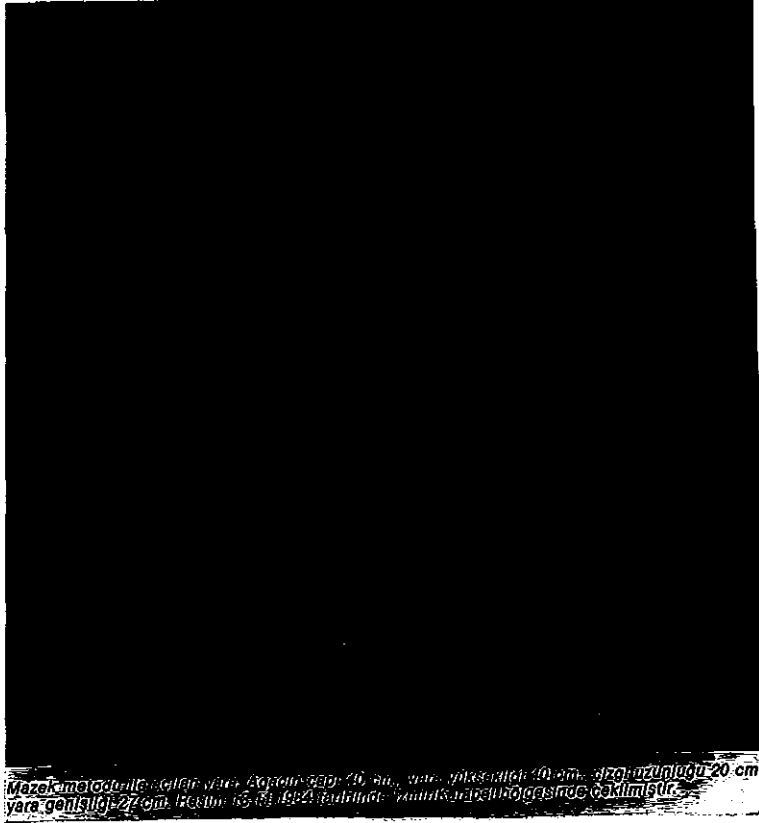
- Madeni saksılar döviz kaybına neden olmakta, kil saksılar yurt içinde temin edilebilmektedir.

- Yerli sanatı korumak ve geliştirmek yönünden kil saksıların kullanımı daha iyidir.

Reçineyi saksılara ulaştırmaya akıtma olukları kullanılır. Akıtma olukları 0.8 mm. kalınlığında Őatan yapılmış olup genişliği 10.5 cm., uzunluğu 7.5 cm. ve alt taraftan levhaya kaynak edilmiş 10 cm.lik bir ividen meydana gelmiştir.

Kızılhatma sahasının tam ortasına yukarıdan aşağıya doğru kabuk yontma aletiyle 4 mm. derinliğinde orta oluk açılır. Sonra reçine yarasının bulunduğu kısmın aksi tarafında durulup ne eğilerek sağ elle ve universal rendenin sağ taraftaki bıçağıyla daha evvel açılmış bulunan orta oluğu alt ucundan itibaren sağ tarafa 40-45° meyille yukarıya doğru çekilerek oluk Şeklinde bir çizgi açılır. Sonra alet sol elle kavranıp sol taraftaki bıçağıyla aynı Şekilde ve aynı meyilde çizgi açılır (Şekil 14). izgileri açmakta kullanılan universal rende Viyana rendesinin geliştirilmiş bir Őeklidir (Şekil 15). Şekilde görüldüğü gibi alet metalden imal edilmiş olup, el ile kavranacak kısma bir kauçuk geçirilmiştir. Rendenin ağırlığı ortalama 590 gr.dır. İki tarafında V Şeklinde ve rende gibi tesir ederek çizgi aan birer adet bıçağı bulunmaktadır. Her bir bıçağın yanında demirden mamul yassı bir sevk levhası bulunmaktadır. Bıçak vidalı somunlarla sevk levhasına yanlama olarak tesbit edilmiştir. Bıçakların ağaç gövdesinde odun içine nüfuz derinliği somunlarla ayarlanabilir (Berkel 1956, s.115).

Açılan iki çizgi arasında 80-90° lik bir açı olmalıdır. Reçine yarasının aılmasında aşağıdaki kaidelere mutlaka uyulmalıdır.

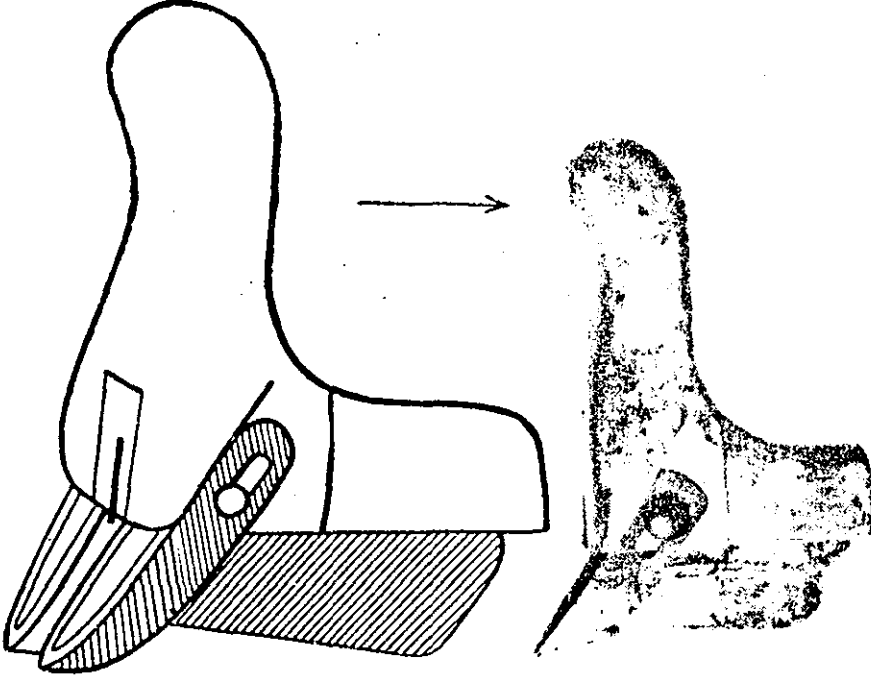


Şekil 14. Mazek metodu ile açılan yara. Ağacın çapı 40 cm., yara yüksekliği 40 cm., çizgi uzunluğu 20 cm., yara genişliği 27 cm. Resim 13.11.1984 tarihinde İzmir/Karabel bölgesinde çekilmiştir.

a) Reçine yarası derinliği: Bu derinlik reçine üretimi yapılacak gövdelerin yapacak odun kalitesi bakımından fazla değeri yoksa ve iş gücü ucuzsa azami 1 cm. ye kadar, aksi halde yüzeysel olması tercih edilmelidir (Selik 1965, s.72).

Açılacak çizgilerin 10 mm. genişliğinde olması 8 mm. lik genişliğe göre daha yüksek bir verim vermiştir. Bunun nedeni kızılçam reçi-

nesinin erken katılaşması ve daha fazla reçine kanalının kesilmesi-
dir (Berkel 1956, s.151).



Sekil15 — Reçine elde etme denemelerinde kullanılan Mazek - Fialla'nın
(Viyana Rendesi) aleti.

b) Yara genişliği: Gövde çevresinin 1/3 ü kadar olması uygundur. Gövdelerde iki yaranın açılması sarf edilen zaman ve iş gücüne kıyasla verimin azlığı ve bunun ağaçlar için muhtemel aşırı zararları dolayısıyla tercih edilmemelidir (Selik 1965, s.72).

c) Yaralama periyodu: Yaralanan kanalların boşalmaları ve bunların tekrar reçine salgılanmasıyla dolmaları arasında geçmesi gereken

zaman 5-6 gündür. Mazek-Fialla yara tazelemek periyoduyla ilgili şu bilgileri vermektedir. Yara tazeleme periyodu:

- Ağacın reçine verimliliğine,
- Reçine işçilerinin iş gücüne,
- Yetiştirme muhiti şartlarına, bağlıdır.

Ağacın verimliliği yara açma periyodunun kısalığı nispetinde artmaktadır. Mazek-Fialla bu periyodun 4-6 gün arasında seçilmesi gerektiğini belirtmekte ve bunun hava şartlarına göre 4-6 günlük sınırlar içinde değiştirilebileceğini, mesela kuru ve soğuk havada uzun bir tazeleme periyodu, rutubetli ve sıcak havada daha kısa bir periyod alınacağını bildirmektedir (Gürsü 164,s.54).

d) Reçine üretim metodunda aranacak en önemli iki unsur ekonomiklik ve verimliliktir. Reçine üretim metodunun ekonomik ve verimli olması da aşağıdaki şartlara bağlıdır.

1. Metodun en yüksek reçine randımanı vermesi,
2. Ağaca ve ağacın teknik vasıflarına en zararlı olması,
3. Bir ağacın üzerinde uzun seneler tatbik edilebilmesi,
4. Üretim aletlerinin basit ve bir işçi tarafından kolaylıkla kullanılabilecek şekilde sade ve az sayıda olması,
5. Bu aletlerin maliyetlerinin ucuz olmasıdır (Gürsü 1958).

Mazek çizgi metodunun diğer reçine üretim metodları ile arasındaki verim mukayesesi Tablo 9'da verilmiştir (Gürsü 1964,s.45).

Tablo 9. Mazek çizgi üretim metodunun diğer reçine üretim metodlarıyla verim yönünden karşılaştırılması

Reçine metodu	Peryot (Gün)	Üretim süresi (Gün)	Senelik ortalama reçine verimi		Bir işçinin iş gücü adedi	Genel verim Kg	Reçine maliyeti		
			Kg	%			Kr/kg	%	
Mazek çizgi	4	193	1.683	100	2800	4712	100	40.95	100
Mazek saha	4	193	1.685	100	2800	4718	100	40.90	100
Sophiko	4	193	0.916	54	2800	1832	39	105.34	257
Asitli mazek çizgi	16	200	0.787	47	8000	6296	134	31.76	77

e) Mazek metodunda üretime başlama zamanının baharın ilk ayı olarak alınması daha iyi sonuç vermiştir. Mart ayında veya engeç Nisan'da üretime başlanması verimi artırmıştır (Gürsü 1956,s.55).

f) Reçine verimi ağacın çapı arttıkça artmaktadır. A.B.D.'nde yapılan çalışmalarda 23-25 cm. çaplarından itibaren ağaç çapının artmasıyla reçine veriminin de arttığı ve 45 cm. çaplarında verimin en yüksek miktara çıktığı, bundan daha büyük çaplarda ise tekrar azalmaya başladığı tesbit olunmuştur. Bu çalışmalarda çap farklarına göre ağacın reçine veriminin % 34 oranında bir fark gösterdiği bildirilmektedir (Seçkin 1958).

g) Reçine verimi ağacın bulunduğu muhitiñ denizden yüksekliğine göre değişmektedir. Yapılan bir araştırmada yükseklikleri ayrı iki sahada (Kavaklıhan-670 m., Düzçam-140 m.) aynı çapta 34 ağaçta alınan ağaç başına senelik verim Kavaklıhan ormanında 1.407 kg., Düzçam ormanında 1.888 kg. olarak bulunmuştur (Gürsü 1956). Kavaklıhan ormanındaki reçine verimi % 100 alınırca Düzçam ormanındaki verim % 134 olmaktadır. Böylece aynı çap ve aynı üretim metoduna tabi tutulan çamlarda bilhassa klimatolojik farklar sebebiyle % 34 lük bir verim fazlalığı alınmıştır.

Bugün asitli mazek çizgi metodu ile daha fazla verim alınmaktadır (Tablo 9). Ayrıca kabuk soyma ve asit tatbiki metodu ile diğer bütün reçine üretim metodlarından verim ve ekonomiklik yönünden daha iyi sonuçlar alınmaktadır.

II. Kabuk Soyma ve Asit Tatbiki Metodu

Uygulamaya kızılilatma ameliyesi ile başlanır. Daha sonra 8 cm. uzunluğunda ve 2 cm. genişliğinde bir doku tabakası kaldırılarak ağaçta dikdörtgen bir yüzey açılır. Odun tabakasına hiç dokunmamaya dikkat edilerek sadece kambiyum tabakası kaldırılır. Bundan sonra % 50'lik sülfürik asit açılan bu kısmın üst tarafına püskürtülür. Burada gaye açılan kısmın üstündeki bölgede bulunan kambiyum tabakasını bozmak veya parçalamaktır. Asidin püskürtülmesinde 1 libre (453 gram) hacminde

plastik bir püskürtme kabı kullanılır. Asit püskürtme kabının ancak 2/3 ü asitle doldurulur. Bu kap aside karşı dayanıklı olup yumuşak olduğundan sıkılmak suretiyle, sivri olan uç kısmından asit dışarıya püskürtülür. Yara şeridi ancak ıslanacak kadar asit püskürtülmeli, reçine yarası sathında aşağıya doğru akacak kadar fazla asit tatbik edilmemelidir. Az miktarda asit iyi bir verim elde etmek için kafidir. Asit miktarının arttırılması ile mahsul miktarı artmaz. Asit püskürtme kabı hat üzerinde bir taraftan diğer tarafa doğru hareket ettirilirken, aynı zamanda eşit bir basınç tatbik etmek suretiyle her kısma bu hat boyunca aynı miktarda asidin püskürtülmesine dikkat edilmelidir. Bir şeride asit püskürtme takriben 2 saniye kadar sürer.

Sülfüruk asit kuvvetli bir asit olduğundan, deri, göz ve işçinin elbisesi için zararlıdır. Deri ve göze sıçraması halinde derhal bol su ile yıkamalıdır. Yıkamadan sonra, asit dökülen cilt üzerine bir miktar yağ sürülmesi faydalıdır. Elbiseyi korumak için plastik veya kaçuk önlük kullanmak üzerine asit sıçrayan elbiseyi vakit geçirmeden bol su ile yıkamak gerekmektedir (Berkel 1959, s.72).

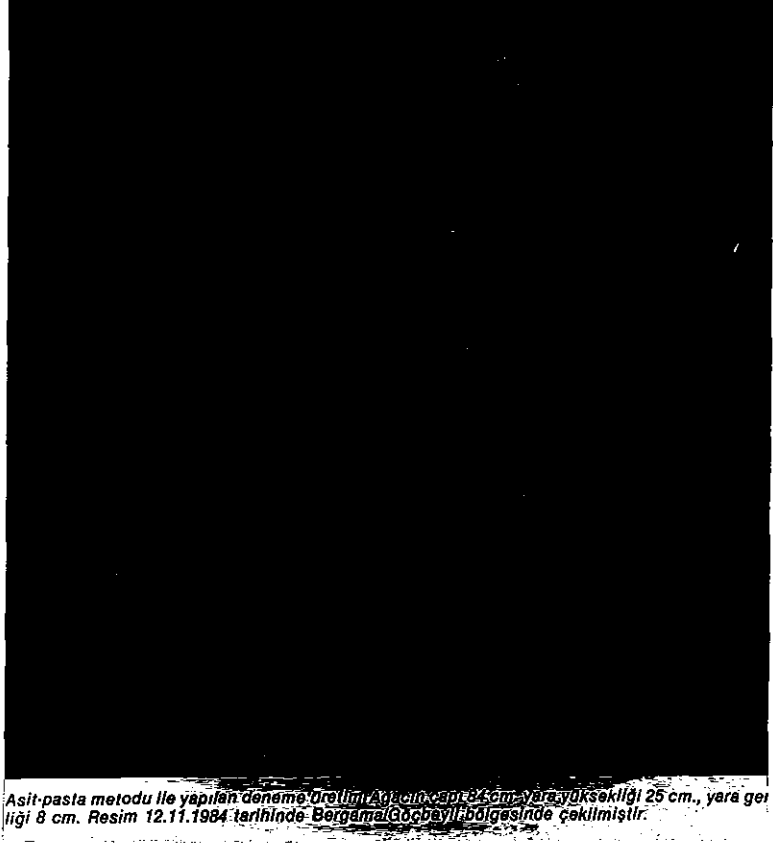
Asit-pasta metodu ile yapılan bir üretimde kızılçam gövdesi üzerindeki reçine yarasının görünümü (Şekil 16) da verilmiştir. Savni Huş asit pasta yönteminin diğer yöntemlere karşı üstünlüklerini aşağıdaki hususlarda göstermektedir (Huş 1984).

1. Asitsiz metotlara göre çok yüksek bir reçine randımanı sağlanabilmektedir. Yunanistan'da asitli çalışmalarda ağaç başına 3.3-5 kg. reçine üretilmesine karşılık asitsiz çalışmalarda bu miktarın yarısı kadar ürün alınabilmektedir.

2. Reçine yara yüzünün genişliği 5-8 cm., uzunluğu 40-45 cm. olduğundan bir ağaç üzerinde uzun seneler çalışılabilir.

3. 26 cm. ve daha küçük çaptaki ağaçlar üretimde kullanılabilirlerinden bu ağaçlar daha sonra başka sahalarda değerlendirilebilirler.

4. Ağacın kambiumuna zarar verilmeden bir yaralama yapıldığından ağacın sağlığı tehlikeye düşmemekte ayrıca teknik özelliklerinde



Şekil 16. Asit-pasta metodu ile yapılan deneme üretimi. Ağacın çapı 84 cm., yara yüksekliği 25 cm., yara genişliği 8 cm. Resim 12.11.1984 tarihinde Bergama/Göçbeyli bölgesinde çekilmiştir.

bozulma olmamaktadır.

5. Kullanılan araç ve gereçlerin uygulanması kolay olduğundan ağacın yaralanma durumu azalmaktadır.

6. Bir işçi ortalama günde 1000-1500 ağaçta yara açabilir. 15 günde bir yara tazeleme yapıldığından işçi 12.000-15.000 ağaçta üretim yapabilir. Oysa Mazek metodunda bir işçi günde 500-750 ağaçta yara aç-

makta ve 5 günde bir yaralar tazelendiğinden ortalama 2500-3700 ağaçta ancak çalışılabilir.

7. Yara genişliği dar olduğundan (8 cm) ortalama 10-15 senede kapanabilmektedir. Mazek metodunda ise yara genişlikleri büyük olduklarından kapanma uzun zaman almaktadır. Böylece çatlaklar ve mantar enfeksiyonları görülebilmektedir.

2.3.3. Yurdumuzda Reçine Üretim Alanları

Yurdumuzdaki orman alanı, 8.856.457 hektarı normal, 11.342.839 hektarı bozuk olmak üzere toplam 20.199.296 hektar olarak bilinmektedir (Huş 1984,s.24). Bu alan içerisinde koru ormanı alanı toplam 10.934.607 hektar, gerisi baltalıktır. Koru ormanı içerisinde iğne yapraklıların payı toplam 8.515.172 hektardır. İğne yapraklı ormanlarımızda kızılçam, karaçam, sarıçam, göknar, ladin, sedir, ardıç, fıstıkçamı, servi, sahilçamı, halepçamı ve karışık iğne yapraklılar bulunmaktadır. Bu iğne yapraklılar arasında toplam 3.096.764 hektarla kızılçam en büyük paya sahiptir. Kızılçam toplam orman alanımız içerisinde % 15.33 lük bir yer tutmaktadır. İğne yapraklılar içerisinde de toplam % 36.36 lük yeri vardır. Kızılçamın yurdumuzda yayılışı Şekil 17'deki haritada gösterilmiştir (Şad 1976,s.70-71).

Türkiye'de fiilen reçine üretimi yapılan saha toplamı 101.481.080 hektar olup bunun % 1'i Adana, % 18'i Antalya, % 0.6'sı Bursa, % 3.7'si Denizli, % 8.4'ü İzmir, % 4.3'ü İsparta ve % 65'i de Muğla Başmüdürlüklerinde yapılmaktadır (Şad 1976, s.70). Böylece reçine üretimi yapılan kızılçam ormanları tamamen devlet mülkiyetindedir.

Yurdumuzda kızılçam dışında fıstıkçamı ormanlarından da reçine üretilmiştir. 1960-1975 seneleri arasında yapılan bu çalışma daha sonra bırakılmıştır. Bunun nedenleri reçine üretiminin meyve verimini azaltması, kuş ve fare zararları sebebiyle gençliğin sahaya getirilememişidir (Şad 1976,s.67).

Akdeniz ikliminin yayılış alanı içinde yer alan, reçine üretilen kızılçam ormanları ortalama 600-700 m. yüksekliği geçmeyen sahalarda

yer almakta olup, bozuk niteliktedir (Şad 1976, s.70). Kızılçam ormanlarının çok küçük bir bölümü üretim altında bulunmaktadır. Zira İzmir Orman Bölge Müdürlüğünde reçine üretilen sahaların 1/6'sı tensil sahası olarak ayrılmıştır. Bu saha 500.000 hektar olarak gözükmektedir. Bu sahadan örneğin; Yunanistan'daki üretim verileriyle karşılaştırıldığında senede 50.000 ton reçine üretimi yapılabilir.

2.3.4. Kızılçamın Anatomik Özellikleri

Memleketimiz ormanlarında beş türle temsil edilen çam (Pinus L.) cinsi arasında kızılçam (Pinus brutia Ten.) başta gelmektedir. Dünya genelindeki yayılışı itibariyle en geniş saha Yurdumuz'da bulunmaktadır.

Reçine adını verdiğimiz ve salgılandıktan sonra bitki tarafından metabolizma için bir daha kullanılmayan bir madde olan reçine Çam (Pinus L.) cinsi türlerinde özel kanallar içinde bulunur. Bunlar yaprak, odun ve kabuk reçine kanallarıdır. Odun reçine kanalları, biri gövde boyuna eksenine paralel, diğeri buna dik yönde olmak üzere iki sistem halinde yer alır. Birinciler boyuna, ikinciler enine kanallar meydana getirirler (Selik 1965, s.2).

Bitkide gövde içinde ilk reçine kanalları çimlenmeyi takiben fideciğin son büyüklüğünü alması sırasında hypokotil içerisinde meydana gelir. Primer karakterde olan bu kanallar basit bir tarzda salgılamayı üzerlerine alacak olan meristematik hücrelerin birbirinden ayrılarak aralarında boşluk bırakmaları suretiyle (schizogen) teşekkül ederler. Bu suretle meydana gelen kanalların enine kesitlerde salgı hücre sayısı ortalama 10 kadardır. Salgı hücreleri yapı ve büyüklükleri itibariyle kanalın içinde bulunduğu paraneşim dokusu hücrelerinden pek fark etmezler. Salgı hücrelerinin müşterek çevrel zarları yoktur ve her hücrenin çevrel zarı herhangi bir farklaşma da göstermez. Primer kanalların bu safhasında reçine salgılama faaliyeti başlar ve salgılanan reçine kanal ortasında bir damla halinde görülür. Gövde içerisinde ilk reçine kanalı halkası primer bunun etrafında bütün diğer reçine kanalları

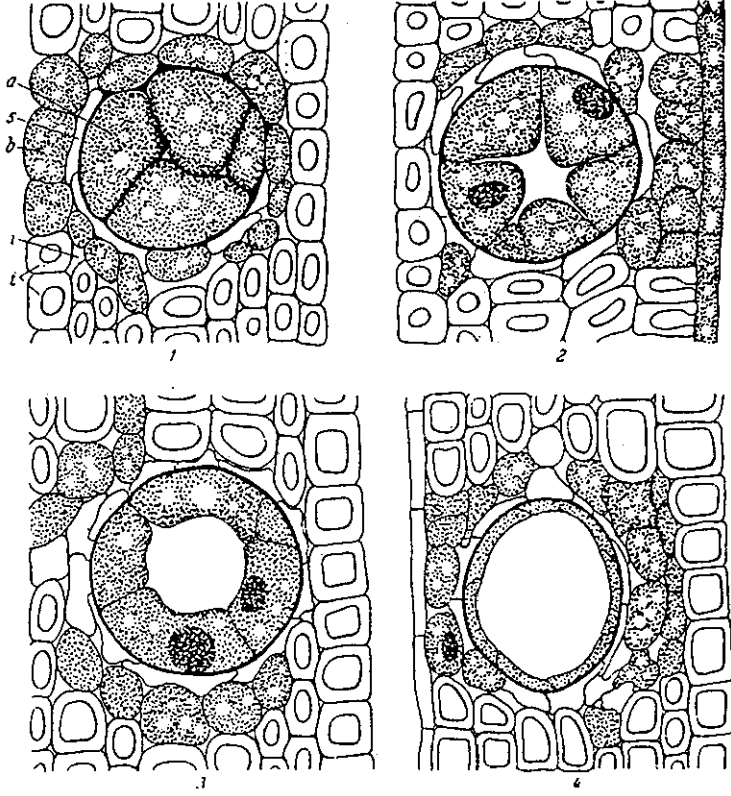
halkaları da kambiyumun meydana getirdiği sekonder kanallardan ibaret-
tir. Bu kanallar odun kitlesi içerisinde gövde boyuna ekseni yönünde
traheidlerin arasında uzanırlar. Aynı yıllık halkada ayrı devrelerde
meydana gelen (vejetasyon periyodu başlangıcı, ortaları v.s.) reçine
kanalları arasında enine reçine kanalları ile sağlanan irtibatlar ha-
riç, radyal yönde herhangi bir temas ve birleşme görülmez (Selik 1965,
s.11).

Enine kesitte az çok bir daire biçiminde görünen reçine kanalla-
rının çapı denilince; kanalın ortasında reçinenin toplandığı silindir
şeklinde düşünülebilecek kanal boşluğunun çapı anlaşılmalıdır. Bu ise
kanalların doluluk derecesine göre değişerek, kanal boşaldığında nor-
mal olarak sıfır, tamamen reçine ile dolduğunda ise ortalama 80 mü ka-
dardır.

Gövdelerde boyuna reçine kanallarının miktarı yıllık halkaların
genişliğine tabi bulunmaktadır. Geniş yıllık halkalarda, halkanın çev-
rel birim uzunluğuna isabet eden kanal adedi fazlalaşmakta buna muka-
bil birim gövde yüzeyine düşen kanal adedi azalmaktadır. Dar yıllık
halkalarda ise bunun aksi olmaktadır.

Enine reçine kanalları öz ışınları içerisinde bulunur ve bunlar-
la merkezden dışarıya doğru her sene yıllık halka kalınlığı kadar uza-
tılır. Yönleri öz ışınlarına bağlı olarak radyaldır. Bu kanallar nor-
mal olarak öz ışını ortasında yer alır. Genelde bir öz ışın içerisinde
tek bir enine kanal bulunur. Tipik enine reçine kanalları yapıları ba-
kımından boyuna reçine kanallarından farksızdır. Sadece bunların kanal
boşluğu çapları (25-40 mü) boyuna kanallarinkine göre (ortalama 80 mü)
daha küçüktür. Gövde ve kök enine kanalları yapıları bakımından birbi-
rinden farksızdır.

Kanallar yaralanmadıkları müddetçe normal olarak reçine ile do-
ludur ve salgı hücreleri reçine kitlesinin basıncı neticesi çevre yön-
de az veya çok sıkışır ve yassı bir durum alırlar. Yaranın açılmasından
kısa bir müddet sonra kanal ağızlarında reçine damlacıklar halinde be-
lirir ve daha sonra akmaya başlar (Şekil 18).



Şekil 18. Bir çam odununun enine kesitinde birbirinden farklı ölçülerde dolmuş bir reçine kanalının görünüşü. 1. Reçine kanalında reçine kalmamıştır. Salgı hücreleri tamamen doludur. 2-3. Geçiş halidir, 4. Kanal azâmi miktarda doludur. Salgı (epitel hücreleri) basınç altında yassılaştırmıştır. a- Epitel(salgı) hücreleri, b- Paranzim hücreleri, s- Boş tecrit hücreleri, 1- Hücreler arası boşluklar, i- Traheitler.

Kızılçamın gerek reçine gerekse terebentin bileşimi araştırılmış bulunmaktadır (Tablo 6 ve 2).

2.3.5. Yurdumuzdaki Çam Türlerinin Reçine Üretiminde Kullanılabilme İmkânları

Diğer çam türlerimiz (fıstıkçamı, karaçam, sarıçam) den hangilerinde reçine üretimi yapılabilir? Bunun belirlenmesi için şu kriter-

ler alınabilir:

1. Reçine kanallarının büyüklükleri ve gövde odunu enine kesitlerinde birim yüzeydeki (1 cm^2) sayıları,
2. Gövde odunlarının ihtiva ettiği reçine (oleoresin) miktarları,
3. Yayılış bölgeleri ve ekolojik şartlara göre reçine üretimine uygunluk derecesidir.

1. Reçine kanallarının büyüklükleri (genişlikleri) ve birim yüzeydeki sayıları fıstık çamında Huş (1954,s.7-8), karaçamda Göker(1969, s.22), kızılçamda Selik (1965,s.20), sarıçamda ise Eliçin (1969,s.100) tarafından bulunmuştur. Bu değerler Tablo 10'da verilmiştir (Şad 1976, s.115).

Tablo 10. Çam türlerimizin reçine kanallarının genişlikleri ve birim yüzey (1 cm^2) deki sayıları.

Çam türleri	Reçine kanallarının			
	Genişlikleri (Mikron olarak)			1 cm^2 deki sayıları
	Minimum	Maksimum	Ortalama	Ortalama
Fıstık çamı (Pinus pinea)	87.5	175.0	126.0	33 (*)
Karaçam (Pinus nigra)	60.0	188.0	124.0	59
Kızılçam (Pinus brutia Ten.)	60.0	140.0	100.0	50.0
Sarıçam (Pinus silvestris L.)	75.67	125.58	93.302	-

Çam türlerimiz arasında gövde odunlarında (enine kesit) birim yüzey (1 cm^2) deki reçine kanalı sayısı ve genişlikleri en fazla karaçamda bulunur. Diğer şartlar aynı kalmak üzere bu tür reçine üretimine en uygundur.

(*) Bu değer diri ve öz odun itibarıyla verilmiş 1 cm^2 deki reçine kanalı sayılarının ortalamasıdır.

2. Söz konusu çamlarımızın gövde odunu içerisinde bulunan, kâğıt hamuru, selüloz ve odun lifi ürünlerinin çeşitle endüstri dallarında kullanımı olumsuz yönde etkileyen reçine miktarlarını gösterir Tablo 11 aşağıdadır (Berkel ve Huş 1951,s.76 ve 1952, s.13).

Tablo 11. Dört çamda gövde odunu içerisindeki reçine miktarları.

Çam türleri	Minimum ve maksimum reçine miktarı (%)	Diri ve öz odundaki reçine miktarlarının ortalaması (%)	Gövde odunundaki reçine miktarlarının ortalaması (%)
Kızılçam (P.brutia)			
Diri odun	1.66-4.33	2.74	7.32
Öz odun	11.83-33.14	18.96	
Karaçam (P.nigra)			
Diri odun	1.99-9.01	3.21	4.68
Öz odun	7.17-33.45	10.25	
Sarıçam (P.silvestris)			
Diri odun	2.04-6.19	4.19	6.81
Öz odun	4.23-16.76	9.17	
Fıstık çamı (P.pinea)			
Diri odun	2.10-6.62	3.47	7.75
Öz odun	5.28-23.30	14.16	

Dört çam türünün gövde odunlarındaki ham terebentin miktarlarının genel ortalamasına bakıldığında en fazla fıstıkçamı ve kızılçam gelmekte sarıçam ve karaçam daha düşük sırayı almaktadır. Haliyle ekstraksiyon metoduyla reçine üretimine en uygun fıstıkçamıdır.

3. Fıstıkçamı yayılış sahası olarak reçine üretimine müsait şartlarda bulunmaktadır (Şad 1976,s.117). Fakat çamfıstığı adı verilen tohumları, odun ve kabuğu reçinesine oranla daha karlıdır. Reçine üretimi

kozalaklarının tohum sayılarının düşmesine sebep olduğu da F.Fırat tarafından belirtilmektedir (Şad 1976,s.117).

Bu nedenlerden dolayı bu çamın reçine üretimi dışında bırakılması daha iyi olacaktır.

Karaçam yayılış itibariyle denizin aksi yönündeki yamaçlarda yer almaktadır. Reçine üretimi için elverişli yetişme muhiti şartlarında değildir. Yüksek, dolayısıyla soğuk bölgelerde yer alması gibi nedenlerden dolayı reçine üretimine uygun olmayacağı düşünülebilir. Zira yurdumuzda (25-30 sene önce) bu çam türünde reçine üretimi yapılmış ve üretim tekniğinin taripkar oluşu rakım fazlalığı reçinenin çok yavaş akışı ve kalifiye eleman yokluğu gibi menfi nedenlerden dolayı verim alınamamış ve terkedilmiştir.

Fakat yurdumuza nazaran daha kuzeydeki Yugoslavya ve Avusturya'da karaçamlardan asit pasta metoduyla reçine üretimi yapıldığı Pejoski, Mazek-Fialla gibi uzmanlarca bildirilmiştir (Şad 1976,s.118). Bizde de talep artması, ihracat imkanlarının ortaya çıkması gibi durumlarda uzmanların gösterdiği uygun sahalarda karaçamlardan üretim yapılabilir.

Kızılçam ormanları sırasıyla Akdeniz, Ege ve Marmara Bölgelerinde yayılmaktadır. Türkiye'de reçine üretimine nitelik ve miktar yönünden en uygun sahanın Akdeniz bölgesi olduğu bu konudaki araştırmalarla tesbit edilmiştir. Ayrıca bu sahadaki kızılçamlardan üretilerek reçinenin diğer ülkelerdeki çam türlerinden üretilen reçinelerle aynı ayar da olduğu Mecit Okay tarafından belirtilmiştir (Şad 1976,s.118).

Hatta bu çam türünün yayılış alanı içerisinde fazla maki alanları yer almaktadır. Bu alanların ağaçlandırılmasıyla ormancılığın milli ekonomiye olumlu etkisi olabileceği gibi, erozyonla toprakların aşınması da önlenmiş olacaktır. Bu sonuçlara göre kızılçam reçine üretimine çok müsait ekolojik şartlarda bulunmaktadır.

Sarıçam (Pinus silvestris L.) genelde yüksek sahil dağlarının kuzeyinde bulunmamakta, güney yayılış sahalarında ki dağların ise kuzey yamaçlarında bulunmaktadır (Şad 1976,s.119). Bu özelliklere göre ekolojik yönden reçine üretimine müsait gözükmemektedir. Fakat

W. Grochowski tarafından verilen bilgiye göre Türkiye'den çok daha kuzeyde bulunan Rusya ve Polonya'daki reçine üretimi sarıçamlardan yapılmaktadır. Rusya Amerika'dan sonra ikinci sırayı almakta, Polonya'da 9. sırada bulunmaktadır (Şad 1976, s.119). Bu ülkelerde iklim reçine üretimi yönünden bize göre son derece gayrimüsait durumdadır.

O halde, ihracat imkanlarının ortaya çıkması durumunda bu çamlardan reçine üretimi yapılabilir. Ayrıca, F.Üstün tarafından dört çam türü üzerinde (fıstıkçamı, karaçam, kızılçam ve sarıçam) oyma delik metoduyla (11 mm. çaplı, 25 cm³ lük) 40 ar tüp reçine örneği toplanarak yapılan bir araştırmada reçine akış zamanları Tablo 12'de gösterilmiştir (Şad 1976, s.120).

Tablo 12. Oyma delik metoduna göre reçine akış zamanları

Çam türleri	Örneğin alındığı yer	Ortalama reçine akış zamanı
Fıstıkçamı	Antalya (Manavgat)	İki saatten biraz fazla
Karaçam	Bolu (Kızılcahamam, Dursunbey)	3-7 gün arasında
Kızılçam	Antalya (Düzlerçamı, Manavgat)	2 saat
Sarıçam	Bolu	3-7 gün arasında

Tablodan da görüldüğü üzere en kısa akış diğer şartlar (türe has özellikler, yetiştirme muhiti v.b.) dışında kızılçamda mümkün olmaktadır.

Bu açıklamaların ışığında fıstıkçamı ve halepçamı yukarıdaki nedenlerden dolayı reçine üretimine alınmaması gerekir. Geriye kalan fıstıkçamı, kızılçam ve sarıçamdan reçine üretilmeye en uygun tür kızılçamlardır. Fakat belirtildiği gibi iç ve dış reçine talebinin artması ve ekonomik sınırlar içinde kalınabildiği takdirde karaçam ve sarıçamlardan da reçine üretimi yapılması mümkündür.

2.3.6. Türkiye'de Reçine Üretiminin Ekonomik Analizi

Yurdumuzda reçine üretimine "Olur" denimesi çok zor olmuştur. Bunun en büyük nedeni dünya ülkelerini bu konuda izlemeyişimiz ve gerekli potansiyelimizi araştırmayışımızdır. 1953 senesinde üretim yapılmasının mümkün olup olmadığı hakkında işletme müdürlüklerine yazı ile sorulmuş ve hepsinden üretimi yapılamıyacağı şekilde cevaplar alınmıştır. Ayrıca İ.Ü. Orman Fakültesi'nden bilgi istenmiş, cevapta Türkiye'de reçine üretimini ekonomik olmayacağı ve bu işten vazgeçilmesi gerektiği bildirilmiştir. Türkiye'de son senelerdeki reçine üretimi miktarları Tablo 13'de verilmiştir.

Tablo 13. Türkiye'deki reçine üretimini yıllara göre dağılımı

Yıllar	Toplam üretim (Ton)
1971	6.645
1972	6.497
1973	4.357
1974	2.651
1975	1.083
1976	2.842
1977	3.478
1978	3.858
1979	3.999
1980	3.940
1981	3.847
1982	3.085 (Proğramda gözüken miktar)

Türkiye'de reçine üretimi 1971 senesinde 6.645 ton olarak en yüksek noktadaydı. Halbuki bu tarihte diğer ülkelerdeki reçine üretim miktarları ise Tablo 14'de görülmektedir.

Tablo 14. Dünyada reçine üretimi (1971)

Ülkeler	Miktar (Bin ton)
A.B.D.	484
Rusya	170
Çin	200
Portekiz	110
İspanya	20
Meksika	20
Yunanistan	20
Türkiye	6

Halbuki 1980 tarihlerinde O.G.M. tarafından Yunanistan'da görevlendirilen ve sonradan yurdumuzdaki mevcut potansiyeli araştıran Ali Topçuoğlu senelik 20 bin ton reçine üretebileceğimizi bildirmiştir. Mevcut üç sektörümüzün ise üretimin arttırılamaması konusundaki görüşleri aşağıdadır:

Orman işletmecisi üretimin yapıldığını fakat alıcı bulunmadığını bu nedenle ellerinde stok fazlalığı olduğunu belirtmektedir. Sanayici fiyatların çok yüksek olduğunu söyleyerek daha düşük maliyetle ithal edebileceğinden bahsetmektedir. İhracatçı ise üretilen miktarın çok düşük olduğunu, ihracat yapılabilmesi için ihraç edilecek miktarın fazla, fakat fiyatının düşük olması gerektiğini bildirmektedir.

1982 senesinde İzmir-Çeşme'de reçine konusundaki problemlere çözüm aranması için düzenlenen toplantıda O.G.M. Ömer Özen konuşmasında problemlerin çözümünde şu konuların esas alınmasını tavsiye etmiştir (İkinci Reçine Toplantısı 1982,s.10)

"Memleket ormanlarına zarar vermeden mümkün olduğu kadar çok miktarda ve normal fiyatlarla istihsal yapıp memleket ihtiyacını karşıladıktan sonra artanını dışarıya satarak döviz elde etmek"

O.G.M.nün amenajman planlarına göre ülkemizdeki kızılçam ormanlarımızdan üretililebilecek reçine potansiyeli 9.352.477 kg. olarak tesbit edilmiştir. 1982 senesi için reçine üretim programı 3085 tondur.

1982 senesi itiberiyle;

1798 ton reçine üretilmiştir.

1448 ton reçine satılmış,

1642 ton reçine stoğu bulunmaktadır.

1977 senesinden 1978 senesine devrederken stok miktarı 252.6 ton iken son senelerde stok devirleri büyük oranda artmış ve 1981 senesinde 1.584.3 tona yükselmiştir. Bu stok 1982 senesinin üretim planının yarısı kadardır. Haliyle üretim programları stok miktarlarına bağlı kalınarak düşük tutulmuştur. O.G.M. nün üretim miktarını düşük tutması buradan kaynaklanmaktadır.

Problemin çözümü kaliteli bir reçine üretimiyle sağlanabilir. Üretimdeki işçilerin sürekli kontrol edilmesiyle reçinedeki kalite yükseltici terebentinin buharlaşmasını önlemek gerekir. Ayrıca stoklamayı havuzlarda değil galvanizli sac varillerde depolarda yapmalıdır. Zira şu andaki reçine havuzlarının bazıları kalaslarla örtülürken bazıları da su ile örtülmektedir.

İzmir-Çeşme toplantısında O.G.M. Üretim-Pazarlama Dairesi Başkanı Ziya Günay'ın verdiği bilgilere göre 1 kg. reçinenin maliyet analizi şöyledir:

İstihsal masrafı	54 TL.
Tevzi masrafı	18 TL.
Tarife bedeli	6 TL.
Satış masrafı	5 TL.
T o p l a m	83 TL.
% 20 orman imar masrafı	16.6 TL.
% 3 bakanlık fonu	2.99 TL
Maliyet bedeli	102.59 TL/kg. dir.

1982 senesi için reçinenin muhammen satış bedeli 105 TL/kg.

1982 senesi için reçinenin tahsis satış bedeli 110 TL/kg.

Daha önceki yıllarda ise reçine fiyatları şöyle olmuştur.

Yıllar	Fiyat (TL/kg.)
1971	3.75
1972	5 00
1973	5.00
1974	5.00-7.00
1975	7.00-10.00
1976	12.50-17.15
1977	13.45-28.60
1978	20.00-30.15
1979	35.00-55.25
1980	65.00-100.00
1981	75.00-100.00
1982	110.00- (Tahsis)

Belirtilen bu fiyatlara % 3 özel idare hissesi

% 3 bakanlık fonu

% 1-2 tellaliye (ihalelerde)

% 12.5 istihsal vergisi

% 0.4 karar pulu olmak üzere toplam

% 20.9'a varan satış fiyatlarını artırıcı unsunlar ilave edilmektedir. Satış fiyatlarının % 25'ine varan vergilerin indirilmesi için gerekli mevzuat düzenlemelerinin yapılması zaruri gözükmektedir.

Reçine üreticisi olan diğer ülkelerde üretimin planlanmasından fiilen üretime, üretilen reçinenin fiyatlarından ihracatına kadar uzanan konulara çok büyük önem verilmektedir. Reçinenin ekonomik değeri özellikle türevlerinin endüstrideki kullanma oranı arttıkça daha da artmaktadır. Belli başlı reçine üreticisi ülkelerdeki kolofan üretim, tüketim ve satışları Tablo 15'de verilmiştir (Huş 1984, s.22). Bu ülkelerden Portekiz 7-8 bin tonunu iç tüketime harcayıp diğerini ihraç etmektedir. Dış piyasada rekabet edebilmesi için devletten her türlü desteği görmektedir. Hindistan ise iç tüketime 44.000 ton kullanıp gerisini ihraç etmektedir.

Tablo 15. Çeşitli ülkelerdeki kolofan üretim, tüketim ve ihracat miktarları (Ton).

Ülkeler	Yıllar						
	1975	1976	1977	1978	1979	1980	
PORTEKİZ	Ü	108.002	108.874	78.848	-	-	-
	T	3.966	3.905	2.591	-	-	-
	İ	49.955	84.581	65.793	-	-	-
YUNANİSTAN	Ü	10.812	10.919	8.618	5.840	6.306	-
	T	-	-	-	-	-	-
	İ	5.969	6.331	4.502	5.893	2.718	-
FRANSA	Ü	8.770	7.490	3.000	2.660	2.380	2.100
	T	20.481	35.378	22.300	29.490	30.270	26.984
	İ	-	-	-	-	-	-
MEKSİKA	Ü	44.740	39.344	39.900	40.250	42.028	42.886
	T	-	-	-	-	-	-
	İ	-	-	-	-	-	-
ARJANTİN	Ü	500	750	1.200	2.000	3.500	4.200
	T	7.942	6.896	4.412	6.890	6.500	6.500
	İ	-	-	-	-	-	-

(Ü = Üretim, T = Tüketim, İ = ihracat)

Reçine ithal eden ülkelerin başında B.Almanya, Japonya ve Danimarka gelmektedir. 1981 yılında B.Almanya 44.000 ton, Japonya 50.000 ton kolofan ithal etmişlerdir. Kolofanın 1982 de C.İ.F. 470-500 Dolar/ton'dur. Bugünse 650 Dolar/ton civarındadır. O halde Türkiye üretemediği her 1000 ton kolofan için 1982 fiyatlarına göre $650.000 \$ \times 760 = 494.000.000$ TL karşılığı döviz kaybına uğramaktadır.

Türkiye'deki reçine ticaretinin bugünkü durumunu aşağıdaki üç unsur ortaya koymaktadır:

1. Reçine ithalatı,
2. Reçine ihracatı,
3. Fiyat.

1. Reçine ithalatı

1956 senesinden önceki durumda üretim yapılmadığından ihtiyaç

ithalatla karşılanmıştır.

1955-1967 seneleri arasında yıllık ortalama ithal edilen reçine 158.1 ton, terebentin 314.3 ton, kolofan 3.4 tondur (Şad 1976, s.76).

1983-1986 yılları arasında reçine ve türevlerinin ithalatı Tablo 16'da verilmiştir (Özer, O.G.M., Raporu)

Tablo 16. 1983-86 yılları arasında ithal edilen reçine, terebentin ve kolofan miktarları (Kg. olarak)

Yıllar	Reçine	Terebentin	Kolofan
1983	2	-	462.665
1984	-	171	1.196.247
1985	810	2.548	285.287
1986	10.000 (1)	(2) +	+

(1) Sadece Ocak-Temmuz ayları arasındaki ithalat miktarı

(2) Bilinmiyor.

Tablodan görüldüğü üzere ithalat büyük oranda artmıştır. İthalatın yapıldığı ülkelerden B.Almanya ve Yunanistan'dan reçine, B.Almanya (% 95) ve İngiltere (% 4.1) den terebentin, Yunanistan, Yugoslavya, Çin, Formoza, Hollanda, İtalya'dan da kolofan alınmıştır. Dahili ihtiyacın yurtiçinden karşılanamayışı zaten kıt olan dövizimizin bir kısmının yabancı ülkelere gitmesine neden olmuştur.

2. Reçine ihracatı

1955-67 seneleri arasında yılda ortalama ihraç edilen reçine miktarı 47.2 ton, kolofanda 101.1 ton olmuştur, terebentin ihracatı olmamıştır (Şad 1976, s.78). Son senelerdeki ihracat durumumuz ise Tablo 17'de gösterilmektedir (Özer, O.G.M. Raporu)

Tablo 17. 1983-85 yılları reçine, terebentin ve kolofan ihracatı

Yıllar	Reçine (kg)	Terebentin (kg)	Kolofan (kg)
1983	750	-	4.062
1984	5.467	-	-
1985	23.850	-	283.207

İhracatın yapıldığı ülkelerden Libya, Kıbrıs, İngiltere (% 88.4), İtalya (% 8.7) ve Bulgaristan (% 2) reçine almışlardır. Terebentin ihracatı yoktur. Kolofan ihracatı ise Yunanistan (% 91.5), Yugoslavya (% 3.68), B.Almanya (% 3.2), İtalya (% 5.8), Hollanda (% 14.8) ve Yunanistan'a (% 68.6) belirtilen miktarlarda gerçekleşmiştir. 1982'de İzmir-Çeşme'deki toplantıda ham reçine ihracatının yasaklanmasına oy birliği ile karar verilmiştir.

3. Fiyat

1958-66 yılları arasında reçinenin kilogram fiyatı yılda ortalama 192.5 kuruş olmuştur. Aynı senelerde Fransa'da 160 kuruş, Yunanistan'da 110-130 kuruş, İspanya'da ise 90 kuruştur. Reçinemizin maliyeti yüksek olduğundan rekabet edilememiştir (Şad 1976). Günümüzde ise 1982 yılı itibariyle durum Tablo 18'de verilmiştir (Özer, O.G.M. Raporu).

Tablo 18. Reçine satış fiyatı

Yıllar	Tahsis fiyatı TL/Kg	İhalede teşekkür eden fiyat ortalaması TL/Kg
1981	100	93
1982	110	115

Yine O.G.M. tarafından İzmir-Çeşme'deki toplantıda alınan kararla ham reçinenin fiili masrafını düşürecek rasyonelizasyon tedbirleri üzerinde önemle durulması kararlaştırılmıştır.

Özel sektör reçine üretiminde, satış ve işlenmesinde devletle karşılıklı bütünleşememekten dolayı çok zorluklar çekmektedir. Özel sektörün reçine işletmeleri bugünkü şartlara göre işleyebilecekleri hammaddeyi bulamamaktadırlar. Bunun nedenlerinden en önemlisi O.G.M. nün reçine endüstrisinin ekonomiye sağlayacağı yararı iyi değerlendirilmesidir. Zira İzmir-Çeşme'deki toplantıda Dr.Hilmi Evin Ertür Edremit'teki fabrikada hammadde sıkıntısı çekildiğini 2 senedir (1980-82) tesisin çalışmadığını belirtmiştir. Nedeni basittir. Köklerin değerlendirilmesi için bir standartın yokluğu ve O.G.M. ile anlaşılamayışıdır.

İzmir-Çeşme'deki toplantıda alınan kararlardan birisi de; bazı işletmelerde reçine üretiminin özel sektöre yaptırılmasıdır. Reçine üretiminde D.Y.O. firması asit pasta metoduyla reçine üreten tek özel sektördür. 1985 Temmuzunda, D.Y.O. reçine bölümünde hammadde sorumlusu, İbrahim Öztürk ile yapılan görüşmede kendilerinin işçiye eldiven, önlük, saksılara kapak v.b. kalite artırıcı ve işçi sağlığını koruyucu tedbirler aldıklarını bahsetmiştir. Prof.Dr.Savni Huş, D.Y.O. nun ürettiği kolofanın WW standardına girebilen açık bir renkte olduğunu bildirmiştir (Huş 1984, s.10).

Reçine üreticisi özel sektörler arasında D.Y.O. firmasınca 1983-1985 senelerinde ormanlardan üretilen reçine miktarı şöyledir. 1983'de 392.457 kg., 1984'de 398.608 kg., 1985'de 221.647 kg. dır.

D.Y.O. kullandığı asit pastayı önce Yunanistan'dan ithal etmiştir. Sonra bu pastayı kullanmayarak kendi fabrikasında asit pasta üreterek kullanmıştır. Şu anda yurdumuzda asit pastayla üretimi sadece bu kuruluş yapmaktadır.

Şu anda 23 adet özel sektör firması reçine kullanmaktadır. 1982 senesinde yurdumuzda üretilen reçineyi satın alarak işleyen firmalar Tablo 19'da gösterilmiştir (Özer, O.G.M. Raporu).

Tablo 19. Yurdumuzda reçine hammaddesini kullanan başlıca firmalar.

Firma	Reçine miktarı (Ton)	
	1981 yılı	1982 yılı
SEKA	2500	1451
RESTAŞ	180	686
D.Y.O.	645	457
PAKİMSAN	106	93
AYSAN	405	895
SAĞLAMLAR	-	3
ÇETİN GÜNDÜZ	24	-
ORTAŞ	84	93
D.K.K.	-	40
PETROYAK	-	25
BROGSAN	-	25
T O P L A M	3944	3768

Tablodan görüldüğü üzere en çok SEKA kuruluşu reçine harcamaktadır. SEKA bu reçineyi kâğıt tutkallı yapımında kullanmaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyalin Ormandaki Durumu ve Örneklerin Alınışı

Üzerinde çalışılan materyal yurdumuz kızılçam (Pinus brutia Ten.) ormanlarında Mazek-Fialla reçine metoduyla üretilen reçine (oleoresin) dir.

Yurdumuzdaki reçine üretim bölgelerinden dört ayrı saha seçilerek Ağustos ayı içerisinde örnekler alınmıştır.

1. İzmir Bölgesi - Karabel işletmesi,
2. Denizli Bölgesi - Sarayköy işletmesi,
3. Muğla Bölgesi - Köyceğiz işletmesi,
4. Antalya Bölgesi - Düzlerçamı işletmesi.

İzmir-Karabel işletmesinde Ağustos ayının ilk günlerinde reçine üretiminde bulunan işçilerden materyal konusunda bilgi alınmıştır. İşçiler dolmuş varillerin zamanında işletme tarafından alınmadığını bildirmişlerdir. Ağzı lastik kapaklı kavanozlara saksılardaki reçine dikkatlice doldurulmuş ve birer kg.lık iki örnek alınmıştır.

Deniz-Sarayköy işletmesinde örnekler reçine bölgesindeki orman yolu üzerinde bulunan varillerden alınmıştır. Bu varillerin bazılarının ağızları açık bulunmaktaydı.

Muğla -Köyceğiz işletmesinde saksılar dolmuş halde ve reçine üretilen ağaçların diplerinde bulunuyordu. Buradan alınan örneklerden bir kısmı ağaç üzerindeki saksılardan bir kısmı da yerde dolu haldeki saksılardan alınmıştır.

Antalya-Düzlerçam işletmesinde ağaç diplerinde dolu halde saksılara rastlanmamıştır. Ağaç üzerinde ekseriyette taze halde, kristalleşmemiş, akıcı haldeki reçine örneği alınmıştır.

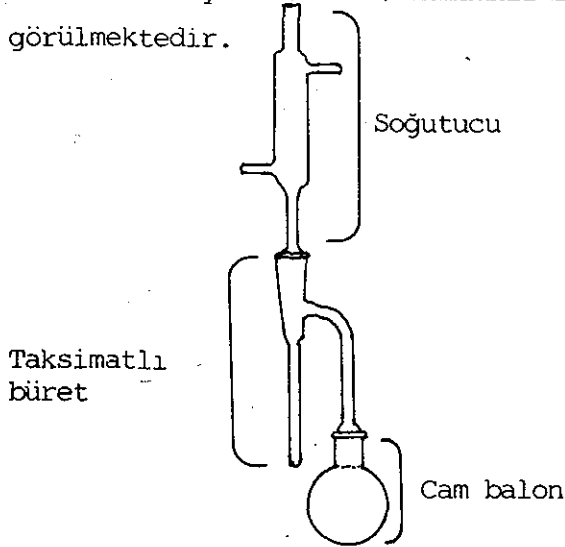
Dört ayrı bölgeden örneklerin alınması günlerinde hava şartları aynı özelliklerde olup açıktır.

3.2. Fiziksel ve Kimyasal Testler

Dört bölgeden alınan örneklerin beyaza yakın bir renkte olup, kendine has bir koku ve tadı bulunmaktadır.

1. Su tayini

Reçineyi çözücü olarak Xylol (Merck) kullanılmıştır. Deney düzeneği Şekil 19'da görülmektedir.



Şekil 19. Su tayininde kullanılan sistemin şeması.

Her bölgeden iki örnek alındığından bölge başına iki adet su tayini yapılmıştır. Kuru olarak darası alınmış cam balona reçine kavanozu iyice karıştırıldıktan sonra 150 gram reçine örneği konmuştur. Daha sonra balona 200 ml. Xylol ilave edilmiştir. Cihazın ısıtılması yoğunlaştırıcıdan dakikada 200 damla damlayacak şekilde ayarlanmıştır. Taksimatlı cam boruda su seviyesi yükselmeyinceye kadar kaynatılmıştır. Sonunda cam borudaki su miktarı okunmuştur (Astm D 803-65/1970).

% su miktarı = $\frac{V}{W} \times 100$ burada,
V = 20°C de ml. olarak suyun hacmi,
W = Gram olarak örneğin ağırlığı.

2. Safsızlık tayini

Safsızlık tayininde organik (yaprak, odun, karınca, sinek v.b.) ve inorganik (çakıl, kum v.b.) maddeler beraberce düşünülmüştür.

Her bir örnek için üç deney dolayısıyla her bir bölgeden 6 deney yapılmıştır.

Kuru olarak darası alınmış 2 nolu krozelere reçine örneği konmuştur. Reçineli krozenin ağırlığı hassas tartı cihazıyla kaydedildikten sonra şırıngayla örnek üzerine eter uygulanarak reçine çözündürülmüş ve tamamen krozeden süzülmesi sağlanmıştır. Kroze ve içindeki safsızlıklar iyice kurutulduktan sonra tartılmış bulunan ağırlıktan krozenin kuru ve boş ağırlığı çıkarılarak safsızlık miktarı bulunmuş ve % olarak ifade edilmiştir (Hafızoğlu).

3. Asit sayısının tayini

Bu tayinde ASTM: D-803-65 nolu standardı esas alınmış ayrıca T.S.E. tarafından hazırlanan çam reçinesi kolofanda asit sayısı tayini isimli standart taslağından da yararlanılmıştır.

3.95-4.05 gr. oranında reçine örneği alınıp 0.001 gr. hassasiyetle tartıldı. Bu miktardan daha önce bulunan su ve safsızlık oranı düşüldü ve örnek 250 ml.lik bir erlen içinde 100 ml. % 95'lik etil alkolle çözündürüldü. Örneğin çözülmesi için gerektiğinde erlen hafifçe ısıtıldı. Erlene 1 ml. fenol ftalein ilave edilerek 0.5 normal potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi ile titre edildi. Erlendeki çözeltinin rengi kalıcı açık pembeye dönüşünce titrasyona son verildi. Asit sayısı, 1 gr. kolofanda bulunan serbest asidi nötrleştirmek için gerekli potasyum hidroksitin miligram cinsinden miktarı olarak verilmektedir.

$$\text{Asit sayısı} = \frac{\text{A.N. } 56.1}{\text{B}} \quad \text{Burada:}$$

A = Örneği titre etmek için kullanılan alkalinin ml. miktarı,

N = Alkali çözeltinin normalitesi,

B = Kullanılan örneğin kuru gram miktarı.

4. Sabunlaşma sayısının tayini

Tayinde ASTM: D 803-65 nolu standart esas alınmış kalorimetrik yolla tayin yapılmıştır. Yaklaşık 0.001 gr. hassasiyetle 2.95-3.05 gr. örnek alınarak su ve safsızlık miktarları bundan çıkarılmıştır. Örnek 50 ml. % 95'lik etil alkolle erlen içinde çözündürülerek üzerine pipetle 50.0 ml. 0.5 N ayarlı alkollü KOH çözeltisi ilave edildi. Erlen bir geri soğutucuya bağlanarak ısıtıcı üzerine yerleştirildi ve geri soğutucudan damlamanın başlamasından sonra 40-60 dakika süre ile ısıtıldı. 50 ml. alkol ve 50 ml. 0.5 N KOH kullanarak 3 kör (şahit) deneme yapıldı. Çözeltiler soğutulup 1 ml. timol mavisi indikatörü ilave edilerek ayarlı 0.5 N sülfirik asit (H_2SO_4) le titrasyon yapılmıştır. Titrasyona, çözeltinin rengi koyu maviden sarımsı yeşile daha sonra da açık sarı renge dönüşüncüye kadar devam edildi.

Sabunlaşma sayısı 1 gr. kolofanın nötürleştirildikten sonra, sabunlaşmasında kullanılan potasyum hidroksitin (KOH) mg. olarak miktarıdır. Buna göre;

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = \frac{(\text{B}-\text{A}) \times \text{N} \times 56.1}{\text{C}} \quad \text{Burada:}$$

B = Kör denemede tüketilen asit hacmi (ml.),

A = Örneğin titrasyonunda tüketilen asidin hacmi (ml.),

N = Asidin (H_2SO_4) normalitesi,

C = Örneğin kuru olarak ağırlığı (gr.) dir.

5. Reçine asitlerinin tayini

Tayinde ASTM: D 803-65 nolu standart esaslanmış ve potansiyometrik metodla tayin yapılmıştır.

$$\text{Asit sayısı} = \frac{\text{A.N. } 56.1}{\text{B}} \quad \text{Burada:}$$

A = Örneği titre etmek için kullanılan alkalinin ml. miktarı,

N = Alkali çözeltinin normalitesi,

B = Kullanılan örneğin kuru gram miktarı.

4. Sabunlaşma sayısının tayini

Tayinde ASTM: D 803-65 nolu standart esas alınmış kalorimetrik yolla tayin yapılmıştır. Yaklaşık 0.001 gr. hassasiyetle 2.95-3.05 gr. örnek alınarak su ve safsızlık miktarları bundan çıkarılmıştır. Örnek 50 ml. % 95'lik etil alkolle erlen içinde çözündürülerek üzerine pipetle 50.0 ml. 0.5 N ayarlı alkollü KOH çözeltisi ilave edildi. Erlen bir geri soğutucuya bağlanarak ısıtıcı üzerine yerleştirildi ve geri soğutucudan damlamanın başlamasından sonra 40-60 dakika süre ile ısıtıldı. 50 ml. alkol ve 50 ml. 0.5 N KOH kullanarak 3 kör (şahit) deneme yapıldı. Çözeltiler soğutulup 1 ml. timol mavisi indikatörü ilave edilerek ayarlı 0.5 N sülfirik asit (H_2SO_4) le titrasyon yapılmıştır. Titrasyona, çözeltinin rengi koyu maviden sarımsı yeşile daha sonra da açık sarı renge dönüşüncüye kadar devam edildi.

Sabunlaşma sayısı 1 gr. kolofanın nötürleştirildikten sonra, sabunlaşmasında kullanılan potasyum hidroksitin (KOH) mg. olarak miktarıdır. Buna göre;

$$\text{Sabunlaşma sayısı} = \frac{(\text{B}-\text{A}) \times \text{N} \times 56.1}{\text{C}} \quad \text{Burada:}$$

B = Kör denemede tüketilen asit hacmi (ml.);

A = Örneğin titrasyonunda tüketilen asidin hacmi (ml.),

N = Asidin (H_2SO_4) normalitesi,

C = Örneğin kuru olarak ağırlığı (gr.) dir.

5. Reçine asitlerinin tayini

Tayinde ASTM: D 803-65 nolu standart esaslanmış ve potansiyometrik metodla tayin yapılmıştır.

0.001 gr. hassasiyetle tartılan 4.95-5.05 gr. örnek 250 ml. lik erlende 100 ml. metanolle çözüldü sonra 5 ml. metil sülfirik asit çözeltisi eklenerek erlen geri soğutucuya bağlandı. Düzenek 30 dakika geri dönüş olacak şekilde ısıtıldı. Soğutulup (ılıtılıp), 300 ml.lik behere boşaltılıp toplam 100 ml. alkol kullanılarak 5 defa çalkalanarak aktarıldı.

PH, standart tampon çözeltisi kullanılarak dengeye getirilip saf su ile iyice yıkandı. Sonra büret ucu çözeltiye batmayacak şekilde ayarlanıp, elektrotların her birinin yarından fazlası örnek çözeltiyi ihtiva eden behere batacak şekilde ayarlandı. Karıştırma hızı önce yavaş sonra sıçrama olmayacak şekilde ayarlandı. Başlangıç PH değeri kaydedilip, uygun miktarlarda KOH çözeltisi ilave edilerek her bir ilaveden sonra PH değeri sabit oluncaya kadar beklenilip PH değeri ve harcanan çözelti kaydedildi. PH daki değişme 1.0-1.5 oluncaya kadar 5 er ml.lik KOH çözeltisi PH daki değişme 0.3 PH sınırını aşınca kadar da 1'er ml.lik çözelti ilave edildi. Daha sonra ilave edilen birim hacim çözelti başına PH'da belirgin bir düşüşün gözleendiği birinci uç noktayı geçene kadar 0.1 ml. veya daha düşük miktarda çözelti ilave edildi. İkinci dönüm noktasının bulunması için de aynı yol izlendi. Titrasyon PH = 12 'de bitirildi.

Dönüm noktaları (0.1 ml. 0.5 N KOH çözeltisi başına PH'ın maksimum değiştiği nokta) 0.1 ml. hassasiyetle tayin edildi. Bu noktalar mililitre olarak ilave edilen KOH'ın miktarına karşı PH'ın değişmesinin grafiği ile de gösterildi.

6. Sabunlaşmayan maddelerin tayini

Tayinde ASTM: D 803-65 nolu standart esas alınmış ve Hafızoğlu tarafından önerilen bazı modifikasyonlar da uygulanmıştır.

250 m.lik erlenmeyere 5.00 ± 0.01 gr. örnek tartılıp konularak 50 ml. KOH çözeltisi (Lt.de 132 gr. KOH) ilave edildi. Erlen geri soğutucuya bağlanıp geri soğutucudan damlamanın başlamasından itibaren 1.5 saat süreyle arasıra sallanarak ısıtıldı. Daha sonra erlen geri soğutucudan alınarak içerisine 50 ml. saf su ilave edildi ve 300 ml. ka-

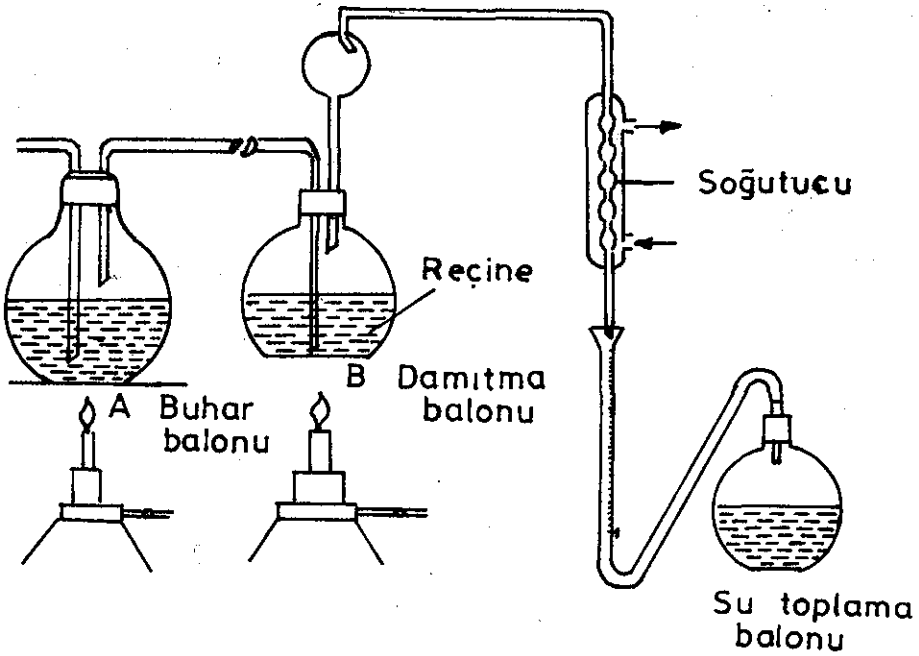
pasiteli ayırma hunisine aktarıldı. Erlende kalan çözelti 40 ml. eterle karıştırılıp ayırma hunisine ilave edildi. Huni çalkalanarak eter tabakası ayrılınca kadar beklenip alttaki sıvı sabun çözeltisi diğer bir ayırma hunisine aktarıldı. 1. huninin üst tabakasındaki eter ekstraktının kaybına engel olmak için huninin dibinde bir miktar sıvı sabun çözeltisi bırakıldı. İkinci hunideki çözeltiyi sabunlaştırmak için 30 ml. eter ilave edilerek karıştırıldı ve alt tabakadaki sabun çözeltisi orjinal erlene boşaltıldı. Üst tabaka da 1. huniye alındı. Daha sonra sabun çözeltisi erlendenden 2. huniye dökülüp erlendeki artık sabun tabakası eterle alınarak tekrar 2. huniye boşaltıldı. 30 ml. eter ilave edilerek ekstrakte edilip sabun tabakası tekrar erlene ve eter tabakası da 1. huniye alındı. 1. huninin altındaki az miktarda bulunan sabun çözeltisi de dikkatle erlene alındı. Kombine haldeki sabun çözeltisi ikinci huniye tekrar dökülüp 30 ml. eterle 4 defa ekstrakte edildi. Tabakaların ayırımından sonra sabun çözeltisi erlene alındı. Deneyin bu kademesinden sonra işlem alt tabakadaki sabun çözeltisi üzerinde yürütüldü. Bu sabun tabakasına, içerisindeki reçine asitlerini çözünebilir serbest reçine asitlerine dönüştürmek için % 5'lik HCl ilave edildi. Fazlar birbirinden ayrıldıktan sonra alttabakadaki su fazı 3 defa 40 ml., 30 ml. ve 30 ml. eterle ekstarkte edilerek dikkatlice üstteki eter fazına boşaltıldı. Sonunda eter (reçine asitleri) fazı kuru olarak darası alınmış bir behere boşaltıldı. Hunideki artık çözelti eterle çalkalanarak tekrar behere boşaltıldı. Beher su banyosunda kuru bir artık elde edinceye kadar kurutuldu. Sonra beher 100-105°C deki bir etüvde bir müddet kurutulup (10-20 dakika), desikatörde soğutulularak tartıldı. Beherdeki ekstrakt ağırlığı başlangıçtaki su ve safsızlıkları çıkartılmış örnek ağırlığından çıkarılarak reçine asitleri yüzdesi bulundu ve bu yüzdeyi % 100'e tamamlayan miktar sabunlaşmayanlar miktarı olarak hesaplandı. Bu yöntemle bulunan reçine asitleri yüzdesi fazların iyice ayrılamayışından dolayı çok düşük çıktığından aşağıdaki uygulamaya gidildi.

5.00 ± 0.01 gr. örnek tartılarak 250 ml.lik bir erlende alkollü KOH çözeltisiyle çözüldürüldü. Bu çözelti ve erlendeki artık çözelti eterle çalkanarak ayırma hunisine boşaltıldı. Ayırma hunisine 40 ml.

eter konularak ekstrakte edildi ve fazların ayrılmasından sonra alttaki su fazı dikkatlice diğer bir huniye alındı. Bu su fazı her defasında 30 ml. eterle 3 defa daha ekstrakte edildi. Toplanan üst tabakadaki ekstraktlar kuru darası alınmış bir behere konarak hunideki artık ekstraktlarda çalkanarak behere aktarıldı. Beher kuru bir artık elde edinceye kadar buhar banyosunda kurutulularak fırında 10-15 dakika ısıtılıp desikatörde soğutulduktan sonra tartıldı. Gerekli hesaplamalar yapılarak reçine asitleri yüzdesi, buradan da sabunlaşmayanların yüzdesi bulundu.

7. Terebentin yağı miktarının tayini

Tayinde T.S. 1048 nolu standardın ikinci mütalaası esas alınmıştır. Deneyin yapılışı sırasında Buhar balonu, Damıtma balonu ve aralarındaki cam boru soğutucuya kadar bir bezle sarılarak ısı transferi önlenmiştir Şekil 20.



Şekil 20. Terebentin damıtma cihazı.

Terebentin yağı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır:

$$\text{Terebentin yağı (yüzdesi)} = \frac{V \times 0.86}{A} \times 100 \quad \text{Burada:}$$

V = Bürette okunan terebentin yağı hacmi (ml.),

A = Deney numunesi olarak alınan reçine miktarı (gr.),

0.86 = Terebentin yağı özgül ağırlığıdır.

8. Terebentin yağının yoğunluğunun tayini.

Bir eteri yağın 20°C deki yoğunluğu verilen hacimlerdeki bir yağın ağırlığının bu hacme olan oranı anlamına gelir.

Bu miktar milimetrede gram olarak verilir ve sembolü p_{20}° dir.

Yine bir eteri yağın 20°C veya 4°C deki nisbi yoğunluğu, yağın yoğunluğunun 20°C veya 4°C deki damıtık suyun yoğunluğuna oranı demektir. Bu miktar d_{20}^{20} veya d_4^{20} dır.

Deneyde TS 768 nolu standart esas alınmış önce d_{20}^{20} bulunmuştur. Sonra d_4^{20} ye çevrilmiştir.

$$d_{20}^{20} = \frac{m_2 - m}{m_1 - m} \quad , \quad d_4^{20} = 0.99823 \times d_{20}^{20} \quad \text{Burada:}$$

m = Piknometrenin boş ağırlığı (gr.)

m_1 = Piknometrenin 20°C deki su ile dolu ağırlığı (gr.)

m_2 = Piknometrenin 20°C deki eteri yağ ile dolu ağırlığı (gr.)

Sonuçlar üç ondalık haneye kadar yazılmıştır.

9. Terebentin yağının kırılma indisi tayini

Her hangi bir eteri yağın kırılma indisi, belirli bir dalga boyundaki bir ışığın havadan, sabit sıcaklıkta tutulan yağ tabakasına geçmesi halinde geliş açısının sinüsünün kırılma açısı sinüsüne oranına eşittir.

20°C de sıvı halde bulunan yağlar için referans sıcaklığı 20°C dir.

Tayinde TS 920 nolu standarda uyulmuştur. Aletin sıcaklığı ile terebentinin sıcaklığı hava sıcaklığının çok müsait olmasından dolayı

büyük oranda aynı ve 20°C de kalmıştır. Ayrıca deneyde T 33-001 nolu Fransız standardından da faydalanılmıştır. Deneyde Abbe refraktometresi kullanılmıştır. Her bir örnekten 3 numune alınarak bölge başına 6 adet indis ölçülmüş ve bunların ortalaması alınmıştır. Ölçmede her defasında yağın damlatıldığı yüzey yumuşak mendille iyice temizlenmiştir. Belirli t sıcaklığında n_D kırılma indisi aşağıdaki formülle bulunur.

$$n_D^t = n_D^{t'} + 0.0004 (t'-t) \quad \text{Burada:}$$

$$n_D^{t'} = t' \text{ sıcaklığında (aletin) alette okunan değeridir.}$$

Tayin 4 ondalık haneye kadar gösterilmiştir.

10. Terebentin yağının optikçe aktiflik tayini

Deneyde Laurent palorimetresi kullanılarak açısı aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\alpha = \alpha_0 \frac{P \times L}{100} \quad \text{Burada:}$$

α = Spesifik döndürme açısı

α_0 = Optik çevirme açısı

L = Desimetre olarak uzunluk,

P = Yüzde itibariyle konsantrasyondur.

$$P = \% 100$$

$$L = 9.58 \text{ cm.} = 0.958 \text{ dm. olarak alınmıştır.}$$

$$20 \text{ cm.} = 2 \text{ dm. uzunluğundaki tüp yerine } 9.58 \text{ cm.} = 0.958 \text{ dm.}$$

uzunluğundaki tüple çalışılmıştır. Laurent palorimetresi ile bulunan açısı (-) yani sol tarafa dönüktür.

4. DENEY SONUÇLARI

4.1. Su Tayini

Her bölge için iki tayin yapılmış ve sonuçlar tablo halinde aşağıda gösterilmiştir (Tablo 20).

Tablo 20. Kızılçam reçinesinde, destilasyon metoduyla bulunan su miktarları

Bölge	Su oranı (%)
Izmir 1	0.26
2	0.80
Denizli 1	2.00
2	1.02
Muğla 1	0.34
2	0.06
Antalya 1	0.26
2	0.16

4.2. Safsızlık Tayini

Her bölgeden toplam iki adet numune alınarak içerdikleri safsızlıklar belirlenmiştir. Her numunede belirlenen 3 tayinin ortalaması alınarak Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 21. Kızılçam reçinesindeki safsızlık miktarı.

Bölge		Safsızlık(%)	Ortalama (%)
İzmir (I)	1	0.1088	0.0815
	2	0.1102	
	3	0.0257	
İzmir (II)	1	0.1607	0.2655
	2	0.3798	
	3	0.2562	
Denizli (I)	1	1.3237	1.1870
	2	1.6848	
	3	0.5300	
Denizli (II)	1	1.5955	0.9251
	2	0.5656	
	3	0.6143	
Muğla (I)	1	1.1225	0.7460
	2	1.0039	
	3	0.1117	
Muğla (II)	1	0.7645	0.9608
	2	0.3181	
	3	1.7998	
Antalya (I)	1	0.2189	0.2313
	2	0.2391	
	3	0.2362	
Antalya (II)	1	0.1259	0.1502
	2	0.2695	
	3	0.0554	

4.3. Asit Sayısı

Her bölgeden alınan iki kavanoz reçineden bölge başına toplam 6 adet asit sayısı sonucu hesaplanmıştır. Her kavanoz için bulunan 3 değerlerin ortalaması alınarak bölge başına 2 değere indirilmiştir (Tablo 22).

Tablo 22. Kızılçam reçinesinin asit sayısı değerleri.

Bölge		Asit sayısı	Ortalama
İzmir (I)	1	142.50	144.72
	2	146.01	
	3	145.65	
İzmir (II)	1	129.30	130.91
	2	134.16	
	3	129.78	
Denizli (I)	1	137.19	136.96
	2	135.16	
	3	136.13	
Denizli (II)	1	133.31	136.26
	2	138.06	
	3	137.42	
Muğla (I)	1	138.81	139.39
	2	139.92	
	3	139.44	
Muğla (II)	1	144.64	144.39
	2	142.30	
	3	146.26	
Antalya (I)	1	141.50	141.17
	2	141.12	
	3	140.91	
Antalya (II)	1	127.97	126.90
	2	124.82	
	3	127.94	

4.4. Sabunlaşma Sayısı

Her bir bölge için ayrı ayrı bulunan sabunlaşma sayısı değerleri ile ortalamaları Tablo 23'de verilmiştir.

Tablo 23. Kızılçam reçinesinin sabunlaşma sayısı değerleri.

Bölge		Sabunlaşma sayısı	Ortalama
İzmir (I)	1	152.86	152.76
	2	152.89	
	3	152.56	
İzmir (II)	1	137.29	138.89
	2	137.89	
	3	141.57	
Denizli (I)	1	150.81	145.84
	2	139.81	
	3	146.90	
Denizli (II)	1	150.01	152.11
	2	152.80	
	3	155.84	
Muğla (I)	1	153.20	153.91
	2	152.57	
	3	155.98	
Muğla (II)	1	148.18	150.61
	2	156.83	
	3	146.83	
Antalya (I)	1	139.31	142.33
	2	141.67	
	3	146.04	
Antalya (II)	1	129.91	130.07
	2	129.50	
	3	130.80	

4.5. Reçine Asitleri Tayini

Her kavanoz başına bulunan 3 değerın ortalaması alınmıştır. Deney sonunda bulunan rakamlar iki haneye kadar yuvarlatılarak Tablo 24 de verilmiştir.

Tablo 24. Kızılçam reçinesindeki reçine asitleri.

Bölge		Reçine Asitleri % (a)	Reçine Asitleri % (b)	Reçine Asitleri % (c)	Reçine Asitleri % (d)
İzmir	1	78.75	68.99 67.03	77.72	81.47
	2	70.79	77.03	68.74	73.08
Denizli	1	76.22	-	76.15	85.17
	2	76.23	-	75.17	85.24
Muğla	1	76.88	-	78.67	79.65
	2	77.54	-	77.77	78.02
Antalya	1	78.41	-	76.51	78.98
	2	68.44	-	67.97	68.60

(-) : Deneye devam edilmemiştir.

(a) : Deney 3.5 e göre bulunmuştur.

(b) : Deney 3.6 daki 6 a şıkkına göre yapılmıştır.

(c) : Tablo 20'den hareketle bulunmuştur.

(d) : Tablo 21'deki sonuçlardan çıkarılmıştır.

Numuneden su ve safsızlık miktarı çıkarılmıştır. Reçine asitleri 4 ayrı deney sonuçlarından alınarak topluca gösterilmiştir.

4.6. Sabunlaşmayan Nötral Maddelerin Tayini

Her bölgeden, 6 numune üzerinde alınan sonuçlar Tablo 25'de gösterilmiştir. Tabloda verilen sonuçlar 3. bölümdeki sabunlaşmayan maddelerin bulunması için yapılan son deneye uyularak verilmiştir. Tablo 24'de (c) sütunundaki değerler verilen değerlerle orantılıdır.

Tablo 25. Kızılçam reçinesindeki sabunlaşmayan madde miktarı.

Bölge		Nötral madde
İzmir	1	22.28
	2	31.26
Denizli	1	23.85
	2	24.83
Muğla	1	21.33
	2	22.23
Antalya	1	23.49
	2	32.03

4.7. Ester Sayısı

Sabunlaşma sayısından asit sayısının çıkarılmasıyla bulunan ester sayısı bölgelere göre Tablo 26'da verilmiştir.

Tablo 26. Kızılçam reçinesindeki ester sayısı.

Bölge		Ester sayısı
İzmir	1	8.04
	2	7.98
Denizli	1	8.91
	2	15.85
Muğla	1	14.52
	2	6.22
Antalya	1	1.16
	2	3.17

4.8. Terebentin Miktarı Tayini

Her örnekten 2 deney yapılmış ve bunların ortalaması alınmıştır. Sonuçlar Tablo 27'de gösterilmiştir.

Tablo 27. Kızılçam reçinesindeki terebentin miktarı.

Bölge		Terebentin (%)
İzmir	1	18.51
	2	26.92
Denizli	1	14.83
	2	14.76
Muğla	1	20.35
	2	21.98
Antalya	1	21.02
	2	31.40

4.9. Terebentinin Yoğunluk Tayini

Her bir örnek için 2 deney yapılmış bulunan sonuçların ortalaması alınarak Tablo 28'de gösterilmiştir.

Tablo 28. Kızılçam terebentininin yoğunluk değerleri.

Bölge		Terebentin yoğunluğu (d_4^{20})
İzmir	1	0.8596
	2	0.8586
Denizli	1	0.8609
	2	0.8607
Muğla	1	0.8607
	2	0.8605
Antalya	1	0.8604
	2	0.8636

4.10. Terebentin Yağının Kırılma İndisi Değeri

Her örnek için 3 ölçüm yapılmış ve ortalamaları alınmıştır. Sonuçlar Tablo 29'da gösterilmiştir.

Tablo 29. Kızılçam terebentin yağının kırılma indisi değerleri.

Bölge		Kırılma indisi değeri (n_D^{20})
İzmir	1	1.4713
	2	1.4699
Denizli	1	1.4702
	2	1.4701
Muğla	1	1.4708
	2	1.4721
Antalya	1	1.4717
	2	1.4718

4.11. Terebentin Yağının Optikçe Aktiflik Değeri

Örnekler için bulunan optik çevirme açıları Tablo 30'da verilmiştir.

Tablo 30. Kızılçam terebentin yağının optikçe aktiflik değerleri.

Bölge		Optik çevirme (α_0)
İzmir	1	- 31.05°
	2	- 39.68°
Denizli	1	- 37.10°
	2	- 35.99°
Muğla	1	- 21.83°
	2	- 35.57°
Antalya	1	- 30.83°
	2	- 34.41°

5. TARTIŞMA

5.1. Su Miktarı

Kızılçam reçinesinin su miktarı bölgeler arasında değişim göstermektedir (% 0.06-% 2.00). TS 1048 nolu standarda göre % 7'den fazla olmaması gerekmektedir. Tablo 20'de Denizli-Sarayköy bölgesinden alınan örneklerde % 1 ve % 2 oranında su bulunmaktadır. Su oranının bu bölgede diğer bölgelere göre fazla olması reçinenin ağzı açık varillerde toplanmasına bağlanabilir.

Fıstıkçamı (Pinus pinea L.) reçinesinin su miktarı ortalama % 0.30 olarak bulunmuştur (Huş 1954,s.116).

5.2. Safsızlık Miktarı

Safsızlık oranları örnekler arasında farklılık göstermektedir (% 0.08-% 0.96). Safsızlık oranı en fazla Muğla bölgesine ait olup bu miktar inorganik maddeler için üst sınır olan % 1'den düşüktür. Fısıkkçamı reçinesi için bu değer ortalama % 0.70 civarındadır (Huş 1954,s.116).

Kızılçam reçinesinin bugünkü Mazek-Fialla çizgi metoduyla yapılan üretimi,ürünün toplanıp depolanması, depolarda saklanması kademelelerinde kalite düşürücü çok yanlışı uygulamalara rastlanmaktadır.

Örneklerin alınması esnasında dolmuş saksıların ağaç diplerinde birikmiş olduğu,yol kenarlarındaki varillerin ağızlarının açık olduğu görülmüştür. Bu gibi yanlışı uygulamaların reçinedeki safsızlık miktarını artıracadı kaçınılmazdır.

5.3. Asit Sayısı

Asit sayısı 126.90 ile 144.72 arasında değişmektedir. Deneylerden alınan sonuçlara göre asit sayısı ortalaması 136 dolayında bulunmuştur.

Kızılçam reçinesi üzerinde daha önce yapılan bir çalışmada asit sayısı 140 olarak rapor edilmiştir (Joye ve ark.).

Dikili ağaçlardan elde edilen reçinede asit sayısını etkileyen faktörler çok çeşitlidir. Bunlar arasında terebentin miktarı, reçinenin bekleme süresi, depolanma şartları ve çevredeki hava ortamı başta gelmektedir. Bunlardan bazıları asit sayısını olumlu yönde etkilerken bazıları da olumsuz yönde etkileyerek asit sayısının düşmesine neden olmaktadır. Taze reçinede terebentin miktarının fazla olmasından dolayı Tablo 22'de görüldüğü gibi bazı örneklerde asit sayısı oldukça düşük bulunacaktır. Reçinenin depolanma süresinin uzaması bir taraftan terebentin miktarındaki azalmaya paralel olarak asit sayısında artışa neden olurken, diğer taraftan elverişsiz depolama şartları ve sıcak iklimin de yardımı ile oksidasyon, esterleşme ve diğer bazı reaksiyonlar sonucu olarak asit sayısında azalmaya neden olmaktadır. Netice olarak denilebilir ki asit sayısı miktarları çeşitli faktörlerin kombine etkisinin bir sonucudur.

5.4. Sabunlaşma Sayısı

Yapılan çalışmalarda sabunlaşma sayısının 130.07 ile 153.91 arasında değiştiği gözlenmiştir. Tablo 23'de görüldüğü gibi, sabunlaşma sayısı değerleri ait oldukları örneklerin asit sayısı değerlerinden daha yüksektir.

5.5. Reçine Asitleri

Reçine asitlerinin miktarı doğrudan doğruya asit sayısına etki eder ve birbiriyle orantılı olarak artış veya azalış gösterirler. Reçi-

ne asidi yüzdesi fazla olan örneğin asid sayısı da fazladır; dolayısıyla sabunlaşma sayısı da fazla olacaktır. Tablo 24'de 4 ayrı kaynağa göre reçine asidleri miktarı gösterilmiştir. b sütunundaki değerler sadece İzmir-1 kavanozundan alınmış, ayırımın zor olmasından deneye devam edilmemiştir. d sütunundaki değerlerin diğer değerlere göre yüksekliği kolofan içerisinde sabunlaşmayanlar ve nötral maddelerin de bulunmasından kaynaklanmaktadır. Sınır değerleri genelde birbirine yakındır.

5.6. Sabunlaşmayan Madde Miktarı

Sabunlaşmayan madde miktarı yapılan birkaç denemede 31.00, 32.97, 22.70 olarak bulunmuştur (Tablo 24'de b sütunu). Bu maddeler genellikle hidrokarbonlar, alkoller, aldehytler, ketonlar gibi madde gruplarını kapsamakta olup terebentin bileşenlerinin tamamı da bu sınıfa girmektedir. Terebentin bileşenlerine ek olarak sabunlaşmayan maddeler arasında bazı seskiterpen ve diterpen bileşenler de yer alır. Bu nedenle sabunlaşmayan madde miktarının çam reçinesi için (oleoresin) terebentin miktarından bir miktar daha fazla olması beklenir. Analizlerde yeterli faz ayırımı gerçekleştirilemediğinden sonuçlar beklenen miktarların üzerinde bulunmuştur. Bu fazlalık, reçine asitleri ile terebentin bileşenlerinin bozulma ürünlerinden meydana gelmektedir.

5.7. Nötral Maddeler

Alkali ekstraksiyonuyla izole edilen nötral maddeler % 21.33 ile % 32.03 arasında değişmektedir (Tablo 24'de c sütunu). Değerler ilgili terebentin miktarlarından bir miktar daha yüksektir. Bilindiği nötral maddeler sabunlaşmayan maddelerle esterlerin toplamından ibarettir. Bu nedenle nötral madde miktarının sabunlaşmayan madde miktarından daha yüksek olması gerekir.

5.8. Terebentin Miktarı

Tablo 27'de görüldüğü gibi terebentin miktarları örneklerin alındığı bölgelere göre farklı bulunmuştur. Bölge başına iki deney yapılmış ve toplam 8 değer ortalaması % 21.21 olarak bulunmuştur. Yüzde olarak en düşük değer Denizli bölgesi örneklerinden alınmıştır. Nedeni terebentinin, yanlış depolama nedeniyle reçine içerisinden uçmasıdır. En yüksek değer, taze örneklerin alındığı Antalya bölgesinden elde edilmiştir (% 31.40).

M.İlker Acar yurdumuz orjinli kızılçam reçinesindeki terebentin yüzdesini 32.1-41.2 olarak vermiştir (Acar 1986,s.21). Fıstıkçamı reçinesindeki terebentin oranı % 14.02 civarında bulunmuştur (Huş 1954, s.116). Türkiye orjinli karaçam reçinesinin terebentin yüzdesi % 28.55 dir (Acar 1986,s.21).

5.9. Terebentin Yağının Yoğunluğu

Terebentinin yoğunluk değeri Tablo 28'de görüldüğü üzere bölgesel olarak pek farklılık göstermemekte ve ortalama 0.8606 olmaktadır. Bu değer Fransız ve Türk standartlarında verilmiş sınırlar (0.855-0.870) arasında kalmaktadır. Acar'ın tesbitlerine göre kızılçamın yoğunluğu 0.865 ile 0.868 arasındadır. Mirov,kızılçam terebentinin yoğunluğu için (d_4^{24}) 0.8571 vermiştir. Fıstıkçamı terebentini için yoğunluk daha düşük bulunmuştur. Bu değer 0.840-0.844'dür (Huş 1954,s.121).

Yukarıda görüldüğü gibi kızılçam terebentini için yapılmış araştırmalarda yoğunluk için verilen değerler bulunan sonuçlara benzerlik göstermektedir.

5.10. Terebentinin Kırılma İndisi

Kırılma indisi tayini için yapılan deneyler sonunda bulunan değerler, en fazla Antalya bölgesi örneklerinden alınmış (1.4717), en düşük değerler ise Denizli bölgesi örneklerinden (1.4701) alınmıştır.

Bütün değerlerin ortalaması ise 1.4709 olarak bulunmuştur. NBT 33-001 nolu Fransız standartında ve TS 508 nolu Türk standartında verilen değerler ise 1.465-1.472 arasındadır. Bulunan değerler bu sınırlar arasında kalmaktadır. Ayrıca M.İlker Acar da Türkiye orjinli kızılçam terebentininin kırılma indisi değerini 1.471 ve 1.469 olarak bulmuştur. Mirov, kızılçam terebentini kırılma indisi için (n_D^{25}) 1.4612 bildirmiştir. 25°C de ölçülen bu değer 20°C için verilen değerden düşüktür.

5.11. Terebentinin Optik Çevirme Değeri

Terebentinin optikçe aktiflik değeri yapılan ölçümlerin ortalaması alınarak bulunmuştur. Bu değer yaklaşık -33.30° dir (Tablo 30). Mirov, kızılçam terebentini için optikçe aktiflik değerini -28.7° olarak vermiştir (Mirov 1961, s.111). Acar da -33.2° olarak vermiştir.

Terebentin yağının optikçe aktifliği menşesine göre değişmektedir. Örneğin; fıstıkçamı (Pinus pinea L.) terebentin yağı % 90.9 oranında limonen maddesinden meydana gelmiştir (Acar 1986, s.19). Bunun için bu yağın optikçe aktifliği diğerlerine nazaran çok değişmekte ve 3 nolu fraksiyon ürünündeki değeri (α_D) - 100.23° olmaktadır (Huş 1954, s.22).

5.12. Ester Sayısı

Yapılan denemelere göre bu değer 1.16 ile 15.85 arasında değişmektedir. Görüldüğü gibi bölgeler arasında farklılıklar bulunmakta ve en fazla değer açık hava şartlarına maruz örneklerden alınmaktadır.

6. SONUÇ VE ÖNERİLER

Kızılçam (Pinus brutia Ten.) reçinesinin kalitesini belirlemek için yapılmış olan fiziksel ve kimyasal testler sonucunda elde edilen değerler şunu ortaya koymaktadır:

Bugünkü üretim şartlarına göre elde edilen oleoresin verim ve kalite yönüyle normalden bir ölçüde daha düşüktür. Bununla birlikte analiz sonuçlarından elde edilen bazı değerler standart yöntemlerde önerilen sınır değerleri içinde kalmaktadır.

Bugünkü şartlara göre toplanan reçine, terebentin olarak kayba uğramış, çeşitli safsızlıklar içeren bir durumdadır. Bu durum kimyasal araştırmalarla da ortaya konulmuştur.

Reçine ağaçtan üreticiye kadar değişik kademelerde % 18.3 oranında verim kaybına uğramaktadır. Bu firenin % 14'ü terebentinin buharlaşması ve % 4.3'ü ise reçinenin saksılardan sızması, saksılar ve kaplara sıvanması suretiyle meydana gelmektedir (Gürsü 1956, s.59). Bu kayıp fevkalâde yüksektir. Tek çaresi de üretimde çalışanların bu konuda eğitilmesidir.

Bugün reçine üretiminde kullanılan yöntemler içerisinde en fazla uygulanan sülfat metodudur. Ekstraksiyon metoduyla yaşlı dip kütüklerinden reçine üretimi de önemli bir kaynak olarak düşünülmektedir. Sülfat yönteminin bir yan ürünü olan ham toll yağının destilasyonu ile reçine üretiminin gerçekleştirilmesi gerekli olduğu gibi dip kütük ekstraksiyonu yoluyla da reçine üretimi yoluna gidilmelidir.

O.G.M.'nin İzmir-Çeşme'de 1982'de ki toplantısında aldığı kararlar arasında bu yöntemle üretimin yapılması ittifakla kabul edilmiştir. 4 ile 10 sene arasında toprakta beklemiş dip kütüklerinde ortalama % 17.23, ana kökte % 19.84 ve köklerde % 17.30 oranında reçine bulunmakta-

dır (Önal ve Ferah 1985, s.23). Ayrıca praquat ve diquat maddelerinin uygulanmasıyla çıralanma oranı artırılmış bir odun kraft metoduyla kâğıt hamuru üretiminde kullanılırsa 1 ton selüloz başına 41.64 litre terebentin ve 90.7 kg. çam yağı elde edilecektir (Hafızoğlu). Yurdumuzda kraft metoduyla kâğıt hamuru üretilmektedir. Fakat bu fabrikaların yan ürün olan tall yağı yeterince değerlendirilememektedir. Reçine üretiminde bulunan diğer ülkelerin çoğunda bu yoldan büyük miktarda reçine üretimi yapılmaktadır. O halde yurdumuzda da gerek sülfat terebentini gerekse tall oil üretimine gereken önem verilmelidir. Bu şekilde dolayısıyla çevre korumasına da bir ölçüde yardımcı olunacaktır.

Reçine üretiminin endüstriyel tesislerde ve dip kütük ekstraksiyonu yoluyla yeterli ölçüde gerçekleştirilemediği durumlarda koruyucu ve kaliteyi artırıcı üretim metodlarıyla dikili ağaçlardan reçine üretimine gidilmelidir. Dünyanın her bölgesinde uygulanan "Kabuk Kaldırma ve Asid Tatbiki Metodu" uygulamaya alınmalıdır. Sıvı haldeki asid kullanma yerine sülfirik asidden yapılmış pastalar kullanılmalıdır. Çözelti cinsi olarak sülfirik asid (H_2SO_4), konsantrasyon derecesi olarak da % 50 seçilmesi en iyi sonucu vermektedir (Gürsü 1966, s.55).

Dalaman, Çaycuma, Silifke kâğıt fabrikalarında yan ürün olarak elde edilen tall oil veya çam yağının değerlendirilmesiyle büyük miktarda kolofan üretimi sağlanacaktır. SEKA bu üretimi gerçekleştirirse, O.G.M.'nin ürettiği reçine de piyasaya arz edilebilecektir. Zira Genel Müdürlüğün ürettiği reçinenin büyük kısmını SEKA satın almaktadır.

Son olarak şu söylenebilir: O.G.M. reçinenin yurdumuz ekonomisindeki yerine gereken önemi vermelidir. Bu sağlanırsa her türlü imkânlar kullanılarak mevcut potansiyelimizi değerlendirmemiz çok kolay olacaktır.

ÖZET

Kızılçam (Pinus brutia Ten.) önemli orman ağaçlarının arasında bulunmaktadır. Reçine üretimi de bu ağaca özel bir önem kazandırmaktadır. Yurdumuzda dikili ağaçlardan reçine üretimi kızılçam (Pinus brutia Ten.) da yapılmaktadır. Mazek-Fialla metoduyla üretilen reçinenin destilasyonu ile elde edilen terebentin ve kolofan, kalitesine bağlı olarak endüstride geniş bir kullanma alanına sahiptir.

Çalışmanın amacı, yurdumuzda Mazek-Fialla metoduyla bugünkü şartlara göre üretilen reçinenin özelliklerini ve kimyasal bileşimini ortaya koymaktır. Ayrıca yanlış uygulamaların reçine bileşiminde neden olduğu değişimler mümkün olduğu ölçüde açıklanmaya çalışılmıştır.

Kızılçam reçinesi üzerine yapılan deneylerde aşağıdaki sonuçlara varılmıştır:

1. Su miktarı % 0.30 olup, Denizli-Sarayköy bölgesi örneğinde % 1.50 dir. Su miktarındaki bu fazlalık muhtemelen toplama varillerinin ağızlarının açık olmasıyla ilişkili görülmektedir.

2. Safsızlık ortalaması % 0.70 olarak bulunmuştur.

3. Asid sayısı ortalama 136 dir. Bir ölçüde düşük bulunan bu değer çeşitli faktörlerin, özellikle yetersiz depolama şartlarının bir sonucu olarak ortaya çıkabileceği söylenebilir.

4. Sabunlaşma sayısı ortalama 145 dir. Asid sayısına paralel olarak bu değer de bir ölçüde düşük bulunmuştur.

5. Ester sayısı 1.16-15.85 arasında değişmektedir.

6. Reçine asidleri 5 ayrı kaynağa göre bulunmuştur. Üçüncü bölümde 5 nolu deneye göre bulunan reçine asidleri yüzdeleri en yüksek 78.75 (İzmir-1), en düşük 68.44 (Antalya-2) olarak bulunmuştur.

Sabunlaşma yaparak bulunan değerlerde reçine asidi oranı en faz-

la 77.03 (İzmir-1) ve en az 67.03 (İzmir-1) olarak bulunmuştur.

Alkali ekstraksiyonuyla bulunan reçine asidi yüzdeleri en yüksek 78.67 (Muğla-2) ve en düşük 67.97 (Antalya-2) olarak bulunmuştur.

Terebentin yüzdesinden hesapla bulunan reçine asitleri değeri yüzde olarak en yüksek 85.24 (Denizli-2) ve en düşük 68.80 (Antalya-2) dir.

7. Alkali ekstraksiyonuyla bulunan nötral maddelerin miktarı en fazla 32.03 (Antalya-2), en düşük 21.23 (Mugla-1) olarak bulunmuştur.

Sabunlaşmayan maddeler nötral maddeler içinde en fazla yeri tutmaktadır.

8. Terebentin miktarı % 21.21 dir. Bu düşüklük ürünün ağaçtan depolara taşınmasına kadar yapılan yanlışlıkların bir sonucudur.

9. Terebentinin yoğunluk değeri ortalaması 0.8606 olarak bulunmuştur. Bu değer standartlarda verilen sınır değerler arasında bulunmaktadır.

10. Terebentinin kırılma indisi değeri 1.4709 olarak bulunmuştur. Denizli-Sarayköy bölgesi numunesi için bu değer 1.4701 olup en düşüktür. Değerler standartlarda verilen sınır değerler arasında kalmaktadır.

11. Terebentinin optikçe aktiflik değeri -33.2° olarak bulunmuştur.

Bulunan bu değerler reçinemizin kalite olarak düşük bir değerde olduğunu açıkça göstermektedir.

KAYNAKLAR

- AMERICAN Tall oil, ASTM D 803-65, 1970: Standard Methods of Testing, Annual Book of ASTM Standards, Part 18.
- AMERICAN NATIONAL STANDARD, 1970: Naval Stores and Related Products, ASTM D 804-79.
- ACAR, M.Ü., 1986: Orman Mühendisliği Dergisi, s.17-25, Ankara.
- BERKEL, A., 1959: Yeni Amerikan Metodu ile Reçine İstihsalı ve Memleketimiz Çam Türlerinde Tatbiki İmkanları, İ.Ü.Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:9, Sayı:1, s.56-69.
- BERKEL, A. ve S.HUŞ, 1951: Türkiye Çam Türlerinden Kızılçam (Pinus brutia) ve Karaçam (Pinus nigra Var. Pallasiana) Gövde Odunu İçerisindeki Ham Terebentin Miktarları ve Yayılışı Hakkında Araştırmalar, İ.Ü.Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:1, Sayı:2, s.68-82.
- BERKEL, A. ve S.HUŞ, 1952: Türkiye Çam Türlerinden Sarıçam (Pinus silvestris) ve Fıstıkçamı (Pinus pinea) Gövde Odunu İçerisindeki Ham Terebentin Miktarları ve Yayılışı Hakkında Araştırmalar, İ.Ü.Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:2, Sayı:2, s.3-14.
- BERKEL, A. ve S.HUŞ, 1956: Kızılçam (Pinus brutia)'dan Meşcereyi ve Ağacın Teknik Vasıflarını Koruyan Modern Metodlarla Reçine İstihsalı Araştırmaları, İ.Ü.Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:6, Sayı:2, s.101-135.
- BOZKURT, Y.A. ve Y.GÖKER, 1981: Orman Ürünlerinden Faydalanma, İ.Ü.Orman Fakültesi Yayın No:297, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul, 432 s.
- BROWNING, B.L., 1967: Methods of Wood Chemistry, Interscience Publishers. Volume I.
- BRUS, G., P.LEGENDRE, 1956: Essence de Térébenthine et Derivers, Paris, La Faculté des Sciences de Bordeaux, Tome:II, Chapitre:XXII, 56 p.p.
- DEVLET PLANLAMA TEŞKİLATI, 1985: Ormancılık, Ö.İ.K.Yayın No:2006, Ankara.

- DURU, N., 1974: Orman Sanayii Ekonomik ve Teknik Gücü, K.Ü.Orman Fakültesi Yayın No: 4, Kutulmuş Matbaası, Trabzon, 114 s.
- EROĞLU, H., 1985: Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.Ü.Orman Fakültesi Yayın No:6, K.Ü.Basımevi, Trabzon, 623 s.
- GÜRSÜ, İ., 1965: Kızılçamlarımızda Rasyonel Reçine İstihsal Metodu Üzerine Araştırmalar, Ormancılık Araştırma Enstitüsü, Teknik Bülten Serisi, No: 16, Güzel İstanbul Matbaası, Ankara, 52 s.
- GÜRSÜ, İ., 1966: Bük Araştırma Ormanında Asidli Reçine İstihsal Metodlarıyla Kızılçamlarda Yapılan Reçine İstihsal Araştırmaları, Ormancılık Araştırma Enstitüsü, Teknik Bülten Serisi, No:17, Güzel İstanbul Matbaası, Ankara, 60 s.
- HAFIZOĞLU, H., 1979: Investigations on Turkish Tall Oil, Publication of the Research Institute of the Åbo Akademi Foundation, FINDLAN, 175 s.
- HAFIZOĞLU, H., 1983 (a): Wood Extractives of *Pinus sylvestris* L., *Pinus nigra* Arn. and *Pinus brutia* Ten. With Special Referenceto Nonpolar Components, *Holzforschung* 37 (1983) 321-326 The Black Sea University, Faculty of Forestry, Trabzon-Turkey.
- HAFIZOĞLU, H., 1983 (b): Odun Ekstraktifleri, Wood Extractives, K.Ü.Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:6, Sayı: 2, s.340-365.
- HAFIZOĞLU, H., 1984 (a): Türk Çam Yağının Özellikleri, Properties of Turkish Tall Oil, K.Ü.Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:7, Sayı:1, s.90-106.
- HAFIZOĞLU, H., 1984 (b): Orman Yan Ürünleri kimyası ve Teknolojisi, Ders Notu, Basılmamıştır, 135 s.
- HUŞ, S., 1954: Fıstıkçamından Terebentin Elde Etme Metodları, T.C.Orman Genel Müdürlüğü, Hüsnütabiat Matbaası, İstanbul, 149 s.
- HUŞ, S., 1959: Kolofan ve Terebentin Yağından elde Edelin Yeni Türevler ve Bunların Endüstrideki Önemi, İ.Ü.Orman Fakültesi Dergisi, Cilt:9, Sayı: 1, s.80-94.
- HUŞ, S., 1984: Ormanlarımız ve Reçine, Yaşar Holding A.Ş. İzmir, s.1-30.
- İKİZLER, A., 1985: Organik Kimyaya Giriş, K.Ü.Fen Edebiyat Fakültesi, Yayın No: 4, K.Ü.Basımevi, Trabzon, 398 s.

- JOYE, N.M., Jr., R.V. LAWRENCE, 1967: Resin Acid Composition of Pine Oleoresin., Journal of Chemical and Engineering Data 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-Helsingfors 1966.
- MİROV, 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 No:1239, p.p. 10-153.
- NORM FRANÇAISE, 1950: Peintures, Essence de Terebenthine, NF T 33-001.
- ORMAN GENEL MÜDÜRLÜĞÜ, 1982: 2. Reçine Toplantısı., Çeşme-İzmir, Ankara, 44 s.
- ORMAN GENEL MÜDÜRLÜĞÜ, 1982: Reçine Olayı, Yaşar Holding A.Ş., İzmir, 11 s.
- ÖNAL, s. ve O.FERAH, 1986: Kızılçam Dipkütük ve Köklerinden Ekstraksiyon Yöntemiyle Reçine Üretimi Üzerine Araştırmalar., Ormancılık Araştırma Enstitüsü, Teknik Bülten Seri No:171, Çağ Matbaası, Ankara, 25 s.
- SANDERMANN, W., 1960: Naturharze-Terpentinol-Tallöl., Chemie und Technologie . Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg.
- SEÇKİN, M., 1958: Reçine Verimine Tesir Eden Çap, Taç-Boy Nisbeti ve Çap Artımı Faktörleri., Ormancılık Araştırma Enstitüsü, 4 (1), s.32-36, Ankara.
- SELİK, M., 1963: Kızılçam (Pinus brutia Ten.)'ın Botanik Özellikleri Üzerinde Araştırmalar ve Bunların Halepçanı (Pinus halepensis Mill.) Vasıfları ile Mukayesesi, Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Sıra No: 353, Seri No:36, Yenilik Basımevi, İstanbul, 87 s.
- SELİK, M., 1965: Kızılçam (Pinus brutia Ten.)'da Reçine Teşekkülü, Salgılanması ve Bunlara Tesir Eden İç ve Dış Faktörler Üzerinde Araştırmalar, Orman Genel Müdürlüğü Yayınları, Sıra No:408, Seri No: 17, Dizerkonca Matbaası, İstanbul, 76 s.
- ŞAD, H.C., 1976: Türkiye'de Reçine Üretimi Yapılan Ormanların Amenejman Esasları Hakkında Araştırmalar, İ.Ü.Orman Fak. Yayın No:241, Kutulmuş Matbaası, İstanbul, 199 s.

- TORUL, O., 1981: Doğu Karadeniz Bölgesi Kayın ve Ladini Soxhlet ve Süper-kritik Gaz Ekstraktlarındaki Terpenler, K.Ü. Temel Bilimler Fak. Yayın No:34, Trabzon, 93 s.
- TÜRK STANDARDLARI, TS 1048 (Revizyon): Çam Reçinesi, Tasarı, II. Mütalaa, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TÜRK STANDARDLARI, 1971: Çam Reçinesi, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TÜRK STANDARDLARI : Çam Reçinesi-Kolofanda Asid Sayısının Tayini, Tasarı, II. Mütalaa, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TÜRK STANDARDLARI : Çam Reçinesi-Kolofanda Sabunlaşma Sayısının Tayini, Tasarı, I. Mütalaa, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TÜRK STANDARDLARI, 1967: Terebentin Esansı ve Odundan Çıkarılan Terebentin Yağları, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TÜRK STANDARDLARI, 1969: Eteri Yağların Yoğunluk ve Nisbi Yoğunluklarının Tayini, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- TÜRK STANDARDLARI, 1971: Eteri Yağlarda Kırılma İndisi Tayini, Türk Standardları Enstitüsü, Ankara.
- WATRINS, S.H., 1971: Rosin and Rosin Size Preparation and Properties, in Internal Sizing of Paper and Paperboard, Tappi Monograph No: 33, p.5-35, 193 p.p.
- WESTFELT, L., 1967: Terpenes Form Pinus silvetris, Svensk Kemiks Tids Krift 79, No:8, 441.
- YILDIRIM, H., B.HOLMBOM, 1978 (a): Investigations on the Wood Extractives of Pine Species From Turkey. I. Unsaponifiable, Nonvolatile, Nonpolar Components in Pinus silvestris and Pinus nigra. Acta Acad. Abo., Ser.B 37(3), 1-9.
- YILDIRIM, H. and B.HOLMBOM, 1978 (b): Investigations on the Wood Extractives of Pine Species From Turkey. II. Composition of Fatty and Resin Acids in Pinus silvestris and Pinus nigra. Acta Acad. Abo., Ser.B 37 (4), 1-6.
- YILDIRIM, H. and B.HOLMBOM, 1978 (c): Investigations on the Wood Extractives of Pine Species From Turkey. III. Nonvolatile, Nonpolar Components in Pinus brutia Henry. Acta Acad. Abo., Ser.B 37(5), 1-9.
- ZINKEL, F.D., 1975: Naval Stores: Silvichemicals Form pine., Applied Polymer Symposium No:28, s.309-327.