

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ENZİMATİK MUAMELE İLE LADİN DİRİ ODUNU GEÇİRGENLİĞİNİN
ARTTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Orm. End. Müh. Sefa DURMAZ

**MAYIS 2016
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Sefa DURMAZ Tarafından Hazırlanan**

**ENZİMATİK MUAMELE İLE LADİN DİRİ ODUNU GEÇİRGENLİĞİNİN
ARTTIRILMASI**

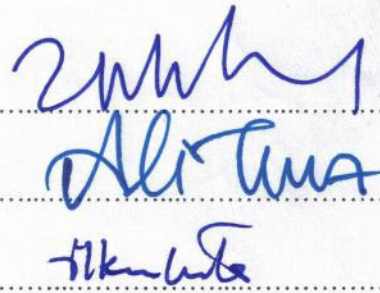
başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 12 / 04 / 2016 gün ve 1648 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ümit Cafer YILDIZ

Üye : Prof. Dr. Ali TEMİZ

Üye : Prof. Dr. İlker USTA


The image shows three handwritten signatures in blue ink, each written on a dotted line. The first signature is 'Ümit Cafer Yıldız', the second is 'Ali Temiz', and the third is 'İlker Usta'.

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

“Enzimatik Muamele İle Ladin Diri Odunu Geçirgenliğinin Arttırılması” adlı bu çalışma KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır.

Yüksek lisans tez danışmanlığımı üstlenerek her türlü çalışmaların yürütülmesi sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Ümit C. YILDIZ’a teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tavsiyelerinden istifade ettiğim sayın hocalarım Prof. Dr. Esat GÜMÜŞKAYA, Prof. Dr. Sibel YILDIZ, Prof. Dr. Ali TEMİZ, Doç. Dr. Sedat ONARAL, Yrd. Doç. Dr. Engin Derya GEZER ve Yrd. Doç. Dr. Özlem ÖZGENÇ’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Analizlerim sırasında yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Hakkı Türker AKÇAY, Yrd. Doç. Dr. Fatih ERDEMİR, Yrd. Doç. Dr. Temel VAROL, Uzman Soner TOKÇALAR ve Arş. Gör. Serdar ÖZKAYA’ya teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında desteklerini esirgemeyen değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Emir ERİŞİR, Arş. Gör. Uğur ARAS, Arş. Gör. Süleyman KUŞTAŞ, Arş. Gör. Cumhur ALEVLİ ve Öğr. Gör. Mehmet Emin ERGÜN’e en içten teşekkürlerimi sunarım. Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü atölyesi değerli çalışanlarına ve emeği geçen herkese çok teşekkür ederim. Bu çalışmanın hazırlanmasında 1150828 kodlu 1002 Hızlı Destek Programı ile maddi destek sağlayan TÜBİTAK’a ayrıca teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme ve tez süresince sabrı, güveni ve sevgisini esirgemediğim yanımda olan eşim Seda DURMAZ’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sefa DURMAZ

Trabzon 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Enzimatik Muamele İle Ladin Diri Odunu Geçirgenliğinin Arttırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Ümit Cafer YILDIZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

25/05/2016

Sefa DURMAZ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	IX
SUMMARY.....	X
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	XI
TABLolar DİZİNİ.....	XIV
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Odunun Yapısı ve Kimyasal Bileşimi	4
1.2.1. Odunun Kimyasal Yapısı	4
1.2.1.1. Selüloz	4
1.2.1.2. Hemiselüloz	5
1.2.1.3. Lignin.....	7
1.2.1.4. Pektin	8
1.2.1.5. Ekstraktifler.....	9
1.2.2. Geçitler	10
1.2.2.1. Geçitlerin Yapısı.....	12
1.2.3. İğne Yapraklı Ağaçlarda Geçit Zarı.....	13
1.2.4. Geçit Aspirasyonu.....	13
1.2.5. Odunda Su İletimi ve Mikroskobik Çalışmalar.....	15
1.3. Enzimatik Teknoloji.....	16
1.3.1 Enzimler	17
1.3.1.1. Selülaz.....	17
1.3.1.2. Ksilanaz	18
1.3.1.3. Mannanaz	18
1.3.1.4. Ligninaz	18
1.3.1.5. Pektinaz	19

1.3.1.5.1.	Protopektinazlar.....	19
1.3.1.5.2.	Poligalakturonazlar	19
1.3.1.5.3.	Pektin Liyazlar.....	20
1.3.1.5.4.	Pektinesterazlar.....	20
1.3.2.	Enzim Faaliyetini Etkileyen Etmenler.....	21
1.3.2.1.	Sıcaklık	21
1.3.2.2.	pH	22
1.4.	Literatür Özeti.....	22
1.4.1.	Enzimatik Muamele ile İlgili Yapılan Çalışmalar	22
1.4.2.	Odun Koruma Alanında Geçirgenliği Arttırmak İçin Yapılan Diğer Çalışmalar	26
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR	27
2.1.	Malzeme	27
2.1.1.	Ağaç Malzeme Temini ve Özellikleri	27
2.1.1.1.	Doğu Ladini (<i>Picea orientalis</i> L.).....	27
2.1.2.	Kullanılan Enzimler	33
2.1.2.1.	Bioprep 3000 L Enzimi (BLE).....	33
2.1.2.2.	Viscozyme L Enzimi (VLE).....	33
2.1.2.3.	Texazym BFE Enzimi (TBE)	33
2.1.2.4.	Texazym DLG Enzimi (TDE)	34
2.1.3.	Emprenye (Odun Koruma) Maddesi.....	34
2.1.4	Epoksi Reçine	34
2.2.	Araştırma Yöntemi.....	35
2.2.1.	Odun Örneklerine Enzim Uygulaması	35
2.2.2	Emprenye İşlemi.....	36
2.2.3.	Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesi	37
2.2.4.	Anatomik İncelemeler İçin Kesitlerin Hazırlanması	38
2.2.5.	Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesi	39
2.2.6.	Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesi	39
2.2.7.	Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesi	41
2.2.8.	Taramalı Elektron Mikroskobu	42
2.2.9.	Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi.....	43
2.2.9.1.	Liflere Paralel Basınç Direnci	43

2.2.9.2.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	44
2.2.10.	İstatistiksel Yöntemler	46
3.	BULGULAR.....	47
3.1.	Enzimatik Muamele Sonrası Odunda Meydana Gelen Ağırlık Kayıplarının Belirlenmesi.....	47
3.2.	Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesi	49
3.3.	Geçit Yapısında Meydana Gelen Bozunmaların Belirlenmesi.....	52
3.4.	ACQ Maddesinin Odundaki Tutunma Miktarı	57
3.5.	Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesi	57
3.6.	Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesi	58
3.7.	Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesi	64
3.8.	Liflere Paralel Basınç Direnci	66
3.9.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	67
4.	İRDELEME	69
4.1.	Örneklerdeki Ağırlık Kayıpları	69
4.1.1.	7 Günlük Enzimatik Muamele.....	69
4.1.2.	14 Günlük Enzimatik Muamele	70
4.1.3.	28 Günlük Enzimatik Muamele	71
4.1.4.	Genel Değerlendirme	73
4.2.	Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesi	74
4.3.	Geçit Yapısında Meydana Gelen Bozunmaların Belirlenmesi.....	75
4.4.	ACQ Maddesinin Odundaki Tutunma Miktarı	77
4.5.	Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesi	79
4.6.	Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesi	81
4.7.	Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesi	84
4.8.	Liflere Paralel Basınç Direnci	87
4.9.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü	89
5.	SONUÇLAR.....	91
5.1.	Ağırlık Kayıplarına Ait Sonuçlar	91
5.2.	Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesine Ait Sonuçlar	93
5.3.	Geçit Yapısında Meydana Gelen Bozunmaların Belirlenmesine Ait Sonuçlar.....	93
5.4.	ACQ Maddesinin Odundaki Tutunma Miktarına Ait Sonuçlar	94

5.5.	Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesine Ait Sonuçlar.....	94
5.6.	Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesine İlişkin Sonuçlar.....	95
5.7.	Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesine Ait Sonuçlar.....	95
5.8.	Liflere Paralel Basınç Direncine Ait Sonuçlar	96
5.9.	Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülüne Ait Sonuçlar	97
6.	ÖNERİLER.....	97
7.	KAYNAKLAR.....	100

ÖZGEÇMİŞ



Yüksek Lisans

ÖZET

ENZİMATİK MUAMELE İLE LADİN DİRİ ODUNU GEÇİRGENLİĞİNİN ARTTIRILMASI

Sefa DURMAZ

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Ümit C. YILDIZ
2016, 109 Sayfa

Bu tez çalışmasında, güç emprenye edilen odun türlerinden olan doğu ladininin (*Picea orientalis* L.) tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym BFE, Texazym DLG enzimleri ile muamele edilerek geçirgenliğinin artırılması amaçlanmıştır. % 0.5, 1.0 ve 3.0 konsantrasyonlarında hazırlanan enzimler ile odun örnekleri 7, 14 ve 28 gün süre ile muamele edilmiştir. Odun örnekleri üzerinde enzimlerin oluşturduğu etki, ışık ve elektron mikroskobu ile gözlemlenmiştir. Odunun boşluk hacminde meydana gelen değişim ise, cıva intrüzyon porozimetresi analizi ile belirlenmiştir. Celcure AC 500 koruyucu maddesi ile emprenye edilen odun örneklerinin retensiyon ve tutunma miktarları saptanmıştır. Emprenye sonrası odun içerisinde tutunan bakır miktarı, indüktif eşleşmiş plazma cihazı (ICP) yardımıyla tespit edilmiştir. ICP analizi sonuçları, enzimatik ön işlemin odun içerisinde tutunan bakırı miktarını arttırdığını göstermiştir. Özellikle %1 konsantrasyondaki enzim ile 7 gün kadar muamele edilen odun örneklerinde, emprenye sonrası tutunan bakır miktarı oldukça yüksek bulunmuştur. Elektron ve ışık mikroskobu ile yapılan incelemelerde, geçit yüzeylerindeki pektin maddesinin enzimatik muamele ile çözüldüğü anlaşılmıştır. Bu duruma bağlı olarak, kapalı geçitler açılarak odunun boşluk hacmi, tutunma ve geçme derinliği değerleri önemli miktarda arttırılmıştır. Enzimatik ön işlemin olumsuz etkileri incelendiğinde ise, odunda göz ardı edilebilir miktarda ağırlık kaybı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca enzimatik muameleye uğratılan örneklerin, mekanik direnç değerlerinde önemli bir değişiklik olmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Celcure AC 500, Emprenye, Enzimatik muamele, Odun geçirgenliği, Mekanik direnç, Pektinaz enzimi

Master Thesis

SUMMARY

INCREASING PERMEABILITY OF SPRUCE SAPWOOD WITH ENZYMATIC TREATMENT

Sefa DURMAZ

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Forest Industrial Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Ümit C. YILDIZ
2016, 109 Pages

In this thesis, spruce wood (*Picea orientalis* L.), known as one of the refractory wood species, was treated with Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym BFE, and Texazym DLG, which are commonly used in the textile industry to increase permeability. Wood samples were treated with 0.5 %, 1 %, and 3 % concentrations of enzymes for 7, 14 and 28 days. The effects of the enzymatic treatment on the wood properties were examined with scanning electron microscopy (SEM) and light microscopy (LM). The changes in wood pore volumes were determined by mercury intrusion porosimetry. The retention and penetration values of wood samples impregnated with Celcure AC 500 were measured. The copper content in the wood was determined by means of inductive coupled plasma (ICP). The ICP analysis results showed that enzymatic treatment increased copper retention in the wood. In particular the copper retention of samples treated with 1 % concentration of enzymes for 7 days were significantly higher. The investigation by scanning electron and light microscopes revealed that pectin material on the pit surface was degraded through the enzymatic treatment. Accordingly, the opening of aspirated pits considerably increased wood pore volumes, retention and penetration. When the negative effects of enzymatic treatment were investigated, it was determined that the mass losses of the wood samples were negligible. Additionally, there was no noteworthy decrease in the enzyme treated wood's mechanical properties.

Key Words: Celcure AC 500, Enzymatic treatment, Impregnation, Mechanical resistance, Pectinase enzyme, Wood permeability

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Selüloz molekülü	5
Şekil 2.	İğne yapraklı ağaca ait glaktoglukomannanın yapısı (Ek, 2009).	6
Şekil 3.	Yapraklı ağaca ait glukronoksilanın yapısı (Ek, 2009).	7
Şekil 4.	Lignin monolignoller (prekursorları) (Ek, 2009)	8
Şekil 5.	Hücre çeperi içerisindeki kenarlı geçidin yapısal ayrıntısı (Rowell, 2012)	11
Şekil 6.	Geçit çifti tipleri. A, kenarlı geçit çifti; B, yarı kenarlı geçit çifti; C, basit geçit; O, orta lamel; P, primer çeper; S, sekonder çeper (Sjöström, 1993)	11
Şekil 7.	Doğu ladini (<i>Picea orientalis</i> L.) odunu traheidlerinin radyal çeperinde bulunan kenarlı geçit çiftleri. a) aspirasyona uğramamış geçit çifti, b) aspirasyona uğramış geçit çifti (Şahin ve Ay, 1997).....	14
Şekil 8.	Pektin liyaz enziminin reaksiyon mekanizması.....	20
Şekil 9.	Enzim aktivitesi için en uygun sıcaklık (Aehle, 2006).....	21
Şekil 10.	Farklı enzimlerin aktiviteleri üzerine pH'ın etkisi (Aehle, 2006).....	22
Şekil 11.	Keskin kesiş yöntemi ile tomrukların biçilmesi	27
Şekil 12.	Doğu ladini ışık mikroskobu görüntüleri. a) Enine kesit, b) Radyal kesit, c) Teğet kesit.....	32
Şekil 13.	Enine kesitlerin epoksi reçinesi ile kaplanması	35
Şekil 14.	Emprenye sistemi	37
Şekil 15.	Geçme derinliğinin belirlenmesi	38
Şekil 16.	Olympys Bx50 araştırma mikroskobu	39
Şekil 17.	Cıva İntrüzyon Porozimetresi cihazı	40
Şekil 18.	ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazı	41
Şekil 19.	ICP analizi için örneklerin hazırlanma şekli.....	42
Şekil 20.	Taramalı elektron mikroskobu ve altın kaplama cihazı.....	42
Şekil 21.	Liflere paralel basınç direnci test cihazı	44
Şekil 22.	Eğilme direnci test cihazı	46
Şekil 23.	Toluidine mavisi ile boyanmış kontrol örneğinden alınan kesit.....	49
Şekil 24.	Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Bioprep 3000 L) örneğinden alınan kesit.....	50

Şekil 25.	Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Viscozyme L) örneğinden alınan kesit.....	50
Şekil 26.	Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Texazym BFE) örneğinden alınan kesit.....	51
Şekil 27.	Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Texazym DLG) örneğinden alınan kesit.....	51
Şekil 28.	Kontrol örneği.....	52
Şekil 29.	Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilmiş odun örneği	53
Şekil 30.	Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilmiş odun örneğine ait geçit zarı.....	53
Şekil 31.	Viscozyme L enzimi ile muamele edilmiş odun örneği	54
Şekil 32.	Viscozyme L enzimi ile muamele edilmiş odun örneği	54
Şekil 33.	Texazym BFE enzimi ile muamele edilmiş odun örneği	55
Şekil 34.	Texazym BFE enzimi ile muamele edilmiş odun örneği	55
Şekil 35.	Texazym DLG enzimi ile muamele edilmiş odun örneği.....	56
Şekil 36.	Texazym DLG enzimi ile muamele edilmiş odun örneği.....	56
Şekil 37.	Bioprep 3000 L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması.....	59
Şekil 38.	Texazym BFE enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması.	60
Şekil 39.	Viscozyme L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması ..	60
Şekil 40.	Texazym DLG enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması	61
Şekil 41.	Kontrol ve test örneklerinin karşılaştırılması	61
Şekil 42.	Bioprep 3000 L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması.....	62
Şekil 43.	Texazym BFE enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması.	62
Şekil 44.	Viscozyme L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması ..	63
Şekil 45.	Texazym DLG enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması	63
Şekil 46.	Kontrol ve test örneklerinin karşılaştırılması	64
Şekil 47.	Standart bakır çözeltisinden elde edilen kalibrasyon eğrisi.....	65
Şekil 48.	7 Günlük Enzimatik muamele sonrası örneklerdeki ağırlık kayıpları	69
Şekil 49.	14 Günlük Enzimatik muamele sonrası örneklerdeki ağırlık kayıpları.....	71
Şekil 50.	28 Günlük Enzimatik muamele sonrası örneklerdeki ağırlık kayıpları	72
Şekil 51.	Test ve kontrol örneklerine ait tutunma miktarları	77
Şekil 52.	Test ve kontrol örneklerinin geçme derinliği	79
Şekil 53.	Örneklerin içerisine giren toplam cıva miktarı.....	82
Şekil 54.	Örneklerin iç bölgesindeki bakır miktarları.....	85

Şekil 55. Örneklerin dış bölgesindeki bakır miktarları.....	86
Şekil 56. Liflere paralel basınç direnci değerleri.....	88
Şekil 57. Eğilmede elastikiyet modülü değerleri.....	89
Şekil 58. Eğilme direnci değerleri.....	90



TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.	Yapılan çalışmalara ait deneme deseni.....	35
Tablo 2.	Enzim muamelesi sonrası örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları, (%) ...	47
Tablo 3.	Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)	48
Tablo 4.	Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)	48
Tablo 5.	Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)	48
Tablo 6.	Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)	48
Tablo 7.	ACQ ile emprenye edilen enzimatik muamele uğratılmış test ve kontrol örneklerine ait tutunma miktarları	57
Tablo 8.	Emprenye maddesi tutunma miktarlarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05).....	57
Tablo 9.	Enzimatik muamele uğratılmış test ve kontrol örneklerine ait emprenye geçme derinliği değerleri (mm).....	58
Tablo 10.	Emprenye maddesi penetrasyon derinliğine ait BVA sonuçları (p<0.05).....	58
Tablo 11.	Enzimatik muameleye uğratılmış test ve kontrol örneklerin cıva intrüzyon porozimetresi analizi sonuçları	59
Tablo 12.	ACQ ile emprenye edilen örneklerin iç bölgesindeki bakır miktarları (ppm) ve standart sapma değerleri (p<0.05)	65
Tablo 13.	Örneklerin bakır miktarı değerlerine (ppm) ilişkin BVA sonuçları	66
Tablo 14.	ACQ ile emprenye edilen örneklerin dış bölgesindeki bakır miktarları (ppm) ve standart sapma değerleri (p<0.05)	66
Tablo 15.	Örneklerin bakır miktarı değerlerine (ppm) ilişkin BVA sonuçları	66
Tablo 16.	Ladin diri odunu örneklerine ait liflere paralel basınç direnci (N/mm ²) ve standart sapma değerleri (p>0.05)	67
Tablo 17.	Liflere paralel basınç direnci değerlerine (N/mm ²) ilişkin BVA sonuçları	67
Tablo 18.	Ladin diri odunu örneklerine ait elastikiyet modülü değeri, standart sapma değerleri ve homojenlik grubu (p<0.05).....	67
Tablo 19.	Elastikiyet modülü (N/mm ²) değerlerine ait BVA sonuçları	68
Tablo 20.	Ladin diri odunu örneklerine ait eğilme direnci değeri, standart sapma değerleri ve homojenlik grubu (p<0.05)	68

Tablo 21. Eğilme direnci (N/mm²) değerlerine ait BVA sonuçları 68



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Odun insan hayatında her daim önemli bir yere sahip olmuştur. İnsanoğlunun en önemli icatlarından bir tanesi, odun ateşini ısınma ve pişirme için kullanmasıdır. İlk insanların odun ateşini pişirme için, 1,5 milyon yıl önce kullandığı varsayılmaktadır. Daha yakın bir tarih olan 400,000 yıl önce, yerleşim yerlerinde odunun kullanılmasına ilişkin kanıtlar bulunmuştur (Rowell, 2005). Tarih boyunca odunun yapı malzemesi olarak ve mobilya yapımında kullanıldığı bilinmektedir. Bunların dışında da odun; kâğıt, köprü, yüzey kaplamaları, gemi ve bot yapımı, ayakkabı, ok ve mızraklar, el arabası ve daha binlerce üründe kullanılmıştır (Clark ve Harris, 1985). Ancak Çin’de yaklaşık 2200 yıl önce odundan kâğıt yapılması en önemli buluş olmuştur. Eşsiz ve kullanışlı özelliklerinden dolayı odun önemli bir malzeme olmaya devam etmektedir.

Odun yenilenebilir, geri kazanılabilir ve biyolojik olarak bozundurulabilir bir malzemedir. Bu özelliklerin yanı sıra; yüksek direnç özelliklerine sahip olan odun, estetik bir görünüme sahiptir. Bu nedenle, her geçen gün doğal olarak yenilenmeyen materyaller, odun ürünleriyle yer değiştirmektedir. Bu durum, odun tedarikinde sıkıntıların oluşmasına neden olmakta, odun fiyatlarını her geçen gün arttırmaktadır. Günümüzde odun fiyatlarındaki artışın önüne geçebilmek için, geri dönüşüm ürünlerini ve malzeme tasarrufunu arttırmak yeterli olmamaktadır. Aynı zamanda odun ürünlerinin kullanım ömürlerinin de uzatılması gerekmektedir.

Odunun birçok olumlu özelliği olduğu gibi olumsuz özellikleri de vardır. Odun higroskopik bir malzemedir; rutubet miktarının değişmesiyle daralır veya şişer (Hon ve Shiraishi, 2001; Köse vd., 2014; Temiz vd., 2001). Dış ortam koşullarında UV ışını, yağmur ve atmosferdeki bazı gazların etkisiyle renk değiştirmektedir (Feist ve Hon, 1984; Ozgenc vd., 2012; Williams, 2005). 200°C’nin üzerinde yanma riski doğar. Odunun biyolojik olarak bozunması doğal bir süreçtir ve uygun şartlarda tüm ortamlarda meydana gelir. Doğal şartlar altında odun, hızlı bir şekilde biyolojik bozunmayı başlatan çeşitli mikroorganizmalar tarafından (çürüklük mantarı, küf ve renklenme mantarları, böcekler, bakteriler) istila edilmektedir. Bunun sonucunda odunun yapısal bileşenleri (polisakkaritler, lignin) basit moleküllere ayrışmakta ve sonunda CO₂ ve suya

dönüşmektedir (Daniel vd., 2003). Bu süreç insan yapımı yapılarda meydana geldiğinde, ekonomik boyut ön plana çıkmaktadır.

Ekosistem için odun gibi lignoselülozik biyopolimerlerin doğal olarak bozunması (depolimerizasyonu) gerekli olsa da, bu durum teknik uygulamalar için engel teşkil ettiği ve hizmet süresini azalttığı düşünülmektedir. Geçmiş yıllardan beri, odunun çeşitli kimyasallarla muamele edilerek kullanım ömrünün uzatılması için çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Günümüzde oduna uygulanan biyolojik (mantar, bakteri, enzim), fiziksel (ısı) veya kimyasal (çeşitli maddeler) modifikasyon yöntemleriyle bu sorun ortadan kaldırılabilmektedir (Hill, 2007). Fakat odunun kimyasal maddelerle muamelesinde, derin ve homojen bir dağılım gerekmektedir. Bu durum, odun geçirgenliğinin yüksek olmasına bağlıdır (Hill, 2007).

Odun korumanın genel amacı ağaç malzemeyi çeşitli kullanım yerlerinde, her türlü biyotik ve abiyotik zararlılara karşı, ekonomik yoldan uygun emprenye maddeleri ve yöntemleri ile koruyarak, kullanım yerine bağlı olarak ona uzun ve yeterli bir dayanım ömrünü sağlamaktır (Yıldız, 2005). Odunun bozunmasını önlemek için tahribata sebep olan mikroorganizmaların gelişimi ve büyümesi için gerekli olan sıcaklık, oksijen, rutubet, besi ortamı, vitamin ve mineraller gibi temel ihtiyaçların engellenmesi gerekmektedir (Tomak, 2011).

Bakır, fotosentez gibi birçok fizyolojik sürecin içinde yer alması nedeniyle gelişmiş bitkiler ve yaşayan hücreler için temel bir elementtir (Alaoui-Sossé vd. 2004). Ancak bakırın fazla miktarda kullanılması zehirli etki yaratmaktadır. Bundan dolayı algisit, bakterisit, fungusit, insektisit ve küf engelleyici olarak kullanılmaktadır (Freeman ve McIntyre, 2008). Bakır içerikli koruyucu kimyasalların kullanımı 1970'li ve 1980'li yıllar arasında artmıştır. Bakır/Krom/Arsenik (CCA) dünyada en çok kullanılan su bazlı odun koruma maddesi olmuştur (Gezer, 2003; Temiz vd., 2007). Ancak pestisit üreticileri hem çok fazla kullanılan hem de etkili bir koruyucu olan CCA'nın yerleşim yerlerinde ve çocuk oyun alanlarındaki kullanımını, 31 Aralık 2003'de aldığı kararla aşamalı olarak durdurmuştur (Gezer, 2003; Temiz vd. 2006; URL-1,2015). Ağaç malzemeye etkili bir koruma sağlamak için, yeni koruyucu kimyasallar, modifikasyon ve emprenye yöntemleri geliştirilmeye devam edilmektedir.

Ladin gibi bazı ağaç türlerinin geçirgenliğinin düşük olduğu bilinmektedir (Flynn, 1995; Liese ve Bauch, 1967). Bu tip ağaç türleri için emprenye işlemi karmaşıktır ve yeterli geçme derinliği oldukça güç elde edilmektedir. Özellikle iğne yapraklı ağaçlarda

traheid hücre duvarlarında bulunan geçitlerin aspirasyona uğraması nedeniyle emprenye işlemi güçleşmektedir (Siau, 1984; 1995). Geçirgenliği arttırmak için kurutma planları, enzimatik muamele, bakteri ile muamele, delgileme planları, buhar uygulaması, vakum-basınç yöntemi gibi yöntemler uygulanmaktadır (He vd., 2014; Mai vd., 2004; Panek vd., 2013; Yıldız, 2011). Endüstriyel boyuttaki örneklere, 5cm derinliğinde küçük delikler açılarak delgileme işlemi uygulanmıştır. Ancak meydana gelen fiziksel hasar, mekanik dirençleri düşürmüş ve odun yüzeyinde görülür boyutta izler kalmasına neden olmuştur (Lehringer, 2011a). Alternatif bir yöntem olarak uzun süre suda depolamayla, geçit zarları bakteriyel bozunmaya uğratılmış ve geçirgenliğin önemli miktarda artması sağlanmıştır (Ünlügil, 1972; Kobayashi vd., 1998, Yıldız vd., 2011). Odunun sistematik olarak belirli koşullar altında bakteriyle (Nijdam vd., 2001) ya da izole edilmiş enzimle (Nicholas ve Thomas, 1968; Militz, 1993b) muamelesi geçirgenliğin arttığını göstermiştir. Fakat hiçbir uygulama gerek ekonomik nedenler, gerekse uygulama zorlukları nedeniyle bugüne kadar endüstride uygulama konusu olamamıştır.

Bu çalışmada Doğu ladini (*Picea orientalis* L.) diri odunu geçirgenliğinin enzimatik muamele ile artırılması amaçlanmıştır. Tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym DLG ve Texazym BFE enzimlerinin ladin diri odunu geçirgenliğine olan etkisi incelenmiştir. Enzimatik etki cıva porozimetresi analizi, ICP analizi, taramalı elektron (SEM) ve ışık mikroskobu (LM) görüntüleri ile detaylı olarak incelenmiştir. Tez çalışmasının;

Temel amacı;

- ✓ Geçirgenliği düşük türlerden olan ladin odununun, diri odununda yapılacak olan enzimatik ön işlem ile geçirgenliğinin artırılmasıdır.

Hedefleri;

- ✓ Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym DLG ve Texazym BFE enzimleri ile kapalı geçitlerin açılması,
- ✓ Geçitlerdeki pektinsi maddenin enzimatik işlem yardımıyla uzaklaştırılması,
- ✓ Odunun temel bileşenlerine (selüloz, hemiselüloz, lignin) zarar vermeden geçit yapılarının bozundurulması,
- ✓ Geçmiş çalışmalara göre yapılacak ön işlemin, odunun mekanik özelliklerini etkilememesi veya daha az etkilemesi,
- ✓ Birkaç milimetreyi geçmeyen emprenye geçiş derinliğinin artırılmasıdır.

1.2. Odunun Yapısı ve Kimyasal Bileşimi

Odunun anatomik ve mikroskopik yapısal özellikleri, aynı türler arasında dahi değişiklik göstermektedir. İğne yapraklı ağaçlar, yapraklı ağaçlara göre daha basit bir anatomik yapıya sahiptir (Merev, 2003). İğne yapraklı ağaçların % 95'ini traheidler, kalan % 5'lik kısmını ise parانشim hücreleri (boyuna veya radyal), reçine kanalları ve öz ışınları oluşturur. Bunun aksine trahe, parانشim hücreleri, traheid, lifler, libriform lifleri ve öz ışınları gibi farklı yapı elemanlarından oluşan yapraklı ağaçlar, iğne yapraklı ağaçlara göre daha karmaşık bir yapıya sahiptirler. Bunların hepsi göz önüne alındığında odun pratikte kullanılması zor bir malzemedir (Daniel vd., 2003).

1.2.1. Odunun Kimyasal Yapısı

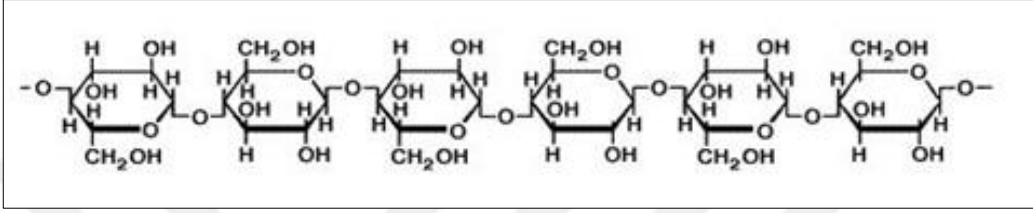
Odunun çoğu kimyasal, fiziksel ve biyolojik özellikleri, polimerik kimyasal bileşenlerine bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Oduna uygulanacak olan modifikasyonlarda, temel yapıyı oluşturan bu polimerik bileşenler değişikliğe uğratılır. Odun hücre çeperi; selüloz, hemiselüloz ve lignin olmak üzere üç temel polimerik bileşenden oluşmaktadır. Bunlara ek olarak az miktarda pektin ve ekstraktif maddeler de yapıda bulunmaktadır (Fengel, 1989; Ek, 2009).

1.2.1.1. Selüloz

Selülozun karakterizasyonu ilk olarak, Anselme Payen tarafından yapılmıştır (Spence, 2011). Selüloz bitki hücrelerinin temel bileşenidir ve dünyada en fazla bulunan doğal maddelerden biridir. Selüloz miktarı, iğne yapraklı ve yapraklı ağaçlarda benzer miktarda olup, % 40-50 arasında değişmektedir (Daniel vd., 2003). Selüloz genellikle sekonder hücre çeperinde bulunmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989; Sjöström, 1993). Aynı zamanda bakteri, mantar, alg ve hayvanların yapısında da yer almaktadır (O'Sullivan, 1997).

Selüloz molekül yapısı bakımından lineer bir polimerdir. Selüloz, β -(1-4) glikosidik bağıyla bağlanan anhidroglukopiranoz birimlerinin, moleküler bir zincir oluşturmasıyla meydana gelmektedir (Şekil 1) (Fengel ve Wegener, 1989). Moleküller arası ve

moleküller içi hidrojen bağlanmasına olan güçlü eğilimden dolayı, selüloz molekül demetleri toplanarak birleşmekte ve mikrofibrilleri oluşturmaktadır. Mikrofibriller daha düzenli (kristalin) veya az düzenli (amorf) bölgeleri meydana getirmektedir. Mikrofibrillerin yüksek kristalin yapısı nedeniyle selüloz, diğer bileşenlere göre termal olarak daha kararlıdır ve reaktif değildir (Hill, 2007). Mikrofibriller bir sonraki aşamada birleşerek selüloz liflerini oluşturmaktadır (Sjöström ve Alen, 2013).



Şekil 1. Selüloz molekülü

Doğal selüloz moleküllerine ait yapı taşlarının sayısı (polimerleşme derecesi) 10000'e kadar ulaşabilmektedir. Bir anhidroglukoz biriminin uzunluğu $0.515 \mu\text{m}$ (5.15A) olduğu için doğal selüloz molekülünün uzunluğu 5 mikronu geçecektir (Deniz, 2011).

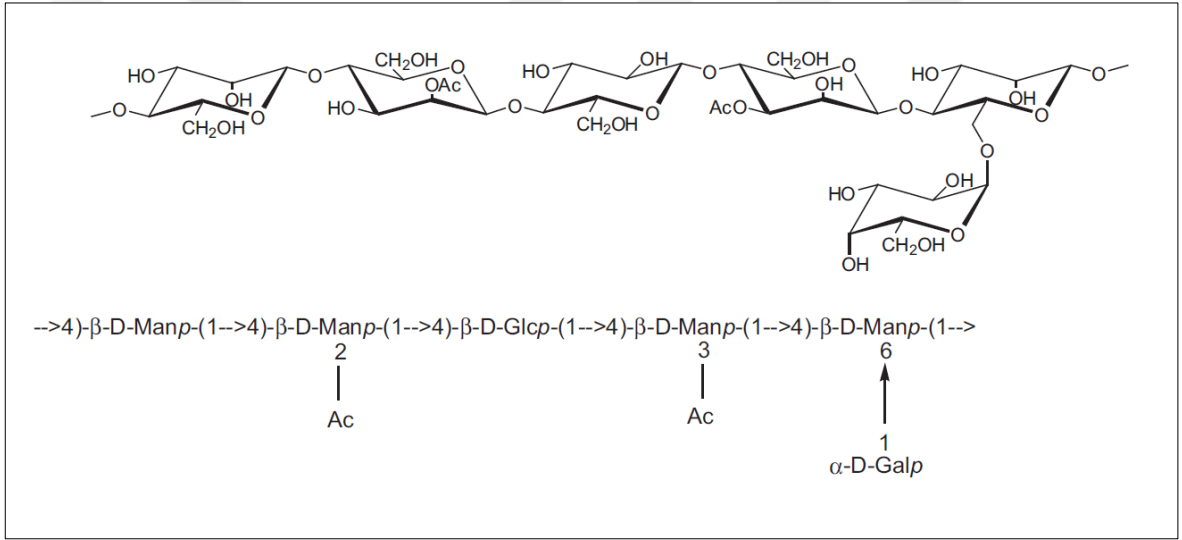
Odunda kristalin, kristalin olmayan, erişilebilir ve erişilebilir olmayan olmak üzere birkaç çeşit selüloz vardır. Erişilebilir ve erişilemeyen selüloz, suyun ve mikro organizmaların ulaşılabilirliğiyle belirlenmektedir. Kristalin selülozun yüzeyi erişilebilirdir fakat kalan kısmı erişilemezdir. Amorf kısımların çoğu erişilebilirdir, fakat amorf selülozun bir kısmı hemiselüloz ve lignin ile kaplıdır bu da onu erişilmez kılar. Kavram olarak erişilebilir ve erişilemez selüloz rutubet alıp verme, kâğıtçılık, kimyasal modifikasyon, ekstraksiyon ve mikro organizmalar ile etkileşim açısından çok önemlidir (Rowell, 2012).

1.2.1.2. Hemiselüloz

Odun hammaddesi büyük oranda karbonhidratlardan yani polisakkaritlerden meydana gelmektedir. Hemiselülozlar, selüloza benzer şekilde, farklı şeker birimlerinden oluşan polisakkaritlerdir. Polimerizasyon dereceleri (DP) selülozdan daha düşüktür ve selüloza oranla daha düzensiz yapıdadırlar. Hemiselüloz miktarı, yapraklı ağaçlarda, iğne yapraklı ağaçlardan daha fazladır (Daniel vd., 2003).

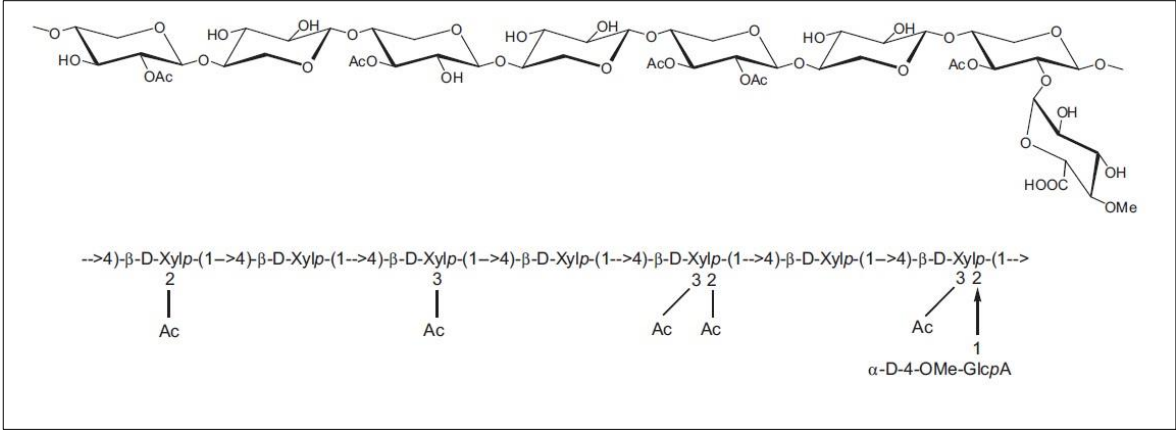
Galaktoglukomannan, iğne yapraklı ağaçların temel hemiselülozudur ve kuru odun ağırlığının yaklaşık % 20'si kadardır (Şekil 2) (Rowell, 2012). Bu hemiselülozun ana zincirini glukomannan zinciri oluşturur. Glukomannan β -D-glukopiranoz ve β -D-mannopiranoz birimlerinden oluşmaktadır. Glikoz ve mannoz birimleri birbirlerine 1→4 glikozidik bağlarla bağlanmışlardır (Deniz, 2011). Glukosil ve mannosil birimlerinin oranları 1:1 ve 1:4 arasında değişmektedir.

Hemiselülozlar alkali çözeltilerde kolaylıkla çözülebilen, asitlerin etkisinde kolaylıkla hidroliz olabilen maddelerdir. Selüloz homopolisakkaritlerden meydana gelirken, hemiselülozlar heteropolisakkaritlerden oluşmaktadır (Deniz, 2011).



Şekil 2. İğne yapraklı ağaca ait glaktoglukomannanın yapısı (Ek, 2009).

Yapraklı ağaçlarda en fazla bulunan hemiselüloz *O*-acetyl-(4-*O*-metilglukuron) glukronoksilandır (Şekil 3). Ksilan miktarı kuru odun ağırlığının % 15-30'unu oluşturmaktadır (Sjöström, 1993). Ortalama moleküler kütlesi 5600-40000, ortalama polimerizasyon derecesi 100-220 arasında değişmektedir (Ek, 2009). Bu değerler ağaç türüne, izolasyon ve analiz metoduna bağlı olarak değişebilmektedir. Bağlanma 1→4 glikosidik bağlarla sağlanır. Ksiloz birimleri arasındaki glikosidik bağların kolayca hidroliz olabilmesine karşın üronik asit ile ksiloz arasındaki bağlar oldukça kuvvetlidir. Ksilanda bulunan asetil grupları alkaliler ile kolayca uzaklaştırılabilir (Deniz, 2011).



Şekil 3. Yapraklı ağaca ait glukronoksilanın yapısı (Ek, 2009).

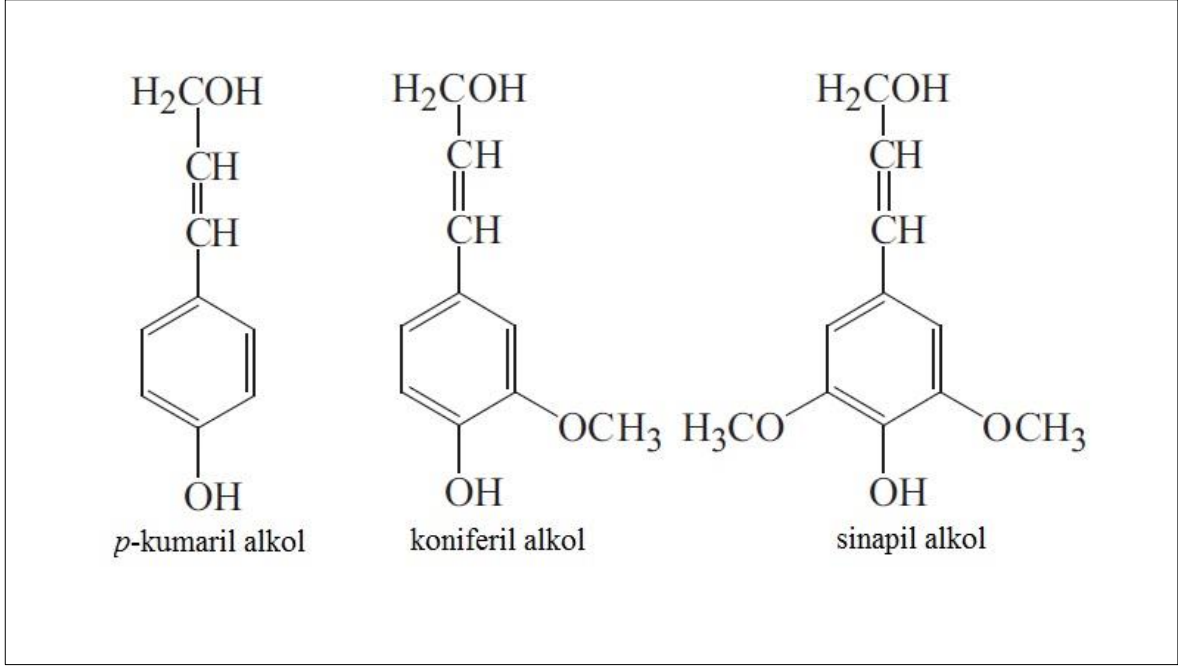
Selülozdan farklı olarak, hemiselüloz yüksek oranda amorf yapıya sahiptir. Bu durum hemiselülozun, hücre çeperinde yüksek oranda erişilebilir serbest hidroksil (OH^-) miktarına sahip olduğu anlamına gelmektedir. Aynı zamanda selüloza göre daha reaktiftir ve termal olarak daha az kararlıdır. Hemiselülozun bozunması, odunun esnekliğini kaybetmesini ve onun daha kırılgan olmasına neden olmaktadır (Hill, 2007).

1.2.1.3. Lignin

Lignin, moleküler ağırlığı tespit edilemeyen, yüksek amorf yapıdaki fenilpropan birimlerinden oluşan fenolik bir polimerdir. Selüloz gibi lineer bir polimer değildir veya hemiselüloz ya da pektine benzer şekilde dallanmış bir polimer de değildir. Lignin monomerleri çok sayıda farklı eter (C-O-C)- ve karbon-karbon (C-C) bağlarıyla bir araya gelir (Ek, 2009). Odun hücre çeperinin ligninleşmesi, serbest radikal mekanizması yoluyla, fenilpropan monomer birimlerinden rastgele üç boyutlu ağ oluşturması için difüzyonu ve polimerizasyonunu içermektedir. Rastgele doğal polimerizasyon reaksiyonu nedeniyle lignin belirli bir yapıya sahip değildir.

Lignin miktarı türe göre değişmekle beraber, yapraklı ağaçlarda % 16-26, iğne yapraklı ağaçlarda % 28-32 arasındadır (Daniel vd., 2003). Ligninin su itici özelliği, bitkinin vasküler sistem aracılığı ile su taşımalarını sağlamaktadır (Ralph vd., 2007). İğne yapraklı ağaçların lignini guasil lignini olmasına rağmen, yapraklı ağaçlar guasil ve sringil lignine sahiptir. Yüksek miktardaki guasil ligninin, az miktardaki sringil lignininden daha iyi doğal koruma sağladığı düşünülmektedir (Daniel vd., 2003).

Lignin, monolignol adı verilen üç temel monomerin (*p*-kumaril alkol, koniferil alkol ve sinapil alkol) polimerleşmesiyle meydana gelmektedir (Şekil 4). Guasil lignini neredeyse koniferil alkolden oluşmaktadır ancak az miktarda *p*-kumaril alkol içerebilmektedir. Sringil lignini ise koniferil ve sinapil alkollerden oluşmaktadır. Bazı yapraklı ağaçların lignini az miktarda *p*-kumaril alkol içerebilmektedir (Ek, 2009).



Şekil 4. Lignin monolignolleri (prekursorları) (Ek, 2009)

Hücre çeperinin yapısal bütünlüğü, kök ve gövdenin sağlamlık ve sertliğinin sağlanmasından dolayı bitkiler için hayati bir öneme sahiptir (Ralph vd., 2007). Aynı zamanda lignin, odun hücrelerinin orta lamel bölgesinden birbirlerine bağlanmasında rol almaktadır (Hill, 2007). Lignin nispeten oda sıcaklığında sert olsa da, camlaşma sıcaklığı (moleküllerin hareket kazanması) 140 °C civarındadır. Lignin diğer polisakkaritlerle karşılaştırıldığında düşük miktarda OH⁻ gruplarına sahiptir.

1.2.1.4. Pektin

Pektin gelişmiş bitkilerin hücre çeperinde yer alan, yapısal olarak karmaşık bir polisakkarittir. Selülozik materyali yapıştırıcı ve hidratlayıcı ajan madde olarak görev

yapmaktadır. Genellikle primer hücre çeperi gelişiminin ilk aşamasında meydana gelir, çift çenekli ve bazı tek çenekli bitkilerin hücre çeperi kuru ağırlığının üçte birini oluşturabilmektedir. Hücre çeperindeki en yüksek konsantrasyondaki pektin orta lamelde görülürken, primer hücre çeperinden, plazma zarına kadar kademeli olarak azalmaktadır (Alkorta vd., 1998). Pektin nispeten hızlı büyüyen ve yüksek rutubet içeren tek yıllık bitki hücrelerinde fazla miktarda bulunabilmektedir (Thakur vd., 1997).

Pektin genellikle hemiselüloz sınıfına alınmamaktadır. Pektin miktarı, odunun sadece yüzde bir kaçını oluşturacak kadar azdır. Taze haldeki bitkisel materyalin ağırlıkça % 0,5-4'ünü oluşturmaktadır (Jayani vd., 2005; Kashyap vd., 2001). Pektin primer hücre çeperinin temel bir bileşenidir. Bütün tipteki hücrelerin orta lamelinde pektin bulunmaktadır (Jayani vd., 2005). Aynı zamanda pektin, kenarlı geçit zarının yapısında da yer almaktadır (Fengel ve Wegener, 1989). Hücre çeperinin mekanik özelliklerine katkı sağlar ve hücre adezyonunu etkilemektedir (Ek, 2009).

Pektin asidik, düzensiz ve duyarlı bir polisakarittir. Çözünmesi basittir ve alkalilerle kolayca çözünebilir, aynı zamanda izole edilmesi ve çalışılması zordur (Ek, 2009). Bunun sonucu olarak doğal pektinin yapısı tam olarak anlaşılammıştır. Pektinin yapısını; galakturonanlar, galaktanlar ve arabinanlar oluşturmaktadır (Fengel ve Wegener, 1989). İğne yapraklı ve yapraklı ağaçlardaki galakturonan miktarı % 1'in altındadır (Fengel ve Wegener, 1989). Galakturonan ve rhamnogalaktronan, pektin polimerinin bel kemiğini oluşturmaktadır. Galaktronan kısımları α -(1-4) bağıyla bağlanmış galaktopiranosil üronik asit kalıntılarından oluşmaktadır (Kashyap vd., 2001; Ek, 2009).

Pektin, iyon değiştirici olarak işlev yapar ve metal iyonlarını etkili bir şekilde bağlayabilmektedir. Muhtemelen pektin, odundaki metal iyonlarının bağlanmasından sorumludur. Kalsiyum iyonlarının asidik pektine bağlanmasının lignifikasyon için önemli olduğu düşünülmektedir (Ek, 2009).

1.2.1.5. Ekstraktifler

Türe göre değişmekle beraber odun, ağırlığa oranla % 0,5 – 20 arasında ekstrakte edilebilir kimyasal madde ihtiva etmektedir. Odundaki toplam ekstraktif madde miktarı yüzde birkaç iken, kabuk ve dallardaki ekstraktif madde miktarı daha fazladır. Bazı ekstraktifler canlı hücrelerde (paranşim hücreleri) metabolizma için önemli bir rol

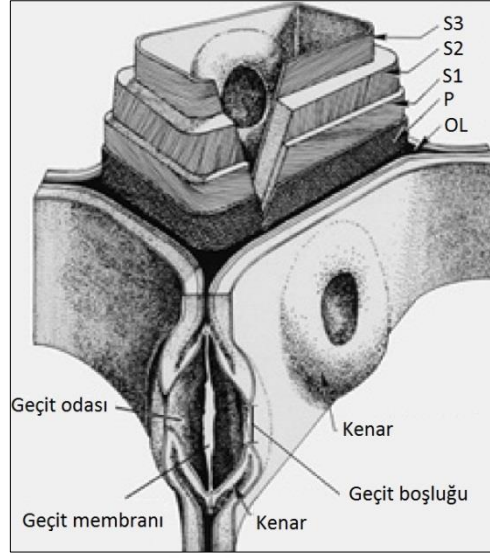
oyarken, bazıları da ağacı mantar ve böcek gibi etmenlerden korumak için üretilmektedir (Ek, 2009).

Ekstraktif maddeler etanol, aseton diklorometan veya su gibi çözücülerle odundan ekstrakte edilebilir kimyasallardır (Rowell, 2012; Sjöström, 1993). Yağlar, yağ asitleri, yağ alkolleri, fenoller, terpenler, steroidler, reçine asitleri, vakslar ve diğer organik bileşikler, bir grup hücre çeperi kimyasallarını oluşturan ekstraktiflerdir. Bu kimyasallar monomerler, dimerler ve polimerler olarak bulunmaktadır. Genel olarak iğne yapraklı ağaçlarda, yapraklı ağaçlara göre daha fazla ekstraktif madde bulunmaktadır. Ekstraktifler, iğne yapraklı ve yapraklı ağaçların çoğunda öz odunda bulunur ve renk, koku ve odunun doğal dayanımına katkı sağlamaktadır (Rowell, 2012).

1.2.2. Geçitler

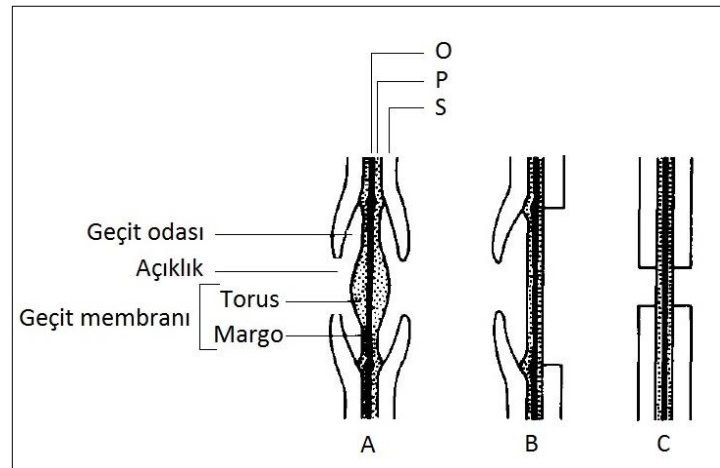
Ağaçtaki su iletimi, sekonder çeper ve komşu hücreler arasındaki geçitler aracılığıyla sağlanmaktadır. Geçitler iki komşu hücre çeperinde ayrı ayrı bulunurlar ve birbirleriyle iletişim halindedirler. Bu durum geçit çifti olarak adlandırılmaktadır (Rowell, 2012). Komşu hücre lümenleri arasındaki su iletimi, geçit zarları aracılığıyla sağlanmaktadır (Şekil 5). Bir geçit zarı, primer çeper ve orta lamelden meydana gelmektedir. Çift olmalarından dolayı da iki primer çeper ve bir orta lamelden oluşmaktadır (Ek, 2009).

Çeşitli şekil ve boyutlara sahip olan geçitler, hücre çeperinde buldukları yerle birlikte odunun teşhisinde kullanılabilir. Kenarlı, yarı kenarlı ve basit olmak üzere üç farklı geçit türü bulunmaktadır (Şekil 6). Sekonder çeperin geçit odası üzerinde kenar oluşturmasıyla geçit açıklığı küçülür veya şekil değiştirir, bu durum kenarlı geçit olarak ifade edilmektedir (Şekil 6a). İğne yapraklı ağaç traheidleri, yapraklı ağaç lifleri ve trahelerinde tipik olarak kenarlı geçit çiftleri bulunmaktadır. Boyuna traheidler arasında ve boyuna traheidler ile öz ışınları arasındaki iletimi gerçekleştirmektedirler (Ek, 2009). Kenarlı geçitlerin durumu (tıkali veya açık olmaları) odun koruma, ağaç yüzey işlemleri ve yapıştırma alanlarında büyük önem arz etmektedir.



Şekil 5. Hücre çeperi içerisindeki kenarlı geçidin yapısal ayrıntısı (Rowell, 2012)

Yarı kenarlı geçitlerin tek tarafında kenar oluşumu vardır (Şekil 6b). İletim hücreleri ve parانشim hücreleri arasında bulunmaktadır. Traheitleri, lifleri ve traheleri, öz ışını parانشim hücreleriyle birbirine bağlayan geçitler, yarı kenarlı geçitlerdir. Basit geçitlerin kenarları bulunmamaktadır (Şekil 6c). Geçit odası düzdür, her iki komşu hücre boyutları ve şekilleri yeknesaktır. Kenarı olmayan basit geçitler, parانشim hücrelerini bir diğerine bağlamaktadır (Rowell, 2012; Sjöström, 1993).



Şekil 6. Geçit çifti tipleri. A, kenarlı geçit çifti; B, yarı kenarlı geçit çifti; C, basit geçit; O, orta lamel; P, primer çeper; S, sekonder çeper (Sjöström, 1993)

1.2.2.1. Geçitlerin Yapısı

Geçit zarı; selüloz, hemiselüloz, lignin, pektin ve fenolik bileşiklerden oluşan kompozit bir yapıdır (Bauch vd., 1968; Lee vd. 2012). İğne yapraklı ağaçlarda bulunan kenarlı geçitlerin yapısı, türler içerisinde dahi değişiklik göstermektedir. Genellikle geçit zarı, gözenekli yapıya sahip margo ve merkezi olarak kalınlaşmış torus ile farklılaşmaktadır. Torusun yapısı, her iki tarafı kalınlaşmış çift primer hücre çeperi olarak tanımlanmaktadır (Maschek vd., 2013).

Enzimatik muamele sonrası elektron mikroskobu ile yapılan incelemeler sonucunda, torusun yapısındaki selüloz mikrofibrillerin yoğun bir doku içerisinde yönlendirildiği, pektin ve hemiselüloz içerisine gömülü olduğu ortaya çıkarılmıştır (Bauch vd., 1968; Imamura ve Harada, 1973). Aynı zamanda margonun, basit selüloz lif ağlarından oluştuğu tespit edilmiştir (Maschek vd., 2013; Comstock ve Côté, 1968). Kollaman ve Sachs (1967) torusu, primer geçit çeperi bileşenlerinden oluşan selülozik bir yapı olarak tanımlamışlardır.

Lee vd. (2012) yaptıkları çalışmada, geçit zarının, mikrofibrillerin oluşturduğu boşluklu ağı yapıdan meydana geldiğini göstermiştir. Yapının (torus) üst kısmında, yumuşak bir materyalin (pektin) lifleri kapladığı ortaya konulmuştur. Tschernitz ve Sachs (1975) douglas göknarına 16 saat süreyle pektinaz enzimi uygulamışlardır. Muamele sonrasında örnekler incelendiğinde, torusun 4 farklı katmana ayrıldığını görmüşlerdir. Uygulama öncesi torus şişkin yapısıyla dikkat çekerken, pektinaz enzimi ile muamelesinden sonra katmanlara ayrılması, torus yüzeyinin pektin maddesi ile kaplı olduğunu kanıtlamıştır.

Maschek vd. (2013) yaptığı çalışmada, Veymut çamına (*Pinus strobus* L.) ait geçit zarı yapısını incelemişlerdir. Geçit aspirasyonuna uğramamış bir geçit incelendiğinde, torus içerisinde pektin ve selülozun ağı bir boşluğu sardığı gözlemlenmiştir. Pektin, torusun yüzeyinde yoğun ve gözeneksiz bir tabaka halindedir. Pektinaz enzimi uygulanarak pektin tabakası yapıdan uzaklaştırılmış ve torusun ortasında iki ayrı selüloz katmanı bulunduğu ortaya çıkarılmıştır.

1.2.3. İğne Yapraklı Ağaçlarda Geçit Zarı

İğne yapraklı ağaçların büyük bir bölümü (% 95) traheidlerden oluştuğu için, kenarlı geçit çiftleri sıvı akışı için büyük önem arz etmektedir (Petty, 1970). İğne yapraklı ağaçlara ait kenarlı geçit zarının çapı yaklaşık olarak 6 ile 30 μm arasında değişmektedir (Siau, 1984). Por çapı; $r < 0.1$ (mikro boşluklar), 0.1 ile 5 μm (küçük traheid boşlukları), 0.1 ile 0.7 μm (margo çapı) olmak üzere üç grupta sınıflandırılmaktadır (He vd., 2014; Schneider, A., 1979). Aynı zamanda ilkbahar odunu geçit zarı, yaz odunu geçit zarından daha büyük çapta bulunmaktadır. Torusun çapı, tüm zarın çapının üçte biri kadardır (Siau, 1984).

Kenarlı geçit zarı; torus ve margodan oluşmaktadır (Comstock ve Côté, 1968). Torus primer çeper materyalinden oluşmuş, geçit zarının merkezinde bulunan kalınlaşmış bölümdür. Genellikle torus sıvı geçirmezdir (Sjöström, 1993). Bunun sonucu olarak, geçit aspirasyonu ve düşük geçirgenlik arasında bir bağıntı bulunmaktadır. Torusu çevreleyen margo, selüloz mikrofibrillerden oluşmaktadır ve mikrofibriller, torustan geçit zarı çevresine kadar yayılmaktadır (Bauch vd., 1968). Belirgin mikrofibrillerin uzunlukları 0,2 μm olarak ölçülmüştür (Bauch vd., 1972). Mikrofibriller arasındaki boşluklar, sıvıların ve küçük partiküllerin geçit zarından geçmesine izin vermektedir. Lee vd. (2012) yaptıkları çalışmada kenarlı geçit zarlarının, pektin maddesiyle kaplı lifli yapıdan oluştuğunu ortaya koymuşlardır.

Geçit zarının kalınlığı, akış direncini etkileyen en önemli etkenlerden bir tanesidir. Yapılan çalışmalarda ak ladin odunu (*Picea glauca*) zar kalınlığı, 0.15 μm olarak ölçülürken, sitka ladin odununda (*Picea sitchensis*) 0.1 μm olarak belirlenmiştir (Petty, 1970; Siau, 1984). Bu ölçümler ilkbahar odununda yapılırken, kabuklaşmadan dolayı öz odun geçit kalınlıklarının daha fazla olacağı düşünülmektedir (Siau, 1984).

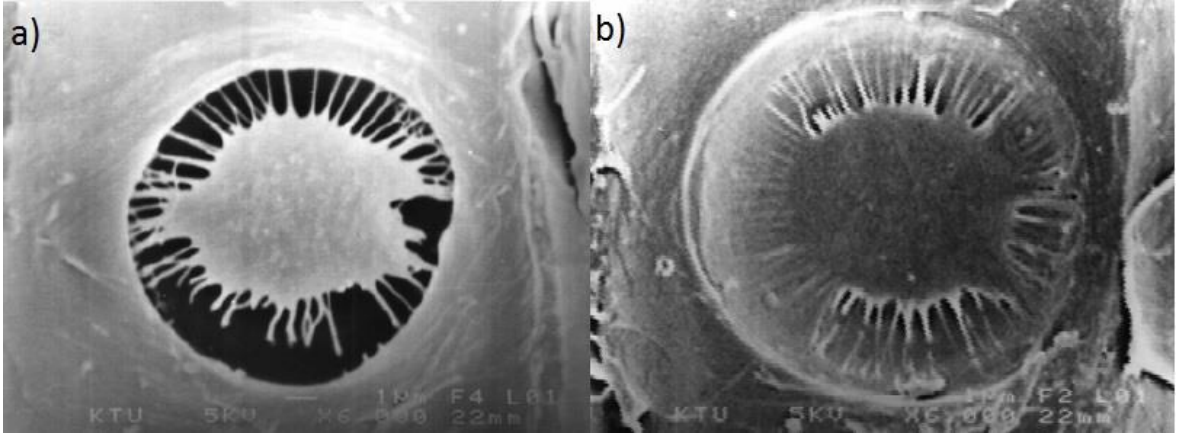
Basit ve yarı kenarlı geçit zarlarının kalınlıkları, kenarlı geçit çiftlerinkinden daha kalındır. Geçmiş çalışmalar incelendiğinde, basit geçit çiftinin zar kalınlığı 1.8 μm iken yarı kenarlı geçit çiftinin zar kalınlığı 1.2 μm olarak ölçülmüştür (Siau, 1984).

1.2.4. Geçit Aspirasyonu

Geçirgenlik genel olarak, odun yapısı içerisinde birbirine bağlı boşluklardan geçen sıvı akışının ölçülmesi olarak tanımlanmaktadır. İğne yapraklı ağaçlardaki boyuna

geçirgenlik hemen, hemen tamamen kenarlı geçitler ile sağlanmaktadır. Yaş diri odunda bulunan geçitlerin tamamına yakını geçirgendir ve sıvılar ve küçük boyutlu parçacıkların kolayca geçmesine izin verirler (Comstock ve Côté, 1968). Ancak odunun kurutulması sırasında geçitler çoğunlukla aspirasyona uğrayarak kapanmaktadır.

Geçitler odundaki sıvı iletiminin sağlanmasında önemli rol oynamaktadır. Odunun kuruması sırasında su yüzeyden buharlaşır ve traheidler içerisinde kapılar emme kuvveti oluşur. İçeriye giren hava komşu traheidlere basınç uygular. İğne yapraklı ağaçlarda geçit membranı, geçit kenarına doğru baskılanır ve tutulur. Torusun bu şekilde tutulmasını komşu selüloz zincirleri arasındaki hidrojen bağlarının sağladığı düşünülmektedir (Thomas ve Kringstad, 1971; Siau, 1984). Yapıda bulunan hidroksil grupları zar ve geçit kenarı arasında hidrojen bağlarının kurulmasına neden olmaktadır (Thomas ve Kringstad, 1971). Bunun sonucunda, geçit ortasında bulunan geçit zarının (torus) bozulmasıyla, geçit açıklığı kapanmaktadır (Şekil 7). Ardından ekstraktifler ile kabuklaşma meydana gelmekte ve geçit aspirasyonu adı verilen olay gerçekleşmektedir (Fengel, 1970). Geçitlerin aspire olması sonucu iletim sağlanamamakta ve iletkenlik azalmaktadır (Şahin ve Ay, 1997).



Şekil 7. Doğu ladini (*Picea orientalis* L.) odunu traheidlerinin radyal çeperinde bulunan kenarlı geçit çiftleri. a) aspirasyona uğramamış geçit çifti, b) aspirasyona uğramış geçit çifti (Şahin ve Ay, 1997)

Aspire olmuş geçitler, odunun geçirgenliğini düşürmektedir. Bu da empenye işlemini güçleştirmektedir. Phillip (1933) yaptığı çalışmada, yaş diri odununda bulunan geçitlerin, lif doygunluk noktasına ulaşıncaya kadar olan rutubet düşüşlerinde, kademeli olarak aspire olduğunu gözlemlemiştir. Lif doygunluk noktası altında, aspirasyon oranında önemli bir değişiklik olmamıştır. İlkbahar odununda aspire olan geçit oranının daha fazla

olduğu görülmüştür (Siau, 1984). Çam türlerinde, yaz odunu geçit zarı ilkbahar odununa göre yüksek miktarda mikrofibril içermesinden dolayı yoğun bir margoya sahiptir (Thomas ve Kringstad, 1971). Bu durum yaz odunu geçit zarının aspirasyona karşı dirençli olmasının nedeni olarak gösterilebilir.

Kurutma sırasında, sıvının yüzey gerilimi arttığı için geçirgenlik azalmaktadır. Yüzey gerilim kuvveti arttıkça, geçit aspirasyonunda da artış olmaktadır. Önceki çalışmalarda farklı çözücüler kullanılarak (su, metanol ve pentan) geçit aspirasyonunun önüne geçilmeye çalışılmıştır. Metanol ve pentan ile yapılan kurutmalarda aspirasyon engellenebilirken, suyla yapılan kurutmada geçitlerin aspire olmasının önüne geçilememiştir. Bu durum hidroksil gruplarının, geçit aspirasyonu oluşumunda önemli rolü olduğunun göstergesidir (Tomas ve Nicholas, 1966; Siau, 1984).

1.2.5. Odunda Su İletimi ve Mikroskobik Çalışmalar

Yapılan mikroskobik gözlemler, iğne yapraklı ağaçlardaki iletimin nasıl gerçekleştirildiğinin ortaya çıkarılmasında önemli rol oynamıştır. Birçok çalışmada odun örnekleri yağlı veya apolar sıvılar ve sulu solüsyonlarla muamele edilmiş ve mikroskobik incelemeleri yapılmıştır.

Önceki çalışmalarda, 4 farklı iğne yapraklı ağaç türü, aromatik gaz yağı içerisinde çözüldürülmüş, kreozot ve pentaklorfenol ile muamele edilmiş ve optik mikroskopla incelenmiştir. Bütün türlerde boyuna traheid lümenlerinin ve kenarlı geçit çiftlerinin koruyucu kimyasalla dolu olduğu görülmüştür. Yağ ise öz ışını traheidlerinde ve öz ışını paranzim hücrelerinde, öz ışınlarının yanında buluna ilkbahar odunu boyuna traheidlerinde bulunmuştur. Yağın öz ışını paranzim hücrelerinden, öz ışını paranzim hücrelerine ve boyuna traheidlere geçmesi basit ve kenarlı geçitler aracılığıyla akışın sağlandığının kanıtı olarak gösterilmiştir (Behr vd., 1969; Siau, 1984).

Monteri çamı (*Pinus radiata*) sulu tuz çözeltisiyle muamele edilmiştir. Ardından çökelmeyi sağlayacak kimyasal madde (ajan) ile emprenye edilerek akışın boyuna ve radyal yönde durdurulması sağlanmıştır. Akışın, boyuna traheidler ve öz ışını hücreleri arasında, kenarlı geçit zarları aracılığıyla gerçekleştirildiği tespit edilmiştir. Aynı zamanda öz ışınından, boyuna traheidlere sıvı akışının tespit edilmesi, basit ve yarı kenarlı geçitler aracılığıyla akışın gerçekleştirildiğini göstermiştir (Siau, 1984; Wardrop ve Davies, 1961).

Douglas göknarı (*Pseudotsuga menziessi*), gümüş nitrat ve çökeltici ajan ile muamele edilmiştir. Örneklerden alınan ince kesitler taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde, gümüşün boyuna traheidler arasında kenarlı geçitler aracılığıyla geçiş sağladığı görülmüştür. Boyuna traheidler ile öz ışını paranzim hücreleri ve öz ışını paranzim hücreleri arasında akış olduğuna dair kanıtta rastlanmamıştır. Gümüş'ün apolar yapıda olması, kapiler sistemin polar sıvalarca ulaşılabilir olması, bunun en önemli sebebi olarak gösterilmiştir (Bailey ve Preston, 1969; Siau, 1984).

Olsson vd. (2001) ladin ve sarıçam odunu örneklerini polimer ile empenye ederek iletim mekanizmasını incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, ladin odunu öz ışını hücre çeperinin kalın olduğu ve geçit zarı boyutlarının düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu etkenlerin ladinin odunu geçirgenliğini etkilediğini belirtmişlerdir. Sarıçam öz odunu geçirgenliğinin düşük olmasının, yüksek molekül ağırlıklı maddelerin hücre çeperinde ve paranzim özışını hücrelerinde birikmesinden kaynaklandığını belirtmişlerdir.

Yapılan çalışmalar göz önüne alındığında, traheidler arasındaki boyuna yönde ve boyuna traheidler ile öz ışını traheidleri arasındaki temel sıvı iletiminin, kenarlı geçit çiftleri aracılığıyla gerçekleştiği konusunda genel bir tanının ortaya çıktığı görülmektedir.

1.3. Enzimatik Teknoloji

Odunun karmaşık ve yoğun bir yapıya sahip olması, enzimlerle muamele edilebilirliğini zorlaştırmaktadır. Tek bir enzim odunun temel bileşenlerini bozundurmak için yeterli değildir. Odunun bütün bileşenleri, ancak farklı enzim karışımları sayesinde bozundurulabilmektedir.

Enzimler, 20 farklı amino asitten oluşan, lineer heteropolimer protein molekülleridir. Aynı zamanda etkili ve özgün (spesifik) katalizörlerdir. Çoğu proteinin yapısı ve aktiviteleri; yüksek sıcaklığa, ekstrem pH ve organik çözücülere karşı hassasiyet göstermektedir. Enzimatik reaksiyon, enzim substrat kompleksi içerisindeki yüksek enerji transferleri ile gerçekleştirilmektedir (Ek, 2009).

Enzimler, geleneksel kimyasal katalizörlere göre birtakım üstün özelliklere sahiptir. Yüksek seçicilikleri, benzer boyutlardaki molekülleri ayırması, enzimlerin önde gelen özelliklerindedir (Chaplin ve Bucke, 1990). Endüstriyel süreçte enzim kullanımının temel avantajı, yüksek özgün yapıya sahip olmalarıdır. Aynı zamanda enzimatik reaksiyonlar ılımlı şartlarda gerçekleştirilirken, diğer kimyasalların yüksek sıcaklık veya

yüksek/düşük pH gereksinimi olmaktadır (Chaplin ve Bucke, 1990; Ek, 2009). Bu sert şartlar, odunun yapısını olumsuz yönde etkileyebilmektedir.

En büyük enzim uygulama alanlarından bir tanesi, kâğıt hamuru ve kâğıt endüstrisidir. Mikrobiyal enzimler; selülaz, ksilaz, ligninaz ve pektinaz kâğıt sektörü için yeni teknolojiler oluşturmaktadır. Ksilaz, ağartma için gerekli kimyasalların miktarını azaltırken, selülaz lifleri düzgünleştirir, drenajı artırır ve mürekkep uzaklaştırılmasına katkıda bulunur. Lignini bozunduran enzimler ise yapıdan lignini uzaklaştırmaktadır (Ek, 2009; Levin vd., 2008). Aynı zamanda kağıt endüstrisi dışında pektinaz enzimi, küresel gıda sektöründe kullanılan enzimlerin % 25'ini oluşturmaktadır (Jayani vd., 2005).

Enzimatik muamelenin maliyeti, enzimlerin kullanımını sınırlandıran bir diğer konuyu oluşturmaktadır. Üretim maliyetini düşürmek, farklı endüstriler ve çevresel uygulamalar için halen en önemli gereksinimlerden bir tanesidir. Enzimler, katalizörlerdir ve reaksiyon sırasında tüketilmezler. Bu nedenle diğer kimyasallardan farklıdırlar. Ancak çoğu enzimin stabil olmayışı, enzimlerin yaşam süresini kısıtlamakta ve uygulamalarda tekrar kullanımlarını zorlaştırmaktadır (Ek, 2009).

1.3.1 Enzimler

Enzimler proteinlerdir. Enzimlerin temel yapısı kimyasal metotlarla otomasyon ve hassasiyet içerisinde belirlenebilir. Uzun polipeptit zincire sahip proteinlerin analizi zaman alırken, diğerler enzimlerin yapısı kısa süre içinde analiz edilebilmektedir (Aehle, 2006). Özgün bir yapıya sahip olmaları, enzimleri eşsiz yapmaktadır. Ayrıca enzimatik uygulamaların çevresel fayda sağladığı düşünülmektedir.

Odun karmaşık bir yapıya sahiptir. Bu nedenle odun bileşenlerinin ayrıştırılabilmesi için farklı enzimler kullanılmaktadır (Aehle, 2006). Hücre çeperinin enzimatik muamele ile yıkılmasında kullanılan selülaz, hemiselülaz, ligninaz ve pektinaz gibi enzimler, tek bir enzimden çok bir grubu temsil etmektedir.

1.3.1.1. Selülaz

Selüloz lignoselülozik materyallerin temel karbonhidratıdır. Selülozun etkili bir şekilde bozundurulması için farklı selülaz enzimlerinin karışımı gereklidir (Aehle, 2006).

Selülozik enzimler, mikroorganizmalardan ve gelişmiş bitkilerden üretilmektedir (Militz, 1990). Tüm selülaz enzimleri β -(1→4) glukozik bağları ayırarak yapıyı oligomerlerine ve monomerlerine ayırır (Ek, 2009). Selülaz enzimleri iki farklı grupta sınıflandırılmaktadır. Endoglukanaz enzimleri, selüloz zincirindeki amorf bölgelere saldırarak glukozik bağların ayrılmasını sağlarken, ekzoglukanaz enzimleri ise selülozun serbest zincir uçlarından başlayarak, kristalin bölgeye saldırır ve sellobioz veya glukoz birimlerinin ortaya çıkmasını sağlamaktadır (Aehle, 2006; Ek, 2009). Ancak bazı ekzoglukanaz enzimlerinin endo aktivitesine sahip olduğu ileri sürülmektedir.

1.3.1.2. Ksilanaz

Ksilanaz bakteri, alg, yosun ve yüksek boylu bitkilerde bulunur. Ksilanaz enzimleri iki gruba ayrılmaktadır. Endoksilanaz ve ekzoksilanaz enzimleri ksilanda bulunan β -D-1,4 ksilosidik bağları hidrolize ederek yapının ayrışmasını sağlamaktadır. Ksilanazların en önemli karakteristik özelliği pH ve sıcaklıktaki kararlılığı ve aktiviteleridir (Aehle, 2006).

1.3.1.3. Mannanaz

Mannanazlar ksilanazlardan daha heterojen bir enzim grubu olarak görünmektedir. Glukomannanların hidroliz verimi substitüsyon derecesine bağlı olarak değişmektedir. Ayrıca glukoz/mannoz oranı da glukomannanların hidrolizini etkilemektedir. Endomannanaz ve ekzomannanaz enzimleri; galaktomannan ve glukomannanlar gibi mannozdan oluşmuş çeşitli polisakkaritlerin ve mannanın ana zincirinde bulunan β -D-1,4 monopiranozil bağlarını koparır (Aehle, 2006; Militz, 1990). Bazı Mannanaz enzimleri, sadece iki mannoz birimi arasındaki β -1,4 bağlarını değil, aynı zamanda mannoz ve glukoz birimlerini de ayırır (Aehle, 2006).

1.3.1.4. Ligninaz

Ligninin enzimatik bozundurulması, halen tam olarak anlaşılamamıştır. Ligninin enzimatik olarak bozundurulması, oksidasyon mekanizmasına dayanmaktadır. Oksidatif enzimler tarafından katalize edilen reaksiyonlar lignoselülozik biokütlelerin

bozundurulmasında önemli bir rol oynamaktadır. Literatürde lignini farklı yollarla parçalayan enzimler tanımlanmıştır; bunlar lakkaz, lignin peroksidaz, manganez peroksidaz gibi enzimlerdir (Aehle, 2006; Ek, 2009).

1.3.1.5. Pektinaz

Pektinazlar, pektik maddeyi farklı mekanizmalarla parçalayan enzim grubudur. Pektinolitik enzimler, geniş ölçüde gelişmiş bitkiler ve mikroorganizmalar tarafından sağlanmaktadır. Genellikle *Aspergillus* türlerinden elde edilirler (Acuña-Argüelles vd., 1995). Asidik pektinaz enzimleri mantar türlerinden elde edilirken, alkali pektinaz enzimleri bakterilerden, özellikle *Bacillus* türlerinden elde edilmektedir (Kashyap vd., 2000). Enzimler mantarların gelişimi sırasında üretilir, saflaştırılır ve konsantre hale getirilir (Aehle, 2006). Pektinaz enzimleri küresel yiyecek endüstrisinde kullanılan enzimlerin % 25'ini oluşturmaktadır (Jayani vd., 2005). Alkali pektinaz enzimi tekstil, bitkisel lif işleme, kahve ve çay fermantasyonu, yağ ekstraksiyonu gibi geleneksel endüstriyel süreçte senelerdir kullanılmaktadır (Hoondal vd., 2002). Pektinolitik enzimler hareket mekanizmasına göre sınıflandırılmaktadır.

1.3.1.5.1. Protopektinazlar

Protopektinazlar çözünmez protopektinazı ayrıştırarak, yüksek polimerleştirilmiş çözünebilir pektinin açığa çıkmasını sağlamaktadır. Protopektinazlar kendi içerisinde iki gruba ayrılmaktadır. I-tip protopektinazlar, protopektinin iç kısmından reaksiyona girerken, II-tip protopektinazlar, polisakkarit zincirinin dış kısımdan reaksiyona girerler (Jayani vd., 2005).

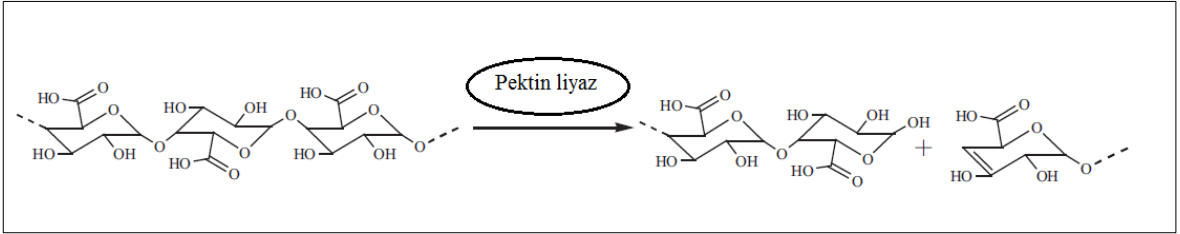
1.3.1.5.2. Poligalakturonazlar

Poligalakturonazlar, poligalakturonik asit zincirindeki α -1,4 glikosidik bağları ayırırlar (Kashyap vd., 2001; Jayani vd., 2005). Bu enzim grubu endo-PG ve ekzo-PG olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Endo-PG enzimi, α -1,4 poligalakturonik bel kemiğe hareket eder ve viskozitede belirgin bir düşüşe neden olur. Ekzo-PG enzimi, zincirin

azalmayan ucuna hareket eder ve zincirden ufak parçaların ortaya çıkmasını sağlar, önemli bir viskozite düşüşüne neden olmaz (Aehle, 2006).

1.3.1.5.3. Pektin Liyazlar

Pektin liyaz (PL) aktivitesi ilk olarak 1962 yılında *Erwinia caratovora* ve *Basillus* türlerinde keşfedilmiştir. Çoğu pektin liyaz enzimi; *Aspergillus*, *Penicillium* ve *Fusarium* mantar türlerinden elde edilmektedir (Yadav vd., 2009). Liyazlar, pektatların ve pektinatların hidrolitik olmayan ayrışmasını gerçekleştirir (Şekil 8). Pektin liyazlar, iki veya daha az esterleşmiş galakturonik asit kalıntıları arasında β -eliminasyonunu katalize ederler (Yadav vd., 2009; Marín-Rodríguez vd., 2002). Bu enzimler C-4'de bulunan glikosidik bağları kırarlar ve aynı zamanda C-5'deki hidrojen atomunun eliminasyonunu gerçekleştirirler. Bunun sonucunda doymun olmayan ürün ortaya çıkar. Liyazlar hareket mekanizmalarına göre; endopoligalakturonat liyaz, ekzopoligalakturonat liyaz, endopolimetilgalakturonat liyaz ve ekzopolimetilgalakturonat liyaz olmak üzere 4 gruba ayrılmıştır. Aktivasyon için en uygun pH aralığı 7.5-10, sıcaklık ise 40-50 °C arasında değişmektedir (Jayani vd., 2005).



Şekil 8. Pektin liyaz enziminin reaksiyon mekanizması

1.3.1.5.4. Pektinesterazlar

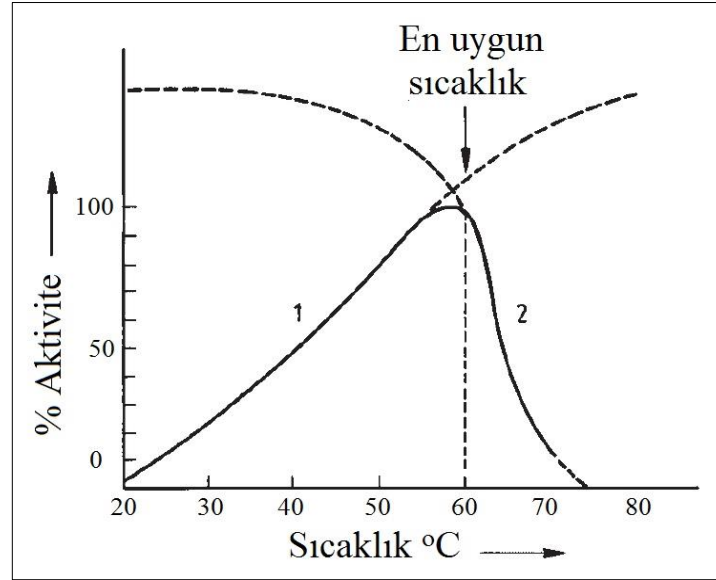
Pektinesterazlar, karboksilik asit esterazıdır. Aynı zamanda pektinmetil hidrolaz olarak da bilinmektedirler (Kashyap vd., 2001). Pektinin yapısından metoksil gruplarını ayırır ve ortaya yan ürün olarak asidik pektin ve metanol çıkmasını sağlarlar (Aehle, 2006; Jayani vd., 2005). Pektin metilesteraz ile gerçekleşen demetilasyon, serbest karboksilik asit gruplarının ortaya çıkmasını sağlar ve pektinin negatif yüklü hal almasına neden

olmaktadır (Aehle, 2006). Ticari olarak kumaşların korunması ve iyileştirilmesinde, meyve suyu ekstraksiyonunda ve bunların berraklaştırılmasında kullanılmaktadır (Fayyaz vd., 1993).

1.3.2. Enzim Faaliyetini Etkileyen Etmenler

1.3.2.1. Sıcaklık

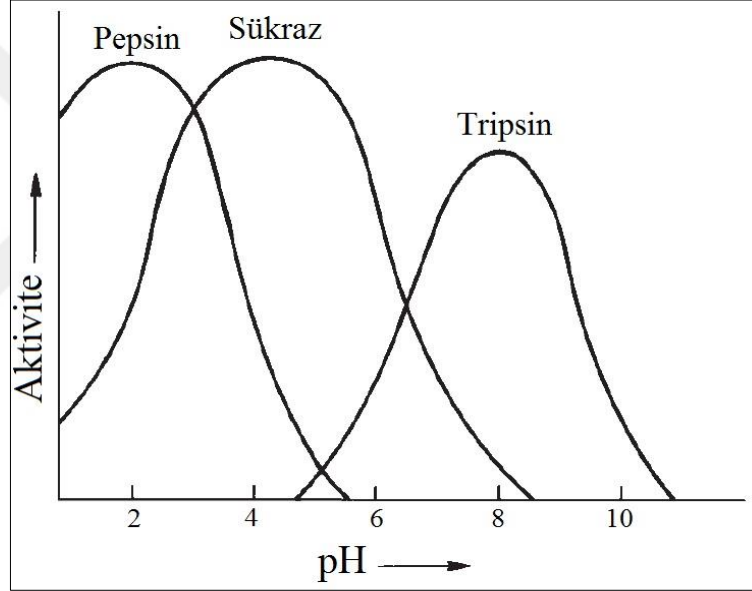
Diğer kimyasal süreçlerde olduğu gibi reaksiyon sıcaklığı enzim aktivasyonu için önemli bir rol oynamaktadır. Sıcaklık, kullanılan enzime göre 40-60 °C arasında değişmektedir (Şekil 9). Bazı sıcaklıktan etkilenmeyen enzimlerin aktivasyon sıcaklığı, 100 °C'ye kadar çıkabilmektedir (Aehle, 2006). Çok düşük sıcaklıklarda (0 °C'nin altı), enzimler çok yavaş hareket ederler, ancak tamamen pasif duruma geçmezler. Bunun aksine enzimlerin tamamen pasif hale getirilmesi için, sıcaklığın 70 °C'den 90 °C'ye çıkarılması yeterli olmaktadır. Reaksiyon sıcaklığının artırılması, enzim aktivitesinde artışa ya da tamamen pasif hale gelmesine neden olabilmektedir (Militz, 1990).



Şekil 9. Enzim aktivitesi için en uygun sıcaklık (Aehle, 2006)

1.3.2.2. pH

Tüm enzimlerin aktivasyon için uygun bir pH aralığı bulunmaktadır. Bir çok enzim için en uygun pH aralığı 3 ile 7 arasında değişmektedir (Şekil 10). Çok yüksek ve çok düşük pH değerleri enzimlerin pasif hale gelmesine neden olmaktadır. Bunun aksine, pepsin için pH 1.5, alkali fosfotaz için pH 10.5 gibi uç noktalarda bulunan aktivasyon değerleri de bulunmaktadır. En uygun pH aralığı, sadece enzimin türüne bağlı değildir. İnkübasyon zamanı, iyon konsantrasyonu, sıcaklık, substrat, tampon tipi ve koenzim konsantrasyonu da pH aralığının belirlenmesinde etkili olmaktadır (Aehle, 2006; Miltz, 1990).



Şekil 10. Farklı enzimlerin aktiviteleri üzerine pH'nin etkisi (Aehle, 2006)

1.4. Literatür Özeti

1.4.1. Enzimatik Muamele ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Geçmişte geçirgenliği düşük olan türlere, geçirgenliği arttırmak için çok sayıda odun modifikasyonu uygulanmıştır. Bu çalışmaların başında odunun enzimatik muamelesi gelmektedir. Literatüre bakıldığında, odunun geçirgenliğini arttırmak için genellikle asidik

enzimler kullanılmış, bunun sonucunda da odunun mekanik özelliklerinde bir miktar azalma meydana gelmiştir (Militz, 1990).

Imamura vd. (1974) yaptıkları çalışmada, farklı odun örneklerini asidik pektinaz ve asidik hemiselülaz enzimleri ile muamele etmiştir. Hemiselülaz enzimi için % 2, pektinaz enzimi için % 0.5 enzim konsantrasyonu seçilmiştir. Örnekler 3 ile 5 gün arasında inkübe edilmiştir. Hemiselülaz enzimi ile muamele edilen örnekler elektron mikroskobu ile incelendiğinde geçit zarının üzerindeki amorf maddelerin değişime uğradığı gözlemlenmiştir. Meydana gelen erozyonun, geçit zarı yüzeyinden başladığı, ancak geçit üzerinde herhangi bir açıklık oluşmadığı belirtilmiştir. Bozunmanın ilerleyen safhalarında, yüzeyde deliklerin açıldığı gözlemlenmiştir. Pektinaz enzimi ile muamele edilen örneklerde, torusun orta bölgesinde önemli bir deformasyon oluştuğu belirtilmiştir. Oluşan deformasyonun, enzimatik muamele sonucunda torusu oluşturan pektin maddesinin yapıdan uzaklaştırılması ile meydana geldiği ifade edilmiştir.

Militz (1990) yaptığı çalışmada, ladin odununu farklı enzimlerle muamele etmiştir. İnkübasyon süresi 10 gün olarak belirlenmiştir. Odunun enzimatik muamelesi tamamlandıktan sonra odunun kimyasal yapısında meydana gelen değişim incelenmiştir. Enzimatik muamele sırasında odunu oluşturan poliüronidlerin % 1.6'sı, nötral şekerlerin % 0.1'i çözünebilmiştir.

Militz (1993a) yaptığı bir diğer çalışmada öğütülmüş ladin odunu örneklerini pH'sı 3.5-7 arasında değişen enzimlerle muamele etmiştir. 24 saatlik inkübasyon süreci sonunda örneklerdeki kimyasal değişim incelenmiştir. Odunu oluşturan selüloz ve hemiselülozun % 5-10'u ile poliüronidlerin % 15-20'sinin, uygulanan işlem sırasında çözüldüğü tespit edilmiştir. Çalışma boyunca enzim konsantrasyonu % 0.1'den % 0.8'e kadar arttırılmıştır. Enzim konsantrasyonu arttıkça üronik asitlerin ve nötral şekerlerin çözünme oranı da artmıştır. Ancak % 0.4'den sonra çözünme hızında yavaşlama olmuştur. En uygun konsantrasyon % 0.1 ile % 0.4 arasında bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada çözünme miktarı bir hayli fazla bulunmuştur. Öğütülmüş odun kullanılmasından dolayı, yüzey alanı artmaktadır. Bu durumun enzimle odunun daha fazla etkileşime girmesini sağlayarak, çözünmeyi arttırdığı bildirilmiştir.

Militz (1993b) yaptığı diğer bir çalışmada, ladin odunu örneklerini pH 4.5-5.5 arasında değişen enzimlerle muamele etmiştir. Odun örnekleri 1 saat ile 14 gün arasında enzimatik muameleye uğratılmıştır. 5 günden sonra enzimatik muamelenin daha etkili olduğu gözlemlenmiştir. Yapılan biyolojik modifikasyon sonucunda kontrol örneklerinde

4.5 kg/m³ retensiyon elde edilirken, enzimatik muameleye uğratılmış örneklerde 7 kg/m³ retensiyon değeri elde edilmiştir.

Etters (1999a) yaptığı, çalışmada pamuksu dokuyu alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ile muamele etmiştir. Enzimatik muamele ile pamuk lifleri yüzeyindeki istenmeyen bileşenlerin yapıdan uzaklaştırılması istenmiştir. Biyolojik işlemin, klasik pişirmeye göre atık su ve hazırlık masraflarını azalttığı, yapının yumuşaklığını ve boyama yeknesaklığını arttırdığı tespit edilmiştir.

Etters vd. (1999b) yaptıkları bir başka çalışmada, pamuksu yapıyı alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ile muamele etmiştir. Enzimatik muamele sonrasında yapıdaki istenmeyen bileşenler uzaklaştırılmıştır. Biyolojik yöntem geleneksel pişirme yöntemleriyle kıyaslandığında, renk derinliğinde bir miktar iyileşme görülmüştür. Ancak aradaki fark çok fazla değildir. Pamuksu dokunun bağıl emicilik özelliği bakımından da önemli bir değişiklik görülmemiştir.

Tzanov vd. (2001) yaptıkları çalışmada, pamuksu yapıyı alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ve asidik pektinaz enzimi (Pectinase 62L) ile 2 saat boyunca muamele etmiştir. Alkali ve asidik pektinaz enzimleri geleneksel alkali pişirme yöntemine göre pamuğun emiciliğini arttırmada etkili bulunmuştur. Alkali pektinaz enzimi, asidik pektinaz enzimine göre daha az dozajda aynı etkiyi vermiştir. Enzimatik muamele sonrasında ağırlık kayıpları incelendiğinde, enzim ile muamele edilmiş örneklerde % 1.7-4.7 arasında değişirken, geleneksel alkali pişirme yönteminde % 6.3 olarak belirlenmiştir. Enzimatik muamelenin ağırlık kayıplarını % 25-27 oranında azalttığı ortaya çıkartılmıştır.

Akin vd., (2001b) Vizcozyme L enzimini keten liflerine uygulamıştır. Enzimatik muamele sonucunda liflendirmenin etkili olduğu gözlenmiş, daha ince ve daha lifsi bir yapı elde edilmiştir. Elektron mikroskobu incelemesinde, inkübasyon süresi arttırıldıkça liflendirmenin de arttığı gözlemlenmiştir. Enzimatik muameleye çökelme (chelating) ajanının eklenmesi, liflendirmeyi kuvvetlendirmiştir.

Yanchmenev vd. (2001) yaptıkları çalışmada pamuk liflerini, alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ve asidik pektinaz enzimi (Viscozyme L) ile muamele etmiştir. Enzimatik muamele sonrasında pamuk liflerinin ıslatılabilirliği ve beyazlığı arttırılmıştır.

Akin vd. (2002) yaptıkları çalışmada, keten liflerini Viscozyme L enzim ile muamele etmiştir. Enzim konsantrasyonu % 0.05-0.3 arasında değişmektedir. En iyi kopma değeri % 0.05 konsantrasyonda elde edilmiştir. Enzim konsantrasyonu arttıkça kopma

değerlerinde azalma meydana gelmiştir. Aynı zamanda konsantrasyonla beraber maliyetin de arttığı belirtilmiştir. Yapılan çalışmada enzimatik muamelenin lifler üzerindeki istenmeyen bileşenlerin ayrılmasında rahatlıkla kullanılabilceği belirtilmiştir.

Agrawal vd., (2007) tarafından yapılan çalışmada alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ve diğer asidik pektinaz enzimleri (poligalaktronaz) pamuk üzerine uygulanmıştır. Pektin maddesinin uzaklaştırılmasında alkali pektinaz enziminin, asidik pektinaz enzime göre % 75 daha verimli olduğu görülmüştür. Enzimatik muamele sonucunda pektin liflerden uzaklaştırılmış ve hidrofilik özelliği artırılmıştır.

Antanov vd. (2007) yaptıkları çalışmada keten liflerini farklı enzimler ile muamele etmiştir. Yapılan çalışmada Texazym DLG enzimi, liflerin ipliğe dönüştürülebilirliğini ve iplik kalitesini arttırdığı belirtilmiştir. Diğer enzimlerle beraber Texazym DLG enziminin de liflerin çekme direncini çok etkilemediği belirlenmiştir. Enzimatik muamele, liflerin yapısında bulunan ligninin % 90'ından fazlasını yapıdan uzaklaştırabilmiştir.

Fouk vd. (2008) keten liflerini Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym BFE ve Texazym DLG enzimleri ile muamele etmiştir. Tek başına keten liflerinin ayrıştırılmasında, Texazym BFE enzimi etkili bulunmuştur. Yapılan testlerde en iyi sonuç, % 2 konsantrasyonda alınmıştır. Texazym DLG enziminin, liflerin ayrıştırılmasında etkili olmadığı görülmüştür. Bioprep 3000 L enzimi en iyi liflendirmeyi % 0.05 konsantrasyonda pH 9'da vermiştir. Texazym BFE enzimi ile neredeyse benzer sonuçlara ulaşılmıştır. Texazym BFE ve Bioprep 3000 L enzimlerinin lif yapısına neredeyse hiç zarar vermediği, Texazym DLG ve Viscozyme L enzimlerinin lif yapılarına zarar verdiği, parçalanmalara yol açtığı belirtilmiştir. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen liflere ait kopma değerlerinin, Viscozyme L enzimi ile muamele edilen liflerinkinden daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

West vd. (2012) yaptıkları bir çalışmada monteri çamını (*Pinus radiata* D.Don), alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ile muamele etmişlerdir. Enzim konsantrasyonu % 2 olarak belirlenmiştir. İnkübasyon zamanı değişiklik göstermektedir. Enzimatik muamele sonrasında örneklerin yapısında meydana gelen değişim taramalı elektron mikroskobu ve ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Kontrol ve test örnekleri toluidin mavisi ile boyanarak pektin işaretlemesi yapılmıştır. Kontrol örneklerine ait torus üzerinde pektin işaretlemesi yapılabilirken, test örneklerinde aynı işaretleme yapılamamıştır. Elektron mikroskobu ile geçit yapıları incelendiğinde, torus üzerinde yırtılmaların meydana geldiği

görülmüştür. Ortaya çıkan bütün bu değişimlerin enzimatik muameleden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Durmaz vd. (2015) yaptıkları çalışmada ladin diri odununu tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ile muamele etmiştir. Yapılan çalışmada enzim konsantrasyonu % 0.5, inkübasyon süresi 14 gün olarak belirlenmiştir. Enzimatik muamele sonrasında odunun yapısında meydana gelen değişim taramalı elektron mikroskobu ile, geçirgenlikteki artış ise cıva intrüzyon porozimetresi ile incelenmiştir. İnkübasyon süresi sonunda, geçit yapısında bulunan pektin maddesinin bozundurulduğu elektron mikroskobu ile kanıtlanmıştır. Torus üzerinde meydana gelen yırtılmalar, enzimatik etkiyi göstermektedir. Geçirgenlikte % 13'e yakın artış olduğu belirlenmiştir. Enzimatik muamele sonrasında örneklerdeki ağırlık kayıplarının % 1'in altında kaldığı görülmüştür. Bu durumun odunun mekanik özelliklerini etkilemeyeceği düşünülmektedir.

1.4.2. Odun Koruma Alanında Geçirgenliği Arttırmak İçin Yapılan Diğer Çalışmalar

Efransjah vd. (1989) ladin odunu örneklerini *Bacillus subtilis* bakterisi ile 5 ay boyunca muamele etmiştir. Bakterinin geçirgenliğe ve mekanik özelliklere olan etkisi incelenmiştir. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemede, 4 hafta sonunda, bakterinin kapalı olan geçitleri tahribata uğrattığı görülmüştür. Biyolojik modifikasyon sonunda, odun yoğunluğu % 1.15 oranında azalmıştır. Boyuna yöndeki elastiklik modülünde % 9.3, eğilme direncinde % 17 oranında azalma olmuştur.

Lebow ve Morrell (1993) göknar ağacına, iğne yoğunluğu 3765 iğne deliği/m² ve 13000 iğne deliği/m², iğne derinliği 8-9 mm olan delgileme işlemi uygulamıştır. Örnekler CCA ve ACZA emprenye maddesi ile emprenye edilmiştir. Yapılan delgileme işleminde AWPA standardında istenen 10 mm'lik penetrasyon derinliğine erişilememiştir. Retensiyon değerleri incelendiğinde yüksek yoğunluklu delgileme işleminin etkili olduğu belirlenmiştir. CCA ile yapılan emprenye işleminde, kontrole oranla % 95 artış sağlanmıştır. ACZA emprenye maddesinde ise önemli bir iyileşme kaydedilememiştir. Bu durumun emprenye maddesi içerisindeki amonyaktan kaynaklandığı belirtilmiştir.

Green III vd. (1996) yaptıkları çalışmada güney çamını, *Gloeophyllum trabeum* mantarına maruz bırakmışlardır. Esmer çürüklük mantarlarının, pektinaz enzimi

salgıladıkları bilinmektedir. Bu özellikleri esmer çürüklük mantarlarına, diğer mantarlar ile daha iyi rekabet edilebilme imkânı sağlamaktadır. 14 gün sonra elektron mikroskobu ile odun yapısı incelendiğinde, kapalı olan geçitlere ait toruslarda deliklerin oluştuğu gözlemlenmiştir. Torus üzerinde oluşan bu deformasyonun, esmer çürüklük mantarının salgıladığı pektinaz enziminden kaynaklandığı belirlenmiştir.

Anderson vd. (1997) yaptıkları çalışmada göknar, sarıçam ve ladin odunlarına iğne yoğunluğu 7300 iğne deliği/m² ve 8900 iğne deliği/m², iğne derinliği 5-10 mm olan delgileme işlemi gerçekleştirmişlerdir. Örnekler farklı emprenye maddeleriyle emprenye edilmişlerdir. Uygulanan delgileme işlemi kimyasal alımını arttırmıştır. Ancak iğne yoğunluğunun önemli bir etkisi olmadığı görülmüştür. İğne derinliği arttıkça penetrasyonda da artış olmuştur.

Winandy ve Morrell (1998) yaptıkları çalışmada, farklı ağaç türlerine, iğne yoğunluğu ve derinliği değişen delgileme işlemi uygulamıştır. Yapılan modifikasyonun geçirgenliğe ve mekanik özelliklere olan etkisini incelemişlerdir. Uygulanan işlem penetrasyonda artış sağlamıştır. Ancak eğilmede elastikiyet modülünde % 0-10; eğilme direncinde % 15-25, kırılma anındaki maksimum yükte % 30-50 arasında azalma meydana gelmiştir.

Morrell vd. (1998), farklı ağaç türlerine delgileme işlemi uygulayarak penetrasyonu arttırmaya çalışmıştır. İğne yoğunluğu 7000 veya 8500 iğne deliği/m², iğne derinliği 5-10 mm arasında uygulanmıştır. 10 mm iğne derinliğinin fazla yırtılma ve soymaya neden olduğu belirtilmiştir. Delgileme işlemi uygulanan ağaç türüne ve uygulama değişkenlerine göre kesme direncinde % 2-57 arasında azalmaya neden olmuştur.

Kartal ve Lebow (2002) yaptıkları çalışmada, Kanada sugası (*Tsuga canadensis* [L.] Carr.) odunu örneklerine, yoğunluğu 2750 ve 5500 iğne deliği/m² ve 5 ile 10 mm iğne derinliği olmak üzere farklı delgileme işlemleri uygulamışlardır. Örnekler CCA emprenye maddesi ile emprenye edilerek, yapılan modifikasyonun geçirgenliğe olan etkisi incelenmiştir. Retensiyon derinliği 10 mm derinlikte, 5 mm derinliğe göre daha fazla bulunmuştur. Bunun aksine iğne yoğunluğunun çok fazla etkisi olmamıştır. İğne derinliği ve yoğunluğuna bağlı olarak penetrasyon % 49-98 arasında artış göstermiştir. Delgileme işlemi uygulanmış emprenyeli örneklere yıkanma testi yapılmıştır. Delgileme işleminin yıkanmayla ilişkisi olmadığı tespit edilmiştir.

Rhatigan vd. (2003) yaptıkları çalışmada sarıçam ve ladin odunu örneklerine yoğunluğu 3500 iğne deliği/m² olacak şekilde 8 mm derinlikte delgileme işlemi

uygulanmıştır. Yapılan modifikasyondan sonra örnekler farklı emprenye maddeleri ile emprenye edilerek, yapılan işlemin geçirgenliğe olan etkisi incelenmiştir. Sarıçam örneklerine uygulanan delgileme işlemi emprenye maddesine göre geçirgenliği % 22-67 arasında arttırmıştır. Aynı şekilde ladin odunu örneklerine uygulanan modifikasyon, geçirgenliği % 189-620 arasında arttırmıştır.

Panek vd. (2005) ladin odun örneklerini, *Bacillus subtilis* bakterisi ve *Trichoderma viride* mantarıyla muamele etmiştir. Bakteri ile sadece diri odun örnekleri muamele edilirken; mantar ile öz odun örnekleri de muamele edilmiştir. Bakteri ile odun muamelesi 4 aya kadar; mantar ile muamele 9 haftaya kadar devam ettirilmiştir. Yapılan bio-muamele sonrasında örneklerde meydana gelen değişim taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde geçitlerde deliklerin meydana geldiği görülmüştür. Yapılan incelemelerde bakteri etkisinin 6 haftadan sonra başladığı görülmüştür. Delik çaplarının değiştiği, genel olarak kapalı geçitlerin delinerek açıldığı gözlemlenmiştir.

Schwarze vd. (2006) yaptıkları çalışmada göknar ve ladin odunlarını, beyaz çürüklük mantarı *Physisporinus vitreus* etkisine 6-18 hafta boyunca maruz bırakmışlardır. 6 hafta sonra ağırlık kayıplarının % 1'in altında kaldığı görülmüştür. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemede, kapalı olan porların açıldığı gözlemlenmiştir. Mantar hüfleri salgıladıkları poligalaktronaz enzimi ile torus üzerindeki pektin tabakasını bozundurarak, delikçiklerin oluşmasına neden olmuştur. 6 haftalık biyolojik modifikasyon sonucunda, su alımı göknar odunu örneklerinde 400-680 kg/m³, ladin odunu örneklerinde 300-400 kg/m³'lere kadar yükselmiştir. Örneklerin 6 hafta sonundaki eğilme direnci özelliklerinde ise önemli bir değişim olmamıştır.

Lehringer vd. (2009) ladin odunu örneklerini beyaz çürüklük mantarı *Physisporinus vitreus* etkisine 6 hafta boyunca maruz bırakmıştır. Biyolojik modifikasyondan sonra örnekler farklı koruyucu kimyasallarla emprenye edilmiştir. Vakum ile yapılan emprenye işleminde geçme derinliği, daldırma ve fırça ile yapılanaya göre daha yüksek bulunmuştur. 6 haftalık biyolojik modifikasyonun sıvı alımını önemli oranda arttırdığı görülmüştür.

Yıldız vd. (2010) yaptıkları çalışmada, doğu ladini odununu asit ile muamele ederek geçirgenliği arttırmaya çalışmıştır. Çalışmada, odun örnekleri % 0.5 konsantrasyonda hazırlanan sülfürik ve fosforik asit ile muamele edilmiştir. Uygulanan işlemde sonra örnekler, ACQ ve CCA ile emprenye ederek geçirgenliğe olan etki incelenmiştir. CCA ile yapılan emprenyede sülfürik asit için % 48.6; fosforik asit için % 25.9 oranında artış elde edilmiştir. ACQ ile yapılan emprenye işleminde ise geçirgenlikte artış sağlanamamıştır.

ACQ'nun içerisinde bulunan amonyağın taşıyıcı etkisinin, sonucu etkilediği belirtilmiştir. Asit ile ön muamele sonucunda basınç testi değerlerinde, kontrole oranla % 12-31 arasında azalma olduğu gözlemlenmiştir.

Lehringer vd. (2011b), ladin odunu örneklerini beyaz çürüklük mantarı *Physisporinus vitreus* etkisine 3-9 hafta arasında maruz bırakmıştır. İlk 5 hafta içerisinde örneklerin Brinell sertlik değerlerinde önemli bir değişiklik meydana gelmez iken; 7. ve 9. haftadan sonra önemli oranda düşüş meydana gelmiştir. Brinell sertlik değerleri 7. ve 9. hafta için diri odun örneklerinde % 15.2 ve % 29.9; öz odun örneklerinde % 14.5 ve % 24.1 oranında azalmıştır.

Yıldız vd. (2011), ladin diri odunu örneklerini *Bacillus licheniformis* bakterisi ile muamele ederek, geçirgenliğe olan etkiyi incelemiştir. Muamele süresi 1 ile 3 ay arasında değişmektedir. Yapılan çalışmada örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı üç farklı dönem için % 2'nin altında kalmıştır. Bakteriyel bozunma sonrasında meydana gelen ağırlık kaybı % 0.25 ile % 1.68 arasında değişmektedir. Bakteriyel muamele sonrasında örnekler CCA emprenye maddesi ile muamele edilmiştir. Ardından örnekler X-Ray floresan spektrometresi ile incelenmiştir. Yapılan incelemede, kontrol örneklerinde bulunan bakır miktarı 722 ppm iken, 2 ay bakteri muamelesi yapılmış örneklerde 1466 ppm'e kadar yükselmiştir. Ladin diri odununun biyolojik muameleye uğratılmasıyla, bakır alımında % 103 oranında artış olmuştur. 3 aylık muamele sonrasında örneklerin basınç direncinde bir miktar azalma meydana gelmiştir.

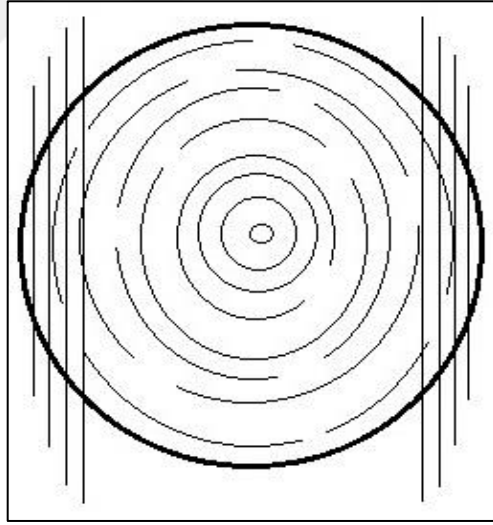
He vd. (2014) yaptıkları çalışmada, göknar ağacına 60 saniye boyunca mikrodalga uygulaması yaparak geçirgenliğe olan etkisini incelemiştir. Mikrodalga uygulamasından sonra elektron mikroskobu ile yapılan incelemede, özışını hücreleri arasındaki hücrelerarası katmanda, mikro çatlakların oluştuğu ve geçit zarlarının bozundurulduğu tespit edilmiştir. Cıva intrüzyon porozimetresi ile yapılan incelemede, kontrol örnekleri por çapının 553.7 nm iken, test örneklerinin 921.1 nm'ye geldiği tespit edilmiştir. 5 dk, 0.8 MPa'lık suyla yapılan emprenye işleminde, mikro dalga uygulaması yapılmış test örnekleri, kontrol örneklerine göre % 123 oranında daha fazla su almıştır. Bu durum yapılan işlemin, geçirgenliği arttırmada etkili olduğunu kanıtlamıştır. Mikrodalga şiddeti arttıkça eğilmede elastikiyet modülü % 2.5-17.3 oranında, eğilme direnci de en fazla % 14.4 oranında azalmıştır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Malzeme

2.1.1. Ağaç Malzeme Temini ve Özellikleri

Bu çalışmada iğne yapraklı ağaç türlerinden doğu ladini (*Picea orientalis* L.) kullanılmıştır. Bu ağaç türü doğal yayılış yeri olan Doğu Karadeniz Bölgesi, Maçka Orman İşletme Şefliğinden taze olarak temin edilmiştir. Örnek seçimi yapılırken, her ağaç için 1.30 m'deki göğüs çapı ve ağaç boyu belirlendikten sonra kökten itibaren 2-4 metre arasındaki 2 metrelik kısım alınmıştır. 45-50 cm çapındaki 3 farklı tomruğun diri odun kısımları çıkarılmak üzere Şekil 11'de görüldüğü keskin kesiş uygulanarak tomruklar biçilmiştir. Kesilen örnekler istiflenerek 3 ay süreyle doğal kurumaya bırakılmıştır.



Şekil 11. Keskin kesiş yöntemi ile tomrukların biçilmesi

2.1.1.1. Doğu Ladini (*Picea orientalis* L.)

Türkiye orman varlığı 21.678.134 ha olarak bilinmekte olup, doğu ladini yaklaşık olarak 334.472 ha'lık alanla, toplam orman varlığının % 1.60'ını oluşturan asli orman ağacı

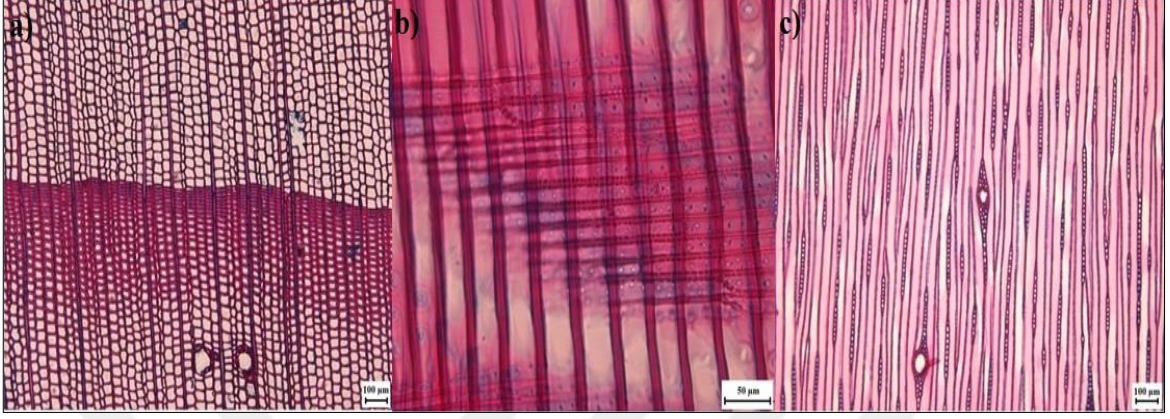
türlerimizden bir tanesidir (OAE, 2014). Doğu ladini Gymnospermae'lerin Coniferae sınıfının Pinacea familyasının Abitoidae alt familyasından Picea cinsinin bir türüdür. 40-50 metre bazen de 60 metre boylara ulaşan, 1.5-2 metre çap yapabilen, dolgun ve düzgün gövdeli, sivri tepeli bir orman ağacıdır (Ercanlı ve Yavuz, 2006; Erdin ve Bozkurt, 2013). Kabuk, genç gövdelerde açık renkli ve düzgün, yaşlı gövdelerde koyu renkli ve çatlaktır. Dallar çevresel olarak sık bir halde tüm gövdeye yerleşmiştir. Genç sürgünler ince, açık renkli ve çıplaktır. Tomurcuk kahverengi, sivri ve reçinesizdir (Erdin ve Bozkurt, 2013; Merev, 2003; Özgenç, 2014, Yıldız, 2002).

Doğu ladini Kafkasya ile Kuzey Anadolu'nun önemli bir kısmında 40° 50' - 43° 50' enlemleri ile 37° 40' - 44° 13' boylamları arasında yer alan arazi dâhilinde yayılımını gerçekleştirir (Anşin, 2001; Kayacık, 1960). Ülkemizde Ordu ili ile Gürcistan sınırı arasında 1000 m'nin üzerindeki bölgelerde yetişmektedir (Hafizoğlu vd., 1997). Doğu ladininin uygun yetiştirme ortamında (1000-1200 m) kışlar şiddetli olmakta ve her taraf kalın kar tabakası ile örtülmektedir (Kayacık, 1960). Doğu Karadeniz'in batı kısımlarında bu ağacın yayılışını sınırlayan etmen rutubettir. Genellikle 900-2200 m yükseltiler arasında denize dönük nemli yamaçlarda yayılmaktadır. Karadeniz dışındaki bölgelerde ise, nemli deniz rüzgârlarının içlere kadar taşınmasına olanak veren Çoruh Nehri ve Harşit Çayı'nın etkisinde kalan alanlarda, yüksek dağların kuzey yamaçlarında, saf ve karışık bir yayılım göstermektedir. Trabzon civarında, saf ormanları 900-1650 m yükseklikten sonra başlamakta, Maçka-Meryamana yöresinde 1500-1600 metreye kadar çıkmaktadır (Erdin ve Bozkurt, 2013; Merev, 2003; Özgenç, 2014; Yıldız, 2002).

Öz odun-dirli odun farklılığı yoktur. Ladin odunu genellikle beyaz, krem beyaz, sarımsı beyaz veya toprak rengindedir. Farklılaşmış yaz odunu nedeniyle yıllık halkalar daha belirgindir. Yaz odunu kırmızımsı sarı renkte, radyal kesitte birbirine paralel şeritler oluşturur. Genel bir kural olmamakla birlikte ilkbahar-yaz odunu geçişi yavaştır. Yetiştirme yerine ve işletme şekline göre yıllık halka genişliği değişir. Yüksek yörelerde yetişen bireylerin yıllık halkaları daha dardır. Düşük rakımlarda ve zengin topraklarda yetişen ağaçların yıllık halka genişliği 10 mm'ye kadar ulaşabilmektedir. Ancak bu özellikteki odunların mekanik ve teknolojik özellikleri diğerlerine oranla daha düşüktür. Odun taze halde iken kokar, ancak kuru odun kokusuzdur (Erdin ve Bozkurt, 2013; Merev, 2003).

Doğu ladini olgun odununun, boyuna traheitlerinde genellikle helikal kalınlaşmaya rastlanmaz. Sadece öze yakın yaz odunu traheitlerinde helikal kalınlaşma olabilir. İlkbahar odunu traheitlerinin radyal çeperinde büyük, üniseri veya bazen biseri kenarlı geçitler yer

almaktadır. Yaz odunu traheitlerinin, hem radyal hem de teğet çeperlerinde küçük kenarlı geçitler bulunur. Öz ışınları heterojen ve üniseridir (Şekil 12) (Merev, 2003; Yıldız, 2002).



Şekil 12. Doğu ladini ışık mikroskobu görüntüleri; a) Enine kesit, b) Radyal kesit, c) Teğet kesit

Doğu ladini odunundan gerek yapısında değişiklikler yapılarak gerekse doğrudan birçok alanda yararlanılmaktadır. Bunlar başlıca; odun hamuru, selüloz üretimi, direk ve gemi eğrisi imalatı, bina yapımı, taşıt araçları yapımı, uçak yapımı, mobilya, yonga levha, kaplama ve kontrplak üretimidir (Ay ve Şahin, 1996; OAE, 1989). Bunlara ek olarak, iyi ses verme özelliğinden dolayı müzik aletleri yapımında da kullanılmaktadır. Kabuğunun ihtiva ettiği sepi maddesi, iğne yapraklarından elde edilen eterik yağlar ve özellikle reçinesi de pek çok alanda yararlanılan yan ürünler arasında yer almaktadır. (Yıldız, 2002).

Doğu ladini odununun bazı teknolojik özellikleri aşağıdaki gibidir (Erdin ve Bozkurt, 2013; Örs ve Keskin, 2008).

Özellik Birimi	Ortalama Değer
Tam kuru yoğunluğu (g/cm^3)	0.40-0.44
Hava kuru yoğunluğu (g/cm^3)	0,47
Eğilme Direnci (N/mm^2)	76
// Elastikiyet Modülü (N/mm^2)	11000
\perp Basınç Direnci (N/mm^2)	49
Çekme Direnci (N/mm^2)	88

2.1.2. Kullanılan Enzimler

Bu çalışma kapsamında 2 farklı ticari firmaya ait 4 farklı enzim türü kullanılmıştır. Bioprep 3000 L ve Viscozyme L enzimleri Novozymes firması tarafından, Texazym BFE ve Texazym DLG enzimleri Inotex firması tarafından piyasaya sürülen ticari enzimlerdir.

2.1.2.1. Bioprep 3000 L Enzimi (BLE)

Bioprep 3000 L enzimi pektat liyaz enzimidir. *Bacillus licheniformis* bakterisinden elde edilmektedir. Kahverengi renge, 1.10 g/ml yoğunluğa, 6-8 arasında değişen pH değerine sahiptir. Bioprep 3000 L enzimi en uygun 50-60 °C sıcaklık, pH 8-10 aralığında aktifleşmektedir (Angrawal vd., 2007). Depolimerizasyon mekanizmasına göre α -(1-4) glikosidik bağları ayırır (Alkorta vd., 1998).

Bioprep 3000 L enziminin % 0.5, % 1 ve % 3 konsantrasyonda sulu enzim çözeltileri hazırlanmıştır.

2.1.2.2. Viscozyme L Enzimi (VLE)

Viscozyme L çoklu enzim karışımlarından oluşan kompleks bir enzimdir. *Aspergillus sp.* türlerinden elde edilmektedir. Pektinaz enzimi bakımından zengin olan bu kompleks ayrıca selülaz, hemiselülaz ve endo-poligalaktronaz enzimlerini de içerir. Viscozyme L enzimi en uygun 25-55 °C sıcaklık, pH 3.5-5.5 aralığında aktifleşmektedir (Fouk vd., 2008). Tekstil endüstrisinde, pamuğun üzerindeki selülozik olmayan yapının uzaklaştırılması için kullanılmaktadır.

Viscozyme L enziminin % 0.5, % 1 ve % 3 konsantrasyonda sulu enzim çözeltileri hazırlanmıştır.

2.1.2.3. Texazym BFE Enzimi (TBE)

Texazym BFE pektin tabakasını bozunduran enzim karışımdır. Kahverengi renge, 1-1.1 g/cm³ yoğunluğa, 6.5-8 arasında değişen pH değerine sahiptir. Texazym BFE enzimi en uygun 50-60 °C sıcaklık, pH 5-9 aralığında aktifleşmektedir.

Texazym BFE enziminin % 0.5, % 1 ve % 3 konsantrasyonda sulu enzim çözeltileri hazırlanmıştır.

2.1.2.4. Texazym DLG Enzimi (TDE)

Texazym DLG selüloz üzerinde etkisi olmayan bir enzimdir. Hemiselülozların ve ligninin kısmen yapıdan uzaklaşmasını sağlar. Koyu kahverengi renge, 1-1.1 g/cm³ yoğunluğa, 5-6.5 arasında değişen pH değerine sahiptir. Texazym DLG enzimi en uygun 60 °C sıcaklık, pH 4.5-5.5 aralığında aktifleşmektedir.

Texazym DLG enziminin % 0.5, % 1 ve % 3 konsantrasyonda sulu enzim çözeltileri hazırlanmıştır.

2.1.3. Emprenye (Odun Koruma) Maddesi

Tez çalışmasında, Osmose şirketi tarafından piyasaya sürülen Celcure AC 500 (Alkali/Bakır/Kuat) adlı koruyucu kimyasal madde kullanılmıştır. Celcure AC 500 genel olarak % 16.63 oranında bakır, % 4.8 benzalkonium klorit ve % 5.0 oranında borik asitten oluşmaktadır.

Celcure AC 500 mavi renge, 20 °C sıcaklıkta 1.23 g/cm³ yoğunluğa ve 10.6 pH değerine sahiptir.

Celcure AC 500 çözeltisi, % 2.5 konsantrasyonda 20 litre olarak hazırlanmıştır.

2.1.4 Epoksi Reçine

Çift bileşenli epoksi reçine kullanılmıştır. Emprenye işleminde, odun örnekleri enine kesitlerinden sıvı girişini engellemek amacıyla kullanılmıştır (Şekil 13).



Şekil 13. Enine kesitlerin epoksi reçinesi ile kaplanması

2.2. Araştırma Yöntemi

Doğal şartlarda kurutulmuş doğal ladini kerestelerinden enzim uygulaması, emprenye işlemi ve mekanik testler için farklı boyutlarda odun örnekleri hazırlanmıştır. Tablo 1’de yapılan çalışmalara ait deneme deseni verilmiştir.

Tablo 1. Yapılan çalışmalara ait deneme deseni

Yapılan Test	Örnek Boyutu (mm)	Tekrar Sayısı*
Emprenye Maddesi Tutunma Miktarı	150 × 50 × 25	8
Emprenye Maddesi Geçme Derinliği Miktarı	300 × 20 × 20	6
Cıva İntrüzyon Porozimetresi Analizi	25 × 15 × 5	4
Eğilme Direnci	300 × 20 × 20	30
Liflere Paralel Basınç Direnci	20 × 20 × 30	30

*Denemelerde kullanılan her bir varyasyona ait örnek sayısını ifade etmektedir.

2.2.1. Odun Örneklerine Enzim Uygulaması

Her bir enzimin aktivasyonu için uygun şartlar farklı olduğu için uygulanan pH ve sıcaklık değerleri değişiklik göstermektedir.

Bioprep 3000 L enzimi için 0.1M fosfat tamponu ile pH 8’e ayarlanmış ve 55 °C’de tutulmuştur.

Viscozyme L enzimi için 0.1M asetat tamponu ile pH 4.5’e ayarlanmış ve 40 °C’de tutulmuştur.

Texazym BFE enzimi için 0.1M fosfat tamponu ile pH 7’e ayarlanmış ve 55 °C’de tutulmuştur.

Texazym DLG enzimi için 0.1M fosfat tamponu ile pH 5'e ayarlanmış ve 60°C'de tutulmuştur.

Her bir enzimin örnek/çözelti oranı 1:4 (v/v) olarak ayarlanmıştır. Her gün örneklerin pH değerleri pH metre ile ölçülüp, pH'da meydana gelen değişimler tampon madde yardımıyla tekrar ayarlanmıştır. Örnekler enzim içerisinde 7, 14, 28 gün süreyle bekletilmiştir. İnkübasyon süreci tamamlandıktan sonra örnekler 3 gün süreyle oda sıcaklığında saf su içerisinde bekletilmiştir. Her gün saf sular değiştirilmiştir. Odun örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları dikkate alınarak en uygun inkübasyon süresi 7 gün, enzim konsantrasyonu % 1 olarak belirlenmiştir. Tüm örnekler uygulanan analizler bu grup üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Enzimatik işlem tamamlandıktan sonra örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık Kaybı (\%)} = [(M_0 - M_1) / M_0] \times 100 \quad (1)$$

Eşitlikte;

M_0 : Enzimatik ön işlem öncesi tam kuru ağırlık (gr)

M_1 : Enzimatik ön işlem sonrası tam kuru ağırlık (gr)

2.2.2 Emprenye İşlemi

Emprenye işlemi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Endüstri Mühendisliği Odun Koruma Laboratuvarındaki emprenye sisteminde gerçekleştirilmiştir (Şekil 14). Örneklerin emprenyesi Bethell (dolu hücre) yöntemine göre yapılmıştır. Çözelti içerisinde emprenye kazanına yerleştirilen örneklere önce 15 dakika süreyle 685 mmHg değerinde ön vakum uygulanmış, ardından 30 dakika süreyle 8 bar değerinde yüksek basınç uygulanmıştır. Emprenye öncesinde 20 ± 2 °C ve % 65 ± 5 bağıl nem koşullarındaki iklimlendirme odasında hava kurusu hale gelene kadar bekletilmiş olan örneklerin ağırlıkları (M_0) ile emprenye sonrasındaki örneklerin ağırlıkları (M_1) belirlenmiştir. Tutunma (retensiyon) miktarı aşağıda belirtilen eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır.

$$\text{Tutunma miktarı (kg/m}^3\text{)} = [(G \times C) / V] \times 10 \quad (2)$$

Eşitlikte;

G: $M_1 - M_0$ (Emprenye sonrası ağırlık – Emprenye öncesi ağırlık) (gr)

C: Çözelti konsantrasyonu (%)

V: Numune hacmini (cm^3) değerini ifade etmektedir.

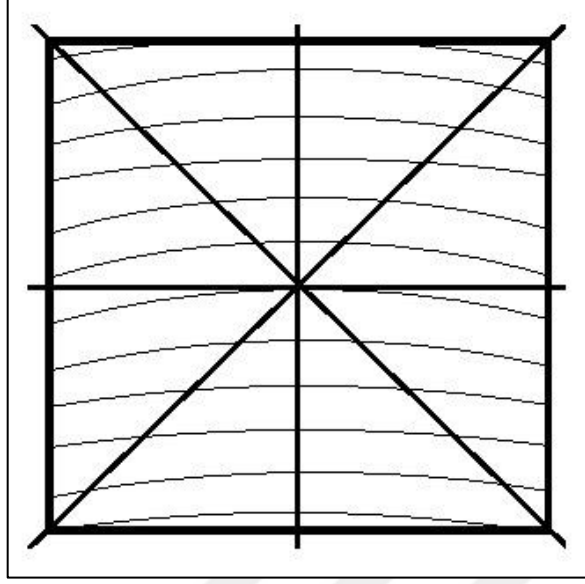


Şekil 14. Emprenye sistemi

2.2.3. Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesi

Odun koruma maddesinin örnek içerisindeki geçme derinliği miktarı AWWA A3-08 standardına göre belirlenmiştir. Ayıraç olarak Chrome Azurol S (Mordan Mavisi) kullanılmıştır. 0.5 gr Chrome Azurol S ve 5 gr sodyum asetat 80 ml su içerisinde çözüldürülmüş, ardından 300 ml'ye seyreltilmiştir. Emprenye işleminden hemen sonra orta yerlerinden kesilmiş, taze haldeki örneklerin üzerine karışım sürülmüştür. Ortaya çıkan koyu mavi renk, bakırın varlığını göstermektedir.

Boyama işlemi tamamlandıktan sonra örneklerin fotoğrafları çekilmiştir. Digimizer v.3.1.2 analiz programında Şekil 15'de gösterildiği gibi 8 noktadan ölçüm alınarak geçme derinliği belirlenmiştir.



Şekil 15. Geçme derinliğinin belirlenmesi

2.2.4. Anatomik İncelemeler İçin Kesitlerin Hazırlanması

Enzim uygulaması yapılan örnekler ve kontrol örnekleri yumuşamaları ve dokularındaki havanın çıkması için damıtık su içinde çökünceye kadar kaynatılmıştır. Kaynatılan örnekler kesit alınmaya kadar alkol-gliserin-damıtık su içerisinde bekletilmiştir. Mantar etkisine karşı karışıma birkaç damla Asit Fenik (Fenol) ilave edilmiştir (Gerçek, 1996; Merev, 1998). Bu şekilde kesit alınmaya hazır hale getirilen örnekler “Reichert” kızaklı mikrotom ve kama şeklindeki bıçağı yardımıyla 15-60 mikron kalınlığındaki kesitler, radyal yönde olmak üzere alınmıştır.

Örneklerden elde edilen daimi preparatlar kullanılarak, dijital foto mikroskobu ve görüntü izleme ve analiz sistemi (BAP Bs200 Pro Image System Software ISO 9001: 2000) ile fotoğraflar çekilerek anatomik özellikler ortaya koyulmuştur (Şekil 16).



Şekil 16. Olympys Bx50 araştırma mikroskobu

2.2.5. Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesi

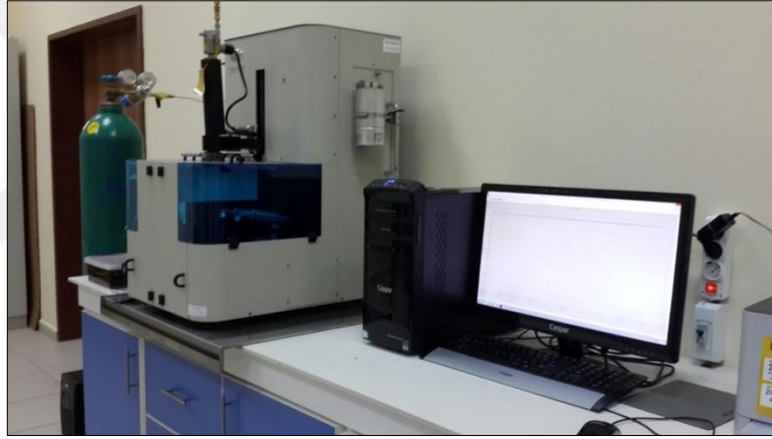
Geçit zarında pektin maddesinin işaretlenmesi için belirleyici kimyasal olarak toluidin mavisi [Toluidine Blue for microscopy (Hist., Vit.), Sigma-Aldrich] kullanılmıştır. 6.8 pH değerindeki 0.1M fosfat tamponu içerisinde, % 0.05 toluidin mavisi çözündürülmüştür (O'Brien, 1964). Odun kesitleri boya içerisinde 1 dakika süreyle bekletilmiş, ardından fazla boya uzaklaşmaya kadar saf su içerisinde tutulmuştur.

2.2.6. Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesi

Cıva intrüzyon porozimetresi, por boyutu dağılımını belirlemede yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu cihaz basınç altında, ıslatma özelliği olmaya sıvının (temas açısı 90°'den büyük) boşluklara itilmesi esasına dayanmaktadır. Cıva, basınç altında malzemenin boşluklarına girmesi için zorlanır. Basınç arttırıldıkça, örnek içerisine giren cıva takip edilir. Her basınç arttırışında malzeme içerisine giren cıva miktarına bağlı olarak, por boyut dağılımı belirlenir. Toplam porozite, malzemeye giren toplam cıva miktarına bağlı olarak hesaplanır (Abell vd., 1999). Maksimum basınç olan 60.000 psi

(414 MPa)'da cıva, daha küçük çapa sahip porlara (0.003 μm) girmesi için zorlanır (Webb, 2001).

Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında odundaki boşluk hacmini belirlemek amacı ile cıva porozimetresi analizi (Mercury intrusion porosimetry) gerçekleştirilmiştir. Bu işlem Quantachrome marka Poremaster automatic pore size analyser cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 17). Enzim ile muamele edilmiş test ve kontrol örnekleri, kıl testeresi ile $10 \times 6 \times 5$ (boyuna \times radyal \times teğet) mm boyutlarına getirilmiştir. Analiz öncesi tüm örnekler tam kuru ağırlığa getirilmiştir. Ölçüm iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir. Basınç 0'dan 400 MPa'a kadar çıkarılmıştır. Por çapı 220 μm ile 3 nm arasında değişmiştir. Artan basınç cıvanın çok daha küçük boşluklara girmesini sağlamıştır.



Şekil 17. Cıva İntrüzyon Porozimetresi cihazı

Por boyut dağılımı ve porozite Washburn eşitliğine göre hesaplanmıştır (Junghans vd., 2005; Washburn, 1921).

$$r = -\frac{2\gamma\cos\theta}{p} \quad (3)$$

Burada;

r: por yarı çapı,

p: basınç,

γ : cıvanın yüzey temas açısı (0.48 N/m),

θ : cıvanın ıslatma açısı (141°)'dir.

2.2.7. Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesi

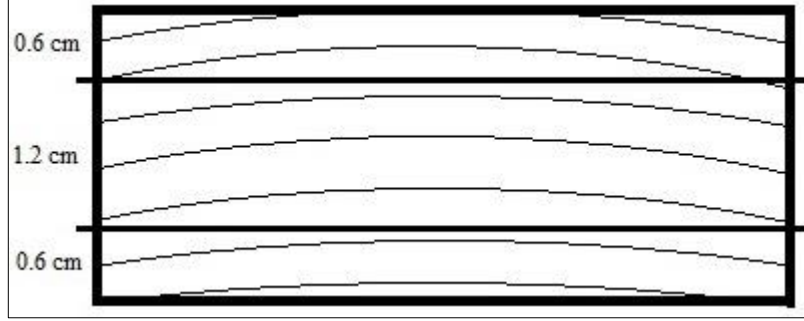
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarında, odun örneklerinde bulunan bakır miktarının belirlenebilmesi amacıyla PerkinElmer marka Optima 7000 DV model ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazıyla analiz yapılmıştır (Şekil 18). 1000 ppm'lik standart bakır (Merck) çözeltisinden 0, 2.5, 5, 10 ve 20 ppm'lik 4 farklı çözelti hazırlanmış ve bu standartlar ICP cihazından okutulmuş kalibrasyon eğrisi hesaplanmıştır. Elde edilen veriler doğrultusunda örneklerde bulunan bakır miktarı belirlenmiştir.



Şekil 18. ICP (Inductively Coupled Plasma) cihazı

Emprenye işlemi sonrasında örneklerdeki bakır miktarını belirlemek amacı ile yakma işlemi AWWA A7-93 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Enzim ile muamele edilmiş test ve kontrol örnekleri emprenye işleminden sonra, Şekil 19'da gösterildiği üzere iç ve dış kısımları ayrıştırılarak, laboratuvar tipi Wiley öğütme değirmeninde (IKA MF10, IKA-Werke, Staufen, Almanya) 1 mm çaplı elek aralığından geçirilerek öğütülmüştür. Her gruptan 0.5 gr örnek bir beher içerisine alınarak, üzerine 7.5 mL nitrik asit (% 65'lik-Merck) ilave edilmiştir. Örnekler ısıtıcıda ısıtılmıştır. Örneklerden kahverengi duman çıkana kadar ısıtma işlemine devam edilmiştir. Kahverengi dumanın rengi açıldığında, 5 mL hidrojen peroksit (% 35'lik-Merck) damlatılmıştır. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra örnekler, 0.45 µm por çapındaki membran filtreler kullanılarak süzölmüştür. Süzölen

örnekler 200 kat saf su ilave edilerek seyreltilmiş ve ICP analizlerine hazır hale getirilmiştir.



Şekil 19. ICP analizi için örneklerin hazırlanma şekli

2.2.8. Taramalı Elektron Mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu, yüksek vakum altında üretilen elektron ışınlarının numune yüzeyinde taratılması sonucu elde edilen verilerin, toplanarak görüntü oluşturması prensibine dayalı olarak çalışmaktadır. Elektronlar örnek yüzeyine çarptıklarında çeşitli sinyaller üretilir. Spesifik sinyallerin tespit edilmesiyle yüzey görüntüsü oluşturulmaktadır (Rowell, 2012).

Taramalı elektron mikroskobu incelemeleri Karadeniz Teknik Üniversitesi, Metalürji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Mikro Analiz Laboratuvarında yürütülmüştür. Görüntü çekimleri Zeiss marka Evo LS10 model taramalı elektron mikroskobu ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 20).



Şekil 20. Taramalı elektron mikroskobu ve altın kaplama cihazı

Görüntü çekimlerinden önce örnekler tam kuru ağırlığa getirilmiştir. Metal numuneler iletken oldukları için yüzeyleri kaplama yapılmadan incelenebilir. Bunun aksine odun örneklerinin radyal yüzeyleri inceleme öncesi altın ile kaplanmıştır. Enzim örnekleri ile kontrol örneklerinin geçit zarları sırasıyla incelenmiştir.

2.2.9. Mekanik Özelliklerin Belirlenmesi

2.2.9.1. Liflere Paralel Basınç Direnci

Liflere paralel basınç direnci (LPBD) deneyi TS 2595 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Her bir varyasyon için $20 \times 20 \times 30$ (radyal \times teğet \times boyuna) mm^3 boyutlarında, 30 adet test ve kontrol örneği hazırlanmıştır. 20 ± 2 °C ve % 65 bağıl nem koşullarındaki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilen örneklerin enine kesit boyutları ve lif yönündeki uzunlukları ± 0.01 mm, ağırlıkları ise ± 0.001 gr duyarlılıkla ölçülmüştür.

Deney, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Odun Mekaniği ve Teknoloji Laboratuvarında bulunan Losenhausen ve Mohr & Federhaff marka universal test makinesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 21). Deney hızı, örnekler 1.5-2 dakikada kırılacak şekilde ayarlanmış olup, kırılma anındaki kuvvet (F_{\max}) ölçülmüştür. Liflere paralel basınç direnci aşağıdaki eşitlikten (3) yararlanılarak ölçülmüştür.

$$\text{LPBD (N/mm}^2\text{)} = F_{\max}/(a \times b) \quad (3)$$

Eşitlikte;

LPBD : Liflere paralel basınç direnci N/mm^2 ,

F_{\max} : Kırılma anındaki kuvvet kp ,

a, b : Örnek enine kesit boyutları mm 'dir.



Şekil 21. Liflere paralel basınç direnci test cihazı

2.2.9.2. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Eğilme direnci (ED) deneyi TS 2474 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Her bir varyasyon için $20 \times 20 \times 300$ (radyal \times teğet \times boyuna) mm^3 boyutlarında 30'ar adet test ve kontrol örneği hazırlanmıştır. 20 ± 2 °C ve % 65 bağıl nem koşullarındaki iklimlendirme odasında değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilen örneklerin radyal ve teğet yön kalınlıkları ± 0.01 mm duyarlılıkla ölçülmüştür. Örnekler makinaya dayanak noktaları arasındaki açıklık, kalınlığın 12 katı olacak şekilde yerleştirilmiş, yük deney örneklerinin radyal yüzeyine yıllık halkalara teğet yönde ve deney örneğinin tam ortasına gelecek şekilde uygulanmıştır.

Deney, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Odun Mekaniği ve Teknoloji Laboratuvarında bulunan Zwick marka universal test makinesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 22). Deney hızı, makinede yükleme başladıktan sonra, örnek 1.5 ± 0.5 dakikada kırılacak şekilde ayarlanmış olup kırılma anındaki maksimum kuvvet (F_{\max}) ± 1 N duyarlılıkla ölçülerek eğilme direnci aşağıdaki eşitlik (4) yardımıyla hesaplanmıştır.

$$ED = (3 \times F \times L_s) / (2 \times a \times b^2) \quad (4)$$

Eşitlikte;

ED: Eğilme direnci N/mm^2 ,

F : Kırılma anındaki kuvvet N,

L_s : Dayanak noktaları arasındaki açıklık mm,

a : Örnek genişliği mm,

b : Örnek kalınlığı mm'dir.

Eğilmede elastikiyet modülünün belirlenmesinde eğilme direnci deney örneklerinden yararlanılmış ve çalışma TS 2478 esaslarına göre yürütülmüştür. Elastikiyet modülünün belirlenmesi için eğilme direnci deneyleri yapılırken uygulanan her 100 N kuvvete karşılık gelen eğilme miktarı, makine üzerine yerleştirilmiş bir komparatör yardımıyla ± 0.01 mm duyarlılıkla ölçülmüştür. Ölçülen kuvvet ve eğilme miktarlarında faydalanarak aşağıdaki eşitlik (5) yardımıyla elastikiyet modülü hesaplanmıştır.

$$E = (F \times L_s^3) / (4 \times f \times b \times h^3) \quad (5)$$

Eşitlikte;

E :Elastikiyet modülü N/mm^2 ,

F : Elastik bölgedeki kuvvet, N,

L_s : Dayanak noktaları arasındaki açıklık mm,

b : Örnek genişliği mm,

h : Örnek yüksekliği mm,

f : Eğilme miktarı mm'dir.



Şekil 22. Eğilme direnci test cihazı

2.2.10. İstatistiksel Yöntemler

Elde edilen Veriler SPSS 22.0 istatistik paket programı kullanılarak ve % 95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Enzimatik muamelenin etkisi, test örnekleri ile bunlara ait kontrol örnekleri arasında istatistiksel anlamda bir farklılık olup olmadığı basit varyans analizi (BVA) ile belirlenmiştir. Etkilemenin anlamlı çıkması halinde ortalama değerler “Duncan” homojenlik grupları ile karşılaştırılmıştır.

3. BULGULAR

3.1. Enzimatik Muamele Sonrası Odunda Meydana Gelen Ağırlık Kayıplarının Belirlenmesi

Ladin diri odun örnekleri farklı sürelerde (7, 14, 28 gün) ve farklı konsantrasyonlarda (% 0.5, % 1, % 3) farklı enzimler ile muamele edilmiştir. Enzimatik muamele sonrası odun örneklerinde meydana gelen yüzde ağırlık kayıplarına ait aritmetik ortalama, standart sapma değerleri ve homojenlik grupları Tablo 2’de verilmiştir.

Tablo 2. Enzim muamelesi sonrası örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları, (%)

Varyasyonlar	Konsantrasyon	Meydana Gelen Ağırlık Kayıpları		
		7 gün (%)	14 gün (%)	28 gün (%)
BLE	0.5	0.78 A (0.05)	0.76 A (0.05)	0.79 A (0.03)
	1	1.75 B (0.13)	1.76 B (0.10)	1.77 B (0.05)
	3	1.77 B (0.07)	1.80 B (0.08)	1.79 B (0.08)
VLE	0.5	0.76 A (0.07)	0.77 A (0.7)	0.80 A (0.13)
	1	1.69 B (0.10)	1.70 B (0.05)	1.75 B (0.13)
	3	1.70 B (0.10)	1.69 B (0.14)	1.73 B (0.14)
TBE	0.5	0.87 A (0.07)	0.86 A (0.12)	0.88 A (0.08)
	1	2.29 B (0.15)	2.30 B (0.21)	2.35 B (0.15)
	3	2.34 B (0.09)	2.37 B (0.16)	2.35 B (0.12)
TDE	0.5	0.74 A (0.10)	0.75 A (0.09)	0.77 A (0.12)
	1	1.72 B (0.21)	1.75 B (0.14)	1.73 B (0.18)
	3	1.76 B (0.13)	1.78 B (0.12)	1.79 B (0.16)

*Parantez içerisinde standart sapma değerleri verilmiştir.

Her enzim grubu için elde edilen sonuçlar istatistiksel olarak kendi içerisinde değerlendirilmiştir. Örnekler arasındaki farklılıkların belirlenebilmesi için “Basit Varyans Analizi” yapılmıştır (Tablo 3-6).

Tablo 3. Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	15.898	8	1.987	328.840	0.000
G. içi	0.381	63	0.006		
Toplam	16.278	71			

Tablo 4. Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	13.921	8	1.740	1.740	0.000
G. içi	0.741	63	0.012		
Toplam	14.662	71			

Tablo 5. Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	34.503	8	4.313	225.576	0.000
G. içi	1.205	63	0.019		
Toplam	35.708	71			

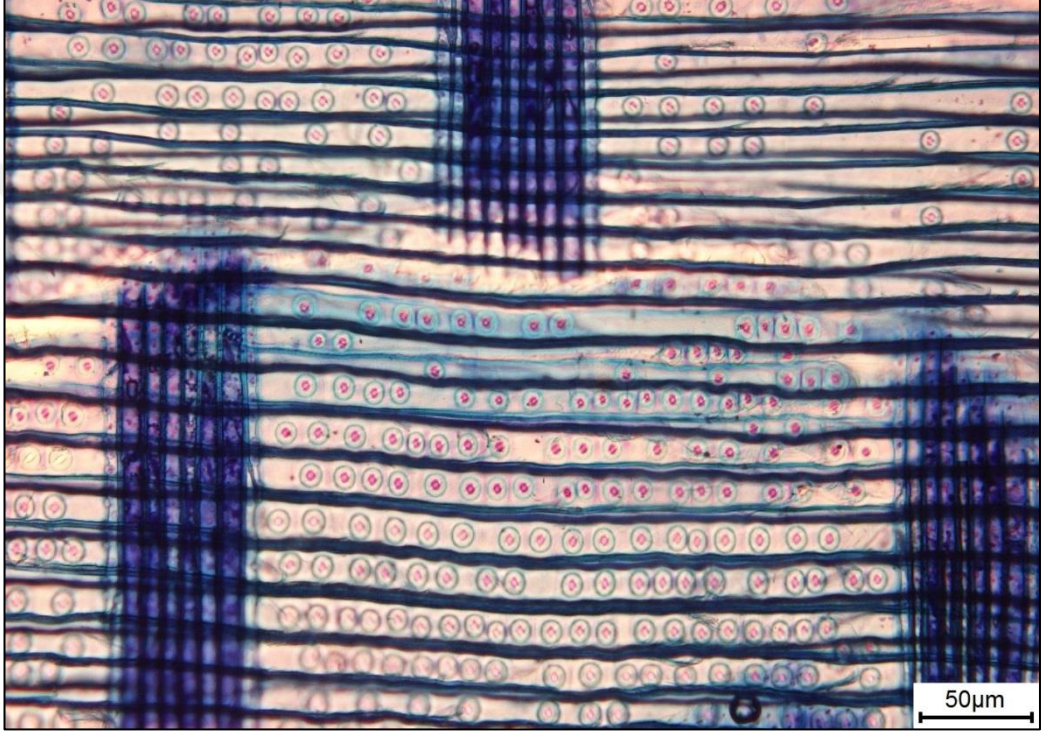
Tablo 6. Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	16.159	8	2.020	97.984	0.000
G. içi	1.299	63	0.021		
Toplam	17.458	71			

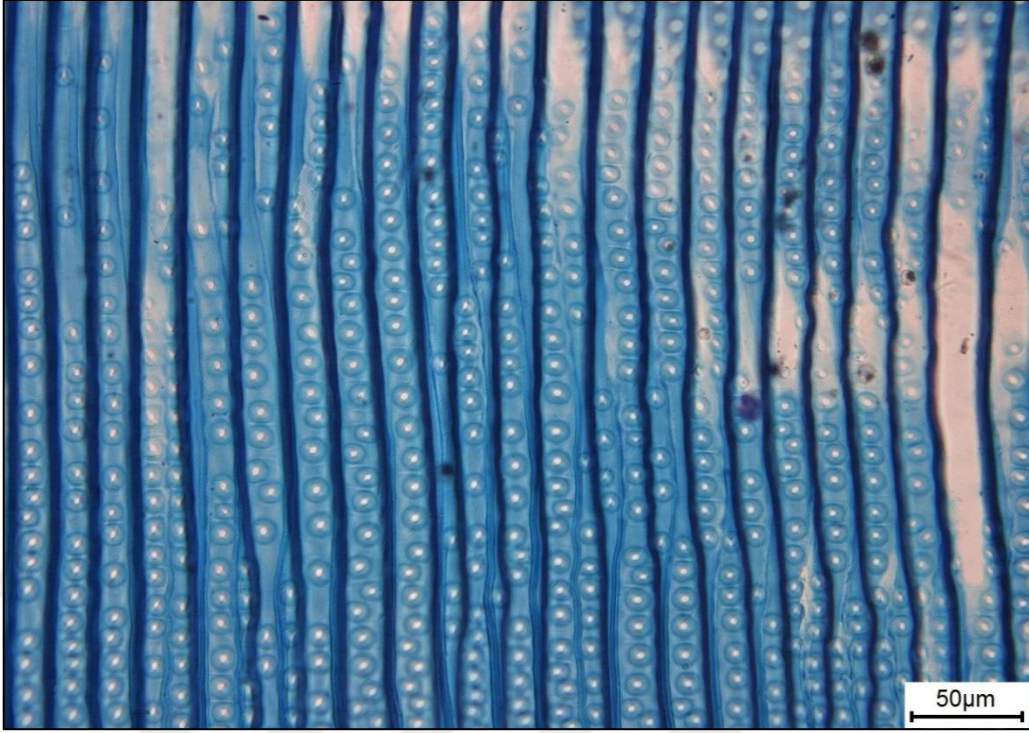
Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ağırlık kayıpları arasında istatistiksel olarak farklılık saptanmıştır.

3.2. Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesi

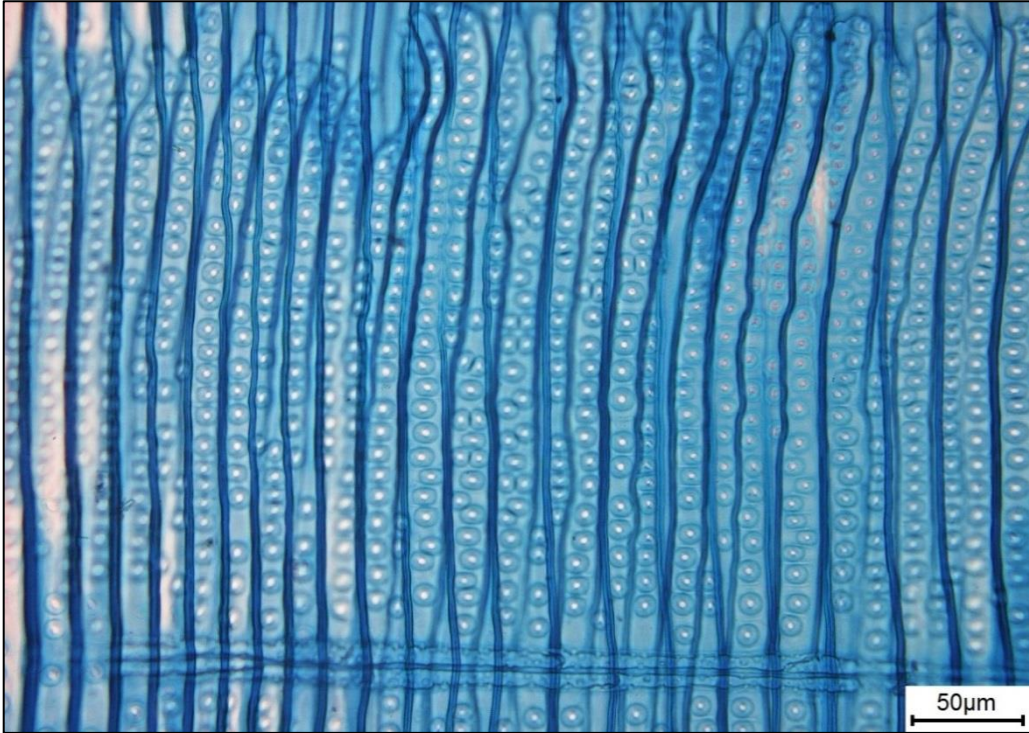
Geçit zarı yapısında bulunan pektinin işaretlenmesi için odun örnekleri toluidin mavisi ile boyanmış, enzimatik muameleye uğratılan test ve kontrol örnekleri ışık mikroskobu yardımıyla incelenmiştir. şekil 23-27 'de test ve kontrol örneklerine ait görüntüler verilmiştir.



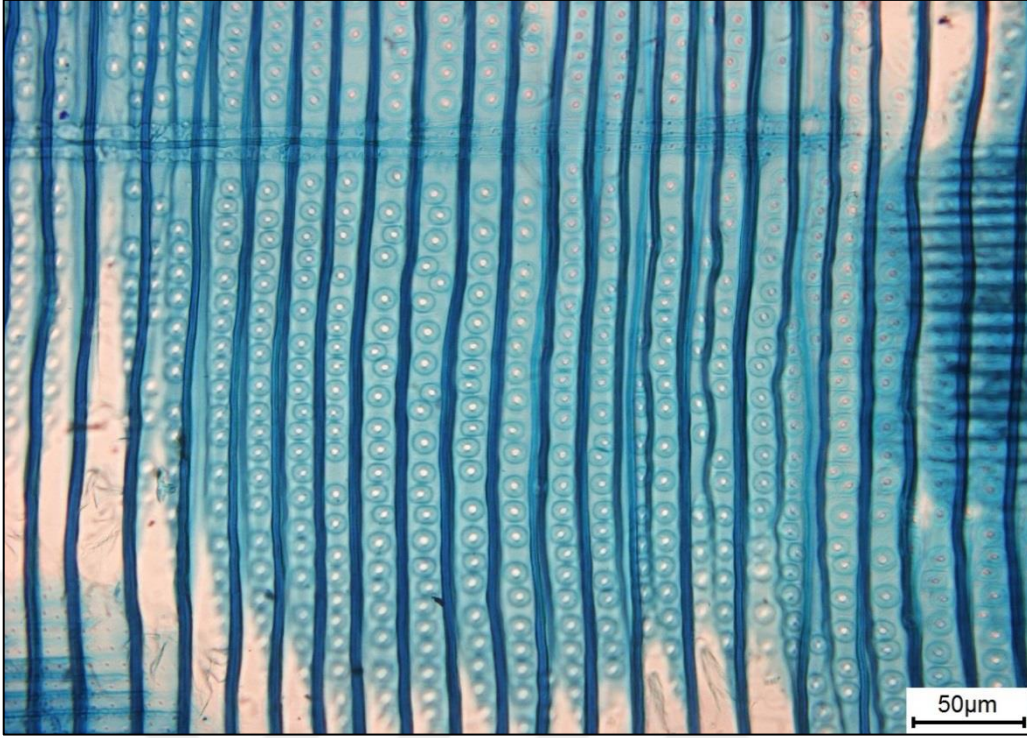
şekil 23. Toluidine mavisi ile boyanmış kontrol örneğinden alınan kesit



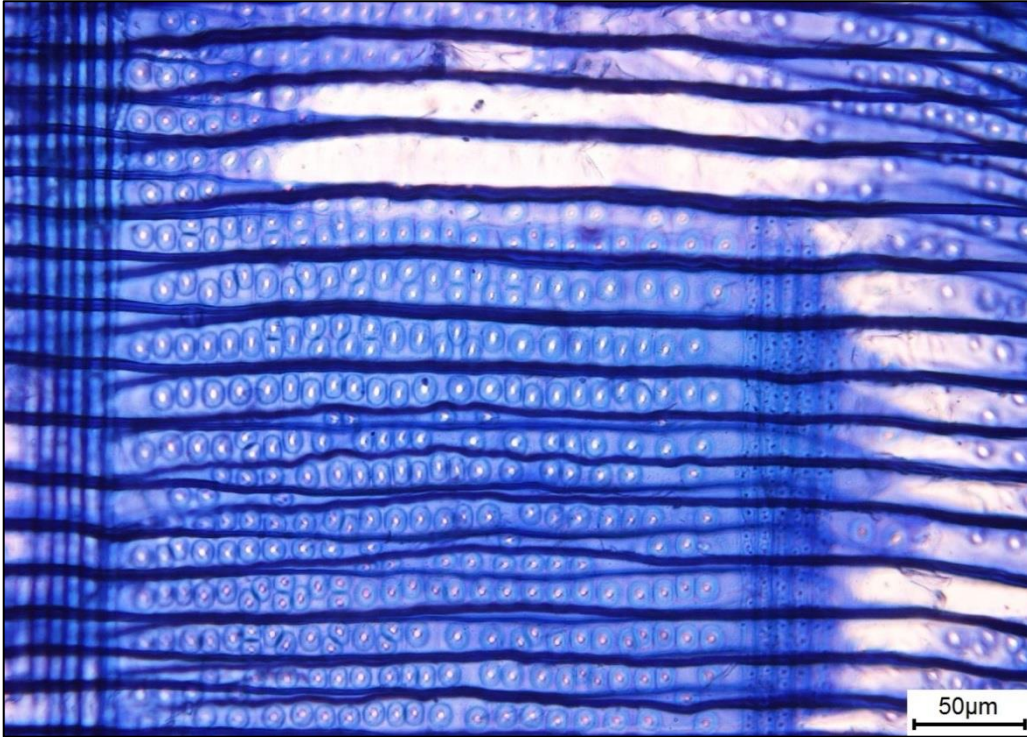
Şekil 24. Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Bioprep 3000 L) örneğinden alınan kesit



Şekil 25. Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Viscozyme L) örneğinden alınan kesit



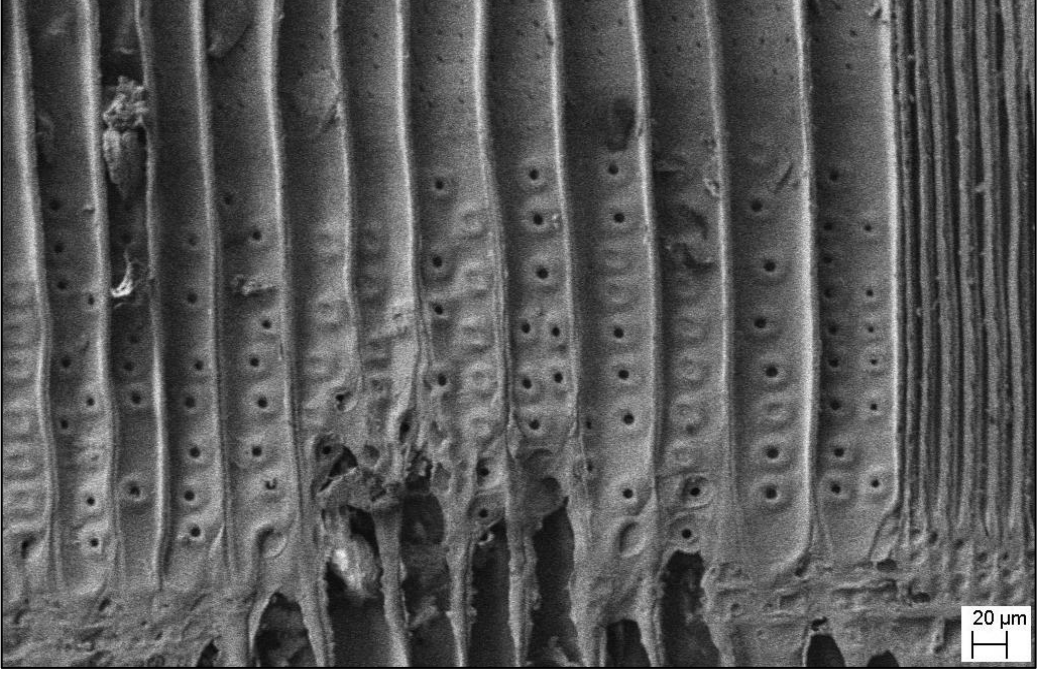
Şekil 26. Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Texazym BFE) örneğinden alınan kesit



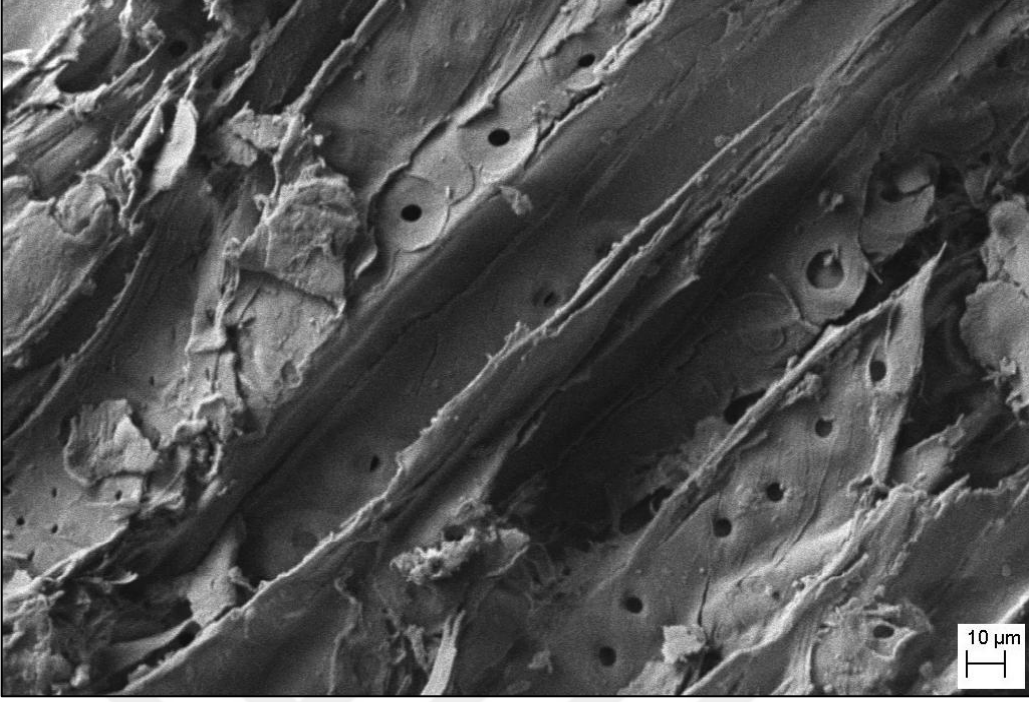
Şekil 27. Toluidine mavisi ile boyanmış enzim (Texazym DLG) örneğinden alınan kesit

3.3. Geçit Yapısında Meydana Gelen Bozunmaların Belirlenmesi

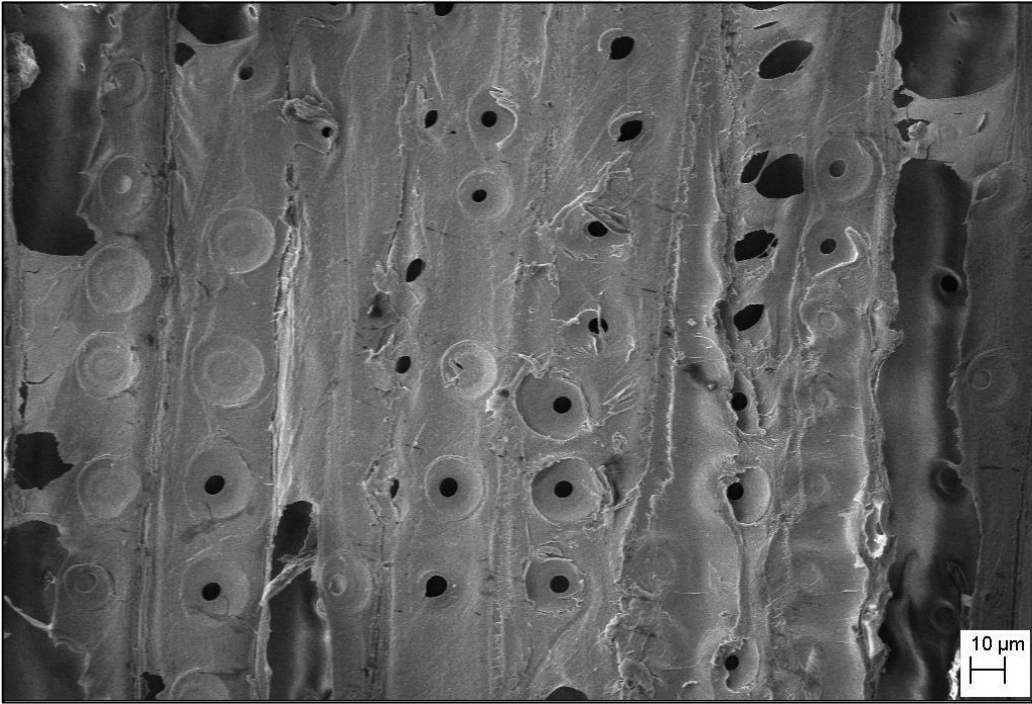
Enzimatik muamele sonrası, geçit zarlarının yapısında meydana gelen bozunma, radyal kesitte taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 28-36'da test ve kontrol örneklerine ait görüntüler verilmiştir.



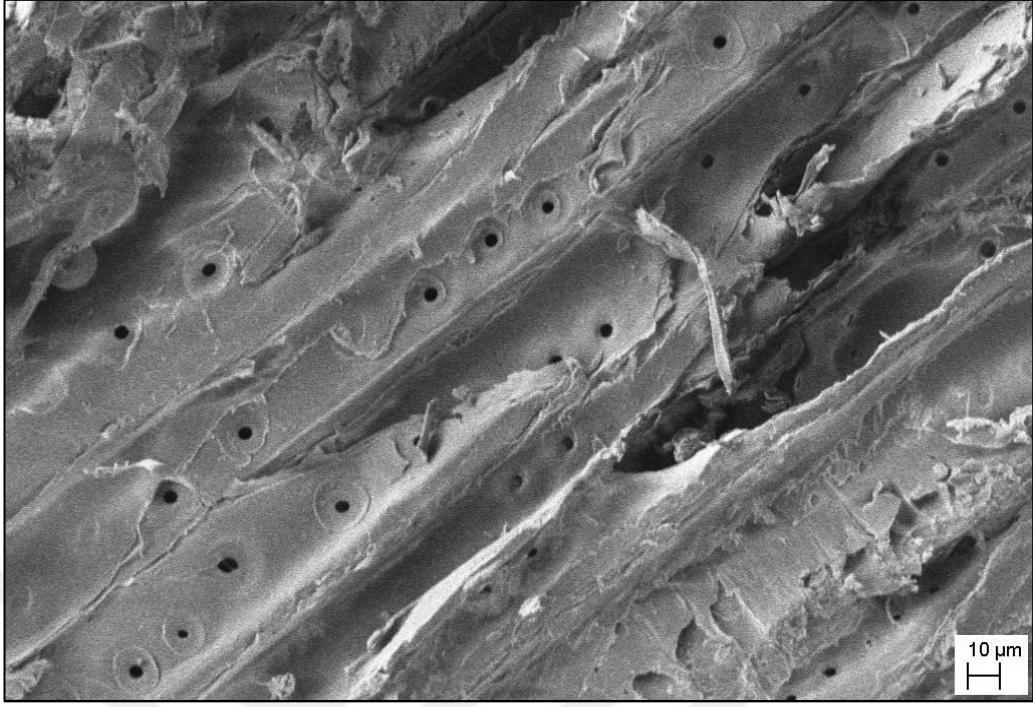
Şekil 28. Kontrol örneği



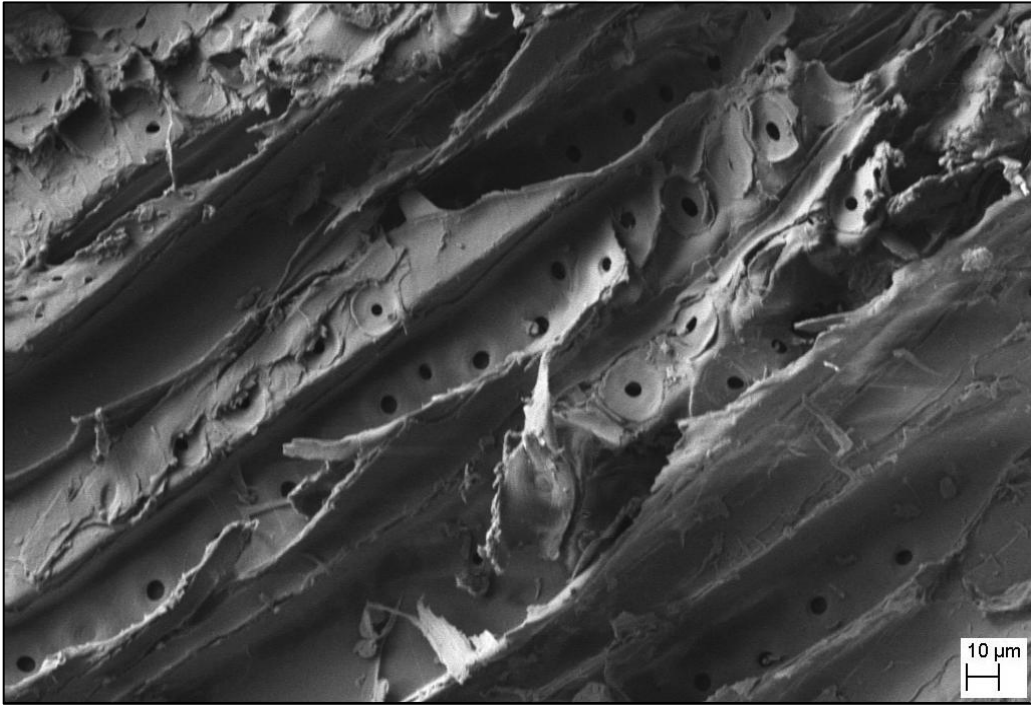
Şekil 29. Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilmiş odun örneği



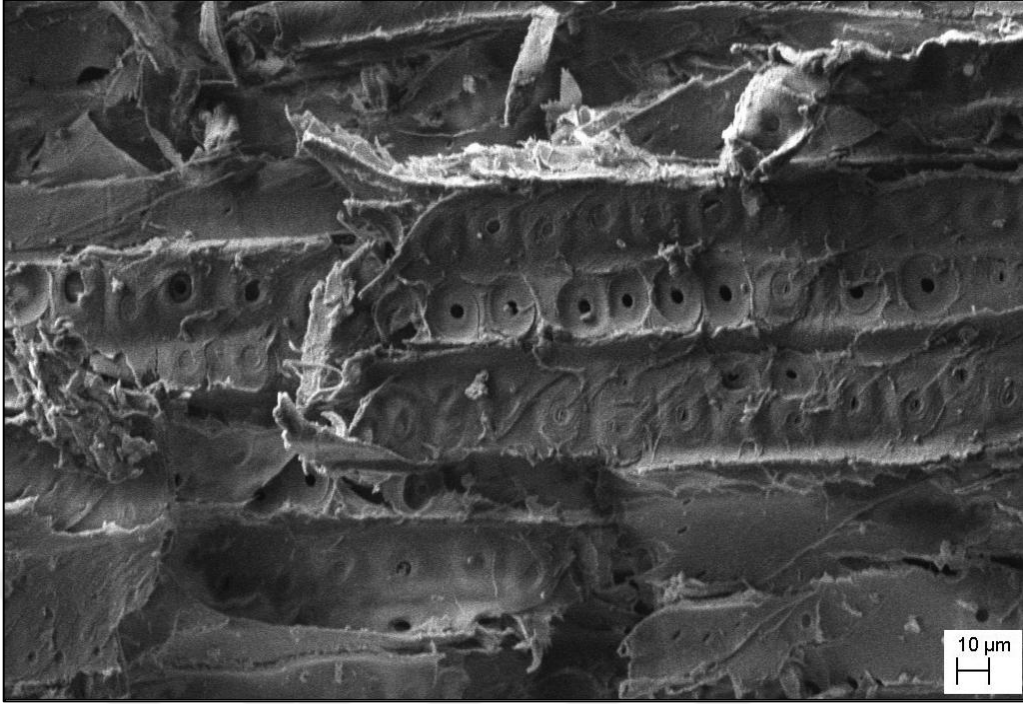
Şekil 30. Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilmiş odun örneğine ait geçit zarı



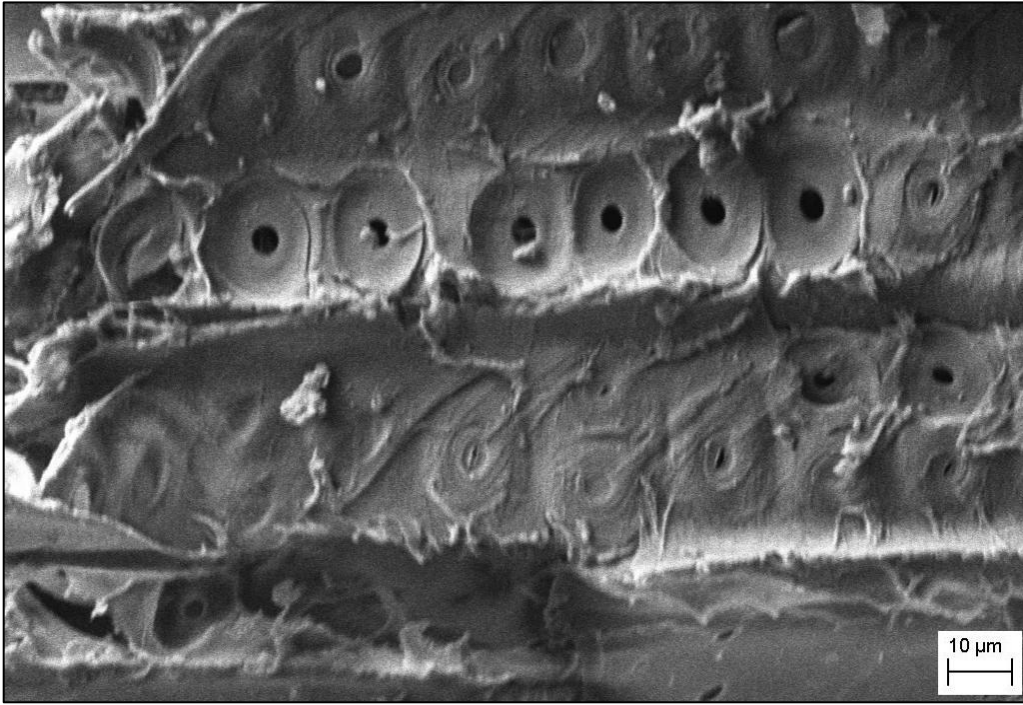
Şekil 31. Viscozyme L enzimi ile muamele edilmiş odun örneği



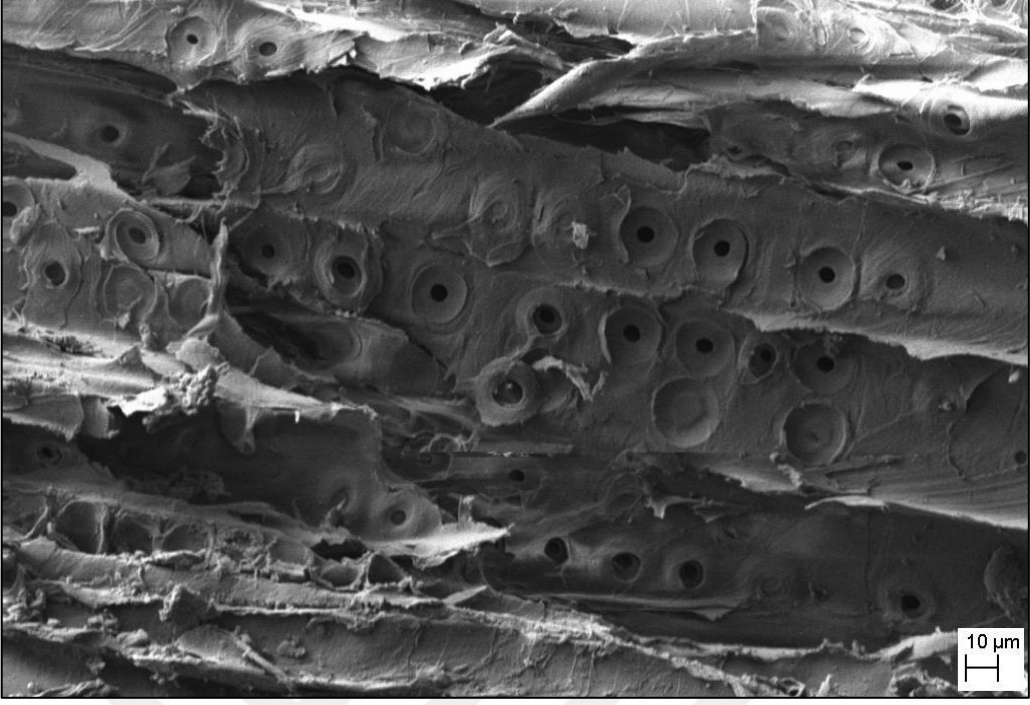
Şekil 32. Viscozyme L enzimi ile muamele edilmiş odun örneği



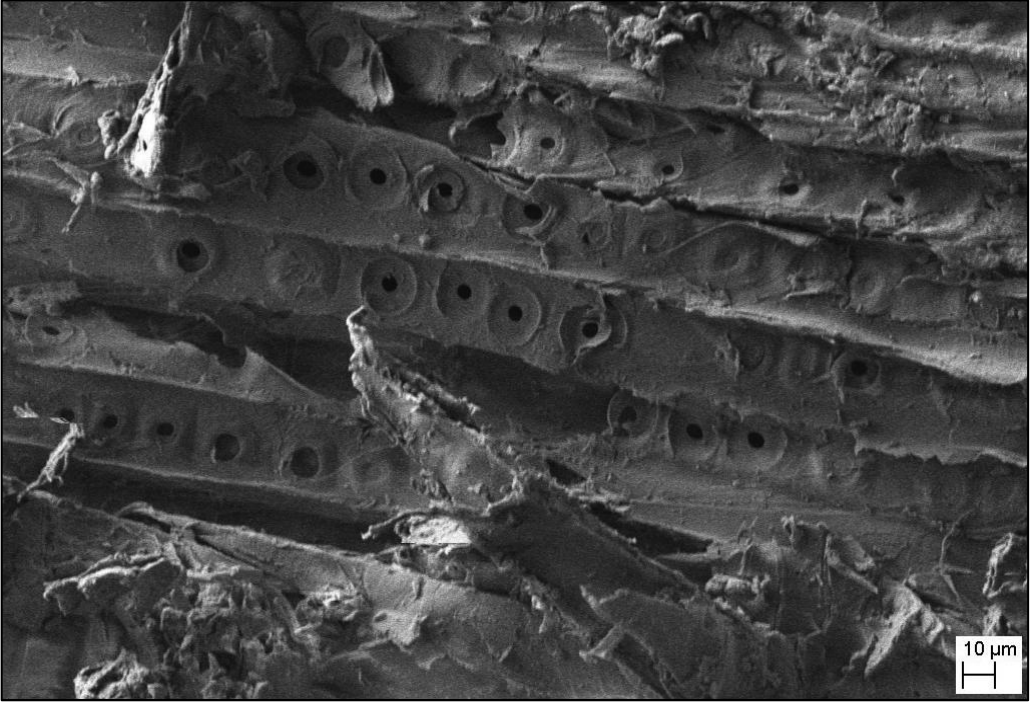
Şekil 33. Texazym BFE enzimi ile muamele edilmiş odun örneği



Şekil 34. Texazym BFE enzimi ile muamele edilmiş odun örneği



Şekil 35. Texazym DLG enzimi ile muamele edilmiş odun örneği



Şekil 36. Texazym DLG enzimi ile muamele edilmiş odun örneği

3.4. ACQ Maddesinin Odundaki Tutunma Miktarı

7 gün süreyle enzim uygulaması yapılmış test ve kontrol örnekleri % 2.5 konsantrasyondaki ACQ emprenye maddesiyle emprenye edilmiştir. Odun örneklerinde meydana gelen tutunma miktarına ait aritmetik ortalama (X) değeri, standart sapma (S) değeri ve homojenlik grupları Tablo 7’de verilmiştir. ACQ maddesinin odundaki tutunma miktarına ilişkin basit varyans analizi sonuçları Tablo 8’de verilmiştir.

Tablo 7. ACQ ile emprenye edilen enzimatik muamele uğratılmış test ve kontrol örneklerine ait tutunma miktarları

Varyasyonlar	X (kg/m ³)	S	Homojenlik Grupları
BLE	3.4	0.32	B
VLE	3.7	0.23	C
TBE	3.5	0.29	B C
TDE	3.6	0.17	B C
Kontrol	2.8	0.16	A

Tablo 8. Emprenye maddesi tutunma miktarlarına ilişkin BVA sonuçları (p<0.05)

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	4.00	4	1	16.990	0.000
G. içi	2.06	35	0.59		
Toplam	6.06	39			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak farklılık saptanmıştır.

3.5. Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesi

7 gün süreyle enzim uygulaması yapılmış test ve kontrol örnekleri emprenye işleminden hemen sonra (taze halde) ortadan ikiye kesilmiştir. AWPA A3-08 standardına göre mordon mavisi ile boyanarak emprenye maddesinin odun içindeki geçme derinliği belirlenmiştir. Boyama işleminden sonra, Digimizer v.3.1.2 analiz programında Şekil 15’de gösterildiği üzere 8 noktadan ölçüm yapılmıştır. Geçme derinliğine ait aritmetik ortalama (X) değeri, standart sapma (S) değerleri ve homojenlik grupları

Tablo 9’da verilmiştir. Geçme derinliğine ait basit varyans analizi sonuçları Tablo 10’da verilmiştir.

Tablo 9. Enzimatik muamele uğratılmış test ve kontrol örneklerine ait emprenye geçme derinliği değerleri (mm)

Varyasyonlar	X (mm)	S	Homojenlik Grupları
BLE	7.0	0.213	AB
TBE	7.0	0.372	AB
VLE	7.4	0.338	B
TDE	7.7	0.738	B
Kontrol	6.4	0.644	A

Tablo 10. Emprenye maddesi penetrasyon derinliğine ait BVA sonuçları ($p < 0.05$)

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	5.760	4	1.44	5.712	0.002
G. içi	6.302	25	0.252		
Toplam	12.062	29			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak farklılık saptanmıştır.

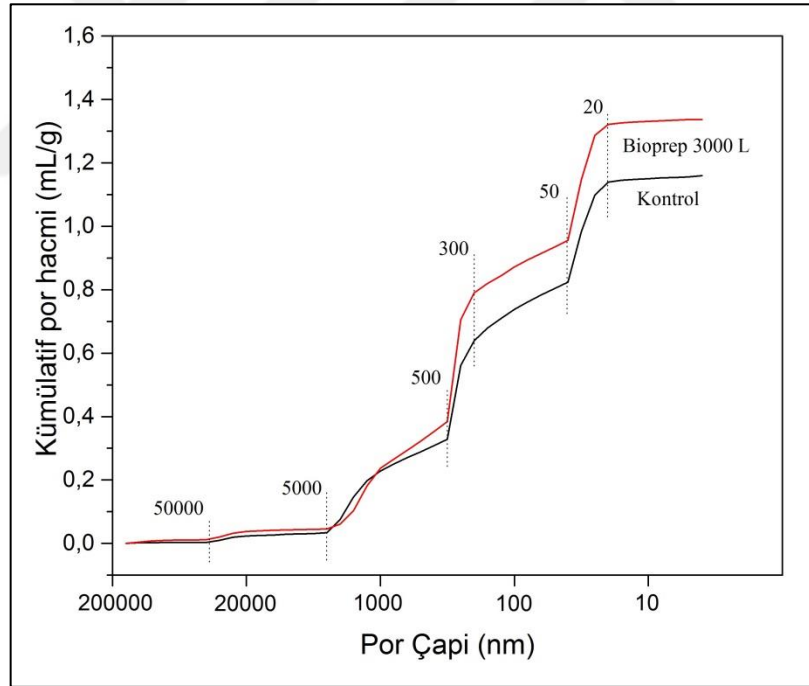
3.6. Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesi

Enzimatik muamele sonrasında geçirgenlikteki artışın ölçülmesi amacıyla cıva intrüzyon porozimetresi analizi gerçekleştirilmiştir. Enzimatik muamele sonrasındaki ağırlık kayıpları incelendiğinde, 7 günden sonra ağırlık kayıplarındaki artışın önemsiz olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle cıva intrüzyon porozimetresi analizi, 7 gün enzime maruz kalan örneklere uygulanmıştır. Enzimatik muameleye uğratılmış odun örnekleri ve kontrol örneklerine ait cıva intrüzyon porozimetresi analizi sonuçları Tablo 11’de verilmiştir.

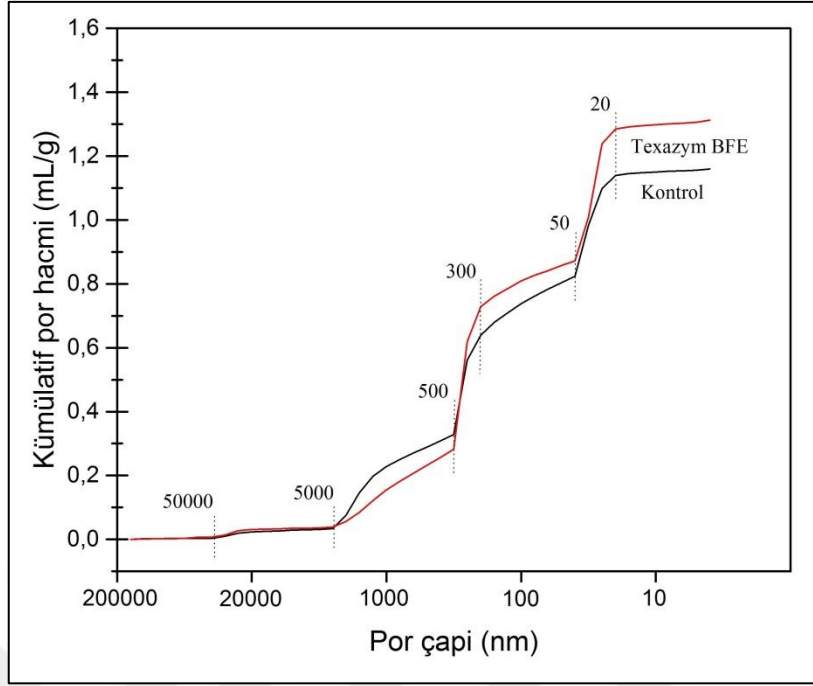
Tablo 11. Enzimatik muameleye uğratılmış test ve kontrol örneklerin cıva intrüzyon porozimetresi analizi sonuçları

Varyasyonlar	Toplam Cıva Miktarı (mL/g)	Toplam Por Alanı (m ² /g)	Ortanca Por Çapı (Hacim) / nm	Kütle Yoğunluğu (g/cm ³)	Porozite (%)
BLE	1,35	19.1347	1800.50	0.1629	21.98
TBE	1,32	15.3250	2267.50	0.1788	23.52
VLE	1,47	18.0039	1818.67	0.1669	24.53
TDE	1,37	23.0394	3254.00	0.1694	21.77
Kontrol	1,16	11.8951	1724.67	0.1763	20.66

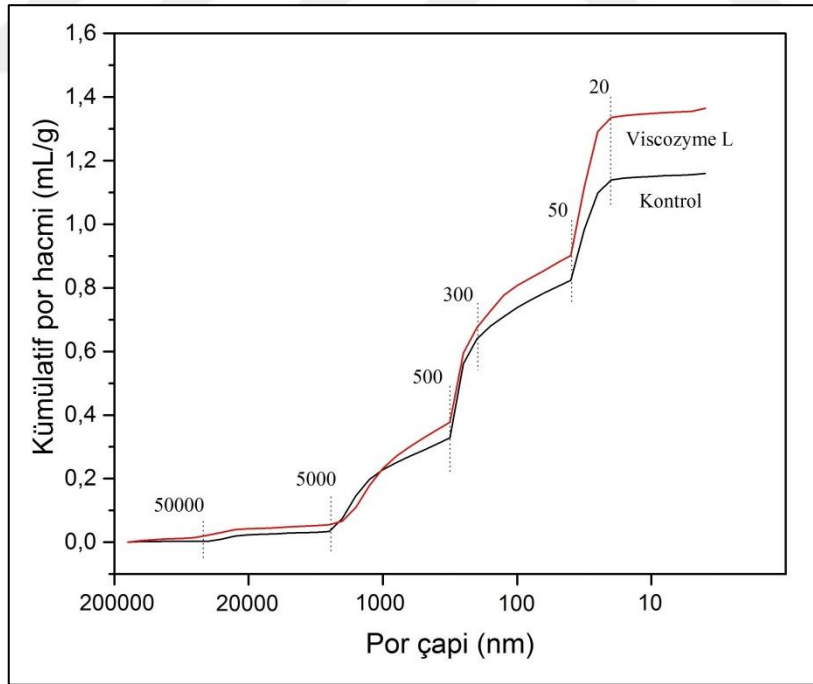
Enzim uygulanmış test ve kontrol örneklerinin cıva intrüzyon porozimetresi analizi sonucu elde edilen kümülatif por hacminin por çapına oranı Şekil 37-41’de; toplam cıva hacminin por çapına oranı Şekil 42- 46 ‘da verilmiştir.



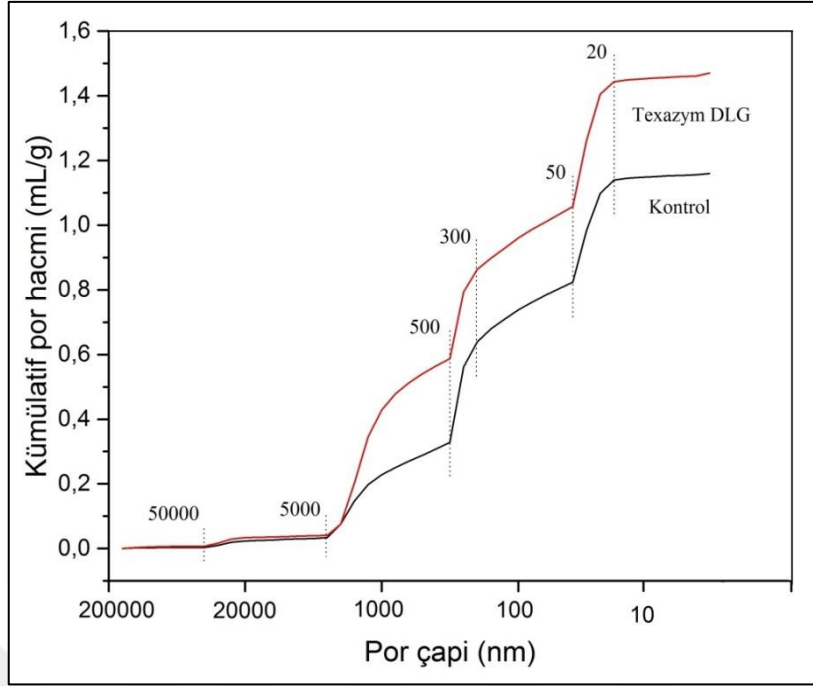
Şekil 37. Bioprep 3000 L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



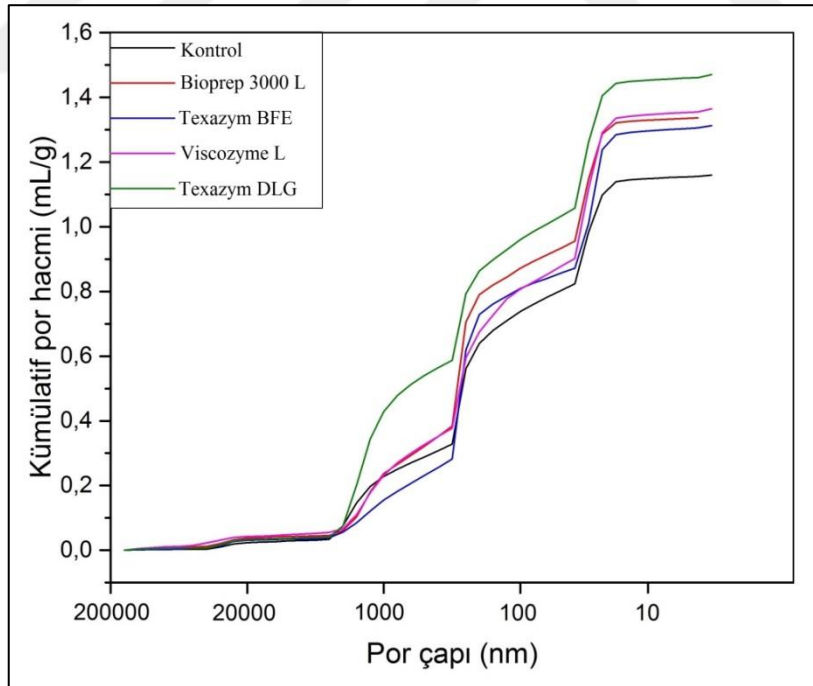
Şekil 38. Texazym BFE enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



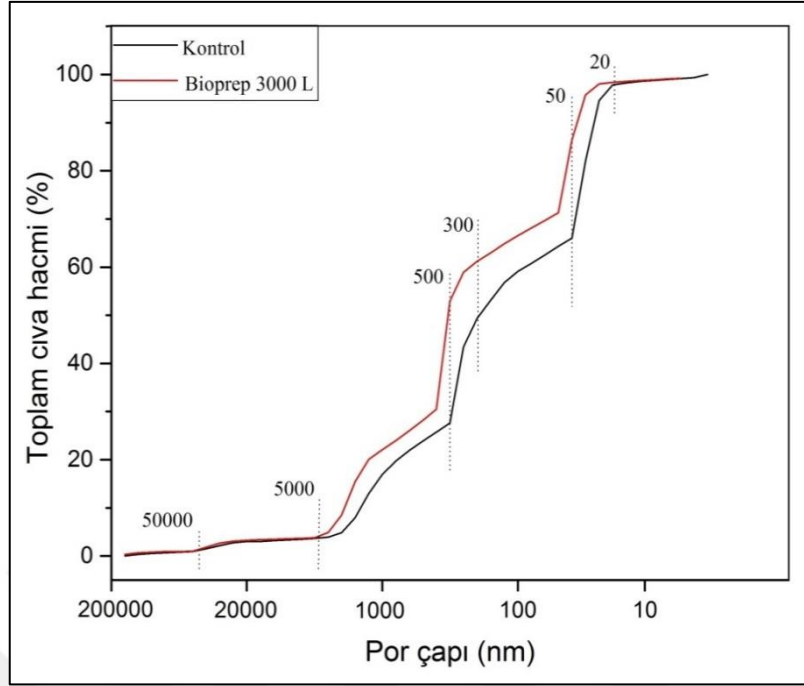
Şekil 39. Viscozyme L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



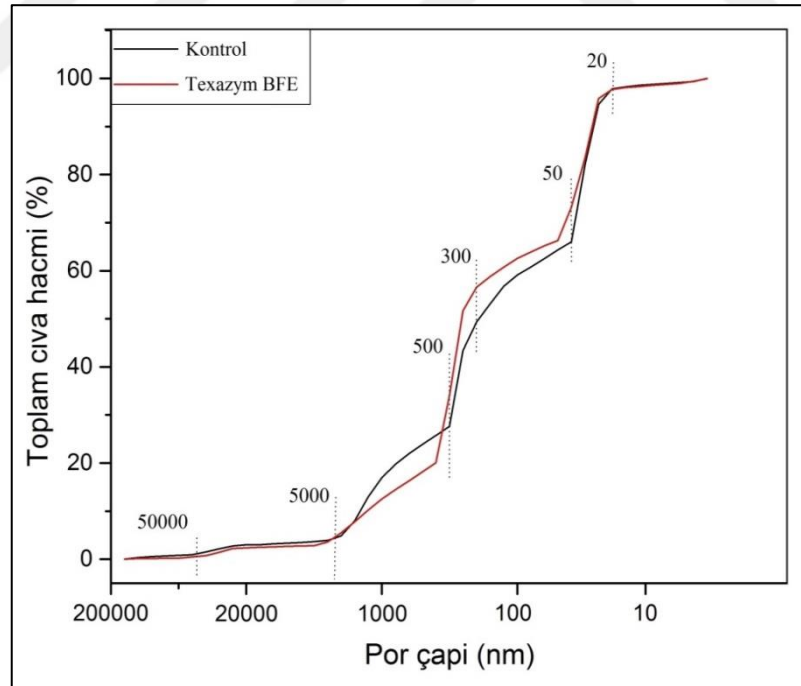
Şekil 40. Texazym DLG enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



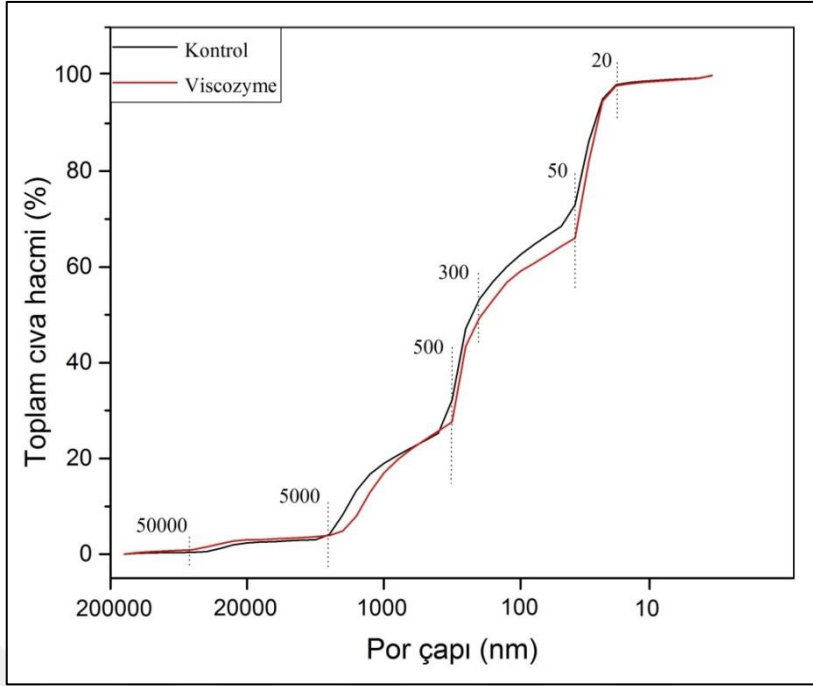
Şekil 41. Kontrol ve test örneklerinin karşılaştırılması



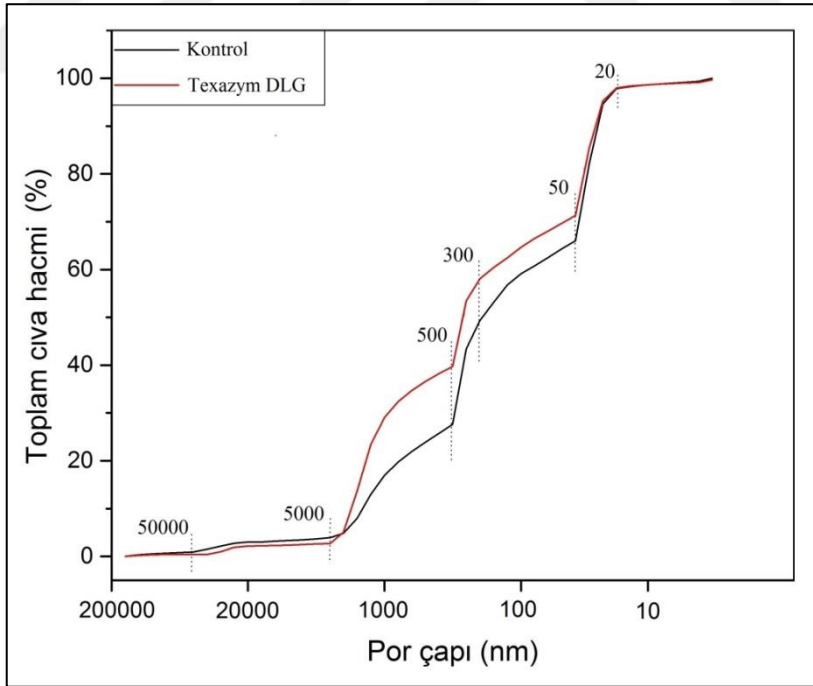
Şekil 42. Bioprep 3000 L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



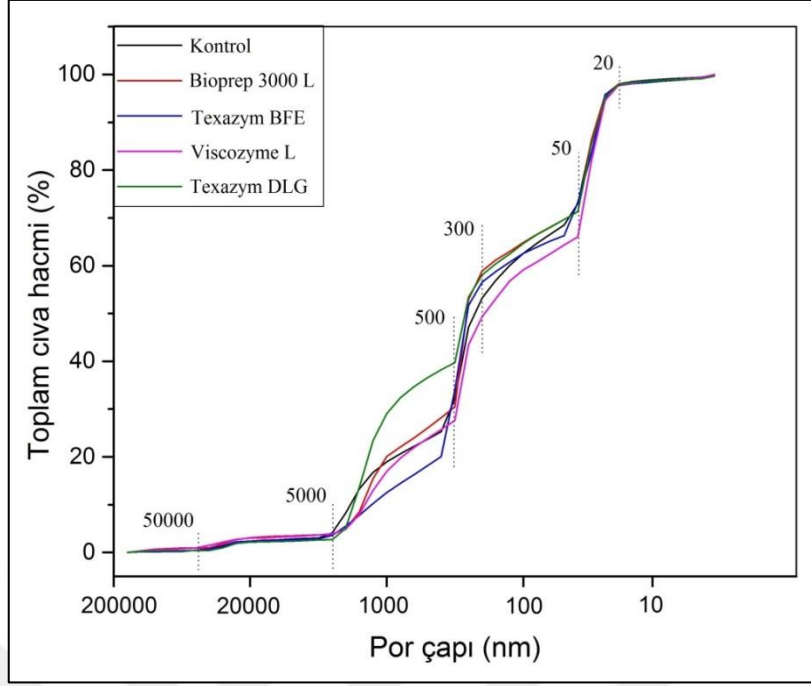
Şekil 43. Texazym BFE enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



Şekil 44. Viscozyme L enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



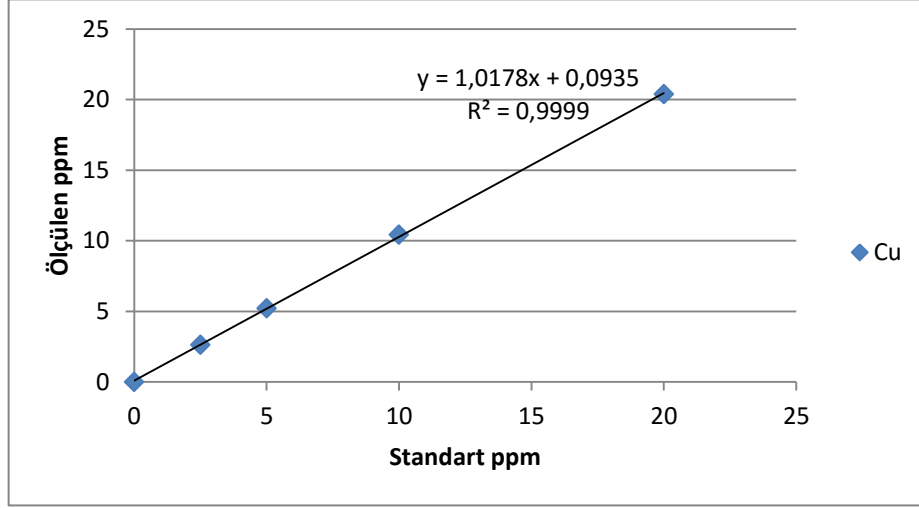
Şekil 45. Texazym DLG enzimi uygulanmış test ve kontrol örneğinin karşılaştırılması



Şekil 46. Kontrol ve test örneklerinin karşılaştırılması

3.7. Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesi

Enzimatik muameleye uğratılmış ve uğratılmamış odun örneklerindeki bakır miktarlarını belirlemek amacı ile yapılan ICP analizi sonucunda elde edilen pik alanları belirlenerek ppm düzeyinde verilmiştir. Standart bakır (Cu) çözeltisinden alınan belirli konsantrasyonlar için yapılan ölçümler sonucunda kalibrasyon eğrisi hazırlanmıştır (Şekil 47).



Şekil 47. Standart bakır çözeltisinden elde edilen kalibrasyon eğrisi

ICP analizi ile elde edilen sonuçlar, kalibrasyon eğrisinden elde edilen formüle (5) göre hesaplanmıştır.

$$\text{Bakır konsantrasyonu (ppm)} : y = 1,0178x + 0,0935 \quad (5)$$

Formülde yer alan x; bakır miktarının standart değeridir.

ACQ ile empenye edilen, enzimatik muamele uygulanmış ve uygulanmamış (kontrol) örneklerin iç ve dış bölgelerinde bulunan bakır miktarları ve homojenlik grupları Tablo 12 ve 14'de verilmiştir. Bakır miktarı sonuçlarına ilişkin basit varyans analizi sonuçları Tablo 13 ve Tablo 15'de verilmiştir.

Tablo 12. ACQ ile empenye edilen örneklerin iç bölgesindeki bakır miktarları (ppm) ve standart sapma değerleri ($p < 0.05$)

Varyasyonlar	Bakır Ortalama (ppm)	Std. Sapma (ppm)	Homojenlik Grupları
BLE	521.62	15.59	A
TBE	574.69	40.51	BD
VLE	657.51	8.33	C
TDE	569.81	22.33	BD
Kontrol	435.36	31.26	E

Tablo 13. Örneklerin bakır miktarı değerlerine (ppm) ilişkin BVA sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	211941.049	4	52985.262	90.127	0.000
G. içi	20576.378	35	587.897		
Toplam	232517.426	39			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak farklılıklar saptanmıştır.

Tablo 14. ACQ ile emprenye edilen örneklerin dış bölgesindeki bakır miktarları (ppm) ve standart sapma değerleri ($p < 0.05$)

Varyasyonlar	Bakır Ortalama (ppm)	Std. Sapma (ppm)	Homojenlik Grupları
BLE	1617.49	48.20	AB
TBE	1632.56	64.45	AB
VLE	2058.75	67.36	C
TDE	1948.60	90.39	D
Kontrol	1371.58	66.91	E

Tablo 15. Örneklerin bakır miktarı değerlerine (ppm) ilişkin BVA sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	2451119.541	4	612779.885	151.070	0.000
G. içi	141969.027	35	4056.258		
Toplam	2593088.568	39			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak farklılıklar saptanmıştır.

3.8. Liflere Paralel Basınç Direnci

Farklı sürelerde enzimatik muameleye maruz bırakılan örneklerinin, liflere paralel basınç direnci değerlerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Örneklerin basınç direnci sonuçlarına ait aritmetik ortalama değeri, standart sapma değeri ve homojenlik grupları Tablo 16'da gösterilmiştir. Ladin diri odunu örneklerine ait basit varyans analizi sonuçları Tablo 17'de verilmiştir.

Tablo 16. Ladin diri odunu örneklerine ait liflere paralel basınç direnci (N/mm²) ve standart sapma değerleri (p>0.05)

Varyasyonlar	Basınç Direnci (X)	Standart Sapma (S)	Homojenlik Grupları
BLE	40.40	1.79	A
TBE	40.55	1.27	A
VLE	40.48	1.44	A
TDE	40.23	1.89	A
Kontrol	41.12	1.52	A

Tablo 17. Liflere paralel basınç direnci değerlerine (N/mm²) ilişkin BVA sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	13.635	4	3.409	1.334	0.260
G. içi	370.581	145	2.556		
Toplam	384.215	149			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak farklılık saptanmamıştır.

3.9. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Farklı sürelerde enzimatik muameleye maruz bırakılan örneklerinin, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde meydana gelen değişim incelenmiştir. Örneklerin eğilmede elastikiyet modülü ve eğilme direnci sonuçlarına ait aritmetik ortalama değeri, standart sapma değeri ve homojenlik grupları Tablo 18 ve Tablo 20’de gösterilmiştir. Ladin diri odunu örneklerine ait basit varyans analizi sonuçları Tablo 19 ve Tablo 21’de verilmiştir.

Tablo 18. Ladin diri odunu örneklerine ait elastikiyet modülü değeri, standart sapma değerleri ve homojenlik grubu (p<0.05)

Varyasyonlar	Elastikiyet Modülü (X)	Standart Sapma (S)	Homojenlik Grupları
BLE	9590.20	401.38	D
TBE	9465.56	453.50	CD
VLE	9332.70	465.20	BC
TDE	9215.23	515.80	B
Kontrol	10061.50	332.64	A

Tablo 19. Elastikiyet modülü (N/mm²) değerlerine ait BVA sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	12846812.43	4	3211703.107	16.730	0.000
G. içi	27836657.33	145	191976.947		
Toplam	40683469.76	149			

Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak farklılıklar saptanmıştır.

Tablo 20. Ladin diri odunu örneklerine ait eğilme direnci değeri, standart sapma değerleri ve homojenlik grubu ($p < 0.05$)

Varyasyonlar	Eğilme Direnci (X)	Standart Sapma (S)	Homojenlik Grupları
BLE	71.70	3.21	A
TBE	71.62	4.22	A
VLE	69.42	3.53	B
TDE	69.07	2.40	B
Kontrol	72.12	4.14	A

Tablo 21. Eğilme direnci (N/mm²) değerlerine ait BVA sonuçları

Varyans Kaynağı	Kareler Top.	Ser. Der.	Kareler Ort.	F-Hesap	Önem Der.
G. arası	244.253	4	61.063	4.810	0.001
G. içi	1840.828	145	12.695		
Toplam	2085.081	149			

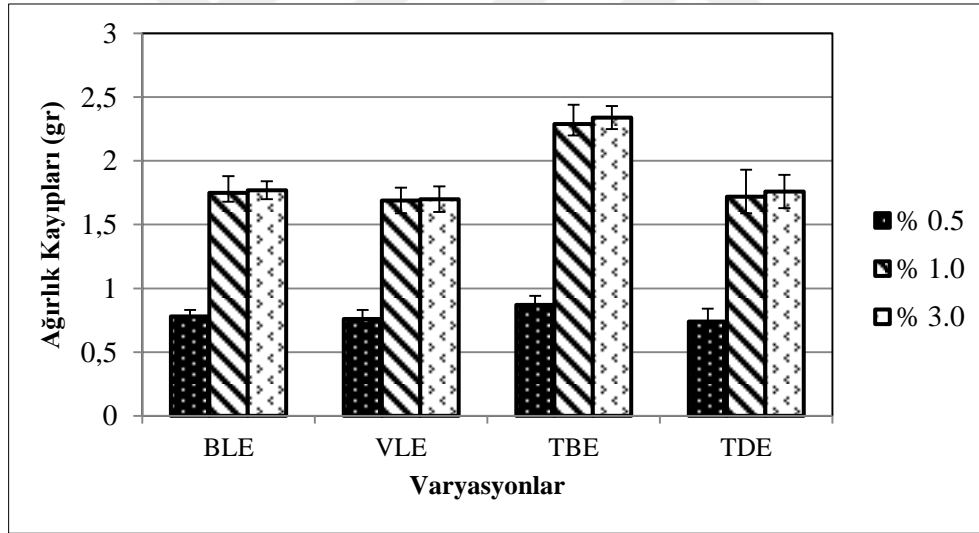
Basit varyans analizi sonuçlarına göre, enzimatik muameleye uğratılmış ladin diri odunu örnekleri ve kontrol örnekleri arasında istatistiksel olarak farklılıklar saptanmıştır.

4. İRDELEME

4.1. Örneklerdeki Ağırlık Kayıpları

4.1.1. 7 Günlük Enzimatik Muamele

Farklı enzimler ile 7 gün boyunca muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin grafik Şekil 48’de verilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında ağırlık kayıpları incelendiğinde en az ağırlık kaybı, % 0.74-0.87 arasında değişen değerlerle % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Buna karşın en fazla ağırlık kaybı, % 1.70-2.34 arasında değişen değerlerle % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilmiştir.



Şekil 48. 7 Günlük Enzimatik muamele sonrası örneklerdeki ağırlık kayıpları

Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları % 0.78-1.77 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.78 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı ise % 1.77 ile % 3 enzim konsantrasyonunda

elde edilmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.75 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.76-1.70 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.76 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı ise % 1.70 ile % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.69 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları % 0.87-2.34 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.87 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı % 2.34 ile % 3 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 2.29 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları % 0.74 ile % 1.76 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.74 ile % 0.5 konsantrasyonda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı % 1.76 ile % 3 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.72 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

4.1.2. 14 Günlük Enzimatik Muamele

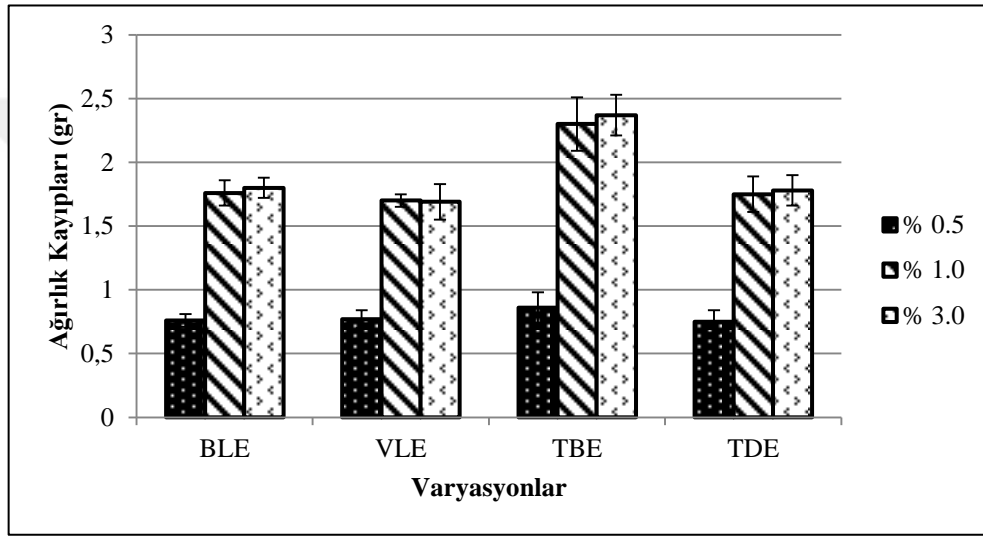
Farklı enzimler ile 14 gün boyunca muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin grafik Şekil 49'da verilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında ağırlık kayıpları incelendiğinde, en az ağırlık kaybı % 0.75-0.86 arasında değişen değerlerle % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. Buna karşın en fazla ağırlık kaybı % 1.69-2.37 arasında değişen değerlerle % 2 ve % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.76-1.80 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.76 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı ise % 1.80 ile % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.76 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.77-1.69 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.77 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı ise % 1.70 ile % 1 enzim konsantrasyonunda

elde edilmiştir. % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.70 ağırlık kaybı, % 1 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.86-2.37 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.86 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı % 2.37 ile % 3 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 2.30 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.



Şekil 49. 14 Günlük Enzimatik muamele sonrası örneklerdeki ağırlık kayıpları

Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.75 ile % 1.78 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.75 ile % 0.5 konsantrasyonda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı % 1.78 ile % 3 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.75 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

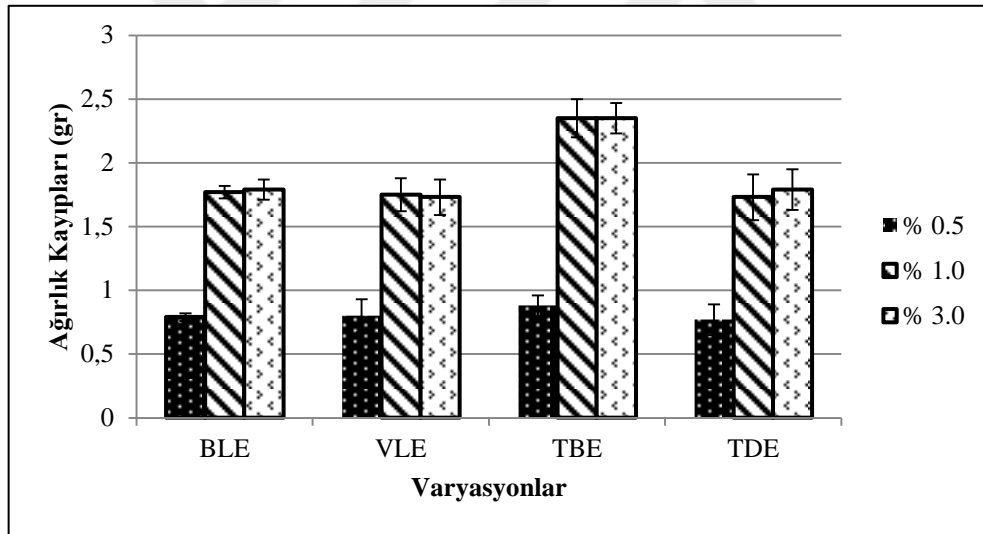
4.1.3. 28 Günlük Enzimatik Muamele

Farklı enzimler ile 28 gün boyunca muamele edilen örneklerin ağırlık kayıplarına ilişkin grafik Şekil 50'de verilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında ağırlık kayıpları incelendiğinde, en az ağırlık kaybı % 0.77-0.88 arasında değişen değerlerle % 0.5 enzim

konsantrasyonunda elde edilmiştir. Buna karşın en fazla ağırlık kaybı % 1.75-2.35 arasında değişen değerlerle % 2 ve % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilmiştir.

Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.79-1.79 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.79 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı ise % 1.79 ile % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.77 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.80-1.73 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.80 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı ise % 1.75 ile % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilmiştir. % 3 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.73 ağırlık kaybı, % 1 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.



Şekil 50. 28 Günlük Enzimatik muamele sonrası örneklerdeki ağırlık kayıpları

Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.88-2.35 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.88 ile % 0.5 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı % 2.35 ile % 1 ve % 3 enzim konsantrasyonunda meydana gelmiştir.

Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerin ağırlık kayıpları, % 0.77 ile % 1.79 arasında değişmektedir. En az ağırlık kaybı % 0.77 ile % 0.5 konsantrasyonda meydana gelmiştir. En fazla ağırlık kaybı % 1.79 ile % 3 enzim konsantrasyonunda

meydana gelmiştir. % 1 enzim konsantrasyonunda elde edilen % 1.73 ağırlık kaybı, % 3 enzim konsantrasyonundan sonra en önemli ağırlık kaybı olmuştur.

4.1.4. Genel Değerlendirme

Enzimatik muamele, odun örneklerinde aşırı bir ağırlık kaybına neden olmamıştır. Bunun temel sebebi, enzim karışımları içerisinde selüloz aktivitesinin ya hiç olmaması ya da yapıyı etkilemeyecek kadar az miktarda olmasıdır. Selüloz aktivitesinin yüksek olması yapıya zarar vermekte ve mekanik özellikleri etkilemektedir (Foulk, 2008).

Enzim konsantrasyonun ağırlık kaybına etkisi açıkça görülmektedir. Enzim konsantrasyonu arttıkça ağırlık kayıpları da artmıştır. Ancak % 1'in üzerindeki konsantrasyonlarda ağırlık kaybı çok fazla olmamıştır. % 1 enzim konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlarda istatistiksel olarak anlamlı bir farklılık saptanamamıştır. % 1 enzim konsantrasyonu tüm enzimler için en uygun konsantrasyon olarak belirlenmiştir. Enzimle muamele süresi arttıkça ağırlık kayıplarında aşırı bir değişim meydana gelmemiştir. Muamele sürelerinin ağırlık kaybına etkisi istatistiksel olarak incelendiğinde anlamlı bir farklılık görülmemiştir. Farklı uygulama zamanları içerisinde 7 gün en uygun inkübasyon süresi olarak belirlenmiştir.

Militz vd. (1993b) öğütülmüş ladin odunu örneklerini farklı enzimlerle muamele etmişlerdir. Enzimatik muamele sonrasında örnekler incelendiğinde, selüloz ve hemiselülozun % 5-10'u ile odunu oluşturan poliüronidlerin % 15-20'sinin işlem sırasında çözüldüğü tespit edilmiştir.

Militz (1990), ladin odunu örneklerini farklı enzimlerle muamele etmiştir. Yapılan enzimatik muamelede, odunu oluşturan poliüronidlerin % 1.6'sı ile nötral şekerlerin % 0.1'inin çözüldüğünü belirlemiştir.

Tzanov vd. (2001) pamuğu Bioprep 3000 L alkali pektinaz enzimi ile muamele etmişlerdir. Yapılan işlem ile pamuktaki ağırlık kaybı, % 25-27 arasında daha az bulunmuştur.

Foulk vd. (2008) keten liflerini Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym BFE ve Texazym DLG enzimleri ile muamele etmişlerdir. Texazym BFE ve Bioprep 3000 L enzimlerinin lif yapılarına neredeyse hiç zarar vermediği; Texazym DLG ve Viscozyme L enzimlerinin lif yapılarına bir miktar zarar verdiği belirlenmiştir.

Yıldız vd. (2011) ladin diri odunu örneklerini *Bacillus licheniformis* bakterisine maruz bırakarak, geçirgenliğe olan etkisini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı % 2'nin altında kalmıştır.

Durmaz vd. (2015) ladin diri odunu örneklerini Bioprep 3000 L enzimi ile muamele ederek, odunun geçirgenliğini arttırmaya çalışmıştır. Ladin diri odun örnekleri, 14 gün boyunca % 0.5 konsantrasyonda enzimatik muameleye tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları % 1'in altında kalmıştır.

4.2. Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesi

Enzim ile muamele edilmiş test ve kontrol örnekleri, kesit alındıktan sonra toluidin mavisi ile boyanmış ve elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Şekil 23-27'de örneklere ait görüntüler verilmiştir.

Kontrol örneği (Şekil 23) incelendiğinde, geçit çevrelerinin ve torusun kırmızıya boyandığı görülmektedir. Bu durum, geçit yapılarındaki pektin maddesinin varlığını kanıtlamaktadır. Toluidin mavisi ile yapılan uygulamalarda, pektik asitlerin kırmızıya boyandığı görülmüştür (Feder ve O'Brien, 1968; O'Brien vd. 1964). Aynı zamanda geçmiş çalışmalar, geçit zarı yapısında ve torus yüzeyinde pektin maddesinin yer aldığını ortaya çıkarmıştır (Bauch vd., 1968; Fengel ve Wegener, 1989; Jayani vd., 2005; Lee vd. 2012; Maschek vd., 2013;).

Enzim ile muamele edilen örnekler (Şekil 24-27) incelendiğinde, geçit yapılarının değişime uğradığı tespit edilmiştir. Toluidin mavisinin enzimatik işleme maruz kalmış örneklerin geçit zarlarını ve torusları kırmızıya boyamadığı görülmüştür. Buna göre; uygulanan enzimatik işlemin, geçit yapısında bulunan pektin maddesini çözerek yapıdan uzaklaştırdığı düşünülmektedir. Bunun sonucunda enzimatik muameleye uğramış örneklerde toluidin mavisi ile pektin işaretlenmesi gerçekleştirilememiştir.

West vd. (2012) yaptıkları çalışmada, monteri çamını (*Pinus radiata* D.Don) Bioprep 3000 L enzimi ile muamele etmişlerdir. Enzimatik işlem sonrasında test ve kontrol örnekleri toluidin mavisi ile boyanmış ve elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Kontrol örneklerinde torus, toluidin mavisi ile işaretlenebilirken, test örneklerinde işaretlenememiştir. Pektin maddesinin geçit zarı yapısından uzaklaştırılması sonucunda işaretlenmenin gerçekleştirilemediği belirtilmiştir.

4.3. Geçit Yapısında Meydana Gelen Bozunmaların Belirlenmesi

Enzimatik muameleye uğratılmış test ve kontrol örneklerinin yapılarında meydana gelen değişim taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir (Şekil 28-36). Kontrol örneğine ait görüntü (Şekil 28) incelendiğinde, geçitlerin yarıdan fazlasının kapalı olduğu görülmektedir. Kapiler emme kuvveti sonucu torus, geçit kenarına doğru baskılanmış ve orada tutunarak geçit aspirasyonuna neden olmuştur (Şekil 28) (Thomas ve Kringstad, 1971; Siau, 1984). Bu durum odun içerisindeki iletimi engellemektedir (Siau, 1984).

Enzimatik muameleye uğratılmış test örnekleri, kontrol örnekleriyle kıyaslandığında, geçit yapılarında meydana gelen değişim açıkça görülmektedir. Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilmiş örneklere ait görüntüler Şekil 29-30'da verilmiştir. Kapalı geçitler üzerinde meydana gelen yırtılmalar, enzimatik etkiyi net bir şekilde göstermektedir. Enzimatik muamele sonrasında geçitlerin bir miktar genişlediği de görülmektedir.

Viscozyme L enzimi ile muamele edilmiş örneklere ait görüntüler Şekil 31-32'de verilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında kapalı olan geçitler açılmıştır. Bazı geçitlerin tamamen genişlediği, bazılarının ise bir miktar genişlediği görülmektedir.

Texazym BFE enzimi ile muamele edilmiş örneklere ait görüntüler Şekil 33-34'de verilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında geçitler üzerinde yırtılmalar meydana gelmiştir. Bazı geçitlerin tamamen açıldığı, bazı geçitlerin bir miktar genişlediği görülmektedir.

Texazym DLG enzimi ile muamele edilmiş örneklere ait görüntüler Şekil 35-36'da verilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında, geçitlerin üzerinde delikçikler meydana gelmiştir. Texazym DLG enzimi, diğer enzimlerden farklı olarak, daha büyük çaplı deliklerin oluşmasına neden olmuştur.

Enzimatik muamele geçitler üzerinde tahribata neden olmuştur. Meydana gelen tahribatın şiddeti, enzim bileşenlerine bağlı olarak değişmektedir. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE ticari enzimleri içerdikleri pektinaz enzimi sayesinde torus üzerindeki pektinsi tabakayı yapıdan uzaklaştırarak yırtılmalara neden olmuşlardır (Fang, 2013). Bunun aksine, Viscozyme L ve Texazym DLG ticari enzimleri farklı enzim karışımlarından oluşmaları nedeniyle, pektinin yanında geçit yapısını oluşturan diğer bileşenleri de bozundurmışlardır. Torusun daha fazla tahrip olması, daha büyük çaplı deliklerin oluşmasına neden olmuşlardır.

Elektron mikroskobu görüntüleri incelendiğinde bazı geçitlerin halen kapalı olduğu görülmektedir. Kapanan geçitlerin üzerinde ekstraktif madde birikmesiyle kabuklaşma

meydana gelmektedir. (Fengel, 1970; Siau, 1984). Kabuklaşmanın yoğunluğuna göre enzim etkisinin değiştiği düşünülmektedir. Bundan dolayı, enzimatik muamele sonrasında bazı geçitler kapalı kalmıştır.

Imamura vd. (1974) yaptıkları çalışmada farklı odun türlerine ait örnekleri, farklı enzimler ile muamele etmişlerdir. Japon kızılçamı (*Pinus densiflora*) örnekleri pektinaz enzimi ile 3 gün boyunca muamele edildikten sonra transmisyon elektron mikroskobu ile incelendiğinde, torus üzerinde deliklerin oluştuğu görülmüştür. Enzimatik muamele pektin tabakasını uzaklaştırarak boşluklu yapıyı ortaya çıkarmıştır.

Green III vd. (1996) yaptıkları çalışmada, güney çamı örneklerini *Gloeophyllum trabeum* mantarına maruz bırakmışlardır. 14 gün sonra elektron mikroskobu ile yapılan incelemede, torusların delindiğini gözlemlemişlerdir. Esmer çürüklük mantarlarının, pektinaz enzimi salgıladıkları bilinmektedir. Torus üzerinde oluşan bu deformasyonun, mantarın salgıladığı pektinaz enziminden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Panek vd. (2005) ladin odun örneklerini *Bacillus subtilis* bakterisi ve *Trichoderma viride* mantarıyla muamele etmişlerdir. Yapılan bio-muamele sonrasında örneklerde meydana gelen değişim taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde geçitlerde deliklerin meydana geldiği görülmüştür. Genel olarak kapalı geçitlerin delinerek açıldığı gözlemlenmiştir. Açılan delik çaplarının ise değiştiği görülmüştür.

Schwarze vd. (2006) göknar ve ladin odun örneklerini mantar ile muamele ederek geçirgenliği arttırmayı hedeflemiştir. Elektron mikroskobu ile yapılan incelemede, kapalı geçitlerin, mantar hüfleri tarafından delinerek açıldığı gözlemlenmiştir. Mantar hüflerinin salgıladığı poligalaktronoz enziminin, torus üzerindeki pektin maddesini bozundurması sonucu delikçiklerin oluştuğu belirtilmiştir.

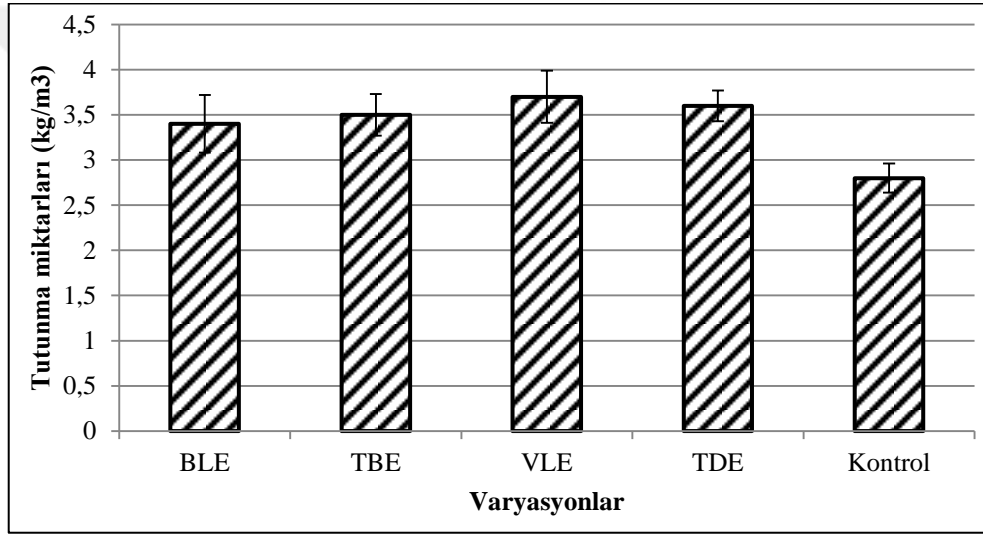
West vd., (2012) yaptıkları çalışmada, monter çamını (*Pinus radiata* D.Don) Bioprep 3000 L enzimi ile muamele etmişlerdir. Enzimatik muameleye uğratılmış örnekler taramalı elektron mikroskobu ile incelendiğinde, geçit zarlarının bozundurulduğu ortaya çıkarılmıştır. Torus üzerinde oluşan yırtıklar enzimatik muamelenin yarattığı etkiden kaynaklanmaktadır.

Durmaz vd. (2015) yaptıkları çalışmada doğu ladini diri odunu örneklerini alkali pektinaz enzimi (Bioprep 3000 L) ile muamele etmişlerdir. Yapılan çalışmada, enzimatik muamele sonrasında torus üzerinde yırtılmalar meydana gelmiştir. Torus üzerinde açılan deliklerin boyutları değişiklik göstermektedir. Geçit yapısında meydana gelen bu değişim enzimatik muamelenin sonucudur.

4.4. ACQ Maddesinin Odundaki Tutunma Miktarı

Enzimatik muamele sonrasında test ve kontrol örnekleri ACQ emprenye maddesi ile emprenye edilmiştir. Ladin odunu örneklerindeki, ACQ emprenye maddesinin tutunma miktarı değerleri Şekil 51’de verilmiştir.

Test ve kontrol örneklerinin tutunma miktarları incelendiğinde, enzimatik muameleye uğratılmış tüm örneklerin tutunma değerleri, kontrol örneklerine göre daha yüksek bulunmuştur. Enzimatik muamele sonucunda geçit zarları bozundurulmuş, hücreler arası iletimin artırılması sağlanmıştır.



Şekil 51. Test ve kontrol örneklerine ait tutunma miktarları

Enzimatik muameleye uğratılan örneklere ait tutunma miktarları arasında çok büyük bir fark bulunmamıştır. Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilmiş örneklerin tutunma miktarı, kontrol örneklerine göre % 21 daha fazla bulunmuştur. Benzer şekilde Texazym BFE enzimi ile muamele edilmiş örneklere ait tutunma miktarı da % 25 oranında artış göstermiştir.

Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklerin tutunma değerleri kontrol örneklerine kıyaslandığında % 32 oranında daha fazla bulunmuştur. Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerin tutunma değerleri, % 28 oranında artmıştır.

Tutunma değerleri istatistiksel olarak incelendiğinde, test ve kontrol örnekleri arasında anlamlı bir farklılık olduğu görülmüştür. Uygulanan enzimatik muamele, ladin

diri odun örneklerine ait tutunma değerlerini % 21-32 oranında arttırmıştır. Sadece pektinaz enzimi içeren Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri daha düşük oranda retensiyon artışı sağlamıştır. Bunun aksine Viscozyme L ve Texazym DLG enzimleri daha yüksek oranda retensiyon artışına neden olmuştur.

Selülaz aktivitesinin yüksek miktarda olması odunun önemli bir kısmını oluşturan selülozun (% 40-50) temel yapı taşlarına dönüştürülmesine neden olmaktadır (Fengel ve Weneger, 1989; Foulk, 2008). Kullanılan enzimlerin selülaz enzimi içermemesi ya da az miktarda içermesinden dolayı odun yapısında meydana gelen yıkımlanma sınırlı miktarda olmuştur.

Unligil (1972) ladin odunu örneklerini 9 haftaya kadar doğal havuzda bekletmiştir. Uygulana biyolojik modifikasyon sonucunda, örnekleri kreozotla emprenye etmiştir. Biyolojik modifikasyonun örneklerin emprenye edilebilirliğini, % 155'e kadar arttırdığını görmüştür. Artışın, uzun süre havuza daldırmadan dolayı bakteri etkisinden kaynaklandığı belirtilmiştir.

Militz (1993b) ladin odunu örneklerini farklı enzimlerle muamele etmiştir. Yapılan çalışmada enzimatik muameleye uğratılmış örneklerinin tutunma değerleri, kontrol örneklerine kıyasla % 55 oranında artmıştır.

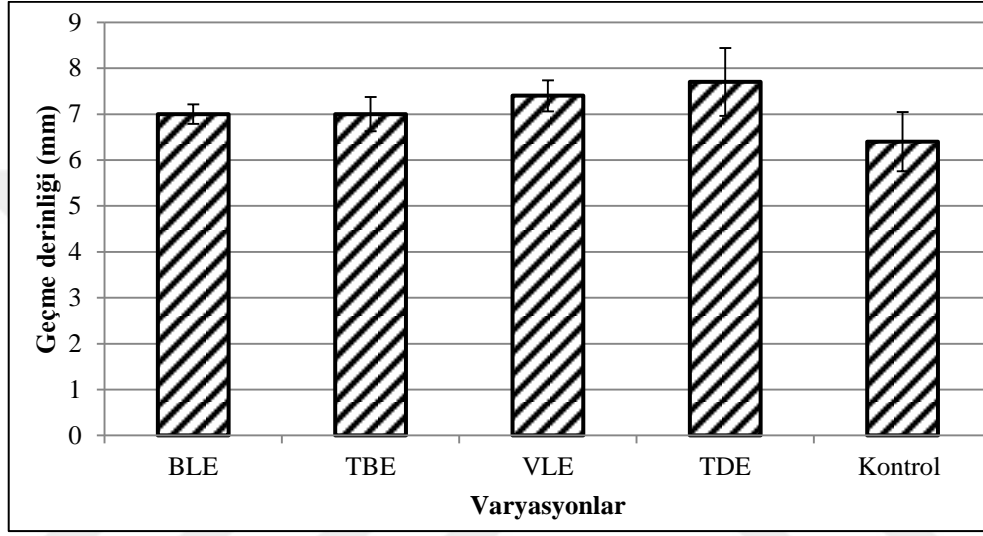
Singh vd. (1998) monteri çamını 2-12 hafta arasında havuzda bekletmişlerdir. Ardından örnekler fırça yardımıyla akrilik esaslı boya ile boyanmıştır. Kontrol örneklerinde 2-3 hücre boyanırken, iki haftalık havuzlama sonrasında 5-6 hücre boyanmıştır. 4 haftadan daha fazla bekletmede ise 10'dan fazla hücre boyanmıştır.

Panek vd. (2005) odun örneklerini *Bacillus subtilis* bakterisi ve *Trichoderma viride* mantarıyla muamele etmiştir. Ladin diri odunu örneklerinin 1 hafta boyunca *Trichoderma viride* mantarıyla muamele edilmesiyle, geçirgenlik katsayısı % 47 artmıştır. Bunun aksine *Bacillus subtilis* bakterisi ile 6 hafta boyunca yapılan muamelede geçirgenlik katsayısı % 43.5 oranında artmıştır.

Durmaz vd. (2015) yaptıkları çalışmada ladin diri odunu örneklerini % 0.5 konsantrasyonda Bioprep 3000 L alkali pektinaz enzimi ile muamele etmiştir. Enzimatik muamelenin geçirgenliğe olan etkisi cıva intrüzyon porozimetresi analizi ile incelenmiştir. Örnekler içerisine basınç altında sokulan cıva miktarına göre, enzimatik muamelenin geçirgenliği, % 13 oranında arttırdığı tespit edilmiştir.

4.5. Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesi

Enzimatik muamele sonrasında geçme derinliğini belirlemek için örnekler mordon mavisi ile boyanmıştır. Bakırın test örneklerinde, kontrol örneklerine göre bir miktar daha fazla yayıldığı görülmektedir. Analiz programıyla ölçülen geçme derinliği Şekil 52'de verilmiştir.



Şekil 52. Test ve kontrol örneklerinin geçme derinliği

Enzimatik muamele sonrasında örneklerin geçme derinliği değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen örneklerde geçme derinliği değerleri (7,0 mm) aynı bulunmuştur. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen örneklerin geçme derinliklerinde, kontrol örneklerine kıyasla % 9.38 oranında artış elde edilmiştir.

En fazla geçme derinliği 7,7 mm ile Viscozyme L enziminde meydana gelmiştir. Kontrol örneğine oranla geçme derinliğinde % 20.31 oranından artış elde edilmiştir.

En fazla ikinci geçme değeri, 7,4 mm ile Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerde elde edilmiştir. Kontrol örneğine oranla geçme derinliğinde % 15.63 oranında artış elde edilmiştir.

Ladin odunu geçirgenliği düşük türlerden bir tanesi olarak kabul edilmektedir. Geçirgenliği düşük türler için AWPA standartlarına göre minimum geçme derinliği 10 mm olarak kabul edilmektedir (AWPA, 2003; Yıldız, 2007). Enzimatik muamele sonrasında

geçme derinliğinde bir miktar artış meydana gelmiştir. Ancak AWWPA standartlarını karşılayamamıştır.

Esmer çürüklük mantarları salgıladıkları pektinaz enzimleri ile odun geçirgenliğini arttırmalarıyla bilinmektedir (Green III vd., 1996). Çürüklüğün başlangıç aşamasında pektinaz enzimi ile geçitleri bozundurarak odunu kolayca istila etmektedirler. Odunu ağırlık kaybına uğrarken, geçirgenliği de artmaktadır (Green III vd., 1995). Pektinaz enziminin zengin enzimler kullanılarak, geçit yapılarındaki pektin maddesi çözündürülmüş ve kapalı olan geçitlerin açılması sağlanmıştır. Enzim kompleksleri ile tahribatın şiddeti arttırılmıştır (Antanov vd., 2007; Foulk vd., 2008; Yanchmenev vd., 2001; Akin vd., 2001a; Akin vd., 2001b; Akin vd., 2002).

Enzimatik muamele sonrasında test ve kontrol örnekleri ACQ emprenye maddesi ile emprenye edilmiştir. ACQ yapısında amonyak ihtiva etmektedir. Taşıyıcı madde olarak kullanılan amonyak, odunu hafifçe şişirir ve geçit zarını kaplayan materyalleri çözerek tutunma ve geçme derinliği miktarlarını arttırmaktadır (Morris vd., 2002; Rahtigan ve Morrell, 2003; Rahtigan vd., 2004, Yıldız, 2010).

Enzim ile muamele edilmiş test örneklerinin geçme derinliği değerleri, kontrol örneklerine kıyasla % 9-21 oranında artmıştır. Geçmiş çalışmalar göz önüne alındığında ACQ emprenye maddesinin, ön işlem uygulanmaksızın yüksek tutunma ve geçme derinliği değerleri verdiği bilinmektedir. Test ve kontrol örnekleri arasındaki farkın sınırlı olması, emprenye maddesinden kaynaklı olabilir. İhtiva ettiği amonyak sayesinde odunu şişirerek, genişletmesi ve geçit zarlarını kaplayan materyalleri çözmesi sonucu, kontrol örneklerinde de yüksek geçme derinliği elde edilmesine neden olmuş olabilir.

Winandy ve Morrell (1997) farklı ağaç türlerine delgileme işlemi uygulamıştır. Yapılan işlem, geçme derinliğinde önemli oranda artış sağlamıştır.

Kartal ve Lebow (2002) Kanada şifalı ağacına, delgileme işlemi uygulayarak geçirgenliği arttırmaya çalışmıştır. Uygulanan modifikasyonun şiddetine bağlı olarak, geçme derinliği % 49-98 oranında artmıştır.

Morris vd. (2002) yaptıkları bir çalışmada, göknar ağacına delgileme işlemi uygulamışlardır. Örnekler CCA ve ACQ ile emprenye edilmiştir. ACQ ile emprenye edilen örneklerde, CCA'ya göre yüksek oranda geçme derinliği elde edilmiştir. Bunun sebebi olarak emprenye maddesi içerisindeki amonyak gösterilmiştir.

Lehringer vd. (2009) ladin odunu örneklerini beyaz çürüklük mantarı *Physisporinus vitreus*'a 6 hafta boyunca maruz bırakmıştır. 6 haftalık muamele sonrasında, örneklerin geçme derinliğinde önemli artışlar elde edilmiştir.

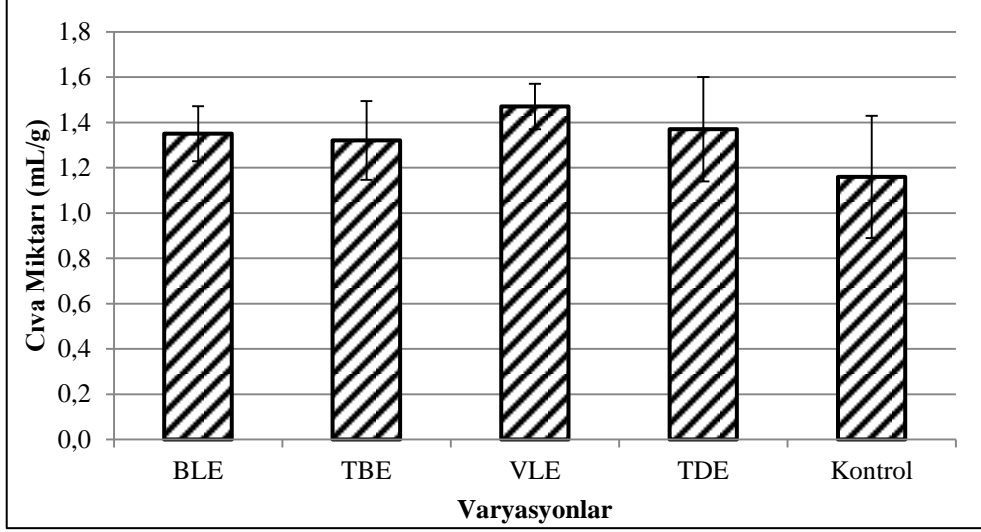
Yıldız vd. (2010) yaptıkları çalışmada ladin odununu farklı asitler ile muamele etmişlerdir. Yapılan işlem sonrasında örnekler ACQ ve CCA ile emprenye edilmiştir. CCA ile tutunma miktarlarında önemli artışlar elde edilirken, ACQ'da aynı sonuç alınamamıştır. Kontrol örneği tutunma miktarı, test örneğine oranla yüksek bulunmuştur. Bunun sebebi olarak ACQ içerisinde bulunan amonyak gösterilmiştir.

4.6. Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesi

Enzimatik muamelenin geçirgenliğine olan etkisini belirlemek amacı ile cıva intrüzyon porozimetresi analizi gerçekleştirilmiştir. Cıva ufak boşluklara, yüksek basınç altında daha fazla girebilmektedir. Bundan dolayı odun boşluk hacminin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Odunun boşluk hacmi dağılımı; emprenye edilebilme, direnç ve rutubet difüzyonu gibi odun özellikleri bakımından önemlidir (Yıldız, 1995). Enzimatik muamele odun yapısı içinde değişikliklere neden olduğu için porozite ve por boyut dağılımında farklılıklar oluşmuştur. Şekil 53'de odun örnekleri içerisine giren toplam cıva miktarı verilmiştir.

Enzimatik muamelenin örnek içerisine giren cıva miktarını arttırdığı görülmektedir. Cıva miktarı Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilmiş örneklerde, kontrol örneklerine oranla % 16.38 oranında daha fazla bulunmuştur. Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklere, kontrol örneklerine kıyasla % 13.80 oranında daha fazla cıva girişi olmuştur. Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklere, kontrol örneklerine kıyasla % 18.10 oranında daha fazla cıva girişi olmuştur. Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklere % 26.72 ile en fazla cıva girişi olmuştur.

Bioprep 3000 L ve Texazym BFE ticari enzimleri selüloz, ligninaz gibi temel bileşenleri bozunduran enzimler içermemelerinden dolayı odun içerisinde daha az miktarda yıkımlanmaya neden olmuşlardır. Bunun aksine, Viscozyme L ve Texazym DLG enzimleri, pektinaz enzimine ek olarak az miktarda selüloz, hemiselüloz ve ligninaz enzimleri içerirler. Bu nedenle odunda daha fazla yıkımlanma gerçekleşmektedir. Bunun doğal sonucu olarak, örnekler içerisine basınç altında daha fazla cıva sokulmuştur.



Şekil 53. Örneklerin içerisine giren toplam cıva miktarı

Tablo 11 incelendiğinde, enzimatik muamele sonucunda test örneklerine ait toplam cıva miktarı, toplam por alanı, ortanca por çapı ve porozite değerlerinde artışların meydana geldiği görülmektedir. Bunun aksine, tüm örneklerin kütle yoğunlukları enzimatik muamele sonrasında dahi çok fazla değişime uğramamıştır.

Tüm enzimlerin kümülatif por hacminin por çapına oranlanmış grafikleri Şekil 37-41 arasında gösterilmiştir. Kümülatif por hacmindeki en önemli artış 20 nm ile 5000 nm arasında değişen por çapında gerçekleşmiştir. Test ve kontrol örnekleri arasındaki fark, esas olarak 300-500 nm por çapları arasında meydana gelmiştir.

Schneider (1979) cıva intrüzyon porozimetresi analizi ile 30 farklı ağaç türüne ait por boyut dağılımını incelemiştir. Yapılan bu çalışmaya göre por dağılımı 3 grup altında toplanmıştır: $r < 0.1 \mu\text{m}$ (mikro metre) (mikro boşluklar veya hücre çeperi kılcalları), $0.1 - 0.5 \mu\text{m}$ (bazı küçük traheid açıklıkları) ve $r > 5 \mu\text{m}$ (büyük lümen). Bu gruplandırma yapılırken margo çapı $0.1 - 0.7 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir.

Stamm odunun mikroskobik yapısı ve farklı odun türlerine ait por yapıları hakkında bilgiler vermiştir. İğne yapraklı ağaçlara ait traheid çapları $10-50 \mu\text{m}$ arasında değişmektedir. Kuru hücre çeperi çatlakları $0.3-60 \text{ nm}$ (nanometre) arasında farklılık göstermektedir. Geçit açıklıklarının $0.02-4 \mu\text{m}$ arasında değiştiğini belirtmiştir (Plötze ve Niemz, 2011).

Enzimatik muamele sonrasında kümülatif por hacminde meydana gelen artış, Schneider ve Stamm'ın yaptığı boyut dağılımı içinde meydana gelmiştir. Meydana gelen asıl artış, $0.1-0.7 \mu\text{m}$ aralığı (margo çapı) içerisinde olmuştur. Bu durum enzimatik

muamelenin, geçit zarları üzerinde yarattığı etkiyi göstermektedir. nemli miktarda artışın meydana geldiği bir diğ er alan 1000-5000 nm arasındaki por çapıdır. Bu aralıkta bulunan porlar, geçit açıklıkları ile lümenler veya çatlaklardan oluşmaktadır (He vd. 2014, Plötze ve Niemz, 2011). Enzimatik muamele az miktarda da olsa, odun yapısını etkilemiştir.

Yüzdesel toplam cıva hacminin por çapı üzerindeki karşılaştırılması Şekil 42-46 arasında gösterilmiştir. Enzimatik muameleye uğratılmış tüm örneklere, cıvanın büyük bir kısmı 0-1000 nm por çapı aralığında sokulmuştur. Bu durum geçitlerin, geçirgenlik üzerindeki etkisini net bir şekilde ortaya koymaktadır. Yüzdesel olarak örneklere sokulan cıva miktarı incelendiğinde, en fazla artışın 50-1000 nm por çapı aralığında gerçekleştiği görülmektedir. Bu aralıkta bulunan porların neredeyse tamamını geçit zarları oluşturmaktadır.

Diang vd. (2008) yaptıkları çalışmada, farklı ağ a türlerini metakrilat ile emprenye etmişlerdir. Örneklerin emprenye öncesi ve sonrasındaki porozite ve yoğ unluk ilişkilerini cıva intrüzyon porozimetresi analizi ile incelemişlerdir. Emprenye hız ı ve polimer rentensiyonunun odun geçirgenliğiyle yüksek oranda ilişkili olduğu görülmüş tür. Yüksek geirgenliğ e sahip türler, yüksek polimer rentensiyonu ve emprenye hız ı sergilemiştir. Metakrilat ile emprenye sonrasında geçirgenlikte önemli miktarda düşüş  meydana gelmiştir. Cıva intrüzyon porozimetresi analizi ile por çapı 0.1 µm'den kk por oranının arttığı belirlenmiştir. Bunun sonucu olarak metakrilatın özellikle 0.1 µm çapından daha büyük odunun boşluklarını doldurduğu belirtilmiştir.

He vd. (2014) yaptıkları çalışmada, göknar ağ acında mikrodalga uygulayarak geçirgenliği arttırmaya çalışmışlardır. Geçirgenlik zerindeki değ işimi cıva intrüzyon porozimetresi ile incelemişlerdir. Yapılan uygulama örneklerin toplam por alanı, ortalama por çapı, porozite değ erlerini arttırmıştır. Örneklerin kütle yoğ unluklarında önemli bir değ işim meydana gelmemiştir. Basınç altında zorla sokulan cıva miktarı incelendiğinde, kontrol örneğine kıyasla test örneğinde % 9.76 oranında artış elde edilmiştir. Kümülatif por hacmindeki değ işim 284-36320 nm por çapı aralığında meydana gelmiştir. Kontrol ve test rneği arasındaki en önemli fark 8039 nm por çapında meydana gelmiştir.

Durmaz vd. (2015) yaptıkları çalışmada, ladin diri odununu Bioprep 3000 L enzimi ile muamele ederek, geçirgenliği arttırmaya çalışmışlardır. Yapılan çalışmada örnekler cıva intrüzyon porozimetresi analizi ile incelendiğinde basınç altında sokulan cıva miktarında % 13'e yakın bir artış elde edilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında toplam por alanı, ortalama por çapı ve porozite değ erlerinde artışlar elde edilmiştir. Ancak örneklerin kütle

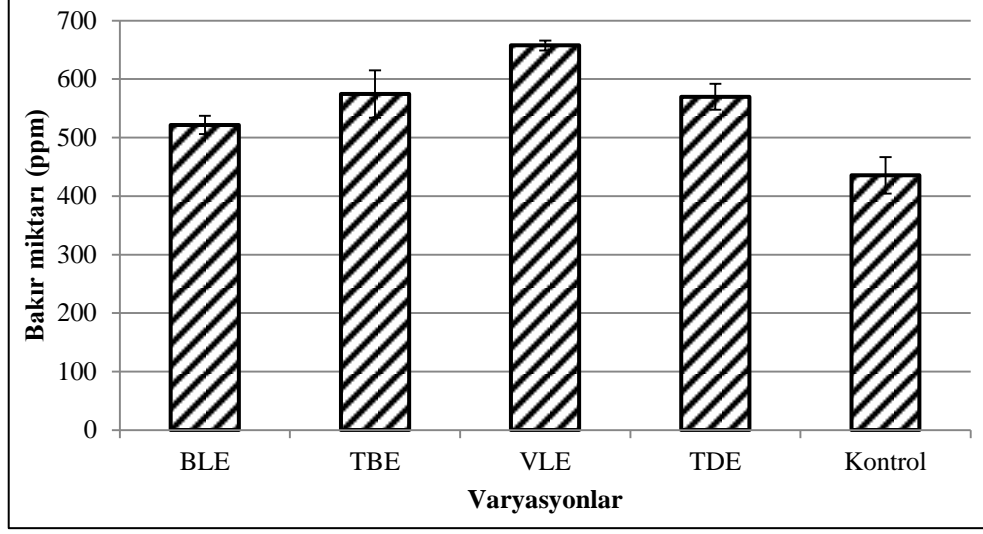
yoğunluklarında çok büyük bir değişim meydana gelmemiştir. Kümülatif por hacmindeki temel artış 100-1000 nm por çapı aralığında gerçekleşmiştir. Örneklere basınç altında sokulan toplam cıva miktardaki artış 100-10000 nm por çapı aralığında gerçekleşmiştir. Önemli miktarda değişimin meydana geldiği bu aralığın, geçit zarları tarafından oluştugu bildirilmiştir.

4.7. Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesi

Enzimatik muameleye uğratılmış ve uğratılmamış ladin odunu örnekleri ACQ emprenye maddesi ile emprenye edildikten sonra örneklerde tutunan bakır miktarını belirlemek için ICP analizi gerçekleştirilmiştir. Bakır miktarı Şekil 19’da gösterildiği üzere iki farklı kısımda incelenmiştir. Şekil 54 ve Şekil 55’de örneklerin iç ve dış kısımlarına ait bakır miktarları (ppm) verilmiştir.

Şekil 54’de görüldüğü üzere, enzimatik muameleye uğratılmış odun örneklerinin iç bölgelerinde tutunan bakır miktarı, kontrol örneklerine oranla daha fazla bulunmuştur. Örneklere bakırın tutunma miktarı 435 ppm ile 660 ppm arasında değişmektedir. Bioprep 3000 L, Texazym BFE ve Texazym DLG enzimleri ile muamele edilen odun örneklerinin iç bölgelerindeki bakır tutunma miktarı benzer değerlerde olmuştur. En fazla bakır tutunma miktarı Viscozyme L enzimi ile muamele edilen odun örneklerinde elde edilmiştir. Bioprep 3000 L, Texazym BFE, Viscozyme L, Texazym DLG enzimleri ile muamele edilen odun örnekleri ve kontrol örnekleri için sırasıyla 521.62 ppm, 574.69 ppm, 657.51 ppm, 569.81 ppm ve 435.36 ppm bakır tutunma miktarı gerçekleşmiştir.

Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örneklere ait iç bölge bakır miktarında, kontrol örneklerine oranla % 19 oranında artış meydana gelmiştir. Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklere ait iç bölge bakır miktarında, kontrol örneklerine oranla, % 32 oranında artış meydana gelmiştir.

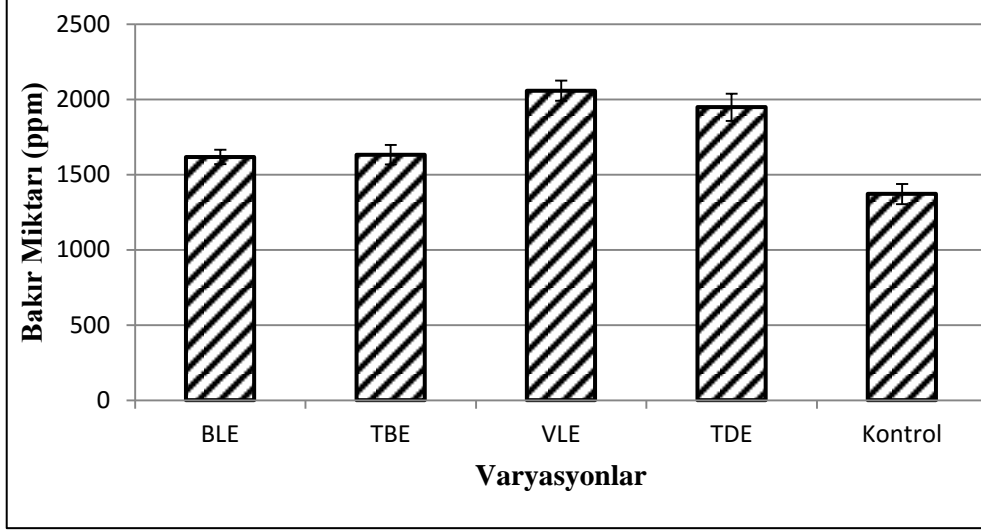


Şekil 54. Örneklerin iç bölgesindeki bakır miktarları

Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklere ait iç bölge bakır miktarında kontrol örneklerine oranla, % 51 oranında artış meydana gelmiştir. Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklere ait iç bölge bakır miktarında kontrol örneklerine oranla, % 30 oranında artış meydana gelmiştir.

Odun örneklerinin iç bölge bakır miktarlarındaki artış oranlarına bakıldığında, en fazla artış Viscozyme L enzimi ile muamele edilmiş örneklerde elde edilmiştir. Texazym DLG ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen örnekler birbirlerine yakın değerlerde artışlara neden olmuştur. Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örnekler en az miktarda artışın bulunduğu grup olmuştur.

Şekil 55'de görüldüğü üzere, enzimatik muameleye uğratılmış odun örneklerinin dış bölgelerinde tutunan bakır miktarı, kontrol örneklerine oranla daha fazla bulunmuştur. Örneklerde bakır tutunma miktarı 1370 ppm ile 2060 ppm arasında değişmektedir. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen odun örneklerinin dış bölgelerindeki bakır tutunma miktarı benzer değerlerde olmuştur. En fazla bakır tutunma miktarı Viscozyme L ve Texazym DLG enzimleri ile muamele edilen odun örneklerinde elde edilmiştir. Bioprep 3000 L, Texazym BFE, Viscozyme L, Texazym DLG enzimleri ile muamele edilen odun örnekleri ve kontrol örnekleri için sırasıyla 1617.49 ppm, 1632.56 ppm, 2058.75 ppm, 1948.60 ppm ve 1371.58 ppm bakır tutunma miktarı gerçekleşmiştir.



Şekil 55. Örneklerin dış bölgesindeki bakır miktarları

Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen örneklere ait dış bölge bakır miktarında, kontrol örneklerine oranla, % 17 oranında artış meydana gelmiştir. Texazym BFE enzimi ile muamele edilen örneklere ait dış bölge bakır miktarında kontrol örneklerine oranla, % 19 oranında artış meydana gelmiştir.

Viscozyme L enzimi ile muamele edilen örneklere ait dış bölge bakır miktarında kontrol örneklerine oranla, % 50 oranında artış meydana gelmiştir. Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklere ait dış bölge bakır miktarında kontrol örneklerine oranla, % 42 oranında artış meydana gelmiştir.

Odun örneklerinin dış bölge bakır miktarlarındaki artış oranları incelendiğinde, en fazla artışın Viscozyme L enzimi ile muamele edilmiş örneklerde elde edildiği bulunmuştur. Viscozyme L enziminden sonra en fazla bakır tutunma miktarı Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerde bulunmuştur. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen örnekler birbirlerine yakın değerler ile bakır miktarındaki en düşük artışlara neden olan enzim grubu olmuştur.

Enzimlerin odun bileşenleri üzerindeki etkisine bağlı olarak bakır tutunma miktarlarındaki artış oranları değişmiştir. Odun bileşenlerindeki yıkımlanmanın artması bakır tutunma miktarını arttırmıştır. Bu bağlamda bakır tutunma miktarında elde edilen en fazla artış Viscozyme L ve Texazym DLG enzimleri ile muamele edilmiş odun örneklerinde bulunmuştur. Bakır tutunma miktarında en düşük artışlar ise Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen odun örneklerinde bulunmuştur.

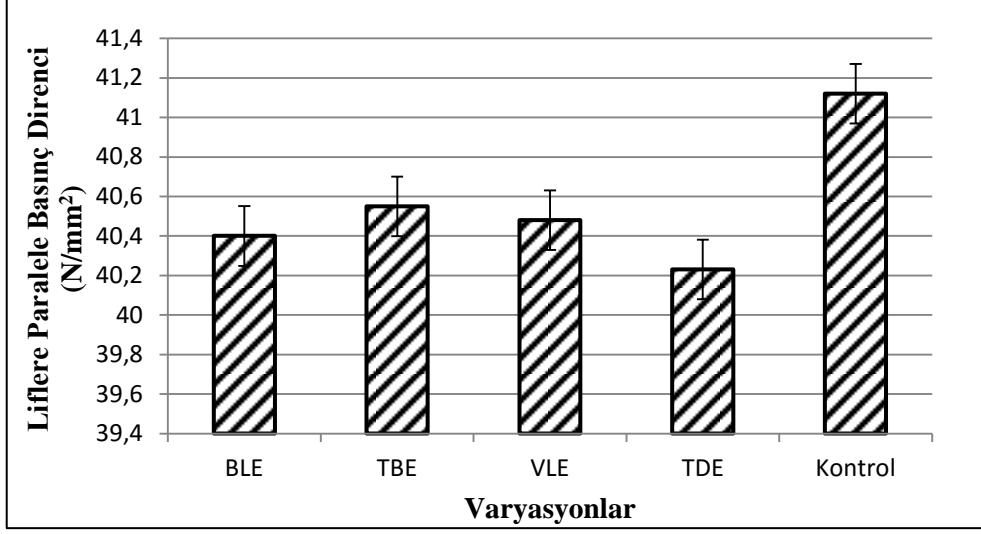
Yıldız vd. (2011) yaptıkları çalışmada ladin odunu örneklerini *Bacillus licheniformis* bakterisi ile 3 ay boyunca muamele etmişlerdir. Bakteriyel muamele sonrasında örnekler % 2 konsantrasyondaki CCA-C ve CBA-A emprenye maddeleriyle emprenye edilmiştir. Örneklerde tutunan bakır miktarı X-Ray floresan spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bakteri ile muamele edilen örnekler CCA-C ile emprenye edildiğinde bakır miktarında ilk ay % 89, ikinci ay % 103, üçüncü ay ise % 45 oranında artış elde edilmiştir. Aynı sonuçlar CBA-A ile emprenye edilen örneklerde elde edilememiştir. Bakır miktarında ilk ay % 17, ikinci ay % 3, üçüncü ay % -2 oranında artış meydana gelmiştir. CBA-A emprenye maddesinin yapısında % 49 oranında bakır olması, benzer artışın elde edilememesine neden olarak gösterilmiştir.

4.8. Liflere Paralel Basınç Direnci

Enzimatik muamelenin örneklerin mekanik direnç değerlerine olan etkisini belirlemek amacı ile liflere paralel basınç direnci testi gerçekleştirilmiştir. Test ve kontrol örneklerine ait liflere paralel basınç direnci değerleri Şekil 56'da verilmiştir.

Enzimatik muamele sonrasında test ve kontrol örneklerine ait basınç direnci değerleri incelendiğinde, uygulanan biyolojik modifikasyonun direnç değerleri üzerinde çok fazla etkili olmadığı görülmektedir. Liflere paralel basınç direnci değerleri istatistiksel olarak da incelendiğinde test ve kontrol örnekleri arasında anlamlı bir değişiklik olmadığı görülmüştür.

Bioprep 3000 L enzimi ve Texazym BFE enzimi ile muamele edilmiş örneklere ait basınç direnci değerlerinde % 1.39 ve % 1.75 oranında azalma meydana gelmiştir. Viscozyme L enzimi ve Texazym DLG enzimi ile muamele edilmiş örneklere ait basınç direnci değerlerinde % 2.16 ve % 1.56 oranında azalma meydana gelmiştir. Bütün test örneklerin liflere paralel basınç direnci değerlerinde meydana gelen azalma % 2.5'in altında kalmıştır. Lignin miktarının değişmesi basınç direnci değerlerinde azalma veya artmaya neden olmaktadır (Berkel, 1970). Çalışmada kullanılan ticari enzimlerin içerisinde lignin bozunduruğu enzim bulunmaması veya az miktarda bulunması basınç direnci değerlerini çok az oranda etkilemiştir.



Şekil 56. Liflere paralel basınç direnci değerleri

Enzimatik muameleye uğratılmamış kontrol örneklerine ait liflere paralel basınç direnci değerleri geçmiş çalışmalarla benzer değerlerde bulunmuştur (Erdin ve Bozkurt, 2013; Keskin, 2003).

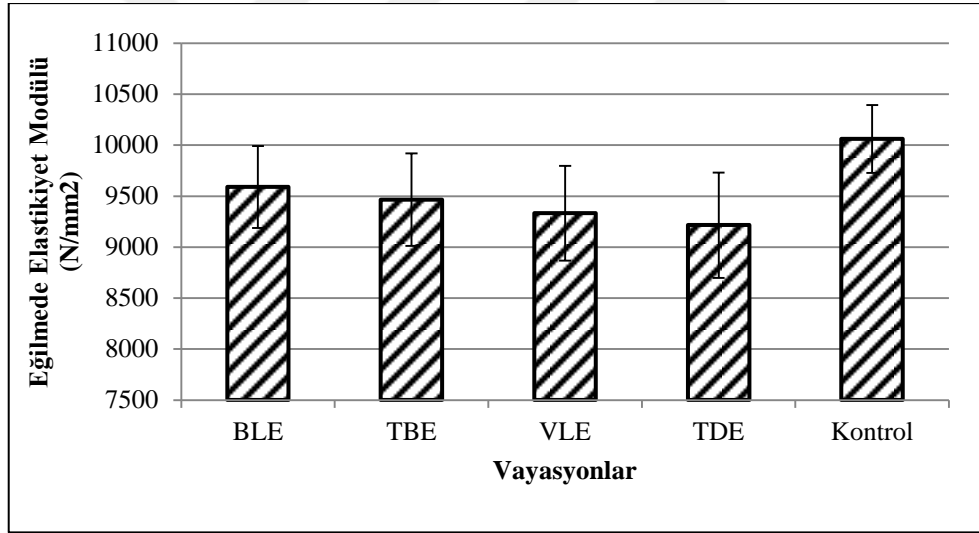
Yıldız vd. (2010) yaptıkları çalışmada doğu ladini odununu asit ile muamele ederek geçirgenliği arttırmaya çalışmıştır. Asit ile muamelenin odun örnekleri üzerinde yarattığı olumsuz etkiyi belirlemek için liflere paralel basınç direnci testi gerçekleştirilmiştir. Kullanılan asit türüne bağlı olarak basınç direnci değerlerinde % 12-31 arasında azalma meydana gelmiştir. Fosforik asit, sülfürik aside göre daha fazla direnç kaybına neden olmuştur.

Yıldız vd. (2012) yaptıkları bir başka çalışmada ladin diri odunu örneklerini *Bacillus licheniformis* bakterisi ile muamele ederek, geçirgenliğe olan etkiyi incelemişlerdir. Örneklerin muamele süre 1 ile 3 ay arasında değişmektedir. Bakterinin odun üzerinde yarattığı olumsuz etkiyi belirlemek için liflere paralel basınç direnci testi gerçekleştirilmiştir. Basınç direnci değerleri muamele süresine bağlı olarak değişmiştir. İlk ayda % 3.64 oranında azalma meydana gelmiştir. Bunu takiben 2. ayda % 2.36, 3. ayda % 2.57 oranında liflere paralel basınç direnci değerlerinde azalma meydana gelmiştir.

4.9. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülü

Enzimatik muamelenin örneklerin mekanik direnç değerlerine olan etkisini belirlemek amacı ile eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri belirlenmiştir. Test ve kontrol örneklerine ait eğilmede elastikiyet modülü ve eğilme direnci değerleri Şekil 57 ve Şekil 58’de verilmiştir.

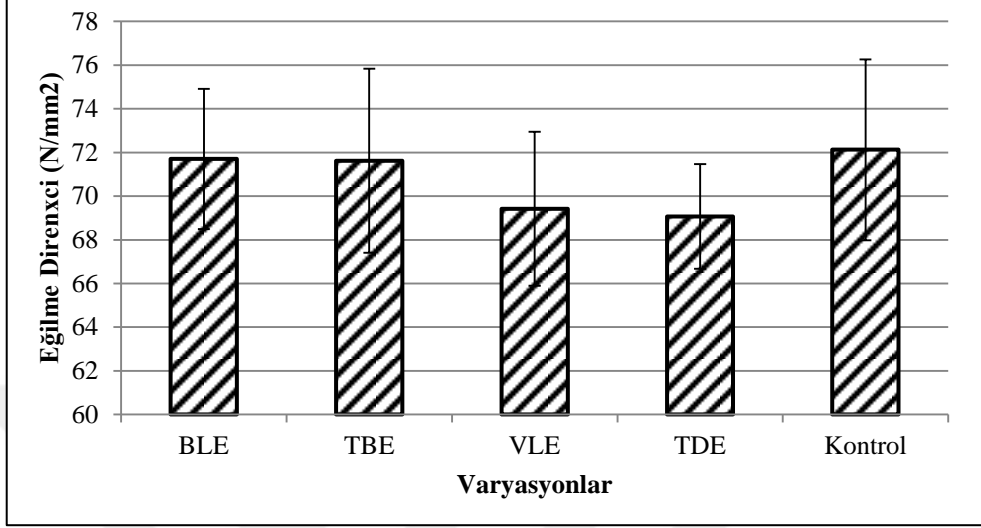
Şekil 57’de verilen eğilmede elastikiyet modülü değerleri incelendiğinde, enzimatik muamelenin odun örneklerini bir miktar etkilediği görülmektedir. Eğilmede elastikiyet modülü değerleri kullanılan enzime göre % 5-9 arasında bir azalmaya neden olmuştur. Bioprep 3000 L enzimi % 5.49; Texazym BFE enzimi % 5.92; Viscozyme L enzimi % 7.24; Texazym DLG enzimi % 8.41 oranında eğilmede elastikiyet modülünde azalmaya neden olmuştur.



Şekil 57. Eğilmede elastikiyet modülü değerleri

Enzimatik muamele sonrasında Şekil 58’de verilen ortalama eğilme direnci değerleri incelendiğinde, enzim türüne göre % 0.5- 5 arasında değiştiği görülmektedir. Bioprep 3000 L enzimi % 0.58; Texazym BFE enzimi % 0.69; Viscozyme L enzimi % 3.74, Texazym DLG enzimi % 4.23 oranında eğilme direnci değerlerinde azalmaya neden olmuştur. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimlerine ait eğilme direnci değerleri birbirlerine çok yakın olup, en az oranda azalmaya neden olmuşlardır. İstatistiksel olarak da kontrol örneği ile aralarında anlamlı bir fark yoktur. Bunun aksine Viscozyme L ve Texazym DLG

enzimlerine ait eğilme direnci değerler benzer olup, en fazla oranda azalmaya neden olmuşlardır.



Şekil 58. Eğilme direnci değerleri

Odunun hücre çeperi temel bileşenlerinden olan selüloz, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini direk olarak etkilemektedir (Örs, 2008). Yüksek polimerizasyon derecesi ve doğrusal zincir dizilimine sahip olmasından dolayı selüloz direnç özelliklerini etkilemektedir. Aynı zamanda hemiselüloz da selüloz ve ligninle matris oluşturması ve ilişkili olması nedeniyle direnç değerlerini etkilemektedir (Rowell, 2012). Eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri göz önüne alındığında, enzimatik muamelelerin selüloz ve hemiselülozu bir miktar bozundurduğu düşünülmektedir. Direnç değerlerinde meydana gelen azalma, kullanılan enzimlerin meydana getirdiği şiddete göre değişiklik göstermiştir.

Enzimatik muameleye uğratılmamış kontrol örneklerine ait eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerleri geçmiş çalışmalarla benzer değerlerde bulunmuştur (Erdin ve Bozkurt, 2013; Keskin, 2003).

Efransjah vd. (1989) ladin odunu örneklerini *Bacillus subtilis* bakterisi ile 5 ay boyunca muamele etmiştir. Biyolojik modifikasyon sonrasında örneklerin direnç değerleri incelenmiştir. Bakteri ile muamele elastikiyet modülünde % 9.3 oranında, eğilme direncinde % 17 oranında azalmaya neden olmuştur.

Winandy ve Morrell (1997) farklı ağaç türlerine, iğne yoğunluğu ve derinliği değişen delgileme işlemi uygulamıştır. Uygulama sonrasında örneklere ait eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde % 0-10; eğilme direnci değerlerinde % 15-25; kırılma anındaki maksimum yük değerlerinde % 30-50 arasında azalma meydana gelmiştir.

Morrell vd. (1998) yaptıkları bir başka çalışmada, farklı ağaç türlerine delgileme işlemi uygulayarak penetrasyonu arttırmaya çalışmıştır. Delgileme işlemi uygulanan ağaç türüne ve uygulama değişkenlerine göre kesme direncinde % 2-57 arasında azalmaya neden olmuştur.

He vd. (2014) yaptıkları çalışmada, göknar ağacına mikrodalga uygulaması yaparak geçirgenliğe olan etkisini incelemişlerdir. Uygulama sonrasında odunun mekanik özellikleri incelenmiştir. Mikrodalga uygulamasının şiddeti arttıkça eğilmede elastikiyet modülünde % 2.5-17.3 oranında; eğilme direncinde en fazla % 14.4 oranında azalma meydana gelmiştir.

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada ladin diri odunu örnekleri, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan; Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym BFE, Texazym DLG enzimleri ile muamele edilerek, geçirgenliği arttırılmaya çalışılmıştır. Enzimatik muamele uygulanmış test ve kontrol örnekleri Celcure AC 500 (ACQ) empenye maddesi ile empenye edilmiştir. Örneklerin tutunma ve geçme derinliği değerleri belirlenmiştir. Bunlara ek olarak enzimatik muamelenin etkileri ışık mikroskobu, elektron mikroskobu, cıva intrüzyon porozimetresi ve bakır miktarı analizi (ICP) ile belirlenmeye çalışılmıştır.

5.1. Ağırlık Kayıplarına Ait Sonuçlar

Enzimatik muamele sonrası test örneklerinde, kontrol örneklerine kıyasla bir miktar ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Belirlenen enzimler, farklı süre ve konsantrasyonlarda odun örneklerine uygulanmıştır. Enzimatik muamele için üç farklı konsantrasyon seçilmiştir. Ezim konsantrasyonu arttıkça, ağırlık kayıpları da artmıştır. % 1 konsantrasyondan sonra ağırlık kayıplarındaki değişim çok fazla olmamıştır. % 1 ve % 3 enzim konsantrasyonunda meydana gelen ağırlık kayıpları benzer oranda bulunmuştur. Enzimatik muamele 7 gün, 14 gün ve 28 gün olmak üzere üç farklı sürede uygulanmıştır. Konsantrasyonun aksine, artan muamele süresi ağırlık kayıplarını etkilememiştir. Odun örneklerinin 7 günden sonra enzim ile muamele edilmesi, ağırlık kayıplarında bir artışa neden olmamıştır.

Enzimatik muamelenin uygulanabilirliği ve maliyeti göz önüne alındığında, en az sürede, etkili en düşük konsantrasyon belirlenmiştir. Buna göre bütün enzimler için % 1 konsantrasyonda, 7 gün muamele süresinin en uygun olduğu değerlendirilmektedir. Söz konusu süre ve konsantrasyonda muamele edilen örneklerde, Bioprep 3000 L enzimi için % 1.75; Viscozyme L enzimi için % 1.69; Texazym BFE enzimi için % 2.29; Texazym DLG enzimi için % 1.72 ağırlık kaybı meydana gelmiştir. Enzimatik muamele sonrasında meydana gelen ağırlık kayıpları göz ardı edilebilir boyutta olup, birçok uygulama alanı için tolere edilebilir düzeyde olduğu düşünülmektedir.

5.2. Geçit Zarında Pektin Maddesinin İşaretlenmesine Ait Sonuçlar

Enzimatik muameleye uğratılmış test ve kontrol örnekleri ışık mikroskobu ile incelendiğinde, aralarında önemli farklılıkların bulunduğu görülmüştür. Enzim ile muamele edilmemiş kontrol örneği toluidin mavisi ile muamele edildiğinde, geçitler kırmızıya boyanmıştır. Bu durum geçitlerin yapısında bulunan pektin maddesinin varlığını göstermektedir. Geçit membranının yapısında önemli oranda pektin maddesinin bulunduğu geçmiş çalışmalarda ispat edilmiştir. Enzimatik muameleye uğratılmış odun örneklerinden alınan kesitler incelendiğinde, benzer duruma rastlanmamıştır. Geçitlerin kırmızıya boyanması söz konusu değildir. Enzimatik muamele sonucu, pektin maddesi odun yapısından uzaklaştırılmıştır. Tüm ticari enzimler pektinaz enzimi içerdikleri için pektin maddesini parçalayarak, geçitlerin yapısından ayrılmasını sağlamıştır.

5.3. Geçit Yapısında Meydana Gelen Bozunmaların Belirlenmesine Ait Sonuçlar

Enzimatik muameleye uğratılmış test ve kontrol örneklerinin yapılarında meydana gelen değişim taramalı elektron mikroskobu ile ortaya çıkartılmıştır. Enzim ile muamele edilmemiş kontrol örneği incelendiğinde geçitlerin yarıdan fazlasının kapalı olduğu görülmüştür. Enzimatik muamele sonrasında kapalı olan geçitlerin üzerinde yırtılmalar meydana gelmiştir. Aynı zamanda geçit açıklıklarında bir miktar genişleme görülmüştür.

Meydana gelen tahribatın şiddeti, enzimlerin bileşenlerine bağlı olarak değişmektedir. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri yapılarında bulduklarını pektinaz enzimi sayesinde, torus üzerinde bulunan pektin tabakasını uzaklaştırarak yırtılmalara neden olmuştur. Viscozyme L ve Texazym DLG enzimleri yapılarında pektinaz enzimi haricinde selüloz ve ligninaz enzimleri de bulundurmaktadır. Bu enzimler, geçit yapısını oluşturan diğer bileşenleri de (selüloz, hemiselüloz, lignin) bir miktar bozundurmıştır. Bu durum torusun delinmesine, geçit aralığının daha fazla büyümesine neden olmuştur.

Enzimatik muameleye rağmen bazı geçitlerin halen kapalı olduğu görülmüştür. Geçitlerde ekstraktif madde birikmesiyle kabuklaşma meydana gelmektedir. Kabuklaşma yoğunluğunun enzimatik muameleyi etkilediği düşünülmektedir. Bu nedenle bazı geçitler enzimatik muamele ile tahribata uğratılamamıştır.

5.4. ACQ Maddesinin Odundaki Tutunma Miktarına Ait Sonuçlar

Enzimatik muamele sonrasında emprenye maddesi tutunma miktarlarında önemli oranda artışlar meydana gelmiştir. Kullanılan enzime bağlı olarak tutunma miktarında % 21-32 arasında artış sağlanmıştır. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri % 21 ve % 25 ile benzer oranda artış sağlamışlardır. Bunun aksine Viscozyme L ve Texazym DLG enzimleri % 32 ve % 28 ile tutunma miktarında en fazla artışın elde edildiği enzimler olmuştur. Kullanılan enzimlerin odun bileşenleri üzerindeki etkisine göre tutunma miktarları değişmektedir. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri, pektin maddesini çözündürerek, kapalı geçitler üzerinde yırtılmalara neden olmuştur. Viscozyme L ve Texazym DLG enzimleri ise pektin maddesini çözündürmesinin yanında, geçit yapısındaki diğer bileşenleri de bozundurarak geçitler üzerinde daha fazla tahribatın meydana gelmesine neden olmuştur. Buna göre, en fazla tutunma miktarları Viscozyme L ve Texazym DLG enzimlerinde elde edilmiştir. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ise daha düşük oranda tutunma miktarında artış sağlamıştır.

5.5. Odun Koruma Maddesi Geçme Derinliğinin Belirlenmesine Ait Sonuçlar

Enzimatik muameleye uğratılmış test ve kontrol örnekleri emprenye edildikten sonra geçme derinlikleri belirlenmiştir. Kontrol örnekleri daha az miktarda boyanırken, enzimatik muameleye uğratılmış örnekler daha fazla boyanmıştır. Enzimatik muamele geçme derinliğinde % 9-21 arasında artışların elde edilmesine neden olmuştur. Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri, % 9.37 ile aynı oranda artış sağlamışlardır. Texazym DLG ve Viscozyme L enzimleri % 15.63 ve % 20.31 ile en fazla artışların elde edildiği enzimler olmuştur. Enzimatik muamelenin geçitler üzerinde meydana getirdiği etkiye bağlı olarak geçme derinliği değerleri değişmiştir.

5.6. Odun Örneklerine Ait Por Boyut Dağılımının Belirlenmesine İlişkin Sonuçlar

Enzimatik muamele öncesi ve sonrasında, ladin odunu örneklerine ait boşluk hacmini belirlemek için cıva intrüzyon porozimetresi analizi gerçekleştirilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında, test örneklerine ait toplam cıva miktarı, toplam por alanı, ortanca por çapı ve porozite değerlerinde artış meydana gelmiştir. Bunun aksine enzimatik muamele kütle yoğunluğunda önemli bir değişikliğe neden olmamıştır. Enzimatik muamele sonrasında meydana gelen değişiklikler, enzim türüne göre farklılık göstermektedir.

Odun içerisine basınç altında sokulan cıva miktarı, enzimatik muamele sonrasında değişmiştir. Meydana gelen artış uygulanan enzim türüne göre % 13-27 arasında değişmektedir. Texazym BFE ve Bioprep 3000 L enzimleri, kontrole oranla % 13.80 ve % 16.38 ile en düşük artışın elde edildiği enzimlerdir. Bunun aksine Texazym DLG ve Viscozyme L enzimleri, kontrole oranla % 18.10 ve % 26.72 ile en fazla artışın elde edildiği enzimler olmuştur. Enzimatik muamele sonrasında örnekler içerisine sokulan cıva miktarındaki artış, kapalı olan geçitlerin açılmasına bağlı olarak değişmiştir. Enzim komplekslerinin, bireysel enzimlere göre odun yapısal bileşenlerini daha fazla tahrip ettiği bilinmektedir. Bu duruma göre örnekler içerisine sokulan cıva miktarı farklılık göstermiştir.

Kümülatif por hacmindeki artışlar incelendiğinde, değişimin 20 nm ile 5000 nm arasında gerçekleştiği görülmektedir. Por hacminde meydana gelen bu artış, geçit açıklığı aralığında meydana gelmiştir. Test ve kontrol örnekleri arasındaki temel fark 300-500 nm arasında bulunmuştur. Aynı şekilde yüzdesel toplam cıva hacminin por çapı üzerindeki değişimi incelendiğinde, artışların önemli bir kısmının 20 nm ile 5000 nm arasında meydana geldiği görülmektedir. Geçmiş çalışmalarda da belirtildiği üzere, bu değerler ladin odunu geçit zarı çap değerleri içerisindeydi. Uygulanan enzimatik muamelenin geçit zarları üzerinde etkili olduğu açıkça görülmektedir.

5.7. Odun Örneklerinde Bulunan Bakır Miktarının Belirlenmesine Ait Sonuçlar

Emprenye işleminden sonra bakır miktarının odun içerisindeki dağılımını belirlemek için ICP analizi gerçekleştirilmiştir. Örneklerde tutunan bakır miktarı iki bölümde incelenmiştir. Enzimatik muamele sonrasında her iki bölümde bulunan bakır miktarında

önemli artışların meydana geldiği tespit edilmiştir. Ladin odunu iç bölge bakır miktarı artış oranları, % 19-51 arasında değişmektedir. Bakır miktarında en fazla artış % 51 ile Viscozyme L enzimi ile muamele edilen odun örneklerinde gerçekleşmiştir. Texazym BFE ve Texazym DLG enzimleri birbirine yakın değerlerde artışlara neden olmuştur. Texazym BFE enzimi % 32; Texazym DLG enzimi % 30 oranında bakır miktarında artışa neden olmuştur. İç bölgedeki en düşük artış miktarı % 19 ile Bioprep 3000 L enzimi ile muamele edilen odun örneklerinde meydana gelmiştir.

Enzimatik muamele odun örnekleri dış bölgesinde bulunan bakır miktarında da önemli oranda artışlara neden olmuştur. Dış bölgede meydana gelen bakır miktarındaki artış, % 17-50 arasında değişmektedir. İç bölgeye benzer şekilde, bakır miktarındaki en fazla artış % 50 ile Viscozyme L enzimi ile muamele edilen odun örneklerinde meydana gelmiştir. Ardından % 42 ile bakır miktarındaki en fazla ikinci artış Texazym DLG enzimi ile muamele edilen örneklerde meydana gelmiştir. Bakır miktarındaki en düşük artış, Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimleri ile muamele edilen odun örneklerinde meydana gelmiştir. Texazym BFE enzimi için % 19, Bioprep 3000 L enzimi için % 17 oranında bakır miktarında artış meydana gelmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre enzimatik muamelenin bakır miktarını arttırdığı açıkça görülmektedir. Meydana gelen artışlar kullanılan enzime ve enzim bileşenine göre değişiklik göstermektedir.

5.8. Liflere Paralel Basınç Direncine Ait Sonuçlar

Enzimatik muamele sonrasında örneklerin mekanik direnç değerlerini incelemek amacı ile liflere paralel basınç direnci testi gerçekleştirilmiştir. Enzimatik muamele örneklerin liflere paralel basınç direnci değerlerinde bir miktar azalmaya neden olmuştur. Enzim türüne göre değişmekle beraber, liflere paralel basınç direnci değerlerinde, % 1-2.5 arasında azalma meydana gelmiştir. En düşük direnç kaybına Texazym BFE (% 1.39) ve Viscozyme L (% 1.56) enzimleri neden olmuştur. Bunun aksine en fazla direnç kaybına, Bioprep 3000 L (% 1.75) ve Texazym DLG (% 2.16) enzimleri neden olmuştur. Enzimler arasındaki direnç kayıpları çok fazla değildir. Lignin miktarındaki değişim, liflere paralel basınç direnci değerlerini önemli oranda etkilemektedir. Kullanılan enzimler içerisindeki ligninaz miktarı sınırlı miktarda bulunmaktadır. Bu durum bütün enzimlerin, birçok kullanım alanında önemsenmeyecek derecede düşük direnç kayıpları oluşturmalarına neden olmuştur.

5.9. Eğilme Direnci ve Eğilmede Elastikiyet Modülüne Ait Sonuçlar

Enzimatik muamelenin eğilme direnci ve elastikiyet modülü değerlerine olan etkisi incelenmiştir. Enzimatik muamele eğilmede elastikiyet modülü değerlerinde % 5-9 arasında bir azalmaya neden olmuştur. En düşük direnç kaybına Bioprep 3000 L (% 5.49) ve Texazym BFE (%5.92) enzimleri neden olmuştur. Bunun aksine en fazla direnç kaybına Viscozyme L (% 7.24) ve Texazym DLG (% 8.41) enzimleri neden olmuştur. Enzimler arasında önemli miktarda direnç kayıpları meydana gelmemiştir.

Enzimatik muamele örneklerin eğilme direnci değerlerini bir miktar etkilemiştir. Enzimatik muamele sonrasında eğilme direnci değerlerinde, % 0.5-5 arasında bir azalma meydana gelmiştir. Bioprep 3000 L (% 0.58) ve Texazym BFE (% 0.69) neredeyse hiç azalmaya neden olmamıştır. Bunun aksine Viscozyme L (% 3.74), Texazym DLG (% 4.23) enzimleri, eğilme direnci değerlerinde bir miktar azalmaya neden olmuştur. Ancak meydana gelen kayıplar % 5'in altında kalmıştır.

Hücre çeperi temel bileşenlerinden olan selüloz ve hemiselüloz oranlarındaki değişim, eğilme direnci ve eğilmede elastikiyet modülü değerlerini önemli oranda etkilemektedir. Texazym DLG ve Viscozyme L ticari enzimleri yapılarında pektinaz enzimine ek olarak selülaz hemiselülaz ve ligninaz enzimleri de bulundurmaktadır. Bu enzimler, sadece pektinaz enziminden oluşan Bioprep 3000 L ve Texazym BFE enzimlerine göre odun bileşenlerinde daha fazla tahribatın oluşmasına neden olmuştur. Buna bağlı olarak direnç değerlerindeki kayıplar da artmıştır. Buna rağmen meydana gelen direnç kayıplarının birçok kullanım alanı için önemsizmeyecek kadar düşük olduğu düşünülmektedir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmada, Türkiye’de özellikle Doğu Karadeniz Bölgesinde doğal olarak yetişen, bölgede ve endüstride yaygın olarak kullanılan doğu ladini (*Picea orientalis* L.) diri odunu, tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan Bioprep 3000 L, Viscozyme L, Texazym BFE, Texazym DLG enzimleri ile muamele edilmiştir. Enzimatik muamele sonrasında odun örneklerinde meydana gelen değişimler yapısal ve mekanik test yöntemleriyle incelenmiştir. Bu amaçla taramalı elektron mikroskobu incelemesi, ışık mikroskobu incelemesi, cıva intrüzyon porozimetresi analizi ve ICP analizi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçların, geçirgenliği düşük türler için orman ürünleri sanayisinde değerlendirilmesi hedeflenmiştir.

Enzimatik muamele odun örneklerinde bir miktar ağırlık kaybına neden olmuştur. Meydana gelen ağırlık kayıpları, birçok kullanım alanı için göz ardı edilebilir sınırlar içerisinde. Kullanılan enzimlerin yapılarında, selüloz aktivitesinin hiç olmaması ya da çok düşük miktarda olması, ağırlık kayıplarının düşük miktarda kalmasını sağlamıştır. Enzimatik muamele ile geçit yapılarındaki pektin maddesi uzaklaştırılarak kapalı olan geçitlerin açılması hedeflenmiştir. Işık mikroskobu ve elektron mikroskobu ile yapılan incelemelerde geçit yapılarının tahribata uğradığı görülmüştür. Enzimatik muameleye rağmen odunun genel yapısında önemli bir değişikliğe rastlanmamıştır.

Enzimatik muamele sonrasında odundaki tutunma ve penetrasyon derinliği değerlerinde önemli artışlar elde edilmiştir. Aynı zamanda enzimatik muamele odun boşluk hacminde değişime neden olmuştur. Örnekler içerisine basınç altında sokulan cıva miktarında önemli oranda artışlar elde edilmiştir. Meydana gelen değişimlerin por çapı aralığında olduğu yapılan analiz ile belirlenmiştir. Enzimatik muameleye uğratılan örneklerde tutunan bakır miktarlarında da önemli artışlar meydana gelmiştir. Yapılan biyolojik modifikasyon, emprenye maddesinin odunun merkezine doğru ulaşmasını sağlamıştır.

Enzimatik muamele örneklerin mekanik direnç değerlerinde bir miktar azalmaya neden olmuştur. Mekanik direnç değerlerinde meydana gelen azalma birçok uygulama alanı için göz ardı edilebilir değerlerde olduğu düşünülmektedir. Elde edilen kayıplar, geçmiş çalışmalara kıyasla çok daha düşük bulunmuştur. Bu durum tekstil endüstrisinde kullanılan enzimlerin, odun koruma alanında da kullanılabileceğini göstermektedir.

AWPA standartlarına göre yeterli geçme derinliği ve tutunma değerleri enzimatik muamele ile elde edilememiştir. Ancak ağaç malzemenin kullanım alanlarına göre istenilen geçme derinlikleri değişmektedir. Yüzey işlemleri, su iticilik, yangına karşı koruma, sertlik kazandırma gibi modifikasyon ve koruma işlemleri için odunun yüzey ve yüzey altı katmanının emprenye edilmesi yeterlidir. Mantar, böcek gibi yüksek dayanım isteyen kullanım alanlarında, odunun tamamı ya da tamamına yakınının emprenye edilmesi istenir.

Köpük sistemleri ile yangına karşı koruma, tuzlu solüsyonlar ile yangına karşı koruma, su iticilik, sıvı buharına karşı koruma, UV'ye karşı koruma gibi uygulamalarda yüzey katmanı veya yüzey altı katmanının emprenye edilmesi yeterli olmaktadır. Uygulanan enzimatik muamele ile yüzey ve yüzey altı katmanında yeterli geçme derinliğini sağlayacaktır. Enzimatik muamele bu tür uygulamalar için rahatlıkla kullanılabilir.

Biyolojik bozunmaya veya dayanıklılığa karşı tam penetrasyon ya da diri odunun emprenye edilmesi istenir. Enzimatik muamele yüksek geçme derinliği isteyen kullanım alanlarında, istenileni sağlayamasa da tutunma ve geçme derinliği miktarlarında artış sağlayarak korumaya daha fazla katkı sağlayacaktır.

Enzim teknolojisi her geçen gün gelişmektedir. Geçit yapılarındaki tahribatı arttırarak, geçirgenliği daha da arttırmak mümkün olabilir. Bu amaçla kullanılan enzimlere, ekstraktifleri parçalayabilen çeşitli enzim karışımları da ekleyerek, geçitlerdeki kabuklaşmanın önüne geçilebilir. Bu çalışmada kullanılan enzimler, tekstil endüstrisi için üretilen enzimlerdir. Aynı üretim teknolojisi odun üzerinde geliştirilerek, hücre çeperini oluşturan temel bileşenlere zarar vermeden ya da minimum zararlar, geçirgenliği düşük olan türlerin geçirgenliği arttırılabilir. Bu sayede kullanım yerine göre ağaç malzemenin ömrü arttırılabilir.

7. KAYNAKLAR

- Abell, A. B., Willis, K. L. ve Lange, D. A., 1999. Mercury Intrusion Porosimetry And Image Analysis Of Cement-Based Materials, Journal of Colloid and Interface Science, 211,1, 39-44.
- Acuña-Argüelles, M. E., Gutiérrez-Rojas, M., Viniegra-González, G. ve Favela-Torres, E., 1995. Production and Properties of Three Pectinolytic Activities Produced by *Aspergillus Niger* in Submerged and Solid-State Fermentation, Applied microbiology and biotechnology, 43,5, 808-814.
- Aehle, W., 2006. Enzymes in Industry: Products and Applications, Third Edition, John Wiley & Sons, Germany.
- Agrawal, P. B., Nierstrasz, V. A., Klug-Santner, B. G., Gübitz, G. M., Lenting, H. ve Warmoeskerken, M. M., 2007. Wax Removal for Accelerated Cotton Scouring with Alkaline Pectinase, Biotechnology journal, 2,3, 306-315.
- Akin, D. E., Foulk, J. A., Dodd, R. B. ve McAlister, D. D., 2001a. Enzyme-Retting of Flax and Characterization Of Processed Fibers, Journal of Biotechnology, 89,2, 193-203.
- Akin, D. E., Foulk, J. A., Dodd, R. B., ve McAlister, D. D., 2001b. Enzyme-Retting of Flax and Characterization of Processed Fibers, Journal of Biotechnology, 89,2, 193-203.
- Akin, D. E., Foulk, J. A., ve Dodd, R. B., 2002. Influence on Flax Fibers of Components in Enzyme Retting Formulations, Textile Research Journal, 72,6, 510-514.
- Alaoui-Sossé, B., Genet, P., Vinit-Dunand, F., Toussaint, M. L., Epron, D. ve Badot, P. M., 2004. Effect of Copper On Growth in Cucumber Plants (*Cucumis Sativus*) and Its Relationships with Carbohydrate Accumulation and Changes in Ion Contents, Plant Science, 166,5, 1213-1218.
- Alkorta, I., Garbisu, C., Llama, M. J. ve Serra, J. L., 1998. Industrial Applications of Pectic Enzymes: A Review, Process Biochemistry, 33,1, 21-28.
- Anderson, M., Morrell, J. J., ve Winandy, J. E., 1997. Effect of Incising Depth and Density on Treatability of Douglas-Fir, Hem-Fir, and Spruce-Pine-Fir Lumber with ACZA, CCA, or ACQ, Document-the International Research Group on Wood Preservation, Sweden, IRG/WP 95-40093.
- Anşın, R., 2001. Tohumlu Bitkiler, K.T.Ü Basımevi, Trabzon, 255 s.
- Antonov, V., Marek, J., Bjelkova, M., Smirous, P., ve Fischer, H., 2007. Easily Available Enzymes As Natural Retting Agents, Biotechnology journal, 2,3, 342-346.

- AWPA-A7, 1993. Standard for Wet Ashing Procedures for Preparing Wood for Chemical Analysis, A7-93, American Wood Preservers' Association Standard.
- AWPA, 2003. American Wood-Preservers' Association. Annual book of standards. Granbury, TX.
- AWPA-A3, 2010. Standard Methods for Determining Penetration of Preservatives and Fire Retardants, A3-08, American Wood Preservers' Association Standard.
- Ay, N. ve Şahin, H., 1996. Doğu Ladini [*Picea orientalis* (L.) Link.] Öz Odun ve Diri Odununun İç Morfolojik Özelliklerinin İncelenmesi, Tr. J. of Agriculture and Forestry, 22, 203-207.
- Bailey, P. J. ve Preston, R. D., 1969. Some aspects of softwood permeability. I. Structural Studies with Douglas Fir Sapwood and Heartwood, Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 23,4, 113-120.
- Bauch, J., Liese, W. ve Scholz, F., 1968. Über die Entwicklung und stoffliche Zusammensetzung der Hoftüpfelmembranen von Längstracheiden in Coniferen, Holzforschung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 22,5, 144-153.
- Bauch, J., Liese, W. ve Schultze, R., 1972. The Morphological Variability of The Bordered Pit Membranes in Gymnosperms, Wood Science and Technology, 6,3, 165-184.
- Behr, E. A., Sachs, I. B., Kukachka, B. F. ve Blew, J. O., 1969. Microscopic Examination of Pressure-Treated Wood, Forest Prod J., 19,8, 31-40.
- Berkel, A., 1970. Ağaç Malzeme Teknolojisi, Cilt 1, İ.Ü. Basımevi, İstanbul, 592 s.
- Chaplin, M. F. ve Bucke, C., 1990. Enzyme Technology, CUP Archive, England.
- Clark, J. D. ve Harris, J. W., 1985. Fire and its roles in early hominid lifeways, African Archaeological Review, 3,1, 3-27.
- Comstock, G. L. ve Côté Jr, W. A., 1968. Factors Affecting Permeability and Pit Aspiration in Coniferous Sapwood, Wood Science and Technology, 2,4, 279-291.
- Daniel, G., Goodell, B., Nicholas, D. D. ve Schultz, T. P., 2003. Microview of Wood Under Degradation by Bacteria and Fungi. Current Knowledge of Wood Deterioration Mechanisms and Its Impact on Biotechnology and Wood Preservation, Symposium at the 221st National Meeting of the American Chemical Society, San Diego, California, USA, 34-72.
- Deniz, İ., 2011. Odun Kimyası, Basılmamış Ders Notları, K.T.Ü., Trabzon.

- Ding, W. D., Koubaa, A., Chaala, A., Belem, T., ve Krause, C., 2008. Relationship Between Wood Porosity, Wood Density and Methyl Methacrylate Impregnation Rate. Wood Material Science and Engineering, 3, 62-70.
- Durmaz, S., Yildiz, U. C. ve Yildiz, S., 2015. Alkaline Enzyme Treatment of Spruce Wood to Increase Permeability, BioResources, 10,3, 4403-4410.
- Efransjah, F., Kilbertus, G., ve Bucur, V., 1989. Impact of Water Storage on Mechanical Properties of Spruce as Detected by Ultrasonics, Wood Science and Technology, 23,1, 35-42.
- Ek, M., 2009. Wood Chemistry and Wood Biotechnology, Vol. 1, Walter de Gruyter, Berlin.
- Ercanlı, İ., ve Yavuz, H., 2006. Doğu Ladini (*Picea Orientalis* (L.) Link.) Meşcereleri İçin Yöresel (Artvin Merkez İşletme Şefliği) Sıklığa Bağlı Hasılat Tablosunun Düzenlenmesi, Türkiye Ormanlık Dergisi, 1, 11-25.
- Erdin, N., ve Bozkurt, Y., 2013. Odun Anatomisi, İstanbul Üniversitesi Yayınları, Orman Fakültesi Yayını, No: 506, İstanbul, 431s.
- Etters, J. N., 1999a. Cotton Preparation with Alkaline Pectinase: An Environmental Advance, Textile Chemist and Colorist and American Dyestuff Reporter, 1,3, 33-36.
- Etters, J. N., Condon, B. D., Husain, P. A. ve Lange, N. K., 1999b. Alkaline Pectinase: Key To Cost-Effective Environmentally Friendly Preparation, American dyestuff reporter, 88, 19-23.
- Fang, X., 2013. Enzyme Pretreatment of Hardwood Chips in Kraft Pulping, Yüksek Lisans Tezi, Saimaa Üniversitesi, Finlandiya.
- Fayyaz, A., Asbi, B. A., Ghazali, H. M., Man, Y. C. ve Jinap, S., 1993. Pectinesterase Extraction From Papaya, Food chemistry, 47,2, 183-185.
- Feder, N. ve O'brien, T. P., 1968. Plant Microtechnique: Some Principles and New Methods, American Journal of Botany, 55,1, 123-142.
- Feist W., C. ve Hon D., N.-S., 1984. In: Rowell R. M., ed. The chemistry of solid wood, Chapter 11: Chemistry of weathering and protection. Advances in chemistry series 207, Washington, DC: American Chemical-Society.
- Fengel, D., 1970. Ultrastructural Changes During Aging of Wood Cells, Wood Science and Technology, 4,3, 176-188.
- Fengel, D. ve Wegener, G., 1989. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Second Edition, Walter de Gruyter, Berlin.

- Flynn, K. A., 1995. A Review of The Permeability, Fluid Flow, and Anatomy of Spruce (*Picea* spp.), Wood and Fiber Science, 27,3, 278-284.
- Foulk, J., Akin, D. ve Dodd, R., 2008. Influence of Pectinolytic Enzymes on Retting Effectiveness and Resultant Fiber Properties, BioResources, 3,1, 155-169.
- Freeman, M. H. ve McIntyre, C. R., 2008. Copper-Based Wood Preservatives, Forest Products Journal, 58,11, 7.
- Gerçek, Z., 1996. Doğu Karadeniz Bölgesindeki Egzotik Angiospermae (Kapalı Tohumlular) Taksonlarının Odun Atlası, KTÜ Basımevi, Orman Fakültesi Yayını, No: 144, Trabzon.
- Gezer, E. D., 2003. Kullanım Süresini Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemelerin Yeniden Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Green, III, F., Tschernitz, J., Kuster, T. A. ve Highley, T. L. 1995. Hydrolysis of Bordered Pits During Colonization of Conifers by Brown-Rot Decay, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP/95-10103.
- Green III, F., Kuster, T. A. ve Highley, T. L., 1996. Pectin Degradation During Colonization of Wood by Brown-Rot Fungi, Recent Research Developments in Plant Pathology, 1, 83-93.
- Hafizoğlu, H., Usta, M. ve Bilgin, Ö., 1997. Wood and Bark Composition of *Picea Orientalis* (L.) Link, Holzforchung-International Journal of the Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 51,2, 114-118.
- He, S., Lin, L., Fu, F., Zhou, Y. ve Fan, M., 2014. Microwave Treatment for Enhancing The Liquid Permeability of Chinese Fir, BioResources, 9,2, 1924-1938.
- Hill, C. A., 2007. Wood Modification: Chemical, Thermal and Other Processes, John Wiley & Sons, England.
- Hon D. N. S. ve Shiraishi N., 2001. Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker, New York.
- Hoondal, G., Tiwari, R., Tewari, R., Dahiya, N. ve Beg, Q., 2002. Microbial Alkaline Pectinases and Their Industrial Applications: A Review, Applied Microbiology and Biotechnology, 59, 409-418.
- Imamura, Y. ve Harada, H., 1973. Electron Microscopic Study on The Development of The Bordered Pit in Coniferous Tracheids, Wood science and technology, 7,3, 189-205.
- Imamura, Y., Harada, H. ve Saiki, H., 1974. Embedding Substances of Pit Membranes in Softwood Tracheids and Their Degradation by Enzymes, Wood Science and Technology, 8,4, 243-254.

- Jayani, R. S., Saxena, S. ve Gupta, R., 2005. Microbial Pectinolytic Enzymes: A Review, Process Biochemistry, 40,9, 2931-2944.
- Junghans, K., Niemz, P. ve Bächle, F., 2005. Investigations Into The Influence of Thermal Treatment on The Porosity of Spruce, Eur. J. Wood Prod., 63,3, 243-344.
- Kartal, S. N. ve Lebow, S. T., 2002. Effects of Incising on Treatability and Leachability of CCA-C-Treated Eastern Hemlock, Forest products journal, 52,2, 44-48.
- Kashyap, D. R., Chandra, S., Kaul, A. ve Tewari, R., 2000. Production, Purification and Characterization of Pectinase From A Bacillus sp. DT7, World Journal of Microbiology and Biotechnology, 16,3, 277-282.
- Kashyap, D. R., Vohra, P. K., Chopra, S. ve Tewari, R., 2001. Applications Of Pectinases In The Commercial Sector: A Review, Bioresource technology, 77,3, 215-227.
- Kayacık, H., 1960. Doğu Ladini (Picea Orientalis (L.) Carr.)\ın Coğrafi Yayılışı, İstanbul Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 10,2, 25-32.
- Keskin, H., 2003. Lamine Edilmiş Doğu Ladini (Picea Orientalis Lipsky) Odununun Bazı Fiziksel Ve Mekanik Özellikleri, Türkiye Ormancılık Dergisi, 1, 139-151.
- Kobayashi, Y., Iida, I., Imamura, Y. ve Watanabe, U., 1998. Drying and Anatomical Characteristics of Sugi Wood Attacked by Bacteria During Pond Storage, Journal of Wood Science, 44,6, 432-437.
- Kollmann, F. F. P. ve Sachs, I. B., 1967. The Effects of Elevated Temperature on Certain Wood Cells, Wood Science And Technology, 1,1, 14-25.
- Köse, G., Temiz, A., Demirel, S. ve Özkan, O. E., 2014. Using Commercial Water Repellent Chemicals on Wood Protection, IRG Annual Meeting, IRG/WP 14-30656.
- Lebow, S. T. ve Morrell, J. J., 1993. A Comparison Between High and Conventional Incision Densities for Improving Preservative Treatment of Douglas-Fir Heartwood Lumber. Document-The International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 93-40009.
- Lee, J., Holbrook, N. M. ve Zwieniecki, M. A., 2012. Ion Induced Changes in The Structure of Bordered Pit Membranes, Frontiers in plant science, 3.
- Lehringer, C., Arnold, M., Richter, K., Schubert, M., Schwarze, F. W. M. R. ve Miltz, H., 2009. Bioincised Wood as Substrate for Surface Modification, In The Fourth European Conference on Wood Modification, 197-200.
- Lehringer C., 2011a. Permeability Improvement of Norway Spruce Wood with The White Rot Fungus Physisporinus Vitreus, Doktora Tezi, Georg-August Universitesi, Almanya.

- Lehringer, C., Koch, G., Adusumalli, R. B., Mook, W. M., Richter, K. ve Militz, H., 2011b. Effect of Physisporinus Vitreus on Wood Properties of Norway Spruce. Part 1: Aspects of Delignification and Surface Hardness, Holzforschung, 65,5, 711-719.
- Levin, L., Herrmann, C. ve Papinutti, V. L., 2008. Optimization of Lignocellulolytic Enzyme Production by The White-Rot Fungus Trametes Trogii in Solid-State Fermentation Using Response Surface Methodology, Biochemical Engineering Journal, 39,1, 207-214.
- Liese, W. ve Bauch, J. 1967. On The Closure of Bordered Pits in Conifers, Wood Science and Technology, 1,1, 1-13.
- Mai, C., Kües, U. ve Militz, H., 2004. Biotechnology in The Wood Industry, Applied Microbiology and Biotechnology, 63,5, 477-494.
- Marín-Rodríguez, M. C., Orchard, J. ve Seymour, G. B., 2002. Pectate Lyases, Cell Wall Degradation and Fruit Softening, Journal of Experimental Botany, 53,377, 2115-2119.
- Maschek, D., Goodell, B., Jellison, J., Lessard, M. ve Militz, H., 2013. A New Approach for The Study of The Chemical Composition of Bordered Pit Membranes: 4Pi And Confocal Laser Scanning Microscopy, American journal of botany, 100,9, 1751-1756.
- Merev, N., 2003. Odun Anatomisi, KTÜ Basımevi, Orman Fakültesi Yayını, No:32 Trabzon, 395 s.
- Merev, N., 1998. Doğu Karadeniz Bölgesindeki Doğal Angiospermae Taksonlarının Odun Anatomisi, KTÜ Basımevi, Orman Fakültesi Yayını, No:27, Trabzon.
- Militz, H., 1990. Die Verbesserung der Imprägnierbarkeit von Fichtenholz mittels chemischer und enzymatischer Vorbehandlung, Doktora Tezi, Wageningen Üniversitesi, Almanya.
- Militz, H., 1993a. The Enzymatic Decomposition of Neutral and Acid Polysaccharides From Spruce Wood, Wood science and technology, 28,1, 9-22.
- Militz, H., 1993b. Enzymatische Behandlungen von Fichtenrund-und Schnittholz zur Verbesserung der Tränkbarkeit, Holz als Roh-und Werkstoff, 51,5, 339-346.
- Morrell, J. J., Gupta, R., Winandy, J. E. ve Riyanto, D. S., 1998. Effect of Incising and Preservative Treatment on Shear Strength of Nominal 2-Inch Lumber, Wood and Fiber Science, 30,4, 374-381.
- Morris, P. I., McFarling, S. M., ve Zahora, A. R., 2002. Treatability of Refractory Species with Amine and Amine/Ammoniacal Formulations of ACQ, Forest products journal, 52,10, 37.

- Nicholas, D. D. ve Thomas, R. J., 1968. The Influence of Enzymes on The Structure and Permeability of Loblolly Pine, American Wood-Preservers' Association Proceedings 64, 70-76.
- Nijdam, J. J., Lehmann, E. ve Keey, R. B., 2001. Bacterial Treatment of Pinus Radiata Timber to Improve Permeability, Proc. 2nd IADC, Veracruz, Mexico.
- OAE, 1989. Türkiye Orman Varlığı Muhtelif Yayınlar Serisi, No, 48, Ankara.
- OAE, 2014. Türkiye Orman Varlığı Muhtelif Yayınlar Serisi, Yayın No, 115, Envanter Serisi No, 17, Ankara.
- O'brien, T. P., Feder, N. ve McCully, M. E., 1964. Polychromatic Staining of Plant Cell Walls by Toluidine Blue O, Protoplasma, 59,2, 368-373.
- Olsson, T., Megnis, M., Varna, J., ve Lindberg, H., 2001. Study of The Transverse Liquid Flow Paths in Pine and Spruce Using Scanning Electron Microscopy. Journal Of Wood Science, 47,4, 282-288.
- O'sullivan, A. C., 1997. Cellulose: The Structure Slowly Unravels, Cellulose, 4,3, 173-207.
- Ozgenç O., Hiziroglu S. ve Yildiz U. C., 2012. Weathering Properties of Wood Species Treated with Different Coating Applications, BioResources, 7,4, 4875-4888.
- Örs, Y., ve Keskin, H., 2008. Ağaç malzeme teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara, 199 s.
- Özgenç, Ö., 2014. Doğu Karadeniz Bölgesi Yayla Evlerinde Kullanılan Ahşap Malzemenin Dış Hava Koşullarına Karşı Dayanımının Arttırılması, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Pánek, M., Reinprecht, L. ve Babiak, M., 2005. Improving of Spruce Wood Impregnability with Bacillus Subtilis and Trichoderma Viride, In Workshop COST Action E., 37, 4.
- Pánek, M., Reinprecht, L. ve Mamoňová, M., 2013. Trichoderma Viride for Improving Spruce Wood Impregnability, BioResources, 8,2, 1731-1746.
- Petty, J. A., 1970. Permeability and Structure of The Wood of Sitka Spruce, Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences, 175,1039, 149-166.
- Phillips, E. W. J., 1933. Movement of The Pit Membrane in Coniferous Woods, with Special Reference to Preservative Treatment, Forestry, 7,2, 109-120.
- Plötze, M. ve Niemz, P. 2011. Porosity and Pore Size Distribution of Different Wood Types as Determined by Mercury Intrusion Porosimetry, European Journal of Wood and Wood Products, 69,4, 649-657.
- Ralph, J., Brunow, G. ve Boerjan, W., 2007. Lignins, Encyclopedia of Life Science, 1-10.

- Rhatigan, R. G. ve Morrell, J. J., 2003. Use of Through-Boring to Improve CCA or ACZA Treatment of Refractory Douglas-Fir and Grand Fir, Forest Products Journal, 53,6, 33-35.
- Rhatigan, R., Freitag, C., El-Kasmi, S. ve Morrell, J. J., 2004. Preservative Treatment of Scots Pine and Norway Spruce, Forest Products Journal, 54,10, 91-94.
- Rowell, R. M., 2012. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites. CRC press, USA.
- Schneider, A., 1979. Beitrag zur Porositätsanalyse von Holz mit dem Quecksilber-Porosimeter, Holz als Roh-und Werkstoff, 37,8, 295-302.
- Schwarze, F. W., Landmesser, H., Zraggen, B. ve Heeb, M., 2006. Permeability Changes in Heartwood of Picea Abies and Abies Alba Induced by Incubation with Physisporinus Vitreus, Holzforschung, 60,4, 450-454.
- Siau, J. F., 1984. Transport Processes in Wood, Springer Verlag, New York.
- Siau, J. F., 1995. Wood: Influence of Moisture on Physical Properties, Dept. of Wood Science and Forest Products, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- Singh, A. P., Gallagher, S. S., Schmitt, U., Dawson, B. S. ve Kim, Y. S., 1995. Ponding of Radiata Pine (Pinus Radiata) 2. The Effect of Ponding on Coating Penetration into Wood, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP/98-10249.
- Sjostrom, E., 1993. Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, Second Edition, Elsevier, London.
- Sjöström, E. ve Alén, R., 2013. Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking, Springer Science and Business Media, New York.
- Spence, K. L., 2011. Processing and Properties of Microfibrillated Cellulose, Doktora Tezi, North Carolina State Universities, USA.
- Şahin, H. ve Ay, N., 1997. İğne Yapraklı Ağaçlarda Geçit Aspirasyonu, Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 3,1, 383-388.
- Temiz, A., Yıldız, U. C. ve Gezer, E. G., 2001. Physical And Mechanical Properties Of Wood-Polymer Composites Prepared From Alder Wood (*Alnus glutinosa* (L.) Gaertn. subsp. *barbata* (C.A.Mey.) Yalt), International Research Group on Wood Preservation, IRG/ WP 01-40201.
- Temiz, A., Yildiz, U. C., ve Nilsson, T., 2006. Comparison of Copper Emission Rates From Wood Treated with Different Preservatives to The Environment, Building and Environment, 41,7, 910-914.

- Temiz, A., Terziev, N., Eikenes, M., ve Hafren, J., 2007. Effect of Accelerated Weathering on Surface Chemistry of Modified Wood, Applied Surface Science, 253,12, 5355-5362.
- Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K. ve Rao, M. A., 1997. Chemistry and Uses of Pectin—A Review, Critical Reviews In Food Science And Nutrition, 37,1, 47-73.
- Thomas, R. J. ve Nicholas, D. D., 1966. Pit Membrane Structure in Loblolly Pine as Influenced by Solvent Exchange Drying, Forest products journal, 16,3, 53-56.
- Thomas, R. J. ve Kringstad, K. P., 1971. The Role of Hydrogen Bonding in Pit Aspiration, Holzforschung-International Journal of The Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 25,5, 143-149.
- Tomak, E. D., 2011. Masif Odundan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin ve Emülsiyon Teknikleri ile Emprenye İşleminin Etkisi, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- T.S.E., 1976. Odunun Statik Eğilme Dayanımının Tayini, TS-2474, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 4 s.
- T.S.E., 1976. Odunun static eğilmede elastikiyet modülünün tayini, TS-2478, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 8 s.
- T.S.E., 1976. Odunun Liflere Paralel Doğrultuda Basınç Dayanımı Tayini, TS-2595, Türk Standartları Enstitüsü, Ankara, 4 s.
- Tschernitz, J. L. ve Sachs, I. B., 1975. Observations on Microfibril Organization of Douglas-Fir Bordered Pit-Pair Membranes by Scanning Electron Microscopy, Wood and Fibre, 6, 332-40.
- Tzanov, T., Calafell, M., Guebitz, G. M. ve Cavaco-Paulo, A., 2001. Bio-Preparation of Cotton Fabrics, Enzyme and Microbial Technology, 29,6, 357-362.
- Unligil, H. H., 1972. Penetrability and Strength of White Spruce After Ponding, Forest Products Journal, 22,9, 92-100.
- Wardrop, A. B. ve Davies, G. W., 1961. Morphological Factors Relating to The Penetration of Liquids into Wood, Holzforschung-International Journal of The Biology, Chemistry, Physics and Technology of Wood, 15,5, 129-141.
- Washburn, E. W., 1921. Note on A Method of Determining The Distribution of Pore Sizes in A Porous Material. Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America, 115-116.
- Webb, P. A., 2001. An Introduction to The Physical Characterization of Materials by Mercury Intrusion Porosimetry with Emphasis on Reduction and Presentation of Experimental Data, Micromeritics Instrument Corp, Norcross, Georgia.

- West, M., Vaidya, A. ve Singh, A. P., 2012. Correlative Light and Scanning Electron Microscopy of The Same Sections Gives New Insights into The Effects of Pectin Lyase on Bordered Pit Membranes in Pinus Radiata Wood, Micron, 43,8, 916-919.
- Williams, R., S., 2005. Handbook of Wood Chemistry and Wood Composites, Chapter 7: Weathering of wood, Forest Products Laboratory, USDA, Forest Service.
- Winandy, J. E. ve Morrell, J. J., 1998. Effects of Incising on Lumber Strength and Stiffness: Relationships Between Incision Density and Depth, Species, and MSR Grade, Wood and Fiber Science, 30,2, 185-197.
- Yachmenev, V. G., Bertoniere, N. R. ve Blanchard, E. J., 2001. Effect of Sonication on Cotton Preparation with Alkaline Pectinase, Textile Research Journal, 71,6, 527-533.
- Yadav, S., Yadav, P. K., Yadav, D. ve Yadav, K. D. S., 2009. Pectin Lyase: A Review, Process Biochemistry, 44,1, 1-10.
- Yıldız, Ü., 1995. Odun-Polimer Kompozitlerinde Cıva Porozitesi (Mercury Porosimetry) Yöntemine Göre Boşluk Hacmi Dağılımı, I Ulusal Karadeniz Ormancılık Kongresi, Ekim, Trabzon, Türkiye, Bildiriler Kitabı 2: 73-79.
- Yıldız, S., 2002. Isıl İşlem Uygulanan Doğu Kayını ve Doğu Ladini Odunlarının Fiziksel, Mekanik, Teknolojik ve Kimyasal Özellikler, Doktora Tezi, K.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon
- Yıldız, Ü., 2005. Odun Koruma, Basılmamış Ders Notları, K.T.Ü., Trabzon.
- Yıldız, S. 2007. Retention and penetration evaluation of some softwood species treated with copper azole, Building and environment, 42,6, 2305-2310.
- Yıldız, S., Yıldız, Ü., Dizman, E., Temiz, A. ve Gezer, E., 2010. The Effects of Preacid Treatment on Preservative Retention and Compression Strength of Refractory Spruce Wood Impregnated with CCA and ACQ., Wood Research, 56,3, 93-104.
- Yıldız, S., Canakci, S., Yıldız, U. C., Ozgenc, O., ve Tomak, E. D., 2011. Improving of The Impregnability of Refractory Spruce Wood by Bacillus Licheniformis Pretreatment, BioResources, 7,1, 565-577.
- URL-1, <http://www.epa.gov/oppad001/reregistration/cca/alternativestocca.htm>.
01.10.2015.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Aydın/Merkez'de doğdu. İlköğretim ve lise eğitimini Aydın'da tamamladı. 2008 yılında KTÜ, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümünü kazandı ve 2012 yılında bölüm birincisi olarak mezun oldu. Aynı yıl içerisinde KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne ÖYP kapsamında Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2013 yılında KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Orman Biyolojisi ve Odun Koruma Teknolojisi Bilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen aynı bölümde görevini sürdürmektedir. Evli olup, iyi derecede İngilizce bilmektedir.

SCI kapsamındaki dergilerde yayınlanmış başlıca yayınları aşağıda belirtilmiştir:

1. Durmaz, S., Yıldız, U. C., ve Yıldız, S., 2015. Alkaline Enzyme Treatment of Spruce Wood to Increase Permeability, BioResources, 10,3, 4403-4410.
2. Durmaz, S., Özgenç, Ö., Boyacı, İ. H., Yıldız, Ü. C. ve Erişir, E., 2016. Examination of the chemical changes in spruce wood degraded by brown-rot fungi using FT-IR and FT-Raman spectroscopy, Vibrational Spectroscopy, 85, 202-207.