

38379

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

SİĞLA YAĞI (STORAX)'NİN KİMYASAL BİLEŞENLERİ
DOÇ. MANTASÖZ ERKEK

Orm.End.Müh. Abdullah İSTEK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Orman Endüstri Yüksek Mühendisi”
Ünvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28. 11. 1994

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 28.12.1994

Tezin Danışmanı : Prof.Dr.Harzemşah HAFIZOĞLU

Juri Üyesi : Prof.Dr. Hüdaverdi EROĞLU

Juri Üyesi : Doç.Dr. Mustafa USTA

Enstitü Müdürü : Prof.Dr.Temel SAVAŞKAN

Aralık 1994

TRABZON

ÖNSÖZ

"Sığıla yağının Kimyasal Bileşenleri" adlı bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda Sayın Prof.Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU yönetiminde hazırlanmıştır.

Çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu ve Fen Bilimleri Enstitüsü'nün maddi destekleri ile yapılmıştır. Bu kuruluşlara teşekkürü bir borç bilirim.

Araştırma konusu seçiminde ve laboratuvar çalışmalarında, değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof.Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU'na teşekkürlerimi zevkli bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince daima yardımlarını gördüğüm Sayın Prof.Dr. Hüdaverdi EROĞLU, Sayın Doç.Dr. Nesime MEREV, Sayın Doç.Dr. Mustafa USTA ve Sayın Yrd.Doç.Dr. Hüseyin KIRCI'ya şükranlarımı sunarım.

Araştırma materyali temininde emeği geçen Muğla Orman Bölge Müdür Yardımcısı Sayın Orm. Yük.Müh. Osman ERENOĞLU'na da ayrıca teşekkür ederim.

Trabzon, Aralık 1994

Arş. Gör. Abdullah İSTEK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VII
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİL LİSTESİ.....	IX
TABLO LİSTESİ.....	X
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Sığla Ağacı (<i>Liquidambar orientalis</i> Mill.)'nin Yetiştirme Yeri ve Botanik Özellikleri.....	2
1.2.1. Habitus.....	2
1.2.2. Dış Morfolojik Özellikleri.....	2
1.2.3. İç Morfolojik Özellikleri.....	3
1.3. Sığla Yağı Üretimi.....	4
1.4. Sığla Yağının Özellikleri.....	8
1.4.1. Kimyasal Yapısı.....	9
1.4.2. Yağın Kullanıldığı Yerler.....	11
1.4.3. Sığla Yağı Standardı.....	12
1.5. Ekonomisi.....	13
1.6. Sığla Yağı İhracatı.....	13
1.7. Kromatografik Analizler.....	15
1.7.1. Gaz Kromatografisi (GC).....	16
1.7.2. Kütle Spektrometresi (MS).....	17
1.7.3. GC ve MS Analizleri İçin Türevlerin Hazırlanması.....	18

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	19
2.1. Materyal.....	19
2.1.1. Odun ve Kabuk Örnekleri.....	19
2.1.2. Sığıla Yağı.....	19
2.2. Analiz Yöntemleri.....	20
2.2.1. Odun ve Kabuk Analizleri.....	20
2.2.1.1. Çözünürlükler.....	20
2.2.1.1.1. Soğuk Su Çözünürlüğü.....	20
2.2.1.1.2. Sıcak Su Çözünürlüğü.....	20
2.2.1.1.3. Alkol - Benzen Çözünürlüğü.....	20
2.2.1.2. Holoselüloz Tayini.....	21
2.2.1.3. Lignin Miktarı Tayini.....	21
2.2.1.4. Selüloz Tayini.....	22
2.2.1.5. Kül Tayini.....	22
2.2.2. Sığıla Yağı Analizi.....	23
2.2.2.1. Genel Analiz Yöntemleri.....	23
2.2.2.1.1. Safsızlık Tayini.....	23
2.2.2.1.2. Çözünürlükler.....	23
2.2.2.1.3. Su Tayini.....	24
2.2.2.1.4. Uçucu Yağ Tayini.....	24
2.2.2.1.5. Asit Sayısı.....	25
2.2.2.1.6. Sabunlaşma Sayısı.....	25
2.2.3. Gaz Kromatografisi.....	26
2.2.3.1. Örneklerin Hazırlanması.....	26
2.2.3.1.1. Uçucu Yağ.....	26
2.2.3.1.2. Alkali ile Hidroliz Edilmiş Örnek.....	26
2.2.3.2. GC ve MS Analizleri İçin Türevlerin Hazırlanması.....	27
2.2.3.3. Gaz Kromatografik Analizleri.....	27
2.2.4. Kütle Spektrometresi.....	27
2.2.5. Balzam Kanallarının Mikroskopik İncelemesi.....	27
3. BULGULAR.....	29
3.1. Odun Ve Kabuk.....	29
3.1.1. Çözünürlükler.....	29
3.1.1.1. Soğuk Su Çözünürlüğü.....	29
3.1.1.2. Sıcak Su Çözünürlüğü.....	29
3.1.1.3. Alkol-Benzen Çözünürlüğü.....	30

3.1.2. Holoselüloz Tayini.....	30
3.1.3. Lignin Miktarı.....	30
3.1.4. Selüloz Miktarı.....	31
3.1.5. Kül Miktarı.....	31
3.2. Sığla Yağı.....	31
3.2.1. Safsızlık Tayini.....	31
3.2.2. Su Tayini.....	32
3.2.3. Çözünürlükler.....	32
3.2.4. Uçucu Yağ.....	32
3.2.5. Asit Sayısı.....	32
3.2.6. Sabunlaşma Sayısı.....	33
3.3. Gaz Kromatografik Analizler.....	33
3.3.1. Uçucu Yağın Analizi.....	33
3.3.2. Alkali İle Hidroliz Edilmiş Materyalin Analizi.....	34
3.4. Kütle Spektrometrik Analizler.....	36
3.4.1. Uçucu yağ.....	36
3.4.2. Alkali İle Hidroliz Edilen Materyal.....	36
3.5. İç Morfoloji Özellikleri.....	36
3.5.1. Yıllık Halkalar.....	36
3.5.2. Traheler.....	37
3.5.3. Lifler.....	38
3.5.4. Boyuna Paransim.....	38
3.5.5. Özışınları.....	38
3.5.6. İdioblast ve Salgı Dokusu.....	39
4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME.....	40
4.1. Odun ve Kabuk Bileşenleri	40
4.1.1. Çözünürlükler.....	40
4.1.1.1. Soğuk Su.....	40
4.1.1.2 Sıcak Su	40
4.1.1.3. Alkol-Benzen.....	40
4.1.2. Holoselüloz Tayini.....	41
4.1.3. Lignin Miktarı.....	41
4.1.4. Selüloz Miktarı.....	41
4.1.5. Kül Miktarı.....	42
4.2. Sığla Yağı Özellikleri.....	42
4.2.1. Safsızlık Tayini.....	42
4.2.2. Çözünürlükler.....	42
4.2.3. Su Tayini.....	42

4.2.4. Uçucu Yağ.....	43
4.2.5. Asit Sayısı.....	43
4.2.6. Sabunlaşma Sayısı.....	43
4.3. Gaz Kromatografik Analizler.....	43
4.3.1. Uçucu Yağ.....	43
4.3.2. Alkali İle Hidroliz Edilmiş Materyal.....	43
4.4. İç Morfolojik Özellikler.....	44
5. SONUÇLAR.....	45
6. ÖNERİLER.....	46
7. KAYNAKLAR.....	47
8. ÖZGEÇMİŞ.....	50



ÖZET

Sığla ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) ülkemize özgü endemik bir türdür. Sığla ağacından, gövde kabuğunun yaralanması ile sığla yağı (storax) üretilmekte ve bu yağ Türkiye'nin monopolünde bulunmaktadır. Bu çalışmada sığla ağacı odunu ve kabuğunun bazı kimyasal bileşenleri, sığla yağının kimyasal bileşenleri, balzam kanallarının anatomik yapısı, sığla uçucu yağı (volatile oil) ve alkali ile sabunlaştırılmış materyalin kromatografik analizleri yapılmıştır.

Sığla ağacı odununun soğuk su çözünürlüğü %4,5, sıcak su çözünürlüğü %5,25, alkol-benzen çözünürlüğü %12, holoselüloz miktarı %72, selüloz miktarı %43, lignin miktarı %25 ve kül miktarı % 0,75 olarak bulunmuştur. Sığla ağacı kabuğunda ise soğuk su çözünürlüğü %5, sıcak su çözünürlüğü %8, alkol-benzen çözünürlüğü %15, holoselüloz miktarı %54, selüloz miktarı %26, lignin miktarı %41 ve kül miktarının % 4 olarak belirlenmiştir.

Sığla yağı üzerinde yapılan çalışmalarda; safsızlık %4, su miktarı %10,5, uçucu yağ miktarı % 0,5, asit sayısı 34-44 ve sabunlaşma sayısı 165-185 olarak bulunmuştur. Sığla yağı, eter'de tamamen çözünmekte, hekzan'da ise hiç çözünmemektedir. Suda kısmen çözünmekte, aseton, petrol eteri, alkol ve benzen'de sudan çok daha iyi çözüldüğü görülmüştür.

Gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (GC-MS) ile yapılan çalışmalarda, uçucu yağın bileşiminin büyük bir kısmını styrene (%89,5) oluşturduğu, diğer bileşenlerin çoğununun monoterpenler, α -pinene ve β -pinene' den müteşekkil olduğu bulunmuştur. Alkali ile hidroliz edilmiş sığla yağı bileşimini ise, hemen hemen sinamik asit ve sinamil alkol izomerleri oluşturur.

Anatomik çalışmalarda, sığla ağacı odununda balzam kanallarına rastlanmamıştır. Ağacın doğal veya herhangi bir aletle yaralanması sonucu yara çevresinde diri odun kısmında, yeni gelişen odun dokusu içinde çok miktarda şizolizigen tipte balzam kanalları oluşur.

SUMMARY

Levant storax is a balsam, a monopoly product of Türkiye, produced by wounding the bark of *Liquidambar orientalis* Mill. an endemic species of Türkiye. In this study, chemical components of wood and bark of *Liquidambar orientalis* have been determined at first. Also, chemical components of balsam, volatile oil and saponified materials were analyzed by GC-MS. Anatomical structure of balsam channels and wood were investigated.

As the result of this study, it is founded that the characteristics and components of *L. orientalis* wood are as follows: cold water solubility 4,5%, hot water solubility 5,25%, alcohol-benzene solubility 12%, holocellulose content 72%, cellulose content 43%, lignin content 25% and ash content 0,75%. In addition, the characteristics and components of *L. orientalis* bark are the following: cold water solubility 5%, hot water solubility 8%, alcohol-benzene solubility 15%, holocellulose content 54%, cellulose content 26%, lignin content 41% and ash content 4%.

Some characteristics of balsam produced were determined such as impurity content 4%, water content 10,5%, volatile oil content 0,5%, acid number 34-44 and saponification number 165-185. The balsam is soluble in ether, but insoluble in hekzane. Also, it is partially soluble in water and more soluble in aseton, petroleum ether, alcohol and benzene than in water.

According to the gas chromatography and mass spectrometry studies, 89.5% of volatile oil was styrene and the most of other components were monoterpenoids, α - pinene and β -pinene. Saponified sample consists of cinnamic acid and cinnamyl alcohol isomers.

Some balsam channels were found in anatomical structure. As the result of wounding of trees by natural or any tools balsam channels in schizo-lysigeneous form occured around wound in the sap wood.

ŞEKİL LİSTESİ

	<u><i>Sayfa No</i></u>
Şekil 1. Sığla yağı üretimi yapılan ormanlardan bir görünüm.....	6
Şekil 2. Sığla yağı üretimi yapılan döğen yeri, pres ve havuz görülmektedir.....	7
Şekil 3. Sığla yağının bileşenleri.....	11
Şekil 4. 1987-1992 yılları arasında sığla yağı ihracatı.....	15
Şekil 5. Gaz kromatografik cihazı.....	16
Şekil 6. Kütle spektrometre cihazı.....	17
Şekil 7. Su tayin cihazı.....	24
Şekil 8. Sığla uçucu yağının bileşenleri.....	34
Şekil 9. Alkali ile hidroliz edilmiş materyalin bileşenleri.....	35
Şekil 10. Perforasyon tablası (760 defa büyütülmüş).....	37
Şekil 11. Trahelerin yıllık halka içerisinde dağılımları (360 defa büyütülmüş).....	37
Şekil 12. Radyal boyuna kesitte özışınlarının görünümü (300 defa büyütülmüş).....	38
Şekil 13. Balzam kanalları (760 defa büyütülmüş).....	39

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Guenther'e göre storaxın bileşenleri.....	10
Tablo 2. Hafizoğlu'na göre sığla yağının kimyasal bileşimi.....	10
Tablo 3. 1979-1990 Döneminde Devlet Orman İşletmeleri tarafından yapılan sığla yağ üretim ve satışı.....	14
Tablo 4. 1987-1992 yıllarına ait sığla yağı ihracatı.....	14
Tablo 5. Sığla ağacı odun ve kabuklarının soğuk su çözünürlüğü.....	29
Tablo 6. Sığla ağacı odun ve kabuklarının sıcak su çözünürlüğü.....	29
Tablo 7. Odun ve kabukta alkol-benzen çözünürlüğü.....	30
Tablo 8. Sığla ağacı odun ve kabuğunda holoselüloz miktarı.....	30
Tablo 9. Sığla ağacı odun ve kabuklarında lignin miktarı.....	30
Tablo 10. Sığla ağacı odun ve kabuklarında selüloz miktarı.....	31
Tablo 11. Sığla ağacı odun ve kabuklarında kül miktarı.....	31
Tablo 12. Sığla yağı içerisindeki safsızlıklar.....	31
Tablo 13. Sığla yağı içerisinde bulunan suyun hacmi.....	32
Tablo 14. Sığla yağının su buharı destilasyonu yöntemi ile bulunan uçucu yağ miktarları.....	32
Tablo 15. Sığla yağının potansiyometrik yöntemle bulunan asit sayısı.....	33
Tablo 16. Sığla yağının kalorimetrik yöntemle bulunan sabunlaşma sayısı.....	33
Tablo 17. Sığla uçucu yağının bileşenleri	36
Tablo 18. Alkali ile hidroliz edilmiş sığla yağının bileşeni.....	36

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Sığla yağı (storax) ülkemizin tekelinde bulunan ve doğal olarak sadece yurdumuzda yetişen sığla ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.)'ndan elde edilen bir balzamdır.

Bu çalışmada amaç, sığla yağının kimyasal özelliklerini belirleyerek standartlara uygunluğunu araştırmaktır. Ayrıca çalışmamızda sığla ağacı odun ve kabuğunun bazı kimyasal özellikleri ile sığla ağacı odununun iç morfolojik yapısı ve özellikle balzam kanallarının yapısını araştırmaktır.

Sığla ağacı tabii yayılışı bakımından sadece ülkemize özgü bir türdür. Sığla ağacı kışın yapraklarını döken, 20-35 m kadar boylanabilen, deniz seviyesinden 300-350 m kadar yüksekliklere kadar çıkabilen, genellikle taban suyunun bulunduğu vadilerde yetişen geniş yapraklı bir ağaçtır. Ağacın herhangi bir aletle yaralanması sonucu yeni gelişen odun dokusu içinde oluşan balzam kanallarından sığla yağı akmaktadır. Bu şekilde oluşan balzam odun parçacıkları kambiyum dokusuyla kaşık denilen aletle toplanır, kaynatılarak preslenir ve depolarda birikir. Depolarda toplanan yağ galvanizli kaplara doldurularak satışa sunulur.

Sığla ağacı önemini sığla yağından almaktadır. Sığla yağı özellikle parfümeri, sabun kozmetik ve ilaç sanayiinde kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, sığla ağacının genel özellikleri, sığla yağı üretimi, sığla yağının kimyasal yapısı ve ekonomisi hakkında bilgi verilmektedir. Daha sonra deney materyalinin toplanması, deneylerin hazırlanması ve yapılan çalışmalar hakkında bilgiler de verilmektedir. Çalışmanın 3. bölümünde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları verilmektedir. Deneysel çalışma sonuçları standartlarla karşılaştırılmış ve gerekli öneriler verilmiştir.

1.2. Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.)'nin Yetiştirme Yeri ve Botanik Özellikleri

Hamamelideaceae familyasının Bucklandioideae alt familyasına mensup olan *Liquidambar*'ın 6 türü bulunmaktadır [1].

- *Liquidambar orientalis* Miller (*L. imberbe* Aiton), Türkiye'nin güney batısında,
- *Liquidambar styraciflua*, Kuzey Amerika'nın doğu kısımlarında,
- *Liquidambar maccaphlla* Oesrt, Orta Amerika'da,
- *Liquidambar formosana* Hance , Çin'de, Hindi Çin de ve Formoza'da,
- *Liquidambar maximaviczii* Miq., Japonya'da,
- *Liquidambar rosthornii* Diels, Çin'de olmak üzere yayılış göstermektedir [1].

Tabii yayılışı bakımından sadece Türkiye'ye özgü bir tür olan *L. orientalis* Muğla ilimize bağlı Marmaris, Fethiye, Köyceğiz ve Ula yörelerinde alçak ve deniz seviyesine yakın, sulu derelerin içerisinde veya sulak kısımlarında az olmakla beraber Denizli ilimizin Günlük çayı, Gerenis çayı, Acıpayam'ın Gölcük köyü çevresinde ve Antalya'da Aksu vadisi çevresinde taban suyunun yüksek olduğu arazilerde yetişmektedir [1,2,3].

1.2.1. Habitus

Sığla ağacı yetiştirme koşullarına bağlı olarak 20 - 35 metre kadar boylanabilen geniş yapraklı (*Angiospermae*) bir ağaçtır. Genellikle yağ üretilmeyen ağaçlar daha yüksek boy yapmaktadır. Yayılış alanları deniz seviyesinden 300-400 metre yükseklikte olup daha çok sulu dereler boyunca ve taban suyunun yüksek olduğu yörelerde olmaktadır. *Liquidambar orientalis* yetiştiği bölgelerde "Günlük ağacı" olarak bilinmektedir. Alçak yerlerde, ovalarda ve dere boylarında yetişen ağaçlara "Taban Günlüğü", yüksek yerlerde ve dağlarda yetişen ağaçlara da "Dağ Günlüğü" adı verilmektedir. Ağaç tohum, kök ve kütük sürgünlerinden yetişir ve 200-300 yıl kadar yaşayabilir. Ağaç köklerinin sığ ve yayvan olduğu, bazı fidanlarda ise yetiştirme yeri özelliklerine göre köklerin kazık kök olabileceği literatürlerde belirtilmiştir. Çok rutubetli yerlerde ve bataklıklarda sığ kök geliştirirler. Yamaçlarda ve kurak yerlerde ise ağaçlar kazık kök geliştirmektedirler [1,3,4].

1.2.2. Dış Morfolojik Özellikleri

Kabuk genç bireylerde çatlaksız, yaşlı olanlarda boyuna çatlaklıdır. Genç sürgünler önce yeşilimtrak sonra kırmızımsı-kahverengi olup incedirler. Çıplak ve parlak olan sürgünler üzerindeki lentiseller küçüktür fakat çıplak gözle görülebilirler. Sürgün özü

belirgin olup, beyazımsı renklidir. Sığla ağacı kütük üzerinden çıkan çok sayıda su sürgünü taşır. *L. formosana* ve *L. straciiflua* türlerinin sürgün ve dallarının çok miktarda mantarlarla kaplı olmasına rağmen *L. orientalis* de ya çok az veya hiç görülmemektedir [4].

Sığla ağacı yaprakları genellikle 5, ender olarak 3-7 loplu olup, loplar bazen yaprak ortasına kadar ulaşacak şekilde çok derin oyuntulu, uçları küt ve sivri, kenarları kaba dişlidir. Yaprakların tekstürü incedir, üst yüzeyleri tamamen çıplak ve parlak yeşil, alt yüzleri ise mat ve biraz daha soluk yeşildir. Yaprak sapları oldukça uzundur. Çok hafif ve çıplak gözle pek farkedilmeyen bir oluğu bulunmaktadır. Yapraklar ve yaprak sapları sonbaharda dökülmeden önce açık sarı, güzel bir renk almaktadır. Sürgünlerde yapraklar boyut ve şekil bakımından birbirlerinden farklıdır [2,4].

Çiçekler ilkbaharda yapraklanma ile beraber oluşmaktadır ve yeşilimsi bir renktedirler. Erkek çiçek topuzcukları eksenin üst tarafında sık ve sapsız, alt tarafında ise seyrek ve saplı olarak yer alırlar. Dişi çiçekler ise yaprak koltuğunda uzun bir sapın ucunda yer almakta ve topaç şeklinde aşağı doğru sarkık duran bir kurul oluşturmaktadır. Meyveler ilk oluştuğu zaman canlı yeşil iken, olgunlaştığında açık kahverengine dönüşür [1,2,4].

1.2.3. İç Morfolojik Özellikleri

a) Yıllık Halkalar

Sığla ağacı odunu dağınık traheli olup yıllık halkalar geniştir. Yıllık halka sınırları trahelerin homojen olup olmamasına bağlı olarak ya çok belirgin ya da hiç görülmemektedir. Balzam kanalları genellikle yıllık halka sınırında bulunmaktadır. Kanal içeren yıllık halkalar daha dardır [4].

b) Traheler

Trahe hücreleri dağınık olarak tek tek veya radyal yönde 2-3, ender olarak 4'lü gruplar oluşturmaktadırlar. Bu gruplaşma yıllık halkalara paralel olarak da görülmektedir. Trahelerin yıllık halka içersine dağılımları her zaman homojen değildir. Enine kesitte diri odun hücrelerinde thyl oluşumu vardır. Trahe hücrelerinin yan çeperlerinde bulunan geçitler oval, daire ve uzun elips şeklinde olabilmektedir. Trahelerin teğetsel yöndeki zarları üzerindeki geçitler tek sıra halindedir [4].

c) Özişinlari

Sığla ağacı odununda özişinlari çoğunlukla biseri ve multiseri, ender olarak da üniseridir. Multiseri özişinlariinin boylari çok uzun değıildir. Özişinlariinde çok miktarda basit geçitler vardir. Radyal çeper üzerindeki geçitler çok fazla olup zarları kalındır [4].

d) Odun Paransimi

Odun paransimi apotraheal ya da tekli, ikili juxtavasculaire'dir. Sığla ağacı odununda bulunan odun paransimi hücreleri oldukça zengin ve çok sayıdadırlar. Paransim hücreleri çok sayıda basit geçide sahiptir ve çeperleri incedir. Radyal çeperlerinde gruplar halinde fazla miktarda geçit bulunmaktadır [4].

e) Lifler

Sığla ağacı odununun liflerinin çeperleri kalın lümenleri dardır. Bu özelliğı karakteristiktir. Mevcut olan traheit liflerinin çeperleri de kalın ve bu lifler kenarlı geçitlere sahiptir [4].

f) Balzam Kanallari

Genellikle balzam kanallarının yıllık halkalara paralel veya teğet olduğı görülmüştür. Bu kanallar yıllık halkalarda diziler halinde birden fazla olabilmektedir. Kanalların yan yana diziler teşkil ettiğı ve teğetsel yönde birbirlerine yakın olduğı ifade edilmektedir [4]. Balzam kanallarının şekilleri genellikle farklıdır. Odundaki kanalların etrafında salgı görevi yapan basit epitel hücreleri yer almaktadır. Epitel hücrelerin çeperleri kalın değıildir. Kanalların kesitleri köşelidir. Balzam kanalı oluşumu ile yıllık halka genişliğı arasında bir ilişki bulunmaktadır. Balzam kanalı bulunan yıllık halkalar daha dardır [1,4].

1.3. Sığla Yağı Üretimi

Sığla ağacından yağ ve buhur üretimi yüzyıllar öncesine kadar gitmektedir. Milattan önceki çağlarda dini ayinlerde buhur yakılmış olması bu gerçeğı kanıtlamaktadır. Ancak, zamanımıza kadar gelen yağ üretim şeklinin nasıl olduğı ve hangi aşamalardan geçtiğı bilinmemektedir. Bilinen tek şey üretim yönteminin teorik olmayıp tamamen klasik bir yöntemle olmasıdır [3,6].

Sığla yağı üretimi vegetasyon mevsimiyle başlayıp yaprak dökümüne kadar devam etmektedir. Üretim işlemi sırasıyla;

- Ağaç seçimi
- Kabuk sıyırma
- Damar açma (yaraların açılması)
- Sur
- Sur arkası
- Sefer
- Kara kap
- Kapçıkların tasınması ve depolanması
- Kaynatma
- Presleme
- Dinlendirme
- Kaplara doldurma

a) Ağaç Seçimi: Üretimin sürekliliğini sağlamak ve ağaçların fazla zarar görmesini engellemek için üretim yapılacak olan alanlarda ağaç seçimine özellikle dikkat edilir. Genellikle sığla yağı üretimi yapılacak olan ağaçların çapları taban günlüklerinde 15 cm, dağ günlüklerinde ise 10 cm'den az olmayacak şekilde seçilir. Bununla birlikte seçilen ağaçların gövdelerinin düzgün olmasına da dikkat edilir. Bunlar gözönüne alınmadan yapılan üretimde verim düşük olmakta, ağaçlar iyi gelişmemekte ve bazen ağaçların tamamen kuruyup yok olmasına sebep olmaktadır. Sığla üretiminde kullanılan ormanlar gen ormanlar ve nadas ormanlar diye ikiye ayrılır. İlk defa yağ çıkarılacak olan ormanlara gen ormanlar denir. Nadas ormanlar ise, daha önce yağ çıkarılan, sonra ağacın tekrar sağlığına kavuşması için dinlendirmeye bırakılan, 3 veya 4 yıl sonra tekrar yağ üretimi yapılan ormanlardır [3,6,7].

b) Kabuk Sıyırma: Vegetasyon mevsimi başlangıcında ağaç tespiti yapılır ve insan kolunun uzanabileceği yükseklikten başlayarak 50 cm uzunluğunda kabuk ve kambiyum tabakasının az bir kısmı kaşık denilen aletle sıyırılır. Bu işlem genellikle Mart ayının son haftasına rastlamaktadır. Bu işleme kabuk sıyırma denir [3,6,7,8].

c) Damar Açma (Yaraların Açılması): Kabuğu soyulmuş olan ağaçlar bu şekilde bir ay bekledilir. Mayıs ayı içerisinde kaşık denilen aletle yaraların açılması işlemi başlar. Dış kabuk, diri kabuk, kambiyum ve çok az diri oduna girecek şekilde yapılan bu işleme damar açma adı verilir [6,7,8] (Şekil 1).



Şekil 1. Sığla yağı üretimi yapılan ormanlardan bir görünüm.

Sığla ağaçlarından sürekli yağ elde etmek ve ağacın yaşamını sürdürebilmesini sağlamak için gövdede açılacak damarların uzunlukları, genişlikleri ve ağacın çapına göre damar sayısı belirlenir. Açılacak damar uzunlukları 50-70 cm, genişlikleri en fazla 5 cm ve damar derinlikleri ise 3-4 mm kadar olmalıdır. Damar sayısı ise; 20 cm çapa kadar 1 damar, 21-30 cm çapındaki ağaçlarda 2 damar, 31-36 cm'ye kadar 3 damar, 37-40 cm arasında 4 damar ve 40 cm çapından büyük olan ağaçlarda ise 5 damar açılmaktadır [6,7,8].

d) Sur: Damar açma işlemi mayıs ayı sonuna kadar devam eder. Bu işlem tamamlandıktan 1 hafta sonra yara yüzeyini tekrar kaşıkla sıyırma işlemine sur denir

e) Sur Arkası: Sur işleminden 15 gün sonra yağ alma işlemi başlamaktadır. Diri odun parçacıkları, kambiyum dokusu, kabuk ve yağ ile karışık olan karışıma kapçık denir. İlk alınan kabukla karışık halde bulunan ve yağ miktarı oldukça düşük olan kapçığa sur arkası denir [6,7,8].

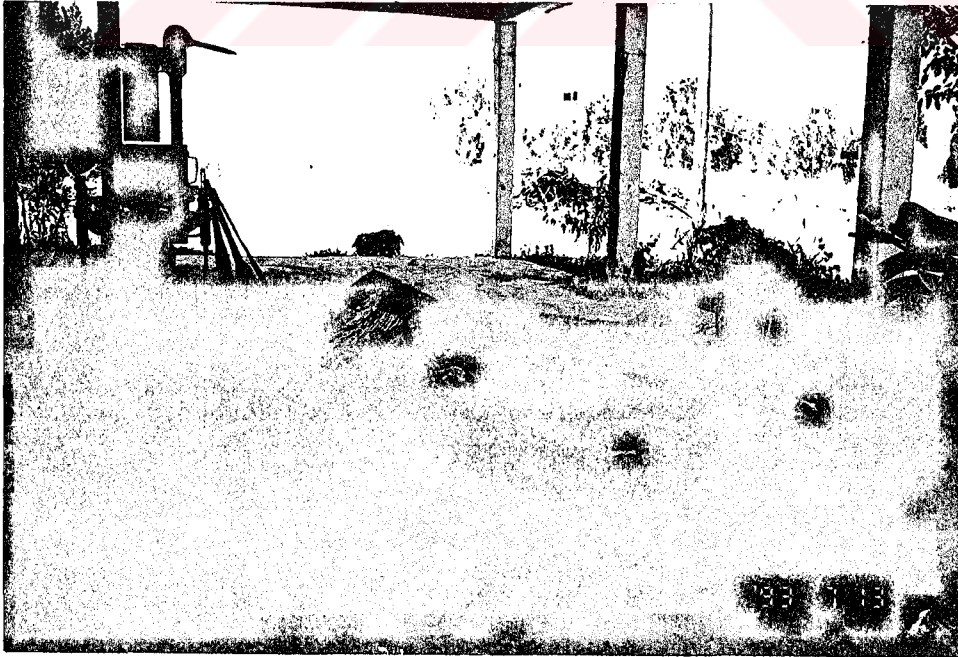
f) Sefer: Sur arkası denilen işlemde 2 hafta sonra asıl yağ alma (toplama) işlemi başlamaktadır. Bu işlem hava koşullarına bağlı olmakla birlikte genellikle 15 günde bir yapılmaktadır. Sefer adı verilen bu işlem, Temmuz ayı ortalarında başlayıp Ekim ayı sonuna kadar devam etmektedir [6,7,8].

g) Karakap: Bazen ağaçtan fazlaca yağ sızmaktadır. Bu fazla sızan yağ ağacın dip kısımlarına kadar ilerlemekte, güneş, rüzgar ve diğer hava koşullarının etkisiyle bu yağlar katılaşmakta ve renkleri değişmektedir. İşte bu yağların Kasım ayı içinde son ürün olarak toplanması işlemine karakap adı verilmektedir [6,7,8].

h) Kapçıkların Taşınması ve Depolanması: Damarlardan sızan yağ kaşıklar yardımıyla toplanır ve kıl torbalarına doldurulur. Kıl torbaları dolunca çuvallara boşaltılır. Bu çuvallar aynı gün içinde pres yerlerine götürülür ve en çok iki gün içinde sıkma (yağla buhurun birbirinden ayrılması) işlemine tabi tutulur. Sıkma işleminin yapıldığı yere döğen adı verilir [6,7,8].

i) Kaynatma: Döğen yerine getirilen kapçıklar kabuk ve yağın birbirinden ayrılması için kaynatılır. Bu işlem 20-30 litre hammadde alabilen kazanlarda yapılmaktadır. Bu kazanlara hammadde ile birlikte su doldurulur. Bunun oranı ise 1/3 hammadde olacak şekildedir. Su kaynamaya başladıktan 15-20 dakika sonra bu işlem sona erer.

J) Presleme (sıkma): Presleme işlemi yağın, diri odun parçacıkları, kambiyum dokusu ve kabuklardan ayrılması için yapılan işlemlerin tümünü kapsamaktadır. Yağın bu materyallerden ayrıldıktan sonra geriye kalan kısmına buhur denilmektedir. Pres tertibatı 6 kısımdan meydana gelir. Bunlar kile, manivela, kile tablası, kanal tertibatı, huni, süzgeç tertibatı ve havuzdan oluşur [6,7,8] (Şekil 2).



Şekil 2. Sığıla yağı üretimi yapılan döğen yeri, pres ve havuz görülmektedir.

Kileler çelikten yapılmış, 40 cm çapında ve 40 cm yüksekliğinde silindir şeklindedir. Bu silindir üzerinde 2 mm çapında yaklaşık 2500 delik bulunmaktadır. Kile portatif bir yapıya sahip olup 30 kg kadar kapçık alabilmektedir.

Manivela tertibatı ise piston ve bunun hareketini sağlayan vida tertibatından oluşmaktadır. Piston bu vida tertibatıyla altına konacak olan kilenin içerisine girip çıkacak şekilde tertiplenmiştir.

Kile tablası, kilenin konduğu kısma denir. Bu kısımda kile kapçıkla doldurulduktan sonra piston tertibatının altına kaydırılır. Piston kile tertibatı içerisine doğru hareket ederken çıkan yağla karışık durumdaki su ve diğer bazı materyaller bir kanal içerisinde toplanır. Huni tertibatı ise bu karışımın kanaldan süzgeçe akmasını sağlamaktadır. Süzgeç ise yukarıda sözü edilen karışımın süzülmesini ve yağın diğer odun parçacıklarından ayrılmasını sağlamaktadır. Süzgeç tertibatı yağın toplandığı havuzun giriş kısmında yer almaktadır. Havuz, betondan yapılmış olup, zeminin altında yer almakta ve yaklaşık olarak 1 ton yağ alma kapasitesine sahiptir. Havuzda yağın giriş istikametinin ters yönünde suyun akıp gitmesini sağlamak için bir oluk bulunur. Havuzda yağ ile suyun yoğunlukları farklı olduğundan kolayca ayrılmaktadır. Havuz yağla dolduktan sonra üzerinde su kalmışsa emici bir bez ile alınır. Elde edilen yağ galvanizli tenekelere doldurularak satışa sunulur. Bazen içerisinde su ve kir bulunan yağ temizlenip saflaştırılır. Bu şekilde de elde edilen yağ yine galvanizli tenekelere doldurularak satışa sunulmaktadır. Sığla yağı üretim ve satış işlemleri Orman Genel Müdürlüğü'ne bağlı Orman İşletmelerinde yapılmaktadır. Bugün Orman İşletmeleri dışında da üretim yapılmaktadır. Fakat özel işletmelerin ne kadar üretim yaptığı konusunda kesin bir bilgi bulunmamakla beraber, Orman İşletmelerinden daha fazla üretim yaptıkları belirtilmektedir [1,2,3,6,7,8].

1.4. Sığla Yağının Özellikleri

Sığla yağı; Storax, Levant storax, Styrax liquidus ve Sweet gum isimleriyle bilinen, Anadolu'da yetişen *Liquidambar orientalis* Mill. ağacından elde edilen bir balzamdır. Sığla yağı kahverengimsi sarı renge sahip olup, oksidasyona maruz kalan yüzeyi grimsi bir renge dönüşür. Balzam kıvamlı, yapışkan, bulanık bir yapıda, ince tabaka halinde, saydam görünümlü, vanilya kokusuna benzeyen aromatik hoş bir kokusu olup ısıtıldığı zaman tarçın kokusu vermektedir. Özgül ağırlığı 1.091 - 1.113 arasındadır. Arıtılmamış (rafine edilmemiş) sığla yağı içerisinde % 11-14 arasında su bulunmasına rağmen, arıtılmış ürünlerde ya hiç su bulunmamakta veya çok az miktarda su içermektedir. Suda çözünmez, fakat benzen, eter, aseton ve petrol eteri gibi organik çözücülerde büyük oranda çözünebildiği, asit sayısının 50 - 85 ve sabunlaşma sayısının ise 160 - 180 arasında değiştiği belirtilmektedir [9].

1.4.1. Kimyasal Yapısı

Sığıla yağının yapısını aydınlatmaya yönelik işlemlerin başlangıcı 16. yy'a kadar gitmektedir. İlk olarak bu konuda ciddi bir çalışmayı 1827 yılında Bauillon-Lagrange yapmış ve storaxın destilasyonu ile elde etmiş olduğu bileşiğin benzoik asit olduğunu ileri sürmüştür, sonra bu yapının sinnamik asit olduğu belirlenmiştir.

1877 yılında W.V. Miller [10], storaxın içerisinde çok miktarda bulunan, fakat diğer araştırmacıların dikkatinden kaçan iki izomer madde bulmuştur. Bu izomere storax ve resin kelimelerini birleştirerek storesin adını vermiştir. Miller, bu iki bileşiğin erime noktalarını, α -storesin için 150-160°C ve β -storesin için 140-150°C olduğunu belirlemiştir. Yalnız α -storesinin kristal bir potasyum tuzu bulunması ise bu iki bileşenin birbirinden farklı olduğunu ortaya çıkarmıştır. W.V. Miller, yine storaxdaki tarçın asitini NaOH yardımıyla ayırmış ve daha sonra soğuk alkolle muamele etmiştir. Bu işlemlerde stracin ve tarçın asitinin, fenil propil sinnamata göre daha zor çözüldüğü görülmüştür. Alkolü destile ettikten sonra geride kalan açık sarı renkli bir maddeyi de petrol eteri ile temizlemek suretiyle storacini elde etmiştir. W.V. Miller analiz yoluyla her iki izomer maddenin bileşimini açıklamaya çalışmış, storesinin potasyum tuzunu elde ederek, bunun analizi sonucunda formülünü $C_{36}H_{57}H_2O$ olarak hesaplamış ve bu formülden yararlanarak storesinin formülünün $C_{36}H_{58}O_3$ olduğunu belirlemiştir. Miller'den sonra H. Körner'de aynı madde üzerinde çalıştı ve α -storesinin formülünü $C_{30}H_{48}O_3 \cdot 1/2H_2O$ ve β -storesin formülünü de $C_{30}H_{48}O_3H_2O$ olarak bulmuştur [10]. Bu açıklamalardan anlaşıldığı gibi Miller ve Körner tarafından bulunan storesinin farklı bir yapıda olup olmadığı anlaşılabilmiştir. Bunun sebebinin de yöntemlerin farklılığından kaynaklanıp kaynaklanmadığı üzerinde durulmuştur. W.V. Miller α -storesinin potasyum hidroksitli sıcak ve seyreltik çözeltisini derişik potasyum hidroksitle muamele etmiş ve soğumaya bırakmıştır. Soğuduktan sonra iğne şeklindeki bir yığın kristaller oluşmuştur. Buna karşılık, aynı metodla elde edilen β - storesinin potasyum tuzu amorf bir şekilde kalmıştır. Başka bir çalışmada W.V. Miller storaxı soğuk suyla muamele ederek bunun içerisinde tarçın asiti varlığını belirlemiştir. Ayrıca storaxı petrol eteriyle de muamele etmek suretiyle serbest tarçın asitini elde etmiştir [10]. 1943 yılında Guenther storaxın analizini gerçekleştirmiştir [11] (Tablo 1).

Tabloda bulunan bileşenlerden başka fenil propil sinemat ve az miktarda başka bileşenlerin olabileceğini ifade etmiştir. Sığıla yağından su buharı destilasyonu ile elde edilen

uçucu yağın bileşenlerinin de styrene, styro camphene, benzil alkol, fenil propil alkol, sinnamil alkol, etil sinnamat, benzil sinnamat, vanilin ve naftalenden oluştuğunu belirlemiştir [11].

Tablo 1. Guenther'e göre storaxın bileşenleri [11]

Bileşenler	Yüzdesi (%)
Serbest ve cinnamic ester olarak α ve β storecin	33 - 50
Storecin	5 - 15
Cinnamic acid	5 - 10
styracin (cinnamyl cinnamate)	10

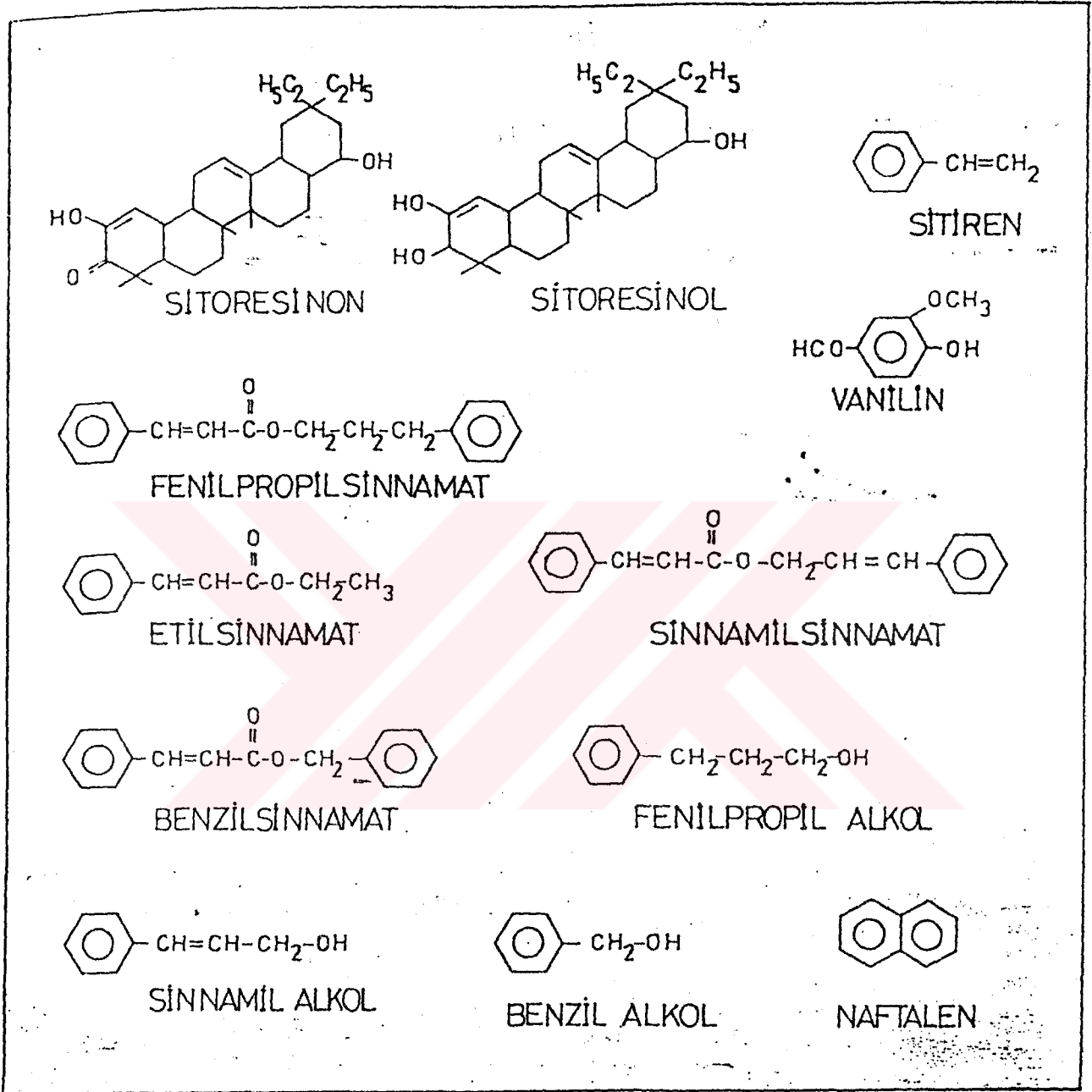
S.Huş storax üzerinde birçok araştırma yapmıştır [12]. Öncelikle çalkalama metodu ile storaxı eterle ayırmaya çalışmıştır. Storaxı eterle karıştırıp çözünenleri süzdürüp ayırmış, kalanları yine eterle soxlet cihazında ekstrakte etmiştir. Eterde çözünen kısma bir miktar daha eter ilave edince yeni bir çözelti oluşmuştur. Daha sonra eterle ayrılan kısmı destile edildikten sonra buharlaştırmış ve nötralleştirmeye tabi tutmuştur. Çözeltiyi bir miktar sodyum bikarbonat çözeltisiyle çalkalamıştır. Böylece storaxtan elde ettiği asitin sodyum tuzunun seyreltik çözeltisine yine sülfat asiti ilave etmek suretiyle tarçın asitini elde etmiştir. Eterli kısma bolca petrol eteri ilave edilip (50-60 ml) çökelti haline getirmiştir. Bu çökelti ayrıldıktan sonra sulu kısma NaOH katılmış ve de çökeltide sıcak su ile storaxa kimyasal bileşik halinde bağlanmış bulunan tarçın asitini ayırmıştır [12]. H. Hafizoğlu 1982 yılında gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi yöntemiyle (GC-MS) yapmış olduğu analizler sonunda sığla yağının kimyasal yapısının aydınlatılmasında büyük katkılar sağlamıştır [9] (Tablo 2). Bu çalışmasında sığla yağının kimyasal bileşenlerini şöyle açıklamıştır;

Tablo 2. Hafizoğlu'na göre sığla yağının kimyasal bileşimi [9]

Bileşenler	Yüzde (%)
Styren	0.5
Fenilpropil alkol	0.5
Sinnamil alkol	2.0
Sinnamik asit	4.0
Fenilpropil sinnamat	7.5
Styracin (Sinnamil sinnemat)	21.0

Geri kalan % 60'lık kısmın oleanonik asit ve epi-oleanolik asitten oluştuğunu ifade etmiştir [9]. Birçok araştırmacı yayınlarında storax içerisinde uçucu yağ miktarının %1 dolayında olduğu belirtilmektedir. Bileşiminin ise styren, styrokamfen, etil sinnamat, benzil

sinnamat, fenilpropil alkol, sinnamil alkol, benzil alkol, vanilin ve naftalen olduğu bildirilmektedir [9,10,12,13,14] (Şekil 3).



Şekil 3. Sığla yağının bileşenleri [15]

1.4.2. Yağın Kullanıldığı Yerler

Sığla yağı bir çok kullanım alanına sahiptir. En yaygın kullanım alanları parfümeri, sabun, kozmetik ve ilaç sanayiidir.

Parfümlere katılan ve bağlayıcı özelliği olan bu balzam, farklı uçuculuklara sahip olan parfüm bileşenlerinin buhar basıncını arttırmakta, buna bağlı olarak da parfümlerin hızlı buharlaşmalarını önlemektedir. Fiksatif özelliğinden dolayı parfümlere % 1-3 oranında katılmaktadır. Sığıla yağından su buharı destilasyonu ile elde edilen nötral uçucu yağ pek çok değerli doğal esanslı parfümün bileşimine girer [6,10,11, 12,14].

Özel kokusundan dolayı ciklet ve tütünlerin kokulandırılmasında kullanılmaktadır.

Mikroskopi tekniğinde sabit preparat hazırlanmasında, sinnamik asit ve sinnamil alkol gibi kimyasal maddelerin doğal kaynağı olarak da sığıla yağından faydalanılmaktadır [6,10].

Sığıla yağı çeşitli farmakolojik amaçlarla dahilen ya da haricen kullanılabilir. Dahilen alındığında, iyi bir ekspektoran olduğu için astım, bronşit, çeşitli nedenlere bağlı öksürükler ve akciğer hastalıklarında kullanılmaktadır. Bu amaçla kullanılan doz, 1-2 gr kadardır [3,6,10,15].

Haricen ise insektisit ve parazitisit etkileri belirlenmiştir. Pomat ve yakı halinde uyuz ve mantar gibi cilt hastalıklarının tedavisinde, böcek kovucu olarak ve böcek ısırıklarından sonra oluşan ağrıyı dindirici olarak, tütsü halinde insektisit etkisi belirgin bir şekilde ortaya çıkmıştır. Ayrıca sığıla yağı elde edildikten sonra geride kalan kısım (buhur) kilise ve mabetlerde yakılmak suretiyle tütsü olarak kullanılmaktadır [15,16,17,18].

1.4.3. Sığıla Yağı Standardı

Bu standard, Türk Standardları Enstitüsünün Kimya Hazırlık Grubunca kurulan Sığıla Yağı Teknik Komitesi tarafından hazırlanarak T.S.E. Teknik Kuruluna sunulmuş, 13 Kasım 1963 tarihinde kabul edilmiş ve TS 85 numara ile yayınlanmıştır [19]. Bu standarda göre ham sığıla yağı taze halde iken gri renkte olup zamanla üst yüzeyi esmerleşmektedir. Yapışkan ve yarı sıvı halde (bal kıvamında) olup saydam değildir. Ancak ince tabakalar halinde saydam görünümündedir. Kendisine has koku ve tadı olmalıdır. En çok % 2 oranında su ihtiva edebilir. İçersinde bir miktar küçük kabuk ve odun kıymıkları bulunabilir. Ancak taş, kil, kum, iri kabuk ve yaprak gibi yabancı maddelerle reçine gibi katkı maddelerini içermemelidir. Kuruma kaybı % 5'i geçmemeli, kül miktarı %1 den fazla olmamalı ve alkolde çözünmeyen maddeler %5'den fazla olmamalıdır. Alkolde çözünen maddeler en az % 70 olmalıdır. Alkolle artırılmış sığıla yağının alkolde çözünen kısımlarının asit sayısı 50-80 arasında bulunmalıdır. Toplam sinnamik asit miktarı % 20'den az olmamalı, sabunlaşma sayısı ise 160-200 arasında bulunmalıdır [19].

Sığla yağını satışa hazırlamak amacıyla, yağın özelliklerini bozmayacak maddelerden yapılmış, dolu ağırlığı en çok 50 kilogramı geçmeyen, açılabilir mühürlenmiş kapakları bulunan galvenizli kaplara doldurulmalıdır. En az 1000 kg (1 ton) sığla yağı bir satış partisini oluşturur [19].

1.5. Ekonomisi

Bilindiği üzere ülkemizde orman yan ürünleri çok çeşitli olup, yapılan araştırmalar ve mevcut göstergelere göre bu ürünlerden elde edilen gelir tüm orman ürünleri ihracat değerinin % 60'ını teşkil etmektedir. Yan, ikincil veya tali ürün adını verdiğimiz bu ürünler arasında sığla yağının payı büyüktür ve en önemlilerinden birisidir.

Daha öncede belirtildiği üzere yurdumuzda üretim eski bir yöntemle yapılmaktadır. Bu şekilde elde edilen ürünün kalitesi TS 85 standardına uygun olsa da verim çok düşüktür. Çalıştırılan işçilerin kalifiye olmayışı, fazla işçi çalıştırılması, bazı bölgelerde ise kalifiye işçilerin hiç olmaması üretimin düşmesine ve verimin azalmasına sebep olmaktadır. Üretim Orman Genel Müdürlüğü'ne bağlı Orman işletmeleri'nde ve bazı özel orman kurumlarında yapılmaktadır. Bugün O.G.M. tarafından Muğla Orman Bölge Müdürlüğü gözetiminde Marmaris, Köyceğiz, Ula ve Fethiye İşletme Müdürlükleri'ne bağlı Orman İşletme Şeflikleri'nde üretim yapılmaktadır.

Orman İşletme Müdürlükleri tarafından üretilen sığla yağına ilişkin istatistikler bulunmasına rağmen, özel sığla ormanları işletmecileri tarafından üretilen sığla yağına ilişkin kesin istatistikler bulunmamaktadır. 1979-1990 yılları arasında Devlet Orman İşletmeleri tarafından yapılan sığla yağı üretimi ve satışları tablo 3'de verilmiştir [20,21].

Tablo 3'te görüldüğü gibi her yıl üretim azalmakta ve son yıllarda yok denecek kadar az üretim yapılmaktadır.

1.6. Sığla Yağı İhracatı

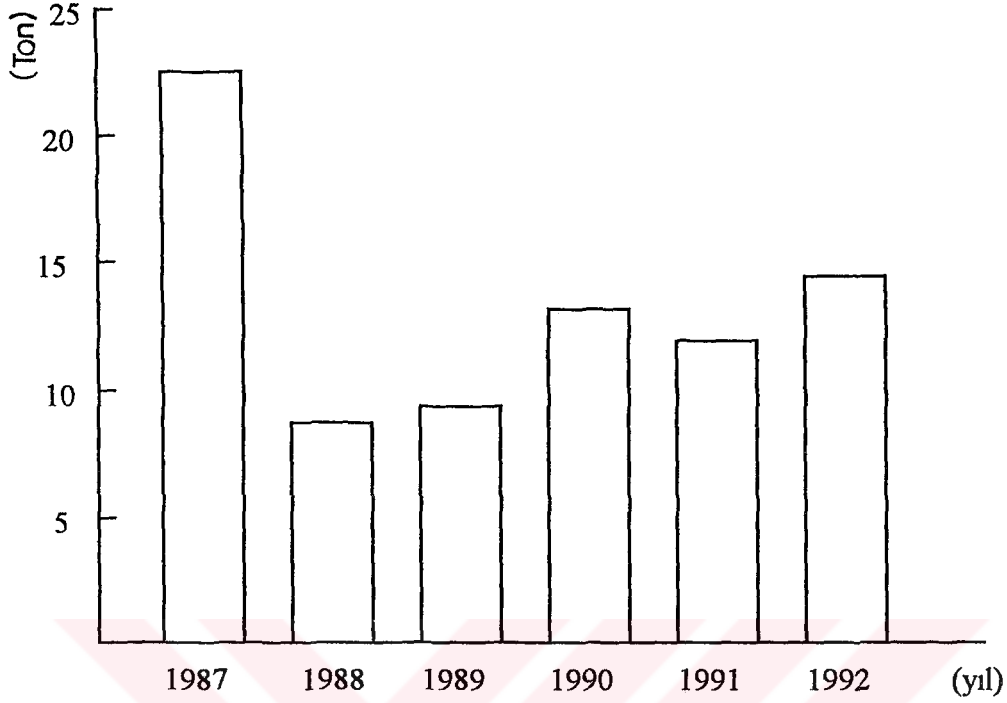
Sığla yağı ihraç edilen ülkeler arasında Fransa, Almanya, İngiltere, ABD, Rusya, Belçika, Lüksemburg, İsviçre, İtalya, Polonya, Hollanda, Pakistan, Lübnan, Hindistan ve Kanada bulunmaktadır. Fakat 1980 yılından sonra bu ülkelerin sayısı azalmıştır. 1987 yılından sonra sadece Almanya, Fransa, İngiltere, İsviçre, Belçika ve Lüksemburg sığla yağı ithal etmektedir [21] (Tablo 4, Şekil 4).

Tablo 3. 1979 -1990 Döneminde Devlet Orman İşletmeleri tarafından yapılan sıgla yağ üretim ve satışı.

Yıllar	Üretim (Kg)	Satış (Kg)
1979	20 300	19 300
1980	19 515	24 173
1981	18 700	19 876
1982	11 600	15 500
1983	5 470	1 990
1984	9 700	7 300
1985	8 000	10 700
1986	7 800	7 400
1987	6 800	7 400
1988	3 600	7 900
1989	3 300	4 200
1990	3 400	2 059
Toplam	118 185	126 989

Tablo 4, 1987-1992 yıllarına ait sıgla yağı ihracatı

Yıllar	Ülke Adı	Miktar (Kg)	Fiyat (\$)
1987	Almanya	19 628	250 382.70
	Belçika-Lüksemburg	2 324	34 711.25
	Toplam	21 953	285 093.95
1988	Almanya	3 570	82 683.89
	Belçika-Lüksemburg	1 300	36 075.00
	Fransa	3 809	80 752.00
	İsviçre	495	12 672.00
	Toplam	9 194	212 182.89
1989	Almanya	6 613	171 127.09
	Belçika-Lüksemburg	1 494	44 446.99
	İsviçre	1 409	34 179.99
	Toplam	9 516	249 754.07
1990	Almanya	9 110	270 411.98
	Fransa	3 251	78 972.06
	İngiltere	1 500	26 217.54
	Toplam	13 861	375 601.58
1991	Almanya	11 090	374 702.87
	Fransa	209	7 123.00
	Toplam	11 299	381 825.87
1992	Almanya	9 586	387 217.74
	Fransa	4 885	190 755.96
	Toplam	147 471	190 755.96
TOPLAM		80 276	2 082 431.96



Şekil 4. 1987-1992 yılları arasında sığıla yağı ihracatı

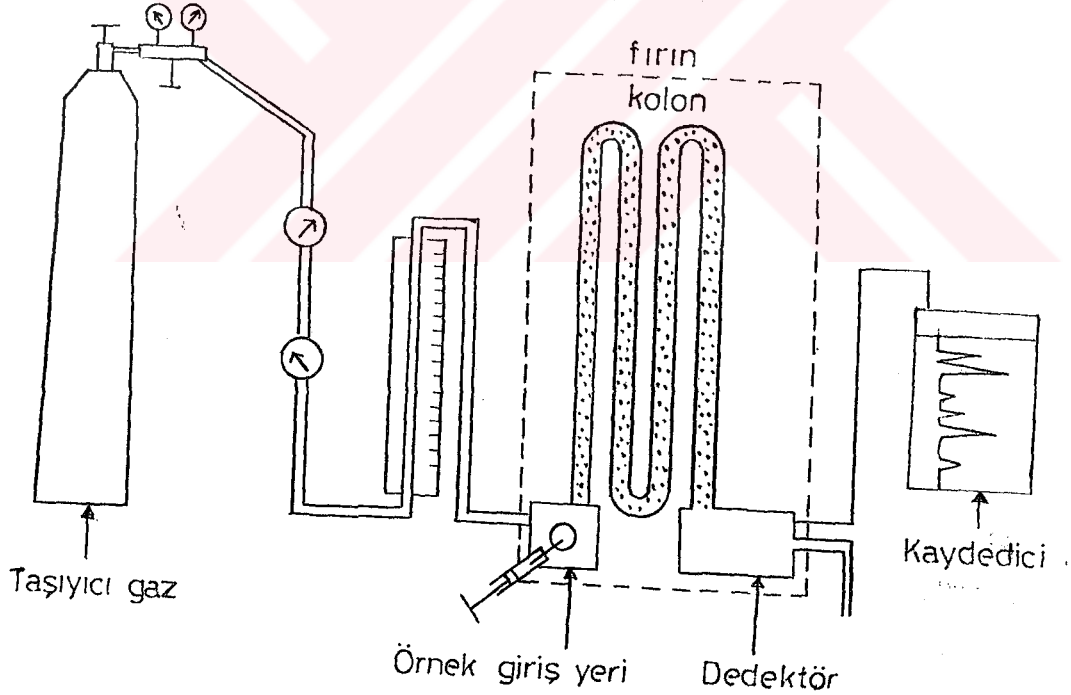
1.7. Kromatografik Analizler

Kromatografi bir karışımdaki maddelerin başlangıçta bulduklarından farklı bölge veya fazlarda ayrılmasını sağlayan bir analitik tekniktir. Kromatografi esas itibariyle bir mikro tekniktir. Yani mikrogram (küçük) miktardaki maddeleri birbirinden ayırmayı gerçekleştirir. Bütün kromatografik tekniklerde birbiri ile karışmayan iki faz (stasyoner ve mobil = hareketsiz ve hareketli) vardır. Bu fazlar katı, sıvı, gaz gibi farklı fiziksel hallerde olabilirler [22]. Bundan dolayı kromatografi çeşitleri faz adlarına göre; katı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-sıvı v.s. veya özel karakteristik faz düzenine göre ince tabaka kromatografisi, kağıt kromatografisi, gaz kromatografisi v.s. şeklinde sınıflandırılabilir [23].

Bugün birçok bilim dalında gaz kromatografisi geniş uygulama alanı bulmuştur. Bu teknikler ile izomerler dahil başka yollarla ayrılması mümkün olmayan bileşiklerin pekçoğu ayrılabilir. Analizlerin hızlı bir şekilde yapılabilmesi, çok az numuneye ihtiyaç duyulması kromatografik tekniklerin kullanılma alanını genişletmektedir. Ayrıca gaz kromatografisi-kütle spektrometresi (GC-MS) bileşik sistemiyle, kompleks karışımların ayrılması yanında, karışımlarda bulunan bileşiklerin teşhisi ve miktarlarını bulmak mümkündür [23].

1.7.1. Gaz Kromatografisi (GC)

Gaz-sıvı kromatografisi ilk defa 1952 de Martin ve James tarafından kullanılmıştır [22]. 500°C'ye kadar bozunmadan buharlaşabilen maddelerin ayrılması bu metotla sağlanmıştır [23]. Gaz kromatografisinde rol oynayan mekanizma sadece partisyondur. Partisyon; bir karışımda bulunan maddelerin birden fazla çözücü içinde çözünürlükleri oranında dağılmasıdır. Diğer bir deyimle sıvı arasındaki çözünme olayıdır. Hareketli fazı azot gazı teşkil eder. Hareketsiz faz ise porlu katı destek maddesi etrafına kaplanmış, yüksek ısıda buharlaşmayan bir sıvıdır. Sütunlar cam veya paslanmaz çelikten yapıldır. Bunların iç çapları 2-6 mm ve uzunluğu en az 1 m kadardır. Kapiler kolonlarda bu 0.3mm kadardır. Sütunların uzun olmalarından dolayı fazla yer kaplamaması için helozon şekline getirilir. Sütunun bir ucu enjektör ve gaz giriş kısmına, diğer ucu ise detektör kısmına bağlıdır. Kromatografi esnasında sütun bir fırın içine yerleştirilir ve içinden devamlı azot gazı geçirilir. Giriş ucunda bulunan kısımdan madde karışımının 0.1 ml'si uygun bir çözücüde çözülmüş halde enjekte edilir [22] (Şekil 5).



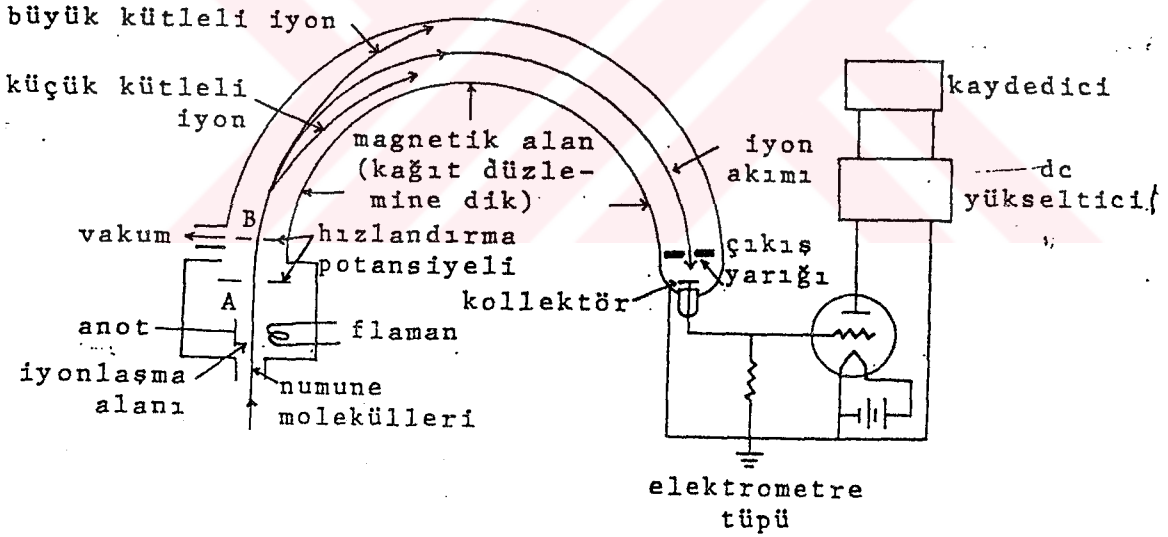
Şekil 5. Gaz kromatograf cihazı

Karışımdaki maddeler gaz basıncıyla sürüklenir, partisyon faktörlerine göre gaz ve sıvı fazlar arasında dağılırlar. Sütunu terkeden maddeler detektör vasıtasıyla tesbit edilir. Netice bir kayıt cihazında (recorder) kağıt üzerine pik şeklinde kaydedilir. Maddenin sütuna girişi (enjeksiyon) ve çıkışı (kayıt) arasında kalan süreye R_T (retention time =

tutunma zamanı) adı verilir. Her maddenin R_T değeri aynı şartlar sağlandığında aynıdır [22].

1.7.2. Kütle Spektrometresi (MS)

Kütle spektrometresi, buharlaştırılmış bir bileşiğin elektron demetine çarptırılarak iyonlaştırılması ve iyonlaşan yüklü partiküllerin bazı tekniklerle kütlelerine göre ayrılmaları esasına dayanır. İlk kez fizikçiler tarafından izotopların varlığı ve izotop kütlelerinin ölçülmesinde kullanılan bu metod, sonraları organik bileşiklerin molekül ağırlıklarının tayininde ve yapılarının aydınlatılmasında kullanılmaya başlamıştır. Günümüzde çeşitli amaçlar için pek çok değişik tiplerinin yapıldığı kütle spektrometreleri ile, başka hiç bir şekilde varlıklarının tesbiti mümkün olmayan iyonlarla ilgili çalışmalar yapılabilmektedir. Ayrıca gaz kromatografi-kütle spektrometre bilgisayar toplu sistemleri ile başta petrol kömür ve organik bileşikler olmak üzere pek çok tabii maddelerin analizleri yapılmaktadır. Bu üstünlükleri yanında aletin pahalı olması ve kullanılmasının fazlaca ustalık istemesi bu metodun arzu edilmeyen yönleridir [23] (Şekil 6).



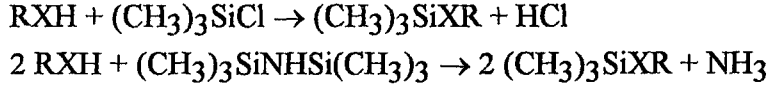
Şekil 6. Kütle spektrometre cihazı

Günümüzde kütle spektrometre cihazları çeşitli tiplerde bulunmaktadır. Alet esas olarak dört bölümden oluşmaktadır. Bunlar; numune enjeksiyon ünitesi, iyonlaştırma ünitesi, kütle ayırma ünitesi ve iyon toplama ve kaydetme ünitesidir [23].

1.7.3. GC ve MS Analizleri İçin Türevlerin Hazırlanması

a) Trimetil Silil Türevlerinin Hazırlanması

Alkoller, fenoller, steroidler, karbonhidratlar, aminoalkoller ve aminoasitlerin trimetilsilil türevleri yapılır ve böylece uçucu hale getirilen bu maddeler GC ile ayrılırlar. Bunun için trimetilklorosilan (TMCS) ve heksametildisilazan (HMDS) karışımı kullanılır [24].



Trimetil silil türevlerinin hazırlanması için 10 mg örnek, 1 ml kuru çözücüde çözülür, üzerine 0.2 ml HMDS ve 0.1 ml TMCS konarak 1 dakika süreyle çalkalanır; 5-10 dakika beklenerek çöken NH_4Cl ayrılır ve sıvı faz bir şırınga ile kolona verilir. Piridin reaksiyonu katalizlediğinden genellikle çözücü olarak kullanılır. Diğer çözücüler DMF, DMSO ve THF dir. Trimetilsililleme reaktifleri olarak N-trimetilsilil dietilamin (TMDA) kullanılır. Trimetilsilil türevleri kolona mümkün olan en az miktarda verilir. Çünkü, alev iyonlaşma detektöründe SiO_2 birikmesi sonucu detektörün duyarlılığı azalır [24].

b) Esterleşme

Karboksilli asitler metil esterlerine HCl ve BF_3 'lü metanolle çevrilebilirler. Metil esterlerini yapmak için en iyisi, örneği ester veya metilen klorürde çözülmüş diazometanla etkileştirmektir, karışım kolona doğrudan verilebilir [24].

c) Açılma

Hidroksi, amino ve imino gruplarının trimetilsililleme yanında açılma ile de türevleri yapılabilir. Piridinli ortamda asetanhidrit, alkoller, fenoller ve aminleri hemen açiller. Çoğunlukla trifloroasetil türevi, asetil türevine tercih edilir. Çünkü bu türevin alıkonma zamanı daha kısadır ve alev iyonlaşma detektörü florlu bileşiklere karşı daha duyarlıdır. Trifloroasetil türevi, örneği, trifloro asetanhidritin kloroformlu çözeltisi ile oda sıcaklığında çalkalıyarak hazırlanır, anhidritin aşırısı ve trifloro asetik asit döner buharlaştırıcıda buharlaştırılarak veya su ile çekilerek uzaklaştırılır [24].

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Materyal

Bu araştırmada Rodos adası dışında sadece yurdumuzda endemik olarak yetişen sığla ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) ve bu ağaçtan elde edilen sığla yağı (storax) deney materyali olarak kullanılmıştır.

2.1.1. Odun ve Kabuk Örnekleri

Deneyleerde kullanılan odun materyali Gökova Orman İşletme Şefliği'ne bağlı Karapınar mevkiinde bulunan sığla ormanlarından alınmıştır. Sığla yağı üretimi yapılan ve yapılmayan ikişer ağaç kesilerek göğüs yüksekliğinden itibaren 40 cm arayla 5 cm'lik 3'er tekerlek alınmıştır.

Odun ve kabuk numuneleri TS 4430 standardına uygun olarak hazırlanmıştır [25]. Alınan örnekler laboratuvarda 3-4 ay kurutuluktan sonra örneğin tamamını temsil edecek şekilde dilimlere ayrıldı. Bu dilimler küçük yongalara ayrılarak, değirmende öğütülüp 40 mesh'lik elekten geçip 60 mesh'lik elekte kalan odun unu örnekleri kullanıldı. Odun ve kabuk örnekleri üzerinde yapılan tüm laboratuvar çalışmalarında bu şekilde hazırlanan materyal kullanılmıştır.

2.1.2. Sığla Yağı

Kullanılan deney materyali Ağustos 1993'te Muğla Orman Bölge Müdürlüğüne bağlı Ula ilçesinin Gökova İşletme Şefliğine ait Sarayyanı Köyü ile Çörüş Köyü arasında bulunan Karapınar mevkiinde yetişen sığla ağacı ormanlarından alınmıştır. Sığla yağı ağaçlarda yaralar açmak suretiyle sızan yağ sıyrılarak alınmış ve alınan sıyrıklar suyla kaynatılıp, preslenmiş, bir havuzda toplanarak suyundan ayrılmıştır. Bu şekilde elde edilen sığla yağı alınıp hacmi 300 gr olan numune kaplarına doldurularak laboratuvara getirilmiştir.

2.2. Analiz Yöntemleri

2.2.1. Odun ve Kabuk Analizleri

2.2.1.1. Çözünürlükler

2.2.1.1.1. Soğuk Su Çözünürlüğü

Yapılan deneylerde yaklaşık 2 gram test örneği kullanılarak her numuneden 5'er deney yapılmıştır. Deneyler TS 4567 standardına göre yapılmıştır [26] Önceden rutubeti belirlenmiş yaklaşık 2.0000 gr hava kurusu örnek 400 ml bir behere aktarıldı ve üzerine 300 ml destile su ilave edildi. Karışım $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de 48 saat süreyle sık sık karıştırılarak bekletildi. Bundan sonra odun ve kabuk örnekleri $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de tam kuru ağırlığı belirlenmiş olan 2 nolu krozedden süzüldü. Süzüntüler destile suyla yıkandıktan sonra $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'deki etüv içerisinde değişmez ağırlığa kadar kurutuldu. Numuneler kurutulduktan sonra desikatöre alınarak soğutulup tartıldı. Sonuçlar, çözünen madde miktarı üzerinden tam kuru odun veya kabuk ağırlığına göre % olarak ifade edildi.

2.2.1.1.2. Sıcak Su Çözünürlüğü

Sıcak su çözünürlük deneyleri TS 4567 standardına göre yapılmıştır [26] . Yapılan bu deneylerde, yaklaşık 2 gram test örneği kullanılmıştır. Bu örnekler, 100 ml destile su ile su banyosunda geri dönüşümlü bir kondansatör altında 100°C 'de 3 saat süre ile kaynatıldı. Bundan sonra odun ve kabuk örnekleri $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de tam kuru ağırlığı belirlenmiş olan 2 nolu krozedden süzüldü. Süzüntüler destile suyla yıkandıktan sonra $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'deki etüv içerisinde değişmez ağırlığa kadar kurutuldu. Numuneler kurutulduktan sonra desikatöre alınarak soğutulup tartıldı. Sonuçlar, çözünen madde miktarı üzerinden tam kuru odun veya kabuk ağırlığına göre % olarak ifade edildi.

2.2.1.1.3. Alkol - Benzen Çözünürlüğü

Sığla ağacı odun ve kabuğuna uygulanan alkol-benzen çözünürlüğü TS 4568 standardına göre yapılmıştır [27]. Darası alınmış her bir ekstraksiyon krozesi içersine yaklaşık olarak 2 gramlık örnekler tartılarak aktarıldı. Örneklerden biri kurutma fırınına ($105\pm 3^{\circ}\text{C}$) tam kuru ağırlığı ve rutubet miktarları belirlenmek üzere, diğer örnek ise darası alınmış sokslet ekstraksiyon balonu ile sokslet ekstraksiyon cihazına yerleştirilmiştir. Örnek kaybını önlemek için krozenin tepesine 5 mesh'lik tel elek konisi yerleştirilmiştir. Alkol-benzen karışımı ise 33 hacim benzen ile % 95'lik 67 hacim alkol olacak şekilde

hazırlanmıştır. 200 ml alkol-benzen karışımı 6-8 saat süre ile kanamaya bırakılmış, sonuçta deney balonu içerisinde bulunan alkol-benzen karışımı buharlaştırmış ve $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'daki etüv içerisinde değişmez ağırlığa gelene kadar kurutulmuştur. Deney materyali desikatöre alınarak soğutulmuş tartılmıştır. Bu şekilde odun ve kabuk numuneleri içerisindeki vaks, yağ, reçine ve diğer benzeri bileşenlerin miktarları belirlenmiş oldu.

2.2.1.2. Holoselüloz Tayini

Holoselüloz oranının % 100 olarak kesinlikle belirlenmesi mümkün değildir. Ancak kullanılan yöntemlerden en az kayıp vereni Wise ve arkadaşlarının geliştirdiği Klorit yöntemidir. Yöntemin tercih edilmesinin sebebi, kolay olmasının yanında klorlama (ClO_2) yöntemine oranla, ligninle birlikte uzaklaştırılan karbonhidrat oranının daha az oluşudur. Bu yöntemin uygulanması halinde % 2-4 oranında lignin karbonhidratlarla birlikte kalmaktadır. Çünkü karbonhidrat kaybı olmadan ligninin tümünü uzaklaştırmak mümkün olmamaktadır.

Klorit yönteminin odun ve kabuk örneklerine uygulanmasında 5 gr hava kurusu örnek alınarak, içerisinde 160 ml su bulunan 250 ml'lik erlenmayere konduktan sonra 1,5 gr NaClO_2 ve 10 damla (0.5 ml) buzlu asetik asit damlatılmıştır. Bir termostat yardımıyla sıcaklığı $78\pm 2^{\circ}\text{C}$ ayarlanan su banyosundan erlenmayerin üzeri daha küçük ikinci bir erlenmayerle kapatılarak 1 saat süreyle muamele edilmiştir. Bu işlem 4 kez tekrarlandı.

Asetik asit ortamın PH'sını 4 dolayında tutmakta, ve ClO_2 çıkmasını sağlamakta, çıkan ClO_2 lignini oksitleyerek kloro-lignin halinde çözerek karbonhidratlardan ayırmaktadır. Her örnek için 5'er adet kimyasal analiz yapılmıştır.

2.2.1.3. Lignin Miktarı Tayini

Lignin; odun, kabuk ve diğer tek yıllık bitkilerin önemli asli bileşenlerinden biri olup, özellikleri bitki türüne göre değişen dört veya daha fazla fenil propan monomerinden oluşan, aromatik ve amorf yapıda doğal bir polimerdir. Ligninin bitkisel maddelerdeki oranını belirlemede çeşitli yöntemler kullanılmakta ise de en çok kullanılan ve yaygın olan yöntem % 72'lik sülfirik asit (Klason Lignini) yöntemidir. Belirli koşullarda sülfirik asit (H_2SO_4) karbonhidratları hidrolizleyerek çözer ve asite dayanıklı olan lignin kalıntı olarak elde edilir. Odun ve kabuktaki lignin oranını belirlemede TS 4497 standardı kullanılmıştır [28]. Lignin tayini için önce numunelerde ligninle beraber çözünmeden kalan bazı ekstraktiflerin uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun için örneklere standard alkol - benzen ekstraksiyonu uygulandı. Yaklaşık olarak 2 gr ağırlığında 5'er adet odun ve kabuk örneği hassas bir şekilde tartıldı. Tam kuru ağırlıkları önceden belirlenmiş kaplara konuldu. Bir

etüvde 2 saat süre ile $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'da kurutulmuşu ve desikatörde soğutularak ve tartılmıştır. Bu şekilde odun ve kabuğun rutubet miktarları ile tam kuru ağırlıkları belirlenmiş oldu.

Standard alkol - benzen ekstraksiyonuna tabi tutulmuş olan kabuk ve odun örneklerinden hassas bir şekilde 1'er gr alınarak bir behere aktarılmıştır. Üzerine yavaşça $12-15^{\circ}\text{C}$ 'deki 15 ml % 72'lik sülfirik asit (H_2SO_4) ilave edilmiştir. Örnekler zaman zaman karıştırılarak oda sıcaklığında 2 saat bekletilmiş ve sıcaklığı sabit tutmak için su banyosu kullanılmıştır. Bu işlemden sonra beher içerisindeki materyal 1 lt'lik erlenmayere aktarılmış ve asit konsantrasyonu % 3'e düşene kadar destile su ile seyreltilmiştir (Bu da yaklaşık olarak erlendeki sıvı miktarı seviyesi olan 560 ml kadardır). Bu karışım 4 saat süre ile soğutucu altında kaynatıldı. Çözelti soğumaya bıraktı ve içerisindeki çözünmeyen maddelerin çökmesi sağlanmış ve tam kuru ağırlığı belirlenmiş ($105\pm 3^{\circ}\text{C}$) bir krozede süzümüştür. Serbest asit atıkları 500 ml'lik sıcak su ile yıkanarak uzaklaştırılmış ve $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'deki etüvde kurutulmuştur. Sonra etüvden alınarak desikatörde soğutularak tartılmış ve ağırlık sabit olana kadar işleme devam edilmiştir. Bu şekilde odun ve kabuktaki lignin miktarı belirlenmiştir.

2.2.1.4. Selüloz Tayini

Selüloz miktarı tayininde Kurschner - Hoffner yöntemi kullanılmıştır. Daha önce alkol - benzen ekstraksiyonuna tabi tutulmuş örnekler yaklaşık 2.000 gr hassas bir şekilde tartılmıştır. 10 ml HNO_3 ile 40 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ alınan test örneği üzerine ilave edilmiş ve su banyosu içerisinde yavaş yavaş kaynamaya bırakılmıştır. HNO_3 etkisiyle yağlı maddeler çözünür, hemiselülozlar hidroliz olur ve lignin nitrofenolik bileşiklere dönüşür. Karışımdaki alkol ise selülozu HNO_3 'in etkisinden korumaya yarar. 1 saat'lik kaynamadan sonra tam kuru ağırlığı belli olan kroze (2 no'lu) yardımıyla çözelti süzümüştür. 10 ml HNO_3 - 40 ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 'den oluşan yeni çözelti ile kroze üzerinde kalan test örneği yıkanarak balona aktarılmıştır. Tekrar 1 saat süreyle su banyosunda kaynatılmıştır. Aynı işlem 3 defa tekrarlanmıştır. Son süzme işleminde test örneği saf su ile yıkanarak içerisindeki kimyasal maddeler uzaklaştırılmıştır. Kroze $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de etüv içerisinde tam kuru ağırlığa gelinceye kadar kurutulmuş, desikatöre alınarak soğutulmuş ve tam kuru ağırlığı belirlenerek selüloz miktarı bulunmuştur.

2.2.1.5. Kül Tayini

Kül miktarları sığla odunu ve kabuğunun $575 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'de yakılmasıyla elde edilen kalıntılardır. Her örnek için 5'er adet deney yapılmıştır. Deneyler TS 4432 standardına uygun olarak yapılmıştır [29]. Örnekler hava kurusu halde olup 10 miligramdan daha az kül

vermeyecek şekilde 0.1mg hassasiyetle tartılarak alınır. Bu örneklerin daha önceden rutubet içerikleri belirlenmiş olmalıdır. Deneyde kullanılan porselen krozeler $575\pm 25^{\circ}\text{C}$ 'lik kül fırınında 15 dakika bekletilmek suretiyle değişmez ağırlığa getirilir. Desikatöre alınarak soğutulur ve 0.1mg hassasiyetle kabın tam kuru darası belirlenir. Bu krozeler içerisine test örnekleri, konularak direkt bir ısıtıcıda yakılır. Bu olaya karbonlaşma adı verilir. Yakılan bu örnekler sıcaklığı $575 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 'deki kül fırınına konularak 3 saatten az olmayacak şekilde bekletilir. Siyah partiküller kaybolunca işlem sona erer. Bu işlemden sonra örnekler desikatöre alınarak soğutulur ve tartılır. Kül içeriği başlangıçtaki kuru örneğe oranla % olarak ifade edilir.

2.2.2. Sığla Yağı Analizi

2.2.2.1. Genel Analiz Yöntemleri

2.2.2.1.1. Safsızlık Tayini

Sığla yağı içinde bulunan ve safsızlıklar olarak kabul edilen maddeler genellikle yaprak, odun, böcek, kum v.b. maddelerden ibarettir. Bu maddeler içerisine inorganik maddelerin tamamı girmektedir.

Sığla yağının safsızlık tayini için 6 deney yapılmıştır. Tayinde kullanılan kimyasal madde sığla yağını en iyi çözen eterdir. Yaklaşık 3 gr civarında 6 adet örnek alınarak bir beher içerisinde eterle tam olarak çözündürüldükten sonra, tam kuru olarak darası alınmış 1 nolu krozede süzölmüştür. Süzme işleminin iyi olması ve krozede sığla yağı kalmaması için şırıngayla kroze içerisine eter enjekte edilmiştir. Bu işlemden sonra kroze $105\pm 3^{\circ}\text{C}$ 'de etüve konularak değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiştir. Etüvden alınan kroze tartılmıştır ve krozenin boş ağırlığı düşülerek safsızlıklar belirlenmiştir. Burada aşağıdaki formülden yararlanılmıştır.

$$\text{Safsızlık Oranı (\%)} = (m/g) \times 100$$

Burada, m: Bulunan miktar (gr)

g: Numunenin ağırlığı (gr)

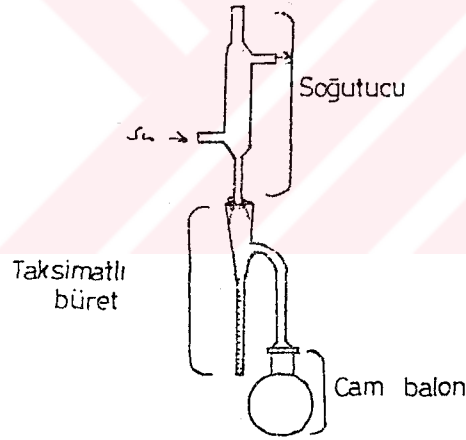
2.2.2.1.2. Çözünürlükler

Sığla yağının su, alkol, eter, aseton, benzen, petrol eteri ve hekzan gibi çözücüler çözünürlükleri belirlenmiştir. Her çözücü için 3'er deney yapılmıştır. Deneylerde 250 ml'lik

erlen alınarak 0.01 gr hassasiyetle 3 gr örnek tartılmış ve üzerlerine 100 ml çözelti ilave edilerek oda sıcaklığında bir baget yardımıyla karıştırılmıştır. Böylece sıgla yağının çözülmesi sağlanmış ve 48 saat kadar bekletilerek sonuçlar gözlemlere dayanarak yaklaşık olarak ifade edilmiştir.

2.2.2.1.3. Su Tayini

Su tayininde çözücü olarak ksilen kullanılmıştır. 3 farklı örnekten 2'şer deney yapılmıştır. Deney ASTM D 805-65 / 1970 standartına göre yapılmıştır. Tam kuru olarak darası alınmış cam balona 50 ± 3 gr örnek konulmuştur. Üzerine 200 ml ksilen ilave edilerek çözülmüş ve özel su tayin cihazına bağlanmıştır. Karışım kaynamaya başladıktan sonra ısıtıcının sıcaklığı dakikada 200 damla damlayacak şekilde ayarlanmıştır. Taksimatlı (ölçekli) bürette su seviyesi değişmeyinceye kadar kaynatma işlemine devam edilmiştir. Bu süre de yaklaşık olarak 2-3 saat arasında değişmektedir. Bu işlemlerden sonra ısıtıcı kapatılıp çözelti soğuyana kadar bekledikten sonra ölçekli büretteki su seviyesi okunmuştur. Su miktarı yüzdesi aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır (Şekil 7).



Şekil 7. Su tayin cihazı

$$\text{Su Miktarı (\%)} = (V/W) \times 100$$

Burada, V: Büretten okunan suyun hacmi (ml)

W: Örneğin ağırlığı (gr)

2.2.2.1.4. Uçucu Yağ Tayini

Uçucu yağ tayini su buharı destilasyonu yöntemi ile 5 ayrı deney yapılarak hesaplanmıştır. Uçucu yağ tayini için yaklaşık 100 gr örnek 500 ml deney balonuna alınarak

üzerine az miktarda saf su ilave edilmiştir. 500 ml'lik bir başka balona 300 ml kadar saf su konularak ısıtıcıya yerleştirildi ve su kaynamaya başladıktan sonra, deney yaklaşık olarak 4-6 saat kadar devam etmiştir. Taksimatlı bürette bir miktar suyla beraber uçucu yağ toplanmaktadır. Yağın yoğunluğu sudan az olduğundan suyun üzerinde toplanmakta ve uçucu yağ miktarı büretten okunmaktadır.

$$\text{Uçucu Yağ Miktarı (\%)} = (V/m) \times 100$$

Burada, V : Taksimatlı bürette toplanan yağın hacmi (cm³)
m : Alınan örneğin hacmi (cm³)

2.2.2.1.5. Asit Sayısı

TS Çam reçinesi-kolofanda asit sayısı tayini standardı esas alınarak yapılmıştır [30]. Deney 2 ayrı örnekten 3'er numune alınarak yapılmış ve deneylerde potansiyometrik metod kullanılmıştır. 4 ± 0.05 gr sığla yağı 0.001 gr hassasiyetle tartıldı. Bu miktar örnek tartılmadan önce içerisinde bulunan su ve safsızlıklar düşüldü. Tartılan örnek 250 ml bir erlen içerisinde % 95'lik etil alkolle çözündürüldü. İyi bir şekilde çözünmesini sağlamak için hafifçe ısıtıldı. Çözeltiye 3 - 4 damla fenol fitaleyn ilave edilmiş ve içerisine manyetik karıştırıcı atıldıktan sonra manyetik ısıtıcı üzerine konulmuştur. 0.575 N, NaOH ile dolu bulunan 50 ml büretle titre edilmeye başlandı. Başlangıç PH'sı 5 civarındadır ve PH 7 -7.5 gösterinceye kadar 1'er ml şeklinde ilave edildi. Bundan sonra 0.1 ml ilave edildi ve PH değişimleri her 0.1 ml ilavesinden sonra kaydedildi. İşleme çözeltinin rengi açık pembeye dönüşünceye kadar devam edildi.

Asit sayısı, 1 gr sığla yağını nötralize etmek için gerekli olan KOH'in miligram cinsinden değeri olarak hesaplanmaktadır, fakat bu deneylerde KOH yerine NaOH kullanılmıştır. Sonuçlar aşağıdaki formülle hesaplanmıştır.

$$\text{Asit Sayısı} = (A \times N \times 56.1) / B$$

Burada, A: Örneği titre etmek için gerekli alkali miktarı (ml)

N: Alkali çözeltinin normalitesi (gr/ml)

B: Kullanılan örneğin ağırlığı (gr)

2.2.2.1.6. Sabunlaşma Sayısı

Sabunlaşma sayısı tayininde TS çam reçinesi-kolofanda sabunlaşma sayısı standardı esas alınmış ve kalorimetrik yolla tayin yapılmıştır [31]. 0.001 gr hassasiyetle 2.95 - 3.05 gr

örnek alınarak 6 adet kör (şahit) deneme ve 6 adet örnekle deney yapılmıştır. Alınan örneklerden su ve safsızlık miktarı düşülmüştür. Örnek 50 ml % 95'lik etil alkolde erlen içerisinde çözündürülerek üzerine 50 ml 0.575'lik ayarlı alkollü NaOH ilave edildi. Erlen bir geri soğutucuya bağlanarak ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Çözelti buharlaşmaya başlamasından sonra yaklaşık iki saat süre ile ısıtıldı. Aynı işlem kör deneme ile (örnek kullanılmadan sadece çözeltiler ile) yapıldı. Çözeltiler soğutulup 1ml 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 dönüşünceye kadar devam edildi.

Sabunlaşma sayısı, serbest asitleri nötralize etmek için ve ester bileşenli asitleri sabunlaştırmak için gerekli olan alkali miktarıdır. İşte burada sabunlaşma sayısı, 1 gr örneğin sabunlaşması için gerekli olan KOH'ın miligram cinsinden değeridir.

$$\text{Sabunlaşma Sayısı} = ((B-A) \times N \times 56.1) / C$$

Burada, B: Kör denemede tüketilen asit hacmi (ml)

A: Örneğin titrasyonunda tüketilen (H_2SO_4) asitin hacmi (ml)

N: Asitin (H_2SO_4) normalitesi

C: Örneğin ağırlığı (gr)'dir.

2.2.3. Gaz Kromatografisi

2.2.3.1. Örneklerin Hazırlanması

Bu araştırmada kullanılan örnekler 1993 yılı yaz mevsiminde Fethiye, Köyceğiz, Marmaris ve Ula balzam üretim alanlarından alınmıştır.

2.2.3.1.1. Uçucu Yağ

Uçucu yağ (volatile oil), su buharı destilasyonu ile izole edilmiştir. Elde edilen uçucu yağın gaz kromatografik analizler yardımı ile bileşenleri belirlenmiştir.

2.2.3.1.2. Alkali ile Hidroliz Edilmiş Örnek

Sığıla yağı, 0.001 gr hassasiyetle, 2.95-3.05 gr arasında örnek alınarak bir erlen içerisinde 50 ml %95'lik etil alkolle çözündürülmüştür. Çözelti üzerine 50 ml 0.5'lik ayarlı alkollü KOH ilave edildi. Bir geri soğutucuya bağlanarak ısıtıcı üzerinde iki saat süre ile ısıtıldı. Sonra erlendeki çözücüler su banyosunda buharlaştırılarak uzaklaştırıldı. Bu şekilde

alkali ile hidroliz edilmiş örnek asitlendirilir. Asit karışımı ile sabunlaşmayan kısımlar dietil eter vasıtasıyla geri kazanılır. Bu şekilde hazırlanan örneğin gaz kromatografik analizleri yapılarak bileşenleri belirlenmiştir [31] .

2.2.3.2. GS ve MS Analizleri İçin Türevlerin Hazırlanması

Uçucu yağ ve alkali ile hidroliz edilmiş örnekler pyridine / bis (trimethylsilyl) - tri fluoroacetamide / trimtyl chlorosilane (1/1/0.2, v/v) karışımı ile sililendi edildi.

2.2.3.3. Gaz Kromatografik Analizleri

A HP-1 kılcal (capillary) kolon (12m x 0.22mm) gaz kromatografik analizlerde kullanıldı. 6 °C/dak ile 280 °C/dak arasında ısıtmaya sahip fırının kolon sıcaklığı uçucu yağ için 25 °C, alkalide hidroliz edilmiş örnekler için 60°C başlayacak şekilde programlandı. Bileşenlerin miktarları kullanılan örneğin bileşen yüzdesi (%) olarak verilmiştir. Bileşenlerin tanınması gaz kromatografisi ve kütle spektrometresinde tutunma zamanlarına (Retention time = R_T) bağlıdır. Gaz kromatografisi ile açığa çıkan bileşiklerin teşhisleri kütle spektrometresi (MS) ile gerçekleştirilmiştir.

2.2.4. Kütle Spektrometresi

Kütle spektrometresi ile yapılan çalışmalarda gaz kromatografisi için hazırlanan örnekler kullanılmıştır.

2.2.5. Balzam Kanallarının Mikroskopik İncelemesi

Bu araştırmada odun kesitleri, 1.30 m yükseklikten alınan örneğin, batı yönünden ve 40-50 yıllık halkayı kapsayan 2x2x2 cm boyutlu küb'lerden elde edilmiştir.

Çıkarılan küb'ler damıtık su içinde suyun dibine çökünceye kadar kaynatıldıktan sonra, 1 hacim %96'lık alkol, 1 hacim gliserin, 1 hacim damıtık su karışımında kesitler alınmaya kadar bırakıldı. Kesit alma işlemi Richert kızaklı mikrotonunda, sert odunlarda kullanılan kama şeklindeki II numaralı düz bıçakla gerçekleştirildi. Her örnekten enine (Transversal), boyuna ışınsal (Radyal) ve teğetsel (Tanjansiyal) olmak üzere 15-20 mikron kalınlığında üçer kesit alındı. Damıtık su içine alınan kesitleri devamlı preparat haline getirmek için; önce 15-20 dakika sodyum hipoklorit'te saydamlaştırıldı ve saf su ile yıkandı. 1-2 dakika asetik asitle ortam nötrleştirildi ve tekrar saf su ile iyice yıkandıktan sonra safraninle boyandı. Boyamadan sonra tekrar destile su ile iyice yıkanan kesitler % 50 alkolle

alınarak enine, radyal ve teğetsel sıraya göre gliserin jelatinle daimi preparat haline getirildi. Konuyla ilgili tüm çalışmalar 4779792 No'lu Zeise araştırma mikroskobunda gerçekleştirildi [32].



3. BULGULAR

3.1. Odun Ve Kabuk

3.1.1. Çözünürlükler

3.1.1.1. Soğuk Su Çözünürlüğü

Odun ve kabuk örneklerinden ayrı ayrı 5'er adet deney yapılmış ve bulgular tablo 5'de verilmiştir.

Tablo 5. Sığla ağacı odun ve kabuklarının soğuk su çözünürlüğü

Deney No	ODUN		KABUK	
	Çözünürlük (%)	Ort (%)	Çözünürlük (%)	Ort (%)
1	4.74		5.07	
2	7.75		4.83	
3	4.55	4.492	4.91	4.822
4	4.65		4.73	
5	4.77		4.77	

3.1.1.2. Sıcak Su Çözünürlüğü

Yapılan laboratuvar çalışmalarında tablo 6'daki veriler elde edilmiştir.

Tablo 6. Sığla ağacı odun ve kabuklarının sıcak su çözünürlüğü.

Deney No	ODUN		KABUK	
	Çözünürlük (%)	Ort (%)	Çözünürlük (%)	Ort (%)
1	5.45		8.29	
2	5.48		8.25	
3	5.40	5.458	8.28	8.284
4	5.44		8.27	
5	5.52		8.33	

3.1.1.3. Alkol-Benzen Çözünürlüğü

Sığla ağacı odun ve kabuk materyalleri üzerinde yapılan alkol-benzen çözünürlüğü sonuçları tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Odun ve kabukta alkol-benzen çözünürlüğü

Deney No	ODUN		KABUK	
	Çözünürlük (%)	Ort (%)	Çözünürlük (%)	Ort (%)
1	12.80		15.90	
2	13.02		15.75	
3	12.76	12.838	15.67	15.784
4	12.75		15.73	
5	12.90		15.87	

3.1.2. Holoselüloz Tayini

Sığla ağacı odun ve kabuklarında yapılan holoselüloz tayin sonuçları tablo 8'de gösterilmektedir.

Tablo 8. Sığla ağacı odun ve kabuğunda holoselüloz miktarı

Deney No	ODUN		KABUK	
	Çözünürlük (%)	Ort (%)	Çözünürlük (%)	Ort (%)
1	73.82		55.95	
2	73.75		55.91	
3	73.79	73.732	55.58	55.866
4	73.61		55.99	
5	73.69		55.90	

3.1.3. Lignin Miktarı

Yapılan çalışma sonuçları aşağıdaki tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Sığla ağacı odun ve kabuklarında lignin miktarı

Deney No	ODUN		KABUK	
	Çözünürlük (%)	Ort (%)	Çözünürlük (%)	Ort (%)
1	25.15		42.95	
2	26.85		41.86	
3	25.55	25.722	42.58	42.022
4	25.88		41.62	
5	25.18		41.10	

3.1.4. Selüloz Miktarı

Sığla ağacı örneklerinde yapılan deneyler tablo 10'da verilmektedir.

Tablo 10. Sığla ağacı odun ve kabuklarında selüloz miktarı

Deney No	ODUN		KABUK	
	Çözünürlük (%)	Ort (%)	Çözünürlük (%)	Ort (%)
1	42.55		26.45	
2	42.28		26.15	
3	42.26	42.362	26.21	26.088
4	42.52		26.28	
5	42.30		26.35	

3.1.5. Kül Miktarı

Sığla ağacı odun ve kabuk örneklerindeki kül miktarı tablo 11'de verilmektedir.

Tablo 11. Sığla ağacı odun ve kabuklarında kül miktarı

Deney No	ODUN		KABUK	
	Çözünürlük (%)	Ort (%)	Çözünürlük (%)	Ort (%)
1	0.83		4.26	
2	1.06		3.93	
3	0.42	0.754	4.16	4.048
4	0.87		3.76	
5	0.59		4.13	

3.2. Sığla Yağı

3.2.1. Safsızlık Tayini

Yapılan safsızlık deneyleri sonucunda sığla yağı içerisinde bulunan yabancı madde miktarları Tablo 12'de verilmiştir.

Tablo12. Sığla yağı içerisindeki safsızlıklar

Deney No	Safsızlık (%)	Ortalama (%)
1	3.30	
2	4.30	
3	4.61	3.82
4	3.20	
5	3.50	
6	4.01	

3.2.2. Su Tayini

Sıgla yağı içerisinde bulunan su miktarı tesbiti deneylerinde elde edilen sonuçlar tablo 13'de görülmektedir.

Tablo 13. Sıgla yağı içerisinde bulunan suyun hacmi

Deney No	Su Miktarı (%)	Ortalama (%)
1	11.25	
2	10.04	
3	9.87	10.177
4	10.65	
5	9.74	
6	9.51	

3.2.3. Çözünürlükler

Sıgla yağı oda sıcaklığında heksanda hiç çözülmemesine karşılık, suda çok az çözünmektedir. Buna karşılık alkolde çözünmeyen madde az kalmakta, aseton ve petrol eterinde ise alkolden daha iyi çözünmektedir. Sıgla yağının eterde ise tamamen çözüldüğü belirlenmiştir.

3.2.4. Uçucu Yağ

Konu ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda bulgular tablo 14'de verilmiştir.

Tablo 14. Sıgla yağının su buharı destilasyonu yöntemi ile bulunan uçucu yağ Miktarı

Deney No	Uçucu Yağ Miktarı (%)	Ortalama (%)
1	0.345	
2	0.392	
3	0.472	0.4096
4	0.417	
5	0.422	

3.2.5. Asit Sayısı

Asit sayısı, storax üzerinde yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki tablo 15'de görülen sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 15. Sığla yaĝının potansiyometrik yöntemle bulunan asit sayısı

Deney No	NaOH (ml)	Asit Sayısı	Ortalama (%)
1	4.10	32.423	
2	5.30	42.526	
3	5.50	44.195	0.4096
4	4.70	37.746	
5	4.90	39.705	
6	5.30	42.326	

3.2.6. Sabunlaşma Sayısı

Sabunlaşma sayısını belirlemek için yapılan laboratuvar çalışmalarında tablo 16'daki sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 16. Sığla yaĝının kalorimetrik yöntemle bulunan sabunlaşma sayısı

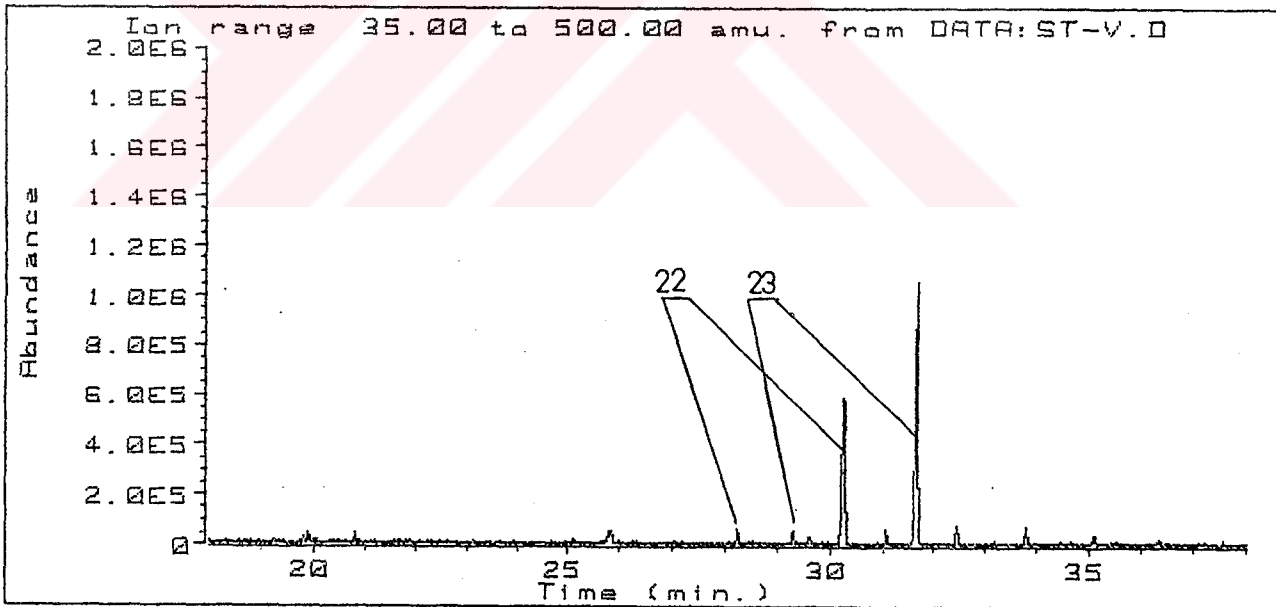
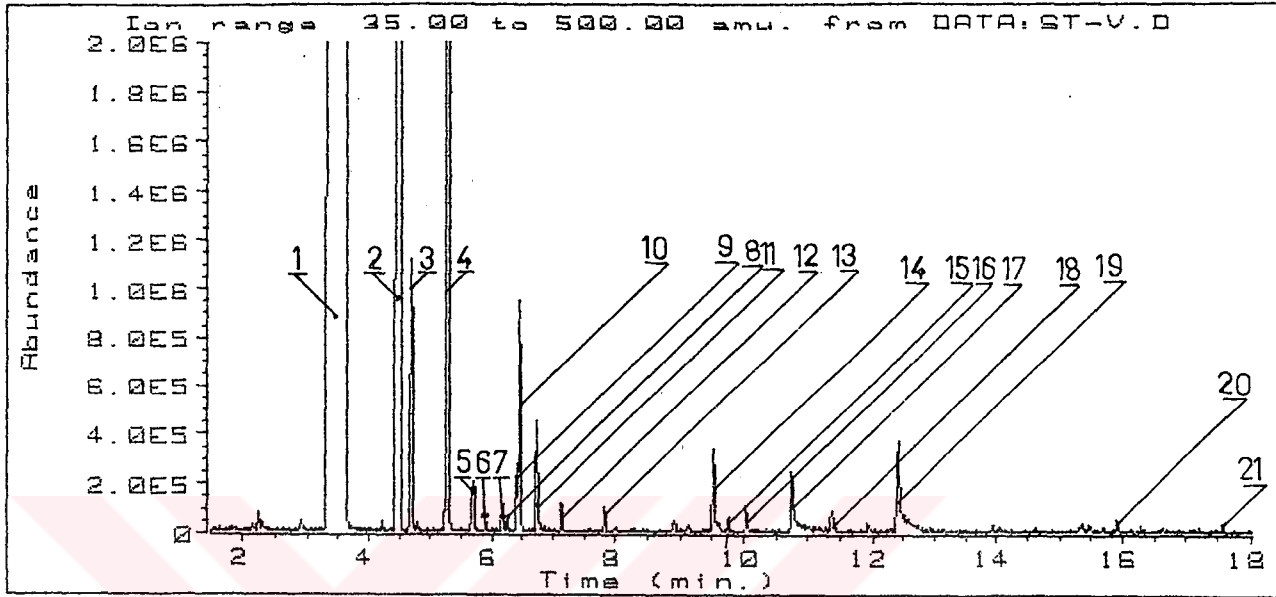
Deney No	Sabunlaşma Sayısı	Ortalama (%)
1	196.9855	
2	173.8562	
3	179.1873	177.3764
4	168.5252	
5	166.3200	
6	179.3840	

3.3. Gaz Kromatografik Analizler

3.3.1. Uçucu Yaĝın Analizi

Sığla uçucu yaĝının gaz kromatografik analiz sonuçları Şekil 8'de görülmektedir.

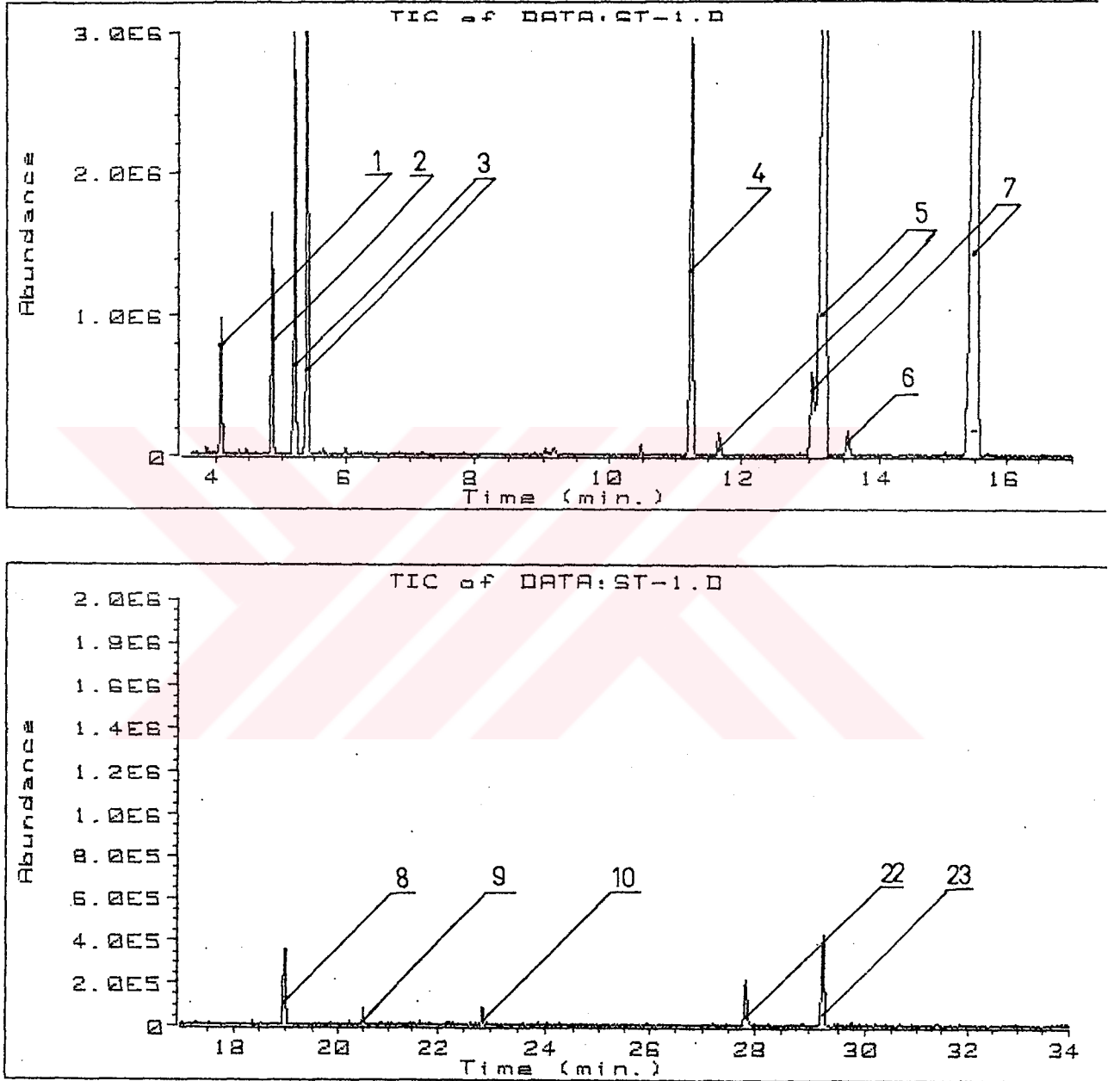
Şekil 8'de rakamla gösterilen bileşenler şunlardır; 1. Vinylbenzene (Styrene), 2. α -Pinene, 3. Camphene, 4. β -Pinene, 5. β -Myrcene (+ dichlorobenzene), 6. α -Phell-andrene, 7. Mythylstyrene (+ α - terpinene), 8. p-cymene, 9. β -phellandrene, 10. Limonene, 11. Acetophenone, 12. α -Terpinene, 13. Terpinolene, 14. p-Ethylphenol, 15. 4-Terpineol, 16. α -Terpineol, 17. 3-Phenylpropanol, 18. Cinnamaldehyde, 19. Cinnamyl alcohol, 20. Ethyl cinnamate, 21. Sesquiterpen hydrocarbon 22. Cin-namyl cinnamatın isomerleri .



Şekil 8. Sığla uçucu yağının bileşenleri

3.3.2 Alkali İle Hidroliz Edilmiş Materyalin Analizi

Sığla yağının alkali hidrolizi ile elde edilen materyal üzerinde yapılan deney sonuçları şekil 9'da görülmektedir.



Şekil 9. Alkali ile hidroliz edilmiş materyalin bileşenleri

Şekil 9'da rakamla gösterilen bileşikler şunlardır; 1. Ethylene glycol, 2. 3-Heptanol, 3. 2,3-Butanediol isomers, 4. 3-phenyl propanol, 5. Cinnamyl alcohol isomers, 6. Ethyl cinnamate, 7. Cinnamic acid isomers, 8. Bilinmeyenler 9. Bilinmeyenler, 10. p-Hydroxy cinnamic acid.

3.4. Kütle Spektrometresi

3.4.1. Uçucu yağ

Levant storaxdan elde edilen uçucu yağın gaz kromatografik analiz sonucu tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 17. Sığla uçucu yağının bileşenleri

Bileşenler	Yüzde (%)
Styrene	89.5
α -Pinene	7.2
Camphene	0.3
β -Pinene	1.1
Limonene	0.3
Acetophenone	0.2
p-Ethylphenol	0.2
3-Phenylpropanol	0.2
Cinnamyl alcohol	0.3

3.4.2. Alkali İle Hidroliz Edilen Materyal

Gaz kromatografik ile yapılan analizlerde sığla yağından elde edilen sabunlaştırılmış materyalin bileşen yüzdeleri tablo 18'de verilmektedir.

Tablo 18. Alkali ile hidroliz edilmiş sığla yağının bileşeni

Bileşenler	Yüzde (%)
Ethylene glycol	0.9
3-Heptanol	1.9
2,3-Butanediol isomers	9.9
3-Phenylpropanol	8.3
Cinnamyl alcohol isomers	30.2
Cinnamic acid isomers	40.0
p-Hydroxy cinnamic acid	0.4

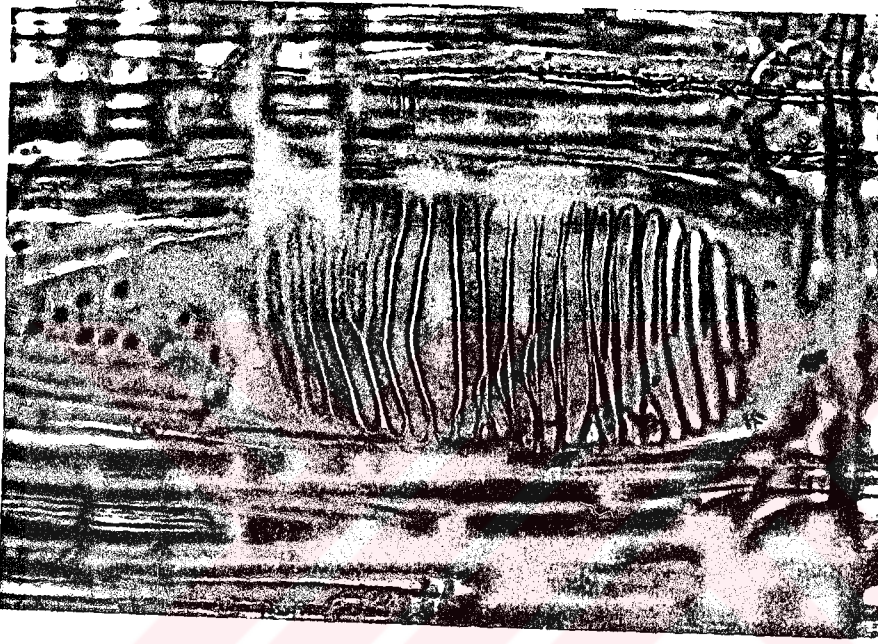
3.5. İç Morfoloji Özellikleri

3.5.1. Yıllık Halkalar

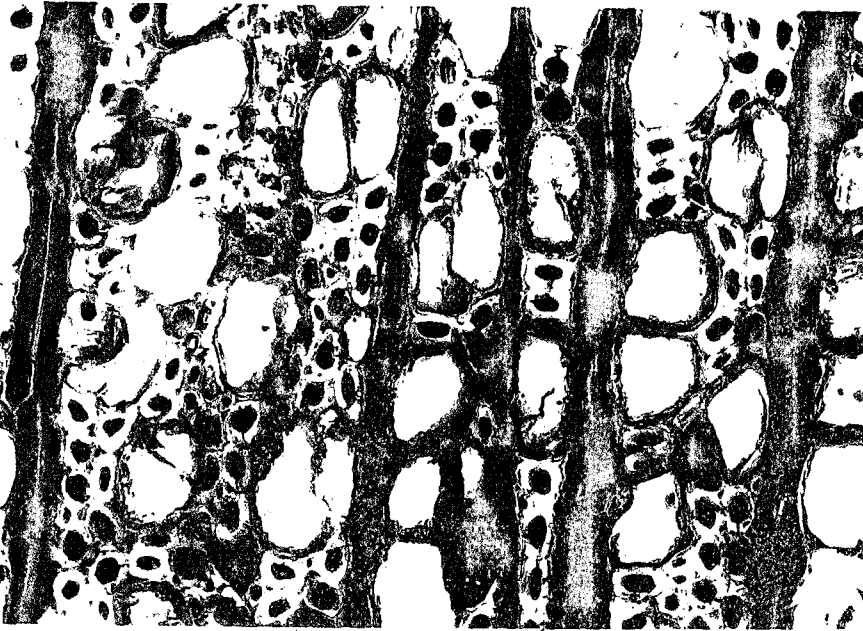
Sığla ağacı odunu dağınık traheli olup yıllık halkalar çok belirgin değildir. Traheler yıllık halka içerisinde çoğunlukla küme şeklinde gruplar oluşturur. Radyal yöndeki gruplara oldukça rastlanmaktadır. İlkbahar ve yaz odunu trahe çapları arasında hemen hemen boyut farkı yoktur.

3.5.2. Traheler

Traheler genellikle normal trahe hücrelerinden oluşmaktadır. Perforasyon tablası merdiven şeklindedir. Perforasyondaki merdiven sayısı oldukça fazladır. Trahe hücrelerinin yan çeperlerinde bulunan geçitler; çapları dar olanlarda merdiven şeklinde, çapları geniş olanlarda ise daire veya elips şeklindedir. Daire veya elips şeklindeki geçitlerin çeper üzerine dizilişi karşılıklıdır (Şekil 10). Trahelerin yıllık halka içerisinde dağılımları şekil 11'de görülmektedir.



Şekil 10. Perforasyon tablası (760 defa büyütülmüş)



Şekil 11. Trahelerin yıllık halka içerisinde dağılımları (360 defa büyütülmüş)

Bazı trahe hücrelerinde hem daire şeklinde geçitler hem de merdiven şeklindeki geçitler bir arada bulunmaktadır. Böyle geçitlere pseudoskalariform geçitler denir. Trahelerle özışınları arasındaki geçitler ise daire veya elips şeklinde olup dizilişi almaçlıdır. Trahelerin yıllık halka içerisindeki yoğunluğu oldukça fazladır. İlkbahar ve yaz odunu traheleri hemen hemen aynı yoğunlukta görülmektedir.

3.5.3. Lifler

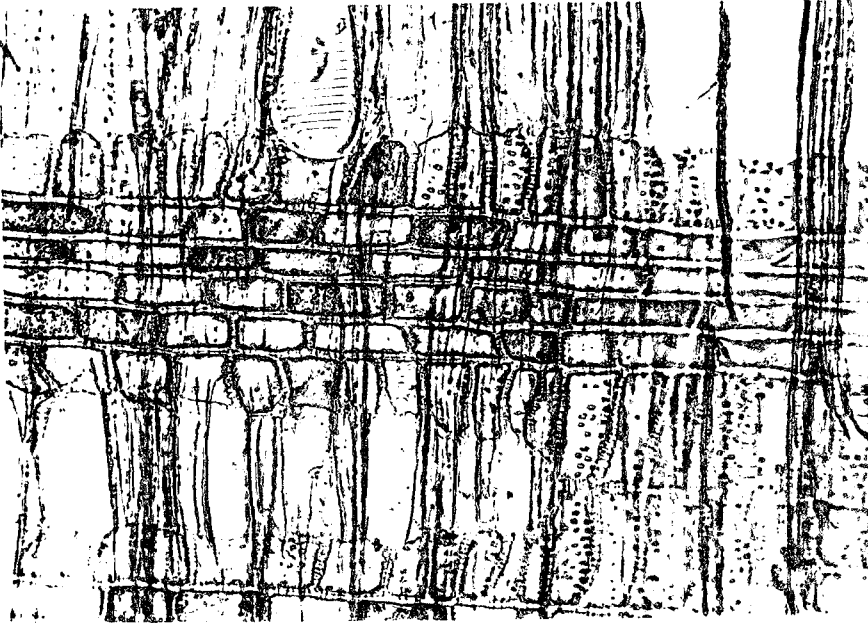
Traheit Lifleri: Odunda sadece traheit lifi bulunmaktadır. Traheit liflerinin kenarlı geçitleri radyal çeperler üzerinde bol miktarda bulunur. Teğet çeperlerde geçitlenme daha azdır.

3.5.4. Boyuna Paranşim

Boyuna paranşim apotraheal-dağınık paranşim konumundadır. Enine kesitlerde boyuna paranşim hücreleri odun elemanları arasında tek tek dağılmıştır. Odun paranşim hücreleri oldukça zengin ve çok sayıdadır. Çok sayıda basit geçitleri vardır, bu geçitlerin çeperleri incedir. Radyal çeperlerinde ise gruplar halinde çok sayıda basit geçitler mevcuttur.

3.5.5. Özışınları

Özışınları yükseklikleri üniseri, multiseri özışınlarında oldukça yüksektir (Şekil 12).



Şekil 12. Radyal boyuna kesitte özışınlarının görünümü (300 defa büyütülmüş)

Özışınları üniseri ve multiseri, homoselüler özışını şeklindedir (Homojen Tip I). Özışını hücrelerinin çoğu yatık hücrelerdir, ancak bazı özışınlarında kare veya dikine hücrelere de rastlanmaktadır. Özışınları heteroselüler görünümde olsa bile, üniseri özışınlarının tümü yatık hücrelerden oluştuğu için homoselülerdir. Multiseri özışınlarının genişliği 2 ile 3 hücre arasında değişmektedir. Bazı multiseri özışınları, üniseri kısımlarla birbirine bağlanır.

3.5.6. İdioblast ve Salgı Dokusu

Sığla yağı üretimi yapılmayan ağaçlardan alınan kesitlerde özışını hücrelerinin tümü kum kristallerine benzer maddelerle doludur. Bu maddeler az da olsa paransim hücrelerinde görülür. Trahelerin lümenlerinde herhangi bir depo maddesine rastlanmamıştır. Ancak sığla yağı elde edilen odunlarda patolojik - vertikal kanallar oluşur ve odun elemanları lümenlerinde (trahe, lifler, özışını hücreleri ve paransim hücreleri) renkli depo maddeleri birikmiş olduğu belirlenmiştir.

Normal olarak Sığla ağacının odununda veya kabuğunda balzam kanallarına rastlanmamıştır. Fakat ağacın herhangi bir aletle veya doğal olarak yaralanması sonucunda yara çevresindeki diri odun kısımlarında, yeni gelişen odun dokusu içinde patolojik olarak çok miktarda şizolisigen tipteki balzam kanalları oluşur. Balzam kanalları liflere paralel yönde, yaranın üst ve alt taraflarında; yıllık halkalar içerisinde, sık ve yanyana tek sıra halinde diziler oluşturacak biçimdedir. Yaranın yan sınırlarının çevresinde ise kanal sıraları birkaç santimetre uzamakta, ancak dizilerdeki kanallar seyrek bulunmaktadır. Kanalların çevresi kalın zarlı olan ve geçitleri bulunan epitel hücrelerle çevrelenmiştir (Şekil 13).



Şekil 13. Balzam kanalları (760 defa büyütülmüş)

4. İRDELEME VE DEĞERLENDİRME

4.1. *Odun ve Kabuk Bileşenleri*

4.1.1. *Çözünürlükler*

4.1.1.1. *Soğuk Su*

Odun ve kabuk örneklerinden yapılan deneyler sonucunda sığla odununun soğuk su çözünürlüğü %4.55-4.77 arasında değişmektedir. Buna karşılık kabuklarda çözünürlük ise %4.73 ile %5.07 arasında değişim göstermektedir. Bu bulgulara dayanarak kabuk ve odun arasında soğuk suda çözünen ekstraktifler dikkate değer şekilde belirgin fark göstermemektedir.

4.1.1.2. *Sıcak Su*

Yapılan laboratuvar çalışmalarında soğuk su çözünürlüğü odununda %5.40 - 5.52, kabukta ise % 8.25-8.35 arasında olduğu belirlenmiştir.

Doğu kayını üzerinde yapılan bir çalışmada sıcak suda çözünürlük oranı odunda %1.9 olarak rapor edilmektedir [33]. Bu değerden anlaşılacağı üzere sığla odununda sıcak suda çözünen ekstraktif maddeler oldukça yüksektir. Kabukta ise bu değer odundan %3 civarında daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

4.1.1.3. *Alkol-Benzen*

Alkol-benzende çözünebilir ekstraktif maddeler sığla odununda %12.75-12.90, kabukta ise %15.67-15.90 arasında değişmektedir.

Doğu kayınında yapılan bir çalışmada bu oran %1.5, okaliptus odununda yapılan bir başka çalışmada ise % 0.1-0.2 olduğu belirtilmektedir [33, 34].

Alkol-benzende çözünen ekstraktif maddeler genellikle mumlar, yağlar, reçineler gibi geniş bir gurubu içine almaktadır. Sığla odununda alkol-benzen'de çözünen madde

miktarının yüksek olması değerli bir yan ürün olan sığla yağının destilasyon yoluyla odundan da elde edilebileceğini göstermektedir.

4.1.2. Holoselüloz Tayini

Sığla odununda holoselüloz miktarı %73.60-73.82 arasında olup, ortalama olarak %73.73 bulunmuştur. Sığla ağacı kabuklarında bu değer %55.58-55.95 arasında, ortalama olarak da %55.85'dir.

Doğu kayını üzerinde yapılan bir çalışmada holoselüloz oranı ortalama olarak %78.9 [33], okalıptus odunu üzerinde yapılan bir diğer çalışmada ise bu oran %70-75 arasında olduğu belirtilmektedir [34]. Görüldüğü üzere sığla odununda holoselüloz oranı geniş yapraklı ağaç değerlerine yakındır.

4.1.3. Lignin Miktarı

Odununda lignin miktarı %25-26, kabukta ise %41.10-42.95 arasında olduğu deneysel çalışmalarda bulunmuştur. Buna göre kabukdaki lignin miktarı odununkinin hemen hemen iki katına yakındır.

Adi kızılğaç odunu üzerinde yapılan bir çalışmada lignin miktarının %25.4 [35], yalancı akasya odunu üzerinde yapılan bir çalışmada ise lignin miktarı %21.4 olduğu belirtilmektedir [36]. Bu sonuçlara dayanarak sığla odununun lignin oranı bakımından geniş yapraklı ağaç odunu karakteristikleri taşıdığı anlaşılmıştır.

4.1.4. Selüloz Miktarı

Selüloz miktarı odunda %42.16-42.55, kabukta ise %26.15-26.45 arasında olduğu yapılan çalışmalarla belirlenmiştir. Buna göre odundaki selüloz miktarı kabuktaki miktara göre oldukça yüksektir.

Adi kızılğaç odunu üzerinde yapılan bir çalışmada selüloz oranının %53.6 [35], yalancı akasya odununda yapılan bir çalışmada ise bu oranın %52.7 olduğu rapor edilmektedir [36]. Bu değerlere göre sığla odununun selüloz ihtivası geniş yapraklı ağaç odunlarına kıyasla %10 civarında daha düşük olduğu anlaşılmaktadır.

4.1.5. Kül Miktarı

Sığla ağacı odunundaki kül miktarı %0.42 ile %1.06 olarak belirlenmiştir. Kabukta ise bu oranın %3.76-4.26 arasında değiştiği deneysel çalışmalarla belirlenmiştir.

Doğu kayını ve adi gürgen üzerinde yapılan bir çalışmada kül oranı sırası ile %0.6 ve %0.9 arasında rapor edilmektedir [33]. Bu değerlere göre odundaki inorganik madde oranını gösteren kül oranının, geniş yapraklı ağaç odunlarına benzer değerler verdiği anlaşılmıştır.

4.2. Sığla Yağı Özellikleri

4.2.1. Safsızlık Tayini

Yapılan safsızlık deneyleri sonucunda sığla yağı içerisinde bulunan yabancı madde miktarları standartlara göre daha fazla çıkmıştır. Sığla yağı içerisinde bulunan yabancı madde miktarları ortalama olarak %3.82 olduğu görülmüştür. Safsızlıkların minimum oranının %3.20 olduğu ve maksimum oranının %4.61 olduğu tesbit edilmiştir. Bulunan değerlerin standard sapması ise 0.574'dir.

4.2.2. Çözünürlükler

Sığla yağı, hekzan'da hiç çözünmemektedir. Oda sıcaklığında suda az çözünmektedir. Buna karşılık, alkolde sudan çok daha iyi çözünmektedir. Aseton, petrol eteri ve benzen'de alkolde çözünenen daha iyi çözünmektedir. Sığla yağı eter'de tamamen çözüldüğü yapılan çalışmalarla belirlenmiştir.

4.2.3. Su Tayini

Sığla yağı içerisinde ortalama olarak %10.17 oranında suyun bulunduğu ve minimum su miktarının %9.51 ve maksimum su miktarının %11.25 olduğu tesbit edilmiştir. Elde edilen verilerin standard sapması ise 0.651'dir. Yağ içerisindeki su miktarı standartlarda belirtilenden çok fazla çıkmıştır. TS 85 No'lu standardda bu değerlerin % 2'yi geçmemesi gerektiği vurgulanmaktadır [19].

4.2.4. Uçucu yağ

Yapılan deneyler sonucunda sıgla yağı içerisinde bulunan uçucu yağ miktarının minimum % 0.346, maksimum 0.472 olduğu saptanmıştır. Yapılan deney sonuçlarının standard sapması 0.046 olarak hesaplanmıştır. Bu değer Ts 85 No'lu standardda % 1 olarak belirtilmektedir [19]. Bulunan değerler standardda verilen değerlerin oldukça altındadır.

4.2.5. Asit Sayısı

Sıgla yağı içerisinde bulunan serbest asitlerin miktarı minimum 32.423 olduğu ve maksimum miktarının ise 44.195 olduğu görülmüştür. Yapılan deney sonuçlarının standard sapması 4.284'dür. TS 85 standardında asit sayısı 50-80 arasında olması gerektiği ifade edilmektedir [19]. Buna göre üretilen yağ Türk standartlarına uygunluk göstermektedir.

4.2.6. Sabunlaşma Sayısı

Sıgla yağının sabunlaşma sayısı minimum 166.3200 ve maksimum 186.9855 olduğu saptanmıştır. TS 85 No'lu sıgla yağı standardında belirtilen sabunlaşma sayısı değeri 160-200 arasındadır [19]. Bulunan değerler üretilen sıgla yağının sabunlaşma sayısının Türk standartlarına uygun olduğunu göstermektedir.

4.3. Gaz Kromatografik Analizler

4.3.1. Uçucu Yağ

Sıgla uçucu yağının gaz kromatografik analiz sonucu, bileşiminin % 89.5'ini styrene'den meydana geldiği görülmüştür. Geri kalan %10.5'lik kısmını ise birçok bileşik oluşturmaktadır.

4.3.2. Alkali İle Hidroliz Edilmiş Materyal

Yapılan gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (GC- MS) çalışmaları sonucu sabunlaştırılmış materyalin % 40'ını sinnamik asit izomerleri, % 30'unu sinnamil alkol izomerleri oluşturmaktadır. Diğer % 30'luk kısmı ise etilen glikol, 3-heptanol, fenil propanol, p-hidroksi sinnamik asit ve butanodiol isomerlerinden oluşmaktadır.

4.4. İç Morfolojik Özellikler

Sığıla ağacı odununun dağınık traheli olduğu ve yıllık halkalarının çok belirgin olmadığı, görülmüştür. Traheler yıllık halka içerisinde çoğunlukla küme şeklinde gruplar oluşturur. Traheler genellikle normal trahe hücrelerinden oluşmaktadır. Perforasyon tablası merdiven şeklindedir. Perforasyondaki merdiven sayısı oldukça fazladır. İlbahar ve yaz odunu traheleri hemen hemen aynı yoğunlukta görülmektedir. Odunda sadece traheit lifi bulunmaktadır. Traheit liflerinin kenarlı geçitleri radyal çeperler üzerinde bol miktarda bulunur. Teğet çeperlerde geçitlenme daha azdır. Boyuna parانشim apotraheal-dağınık parانشim konumundadır. Enine kesitlerde boyuna parانشim hücreleri odun elemanları arasında tek tek dağılmıştır. Odun parانشim hücreleri oldukça zengin ve çok sayıdadır. Bu parانشim hücrelerinde çok sayıda basit geçitler bulunmaktadır ve bu geçitlerin çeperleri incedir. Radyal çeperlerinde ise gruplar halinde çok sayıda basit geçitler mevcuttur. Özışınları üniseri ve multiseri, homoselüler özışını şeklindedir (Homojen Tip I). Özışını hücrelerinin çoğu yatık hücrelerdir, ancak bazı özışınlarında kare veya dikine hücrelere de rastlanmaktadır. Özışınları heteroselüler görünümde olsa bile, üniseri özışınlarının tümü yatık hücrelerden oluştuğu için homoselülerdir. Sığıla yağı üretimi yapılmayan ağaçlarda bulunan özışını hücrelerinin tümü kum kristallerine benzer maddelerle doludur. Bu maddelere az da olsa parانشim hücrelerinde rastlanmıştır. Trahelerin lümenlerinde herhangi bir depo maddesine rastlanmamıştır. Ancak sığıla yağı elde edilen odunlarda patolojik - vertikal kanallar bulunduğu, trahe, lifler, özışını hücreleri ve parانشim hücreleri gibi odun elemanları lümenlerinde renkli depo maddeleri birikmiş olduğu gözlenmiştir.

Sığıla ağacının odununda doğal yapıda balzam kanallarına rastlanmamıştır. Fakat ağacın herhangi bir aletle veya doğal olarak yaralanması sonucunda yara çevresindeki diri odun kısımlarında, yeni gelişen odun dokusu içinde patolojik olarak çok miktarda şizolisigen tipteki balzam kanallarına raslanmıştır. Bu kanallar liflere paralel yönde, yaranın alt ve üst kısımlarında, yıllık halkalar içerisinde, sık ve yanyana tek sıra halinde diziler oluşturacak biçimdedir. Dizilerde kanallar seyrek bulunmaktadır ve kanal çevreleri, kalın zarlı ve basit geçitlere sahip olan epitel hücrelerle sarılmıştır.

5. SONUÇLAR

"Sığla yağı (storax)'nın kimyasal özellikleri" adlı bu çalışmada yapılan fiziksel ve kimyasal testler sonucunda elde edilen değerler, Türk Standartları Enstitüsünün TS 85 numara ile yayınladığı değerlerle karşılaştırılmıştır. Bazı özelliklere ait değerlerin standartların altında, bazılarının da standartlara uygun olduğu tesbit edilmiştir.

Sığla ağacının odun ve kabuğu üzerinde yapılan kimyasal analizler sonucunda ekstraktif madde miktarları geniş yapraklı ağaçlara kıyasla oldukça yüksek bulunmuştur. Örneğin, alkol-benzende çözünen ekstraktif madde yüzdesi odun için %11,75, kabuk için %15 bulunmuştur.

Günümüzde sığla yağı üretimi geleneksel bir yöntemle yapıldığından kalite ve verim bakımından gerekli niteliğe sahip olmadığı ortaya çıkmıştır. Bunun sebepleri arasında, çalıştırılan işçilerin kalifiye olmaması, kullanılan aletlerin basit olması ve ağaçlardan uygun olmayan yöntemlerle sığla yağı toplanması gösterilebilir. Ayrıca bu şekilde yapılan üretim sonucunda üretim sahaları tahrip olmakta ve yeni sığla yağı üretim sahaları tesis edilmediğinden, ülkemizde yıldan yıla üretim azalmaktadır. Buna karşılık, özel teşebbüs tarafından üretilen sığla yağı miktarı artmaktadır. Anlatılanlardan da anlaşılacağı gibi ürünün çok değerli olması ve üretiminin sadece Türkiye'de yapılması, ülkemiz ekonomisi açısından sığla yağının önemini arttırmaktadır.

Sığla ağacından elde edilen sığla yağı üzerinde yapılan bu çalışma gerek ortaya konulan veriler bakımından gerekse bundan sonra yapılacak çalışmalara bir zemin oluşturması bakımından orijinallik taşımaktadır. Ayrıca çalışmada sadece kimyasal analizler ile yetinilmemiş, bunun yanında sığla ağacı odunu üzerinde mikroskopik çalışmalar yapılarak odunun iç morfolojik özellikleri belirlenmiş ve bu haliyle çalışma çok yönlü olarak sürdürülmüştür.

6. ÖNERİLER

Ülkemizde yapılan sığla yağı üretiminde geleneksel bir yöntem uygulanması, çalıştırılan işçilerin kalifiye olmaması ve kullanılan aletlerin günümüz teknolojisinin çok altında kalmasından dolayı elde edilen sığla yağının hem kalite hemde miktar bakımından istenilen düzeyde olamamaktadır. Sığla yağının verim ve kalitesini istenilen seviyeye çıkarmak için yapılması gereken çalışmaları şu şekilde sıralayabiliriz.

- Kullanılan üretim tekniği yerine yeni bir yöntemi geliştirilmeli veya Amerikan Cep üretim yöntemi denenmeli, bu metodun uygunluğu araştırılmalı,
- Sığla ağaçları üzerine çeşitli kimyasal maddeler uygulayarak üretim miktarını arttırmak ve hızlandırmak,
- Kullanılan basit makina ve teçhizat yerine, günümüz teknolojisine uygun makina ve teçhizat kullanmak,
- Mevcut sığla ormanlarını muhafaza altına almak ve genç sığla meşcerelerinin tesisini sağlamak,
- Sığla yağı üretiminde çalıştırılan işçilerin kalifiye olmasını temin etmek,
- Üretilen ürünün Türkiye'de değerlendirilmesi için çalışmalar yaparak ham sığla yağı yerine, işlenmiş ürün satılmasını sağlamak ve bu yolla ülke ekonomisine katkısını arttırmak,
- Üretimin standartlara uygun olmasını sağlamak.

Yukarıda maddeler halinde sıralanan koşullar gerçekleştirilmesi durumunda, sığla yağının ülkemiz ekonomisi için önemi ve sağladığı ekonomik katkı her geçen yıl daha da artacaktır. Bu yolla Türkiye, uluslararası piyasalarda hak ettiği yerlere en kısa zamanda ulaşacaktır.

7. KAYNAKLAR

1. Berkel, A., Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) Odunun Makroskopik Özellikleri ve Anatomik Strüktürü Hakkında Araştırmalar, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 5, 1-2 (1955) 1-18.
2. Atay, İ., Sığla Ağacının (*Liquidambar orientalis* Mill.) Önemi ve Silvikültürel Özellikleri, İ.Ü. Orman Fakültesi Dergisi, 35, 2 (1985) 15-21.
3. Tuncer, İ. G., Unilever İş Araştırma Grubu "Sığla Yağı Analizi" İş Etüd Raporu, Mart 1979.
4. Efe, A., *Liquidambar Orientalis* Mill. (Sığla Ağacı) Morfolojik ve Palinolojik Özellikleri Üzerine Araştırmalar, Doktora Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1986.
5. Gül, S., Sığla Ağacı (*Liquidambar orientalis* Mill.) Kabuk Sıyrıntılarından Yağ Elde Etme Yöntemleri Üzerine Araştırmalar, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Yayınları Teknik Bülten Serisi No:178, (1988) 5-21.
6. Çetintaş, G., Anadolu Sığla Ağacına İlgisizlik Devam Edecek mi?, Çevre ve Ormancılık Dergisi, 6, 1 (1990) 19-28.
7. Acar, İ. ve İktüeren, P., Sığla Ağacının (*Liquidambar orientalis* Mill.) Doğal Yayılışı, Sığla Yağı Üretimi ve Pazarlaması, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Dergisi, 33, 2 (1987) 7-16.
8. Hafizoğlu, H., Analytical Studies on the Balsam of *Liquidambar orientalis* Mill. by chromatography and Mass Spectrometry, Holzforschung, 36, (1982) 311-313.
9. Huneck, S., Die Triterpensäuren des Balsams von *Liquidambar orientalis* Miller, Tetrahedron, 19 (1963) 479-482.
10. Guenther, E., The Essential Oil, Krieger Publishing Co., Inc., Malabor, Florida, New York, 1952.
11. Berkel, A. ve Huş, S., Sığla Ağacı Ormanları ve Sığla Yağı Üzerine Araştırmalar, Yüksek Ziraat Enstitüsü Dergisi, 3, 1 (1945) 5-10.
12. Huş, S., Sığla Ağacının (*Liquidambar orientalis* Mill.) Ormancılık Bakımından Önemi ve Sığla Yağının Kimyasal Araştırılması, İstanbul, 1949.

13. Acar, İ., Liquidambar orientalis Mill. Balzam Eterik Yağının GC-MS-DS Sistemi ile Analiz Edilerek Biliminin Belirlenmesi, Ormançılık Araştırma Enstitüsü Teknik Raporlar Serisi 33, 3 (198) 11-21.
14. Tanker, M. ve Tanker, N., Farma gnozi, İ.Ü. Yayınları, İstanbul, 1976.
15. Fıçıcıoğlu, S., Saflaştırılmış Sığla Yağının Analitik İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 1988.
16. Bozkurt, Y. ve Göker, Y., Orman Ürünlerinden Faydalanma Ders Kitabı, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No:297, İstanbul, 1986.
17. Grieve, M., A Modern Herbal, E. Leyle C.F., Penquin Books Ltd. Middlesex, England, 1982.
18. Baytop, T., Farmakognozi, İ.Ü. Yayınları, No:2783, İstanbul, 1980.
19. T.S. 85, Sığla Yağı , Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, Kasım 1963.
20. Anonim, O.G.M. Tali Ürünler Şube Müdürlüğü'nden Sağlanan Veriler, Ankara, Ağustos 1984.
21. Anonim, D.İ.E.'den Sağlanan Veriler, Ankara, 1994.
22. Başer, K.H., Kromatografik Metodlar, Anadolu Üniversitesi , Eczacılık Fakültesi, Eskişehir, 1987.
23. Ceylan, R., 0-10 mm. Zonguldak Taşkömürünün Süperkritik Gaz Ekstraksiyonu, Doktora Tezi, K.T.Ü. Temel Bilimler Fakültesi, Trabzon, 1978.
24. Erdik, E., Denel Organik Kimya, Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Organik Kimya Araştırma Enstitüsü Yayınları No:598, Ankara, 1978.
25. T.S. 4430, Odun-Kimyasal Deneylede Kullanılan Numunelerin Hazırlanması, T.S.E., Ankara, Mart 1985.
26. T.S. 4567, Odun-Suda Çözünen Maddenin Tayini, T.S.E., Ankara, Ekim 1985.
27. T.S. 4568, Odun-Alkol-Benzende Çözünen Maddenin Tayini, T.S.E., Ankara, Ekim 1985.
28. T.S. 4497, Odun-Lignin Tayini, T.S.E., Ankara, Nisan 1985.
29. T.S. 4432, Odun-Kül Tayini, T.S.E., Ankara, Mart 1985.
30. T.S. , Çam Reçinesi-Kolofanda As Sayısı Tayini, T.S.E., Ankara.
31. T.S., Çam Reçinesi-Kç fanda Sabunlaşma Sayısı Tayini, T.S.E., Ankara.

32. Merev, N., Türkiye Kızılağaç (Alnus Mill.)'ları Odunlarının İç Yapıları, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayınları, Genel Yayın No:7, Fakülte Yayın No:2, Trabzon, 1983.
33. Tank, T., Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin NSSC Metodu ile Değerlendirme İmkanları, İ.Ü. Orman Fakültesi Yayınları No:231, İstanbul, 1978.
34. Huş, S., Tank, T. ve E, Göksel., Türkiye (Tarsus Karabucak)'de Yetişen Okaliptus (E. camaldulensis Dehnh.) Türü Odunlarının Morfolojik Yönden Edütü ve Yarıkimyasal Selülozunun Kağıt Sanayiinde Değerlendirme İmkanları, TÜBİTAK Yayınları No:275, Ankara, 1975.
35. Ş, Bostancı., Türkiye Doğu Ladini (Picea orientalis L. Carr.) Odununun Kimyasal Bileşenleri ve Doğu Ladini ile Doğu Karadeniz Göknarı (Abies nordmanniana Spach.) Yongalarından Elde Edilen Mekanik Kağıt Hamurunun Kullanılma Olanakları, K.T.Ü. Basımevi, Trabzon, 1980.
36. Kırıcı, H., Yalancı Akasya (Robinia pseudoacacia L.) Odununun Kağıt Endüstrisinde Değerlendirilme Olanakları, Yüksek Lisans Tezi, K.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 1987.

ÖZGEÇMİŞ

1966 yılında Trabzon'un Vakfikebir ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Trabzon'un Çarşıbaşı ilçesinde tamamladı. 1987 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nü kazandı ve 1991 yılında Orman Endüstri Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsünü'nün açmış olduğu Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans programını kazandı. 1993 yılında Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Bartın Orman Fakültesi, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'nda açılan Araştırma Görevlisi sınavını kazanarak Mart 1994 yılında burada göreve başladı. Halen bu görevi sürdürmektedir. İngilizce bilmektedir. Bekardır.