

149705

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**BENZETİLMİŞ DIŞ HAVA KOŞULLARININ EMPRENYELİ AĞAÇ MALZEMEYE  
ETKİLERİ**

149705

**Orm. End. Yük. Müh. Ali TEMİZ**

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde  
"Doktor"  
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 02.11.2005  
Tezin Savunma Tarihi : 15.12.2005**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ümit C. YILDIZ**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Gürsel ÇOLAKOĞLU**

**Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüseyin KIRCI**

**Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. Sibel YILDIZ**

**Enstitü Müdürü: Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT**

**Trabzon 2005**

*Handwritten signatures of the jury members and the supervisor.*

## ÖNSÖZ

“Benzetilmiş dış hava koşullarının emprenyeli ağaç malzemeye etkileri” adlı bu çalışma K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında doktora tezi olarak hazırlanmıştır.

Doktora danışmanlığımı üstlenerek her türlü çalışmaların yürütülmesi sırasında yardım ve desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Ümit C. YILDIZ’a, bilgi ve tavsiyelerinden istifade ettiğim Sayın Hocalarım Prof. Dr. Harzemşah HAFIZOĞLU, Prof. Dr. Hüseyin KIRCI ve Prof. Dr. Gürsel ÇOLAKOĞLU’na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yurt dışında bulunduğum sürelerde danışmanlıklarımı üstlenerek bilgi ve görüşlerinden yararlandığım Fred G. EVANS, Prof. Thomas NILSSON, Prof. Geoffrey DANIEL ve Dr. Nasko TERZIEV’e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar imkanlarını hizmetime açan Norveç Odun Araştırma Enstitüsü, Norveç Ormancılık Araştırma Enstitüsü ve İsveç Orman Ürünleri Fakültesine teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca vermiş oldukları burslardan dolayı, Norveç Araştırma Enstitüsü, Uluslararası Odun Korumacılar Birliği ve İsveç Enstitüsüne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Analizler sırasında yardımlarını esirgemeyen Morten DAMM, Gro Elisabeth BREKKA, Dr. Morten EIKENES ve Gry ALFREDSSEN’e teşekkür ederim.

Araştırma boyunca yardım ve desteklerini gördüğüm Dr. Engin Derya GEZER, Yrd. Doç. Dr. Sibel YILDIZ, Araştırma Görevlisi Eylem DİZMAN’a ve diğer mesai arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Bugüne kadar maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen Aileme ve arkadaşlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ali TEMİZ  
Trabzon 2005

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa No

ÖNSÖZ .....	II
İÇİNDEKİLER .....	III
ÖZET .....	VI
SUMMARY .....	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VIII
TABLolar DİZİNİ .....	XV
SEMBOLLER DİZİNİ .....	XIX
1. GENEL BİLGİLER .....	1
1.1. Giriş .....	1
1.2. Odunun Fotodegradasyonu .....	2
1.2.1. Açık Hava Etkisinde Odunda Meydana Gelen Değişimler .....	5
1.2.1.1. Kimyasal Değişiklikler .....	5
1.2.1.2. Fiziksel Değişiklikler .....	8
1.2.1.3. Mikroskopik Değişiklikler .....	10
1.2.2. Odunun Fotodegradasyonunun Kimyası .....	11
1.2.2.1. Hidrojen Çıkarma (Abstraction) Mekanizması .....	14
1.2.2.2. Norrish Tip I reaksiyonu .....	15
1.2.2.3. $\alpha$ -karbonil $\beta$ -O-4 tip .....	15
1.2.2.4. Karbonil Olmayan $\alpha$ -C-O Bağ Kopma Reaksiyonu .....	16
1.2.2.5. $\alpha$ -Karbonil Olmayan $\beta$ -O-4 Tip Reaksiyonu .....	17
1.2.2.6. Singlet Oksijen Katılması Reaksiyonu .....	17
1.2.3. Fotodegradasyona Karşı Ahşap Malzemenin Korunması .....	18
1.3. Bakır İçeren Emprenye Maddeleri .....	19
1.3.1. Bakır/Krom/Arsenik (CCA) .....	20
1.3.2. Alkalen Bakır Quat (ACQ) .....	24
1.3.3. Bakır Azol (Tanalith-E) .....	26
1.3.4. Amonyaklı Bakır Sitrat (CC) .....	27
1.3.5. Bakır Dimetil Ditiyokarbamat (CDDC) .....	28
1.3.6. Amonyaklı Bakır Bor (ACB) .....	29
1.3.7. Asit Bakır Krom (ACC) .....	30

1.4.	Amonyak- Bakır Etkileşimleri .....	30
1.5.	Amin-Bakır Etkileşimi .....	32
1.6.	Bakır İçeren Emprenye Maddelerinin Odunla Olan Etkileşimi .....	34
1.6.1.	İyon-Değişim Teorisi .....	35
1.6.2.	Bakır Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler .....	37
1.6.2.1.	Çözelti pH .....	37
1.6.2.2.	Sıcaklık .....	37
1.6.2.3.	Çözelti Konsantrasyonu .....	38
1.6.2.4.	Odun Ekstraktifleri .....	39
1.6.2.5.	Odun Türü .....	39
1.6.3.	Emprenyeli Odundaki Bakır Formları .....	39
1.6.4.	Bakır İçeren Emprenye Maddelerinin Fizikokimyasal Analizi .....	41
1.7.	Dış Ortam Koşullarının Emprenyeli Ahşap Üzerine Etkisi .....	42
1.8.	Literatür Özeti .....	43
2.	YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	57
2.1.	Materyal .....	57
2.1.1.	Hammadde Temini .....	57
2.1.2.	Emprenye Maddeleri .....	57
2.1.2.1.	CCA (Bakır/Krom/Arsenik) .....	57
2.1.2.2.	ACQ-1900 (Alkalen Bakır Quat) .....	58
2.1.2.3.	ACQ-2200 (Alkalen Bakır Quat) .....	58
2.1.2.4.	Tanalith E 3491 (Bakır Azole) .....	58
2.1.2.5.	Wolmanit CX-8 .....	59
2.2.	Yöntem .....	59
2.2.1.	Emprenye Yöntemi ve Deneme Deseni .....	59
2.2.2.	Hızlandırılmış Dış Ortam Testi .....	60
2.2.3.	Renk Ölçümleri .....	61
2.2.4.	Yüzey Kimyası Ölçümleri .....	63
2.2.5.	Yüzey Pürüzlülüğü .....	65
2.2.6.	Dış Ortam Testine Tabi Tutulan Örneklerde Mikroskopik Çalışma .....	65
2.2.6.1.	Yüzey Resimlerinin Belirlenmesi .....	65
2.2.6.2.	Ultramikroskopik İnceleme (Elektron Mikroskop Çalışması) .....	66
2.2.7.	Emprenye Maddelerinin Yıkanması .....	67

2.2.7.1.	Yıkanma Deneyi .....	67
2.2.7.2.	Odun Örneklerinin Kimyasal Analize Hazırlanması .....	67
2.2.7.3.	Bakır Analizleri .....	68
2.2.8.	Çürüklük Testleri .....	69
2.2.9.	Laboratuvar Ortamında Toprak Testleri .....	70
2.2.9.1.	Mikrokozmoz test .....	70
2.2.9.2.	Hızlandırılmış Toprak Testi .....	71
2.2.10.	İstatistiksel Yöntemler .....	73
3.	BULGULAR .....	74
3.1.	Emprenye İşlemlerine Ait Bulgular .....	74
3.2.	Hızlandırılmış Dış Ortam Testine Ait Bulgular .....	76
3.2.1.	Renk Ölçümlerine Ait Bulgular .....	76
3.2.2.	Yüzey Kimyası Ölçümlerine İlişkin Bulgular .....	82
3.3.	Yüzey Pürüzlülüğüne İlişkin Bulgular .....	105
3.4.	Emprenye Maddelerinin Yıkanma Oranlarına İlişkin Bulgular ....	113
3.5.	Çürüklük Testine Ait Bulgular .....	115
3.6.	Mikrokozmoz Testine Ait Bulgular .....	120
3.7.	Hızlandırılmış Toprak Testine Ait Bulgular .....	124
3.8.	Ultramikroskopik İncelemeye İlişkin Bulgular .....	134
4.	İRDELEME .....	152
4.1.	Renk Değişikliği .....	152
4.2.	Yüzey Kimyasındaki Değişimler .....	158
4.3.	Yüzey Pürüzlülük Değerleri .....	163
4.4.	Emprenye Maddelerinin Yıkanması .....	164
4.5.	Çürüklük Testi .....	171
4.6.	Mikrokozmoz Testi .....	185
4.7.	Hızlandırılmış Toprakla Temas Testi .....	187
4.8.	Ultramikroskopik İnceleme .....	191
5.	SONUÇLAR .....	192
6.	ÖNERİLER .....	194
7.	KAYNAKLAR .....	196
	ÖZGEÇMİŞ .....	209

## ÖZET

Bu tez çalışmasında, dış hava koşulları, laboratuvar ortamında benzetilerek emprenyeli ağaç malzeme üzerine etkileri araştırılmıştır. Tez kapsamında, son yıllarda yapısındaki arsenikten dolayı sorgulanan CCA ve alternatif bakır içeren emprenye maddeleri kullanılmıştır. Benzetilmiş şartlar altında, bakır içeren emprenye maddeleriyle muamele edilen kızılâğaç ve sarıçam örnekleri hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuşlardır. Emprenyeli örneklerde meydana gelen renk değişimleri, yüzey yapısında meydana gelen kimyasal değişiklikler, UV ve suyun etkisi ile oluşan yüzey pürüzlülüğü değerleri ve örneklerde meydana gelen mikroskobik değişimler incelenmiştir.

Emprenyeli örnekler üzerinde çürüklük mantarlarının etkisini belirlemek üzere, *C. puteana*, *C. versicolor* ve *P. placenta* ile biyolojik testler gerçekleştirilmiştir. Ayrıca emprenyeli örnekler, laboratuvar koşullarında toprakla temas testlerine tabi tutularak örneklerde meydana gelen ağırlık kaybının yanı sıra elastikiyet modülündeki değişimler incelenmiştir.

Örneklerde yıkanma etkisiyle meydana gelebilecek madde kaybı ve emprenye maddesinin etkinliğinin belirlenmesi için 19x19x19 mm boyutlarındaki örnekler AWPA E 11-97 standardına göre yıkanma deneyine tabi tutulmuştur. Yıkanan bakır miktarı Atomik Absorpsiyon cihazı ile belirlenmiştir.

Sonuç olarak; Ahşap malzeme, UV etkisine tabi tutulduğunda serbest radikallerin etkisiyle yüzeyde karbonil grupları ve kinonlar oluşmakta ve yüzeylerde hızlı bir renk değişimi meydana gelmektedir. Bakır içeren emprenye maddeleri bu işlemi yavaşlatmakta ve yüzeyleri daha kararlı bir hale getirmektedir. Yapılan biyolojik testler sonucunda da bakırın odun çürütücü mantarlara karşı yüksek oranda zehirlilik etkisine sahip olduğu ve dış ortamda kullanılacak ahşap malzemenin mutlaka emprenye edilmesi gerektiği belirlenmiştir. Genel bir ifade olarak; test edilen emprenye maddeleri içinde ahşap malzemenin korunması açısından CCA ve ACQ-1900'nun daha etkili olduğu belirlenmiştir. Bununla birlikte, CCA'nın pek çok ülkede kullanımını sınırlandırılmış veya tamamen yasaklanmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Dış Ortam Koşulları, Bakır İçeren Emprenye Maddeleri, Fotodegradasyon, Yıkanma, Biyolojik Test

## SUMMARY

### The Effect of Simulated Weathering on Preservative Treated Wood

The objective of this study was to investigate the changes created by weathering on impregnated wood with CCA and alternative wood preservatives. Natural weathering factors were simulated at laboratory conditions. The weathering experiment was performed by cycles of UV-light irradiation followed by water spray. This was performed study; accelerated weathering using UV irradiation and water spray was used to simulate natural weathering. The changes on the surface of the weathered samples were characterized by Fourier Transform Infrared spectroscopy for chemical changes, color measurements, surface roughness and microscopic studies on the samples with 0, 200, 400 and 600 hours of total weathering.

Treated and untreated samples were exposed to decay fungus, using *C. puteana*, *C. versicolor* and *P. placenta* in order to determining decay resistance of samples. In addition, terrestrial microcosms and soil-bed test, based on changing weight loss and modulus of elasticity were carried out.

Leaching of wood preservatives was done according to AWWA E 11-97 standard for determining copper emission from preservative treated wood to the environment. The analysis of copper in treated wood blocks and in the leachate was measured by an Atomic Absorption Spectrometer.

As a conclusion; when wood is exposed to UV light, photochemical degradation is manifested by an initial color changes, followed by formation of carbonyl groups and quinones. Copper containing wood preservatives slowed photodegradation and stabilized wood surface against UV light. After decay test, it was found that copper has excellent fungicidal characteristics. In addition, wood materials used outside conditions must be treated with wood preservatives. Generally, CCA and ACQ-1900 wood preservatives were found better protection than other copper containing wood preservatives. However, CCA had been banned or restricted its use in most countries.

**Keywords:** Weathering Factors, Copper Containing Wood Preservatives, Photodegradation, Leaching, Decay Test.

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Odunun (a), ligninin (b) ve selülozun (c) ultraviyole spektrası .....	3
Şekil 2. Odundaki kimyasal bağların yaklaşık olarak bağ enerjileri .....	3
Şekil 3. Lignin yapısındaki çeşitli kromoforik gruplar .....	5
Şekil 4. UV etkisine maruz bırakılan selülozda pentoz oluşumu .....	7
Şekil 5. Selüloz molekülündeki muhtemel kromoforik grup .....	8
Şekil 6. Fotolitik reaksiyonla lignin yapısında kinon oluşumu .....	9
Şekil 7. UV etkisinin sonunda selülozda ki C1 ve C4'de radikal oluşum mekanizması .....	12
Şekil 8. UV etkisinin sonunda selülozda ki C2, C3 ve C6'de radikal oluşum mekanizması .....	13
Şekil 9. Hidrojen çıkarma reaksiyonu .....	14
Şekil 10. Lignindeki norris tip I reaksiyonu .....	15
Şekil 11. $\alpha$ -karbonil $\beta$ -O-4 tip reaksiyonu .....	16
Şekil 12. CCA'nın odunla olan sabitleşme reaksiyonu .....	24
Şekil 13. Tebuconazole'ün yapısı .....	26
Şekil 14. CDDC'nin kimyasal formülasyonu .....	29
Şekil 15. Bakır- amin kompleksi .....	33
Şekil 16. Ligand değişim reaksiyonu .....	34
Şekil 17. Bakır amin-odun etkileşimi komplikasyon reaksiyonu .....	34
Şekil 18. Dış ortam koşullarının emprenyeli ahşap malzeme üzerine etkisi .....	43
Şekil 19. Tomrukların biçilme şekli .....	57
Şekil 20. Hızlandırılmış dış ortam test sistemi .....	61
Şekil 21. Renk ölçüm aleti .....	62
Şekil 22. CIELab renk sisteminin gösterimi .....	62
Şekil 23. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) .....	63
Şekil 24. FTIR çalışma sistemi .....	64
Şekil 25. Yüzey Pürüzlülüğü ölçüm cihazı .....	65



Şekil 26.	Dijital mikroskopla yüzey resimlerinin belirlenmesi .....	66
Şekil 27.	Taramalı elektron mikroskobu .....	66
Şekil 28.	Atomik absorpsiyon spektroskopisi .....	68
Şekil 29.	CCA %1'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	83
Şekil 30.	CCA %2'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	84
Şekil 31.	ACQ-1900 %2'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	85
Şekil 32.	ACQ-1900 %3'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	86
Şekil 33.	ACQ-2200 %1'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	87
Şekil 34.	ACQ-2200 %2'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	88
Şekil 35.	Tanalith E 3491 %2'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	89
Şekil 36.	Tanalith E 3491 %2.8'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	90
Şekil 37.	Wolmanit CX-8 %1'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	91
Şekil 38.	Wolmanit CX-8 %2'le emprenye edilen kızılâğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	92
Şekil 39.	Kızılâğaç odunu kontrol örneğinin bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	93
Şekil 40.	CCA %1'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	94
Şekil 41.	CCA %2'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	95
Şekil 42.	ACQ-1900 %2'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	96
Şekil 43.	ACQ-1900 %3'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	97

Şekil 44.	ACQ-2200 %1'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	98
Şekil 45.	ACQ-2200 %2'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	99
Şekil 46.	Tanalith E 3491 %2'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	100
Şekil 47.	Tanalith E 3491 %2.8'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	101
Şekil 48.	Wolmanit CX-8 %1'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	102
Şekil 49.	Wolmanit CX-8 %2'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu .....	103
Şekil 50.	Sarıçam kontrol grubunun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu ...	104
Şekil 51.	Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş kızılâğaç kontrol grubunun dijital mikroskop görüntüsü .....	109
Şekil 52.	CCA %1'le emprenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş kızılâğaç örneklerinin dijital mikroskop görüntüsü .....	110
Şekil 53.	Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş sarıçam kontrol grubunun dijital mikroskop görüntüsü .....	111
Şekil 54.	CCA %1'le emprenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş sarıçam örneklerinin dijital mikroskop görüntüsü .....	112
Şekil 55.	Kızılâğaç kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi .....	135
Şekil 56.	Kızılâğaç kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi .....	135
Şekil 57.	Kızılâğaç kontrol grubu - 200 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	136
Şekil 58.	Kızılâğaç kontrol grubu - 200 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	136
Şekil 59.	Kızılâğaç kontrol grubu - 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	137
Şekil 60.	Kızılâğaç kontrol grubu - 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	137

Şekil 61.	Kızılağaç kontrol grubu - 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	138
Şekil 62.	Kızılağaç kontrol grubu - 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş .....	138
Şekil 63.	Kızılağaç kontrol grubu - 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	139
Şekil 64.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan kıızılağaç örneği .....	139
Şekil 65.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan kıızılağaç örneği .....	140
Şekil 66.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kıızılağaç örneği .....	140
Şekil 67.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kıızılağaç örneği .....	141
Şekil 68.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kıızılağaç örneği .....	141
Şekil 69.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kıızılağaç örneği .....	142
Şekil 70.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kıızılağaç örneği .....	142
Şekil 71.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kıızılağaç örneği .....	143
Şekil 72.	Sarıçam kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi .....	144
Şekil 73.	Sarıçam kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi .....	144
Şekil 74.	Sarıçam kontrol grubu - 200 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	145
Şekil 75.	Sarıçam kontrol grubu - 400 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	145
Şekil 76.	Sarıçam kontrol grubu - 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	146
Şekil 77.	Sarıçam kontrol grubu - 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	146

Şekil 78.	Sarıçam kontrol grubu - 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan .....	147
Şekil 79.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan sarıçam örneği .....	148
Şekil 80.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan sarıçam örneği .....	148
Şekil 81.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği .....	149
Şekil 82.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği .....	149
Şekil 83.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği .....	150
Şekil 84.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği .....	150
Şekil 85.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği .....	151
Şekil 86.	CCA %2 ile emprenye edilmiş ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği .....	151
Şekil 87.	Kızılağaç odununda meydana gelen renk değişikliği ( $\Delta E^*$ ) .....	152
Şekil 88.	Kızılağaç odununda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) .....	152
Şekil 89.	Kızılağaç odununda meydana gelen kırmızı-yeşil renk stabilitesi ( $\Delta a^*$ ) ..	153
Şekil 90.	Kızılağaç odununda meydana gelen sarı-mavi renk stabilitesi ( $\Delta b^*$ ) ..	153
Şekil 91.	Sarıçam odununda meydana gelen renk değişikliği ( $\Delta E^*$ ) .....	155
Şekil 92.	Sarıçam odununda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) .....	155
Şekil 93.	Sarıçam odununda meydana gelen kırmızı-yeşil renk stabilitesi ( $\Delta a^*$ ) ..	156
Şekil 94.	Sarıçam odununda meydana gelen sarı-mavi renk stabilitesi ( $\Delta b^*$ ) .....	156
Şekil 95.	Kızılağaç örneklerinin yüzey pürüzlülük değeri .....	163
Şekil 96.	Sarıçam örneklerinin yüzey pürüzlülük değeri .....	163
Şekil 97.	CCA ile emprenye edilen kızılğaç odununun yıkanma miktarı (ppm)	165
Şekil 98.	ACQ-1900 ile emprenye edilen kızılğaç odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	165

Şekil 99.	ACQ-2200 ile emprenye edilen kızılağaç odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	166
Şekil 100.	Tanalith E 3491 ile emprenye edilen kızılağaç odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	166
Şekil 101.	Wolmanit CX-8 ile emprenye edilen kızılağaç odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	167
Şekil 102.	CCA ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm) ....	167
Şekil 103.	ACQ-1900 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	168
Şekil 104.	ACQ-2200 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	168
Şekil 105.	Tanalith E 3491 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	169
Şekil 106.	Wolmanit CX-8 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm) .....	169
Şekil 107.	CCA %1 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	172
Şekil 108.	CCA %2 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	172
Şekil 109.	ACQ-1900 %2 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	173
Şekil 110.	ACQ-1900 %3 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	173
Şekil 111.	ACQ-2200 %1 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	174
Şekil 112.	ACQ-2200 %2 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	174
Şekil 113.	Tanalith E 3491 %2 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	175
Şekil 114.	Tanalith E 3491 %2.8 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	175
Şekil 115.	Wolmanit CX-8 %1 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	176

Şekil 116.	Wolmanit CX-8 %2 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	176
Şekil 117.	CCA %1 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	178
Şekil 118	CCA %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	178
Şekil 119.	ACQ-1900 %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	179
Şekil 120.	ACQ-1900 %3 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	179
Şekil 121.	ACQ-2200 %1 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	180
Şekil 122.	ACQ-2200 %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı .....	180
Şekil 123.	Tanalith E 3491 %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları .....	181
Şekil 124.	Tanalith E 3491 %2.8 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları .....	181
Şekil 125.	Wolmanit CX-8 %1 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları .....	182
Şekil 126.	Wolmanit CX-8 %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları .....	182
Şekil 127.	Kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları .....	185
Şekil 128.	Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları .....	186
Şekil 129.	Kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve elastikiyet modülü kaybı .....	188
Şekil 130.	Kızılağaç örneklerinin çürüklük derecesi .....	189
Şekil 131.	Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve elastikiyet modülü kaybı .....	189
Şekil 132.	Sarıçam örneklerinin çürüklük derecesi .....	190

## TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. A WPA standartlarına göre CCA'nın 3 tipinin bileşimi .....	20
Tablo 2. CCA'nın sabitleşme reaksiyonları .....	22
Tablo 3. ACQ'nun kimyasal bileşimi .....	25
Tablo 4. CCA'nın kimyasal bileşimi .....	58
Tablo 5. ACQ-1900'ün kimyasal bileşimi .....	58
Tablo 6. ACQ-2200'ün kimyasal bileşimi .....	58
Tablo 7. Tanalith E 3491'in kimyasal bileşimi .....	59
Tablo 8. Wolmanit CX-8'in kimyasal bileşimi .....	59
Tablo 9. Örnek deneme deseni .....	60
Tablo 10. Infrared spektraların absorpsiyon pikleri .....	64
Tablo 11. Mikrokozmoz testi için kullanılan toprağın özellikleri .....	71
Tablo 12. Toprakla temas testi için kullanılan toprağın özellikleri .....	72
Tablo 13. Çürüklük dereceleri .....	73
Tablo 14. Hızlandırılmış dış ortam testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular ...	74
Tablo 15. Yıkama testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular .....	74
Tablo 16. Çürüklük testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular .....	75
Tablo 17. Mikrokozmoz testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular .....	75
Tablo 18. Hızlandırılmış toprak testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular .....	76
Tablo 19. Kızılağaç örneklerinin renk parametreleri .....	77
Tablo 20. Sarıçam örneklerinin renk parametreleri .....	78
Tablo 21. Kızılağaç odununda meydana gelen renk değişikliği ve Newman-Keuls testi sonuçları .....	79
Tablo 22. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kıızılağaç örneklerinde meydana gelen renk değişimine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları .....	80
Tablo 23. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin renk değişimine etkisi .....	80
Tablo 24. Sarıçam odununda meydana gelen renk değişikliği ve Newman-Keuls testi sonuçları .....	81

Tablo 25.	Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerinde meydana gelen renk değişimine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları .....	82
Tablo 26.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin renk değişimine etkisi .....	82
Tablo 27.	Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç örneklerinin yüzey pürüzlülük değeri (Rz) ve Newman-Keuls testi sonucu .....	105
Tablo 28.	Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç örneklerine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları .....	106
Tablo 29.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi .....	106
Tablo 30.	Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerinin yüzey pürüzlülük değeri (Rz) ve Newman-Keuls testi sonucu .....	107
Tablo 31.	Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları .....	107
Tablo 32.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi .....	108
Tablo 33.	Kızılâğaç örneklerinde yıkanan bakıroksit (CuO) oranları (ppm) .....	113
Tablo 34.	Kızılâğaç odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bakır oksit miktarları .....	113
Tablo 35.	Sarıçam örneklerinde yıkanan bakıroksit (CuO) oranları (ppm) .....	114
Tablo 36.	Sarıçam odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bakır oksit miktarları .....	114
Tablo 37.	Kızılâğaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu .....	115
Tablo 38.	<i>C. puteana</i> mantarına maruz bırakılan kızılâğaç örneklerinin basit varyans analizi .....	115
Tablo 39.	Kızılâğaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu .....	116
Tablo 40.	<i>C. versicolor</i> mantarına maruz bırakılan kızılâğaç örneklerinin basit varyans analizi .....	116
Tablo 41.	Sarıçam örneklerinin meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu .....	117
Tablo 42.	<i>Poria placenta</i> mantarına maruz bırakılan sarıçam örneklerinin basit varyans analizi .....	117



Tablo 43.	Sarıçam örneklerinin meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu .....	118
Tablo 44.	<i>Coniphora puteana</i> mantarına maruz bırakılan sarıçam örneklerinin basit varyans analizi .....	119
Tablo 45.	Kızılağaç örneklerinin çürüklük testi sonrası rutubet miktarları .....	119
Tablo 46.	Sarıçam örneklerinin çürüklük testi sonrası rutubet miktarları .....	120
Tablo 47.	Emprenye maddelerinin tutunma oranlarına ilişkin bulgular .....	121
Tablo 48.	Simlångsdalen toprağında çürüklüğü bırakılan kıızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls test sonuçları .....	121
Tablo 49.	Mikrokozmoz testine tabi tutulan sarıçam örneklerinin çoğul varyans analizi sonucu .....	121
Tablo 50.	Newman-Keuls test sonucuna göre yıkanmanın ağırlık kaybına etkisi .....	122
Table 51.	Simlångsdalen toprağında çürüklüğü bırakılan sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls test sonuçları .....	123
Tablo 52.	Mikrokozmoz testine tabi tutulan sarıçam örneklerinin çoğul varyans analizi sonucu .....	123
Tablo 53.	Newman-Keuls test sonucuna göre yıkanmanın ağırlık kaybına etkisi .....	124
Tablo 54.	Örneklerin test sonrası rutubet miktarları .....	125
Tablo 55.	Emprenye maddelerinin retensiyon oranları .....	125
Tablo 56.	Kızılağaç ve sarıçam örneklerinin deney öncesi elastikiyet modülü değerleri ve çürüklük derecesi .....	126
Tablo 57.	Kızılağaç örneklerinin farklı bekletme periyodu sonundaki elastikiyet modülü ve çürüklük derecesi .....	126
Tablo 58.	Kızılağaç örneklerinde elastikiyet modülündeki azalma miktarı ve Newman-Keuls testi sonucu .....	126
Tablo 59.	Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş kıızılağaç örneklerinin elastikiyet modülü değerlerine ait çoğul varyans analizi .....	127
Tablo 60.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin elastikiyet modülü değerine etkisi .....	127
Tablo 61.	Kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls testi sonucu .....	128

Tablo 62.	Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş kızılâğaç örneklerinin ağırlık kaybı değerlerine ait çoğul varyans analizi .....	128
Tablo 63.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin ağırlık kaybı üzerine etkisi .....	129
Tablo 64.	Kızılâğaç örneklerinin farklı bekletme periyodu sonundaki eğilme direnci ve Newman-Keuls testi sonucu .....	129
Tablo 65.	Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş kızılâğaç örneklerinin eğilme direnci değerlerine ait çoğul varyans analizi .....	130
Tablo 66.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin eğilme direnci üzerine etkisi .....	130
Tablo 67.	Sarıçam örneklerinin farklı bekletme periyodu sonundaki elastikiyet modülü ve çürüklük derecesi .....	131
Tablo 68.	Sarıçam örneklerinde elastikiyet modülündeki azalma miktarı ve Newman-Keuls testi sonucu .....	131
Tablo 69.	Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş sarıçam örneklerinin elastikiyet modülü değerlerine ait çoğul varyans analizi .....	132
Tablo 70.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin elastikiyet modülü değerine etkisi .....	132
Tablo 71.	Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls testi sonucu .....	132
Tablo 72.	Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş sarıçam örneklerinin ağırlık kaybı değerlerine ait çoğul varyans analizi .....	133
Tablo 73.	Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin ağırlık kaybı üzerine etkisi .....	133

## SEMBOLLER DİZİNİ

ACB	: Amonyaklı bakır bor
ACC	: Asit bakır krom
ACQ	: Alkalen bakır kuat
AWPA	: American Wood Preservers' Association
CC	: Amonyaklı bakır sitrat
CCA	: Bakır krom arsenik
CDDC	: Bakır dimetil ditiyokarbamat
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spektra



# 1. GENEL BİLGİLER

## 1.1. Giriş

Odun, doğal dayanıklılığa sahip bir malzeme olduğu için yüzyıllardır çok yönlü ve yoğun bir kullanım alanına sahip olmakla birlikte diğer tüm biyolojik maddeler gibi çevre faktörlerinin bozundurma etkisine açıktır. Bu bozundurma olayında ana faktör ultraviyole ışınlarının (UV) etkisidir. Bununla birlikte, açık hava etkisiyle odunda meydana gelen diğer değişiklikler ise; yüzey ve yüzeye yakın kısımlarda meydana gelen renk değişimi, çatlaklar, yüzey yapısının bozunması ve yağmur suyunun etkisiyle yıkanma olarak özetlenebilir. Fotodegradasyonda odun bileşenleri içinde en çok etkilenen lignin olup, UV etkisiyle serbest radikaller oluşmakta ve yüzeyde kimyasal değişikliklere neden olmaktadır. Odunda dış ortam koşullarının etkisiyle meydana gelen bu degradasyonu önlemenin bir yolu ağaç malzemenin emprenye maddeleriyle muamelesi sonucu korunmasıdır. Son 50 yıldır odun koruma endüstrisinde toprakla temasta ve toprak üstü amaçlarda CCA yaygın olarak kullanılmaktaydı. Ancak, bileşiminde arseniğin bulunması nedeniyle son yıllarda çoğu ülkede bu maddenin kullanım alanı sınırlandırılmış veya tamamen yasaklanmıştır. Bu nedenle CCA'nın yerine daha çevre dostu formülasyonlar geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bu tez çalışmasında; CCA ve bakır içeren yeni emprenye maddeleriyle emprenye edilen sarıçam ve kızılâğaç odunu örneklerinin, benzetilmiş açık hava koşullarında çeşitli testlere tabi tutularak;

- CCA ve alternatif emprenye maddelerinin dış ortamda bozunma özellikleri,
- Dış ortamda bozunma aşamalarında meydana gelen renk değişimleri,
- Dış ortamda bozunma etkisiyle odun yüzeyinde meydana gelen kimyasal değişiklikler,
- Yüzey pürüzlülüğü,
- Emprenyeli örneklerden yıkanmayla uzaklaşan madde miktarı,
- Çürüklük mantarlarına karşı dayanımları,
- Yüzey strüktüründe meydana gelen değişimler,
- Laboratuvar ortamında toprakla temastaki performansları incelenmiş ve bu maddelerin karakteristik özellikleri ortaya koyulmaya çalışılmıştır.

## 1. 2. Odunun Fotodegradasyonu

Ahşap malzeme doğada en çok bulunan ve bina içi ve dışı uygulamalarda en çok tercih edilen yapısal materyaldir. Diğer tüm biyolojik maddeler gibi, ahşap malzeme de dış ortamda UV ışınları, rutubet, sıcaklık, rüzgar ve atmosferik faktörlerin (oksijen, hava kirletici gazlar {kükürt dioksit, azot dioksit vb.}) etkisiyle bozunmaya maruz kalmaktadır (Anderson vd., 1991a; Derbyshire ve Miller, 1981; Evans vd., 1992a; Evans vd., 2002; Feist, 1983; Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Grelier vd., 2000; Hon, 2001; Hon ve Feist, 1993; Jin vd., 1991; Kartal, 1992; Kataoka ve Kiguchi, 2001; Liu vd., 1994; Liu, 1997; Müller vd., 2003; Pandey, 1999; Pandey, 2005; Pandey ve Khali, 1998; Pandey ve Pitman, 2002; Pastore vd., 2004; Schmid vd., 2000; Williams vd., 2001; Zhang ve Kamdem, 2000a). Bu faktörler arasında, UV ışınının neden olduğu fotodegradasyon olayı dış ortam etmenleri içinde en önemli kabul edilenidir. (Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Hon, 2001; Liu, 1997; Müller vd., 2003).

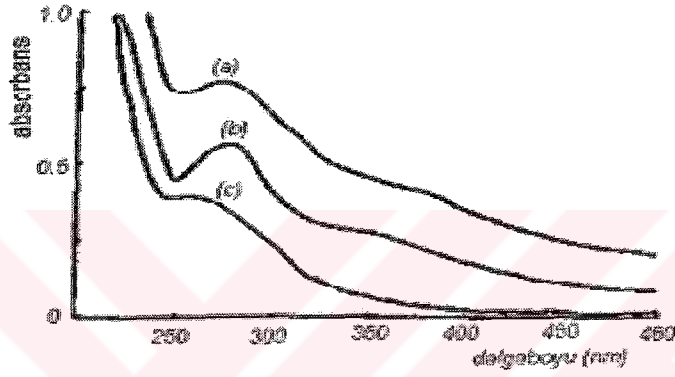
Odunun fotodegradasyonunu etkileyen ana faktör, yapısında bulunan kromoforik gruplardır. Foto-kimyasının ilk kuralında (Grothus-Drapper kuralı) fotokimyasal bir reaksiyonun oluşabilmesi için sistemin bazı bileşenlerinin ışığı absorbe etmesi gerektiği bildirilmektedir (Liu, 1997; Feist ve Hon, 1984). Odun bileşenlerindeki kromoforik gruplar (karbonil, karboksil, kinon, peroksit, hidroperoksit, konjuge çifte bağlar, asetil, vb.) bu kuralı sağlamaktadır.

Hon ve Glasser (1979) odunun yapısında bulunan kromoforik grupları aşağıdaki şekilde sınıflandırmıştır (Fengel ve Wegener 1984; Hon, 2001; Liu, 1997):

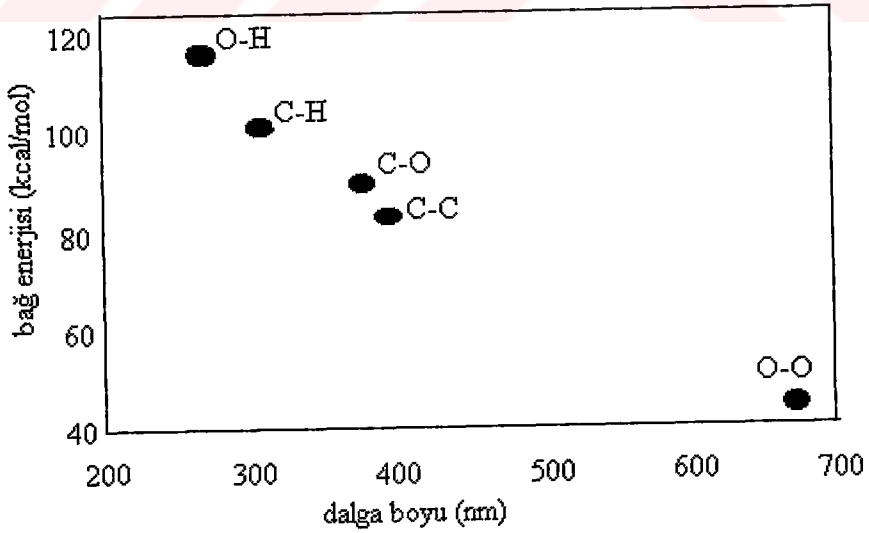
Kromoforik fonksiyonel gruplar	: Fenolik hidroksil, çifte bağlar, karbonil grupları, vb.
Kromoforik sistemler	: Kinonlar, kinon metitler, bifenil vb.
Leuco- Kromoforik sistemler	: metilenkinon, fenantirekinonlar, fenil naftalendion, bimetilen-kinon, vb.
Ara maddeler	: serbest radikaller
Kompleks oluşturanlar	: metal iyonlarla yapısal formül oluşturanlar

Selüloz ve lignin, güneş ışığı dalga boyu aralığında bile (290 nm'den büyük) yüksek oranda ışık absorplayabilme özelliği göstermektedir (Şekil 1). Selüloz, 200 ve 300 nm aralığındaki ışığı güçlü absorplayabildiği gibi 400 nm'ye kadar absorplama özelliği gösterebilir. Lignin ve polifenoller (ekstraktifler) 200 nm altındakileri absorplamakta ve

280 nm'de güçlü bir pik oluşturmaktadır. Odunda fotodegradasyon olayının gerçekleşebilmesi için kimyasal bağların yeterli ışık enerjisi ile koparılması gerekmektedir. Güneş ışığı odunda bulunan pek çok kimyasal bağı koparabilecek etkiye sahiptir (Şekil 2). Şekil 2'den de görülebileceği üzere odun bileşenlerinin yapısını oluşturan karbon-karbon, karbon-oksijen, karbon-hidrojen bağları ışığın kuantum enerji düzeyinde veya daha yüksek düzeylerde degrade edilebilirler. Bunun sonucu olarak odunun yüzeyinde çok çeşitli kimyasal değişikliklere neden olurlar (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001; Liu, 1997; Pandey, 2005).



Şekil 1. Odunun (a), ligninin (b) ve selülozun (c) ultraviyole spektrasi



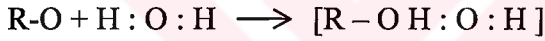
Şekil 2. Odundaki kimyasal bağların yaklaşık olarak bağ enerjileri

UV ışığı 75  $\mu\text{m}$ 'den; görünebilir ışık ise (400-750 nm) 200  $\mu\text{m}$ 'den daha derinlere geçemez. 400-700 nm'lik dalga boyuna sahip görünebilir ışık kimyasal bağlarda herhangi

bir kopmaya neden olmamaktadır. Çünkü enerjileri 70 kcal/mol'den daha azdır (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001).

Kromoforik grup ve ışık etkisinin yanısıra, su ve oksijen de odunun dış ortam degradasyonunda önemli faktörler arasında kabul edilmektedir. Su molekülleri odun yapısı içine girerek hücre çeperini genişletme ve hidrojen bağlarında bir azalmaya neden olmaktadır. Su molekülleri yüksek polaritelerinden dolayı, serbest radikalleri kendilerine çekebilme ve onlarla etkileşime girebilmektedir. Odun rutubetinin %5-7 oranında bulunması, serbest radikal oluşumunu önemli oranda engellemektedir. Fakat, odun rutubetinin bu değerden daha düşük veya yüksek olması durumunda rutubet, serbest radikal oluşumunu ilerletmektedir (Fengel ve Wegener 1984; Hon, 2001; Liu, 1997).

Su molekülleri, odunun alt yapısı içindeki bölgeleri genişleterek ışığın bu yerlere penetrasyonunu sağlayarak serbest radikal oluşum oranını arttırmaktadır. Su molekülleri ile serbest radikaller arasında aşağıda formüle edildiği gibi serbest radikal/su kompleksi oluşmaktadır (Hon, 2001; Liu, 1997):



R-O : Fenoksi radikali

Oksijen, odunun dış ortamdaki degradasyonunda oksidant olarak rol oynamaktadır. Oksijen molekülleri, serbest radikaller ile tepkimeye girerek polimerik peroksi radikalleri (POO<sup>•</sup>) ve peroksitleri oluşturmaktadır. Bu yüzden oksijen, serbest radikallerin oluşumunu sağlamakta ve ışık etkisiyle oluşan oksitlenmede etkili bir rol oynamaktadır (Liu, 1997).

Ahşap malzemenin dış ortamda bozunmasını sağlayan diğer faktörler ise sıcaklık ve hava kirliliğidir (kükürt dioksit, azot dioksit vb.). Bu faktörler, serbest radikallerin ışık tarafından oluşumunu hızlandırırlar. Ayrıca, odunun ışığı absorplama aralığını genişletebilir veya yeni absorplama merkezleri oluşturabilirler. Işığın etkisi ve serbest radikal gruplarının yoğunluğu, odunun ışık absorplamasında ortamda bulunabilecek kirlenici faktörler ile artış göstermektedir (Feist ve Hon, 1984; Liu, 1997; Fengel ve Wegener 1984; Hon, 2001).

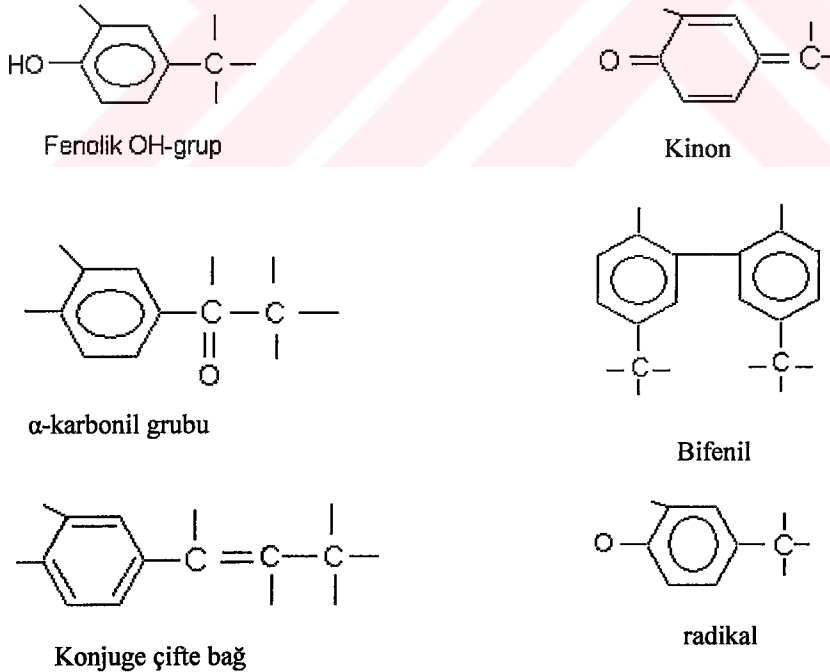
Sıcaklık, UV ışını ve su kadar önemli değildir. Fakat, sıcaklık artışı ile fotokimyasal ve oksidatif reaksiyon oranı artış göstermektedir. Ayrıca, odunda absorbe edilen suyun donması ve erimesi odunda muhtemel çatlak ve yarıklara neden olabilir. Bunun yanısıra,

asit yağmurları gibi hava kirletici etmenler ihmal edilmemesi gereken faktörlerden birisi olup, yapılan araştırmalarda kış aylarında havadaki kükürt dioksit oranının odunda yüzey erozyonunu arttırdığı bulunmuştur (Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Hon ve Feist, 1993; Liu, 1997).

## 1.2.1. Açık Hava Etkisinde Odunda Meydana Gelen Değişimler

### 1.2.1.1. Kimyasal Değişiklikler

Tüm odun bileşenleri UV ışığının etkisine maruz kalabilir. Odunun UV ışığını absorplama etkisine bakıldığında; ligninin % 80-90, karbonhidratların % 5-20 ve ekstraktiflerin % 2 oranında UV ışığını absorplama özelliğine sahip olduğu bildirilmektedir (Fengel ve Wegener 1984; Hon, 2001; Liu, 1997; Müller vd., 2003; Pastore vd., 2004). Ligninin yapısında bulunan çeşitli kromoforik gruplar Şekil 3'de gösterilmiştir (Fengel ve Wegener 1984).



Şekil 3. Lignin yapısındaki çeşitli kromoforik gruplar



Odundaki UV degradasyonu, serbest radikallerin oluşumu ve fenolik hidroksillerin oksidasyonu ile başlamakta ve bunun sonucunda odundaki metoksil ve lignin içeriğinde bir azalma, karboksil ve asidite oranında ise bir artış meydana gelmektedir. (Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Liu, 1997; Müller vd., 2003; Pandey, 2005; Pastore vd., 2004; Zhang ve Kamdem, 2000a;)

Forman, 170 saatlik hızlandırılmış test cihazında bıraktığı örneklerde lignin oranında % 27.5'den % 18'e bir azalmayı belirlerken; metoksil oranında ise % 4.97 'den % 3.04'e bir azalma kaydetmiştir (Liu, 1997).

Evans ve arkadaşları yapmış oldukları bir çalışmada; radiata çamından elde ettikleri kaplamaların (85 µm kalınlığında) asitte çözünmeyen lignin oranının ilk beş günlük dış ortamda bekletme sonucunda % 26.2'den % 20.3'e hızlı bir şekilde azaldığını, ilerleyen günlerde ise bu azalmanın daha yavaş devam ettiğini belirlemişlerdir (Evans vd., 1992b).

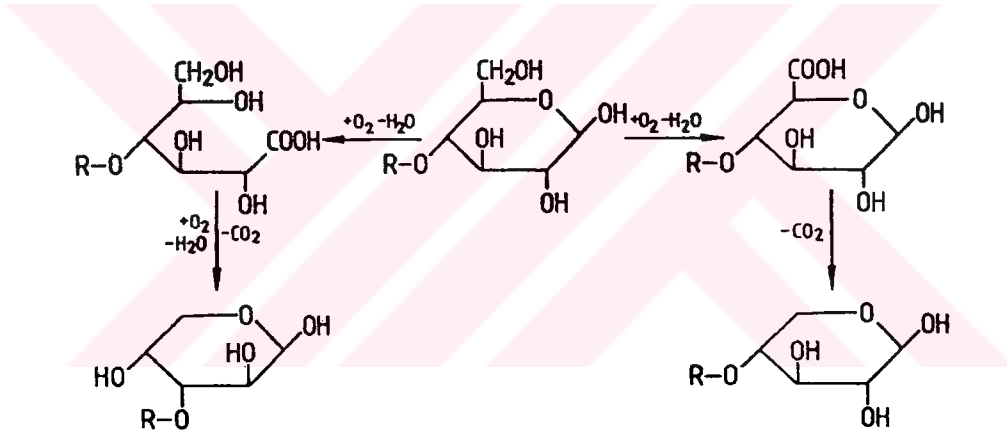
Dış ortam koşullarına maruz bırakılmış bir oduna uygulanan şeker analizi sonucunda ksilan ve arabanın, glukana göre daha hızlı bir şekilde çözüldüğü tespit edilmiştir (Feist ve Hon, 1984).

Odunun fotodegradasyonu ve delignifikasyonunun belirlenmesi için yaygın olarak UV-Vis ve Infrared spektra analizleri kullanılmaktadır. (Anderson vd., 1991a; Anderson vd., 1991b; Cornfield vd., 1994; Decker vd., 2004; Evans vd., 1992b; Evans vd., 2002; Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Hon, 2001; Kataoke ve Kiguchi, 2001; Liu vd., 1994; Liu, 1997; Mitsui ve Tsuchikawa, 2003; Mitsui vd., 2003; Müller vd., 2003; Pandey, 1999; Pandey ve Khali, 1998; Pandey ve Pitman, 2002; Pandey vd., 1998; Pandey ve Theagarajan, 1997; Pastore vd., 2004; Zhang ve Kamdem, 2000c). UV etkisine maruz kalan odunun FTIR spektra (Fourier Transform Infrared Spectra) sonuçlarında, karbonil gruplarının olduğu 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$ 'de absorpsiyon piki artarken, ligninin absorpsiyon piklerinin olduğu 1265 ve 1510  $\text{cm}^{-1}$ 'de oranlar dereceli olarak azalmaktadır (Liu, 1997; Pandey, 2005). Karbonil gruplarının artış göstermesi selüloz ve ligninin oksidasyonu sonucu olurken; lignin içeriğindeki azalmanın nedeni, ligninin UV etkisi ile degradasyonu ve çözülebilir degradasyon ürünlerinin yağmur etkisi ile odun yüzeyinden uzaklaşması olarak gösterilebilir (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001).

Kimyasal analizler için yapılan elektron spektroskopisi çalışmalarında bozunmaya maruz kalmış yüzeylerde oksijen içeriğinin karbon içeriğine göre daha fazla olduğu ve sonuç olarak da dış ortama maruz bırakılmış odun yüzeyinin selüloz bakımından zengin

olduğu ve çözünebilir yapıdaki lignin bozunma ürünlerinin yağmur suları ile yıkandığı belirlenmiştir (Liu, 1997).

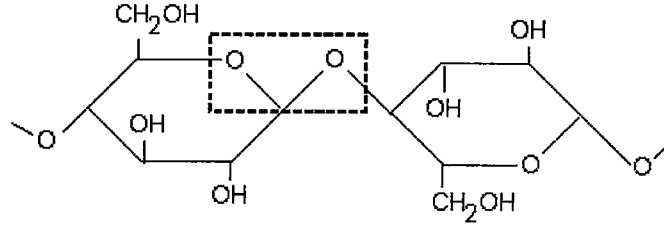
UV etkisine maruz bırakılan selülozun degradasyonu ile kütle kaybı,  $\alpha$ -selüloz içeriği ve polimerizasyon derecesinde azalmalar görülmektedir. Yapılan bir çalışmada, 185 ve 253.7 nm arasında dalga boylarında UV etkisine maruz bırakılan selülozun degradasyona uğradığı belirlenmiştir. Bu değerden daha düşük dalga boyutlarında; hidrolitik zincir kopmasıyla aldehit gruplarının ortaya çıktığı, daha yüksek dalga boyutlarında ise, oksijen katılmasıyla degradasyona neden olan peroksit grupların oluştuğu belirlenmiştir. UV etkisine maruz kalmış selülozun çözünebilir degradasyon ürünleri incelendiğinde; bunlar glukoz, sellobioz, sellotrioz, ksiloz, ksilo-oligomer, arabinoz ve 3- $\beta$ -D-glukosiz-D-arabinoz olarak ortaya çıkmaktadır. Selülozdaki glukoz birimlerinden pentozanların muhtemel oluşum şekli Şekil 4'de gösterilmiştir (Fengel ve Wegener 1984).



Şekil 4. UV etkisine maruz bırakılan selülozda pentozan oluşumu

Selülozun uçucu degradasyon ürünleri ise; asetaldehit, propionaldehit, metil formiat, aseton, metanol, etanol, metan ve etandır. Selülozun fotolitik degradasyonunda, karbon-oksijen, karbon-karbon bağlarının ayrılması için 340-390 kJ/mol bir enerji gerekmektedir. Bu enerji miktarı, 340 ve daha düşük UV ışığının dalga boylarında (350 kJ/mol) sağlanabilmektedir. Bu dalga boylarında selüloz ve diğer polisakkaritlerde meydana gelen fotolitik degradasyonun ve absorpsiyonun belirlenmesi kolay değildir. Çünkü, selüloz 200-400 nm dalga aralığında belirgin absorpsiyon göstermemektedir. Absorpsiyonun meydana geldiği kromoforlar, hidroksil, karbonil, karbonil grupları veya glukoz birimlerinde 1 nolu

karbon atomundaki asetal grupları olarak kabul edilmektedir (Şekil 5) (Fengel ve Wegener 1984).

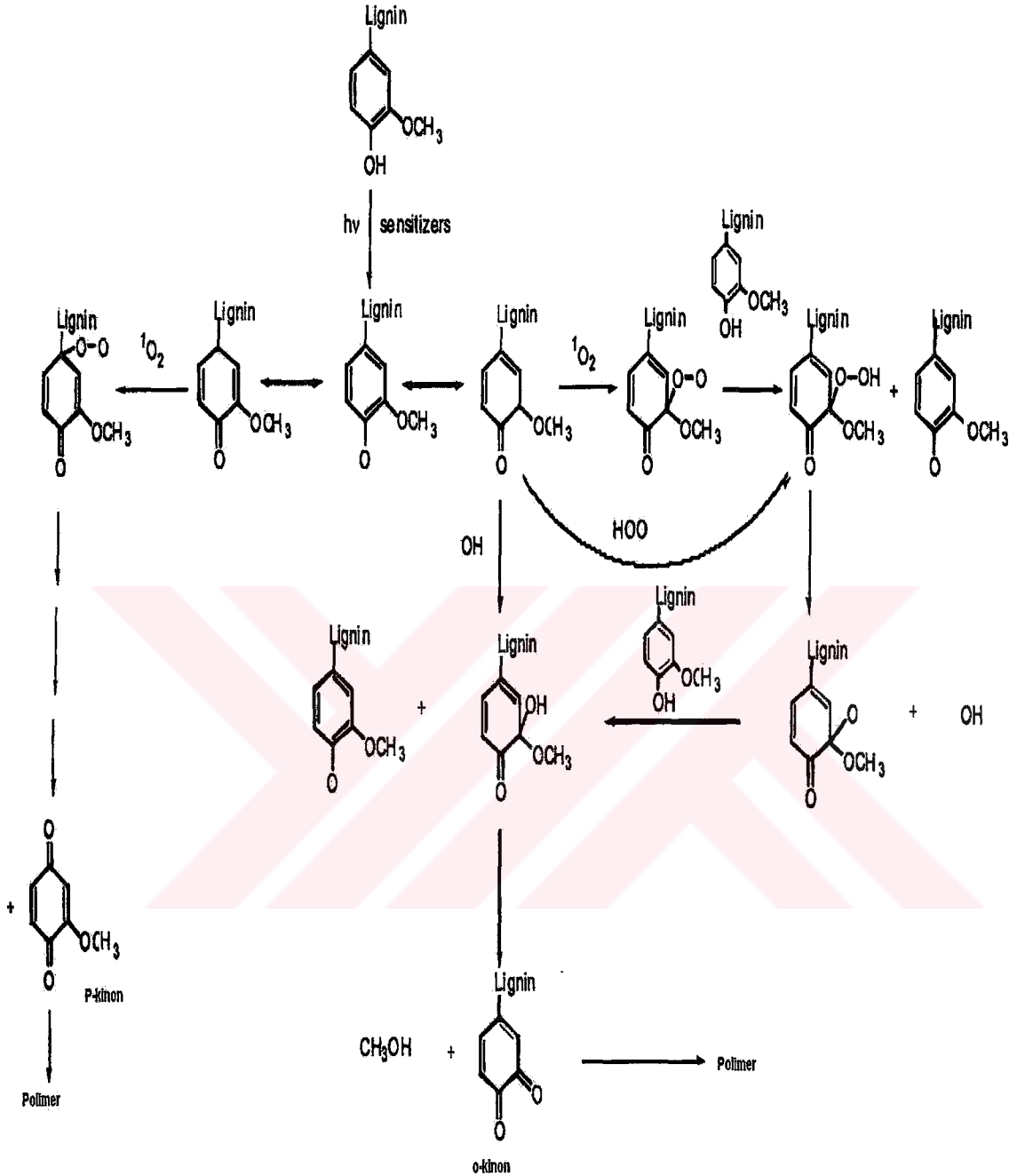


Şekil 5. Selüloz molekülündeki muhtemel kromoforik grup

### 1.2.1.2. Fiziksel Değişiklikler

Odun yüzeyinde ışık ve su etkisiyle koyuluklar oluşmakta ve bunların etkisiyle makroskopik ve mikroskopik açıklıklar ve çatlaklar meydana gelmektedir. Hücre çeperi bağlarının dayanımı azalır ve bunun sonucunda degradasyon gerçekleşir. Dış hava koşullarının etkisi devam ettiği takdirde bozunmaya uğramış kısımlar yağmur suları tarafından yıkanır ve erozyon devam eder.

Dış ortam etkisine bırakılan odunun yüzeyindeki ilk değişiklik yüzeyin sararmasıdır. Bekletme süresine bağlı olarak, sararan odun yüzeyi daha sonra ağarmakta ve sonuçta esmer renge dönmektedir. Odundaki renk değişikliğinin temel nedeni; 300 ile 400 nm dalga boyundaki UV ışınlarını absorbe edebilen lignindeki kromoforik grupların modifikasyonu sonucu olduğu kabul edilmektedir. 396 nm'den daha düşük dalga boyları odunun sararmasında etkili olurken, daha uzun dalga boyları ise odunun ağarmasında etkili olmaktadır. Lignin tarafından UV ışığının absorplanması serbest radikal oluşumunu sağlarken; bu radikaller ligninin ve selülozun oksijen varlığında depolimerizasyonuna yol açarak hidroksil karbonil, karboksil ve fenoksi radikali gibi oksitlenmiş radikallerin oluşumuna neden olmaktadır. Fenoksil radikali ise, hem monomerik hem de oligomerik yapılarıdaki orto ve/veya para kinonların oluşumunu sağlamaktadır (Şekil 6). Odunda meydana gelen renk değişikliğinin yüzeylerde bulunan kinonlardan kaynaklandığı belirtilmektedir (Fengel ve Wegener 1984; Grelier vd., 2000; Liu, 1997; Müller vd., 2003; Pastore vd., 2004; Zhag ve Kamdem, 2000c).



Şekil 6. Fotolitik reaksiyonla lignin yapısında kinon oluşumu (Grelie vd., 2000; Zhang ve Kamdem, 2000c).

Fakat bu degradasyon olayı yavaş gelişir ve odun yüzeyi erozyona uğrar. Bu degradasyon oranında iklim ve ağaç türüne göre farklılaşma görülmektedir. Genel olarak yüksek yoğunluktaki odunlarda erozyon daha düşüktür. İğne yapraklı ağaçların ilkbahar odununda daha yavaştır. Bu erozyon oranı odun yoğunluğuna ve hücre çeperi kalınlığına

bağlıdır. Dış ortam etkisiyle oluşan bu bozulmalar uygun işlemler ile durdurulabilir veya azaltılabilir (Feist ve Hon, 1984).

### 1.2.1.3. Mikroskopik Değişiklikler

Odunda dış ortam etkenleri ile bozunmanın ilk işaretleri; ilkbahar odunu traheitlerinin radyal çeperlerinin kenarlı geçitlerindeki büyüyen delikçiklerdir. Daha sonra mikro çatlaklar oluşur. Bu çatlaklar, hücre çeperinin büzülmesi sonucu büyür. Suyun plastikleştirici ve yıkayıcı etkisi, mikro çatlakların gelişmesine ve büyümesine yol açmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001; Liu, 1997).

Elektron mikroskobu kullanılarak yapılan araştırmalarda, tüm lifler içinde en dayanıklı kısmın mikrofibriller olduğu belirlenmiştir. Hücre çeperinin farklı tabakalarının, mikrofibril ve tabakalar arasındaki adhezyonun kaybıyla ayrışmalara maruz kaldığı tespit edilmiştir. Bütün lifsel yapılardaki zayıflıktan dolayı odundaki tüm boşluk ve açıklıklar genişlemektedir. Fakat odundaki bu degradasyon 2-3 mm'lik yüzey kısımlarında meydana gelmektedir (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001).

Dış ortam benzetilerek yapılan hızlandırılmış testlerde elde edilen mikroskopik değişiklikler gerçek anlamda dış ortama maruz bırakılan odunda meydana gelen değişikliklerin aynısı olup genellikle; birbirine yakın elementler arasında boyuna çatlakların oluşması, hücre çeperindeki boyuna çatlaklar, S<sub>2</sub> tabakasının fibril açısını takip eden ve geçitlere doğru olan diyagonal çatlaklar sayılabilir (Feist ve Hon, 1984).

500 saatlik hızlandırılmış dış ortam testine maruz bırakılan örnekler üzerine yapılan elektron mikroskobu çalışmasında; enine kesitteki örneklerin hücre çeperlerinin orta lamelden ayrıldığı, hatta sekonder çeperin tamamen bozunduğu; yüzeylerin pürüzlü hale geldiği bulunmuştur. Bekletme süresi 1000 saate çıkarıldığında ise; traheit çeperlerindeki kenarlı geçitlerin tamamen tahrip olduğu gözlenmiştir. 500 saatlik bekletmeye maruz bırakılan örneklerin rengi soluk sarı olurken, 1000 saatlik bekletmeye maruz bırakılan örneklerin rengi açık kahverengi ile koyu kahverengi arasında bulunmuştur.

Radyal kesitlerde ise; odunun anatomik yapısında meydana gelen ilk değişik geçitlerde olmaktadır. 500 saatlik UV etkisine maruz bırakılan örneklerde, yarı kenarlı geçitlerin hasar gördüğü belirlenmiştir. Bazen de radyal çeperler üzerinde çatlak ve boşlukların oluştuğu gözlenmektedir. Bekletme süresinin 1000 saate çıkarıldığı durumlarda ise; kenarlı geçitlerdeki degradasyonun çok daha büyük boyutlu olduğu hatta tamamen

parçalandığı tespit edilmişlerdir. Ekstrem koşullarda, bozunmanın traheit çeperlerinin radyal kısımlarına yayıldığı ve bekletme süresinin uzaması ile hücre çeperlerinin tamamen degradasyona uğrayabileceği bulunmuştur. Bazı ağaç türlerinde kenarlı geçitlerin UV degradasyonu ile kaybolduğu belirlenmiştir (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001).

Teğet kesitte en dikkate değer anatomik değişme, traheitlerin hücre çeperlerindeki kenarlı geçitler boyunca uzanarak giden diagonal mikro çatlaklardır. Bu mikro çatlaklar, hücre çeperi eksenine diyagonal olarak uzanmaktadır. Bu nedenle, mikro çatlakların S<sub>2</sub> tabakasının fibril açılarında meydana geldiği sonucuna varılmaktadır. UV etkisi ile oluşan bu diyagonal mikro çatlaklar, S<sub>2</sub> tabakasının fibril doğrultusundaki çekme geriliminden kaynaklanmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001).

Sonuç olarak dış hava koşullarının odunun mikro yapısında meydana getirdiği değişiklikler; orta lamelin kaybolması, hücrelerin ayrışması ve geçitlerin hasar görmesi, mikro çatlakların oluşması olarak özetlenebilir. Bu mikroskopik değişiklikler odunda daha büyük fiziksel değişikliklere neden olmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Liu, 1997).

### 1.2.2. Odunun Fotodegradasyonunun Kimyası

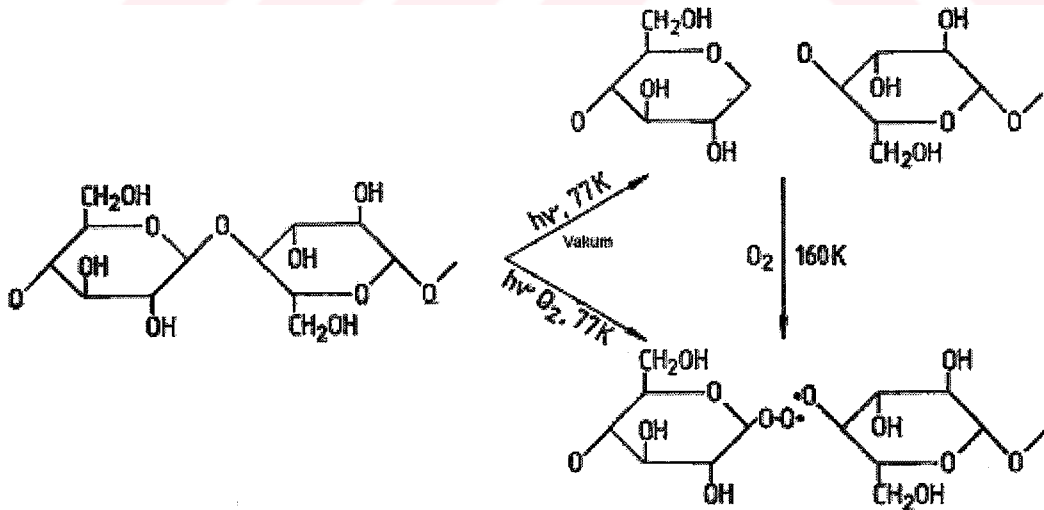
Ahşap malzemenin yüzeyinde meydana gelen fotodegradasyon olayı serbest radikal oluşumu ile ilgilidir. (Anderson vd., 1991a, Anderson vd., 1991b; Derbyshire ve Miller, 1981; Evans vd., 1992a; Evans vd., 2002; Feist, 1983; Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Grelier vd., 2000; Hon ve Feist, 1993; Hon, 2001; Jin vd., 1991; Kartal, 1992; Kataoka ve Kiguchi, 2001; Kitamura vd., 1989; Liu vd., 1994; Liu, 1997; Müller vd., 2003; Pandey, 1999; Pandey ve Pitman, 2002; Pandey ve Khali, 1998; Pastore vd., 2004; Schmid vd., 2000; Williams vd., 2001; Zhang ve Kamdem, 2000a). Odunda meydana gelen serbest radikaller ESR (Electron spin resonance) cihazı yardımıyla tespit edilebilmektedir. (Evans vd., 2002; Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Hon ve Feist, 1981; Hon, 2001; Liu, 1997; Pandey ve Khali, 1998; Pandey, 2005; Schmid vd., 2000). Serbest radikallerin odundaki oluşumu, süreleri ve reaksiyonları, ışık kaynağına, maruz bırakılan atmosfer özelliklerine, örnek hazırlama şartlarına bağlı olmakla birlikte, odun bileşenlerinde az miktarda da olsa kararlı halde serbest radikaller bulunmaktadır. Taze kesilmiş odunlarda veya karanlıkta bekletilen odunlarda serbest radikal bulunmamak veya çok az bulunmakla birlikte, bu örnekler güneş ışığı etkisine maruz bırakıldığında serbest radikal miktarı aşırı derecede artmaktadır. UV ışığı etkisi ile oluşan bu serbest

radikaller, odunda genellikle kararlı olmayan form halinde bulunmaktadır (Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Hon, 2001; Liu, 1997).

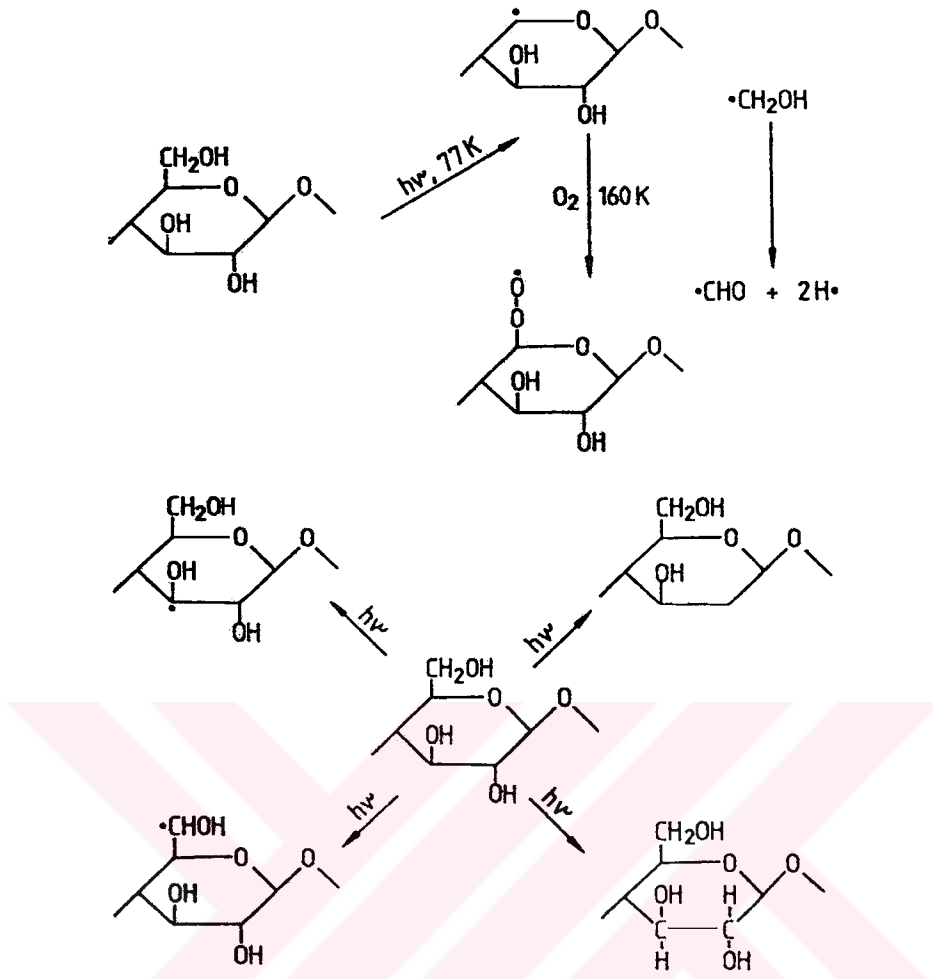
Odunda meydana gelen serbest radikallerin pek çoğu lignin tarafından oluşturulmaktadır. UV etkisine maruz bırakılmış selüloz üzerine yapılan araştırmalarda, 340 nm altındaki dalga boylarında selülozda serbest radikaller oluşurken, bunun üzerindeki dalga boylarında oluşmadığı belirlenmiştir (Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Liu, 1997).

Selüloz biriminde ışık hassasiyeti yüksek olan grupların varlığı, serbest radikal gruplarının oluşmasını etkilemektedir. Bunlar içinde serbest radikal oluşumunu en fazla etkileyen  $Fe^{+3}$  iyonudur. Selülozdaki serbest radikal oluşumu; kristallik derecesine, kafes sistemine ve selüloz moleküllerinin düzenine bağlıdır. Selüloz molekülünde iki tip ayrışma görülmektedir. Birincisi; glukozidik bağlar etrafında enerji birikiminin yol açtığı C1 ve C4 atomlarındaki alkosi radikalleri. Bu radikaller (hidrojen ve formil), glukozidik halkalarda kopmaları göstermektedir (Şekil 7), (Fengel ve Wegener 1984).

ESR spektrumları sonucu oluşabilecek muhtemel radikaller ise Şekil 8'de gösterilmiştir. C5 ve C6 arasındaki bağların ayrışması sonucu oluşan hidroksimetil radikali, çok hızlı bir şekilde formil ve hidrojen radikaline dönüştüğü için belirlenmemektedir (Fengel ve Wegener 1984).



Şekil 7. UV etkisiyle selülozda C1 ve C4'de radikal oluşum mekanizması



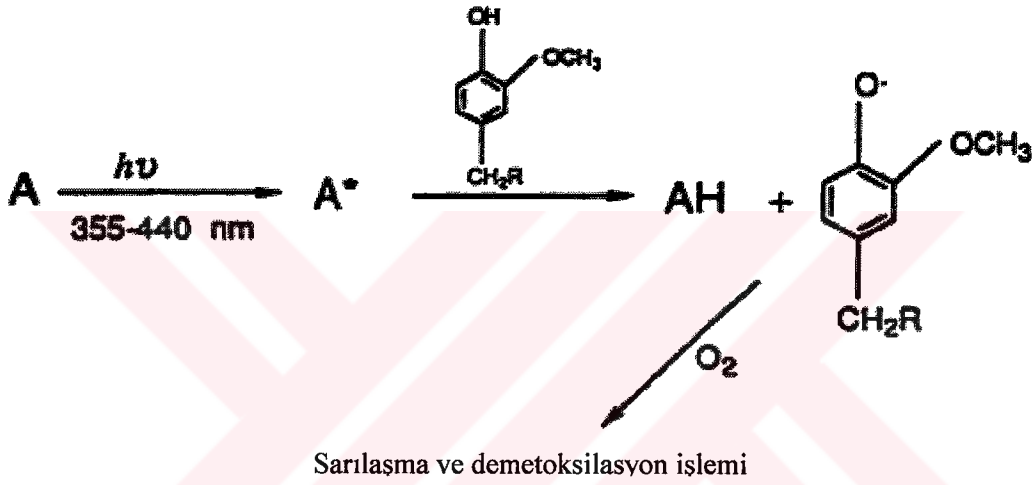
Şekil 8. UV etkisiyle selülozda C2, C3 ve C6'de radikal oluşum mekanizması

Ligninin fotodegradasyonu, radyasyon enerjisinin absorplanması ile başlar. Üç önemli faktör bulunmaktadır; (1) lignindeki reaktif gruplar, (2) aromatik ve fenolik yapıların miktarı ve ışıkla reaksiyona girerek renklenme ve bozunmayı başlatabilecek aktivasyon birimleri, (3) depolimerizasyon ve dehidrojenasyon gibi moleküllerde kopma reaksiyonları başlatabilecek enerji transfer etkileri. Lignin yapısının hala aydınlatılmamış olması ve kompleksliğinden dolayı, serbest radikallerin ligninin hangi yapıları içinde oluştuğu ve ligninin fotodegradasyon olayının mekanizmasının aydınlatılması oldukça zordur. Bu nedenle, ligninin fotokimyasal degradasyonu üzerine yapılan pek çok araştırmalarda lignin model bileşikler geliştirilerek aydınlatılmaya çalışılmıştır (Liu, 1997; Müller vd., 2003; Pandey, 2005).



### 1.2.2.1. Hidrojen Çıkarma (Abstraction) Mekanizması

Bu mekanizmaya göre; serbest fenolik hidroksil grupları, ligninin degradasyonunda reaktif gruplar olarak düşünülmektedir (Şekil 9). Bu gruplar, başlangıçta fenoksi radikaline daha sonra da demetillenmiş ve oksitlenmiş renkli kinon degradasyon ürünlerine dönüşmektedir. Bu öneri, asetillendirme, benzillendirme veya metillendirme ile fenolik hidroksil grupların bloklanarak lignin içeren materyalin sararmasının engellediği bulunarak ispatlanmaktadır. (Hon, 2001; Liu, 1997)



Şekil 9. Hidrojen çıkarma reaksiyonu

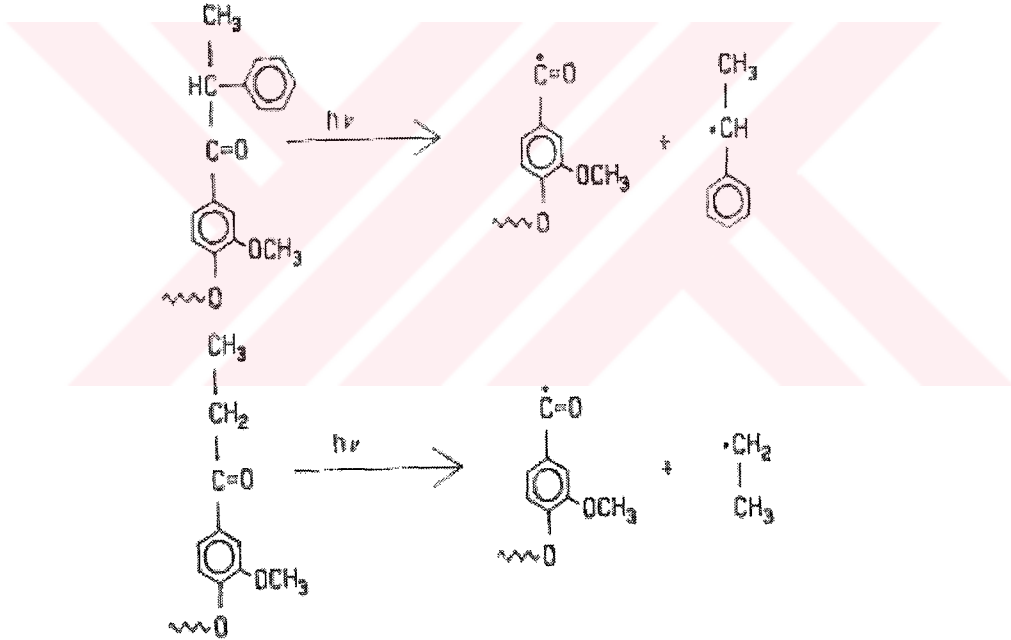
Odun yüzeyinin sararmasında en etkin yapıların, karbonil, bifenil, fenolik gruplar ve konjuge çifte bağlar olduğu belirlenmiştir (Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Grelier vd., 2000; Liu, 1997; Müller vd., 2003; Pastore vd., 2004; Zhag ve Kamdem, 2000c). Karbonil kromoforlar en duyarlı gruptur. Hem serbest fenolik hidroksil hem de karbonil grupları hidrojen çıkarma mekanizması ile degradasyon işleminin aktif merkezleridir. Bu gruplar, fenolik gruplardaki  $\alpha$ -karbonil gruplarını aktive ederek oksijenle reaksiyona girebilen ve kinonları oluşturarak kompleks renk değişikliklerine neden olabilen fenoksi radikallerinin oluşumuna yol açmaktadırlar (Liu, 1997).

Ligninin fotodegradasyonunu daha iyi kavramak için Kringstad ve Lin (1970) 300 nm'den daha büyük dalga boyu kullanarak lignin üzerine yaptıkları araştırmada,  $\alpha$ -karbonil gruplarının hidrojen çıkarma mekanizması ile fenoksi radikallerini oluşturduğu bildirilmektedir (Liu, 1997).

Ligninde UV etkisi ile oluşan fotodegradasyonun açıklanması için diğer bazı mekanizmalar önerilmiştir. Bunlar; (1) Norrish tip I reaksiyonu, (2)  $\alpha$ -karbonil  $\beta$ -O-4 tip reaksiyon, (3) Karbonil olmayan  $\alpha$ -C-O bağ ayrışma reaksiyonu, (4)  $\alpha$ -Karbonil olmayan  $\beta$ -O-4 Tip reaksiyonu, (5) Singlet oksijen katılması reaksiyonudur.

### 1.2.2.2. Norrish Tip I Reaksiyonu

Bu reaksiyonda, fenasil guasil bileşikleri UV ışını etkisine maruz bırakıldığına,  $\alpha$ -karbonil gruplarını yakın olan karbon-karbon bağlarında kopmalar meydana gelmektedir. Fakat bu reaksiyon, fenasil guayasil eter model bileşenleri gibi karbonil gruplarına yakın olan eter bağları yapılarında etkili olarak meydana gelmemektedir (Liu, 1997).

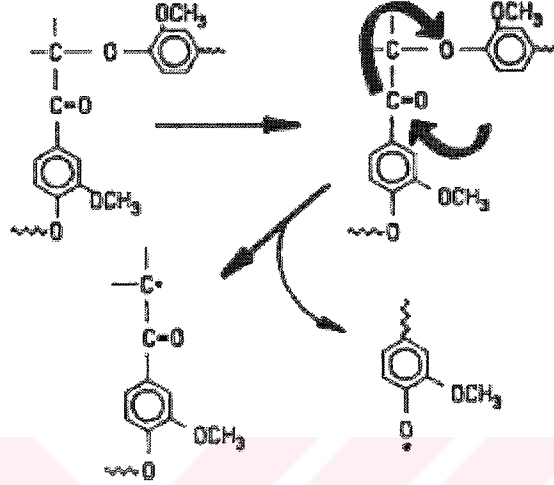


Şekil 10. Lignindeki norrish tip I reaksiyonu (Hon 2001)

### 1.2.2.3. $\alpha$ -Karbonil $\beta$ -O-4 Tip Reaksiyonu

Bu reaksiyonlarda fotodegradasyon, karbon-karbon bağları yerine eter bağlarında meydana gelmektedir.  $\alpha$ -karbonil grupları ışığı etkili bir şekilde absorbe etmekte ve bu enerjiyi  $\beta$ -aril eter bağlarına transfer ederek, fenolik ve karbon radikallerinin oluşumunu

sağlayarak eter bağlarında kopmaya neden olmaktadır. Yapılan araştırma sonuçlarına göre; homolitik  $\beta$ -C-O bağlarının fenasil ve guaiakosy radikalleri tarafından parçalanması renkli oligomerik materyalin oluşumuna neden olan etkili bir işlem olarak ortaya çıkmaktadır (Hon, 2001; Liu, 1997).



Şekil 11.  $\alpha$ -karbonil  $\beta$ -O-4 tip reaksiyonu (Hon, 2001)

#### 1.2.2.4. Karbonil Olmayan $\alpha$ -C-O Bağ Kopma Reaksiyonu

$\alpha$ - (2',4',6'-trimetil-fenoksi)-3-4 dimetoksi toluen'in fotokimyasal araştırmalarında,  $\alpha$ -O-4'ün türevlerinin fotokimyasal degradasyonunda, karbonil olmayan  $\alpha$ -O-4 bağlarındaki kopmanın etkili olduğu bulunmuştur (Castellan vd., 1987; Liu, 1997). Bu ürünler, serbest radikaller ve/veya metilen kinon gibi reaktif türlere neden olan homolitik  $\alpha$ -O-4 bağ kopmasıyla elde edilebilir. Sonuçta bu kinon reaksiyonları oksitlenebilen fenolik türevler ve renkli bileşenleri oluşturmaktadır (Liu, 1997).

#### 1.2.2.5. $\alpha$ -Karbonil Olmayan $\beta$ -O-4 Tip Reaksiyonu

Schmidt ve Heitner (1993) yüksek oranda ketil içeren guayasil gliserol-  $\beta$ -arileter bileşenlerinin olası fotoreaksiyonunu önermişlerdir. Guayasil gliserol-  $\beta$ -arileter gruplarından peroksi radikallerinin benzik hidrojen çıkarma reaksiyonu ile serbest ketil

radikalleri oluşturulur. Keton ve fenoksi radikalleri meydana gelmesi, ketil radikallerinin  $\beta$ -arileter bağının kopmasıyla meydana gelir (Liu, 1997; Schmidt ve Heitner, 1993).

### 1.2.2.6. Singlet Oksijen Katılması Reaksiyonu

Oksijen, fotodegradasyon mekanizması boyunca doymamış veya elektron içeriği bakımından zengin organik bileşiklerle doğrudan herhangi bir etkileşime girememektedir. Sistemde mutlaka radyasyon enerjisi ile etkileşime girebilecek ışık hassasiyetinin olduğu grupların bulunması gerekmektedir. Ligninin oksidatif fotodegradasyonunda,  $\alpha$ -karbonil grupları ve/veya konjuge çifte bağ sistemleri, singlet oksijen katılımı oluşturarak ışığa duyarlı birimler oluşturmaktadırlar. Bu tip güçlü ve yüksek difüze özelliği olan gruplar, katı matris sistemlerinde meydana gelen fotodegradasyon olayını gerçekleştirmeye aday gruplardır (Liu, 1997; Pandey, 2005).

Ligninde meydana gelen fotodegradasyon olayı özetlenecek olursa;

- 1- Lignin 350 nm dalga boyundan daha düşük değerlerde kolaylıkla bozunmaya uğrayarak, önemli oranda renk ve kromoforik grup oluşumlarına rastlanmaktadır. 350 nm'den büyük dalga boylarında ise ligninde herhangi bir degradasyon olmamakta, fakat 400 nm'den büyük dalga boylarında ligninde beyazlaşma veya ışıksal ağarma görülebilmektedir.
- 2- Ligninin metoksil içeriğinde azalma meydana gelmektedir.
- 3- Fenolik radikaller, serbest fenolik hidroksil gruplardan hidrojen çıkarma ile meydana gelmektedir.
- 4-  $\alpha$ -karbonil gruplarına yakın olan karbon-karbon bağları, Norrish Tip I reaksiyonuyla kopmalara maruz kalmaktadır.
- 5-  $\alpha$ -karbonil gruplarına yakın olan eter bağlarında Norrish Tip I reaksiyonu etkili bir biçimde oluşmamaktadır. Kopma eter bağlarında meydana gelmektedir.
- 6- Benzil alkol içeren bileşikler eğer sistemde ışık hassasiyetinin olduğu gruplar yoksa fotodegradasyona uğramamaktadır.
- 7-  $\alpha$ -karbonil grupları, ligninin fotodegradasyonunda ışığa duyarlı sistemler olarak görev yapmaktadır.

### 1.2.3. Fotodegradasyona Karşı Ahşap Malzemenin Korunması

Dış ortam faktörlerinin etkisiyle ahşap malzemede meydana gelen bozunma ve renk değişikliğinin önlenmesi ve ahşap malzemenin fotodegradasyona karşı daha dayanıklı hale getirilmesi için aşağıdaki yöntemler önerilmiştir (Hon, 2001; Liu, 1997; Feist ve Hon, 1984):

- 1- UV ışığının engellenmesi (odun yüzeyinin UV koruyucularla kaplanması),
- 2- Odun yapısı içinde bulunan ışık absorplama birimlerinin modifiye edilmesi (Asetillendirme, metillendirme, benzillendirme, vb.),
- 3- Renk değişikliğine neden olan yapıların giderilmesi (Oksidatif ağartma, NaBH<sub>4</sub>'le ve Polietilen glikol ile muamele, vb.),
- 4- Oksijenin çıkarılması veya O<sub>2</sub> reaksiyonunun azaltılması (Nikel kompleksleri, 1,4-diazabisiklo oktan gibi oksijen tutucuların kullanılması),
- 5- Işık etkisi boyunca meydana gelen serbest radikallerin bertaraf edilmesi (fenolik amin kullanarak radikal oluşumunun engellenmesi).

Odun yapısı içinde bulunan ışık absorplama birimlerinin modifiye edilmesi için  $\alpha$ -karbonil, konjuge C=C çifte bağlar ve fenolik hidroksil grupları gibi odundaki temel kromoforik grupların modifiye edilmesi zorunludur. Bu amaçla, asetillendirme, metillendirme, hidrojenasyon, benzillendirme, esterleşme gibi fotodegradasyonu azaltıcı yöntemler yaygın olarak kullanılmaktadır (Dizman vd., 2005; Grelier vd., 2000; Liu, 1997).

Odunun dış ortam degradasyonundan korunması için uygulanan diğer bir yöntem de yüzey işlemleriyle (boyalar, vernikler, cilalar, su itici maddeler, vb.) UV ışığının ve suyun odun yüzeyi ile temasının kesilmesidir (Decker vd., 2004; Feist ve Hon, 1984; Grelier vd., 2000; Liu, 1997).

Ahşap malzemenin UV etkisine karşı korunmasında kullanılan bir diğer yöntem krom, demir ve bakır gibi suda çözünen tuzlarla emprenye işlemidir. Fotokimyasal reaksiyonda aktif bileşenler olan serbest fenolik gruplarla bu metal iyonlar arasında oluşacak odun-iyon kompleksiyle odunda meydana gelebilecek degradasyon önlenir (Feist ve Hon, 1984; Grelier vd., 2000; Jin vd., 1991; Liu, 1997; Liu vd., 1994; Zhang ve Kamdem 2000a). CCA, ACQ, Bakır Azol, ACZA gibi emprenye maddeleri ahşap malzemenin kullanım ömrünü uzatmak için yaygın biçimde kullanılmaktadır. CCA'nın

yapısında bulunan kromun ligninin guayasil birimleriyle kompleks oluşturarak odun yüzeyinin UV degradasyonuna karşı kararlı hale getirdiği bildirilmektedir (Liu, 1994; Zhang ve Kamdem, 2000a).

Diğer yandan ABD Çevre Koruma Kurumunun (Environmental Protection Agency, EPA) 12 Şubat 2002 tarihinde almış olduğu kararla; çocuk oyun alanlarında, park ve bahçe alanlarında kullanılan CCA ile emprenyeli peyzaj kerestelerinin ve evlerde kullanılan yine CCA ile emprenyeli ağaç malzemelerin 31 Aralık 2003 tarihinden itibaren kullanılması yasaklanmıştır (URL,1). Bunun yerine daha çevre dostu emprenye maddeleri geliştirilmiştir. Yeni geliştirilen bu emprenye maddelerinin dış ortam performanslarının (UV etkisine dayanım, yıkanmaya karşı etkinlik, çürüklüğe karşı dayanım vb.) ortaya konulması emprenyeli ahşabın kullanım ömrünün arttırılmasına katkı sağlayacaktır.

### 1.3. Bakır İçeren Emprenye Maddeleri

Bakır, mantarlara karşı sahip olduğu yüksek orandaki zehirlilik etkisinden dolayı, son 50 yıldır emprenye endüstrisinde pek çok odun koruma formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bakırın toprakla temasta yıkanması, *Postia placenta* gibi odun tahripçisi mantarlar tarafından tolere edilebilmesi ve emprenye işlemi sırasında tesisatta korozyona neden olmasından dolayı, genellikle diğer metallerle veya tamamlayıcı etmenlerle birlikte kullanılmaktadır (Vasishth, 1996).

Odun koruma endüstrisinde emprenyesi maddesi olarak en yaygın bakır/krom/arsenik (CCA) kullanılmaktadır; fakat ABD Çevre Koruma Kurumunun CCA ile ilgili almış olduğu kısıtlama ve yasaklama kararı bu maddenin kullanımını önemli ölçüde azaltacaktır. CCA ile emprenye ile edilmiş telefon ve elektrik direkleri, demiryolu traversleri ve köprü elemanlarının kullanılmasına devam edilecektir. Ancak, bu ağaç malzemelerin üzerine CCA ile emprenye edilmiştir etiketi konulması tavsiye edilmiştir. Bu kararlar, Kanada'daki Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurumu tarafından (Canada Pest Management Regulatory Agency)12 Şubat 2002 tarihinde ve Avrupa Birliği Ülkeleri Batı Avrupa Odun Koruma Enstitüsü (Western-European Institute for Wood Preservation) tarafından 30 Nisan 2002 tarihinde aynen kabul edilmiştir (URL, 1; Gezer, 2003). Bütün bu yasaklamalardan sonra emprenye maddeleri üreticileri, CCA'nın yerine etkin olabilecek ve geniş kullanım alanına sahip yeni emprenye maddeleri arayışına girmişlerdir. Fakat çevre dostu yeni emprenye maddelerinin pazara sunulması uzun yıllar gerektirmektedir. Bir kimyasal maddenin

emprenye maddesi olarak kullanılması için; çevreye zararlı olmaması, bozunduruca faktörlere karşı etkili olması, ekonomik olması ve performans özellikleri gibi bazı önemli kriterleri sağlaması gerekmektedir. Bunların en başında; oduna zarar veren biyotik ve abiyotik etmenlere karşı uzun süre etkin koruma sağlaması gelmektedir. Sadece odun çürütücü mantarların bile geniş dağılım göstermesi ve her mantar türünün kimyasal maddelere karşı toleransının farklı olması nedeniyle, tüm bu bozunduruca biyotik ve abiyotik faktörlere karşı etkin bir çevre dostu emprenye maddesinin geliştirilmesi zaman almaktadır.

### 1.3.1. Bakır/Krom/Arsenik (CCA)

CCA, odun koruma endüstrisinde son 50 yıldan beri en çok kullanılan emprenye maddesi olup ilk olarak 1933 yılında Sonti tarafından Hindistan'da geliştirilmiş ve patenti alınmıştır (Taşcıoğlu, 1997). CCA'nın bileşiminde bulunan bakır, krom ve arsenik miktarı oranlarına göre CCA-A, CCA-B ve CCA-C olmak üzere 3 tipe ayrılmıştır. Tip A, Tip B ve Tip C bileşimleri Tablo 1'de verilmektedir (Gezer, 2003; Vasishth, 1996).

Tablo 1. AWPAs standartlarına göre CCA'nın 3 tipinin bileşimi

BİLEŞEN	Tip A (%)			Tip B (%)			Tip C (%)		
	En Az	Optimum	En Çok	En Az	Optimum	En Çok	En Az	Optimum	En Çok
Krom (CrO <sub>3</sub> )	59.4	65.5	69.3	33.0	35.3	38.0	44.5	47.5	50.5
Bakır (CuO)	16.0	18.1	20.9	18.0	19.6	22.0	17.0	18.5	21.0
Arsenik (As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	14.7	16.4	19.7	42.0	45.1	48.0	30.0	34.0	38.0

Ticari anlamda en yaygın olan CCA'nın Tip C formülasyonu, yıkanmaya karşı direnç ve biyolojik etkinlik açısından gösterdiği iyi performans nedeniyle tercih edilmektedir. CCA-Tip B genellikle yerinde bakım işlemlerinde kullanılırken, CCA-Tip A ise basınçla emprenye yöntemlerinde çok fazla tercih edilmektedir (Gezer, 2003; Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001; Vasishth, 1996).

CCA'nın odunla olan reaksiyonu kompleks bir sistem olup, pek çok araştırmacı tarafından bu konuda yoğun araştırmalar yapılmasına rağmen CCA'nın odunda meydana gelen sabitleşme reaksiyonu hala tam olarak anlaşılammıştır (Gezer, 2003; Hingston vd., 2001; Jusoh, 2000; Lebow, 1996; Pizzi, 1981; Pizzi, 1982a; Pizzi, 1982b; Taşcıoğlu, 1997;

Vasishth, 1996). CCA'nın odunla olan sabitleşme reaksiyonu günlerce, haftalarca, hatta aylarca sürmesine rağmen, bazı reaksiyonlar emprenye işleminden hemen sonra ilk birkaç saat içerisinde gerçekleşmektedir. Odundaki CCA'nın sabitleşmesinin üç periyotta gerçekleştiği bildirilmektedir (Gezer, 2003; Jusoh, 2000):

1. Geçici başlangıç reaksiyonları,
2. Başlangıç sabitleşme reaksiyonları,
3. Değişim reaksiyonları.

Başlangıçta yer alan reaksiyonlar, iyon değişim reaksiyonları ile bakırın oduna sabitlenmesi, protonların geçici iyon değişim tutunmasını ve kromik asidin geçici adsorpsiyonunu kapsamaktadır. Bu reaksiyonlar, ayrıca odunda asitlik oranında ani ve önemli bir artışına da neden olmaktadır (Gezer, 2003; Jusoh, 2000). Bakır ve kromun bir kısmının odun ile hemen anında reaksiyona girdiği gözlenmiştir. CCA'nın selüloz, glikoz, guayasol ve ince olarak öğütülen odun ile reaksiyonlarını ortaya koymak için çok geniş kapsamlı araştırmalar yapan Pizzi de başlangıç bakır sabitlenmesini tespit etmiş, ancak bunun sadece fiziksel adsorbsiyon olduğunu ve diğer araştırmacıların belirttiği gibi yoğun bir şekilde gerçekleşmediğini bildirmiştir (Pizzi, 1982a). Odun içerisinde bakır ve kromun reaksiyonları hemen hemen ani olmakta ve bu sadece bir fiziksel adsorbsiyon olarak nitelendirilmektedir.

Başlangıç iyon değiştirme ve adsorpsiyon reaksiyonunu takiben çökeltme reaksiyonları devam eder. Bu periyottaki reaksiyonlarda kromik asit +3 değerlikli  $[Cr^{+3}]$  iyonlarına indirgenir ve bu da kalıcı bir pH artışına neden olur (Gezer, 2003; Jusoh, 2000). Pizzi başlangıç iyon değişimi ve adsorpsiyon reaksiyonlarını takip eden ana çökeltme periyodunu tanımlamakta ve bu periyodu 2 saat içinde gerçekleşen 3 reaksiyon bölgesine ayırmaktadır (Tablo 2), (Gezer, 2003; Jusoh, 2000).



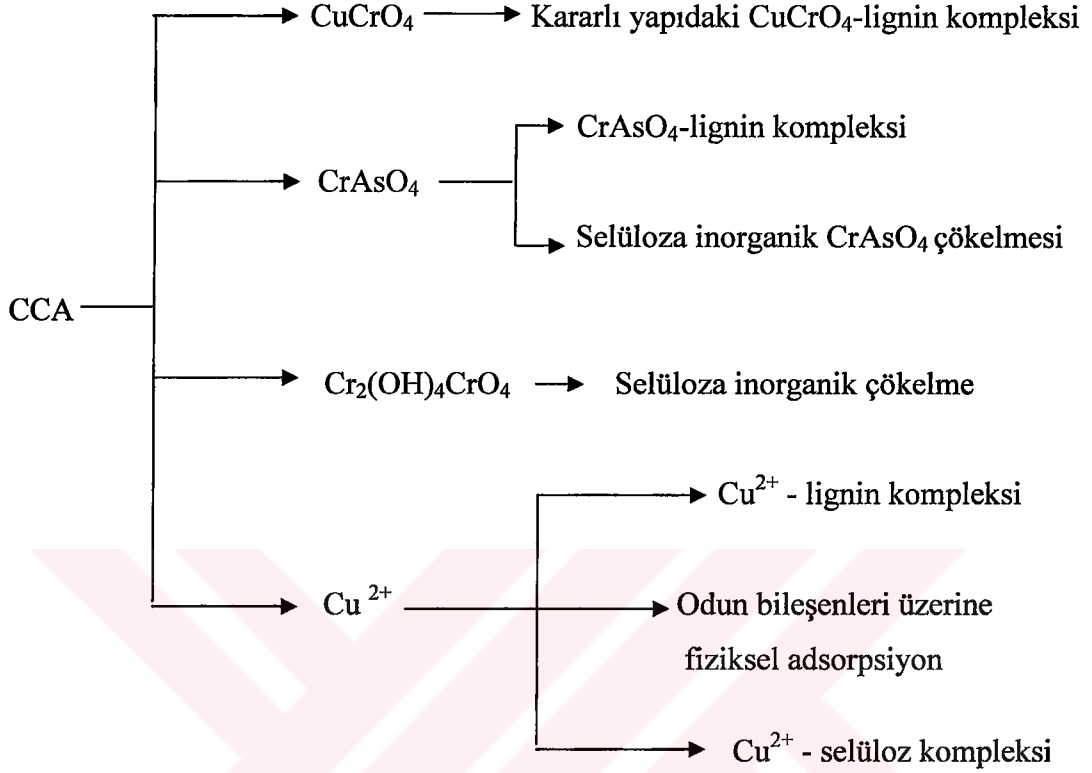
Tablo 2. CCA'nın sabitleşme reaksiyonları (Gezer, 2003; Jusoh, 2000).

GEÇİCİ BAŞLANGIÇ REAKSİYONU	ÇÖKELME SABİTLEŞMESİ, ZAMAN	
	ESAS ÇÖKELME SABİTLEŞME BÖLGELERİ	
Bakır doygunluğuna doğru iyon değişim fiksasyonu	KROM SABİTLEŞME BÖLGELERİ	
		1            2            3            4
Kromik asidin adsorpsiyonu ve geçici iyon değişim ile protonların alınması	Cr(VI)nın odunla. Reaksiyonunu n l. tipi	Cr(VI)nın odunla veya ara oksidasyon Ürünleri ile 2 tip reaksiyonu
		Cr <sub>4</sub> (OH) <sub>10</sub> CrO <sub>4</sub> ve [(Cr(OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>
	iyon değişimi ile sabit olmuş bakırın ayrılması	Asit CuCr arsenat → 3.dereceden Cr arsenat + bazik Cu arsenat Bazik krom kromatların hidrolizi
	[Cr(CrO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>3-</sup> olarak oduna sabitleşmesi	Proton tüketim reaksiyonları
	Alkali bakır kromatlar	Kromatlar → Cr(OH) <sub>3</sub> Kromik asit(serbest)→ Cr(OH) <sub>3</sub> Arsenik asit (serbest) → CrAsO <sub>4</sub>
	HmCu <sub>n</sub> Cr <sub>3.2n-m/3</sub> AsO <sub>4</sub> → CrAsO <sub>4</sub>	Son denge sabitleşme üretimi Oduna, iyon değişimi ile sabit olmuş Cu CrAsO <sub>4</sub> Cu(OH)CuAsO <sub>4</sub> Cr(OH) <sub>3</sub>
	HmCu <sub>3.m/2</sub> AsO <sub>4</sub> → Cu <sub>3</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> OHAsO <sub>4</sub> Cu(OH)CuASO <sub>4</sub> Cr(OH) <sub>3</sub>
Önemli pH artışı	Maksimuma doğru pH artışı. Kromat azalışı ile proton tüketiminin hakim olması	Reaksiyonlar bitinceye kadar Değişen pH azalışı ve artışları
<p>k<sub>1</sub> &gt; k<sub>2</sub> &gt; k<sub>3</sub> &lt; k<sub>4</sub> k=Cr sabitleşmesinin hız sabiti, 1,2,3 ve 4 Cr sabitleşme bölgelerini göstermektedir.</p> <p>Geçici olarak çökelmiş asit arsenatların tüketimi reaksiyonlar sırasında 3.dereceden arsenatlara doğru değişir.</p> <p>1. bölge bazı durumlarda oluşmaz veya belirlenemeyen küçük bir periyoda sahip olabilir.</p> <p>2. bölge oduna kromat olarak sabitleşme bittiğinde sona erer.</p> <p>4. bölge bazik krom kromatlar çökeldiğinde başlar.</p> <p>Bölge sınırlarında pH, farklı empenye maddeleri için farklıdır.</p> <p>Kromun tümü esas sabitleşme periyodunun sonunda çökeltilir.</p>		

Depolama sırasında da sabitleşme reaksiyonları devam etmektedir. Emprenye işlemini takiben sabitleşme reaksiyonları odun içerisinde haftalarca veya aylarca sürebilir. Dahlgren'in teorisine göre ilk çökeltme periyodu odun-CCA sisteminin pH'sı maksimuma ulaştığında sonlanır, çünkü bu noktada kromun tamamı çökelmektedir. Kromun çökeltmesini takiben, asit ve tersiyer bakır arsenatların basit bakır arsenata dönüşme reaksiyonları gibi yavaş reaksiyonlar birkaç ay sürebilir. Bu periyotta odun-CCA sisteminin pH'sı önce artar, daha sonra bir miktar azalır. Bunun nedeni ise protonların kromatların indirgenmesiyle tüketilmesi ve kromat-odun kompleksinin +3 değerlikli  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  formunda meydana gelmesidir. Bu üç değerlikli krom arsenatın bir kısmı daha sonra diğer reaksiyonlar sonucunda oluşan  $\text{AsO}_4$  ile tersiyer krom arsenatı oluşturur. Dahlgren, en son denge sabitleşme ürünlerini iyon değişim reaksiyonları tarafından oduna sabitleşen bakır olarak şöyle sıralamaktadır:  $\text{CrAsO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{CuAsO}_4$  ve  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . CCA'nın büyük bir kısmının gerek ligninle kompleksler oluşturarak gerekse fiziksel olarak selülozda inorganik tuzlar olarak çöktüğü bildirilmiştir. Geriye kalan bakır selülozla veya ligninle  $\text{Cu}^{+2}$  olarak reaksiyona girer ve büyük bir kısmı lignine bağlanırken, krom kromatın küçük bir kısmı selüloza bağlanır. Pizzi'nin tanımlamasına göre kromun indirgenmesi selüloz ile olur, ancak kromun çözünmez hale gelmesi +6 değerlikli kromun lignin ile reaksiyonundan kaynaklanmaktadır (Gezer, 2003; Jusoh, 2000).

Odunun pH, lignin yapısı ve miktarı, ekstraktif madde miktarı ve muhteviyatı gibi özellikleri sabitleşmeyi etkileyebilir. Odunun doğal pH'sı, oduna sabitleşen  $6^+$  değerlikli krom miktarının değişmesiyle, ayrıca, selüloz ve lignin arasındaki emprenye maddesi bileşenlerinin dağılımının değişmesine neden olarak sabitleşmeyi etkileyebilir. Mevcut lignin tipi ve miktarı sabitleşmeyi etkileyen diğer bir faktör olabilir. Kromlu ve bakırlı bileşikler iğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan guayasil lignin birimleriyle, yapraklı ağaç odunlarında bulunan syringil lignin birimlerine oranla daha kararlı kompleksler oluşturmaktadır (Gezer, 2003; Jusoh, 2000).

CCA'nın odunla olan sabitleşme reaksiyonu kısaca aşağıdaki şekilde özetlenebilir (Jusoh, 2000):



Şekil 12. CCA'nın odunla olan sabitleşme reaksiyonu (Jusoh, 2000)

### 1.3.2. Alkalin Bakır Quat (ACQ)

Alkalin bakır kuat, çevresel baskılar ve CCA'nın içerdiği krom ve arsenikten dolayı son yıllarda geliştirilmiş bir emprenye maddesi olup AWPA (American Wood Preservers' Association) tarafından 1993 yılında standartlaştırılmıştır (AWPA, 1993; Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001; URL, 2; URL, 3; URL, 4). Alkil amonyum quaternary bileşikleri, odun koruyucu olarak uzun yıllar araştırılmıştır (Nicholas vd., 1991; Vasishth, 1996). Bu bileşikler yapılan denemelerde, toprakla teması olmayan testlerde yeterli koruma sağlasalar da, toprakla temasta istenen koruma olmamıştır. İsveç, Yeni Zelanda, Japonya ve sonraları Kanada ve Amerika'da yapılan çalışmalarda bakırın didesildimetil amonyum klorür (DDAC) ile kombinasyonunun bozunmaya karşı korumada etkili olduğu belirlenmiş (Findlay ve Richardson, 1983; Ruddick, 1987) ve bu ürün geliştirilerek Kanada'da patenti alınmıştır (Findlay ve Richardson, 1983). İlk bakır-quatlı bileşikler İskandinavya'da 1988

yılında kullanılmaya başlanmıştır (Vasishth, 1996). Yapısında genel olarak % 62-71 oranında bakır oksit (CuO) ve % 29-38 oranında didesildimetilamonyum klorür olarak quat bulunmaktadır.

ACQ, bakır karbonat, amonyak ve DDAC içermekle birlikte kimyasal bileşimi değişebilir. Farklı ACQ türleri geliştirilmiş olup, ACQ-Tip B (ACQ-B) amonyaklı bakır bileşimini, ACQ-Tip D (ACQ-D) amin bakır bileşimini, ve ACQ-Tip C (ACQ-C) ise hem amin hem de amonyaklı bakır bileşimini tanımlamaktadır. ACQ-B, genel olarak duglas gibi empenyesi güç olan türlerin empenyesinde kullanılırken, ACQ-D ise ACQ-B kadar derinlere penetre olmasa da çam gibi türlerin empenyesinde kullanılmaktadır. ACQ-B ile empenye edilen odunların rengi koyu yeşil kahverengi, ACQ-D ile empenye edilen odunlar ise daha açık kahverengi ve ACQ-C ise kullanılan bileşimlere göre ikisinin arasında bir renkte olmaktadır (Lebow ve Tippie, 2001; Lebow, 2004; URL, 2; URL, 4; URL, 5). Genel olarak ACQ'nun içerdiği bileşim aşağıdaki gibidir (Tablo 3) (AWPA, 1995):

Tablo 3. ACQ'nun kimyasal bileşimi

	Bakır (CuO)	Kuat (DDAC)
Tip A (ACQ-A)	% 45.5 – % 54.4	% 45.5 – % 54.4
Tip B (ACQ-B)	% 62 – % 71	% 29 – % 38

Çözelti,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 'de 1:1 oranında  $\text{NH}_3:\text{CuO}$  ile hazırlanır. Çözeltiye ayrıca karbonat iyonları, amonyum bikarbonat formunda eklenir.  $\text{CO}_2$  olarak belirtilen karbonat CuO miktarının en az 0.65 katı olmalıdır.

ACQ'nun Tip 3'ü (ACQ-D), Tip B ile aynı oranlarda organik bazlı etanolaminde çözünerek hazırlanır. Çözeltinin pH'ı 8 ile 11 arasında değişir ve etanolaminin ağırlığı  $2.75 \pm 0.25$  oranında CuO'nun ağırlığından fazla olmalıdır. Ayrıca karbonat iyonları çözeltiye önceden eklenmelidir.

ACQ-B içindeki quaternary amonyumlu bileşenler, odundaki anyonik aktif kısımlarla birlikte iyon-değişim yoluyla ve daha yüksek quat konsantrasyonlarındaki diğer adsorpsiyon mekanizmaları yoluyla oduna sabitleşmektedir (Brooks, 2001; Doyle ve Ruddick, 1994). Kuat holoselülozla bir etkileşime girse de öncelikle lignine sabitlenmektedir.

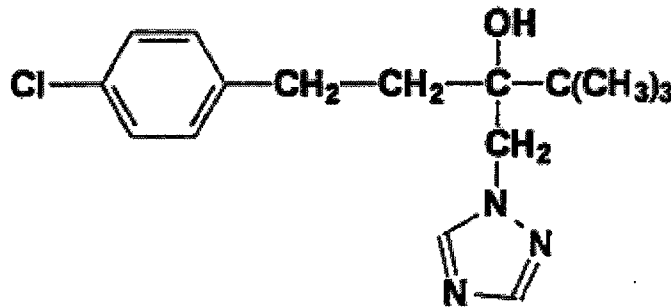
ACQ, mantar ve böcek zararlılarına ve odunun dış ortamda meydana gelen degradasyona karşı etkili olmaktadır (Liu vd., 1994; Vasishth, 1996; Zahora, 1993). Fakat ACQ, oldukça korozif bir emprenye maddesi olduğundan dolayı üreticiler birleştirme yerlerinde galvaniz veya paslanmaz çelik kullanılmasını önermektedirler (URL, 2; URL, 5).

ACQ, CCA'ya göre %10-20 oranında daha fazla maliyeti bulunmakla birlikte, çevreye daha az zararlı olması ve CCA'lı örneklerin geri kazanılma maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı bu maliyet farkı çok önemli sayılmamaktadır (URL, 3; URL, 5).

ACQ'nun farklı bileşimleri, odun türlerinde ve farklı kullanım alanları açısından esnekliğe izin verir. Amonyak taşıyıcı olarak ACQ'nun farklı türü kullanıldığında, emprenyesi güç olan odun türlerinde penetrasyon kabiliyetini artırır. Bununla beraber, kolaylıkla emprenye olabilen odun türlerinde, ACQ'nun amin taşıyıcı formülasyonu daha düzgün yüzey görünümü sağlamak için kullanılabilir (Lebow, 2004).

### 1.3.3. Bakır Azol (Tanalith-E)

Bakır azol son yıllarda geliştirilen diğer bir çevre dostu emprenye maddesi olup, bileşiminde üç aktif madde bulunmaktadır. Bunlar içinde; amin bakır etken biyosit olarak, bor fungusit olarak ve azol (tebukonazol ve propikonazol) yardımcı biyosit olarak yer almaktadır. İlk geliştirilen bakır azol Tip A'nın (CBA-A) bileşiminde % 49 bakır, % 49 borik asit ve % 2 tebukonazol bulunmaktaydı. Fakat son yıllarda, bakır azol'ün Tip B'sinde (CA-B) borik asit bulunmamakta; bunun yerine % 96 oranında bakır ve % 4 oranında tebukonazol bulunmaktadır (ICBO, 2000; Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001; URL, 5; Vasishth, 1996). Formülasyondaki tebukonazol, bir triazol olup yapısı aşağıda gösterilmiştir (Şekil 13), (Vasishth, 1996).



Şekil 13. Tebukonazol'ün yapısı

Yapılan deneysel çalışmalarda, tebukonazol ve propikonazol'un yumuşak, esmer ve beyaz çürüklük mantarlarına, termit ve odun tahripçisi böceklere karşı etkili bir madde olduğu bildirilmektedir (Morrell ve Sexton, 1994; Vasishth, 1996). Bakır azol'un yumuşak çürüklük ve bakıra tolere olan mantarlara karşı ACZA (Amonyaklı bakır çinko arsenik) kadar; ayrıca, termit ve odun tahripçisi böceklere karşı da son derece etkili olduğu bildirilmektedir (Vasishth, 1996).

Bakır azol ile emprenye edilen örnekler, yeşilimsi-kahverengi renkte olup çok az koku yaymakta veya hiç yaymamaktadır (Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001). Bakır azol amin formülasyonu olarak kabul edilmesine rağmen, emprenyesi güç olan türlerin emprenyesinde ve duglas göknarı gibi türlerin emprenye maddesiyle yeterli koruma sağlanmasının istendiği yerlerde bu maddeye amonyak eklenebilir. Amonyak eklenmesi, emprenyeli örneklerin yüzey görünümünde ve başlangıçta bir miktar kokuya neden olabilir (Lebow, 2004). Bakır azol, yürüyüş alanları, piknik masaları, oyun elemanları, gibi CCA'nın çoğu kullanım alanlarında etkili biçimde kullanılabilir. Ayrıca, suyla temastaki kullanım yerlerinde de kullanılabilir. Çürüklük riskinin fazla olduğu elektrik direklerinde ve tuzlu suyla temasta kullanılması önerilmemektedir. Bakır azol, metallere temasta kullanıldığında birleştirme elemanlarında herhangi bir korozyona neden olmamakta, boya ve vernik uygulamalarına da uygun bir yapı arz etmektedir (URL, 3).

#### 1.3.4. Amonyaklı Bakır Sitrata (CC)

Bakır sitrata, son yıllarda geliştirilen ve arsenik içermeyen diğer bir emprenye maddesi olup, mantarlara ve böceklere karşı etkili olması için yapısında 4 mol bakır oksit ve çözeltilinin daha kararlı olması için CO<sub>2</sub> ve amonyak içinde çözülmüş 1 mol sitrata (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) bulunmaktadır. Sitrik asit, bakırın odun yapısı içinde daha etkili dağılımının sağlanması için kullanılmaktadır (Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001; Vasishth, 1996).

Kimyasal bileşiminde genel olarak bakır (bakır oksit olarak) % 62.3, sitrik asit ise % 35.8 oranında bulunmaktadır (AWPA 1995). Çözeltilinin içinde en az bakır miktarı % 59.2, en az sitrik asit miktarı ise % 35.8 olmalıdır (Vasishth, 1996).

Bakır sitrata'la emprenye edilmiş örneklerin rengi açık yeşilden koyu kahverengiye doğru değişmektedir. Emprenye sonrası örneklerde tamamen kuruyana kadar hafif bir amonyak kokusu yayılabilmektedir (Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001).

CCA-C ve bakır sitrat (CC) kullanılarak yapılan bir çalışmada; benzer sabitleşme oranları bulunduğu belirlenmiştir. Fakat bakır sitrat, CCA'ya göre metallere karşı daha fazla koroziftir (Vasishth, 1996).

Bakır sitrat'la emprenye edilmiş test örneklerinin toprakla temasta yapılan denemelerinde, mantar ve böceklere karşı dayanıklı olduğu bulunmuştur. Fakat formülasyonunda bir yardımcı biyosit'in bulunmamasından dolayı bakıra tolere olabilen mantarlara karşı (*Coniophora puteana* ve *Poria placenta*) yüksek tutunma oranında bile ( $10 \text{ kg/m}^3$ ) etkili olamamıştır. Esmer çürüklük mantarıyla (*L. pinastri*) yapılan denemede eşik değeri (treshold)  $3 \text{ kg/m}^3$  olarak bulunmuştur. Bu değer CCA'nın eşik değerinden daha yüksektir ( $2 \text{ kg/m}^3$ ) (Vasishth, 1996).

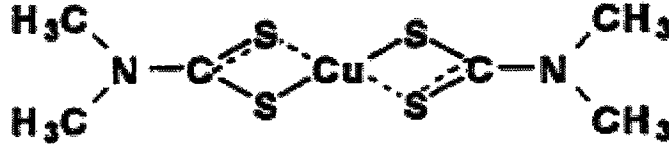
Mekanik direnç değerleri bakımından bakır sitrat'la emprenye edilmiş örneklerin eğilme direnci kontrol gruplarına göre daha düşük bulunmuştur (Vasishth, 1996). Bu emprenye maddesi, toprakla temasta ve toprak üstü uygulamalarda AWPA'nın (American Wood Preservers' Association = Amerika Odun Korumacılar Birliği) uygun gördüğü emprenye maddeleri grubunda yer almakla birlikte, otoyol ve diğer önemli yapısal eleman uygulamaları için AWPA'nın listesinde yer almamaktadır (Lebow, 2004).

Bakır sitrat amonyak içeren diğer emprenye maddeleri ile karşılaştırıldığında; duglas göknarı gibi emprenyesi güç olan türlerde daha fazla geçme derinliği sağlamaktadır (Lebow, 2004).

### 1.3.5. Bakır Dimetil Ditiyokarbamat (CDDC)

Bakır karbamat, yarım yüzyıldır fungusit olarak bitkilerde meydana gelen hastalıkların kontrol edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakır dimetilditiyo karbamat, 1958 ve 1959 yılında Fransızlar tarafından alınan patentlerden sonra üzerinde araştırmalar yapılan bir madde olmuş ve ilk defa 1967 yılında Arsenault tarafından odunun emprenyesinde kullanıldığı bildirilmektedir (Şekil 14), (Vasishth, 1996).

Bakır dimetilditiyo karbamat, odunun iki farklı çözeltiyle emprenye edilmesinden sonra meydana gelen bir reaksiyon ürünüdür. İlk işlem, odunun bakır etanolaminle muamelesinden sonra, ikinci işlem sodyum dimetilditiyo karbamat ile muamelesidir (Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001; Vasishth, 1996 ).



Şekil 14. CDDC'nin kimyasal formülasyonu

CDDC toprakla temasta veya toprak üstü amaçlarda mantar ve böceğe karşı etkili olmakla birlikte, deniz suyuyla temastaki kullanım alanları için tavsiye edilmemektedir. CDDC ile emprenye edilmiş odun açık kahverengi bir renge sahip olmakla birlikte, çok az koku yaymakta veya hemen hemen hiç kokusu bulunmamaktadır. CDDC'nin odunun dayanım özelliklerinde de herhangi bir olumsuz etkiye neden olmadığı bildirilmektedir (Lebow, 2004; Lebow ve Tippie, 2001; Vasishth, 1996).

### 1.3.6. Amonyaklı Bakır Bor (ACB)

Arseniğin çevre ve insan üzerine olan etkisinden dolayı, bu bileşiğin borla değiştirilmesi üzerine çeşitli araştırmalar yapılmaya başlanmış ve 1940 yılında Gordon amonyaklı çinko bor'u geliştirerek patent elde etmiştir. Bunu takiben de Faber, 1951 yılında amonyaklı bakır bor'u bularak patent aldığı bildirilmektedir (Vasishth, 1996).

Bor, mantar ve böceklere karşı yüksek oranda etkili olması, insan ve hayvanlara karşı yok denecek kadar az zehirli olması, çevre dostu olması, renksiz olması, fiyatının düşük olması, metallere karşı korozif etkisinin olmaması ve odunun dayanımında herhangi bir olumsuz etkisi bulunmaması nedeniyle odun koruma endüstrisinde kullanılmaktadır (Jong-Bum Ra, 1999; Kartal ve Imamura, 2004; Kartal vd., 2005; Laks and Manning, 1994; Yalinkilic, 2000; Temiz ve Yildiz, 2002; Temiz vd., 2002; Temiz vd., 2004). Fakat borun sudaki çözünürlüğünün yüksek olmasından dolayı, bu bileşikler suyla temasta yıkanmaması için değişik kimyasallarla birlikte kullanılmaktadır (Gezer vd., 1999; Temiz vd., 2004). ACB yapısındaki amonyağın buharlaşmasıyla odunda bakır-bor kompleksi ( $2 \text{CuO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ve Cu:B oranı 5.9:1) kalmaktadır. Bu kompleksin sudaki çözünürlüğü oldukça düşük olup, oda sıcaklığında 4.8 ppm seviyesini aşmamaktadır. ACB, odun tahripçisi mantarlara karşı etkili bir emprenye maddesi olup 4 yıllık toprakla temas



testlerinde bileşimindeki borun yıkanmasına rağmen odunda kalan bakır nedeniyle çürüklük mantarlarına karşı iyi bir performans gösterdiği bulunmuştur (Vasishth, 1996).

### **1.3.7. Asit Bakır Krom (ACC)**

Asit bakır krom (ACC), 1920'li yıllardan beri bilinmesine rağmen Amerika ve Avrupa'da çok yoğun bir kullanım alanı olmayan; bununla birlikte son yıllarda su soğutma kulelerinde yaygın olarak kullanılan maddedir. ACC'nin yapısında % 31.8 oranında bakır oksit ve % 68.2 oranında ise krom trioksit bulunmaktadır. ACC'yle emprenye edilen ağaç malzeme açık yeşil-kahverengi renginde olup, az miktarda kokusu bulunmaktadır. Yeterli miktarda ACC ile emprenye edilen ve mantar ve termit degradasyonuna maruz bırakılan örneklerde kabul edilebilir bir dayanım sağlamakla birlikte; toprakla temasta bakıra toleranslı mantarlar tarafından erken bozunmaya neden olmaktadır. Ayrıca, CCA'yla kıyaslandığında odundan daha fazla yıkandığı belirlenmiştir (Lebow, 2004; URL, 4).

ACC'ın, AWWA tarafından pek çok yapraklı ve iğne yapraklı türlerin emprenyesinde toprak üstü amaçlarda en az 4 kg/m<sup>3</sup>, toprakla temasta ise en az 8 kg/m<sup>3</sup> tutunma olması gerektiği bildirilmektedir. Douglas göknarı gibi emprenyesi zor olan türlerde ACC ile emprenye sonucu yeterli geçme derinliğinin sağlanması çok mümkün görünmemektedir. Çünkü, ACC'nin oldukça düşük işlem sıcaklıklarında emprenye edilmesi gerekmekte ve ayrıca kromun odundaki hızlı reaksiyonu sonucu, emprenyesi zor olan türler için gerekli olan uzun basınç periyotlarında daha fazla geçme derinliğini engellemektedir (Lebow, 2004; URL, 4). ACC'nin oda sıcaklıklarındaki işlemi ise hızlı sabitleşme mekanizmasından dolayı daha düşük geçme derinliğine neden olmaktadır (URL 4). ACC bileşiminde bulunan krom, asidik bakırla meydana gelebilecek korozyonun engellenmesi bakımından önemli olup bu nedenle bileşimindeki krom miktarı yüksek tutulmaktadır (Lebow, 2004).

### **1.4. Amonyak- Bakır Etkileşimleri**

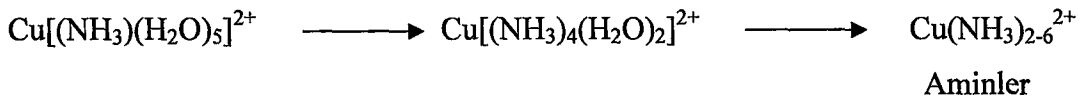
Petrol fiyatlarının artmasından ve katran yağlarının bazı olumsuz özelliklerinden dolayı suda çözünen emprenye maddeleri odun koruma endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. Suda çözünen emprenye maddelerinin formülasyonları içine

son yıllarda amonyaklı ve amin içeren maddeler kullanılmaktadır. Bu maddelerin, emprenyesi güç olan türlere karşı yüksek geçme derinliğini sağlaması, bina uygulamalarına uygun olması, sabitleşmeyle oduna tutunması, koku yapmaması, daha az zehirli olması ve tutuşma özelliklerinin düşük olma karakteristiklerinden dolayı tercih edilmektedir (Lebow, 2004; Taşcıoğlu, 1997; Vasishth, 1996).

Amonyaklı bileşikler, ticari olarak ilk defa yüzyılın başında 1907 yılında, Aczol adıyla (amonyak, bakır, çinko ve fenol karışımı) geliştirilmiş ve patenti alınmıştır. Daha sonra amonyak çözeltisi içinde bakır, arsenik ve amonyum asetat karışımı "Chemonite" adıyla geliştirilmiştir (Taşcıoğlu, 1997).

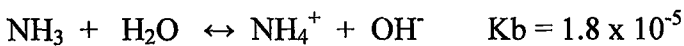
Amonyak, suda çözünen emprenye maddelerinde kullanıldığında, çözücünün oduna taşınmasında, odun yapısının genişletilmesinde ve kompleks oluşturmada kullanılmaktadır. Amonyak, bakırın odunla olan sabitleşme reaksiyonlarında yardımcı bir etmen olarak görev yapmaktadır. Amonyakın odun yapısını genişletmesi ve kararlı hale getirmesinden dolayı amonyaklı bakır çinko arsenik (ACZA) ve diğer amonyak içeren emprenye maddelerinde emprenyesi güç olan türlerin emprenye edilmesinde kullanılmaktadır (Vasishth, 1996).

$\text{Cu}^{+2}$  tuzu, sulu ortam iyonları  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  vererek suda çözünür. Temel bir çözelti,  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  ve  $[\text{Cu}(\text{OH})_6]^{4-}$  gibi mavi anyonların oluşmasını sağlar. Bu sulu ortam iyonlarına ligandların eklenmesi nedeniyle sistemde kompleksler oluşmaktadır. Örneğin, amonyak eklenerek suyla yer değiştirme sırasında koyu mavi renkte, çözünebilir ve bakır amin kompleksleri oluşmaktadır (Vasishth, 1996):



$\text{Cu}^{+2}$ , 5. ve 6. amonyağa güçlü bir şekilde bağlanmamakta, sıvı amonyakta mavi aminler  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_{4,5}]^{2+}$  oluşmaktadır. Komplekslerin çözünebilirliği, amonyak buharlaştıkça veya ortamdaki miktarında eksilme oldukça azalmaktadır. Bu duruma amonyaktaki azotun eşleşmemiş elektron çiftleri neden olmaktadır.

Amonyak aşağıdaki gibi amonyum iyonlarını vermektedir.



Amonyaklı ortamdaki amonyak konsantrasyonu ve  $\text{NH}_4^+$  iyon miktarları eşit olduğunda,  $\text{CuO}$ 'in çözünürlüğü maksimum seviyede bulunmaktadır. Bu eşitlik oranı, amonyum tuzu (asetat gibi) eklenmesiyle ayarlanabilir. Bu durumda pH değişecektir. Fakat, klorür gibi güçlü asitlerin anyonları kullanılırsa, optimum  $\text{CuO}$  çözünürlüğünün pH'ı zayıf tuzlarınkinden az miktarda daha düşük olacaktır (Vasishth, 1996).

Amonyakın, selüloza güçlü bağlanma etkisi ve hidrojen bağ kapasitesi bulunmaktadır. Bunun yanı sıra, hücre çeperine konveksiyon ve difüzyon yoluyla geçebilme özelliği bulunmaktadır. Amonyak odun yapısını genişletici eleman olarak kullanıldığında, hücre çeperine girerek bakır amin kompleksleri yoluyla kapilariteyi oldukça arttırmaktadır. Selüloz zincirleri arasında bulunan hidrojen bağları bozulmakta ve kristalen kısımları etkilemektedir. Böylelikle yeni sabitleşme alanları oluşturulmaktadır. Hidrojen bağları, selüloz ve hidronyum iyonları arasında yeni hidrojen bağları ile yer değiştirmekte; bunun sonucunda da selülozun  $\text{C}_2$  ve  $\text{C}_3$  bağları arasında yeni etkileşimlere yol açarak bakırın bu bölgelere bağlanabilmesine neden olmaktadır (Vasishth, 1996).

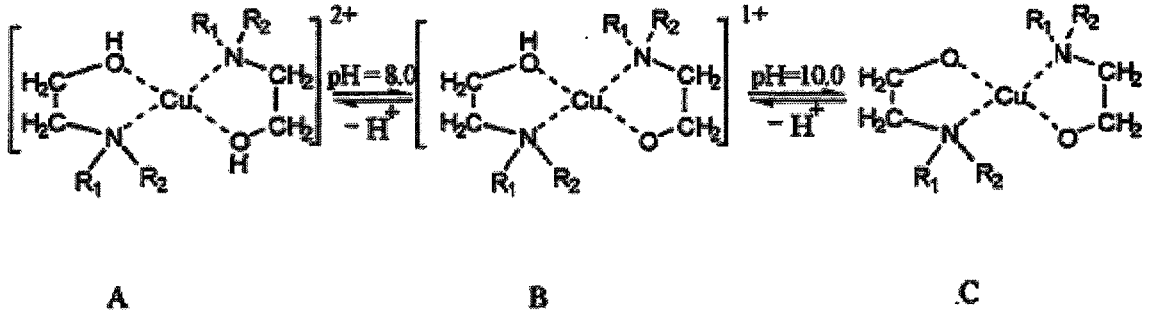
Bakır-amin iyonları, selüloz molekülünün hidroksil grupları ile yer değiştirmekte ve burada bakır kompleksleri oluşmaktadır. Bakır-amin iyonları ayrıca hemiselülozun anyonik fonksiyonel gruplarıyla (üronik asit) yer değiştirmektedir. Hemiselüloz ve üronik asit grupları arasındaki ester bağlarının koparılmasıyla, amonyak ıslanabilmeyi arttırmakta ve bunun sonucunda ise, sabitleşme bölgelerine ulaşımı arttırmaktadır (Vasishth, 1996).

Amonyaklı çözeltilerdeki bakırın sabitleşmesi, pH'ın bir fonksiyonu olarak karşımıza çıkmaktadır. Düşük pH durumlarında, fenollerle kararlı kompleksler oluşmakta ve pH'ın 10-12 arasında değiştiği durumlarda selülozun büyük bir kısmında veya ligninin tüm fenolik gruplarında sabitleşme olmaktadır (Pizzi, 1982a; Vasishth, 1996).

### 1.5. Amin-Bakır Etkileşimi

Bakır-amin son yıllarda geliştirilen bir emprenye maddesi olup; amonyaklı bakır quat (ACQ-D), bakır dimetilditiyokarbamat (CDDC) ve bakır azol gibi yeni emprenye maddelerinin yapısında yer almaktadır. Bakır amin, memelilere karşı düşük zehirlilik etkisine sahip olması, sabitlenme özelliği ve kokusunun olmaması gibi olumlu özelliklerinden dolayı çevre dostu emprenye maddelerinin formülasyonlarında yer almaktadır (Taşcıoğlu, 1997; Zhang, 1999; Zhang ve Kamdem, 2000a; Zhang ve Kamdem, 2000b; Zhang ve Kamdem, 2000c,).

Bakır-amin; bakır hidroksit, bakır karbonat, bakır sülfat ve bakır nitrat gibi bakır içeren maddeler ve amin ligandların sıvı çözeltisinin karışımıyla hazırlanmaktadır. Ligand olarak monoetanolin (birincil amin), 2-metil-amino-etanol (ikincil amin) ve N, N-dimetil- etanolamin (üçüncül amin) kullanılmaktadır (Zhang, 1999).

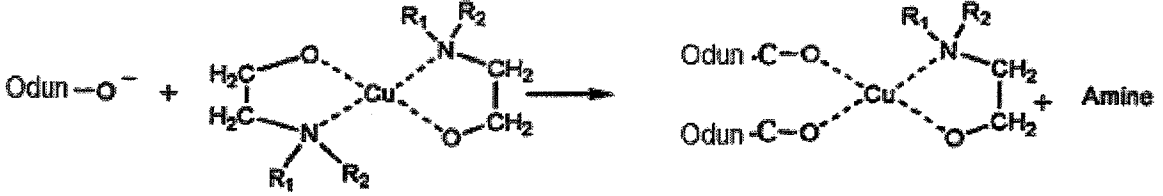


Şekil 15. Bakır- amin kompleksi

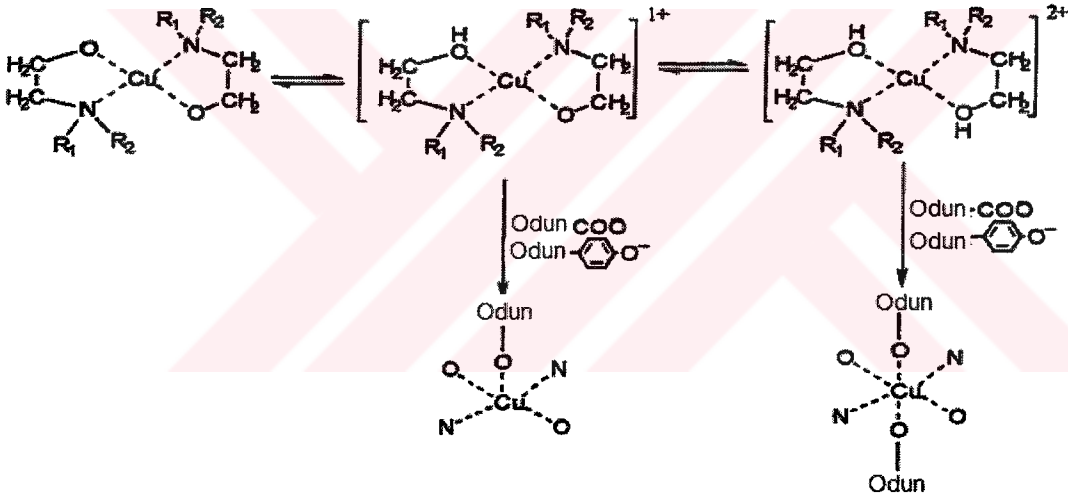
Bakır-amin odun koruma endüstrisinde yeni kullanılmakla birlikte, inorganik kimyada bakır amin üzerinde uzun zamandan beri çalışmalar yürütülmektedir. Araştırmalar genellikle, bakır etanolamin üzerine yürütülmektedir. Yapılan çalışmalarda; kuprik tuzların ( $\text{Cu}^{+2}$ ) yüksek pH değerlerinde monoetanol amin ile birlikte kararlı yapılar oluşturduğu, dietanol amin ve trietanol aminin de benzer davranışlar gösterdiği bulunmuştur (Şekil 15 C) (Zhang ve Kamdem, 2000b). Bakır etanol amin çözeltisinin elektronik spektrum sonuçlarına göre; ortamda bulunan yüksek sayıdaki ligand daha kararlı yapıların oluşmasını sağlamaktadır (Zhang, 1999). Bakır amin yapısındaki amin, ligand olarak rol oynamakta ve bakır amin kompleksinin kararlılığını, polaritesini etkilemektedir. Amin ligandının molekül ağırlığı arttıkça, absorbe edilen bakır azalmakta, amin ve bakırın molar oranı arttıkça bakır aminin kararlılığı da artmaktadır (Zhang ve Kamdem, 2000b). Nötral veya düşük bazik koşullarda, amin ligandların hidroksil grubundan sadece bir proton oluşmaktadır (Şekil 16 B) (Zhang ve Kamdem, 2000b). Çözeltinin pH'ına göre yapıda bazı değişiklikler meydana gelmektedir. Örneğin Şekil 15 B, pH'ın 8.5 olduğu durumlarda, Şekil 15 C ise pH'ın 10 olduğu durumlarda görülmektedir (Zhang ve Kamdem, 2000b).

Odunun bakır amin ile reaksiyonunda iki tip mekanizma önerilmektedir. Birincisi; ligand değişimi, ikincisi komplikasyondur. Birinci tip reaksiyonda, bakır-amin kompleksi ligandla odun yer değiştirmekte; bir veya iki amin molekülü ortaya çıkmaktadır (Şekil 16)

(Zhang ve Kamdem, 2000b). İkinci muhtemel reaksiyonda ise, yüksüz bakır-amin kompleksleri, odunla işlem sırasında yüklü hale gelmektedir (Şekil 17) (Zhang ve Kamdem, 2000b). Odun-karboksilli ve odun-fenolik gibi fonksiyonel gruplar kararlı odun-bakır amin komplekslerine dönüşmektedirler. Bu reaksiyonlar, bakır-amin komplekslerinin pH değeri ve kararlılığından etkilenmektedir (Zhang ve Kamdem, 2000b; Zhang 1999).



Şekil 16. Ligand değişim reaksiyonu



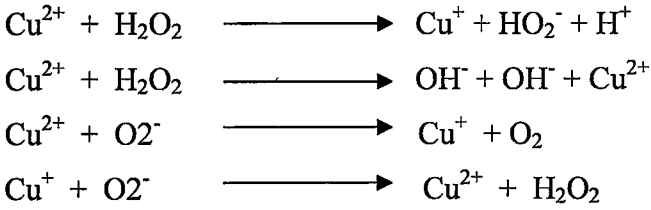
Şekil 17. Bakır amin-odun etkileşimi komplikasyon reaksiyonu

### 1.6. Bakır İçeren Emprenye Maddelerinin Odunla Olan Etkileşimi

Mantarlara karşı kullanılan odun koruyucu kimyasalların çoğu, ya asetil koenzim oluşumunun (CoA) ya da zincir formülasyonlarının engellenmesi yoluyla etkileşime girmektedir (Eaton ve Hale, 1993; Zhang, 1999). Bakır içeren emprenye maddelerinin ise, DNA'nın modifikasyonu ve bakır iyonları tarafından oluşturulan yüksek aktiviteye sahip serbest radikal oluşumuyla metal-enzim etkileşimini sağladıkları düşünülmektedir (Zhang, 1999).

Süperoksit radikaller ( $O_2^-$ ) ve  $H_2O_2$ , bir çok biyolojik sistemler tarafından oluşturulmaktadır. Bu maddeler düşük katılımlı biyomoleküllerle reaksiyona girdiği için zararsız olup spesifik enzimler tarafından da uzaklaştırılabilir. Serbest  $Cu^{2+}$  iyonları,  $O_2$  ve  $H_2O_2$ 'yi katalize edip yüksek reaktiviteye sahip ( $373 \text{ kJ/mol}^{-1}$ ) hidroksil radikaline ( $OH^-$ ) dönüştürebilir. Sistemde hidroksil radikalinin bulunması, kontrol edilemeyen oksidasyon işlemlerine neden olmaktadır. Bu nedenle biyolojik hücreler, metal iyonlarını daha az reaktif kısımlarda oldukça yüksek bağlanmayla tutmaktadırlar.

Bakır tuzlarının,  $O_2^-$  ve  $H_2O_2$ 'la reaksiyonları aşağıdaki gibidir:



Serbest bakır iyonlarının sistemde bulunması, oldukça reaktif olan hidroksil radikallerinin ( $OH^-$ ) oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan bu hidroksil radikalleri protein moleküllerine zarar verebilmektedir. Fungisit olarak bakır iyonu (+2 değerliliğinde) DNA ve enzimlere zarar verebilen reaktivitesi yüksek serbest radikal oluşumuna neden olabilmektedir (Zhang, 1999).

Bakır içeren emprenye maddeleriyle odun arasındaki etkileşim, hem emprenye maddesinin performansı hem de çevresel etkileri bakımından önemlidir (Zhang, 1999). Odunun selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi kompleks yapılardan oluşması ve değişik reaktif grupları içermesi (karbonil, eter, asit, hidroksil) nedeniyle ağaç türleri arasında yapısal farklılıklar görülmektedir. Bu farklılıklar kimyasal maddelerin odundaki sabitleşmeyi etkilemektedir (Vasisht, 1996). Bakır içeren emprenye maddeleri ile odun bileşenleri arasındaki kimyasal ve/veya fiziksel yoğun bir biçimde araştırılmış ve bakırın sabitleşme mekanizması belirlenmeye çalışılmıştır (Cooper, 1991; Cooper, 1998; Kamdem ve McIntyre, 1998; Pizzi, 1981; Pizzi, 1982a; Pizzi, 1982b; Zhang, 1999).

### 1.6.1. İyon-Değişim Teorisi

Odunun yapısında çeşitli iyonlaşabilir fonksiyonel gruplar bulunmaktadır. Hemiselülozdaki karboksilli asit grupları, nötral veya zayıf asidik şartlarda, lignindeki

fenolik gruplar pH'nın 10'un yukarısında ve selülozdaki alkolik hidroksil grupları güçlü alkalin koşullarda iyonlaşabilir (Zhang, 1999). Tüm bu fonksiyonel gruplar, metal iyonları içeren emprenye maddeleriyle emprenye edildiğinde potansiyel iyon değişim merkezlerini oluşturmaktadır. İyon değişim reaksiyonları hızlı reaksiyon olarak tanımlanmaktadır (Gray ve Dickinson, 1988; Zhang, 1999).

Çözeltinin pH değeri, iyon değişiminde önemli bir rol oynamaktadır. Odunun iyon değişim kapasitesi, çözeltinin pH'ına bağlıdır. pH odundaki zayıf asit gruplarının ayrımını kontrol etmektedir. Odundaki asit gruplarının farklı pKa değerleri bulunmakta olup karboksilli grupların pKa değeri 4 civarında, fenolik grupların 10-12, alkolik grupların 13-15 civarında değişmektedir.

Düşük veya nötr pH koşullarında, odundaki karboksilli asit grupları ayrılmaktadır. Odun hücre çeperinde bulunan hemiselülozlardaki karboksilli asit grupları katyon değişiminden sorumludurlar (Cooper, 1991; Zhang, 1999). pH'nın 10'un üstüne çıktığı durumlarda lignindeki fenolik gruplar iyon değişiminde etkin merkezler haline gelebilmektedir (Pizzi, 1982a; Vasishth, 1996; Zhang, 1999). Lebow ve Morrell'in (1993) yaptıkları çalışmada odun ekstraktiflerindeki fenolik gruplarda bakırın iyon değişimlerinin sağlanabileceğini belirtmişlerdir.

CuSO<sub>4</sub>'ün sulu çözeltisi ile odun emprenye edildiğinde, bakır miktarının büyük çoğunluğu, lignin asitleri tarafından iyon değişimi yoluyla ve hemiselüloz üronik asitleri tarafından absorbe edilmektedir. Lignindeki fonksiyonel karboksilli asit gruplarının katyonik sabitleme mekanizmasının dışında, selüloz sabitleşmesi de bildirilmektedir (Pizzi, 1982b; Vasishth, 1996).

Chen ve arkadaşları (1996) metal iyonlarının iyon değişim adsorpsiyonunu iki ampirik modelle (Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon eşitliği) belirttikleri bildirilmektedir (Zhang, 1999; Taşcıoğlu, 1997). Bu modeller, metallerin adsorpsiyonunun açıklanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır. Çünkü basit olup sadece iki parametre kullanılarak formüle edilebilmektedir Fakat bu modellerin iki önemli dezavantajı bulunmakta olup birincisi; pH, metal adsorpsiyonunu önemli oranda etkilemekte, dolayısıyla bu modellerde pH sabit olarak alınmaktadır. Bu nedenle model farklı pH değerlerindeki adsorpsiyonun belirlenmesinde kullanılamamaktadır. İkincisi; ampirik modeller, iyon adsorpsiyonunun temel noktalarının kavranmasına ve adsorpsiyonun nasıl ve niçin gerçekleştiğini açıklayamamaktadır. (Taşcıoğlu, 1997) Çeşitli araştırmacılar Langmuir'in tek katmanlı adsorpsiyon izotermi kullanarak bakır ve kromun odundaki adsorpsiyonunu tanımlamaya

çalışmışlardır (Cooper, 1991; Cooper, 1998; Pizzi, 1981; Zhang, 1999). Cooper (1991) bakırın katyon değişim adsorpsiyonunun açıklanmasında Langmuir modelini önermiş olup, odundaki katyon değişim reaksiyonlarının bir sonucu olarak, ortofenoller, pektik ve hemiselüloz bileşenlerindeki karboksilli asit (glukoronik ve galakturonik asitler), karbonil grupları, asidik hidroksil gruplar ve metoksil grupların varlığını göstermektedir. Bakırın bu çok hızlı ve bir anda meydana gelen reaksiyonu iyon değişimi ile açıklanabilmekte ve Cr (IV)'nın indirgenmesi sırasında odun bileşenlerinin oksidasyonu sonucu bakırla hızlı bir tepkime vermeleriyle sonuçlanmaktadır (Cooper, 1991; Taşcıoğlu, 1997).

## 1.6.2. Bakır Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

### 1.6.2.1. Çözelti pH'si

pH artışıyla CCA çözeltisinden adsorbe edilen bakır miktarı artış göstermektedir (Cooper, 1991; Gray ve Dickinson, 1988; Taşcıoğlu, 1997). CCA çözeltisinin pH değeri, konsantrasyonuna ve üretiminde kullanılan kimyasalların tipine bağlıdır. Yüksek konsantrasyonlarda, çözeltinin başlangıç pH'ı düşük olmaktadır. Çözelti pH'ının etkisi şu şekilde açıklanabilir; düşük pH'larda yani yüksek orandaki  $[H^+]$  derişiminde, adsorpsiyon merkezlerine  $H^+$  bağlanmasını sağlamakta ve bunun sonucunda  $Cu^{++}$  adsorpsiyonunda indirgenme meydana gelmektedir. Emprenye sonrası sabitleşme aşamasında, iyon değişimi ve adsorpsiyon sonucu pH'da ani bir artış görülmekte, fakat pH artışı zamanla yavaşlama eğilimine girmektedir (Taşcıoğlu, 1997).

Yapılan bir çalışmada, CCA gibi bakır sülfat çözeltisinin pH artışı ile adsorplanan bakır miktarında da artış belirlenmiş olup çözeltide 0.8 pH artışı ile adsorplanan bakır miktarında % 0.7'lik bir artış tespit edilmiştir (Rennie vd., 1987).

### 1.6.2.2. Sıcaklık

Sıcaklığın bakır adsorpsiyonuna etkisi yaygın olarak araştırılmamış olmasına rağmen, yapılan çalışmalarda sıcaklığın, bakır adsorpsiyonuna herhangi bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir (Cooper, 1991; Rennie vd., 1987; Taşcıoğlu, 1997). Bununla birlikte, 4 °C ve oda sıcaklığında % 2'lik bakır sitrat (CC),  $CuSO_4$  ve CCA çözeltileriyle emprenye edilen örneklerde bakır adsorpsiyonunda farklılık belirlenmiştir (Rennie vd., 1987).



Sabitleşme sürecinde ise uygulanan sıcaklık, krom içeren emprenye maddeleri için oldukça önemlidir. Emprenye sırasında ve/veya sonrasında sıcaklık artışı sabitleşme için gereken süreyi oldukça azaltmaktadır. Bunun sonucunda da, emprenye edilen malzemenin kısa süre depolanmasını ve kullanım yerine erken zamanda gönderilebilmesini sağlamaktadır. Genel bir ifade olarak, sıcaklık artışı CCA ve krom içeren emprenye maddelerinin sabitleşmesini arttırmaktadır (Cooper ve Ung, 1989; Forsyth ve Morrell, 1990; Pizzi, 1983; Taşcıoğlu, 1997). Bu nedenle sıcaklığın etkisi ile hızlandırılmış sabitleşme yöntemleri ve kurutma sıcaklıkları (70 °C, 25 °C ve 21 °C) yeni emprenye maddelerinin sabitleşmesi için araştırmacılar tarafından önerilmiştir. Bu çalışmalarda; 70 °C'de % 99 sabitleşmenin, 4 saat içinde, % 98 sabitleşmenin 5 gün içinde ve % 100 sabitleşmenin 20 gün içinde gerçekleştiği belirtilmektedir (Cooper ve Ung, 1989; Forsyth ve Morrell, 1990; Taşcıoğlu, 1997).

Diğer taraftan, yüksek sıcaklık uygulamasının emprenyeli ahşap malzemelerin kurutulması sırasında direnç kayıplarına, emprenye maddelerinin yıkanmasının artmasına, kullanılan emprenye maddesinin biyolojik etkinliğinde azalmaya ve kurutma maliyetlerinde ek giderlere neden olduğu bildirilmektedir (Taşcıoğlu, 1997; Winandy ve Barnes, 1991). Geleneksel kurutma fırınlarının yanı sıra, emprenye esnasında buharlama, MSU işlemi (boş hücre işlemleri sırasında sıcak su veya buharlama), çözeltinin ön işleme ısıtılması ve radyo dalgaları ile ısıtma yöntemleri kullanılarak emprenye maddelerinin sabitleşme oranları belirlenmiştir (Taşcıoğlu, 1997).

### **1.6.2.3. Çözelti Konsantrasyonu**

Bazı araştırmacılar tarafından çözelti konsantrasyonundaki artışın özellikle düşük bakır konsantrasyonlarında adsorplanan bakır miktarını arttırdığı belirtilmektedir (Cooper, 1991; Rennie vd., 1987). Gray ve Dickinson (1988) ise adsorplanan bakır miktarının çözelti konsantrasyonundan bağımsız olduğunu veya çok az oranda etkilendiğini belirtmektedir. Pizzi (1983) çözelti konsantrasyonu arttıkça, sabitleşme oranının ve odun tarafından adsorplanan emprenye maddesinin toplam miktarının arttığını belirtmekte ve özellikle CCA konsantrasyondaki artışın lignine fikse olan kromun dağılımında değişikliğe neden olduğunu bildirmektedir.

#### 1.6.2.4. Odun Ekstraktifleri

Lebow ve Morrell (1995) duglas odununda yaptıkları çalışmada, bakır için reaktif bölge olan fenolik ekstraktiflerin yüksek bakır adsorplama kapasitesine sahip olduklarını; toluen ve etanol ekstraksiyonuna tabi tutulan örneklerde bakır adsorpsiyonunda bir azalma olduğunu belirlemişlerdir. Geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinde, çözünmez fenolik ekstraktiflerin oluşmasına neden olmasından dolayı bakır adsorpsiyonunu arttırdığı belirtilmektedir. Pizzi (1983) ise fenolik hidroksil grupların bakır iyonlarını bağlayabildiğini tanenlerin ise emprenye maddelerinin etkinliğini azaltan faktörlerden biri olduğunu göstermektedir (Pizzi, 1983; Taşcıoğlu, 1997).

#### 1.6.2.5. Odun Türü

Bakır adsorplama miktarına odun türünün etkisi incelendiğinde; odundaki lignin miktarı arttığında, absorbe edilen bakır miktarında da artış olduğu görülmektedir. Bu durum yapraklı ağaçlardaki yumuşak çürüklük problemini ve emprenyesi güç olan iğne yapraklı ağaçların düşük performans göstermesini açıklamaktadır. Çünkü, yapraklı ağaçların daha az oranda lignine sahip olması, absorbe edilen bakır miktarını etkilemekte; ve siringil ve guayasil lignin ünitelerinin de mantar saldırılarına karşı daha fazla hassasiyetlerinin olmasından dolayı yapraklı ağaçlarda çürüklük problemi daha fazla bulunmaktadır. Lignin oranının yüksek olduğu durumlarda, bakırın sabitleşmesi artmakta ve S<sub>2</sub> tabakasındaki tutunma miktarı yumuşak çürüklüğe karşı gereken eşik değerinden (threshold) daha fazla bulunmaktadır (Taşcıoğlu, 1997).

#### 1.6.3. Emprenyeli Odundaki Bakır Formları

Bakır mantarlara karşı olan yüksek orandaki etkinliğinden dolayı pek çok emprenye maddesinin formülasyonlarında yaygın olarak kullanılmaktadır. Bakırın odunla olan kimyasal etkileşimi performansı üzerine yoğun araştırmalar yapılmasına rağmen bakır-odun etkileşimi tam olarak aydınlatılamamıştır. Bakır, odunda olası bakır-selüloz kompleksi, bakır-lignin kompleksi ve kristal veya amorf inorganik/organik bakır bileşikleri formlarında bulunabilir (Taşcıoğlu, 1997; Zhang 1999).

Odun, bakır sülfat ve bakır sülfat potasyum dikromat karışımıyla emprenye edildiğinde metalik tuzlar selüloz ile etkileşime girerek metal-selüloz kompleksini oluşturmaktadır. Bu oluşum hidrojen bağlanmasıyla gerçekleşmektedir (Zhang, 1999).

Yapılan bir çalışmada; bakırın orta lamelde yoğun bir biçimde bulunduğu ve ligninin bakırın adsorplamasında önemli rol oynadığı sonucuna varılmıştır (Gray ve Dickinson, 1998; Zhang, 1999).

Pizzi (1982a; 1982b) bakırın orto-dihidroksi fenollerle ve orto-hidroksi metil fenollerle kompleks oluşturabileceğini bildirmektedir.

Lebow ve Morrell (1995) duglas göknarı odununun (Amonyum/bakır/çinko/arsenat) ACZA'yla etkileşimini inceledikleri çalışmalarında, fenolik hidroksil gruplarının bakırın bağlanmasında etken olduğunu bildirmektedirler.

Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türlerinin yapılarındaki farklılık, emprenye maddesinin performansını etkileyebilmektedir. İğne yapraklı ağaçlar, yapraklı ağaçlara göre daha fazla oranda lignin içermekte olup, iğne yapraklı ağaçların lignini çoğunlukla guaiyasil gruplardan oluşurken yapraklı ağaç lignini ise siringil ve guaiyasil ligninden oluşmaktadır (Jusoh, 2000; Liu, 1997). Daniel ve Nilsson (1987) TEM (Taramalı elektron mikroskopisi) ve X-Işını mikroanaliz cihazlarını kullanarak yaptıkları çalışmada, siringil ligninde düşük bakır tutunması olduğunu ve CCA'nın öncelikle guaiyasil ligninle etkileşime girdiğini ve ayrıca orta lamel, primer hücre çeperi ve hücre köşelerinin S<sub>2</sub> tabakasından daha yüksek oranda Cr, Cu ve As tutma özelliğinde olduğunu bildirmektedirler. Bunun nedeninin orta lamel, primer hücre çeperi ve hücre köşelerinin S<sub>2</sub> tabakasına göre daha yüksek oranda lignin içermesinden kaynaklandığı belirtilmektedir (Daniel ve Nilsson, 1987; Jusoh, 2000). CCA'yla emprenye edilen yapraklı ağaçlardaki bakırın düzensiz dağılımı, yumuşak çürüklüğe karşı dayanımı azalmaktadır. Yumuşak çürüklük mantarları, CCA'yla emprenye edilmiş ve emprenyesi güç olan yapraklı ağaçlara arız olmaları ile bilinmektedir. S<sub>2</sub> tabakasındaki bakırın düzensiz dağılımı, CCA ile emprenye edilen odunlarda görülen yumuşak çürüklüğün nedeni olarak açıklanabilir (Jusoh, 2000; Smith vd., 1996). Petrič ve arkadaşları (2000) ligninin bakır ve diğer metal iyonlarının öncelikli bağlanma yeri olduğunu bildirmektedir (Petrič vd., 2000).

Bakır iyonlarıyla karboksilli asitler arasındaki reaksiyonlar da literatürde araştırılmış olup, metal-organik kompleks oluşumunun, asit gruplarıyla metal iyonları arasındaki reaksiyonlardan kaynaklandığı bildirilmiştir (Zhang, 1999).

Bakır içeren emprenye maddeleriyle odun emprenye edildiğinde; bakır iyonlarının karboksil gruplarıyla reaksiyona girerek bakır karboksilatı oluşturduğu bildirilmektedir (Craciun ve Kamdem, 1997).

Yapılan başka bir çalışmada, bakır adsorplama miktarının odunun asit gruplarının ısıtma ile uzaklaştırılması sonucu azaldığı ve adsorplanan bakırın hemiselülozdaki karboksil gruplarıyla bağ yaptığı belirlenmiştir (Thomason ve Pasek, 1997).

İnorganik bakır çökmesi oluşumu bakır sabitleşmesinde önemli rol oynamaktadır. CCA'nın sabitleşmesi, çökme reaksiyonu başlangıçtaki iyon değişimi ve adsorpsiyondan sonra gerçekleşmektedir (Pizzi, 1981; 1982a; 1982b; Zhang, 1999).

Pizzi (1981, 1982a, 1982b) CCA'nın büyük kısmının, ligninle kompleks oluşturacak şekilde veya inorganik tuzlar olarak selülozda fiziksel çökme biçiminde bakır krom veya krom arsenik haline geldiğini bildirmektedir.

Lebow ve Morrell (1995) ise odundaki bakır çökmesinin büyük kısmının bakır karbonat, bakır oksit veya bakır arsenik formlarında olduğunu bildirmektedirler.

Belford ve arkadaşları (1957) ışık mikroskopu, X-Işını Ayırma analizi ve elektron mikroskopu kullanarak Tanalith-C için yaptıkları çalışmada; bakırın büyük bir kısmının selülozla etkileşime girerek metal-selüloz kompleksini oluşturduğunu buldukları bildirilmektedir. Fakat sulu çözelti halindeki bakır iyonlarının selülozun kristal bölgesine nüfuz edemediği; çünkü suyun kendisinin de bu bölgelere nüfuz edememesinin bu sonucu doğurduğunu belirtmekle birlikte, suyun parakristal bölgelerle etkileşime girerek metal-selüloz kompleksini oluşturduğunu belirtmektedir. Metal-selüloz kompleksini ispatlamak için Belford ve arkadaşları (1957) sulu tuz çözeltisine selüloz eklenmesi durumunda, katyon alımıyla kompleks oluşması sonucu çözeltinin pH'nın düştüğü bildirilmektedir (Taşcıoğlu, 1997).

#### **1.6.4. Bakır İçeren Emprenye Maddelerinin Fizikokimyasal Analizi**

Pek çok araştırmacı, bakırın odundaki sabitleşmesini fizikokimyasal analiz yöntemlerini kullanarak araştırmışlardır (Anderson vd., 1991a; Anderson vd., 1991b; Cornfield vd., 1994; Decker vd., 2004; Evans vd., 2002; Feist ve Hon, 1984; Fengel ve Wegener 1984; Kataoke ve Kiguchi, 2001; Liu vd., 1994; Liu, 1997; Mitsui vd., 2003; Mitsui ve Tsuchikawa, 2003; Müller vd., 2003; Pandey ve Theagarajan, 1997; Pandey ve Pitman, 2002; Pandey vd., 1998; Pandey ve Khali, 1998; Pandey, 1999; Pastore vd., 2004;

Zhang ve Kamdem, 2000a). Yapılan çalışmalarda, Elektron paramagnetik rezonans (EPR), X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR), X-Ray Fotoelektron spektroskopisi (XPS), DRIFT ve UV-Vis cihazları kullanılmış olup, aromatik halkaların karbon-hidrojen bağlarında hegzavalent krom ester oluşumuyla oksitlendikleri sonucuna varılmıştır (Zhang, 1999).

Emprenye maddeleriyle odun bileşenlerinin reaksiyonu sonucu yeni kimyasal bağ oluşumları görülmektedir. FTIR kullanılarak emprenye öncesi ve sonrası bu yeni bağ oluşumları belirlenebilir.

Michell (1993) krom trioksitle emprenye ettiği örnekleri FTIR kullanarak araştırmış ve inorganik emprenye maddesinin ligninin aromatik halkalarıyla reaksiyona girdiğini bildirmiştir.

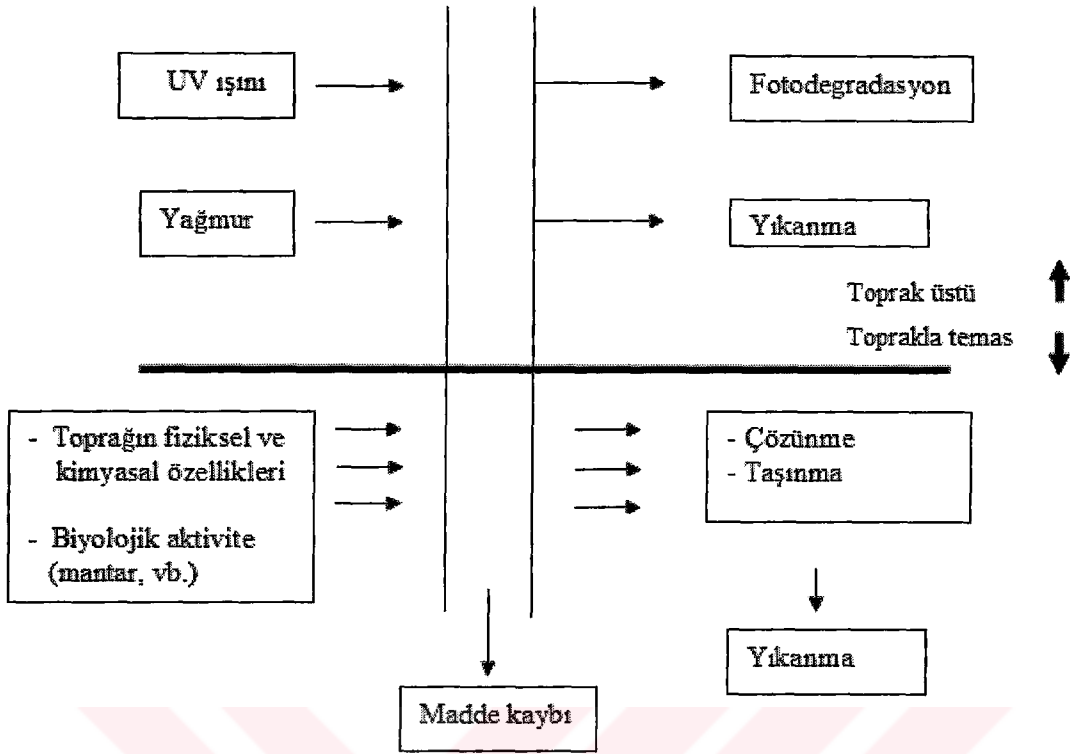
$\text{Cu}^{+2}$  paramagnetik yapıda olduğu için elektron paramagnetik rezonans spektroskopisi (EPR) bakırın odunla olan reaksiyonlarının incelenmesinde kullanılmaktadır.

EPR gibi XPS’de bakırla odun arasındaki etkileşimi araştırmak için kullanılan başka bir cihaz olup Craciun ve Kamdem (1997), FTIR ve XPS’le yaptıkları çalışmada; odunun karbonil ve/veya karboksilli gruplarıyla birlikte bakır iyonlarının etkileşimi sonucu bakır kompleksi oluştuğunu bildirilmektedirler.

### **1.7. Dış Ortam Koşullarının Emprenyeli Ahşap Üzerine Etkisi**

Ahşap malzeme, dış ortamda çeşitli faktörlerin etkisiyle bozunmaya maruz kalmaktadır. Çeşitli koruyucu kimyasal maddelerle emprenye edilerek bu degradasyon önlenmeye çalışılmaktadır. CCA, ACQ, bakır azol, ACZA gibi emprenye maddeleri, ahşap malzemenin kullanım ömrünü arttırmak ve dış ortam faktörlerinin etkisini azaltmak için yaygın biçimde kullanılmaktadır (Jin vd., 1991; Liu, 1997; Feist ve Hon, 1984).

Dış ortam koşullarının emprenyeli ahşap malzeme üzerine etkisi şekilsel olarak Şekil 18’de gösterilmiştir.



Şekil 18. Dış ortam koşullarının emprenyeli ahşap malzeme üzerine etkisi

Bu faktörlerin oluşumları, etkileri, bozundurma mekanizmaları ve koruma yöntemleri önceki kısımda detaylı biçimde açıklanmıştır. Bu çalışmada; dış ortam koşullarının (UV ışını, yıkanma, çürütücü mantarlar vb.) CCA ve alternatif bakır içeren emprenye maddeleri üzerine olan etkileri laboratuvar koşullarında, farklı deneysel aşamalarla ortaya konulmaya çalışılmıştır. Gerçek ortamda toprakla temas testlerinin 5-20 yıl gibi uzun sürmesi nedeniyle, çalışma dış ortam koşullarının laboratuvar koşullarına benzetilmesi suretiyle gerçekleştirilmiştir.

### 1.8. Literatür Özeti

Dış ortam koşullarının emprenyeli ağaç malzeme üzerinde meydana getirdiği renk değişikliklerinin ortaya konulması amacıyla bazı araştırmalar gerçekleştirilmiştir. Kısaca bu çalışmalar özetlenecek olursa;

Pastore ve arkadaşları (2004), dört farklı tropikal odun türü kullanarak 100 saatlik hızlandırılmış dış ortam testine tabi tuttıkları örneklerde meydana gelen renk değişikliklerini belirlemişler ve  $\Delta E$ 'yi 4.80 ile 10.9 arasında değişen oranlarda

bulmuşlardır. Tropik odun türlerinde meydana gelen bu renk farklılığı, ekstraktif madde ve odun bileşenlerindeki farklılıktan kaynaklandığı bildirilmektedir.

Chang ve Chang (2001), farklı anhidritlerle (asetik, süksinik, maleik ve fitalik) muamele ettiği örnekleri hızlandırılmış test sisteminde 24 gün bekleterek örneklerde meydana gelen renk değişimlerini incelemiş ve fitalik anhidritle muamele edilmiş örneklerde kontrol örneklerine göre daha az renk değişikliği belirlemiştir.

Mitsui ve Tsuchikawa (2003) dört farklı ağaç türünü 80 saatlik hızlandırılmış test cihazında bekletmişler ve süresinin sonunda örneklerde meydana gelen renk değişikliklerini belirlemiştir. Sonuçlara göre  $\Delta b^*$ 'nin tüm ağaç türlerinde arttığını tespit etmişlerdir.

Cornfield ve arkadaşları (1994) sarıçam örneklerini CCA ve Bakır azol ile emprenye ettikten sonra 6 ay süreyle dış ortamda bekletmişlerdir. Sürenin sonunda yapılan renk ölçümlerinde kontrol grubunun  $\Delta L^*$  ve  $\Delta b^*$  değeri oldukça düşük olarak bulunmuştur. CCA ve Bakır azol ile emprenye edilen örneklerde bu değerlerde çok az değişiklik bulunurken,  $\Delta L^*$  değerinin en az bakır azolde değiştiği belirlenmiştir.

Araştırmacılar, CCA ve ACQ ile emprenyenin ligninin foto-oksidasyonu kontrole göre yavaşlattığını bildirmektedir (Jin vd., 1991; Liu vd., 1994). Bunun nedeni; CCA'nın formülasyonunda bulunan kromun ligninin guayasil üniteleri ile kompleks oluşturarak odun yüzeylerini UV degradasyonuna karşı daha kararlı hale getirmesidir (Feist ve Hon, 1984; Liu, 1997; Pizzi, 1980; Zhang ve Kamdem, 2000a). Diğer yandan, ACQ'nun dış ortam etkisi ile oluşan delignifikasyonu ve karbonil gruplarının yapısını etkileyerek odunun foto-degradasyonunu yavaşlattığı bildirilmektedir (Liu vd., 1994).

Örnek yüzeylerinde meydana gelen yapısal değişikliklerin belirlenmesinde Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR) analizleri yaygın şekilde kullanılmakta olup bunun başlıca nedenleri şöyle sıralanmaktadır:

- 1- İki molekülün hiçbir zaman aynı infrared spektrumuna sahip olmaması,
- 2- Selüloz, hemiselüloz ve lignin bileşenlerinin ayrı ayrı karakteristik piklerinin olması,
- 3- Karışımların infrared spektrasının katkılı olması ve anahtar piklerin absorpsiyonu, kimyasalların konsantrasyonu ile orantılı olmasıdır (Liu, 1997).

Yüzey kimyasında meydana gelen değişimler üzerinde yapılan araştırmalarda ise;

Hong ve Chang (1984) yapmış oldukları çalışmada, herhangi bir koruyucu ile muamele edilmeyen ve UV etkisine bırakılan odun materyalinin infrared spektrumundaki en önemli değişiminin  $1510\text{ cm}^{-1}$  ve  $1265\text{ cm}^{-1}$  absorpsiyon bantlarının yoğunluğundaki azalma olarak belirtmişlerdir.

Pandey ve Khali (1998) DRIFT spektroskopisiyle yapmış oldukları bir çalışmada,  $1506\text{ cm}^{-1}$  lignin pikinin 80 saatlik bekletme süresinin sonunda bu pikin absorbansının görünmez olduğunu bildirmektedirler.

Kishino ve Nakano (2004) yaptıkları benzer bir çalışmada 8 adet değişik tropikal odun örneklerini hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutmuşlar ve 100 saatlik bekletme periyodunun sonunda  $1506\text{ cm}^{-1}$ 'deki lignin pikinin elde edilen spektra sonuçlarında kaybolduğunu bildirmişlerdir.

Cornfield ve arkadaşları (1994), sarıçam örneklerini CCA ve bakır azol ile emprenye ettikten sonra 8.5 ay süreyle dış ortamda bekletmişler ve farklı bekletme sürelerinin (3.5, 6 ve 8 ay) sonunda meydana gelen kimyasal değişimleri FTIR yardımıyla belirlemişlerdir. Verilerin değerlendirilmesinde  $1507\text{ cm}^{-1}$  absorbans pikini referans olarak almışlar ve kontrol grubunda bu pikin zamanla ortadan kaybolduğunu, fakat emprenyeli örneklerde hala bu pikin görüldüğünü ve her iki maddenin benzer karakteristikleri gösterdiğini bulmuşlardır.

Sudiyani ve arkadaşları (2003) doğal dış ortama bırakılmış sugi ve albizia örneklerinin selüloz içeriğinde herhangi bir değişikliğin olmadığını bildirmektedirler.

Liu ve arkadaşları (1994), DDAC, ACQ ve CCA kullanarak yapmış olduğu çalışmada, dış ortamda bekletme etkisiyle odun yüzeyinde yeni kromoforik grupların oluştuğunu; delignifikasyon ve demetoksilasyon sonucu  $1720 - 1740\text{ cm}^{-1}$  piklerinde artış yönünde değişimin meydana geldiğini; DDAC ve kontrol gruplarındaki karbonil oluşumunun CCA ve ACQ'da oluşan karbonil gruplarından daha fazla olduğunu bildirmektedir.

Colom ve arkadaşları (2003) yapmış oldukları çalışmada;  $1740\text{ cm}^{-1}$  pikinde dış ortam etkisiyle bir değişme olduğunu ve bu değişimin karboksilli asit ve asetil içeriğinden kaynaklandığını bildirmektedir.

Sudiyani ve arkadaşları (2003) sugi ve albizia örneklerini 32 hafta doğal dış ortama bırakarak yüzeyde meydana gelen değişimleri FTIR-PAS kullanarak incelemiş ve sonuç olarak  $1735, 1592, 1503, 1460$  ve  $1235\text{ cm}^{-1}$  piklerinde azalma belirlemiştir.



Zhang ve Kamdem (2000c) bakır monoetanolaninle emprenye ettikleri ve hızlandırılmış test cihazında beklettikleri sarıçam örneklerinde 200 saatlik süre sonunda, 1740 ve 1510  $\text{cm}^{-1}$ 'lik absorpsiyon piklerinde bir azalma bulmuşlardır.

Kishino ve Nakano (2004) 2x25x55 mm boyutlarındaki 8 adet değişik tropikal odun örneklerini 120 dakika UV ve 18 dakika su püskürterek hızlandırılmış dış ortam testinde tabi tutmuşlar ve 600 saatlik bekletme periyodunun sonunda 1740 ve 1510  $\text{cm}^{-1}$ 'lik absorpsiyon piklerinde bir azalma olduğunu bulmuşlardır.

Mitsui ve arkadaşları (2003) ısıtılma tabi tutulmuş sugi örneklerini 300-400 nm dalga boyunda, 63 °C sıcaklıkta ve 10 saat hızlandırılmış test cihazında bekleterek örneklerde meydana gelen değişiklikleri DRIFT spektroskopisinde belirlemişlerdir. Elde ettikleri bulgulara göre; 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin olduğu karbonil gruplarında ve 1271  $\text{cm}^{-1}$  pikinde değişiklik belirlemişlerdir. Ayrıca düşük molekül ağırlığına sahip karboksilli asitlerin suyla yüzeyden uzaklaştığını bildirmektedirler.

Mitsui ve Tsuchikawa (2003) dört farklı ağaç türünü 80 saat hızlandırılmış test cihazında bekletmişler ve sürenin sonunda örneklerde meydana gelen değişimleri NIR (Near Infrared Spektroskopisi) kullanarak belirlemişlerdir. Sonuçlara göre aromatik yapıdaki CH'in ışık absorplama miktarı bekletme süresiyle birlikte artış göstermiştir.

Nuopponen ve arkadaşları (2004) ısıtılma tabi tutulmuş sarıçam örneklerini 7 yıl süreyle açık hava şartlarında bekletmişler ve örneklerde meydana gelen değişimleri FTIR, UV Resonans Raman ve  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR spektroskopik yöntemleriyle belirlemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre; 1651, 1543, 1743  $\text{cm}^{-1}$  piklerinde bir değişim belirlenmiş ve sonuç olarak ısıtılma tabi tutulmuş örneklerin yüzeylerinin de dış ortamda bekletme sonrası hala aromatik ve eşleşmiş karbonil bileşiklerinin bulunduğunu; kontrol grubunda ise UV etkisiyle bozulan ligninin yağmur suyuyla yüzeyden uzaklaştığını ve ısıtılmanın lignin yapısını etkileyerek UV dayanımlı hale getirdiğini bildirmektedirler.

Chang ve Chang (2001), 315-400 nm dalga boylarında ve  $60 \pm 2$  °C sıcaklıktaki test düzeneğinde asetillendirilmiş örneklerde meydana gelen değişimleri FTIR,  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR ve UV-Vis kullanarak incelemiş; fitalik anhidritle muamele edilmiş örneklerde kontrol örneklerine göre daha fazla kinon oluşumu bulunduğunu, buna karşılık süksinik ve asetik anhidritin kromoforik grupların oluşumunu engellediğini rapor etmişlerdir.

Anderson ve arkadaşları (1991a) üç farklı iğne yapraklı türde (Boylu mazi, çam ve duglas göknarı) 2400 saat süren ve su püskürtme sisteminin kullanıldığı ve kullanılmadığı deney şartlarında örneklerde meydana gelen değişimleri 50, 150, 300 ve 2400 saat

aralıklarla DRIFT spektroskopisi yoluyla belirlemişlerdir. Çıkan sonuçlara göre, kısa süreli bekletme periyotlarında ağaç türlerinde bazı farklılıklar olmasına rağmen, 2400 saatlik sürenin sonunda spektra sonuçlarının birbirine çok benzediği, başlangıçta  $1730\text{ cm}^{-1}$  pikinin olduğu absorbansın bir miktar arttığı; fakat suyla yüzeyden yıkanan maddelerin etkisiyle bu absorbans pikinin azaldığı; kinon ve kinon metit gibi grupların görüldüğü  $1650\text{ cm}^{-1}$  absorbans pikinde hızlı bir değişimin bulunduğu; odun yüzeyinde meydana gelen spektral değişimlerin 300-600 saatlik bekletme süresini sonunda tamamlandığı ve bazı piklerin başlangıçta artmasına rağmen daha sonra azaldığı, bu duruma göre farklı kimyasal ve fiziksel değişimlerin meydana gelmiş olabileceği bildirmektedir.

Anderson ve arkadaşları (1991b) tarafından dört farklı yapraklı ağaç türünü kullanarak yapılan çalışmada aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

- 1- Amerikan lale ağacı ve kavak örneklerinde fonksiyonel gruplarda meydana gelen değişimler 300 saatte gerçekleşirken, meşe ve akçaağaçta 300 saate kadar sadece küçük değişimler meydana gelmektedir.
- 2- Meşe ve akçaağaçta  $1514\text{ cm}^{-1}$  absorbans pikinin spektrumda görünmemesi için kavak ve lale ağacına göre çok daha uzun süre gerekmektedir.
- 3- Kavak ve lale ağacında karbonil absorpsiyonu ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ) başlangıçta herhangi bir artış göstermezken, test cihazında bekletme süresine bağlı olarak yavaş bir azalma görülmektedir.
- 4- Kavak, lale ağacı, meşe ve akçaağaç örneklerinden elde edilen spektrumlar birbirinden farklı olup meşe ve akçaağaç spektrumları iğne yapraklı ağaçlardan elde edilen spektrumlara benzerlik göstermektedir. Bu nedenle, söz konusu farklılık sadece kimyasal yapıdan değil, yoğunluk ve odunun yapısından da kaynaklanmaktadır.
- 5- Yapraklı ve iğne yapraklı odunların lignin oranları ve yapıları birbirinden farklı olup yapraklı ağaçlarda dimetoksi fenolik gruplar iğne yapraklı ağaçlara göre daha fazladır. Bu gruplar başlangıçta serbest radikal oluşumunu daha fazla engelleyebilir.

Pandey ve Pitman (2002), kromium trioksit, kromik nitrat, ferrik klorit ve ferrik nitrat kullanarak emprenye ettikleri odun örneklerini toplam 1 yıl süreyle dış ortamda bırakmış ve FTIR sonuçlarına göre aşağıdaki bulguları elde etmiştir:

- 1- Dış ortamda bekletmeye maruz bırakılan kontrol örneklerinde  $1505, 1600, 1740\text{ cm}^{-1}$  piklerinde hızlı bir azalma belirlenerek delignifikasyonun 6-8 günlük

sürenin sonunda tamamlanmakta; 1245, 1465  $\text{cm}^{-1}$  pikleri zamanla azalmakta ve 70 günlük bekletme süresinin sonunda tamamen kaybolmaktadır.

- 2- Krom trioksitle muamele edilen örneklerde kontrol gruplarına göre 6 aylık sürenin sonunda bile yüzeylerde herhangi bir değişme olmamaktadır.
- 3- Ferrik klorürle muamele edilen örneklerde kontrol örneği ile kıyaslandığında delignifikasyon kısmen engellenmektedir.
- 4- Asetillendirme işlemini kontrole göre dış ortamda bekletme özelliklerini iyileştirmektedir.
- 5- En az etkili işlemler ferrik nitrat ve kromik nitrattır.
- 6- En etkili işlemin krom trioksit ve ferrik klorür olup ve krom trioksitin ligninle etkileşimi sonucu kompleks oluşturarak yüzeyleri daha kararlı hale getirdiği bildirilmektedir.

Pandey ve Khali (1998) krom trioksit kullanarak emprenye ettikleri örnekleri 30°C sıcaklıkta ve 4 saat UV ışığına tabi tuttuktan sonra 36 dakika su püskürtme sisteminde toplam 80 saat bekletmiş ve 1740, 1660, 1596, 1506, 1465 ve 1245  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorbans değerlerinde değişme belirlemiştir. Bu değişmeler kontrol grubunda; 1506  $\text{cm}^{-1}$ 'deki lignin pikinde azalma ve 80 saatlik bekletme süresinin sonunda pikin kaybolması, 1740  $\text{cm}^{-1}$ 'deki karbonil grubunun absorbansının azalması, 1465 ve 1245  $\text{cm}^{-1}$  piklerinin azalması olarak belirlenmiştir. Krom trioksitle emprenye edilen örneklerin spektra sonuçlarına göre ise; dış ortamda bekletmeye maruz bırakılan örneklerde herhangi bir değişiklik bulunamamıştır. Bunun nedeninin krom trioksitin ligninle etkileşime girerek yüzeyi daha kararlı hale getirmesinden kaynaklandığı bildirilmektedir. Ayrıca, 1740  $\text{cm}^{-1}$  absorbans pikindeki azalmanın, suyun etkisiyle karbonil içeriğinin yüzeyden yıkanarak uzaklaşmasından kaynaklandığı ifade edilmektedir.

Colom ve arkadaşları (2003) şimşir ve kavak odunlarını kullanarak 24 haftaya kadar sürdürdükleri hızlandırılmış test çalışmasında, 1510  $\text{cm}^{-1}$ 'deki absorbans piklerinin 1595  $\text{cm}^{-1}$ 'e göre daha hızlı değiştiğini bularak yukarıdaki görüşü desteklemektedir.

Pandey ve Theagarajan (1997), farklı odun türlerinin yüzeylerini DRIFT ve PAS spektroskopileri kullanarak yapmış oldukları çalışmada; piklerdeki değişmelerin selüloz, hemiselüloz ve lignin oranlardaki farklılıktan kaynaklandığını bildirmektedirler.

Schmid ve arkadaşları (2000) sarıçam örneklerinden elde ettikleri kaplamaları CCA, ACQ ve UV koruyucu maddelerle emprenye etmişler ve UV ışınlarına tabi tuttıkları örneklerde meydana gelen serbest radikal oluşumlarını ESR (Elektromagnetic spin

resonans) spektroskopisinde belirlemişlerdir. Sonuçlara göre kontrol gruplarında bir kaç saniye içinde serbest radikal oluşurken, bakırla emprenye edilmiş örneklerde serbest radikal oluşum süresi oldukça artmış ve sonuç olarak bakırla emprenye edilen örneklerin yüzeylerinin kontrol gruplarına göre daha kararlı hale geldiği bildirmiştir.

Pandey (1999) yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların kimyasal yapılarını FTIR ve DRIFT spectra kullanarak araştırmışlardır. Buna göre; yapraklı ağaçların karbonil piki daha yüksek absorpsiyon numaralarında ( $>1740\text{ cm}^{-1}$ ), lignin piki ise yapraklı ağaçlarda  $1505\text{ cm}^{-1}$ , iğne yapraklı ağaçlarda ise daha büyük ( $>1510\text{ cm}^{-1}$ ) absorpsiyon numaralarında bulunabilmektedir. İğne yapraklı ağaçlarda  $1505\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü absorbans piki bu türlerde lignin oranının daha yüksek olduğunu;  $1740\text{ cm}^{-1}$ 'deki güçlü absorbans pikinin yapraklı ağaçlarda holoselüloz oranının yüksek olduğunu ise gösterdiği bildirilmektedir.

Kataoka ve Kiguchi (2001) sugi odun örneklerini  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ve toplam süre olarak 600 saat hızlandırılmış test cihazında bekletmiş ve örneklerin  $1730$  ve  $1510\text{ cm}^{-1}$  absorpsiyon piklerinde meydana gelen değişimleri FTIR spektroskopisinde incelenmiştir. Elde edilen bulgulara göre;  $1510\text{ cm}^{-1}$  pikinde bir azalma; buna karşılık  $1730\text{ cm}^{-1}$  pikinde bir artış gözlenmiştir.

Dış ortamda bekletilen örneklerin yüzey pürüzlülük değerleri üzerine yapılan araştırmalar ise aşağıda kısaca belirtilmiştir.

Kamdem ve Grelier (2002) bakır-aminle emprenye edilmiş akçağaç örneklerini hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutmuşlar ve her örneğin 10 adet yüzey pürüzlülük değerini belirlemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre; bakır-aminle emprenye edilmiş örneklerin yüzey pürüzlülüğündeki azalmanın nedeni tam olarak açıklanamamakla birlikte, bakır-aminle emprenyenin odun yüzeyini daha düzgünleştirdiği için olabileceğini bildirmektedir.

Aydın (2004)  $20$ ,  $110$ ,  $150$  ve  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulan kızılğaç, kayın ve ladin kaplamalarını 1, 3 ve 6 ay süreyle dış ortamda bekletmeye maruz bırakmış ve sürenin sonunda aşağıdaki bulguları elde etmiştir:

- $20$ ,  $110$  ve  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulan kızılğaç kaplamalarda, 1 ve 3 aylık bekletme sonunda istatistiksel anlamda bir değişme meydana gelmemiş,  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de kurutulanlarda ise 3 aylık bekletme sonunda yüzey pürüzlülük değerlerinde bir miktar azalma belirlenmiştir.

- 20 °C'de kurutulan kayın kaplamalarda, 1 ve 3 aylık bekletme periyotları sonunda yüzey pürüzlülüğü değerlerinde bir miktar artış, 110 °C'de kurutulanlarda 3 aylık bekletme sonunda azalma belirlenmiştir. 150 ve 180 °C'de kurutulan kayın kaplamalarda ise belirgin bir pürüzlülük değişimi belirlenemediği bildirilmektedir.

Emprenye maddelerinin yıkanarak odundan uzaklaşan madde miktarlarının belirlenmesine yönelik olarak yapılan yıkanma deneylerinde ise;

Townsend ve arkadaşları (2001) CCA ve diğer bakır içeren emprenye maddelerini (ACQ, CBA ve CC) kullanarak yapmış oldukları çalışmada; ACQ, CBA ve CC'da CCA'ya göre daha fazla oranda bakırın yıkanarak uzaklaştığını ve sudaki yaşam için bu maddelerin daha riskli olabileceğini belirtmektedir.

Habicht ve arkadaşları (2003) ise farklı yıkanma testleri kullanarak CCA, ACQ ve CX üzerine yapmış oldukları çalışmada en düşük yıkanma değerinin CCA ile emprenye edilen örneklerde elde edildiğini belirtmektedir.

Taşcıoğlu (1997) CCA %1 ile emprenye ettiği çam örneklerini AWPA E -11 standardına göre yıkanmaya tabi tutmuş ve örneklerden yıkanan bakır miktarını 24 saat için 0.6 ppm, 48 saat için 0.9 ppm, 72 saat için 1.4 ppm ve 168 saat için 1.7 ppm olarak belirlemiştir.

Yeni emprenye maddelerinin gerçek ortamda oluşabilecek çevresel etkilerini araştırmak amacıyla ACQ-B ile emprenye edilmiş örneklerden suyla temasta olan yürüyüş yolu yapılmıştır. Emprenyeli örnekten toprağa karışan, yağmur suyuyla uzaklaşan veya biyolojik yaşamı tehdit edebilen maddeler incelenmiştir. Bu çalışmada kullanılan örnekler fazla miktarda emprenye maddesiyle muamele edilmiş, ayrıca yetersiz kurutmaya maruz bırakılarak kötü senaryoya göre çalışma planlanmıştır ve aşağıdaki bulgular elde edilmiştir (FPL 2000):

- 1- 6 aylık sürenin sonunda toplanan yağmur suyu analizlerinde yıkanma miktarı  $\text{cm}^2/\text{inch}$ 'te 35  $\mu\text{g}$  olarak bulunurken, 11.5 aylık sürenin sonunda bu değer 5  $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{inch}$  olarak belirlenmiştir.
- 2- Emprenyeli ahşaptan yapılan yürüyüş yolunun hemen altındaki topraktan alınan örneklerdeki bakır miktarı 373 ppm olarak bulunmuştur. Fakat bu değer yürüyüş yoluyla hemen temasta olan kısımdan elde edilmiştir. Yürüyüş yolundan 60 cm uzaklıktaki yerden alınan toprakta ise 16 ppm bakır belirlenmiştir.

3- Etraftaki suda yaşayan canlılara karşı herhangi bir olumsuz biyolojik etkinin olmadığı belirlenmiştir.

Jin ve arkadaşları (1992) 19x8x200 mm boyutlarındaki örnekleri ACQ-B ve CCA ile emprenye ederek 9 ay süreyle toprakla temas testine tabi tutmuşlardır. Sürenin sonunda ACQ-B ile emprenyeli örneklerden % 19, CCA ile emprenye edilmiş örneklerden ise % 18 oranında bakır kaybı olmuştur. Ayrıca, ACQ'lu örneklerden % 30 oranında DDAC, CCA'lı örneklerden ise % 11 oranında krom trioksit ve % 16 oranında arsenik pentoksit kaybı gerçekleştiği bildirilmektedir.

CCA ve ACQ-B ile emprenye edilmiş test örneklerinin Hawaii'de 44 ay süren açık alan testlerine göre; CCA'dan % 21 oranına bakır oksit, % 9 oranında krom trioksit ve % 22 oranında arsenik pentaoksit kaybı bulunurken, ACQ'dan ise % 19 bakır oksit ve % 42 oranında DDAC kaybı tespit edilmiştir (Jin vd., 1992).

Aynı araştırmacılar, aynı kimyasal maddeleri kullanarak toprakla temas olmayacak şekilde 12 ay süreyle örnekleri bekletmişlerdir. Sürenin sonunda CCA'lı örneklerden % 8 oranında bakır oksit, % 14 oranında krom trioksit, % 19 oranında arsenik pentaoksit ve ACQ-B'li örnekten de % 14 oranında bakır oksit ve % 27 oranında DDAC kaybı belirlenmiştir (Jin vd., 1992).

CCA ve bakır içeren alternatif emprenye maddeleri kullanılarak yapılan mantar çürüklük testlerinde ise;

Jiang ve ark. (2002) çam ve kavak türlerini farklı konsantrasyonlarda ACQ-B ile emprenye sonrası *C. versicolor* ve *P. placenta* ile çürüklük testine tabi tutmuşlardır. Örneklerde herhangi bir yıkanma işlemi yapılmadan gerçekleştirilen çürüklükte; *C. versicolor* mantarında % 1.6-5.3 arasında, *P. placenta* mantarında ise % 2- 3.5 arasında değişen oranlarda ağırlık kaybı bulunmuştur.

Gray (1990) 5x10x30 mm boyutlarındaki sarıçam örneklerini altı değişik CCA konsantrasyonu ile emprenye ettikten sonra, farklı sabitleşme sıcaklıklarına tabi tutmuştur. Yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde *C. puteana* ile yapılan çürüklük testinde; yıkanmamış örneklerde % 5-10, yıkanmış örneklerde ise % 5-18 arasında ağırlık kayıpları ortaya çıkmıştır. Yıkanma ile ağırlık kaybında bir artış olduğunu belirlemiştir.

Buschhaus ve arkadaşları (1995) propikanazol ve tebukonazol arasındaki etkileşimi belirlemek amacıyla gerçekleştirdikleri çalışmada, tebukonazol ile emprenyeli örnekleri *C. puteana* mantarına tabi tutmuşlardır. Yıkanmamış örneklerde % 0.050'nin altında ağırlık

kaybı; *P. placenta* testinde % 0.1 - 0.15 ve *C. versicolor* örneklerinde % 0.45 -1 arasında değişen oranlarda ağırlık kaybı elde edilmiştir.

Bravery ve Carey (1986) 5x10x30 mm boyutlarındaki sarıçam örneklerini farklı konsantrasyonlardaki Benzalkonium kloride (BAC) ile emprenye sonrası, yıkanmamış örnekleri *C. puteana* ile çürüklük testine tabi tutmuşlardır. Farklı ülkelerdeki 11 enstitü tarafından gerçekleştirilen çalışmada, % 2.1-4.3 arasında değişen oranlarda ağırlık kayıpları elde edilmiştir.

Hedley ve arkadaşları (1990) çam örneklerini farklı konsantrasyonlardaki CCA ile farklı emprenye yöntemleri (boş hücre ve dolu hücre) kullanarak muamele etmişlerdir. *C. puteana* ile yapılan çürüklük testi sonrası CCA ile emprenyeli örneklerde % 0.8 - 34.8 arasında değişen oranlarda ağırlık kayıpları elde edilmiştir.

Wazny ve Krajewski (1994) farklı boyutlardaki sarıçam örneklerini % 0.16- 1 arasında değişen konsantrasyonlarda CCB ile emprenye etmişlerdir. Emprenyeli örnekler, farklı bekletme sürelerinde *C. puteana* ile çürüklüğe tabi tutulmuştur. Süre sonunda deney örneklerinde % 0.1- 25.6 arasında değişen oranlarda ağırlık kayıpları bulunmuştur.

Brown ve arkadaşları (1991) 3x10x10 mm boyutlarındaki sarıçam örneklerini CCA, Bakır-krom, Çinko versatrat ve Benzalkonium klorür ile emprenye sonrası mini blok yöntemine göre çürüklük testine tabi tutmuşlardır. Kontrol örneklerinde % 28.3 oranında ağırlık kaybı elde edilirken, düşük konsantrasyonlu CCA ile emprenye edilen ve yıkanan örneklerde % 19.7 oranında ağırlık kaybı bulunmuştur. Benzalkonium klorür ile emprenye edilen yıkanmamış örneklerde % 13.7 oranında, yıkanmış örneklerde % 5.7 oranında ağırlık kaybı bulunmuştur.

Gray (1991) 5x10x30 mm boyutlarındaki çam örneklerini 5 değişik CCA, CCB ve modifiye edilmiş amonyum bakır quat bileşikleriyle emprenye etmiştir. Örnekler, *C. puteana* ile çürüklüğe maruz bırakılmışlardır. Yıkanmış ve yıkanmamış CCA'lı örneklerde % 3'ün altında ağırlık kaybı elde edilirken, yıkanmış CCB'li örneklerde % 18.5 - 21 amonyum bakır kuatlı örneklerde ise % 8.2- 23 arasında değişen oranlarda ağırlık kayıpları bulunmuştur.

Blow (1986) alkil dimetilbenzil amonyum klorür ile emprenye ettiği örnekleri *C. puteana* ile çürüklük testine tabi tutmuştur. Deney sonucunda örneklerde % 1 - 22.8 arasında değişen oranlarda ağırlık kaybı elde edilmiştir. Yıkanma ile ağırlık kaybında bir artış olduğunu belirlenmiştir.

Newman ve Murphy (1992) 5x10x30 mm boyutlarındaki örnekleri farklı emprenye yöntemlerine göre (dolu hücre, boş hücre) CCA ile emprenye etmişlerdir. Emprenye sonrası *C. puteana* ve *C. versicolor* mantarları kullanılarak çürüklük deneyi gerçekleştirilmiştir. *C. puteana* kullanılarak yapılan çürüklük testinde örneklerde % 0.1-42.1; *C. versicolor* örneklerinde ise % 0.3- 7.9 arasında değişen oranlarda ağırlık kaybı belirlemişlerdir.

Kartal (1999) CCA ve CCB emprenye maddelerini kullanarak muamele ettiği örnekleri, farklı sabitleşme aşamalarına tabi tutmuştur. Örnekler, *G. trabeum*, *P. placenta*, *C. versicolor* mantarlarıyla çürüklük testine tabi tutulmuşlardır. Esmer çürüklük örneklerinde % 5'in altında ağırlık kaybı belirlenirken, beyaz çürüklük örneklerinde % 3.2 ve altında ağırlık kayıpları tespit edilmiştir.

Doğal ekosistemin laboratuvar ortamında devam ettirilmesi ile gerçekleştirilen mikrokozmoz testi ile yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında ise;

Farklı araştırmacılar tarafından bahçe kompost toprağı kullanarak 8 ay süreyle yapmış oldukları mikrokozmoz çalışmasında, emprenyeli örneklerde % 60 oranında ağırlık kaybı belirlemişlerdir. Simlångsdalen toprağı ile yapmış oldukları çalışmada ise emprenyeli örneklerdeki ağırlık kaybını % 1 - 6 arasında belirlemişlerdir. Araştırmacılar etkili emprenye maddesi olarak CCA, Tanalith E ve Wolmanith'i bulmuşlardır (Edlund, 1997; Machek vd., 1998).

Machek ve arkadaşları (2001) 12 hafta süreyle yaptıkları mikrokozmoz testinde yapraklı ağaçlarda % 35 - 40 arasında değişen oranlarda ağırlık kaybı belirlerken, iğne yapraklı ağaçlarda ise % 14 - 19 arasında ağırlık kaybı bulmuşlardır.

Edlund ve Nilsson (1999) 5x10x100 mm boyutlarındaki sarıçam örneklerini çeşitli bakır içeren emprenye maddeleriyle muamele ettikten sonra farklı çürütücü organizmalara sahip topraklarda (Simlångsdalen, Ultuna, bahçe kompost toprağı ve orman toprağı) mikrokozmoz testine tabi tutmuştur. 12 aylık bekletme periyodunun sonunda emprenyeli örneklerde % 10'nun altında ağırlık kaybı bulunmuştur.

Lebow ve arkadaşları (2000), farklı emprenye maddeleri ile muamele ettikleri örnekleri Simlångsdalen toprağında mikrokozmoz testine tabi tutmuşlardır. CCA ile emprenyeli örneklerde (10 kg/m<sup>3</sup>) 6 aylık test sonucunda örneklerde % 3.8 oranında ağırlık kaybı bulunurken, kontrol grubunda % 12.1 bulunmuştur. 12 aylık süre sonunda kontrol grubunda % 42 oranında ağırlık kaybı belirlenmiştir.



Literatürde yapılan toprakla temas testlerinde elde edilen bulgular aşağıda belirtilmiştir.

Archer ve Morrell (1993) 19x5x200 mm boyutlarındaki sarıçam örneklerini CCA, ACQ ve ACZA kullanarak emprenye etmiş ve her emprenye maddesi içinde 10 tekrar kullanarak toprakla temas ve açık alan testlerine tabi tutmuşlardır. Elde ettikleri bulgulara göre; toprakla temas testinden açık alan denemelerine göre çok daha kısa sürede emprenye maddelerinin etkinliğinin ölçülmesinde kullanılabileceğini belirlemişlerdir.

Machek ve arkadaşları (2004) 5x10x100 mm boyutlarındaki sarıçam örneklerini yedi farklı emprenye maddesiyle muamele ettikten sonra Simlångsdalen, bahçe kompost ve orman toprağı kullanarak toprakla temas testine tabi tutmuşlardır. 2, 4, 6 ve 12 ay süreyle ve her periyodun sonunda 4 tekrar kullanarak, örneklerde meydana gelen ağırlık kaybını ve dinamik elastikiyet modülünü belirlemişlerdir. Bakır içermeyen emprenye maddelerinde ağırlık kaybı % 50 oranında bulunurken, bakır içeren emprenye maddelerinde bu oran % 10 olarak belirlenmiştir. Dinamik elastikiyet modülü kayıpları ise ağırlık kayıplarından daha fazla oranda belirlenmiştir. Araştırmacılar sonuç olarak dinamik elastikiyet modülünün, çürüklüğün erken aşamasının belirlenmesinde ve emprenye maddelerinin performans ölçümlerinde kullanılabilecek bir sistem olduğunu bildirmektedirler.

Baines (1984) 100x10x3 mm boyutlarında hazırlamış olduğu huş, sarıçam ve ökaliptus örneklerini CCA ile emprenye ederek 6 hafta süreyle toprakla temas testine tabi tutmuştur. Belirli periyotlarda alınan örneklerin ağırlık kaybı ve statik eğilme direnci değerlerini belirlemiştir. Kontrol gruplarında % 22'ye varan ağırlık kayıpları bulunurken, CCA'nın yüksek konsantrasyonlarında % 3 oranında, düşük konsantrasyonlarında ise % 20'ye varan ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Elde edilen bulgulara göre; toprakla temas testinin emprenye maddelerinin etkinliğinin ölçülmesinde etkili olabilecek, güvenli ve hızlı bir test olduğu ve emprenye maddelerinin değerlendirilmesinde statik eğilme direncinin de kullanılabileceği bildirilmektedir.

Machek ve arkadaşları (2001) farklı ağaç türlerinden 5x10x100 mm boyutlarında hazırladıkları örnekleri % 70-80 bağıl nemde ve 26-28 °C sıcaklıkta toprakla temas testine tabi tutmuştur. 6, 12, 18, 26 ve 34 hafta periyotlarla 10'ar adet örneği çıkartarak ağırlık kaybı ve elastikiyet modülü değerlerini belirlemişlerdir. 12 haftalık periyotta bazı ağaç türlerinin elastikiyet modülünün % 77 - 86 arasında azaldığını; sarıçam ve ladin örneklerinde ise azalmanın % 22 - 27 arasında olduğunu belirlemişlerdir. Çok dayanıklı türlerden olan teak ağacında ise % 10 oranında bir azalma bulunmuştur. 12 haftalık sürenin

sonunda yapraklı ağaçlarda elde edilen ağırlık kaybı ise % 35 – 40 arasında değişirken, iğne yapraklı ağaçlarda ağırlık kaybı % 7-8 oranında olmuştur. Ayrıca, ağırlık kaybı ile örneklerde meydana gelen elastikiyet modülündeki azalışın birbiriyle paralel olarak gittiği bildirilmektedir. Fakat, elastikiyet modülünün çürüklüğün erken aşamalarının belirlenmesinde daha etkili olduğu belirtilmektedir. Çürüklüğün başlangıç aşamalarında en çok azalma direnç değerlerinde meydana gelmektedir.

Nicholas ve Jin (1996) 5x19x19 mm boyutlarındaki çam örneklerini CCA ve DDAC emprenye maddeleriyle muame sonrası *G. trabeum* ve *T. versicolor* mantarıyla çürüklük testi gerçekleştirilmiştir. Kontrol grupları, *G. trabeum* mantarına 5, 7, 8 ve 11 gün, test grupları 4 ve 6 hafta süreyle; *T. versicolor* mantarına kontrol örnekleri 14, 21, 28 ve 35 gün süreyle, test örnekleri 4 ve 6 hafta süreyle çürüklüğe bırakılmıştır. Çürüklük boyunca örneklerin ağırlık kaybının yanı sıra radyal yöndeki basınç direnci değerlerini belirlemişlerdir. Elde edilen bulgulara göre çürüklüğün erken aşamalarının belirlenmesinde radyal yöndeki basınç direncinin de kullanılabileceği bildirilmektedir.

Goroyias ve Hale (2002) Tanalith 3485'in farklı konsantrasyonlarını kullanarak emprenye ettikleri (yüzeye sürme, daldırma, vakum, üretim sonrası) yönlendirilmiş yongalevha örneklerini 18 aylık süreyle toprakla temas testine tabi tutmuşlardır. Örneklerin ağırlık kaybı, elastikiyet modülü, eğilme direnci değerleri belirlenerek kıyaslama yapılmıştır. Elde edilen bulgulara göre; elastikiyet modülündeki azalma oranının % 43-100 arasında, eğilme direncindeki azalmanın ise % 34- 100 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. Ağırlık kayıplarını ise % 4- 44 arasında değişen oranlarda bulmuşlardır. Direnç değerlerindeki azalma ile ağırlık kaybı arasında güçlü bir ilişkinin olduğunu tespit etmişlerdir. Araştırmacılar, toprakla temas testinde elastikiyet modülü ve eğilme direncinin çürüklüğün erken aşamalarının belirlenmesinde kullanılabileceği bildirilmektedir.

Nicholas ve arkadaşları (1991) 3x19x150 mm boyutlarındaki çam örneklerini yumuşak çürüklüğün etken olduğu toprakla temas testine tabi tutmuşlardır. Örnekler belirli sürelerin sonunda topraktan çıkarılmış ve örneklerde yumuşak çürüklüğün erken aşamalarının belirlenmesi için statik eğilme direnci testi gerçekleştirilmiştir. Araştırmacılar, çürüklük ile direnç kaybı arasında güçlü bir ilişkinin olduğunu bildirmektedirler.

Yamamoto ve Momohara (2002) 19 değişik türdeki odun örneğini toprakla temas testine tabi tutmuş ve doğal dayanıklılık özelliklerini belirlemişlerdir. Elde edilen bulgulara

göre; toprakla temas testinin, türlerin doğal dayanıklılığının belirlenmesinde kısa sürede etkili olabilecek bir test olduğu bildirilmektedir.

Machek ve arkadaşları (1997b) 20x20x360 mm boyutlarındaki kayın örneklerini 8, 12, 16 ve 40 hafta süreyle toprakla temas testine tabi tutmuşlardır. Örneklerde meydana gelen elastikiyet modülündeki azalmayı DIN 52186 standardına göre belirlenmiştir. 8 haftalık bekletme süresinin sonunda eğilme direnci değerinde % 60 oranında, eğilmede elastikiyet modülü değerinde % 40-47 oranında bir azalma ortaya çıkarken, ağırlık kaybı açısından bu değer % 20-30 oranında belirlenmiştir. Elastikiyet modülü ve eğilme direncinin toprakla temas testinde güvenilir bir kriter olarak kullanılabilmesi bildirilmektedir.

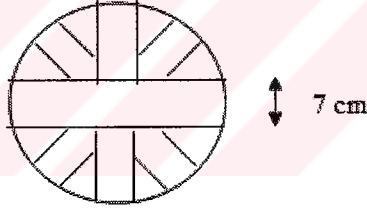
Machek ve arkadaşları (1998) 5x10x100 mm boyutlarındaki çam örneklerini çeşitli emprenye maddeleriyle muamele ettikten sonra 1 yıl boyunca toprakla temas testine tabi tutmuşlardır. Farklı topraklar kullanarak hazırlanmış oldukları deney düzeneklerinde; bahçe kompostunda 8 ay bekletilen örneklerde dinamik elastikiyet modülü değerlerinde % 89 oranında bir azalma belirlemişlerdir. Emprenyeli örneklerde ağırlık kaybı % 1 - 6 arasında değiştiğini belirlemişlerdir. En etkili kimyasal madde olarak CCA, Tanalith ve Wolmanith'i bulmuşlardır.

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Hammadde Temini

Çalışma kapsamında kullanılan ağaç türlerinden Sarıçam (*Pinus silvestris L.*) tomrukları Artvin/Ardanuç bölgesinden, Kızılağaç (*Alnus glutinosa subsp. barbata*) tomrukları ise Maçka/Esiroğlu Orman İşletme Şefliğinden temin edilmiştir. Artvin/Ardanuç bölgesinden temin edilen 40-50 cm çapındaki 4 adet sarıçam ve Maçka/Esiroğlu bölgesinden temin edilen 35-40 cm çapındaki 4 adet kızılğaç tomrukları K.T.Ü Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği bölümü biçme atölyesinde aşağıdaki şekilde biçilerek doğal kurutma için istifeye alınmışlardır. Çalışmalarda kullanılan örnek boyutları Tablo 9’da gösterilmiştir.



Şekil 19. Tomrukların biçilme şekli

#### 2.1.2. Emprenye Maddeleri

Çalışmalarda kullanılan CCA ve alternatif bakır içeren emprenye maddeleri emprenye fabrikalarından temin edilmiş olup, bileşimleri aşağıda belirtilmiştir.

##### 2.1.2.1. CCA (Bakır/Krom/Arsenik)

Ahşap koruyular içinde en yaygın olarak kullanılan emprenye maddesi olup, çalışma kapsamında oksit bazlı Tip C kullanılmıştır. CCA yapısında bakır, krom ve arsenik bulunmakta olup bileşenlerinin oranları Tablo 4’te verilmiştir.

Tablo 4. CCA'nın kimyasal bileşimi

Bakır oksit	% 13.7
Krom trioksit	% 35.8
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% 22.1
Su	% 28.4

### 2.1.2.2. ACQ-1900 (Alkaleen Bakır Kuat)

CCA'ya alternatif olabilecek ve son yıllarda geliştirilmiş emprenye maddelerinden biri olup, kimyasal bileşimi Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. ACQ-1900'ün kimyasal bileşimi

Bakır tetra-amin dihidrojenkarbonat	% 38-44
Benzalkonyum klorür (BAC)	% 4.8
Su	% 51.2- 57.2

### 2.1.2.3. ACQ-2200 (Alkaleen Bakır Kuat)

Çalışmada kullanılan yeni emprenye maddelerinden bir diğeri olup, kimyasal bileşimi Tablo 6'da gösterilmiştir.

Tablo 6. ACQ-2200'ün kimyasal bileşimi

Bakır	% 9.5
Benzalkonyum klorür (BAC)	% 4.8
Borik asit	% 5
Monoetanolamin	% 25
Amonyum Bikarbonat	% 25 - 37
Su	% 18.7- 30.7

### 2.1.2.4. Tanalith E 3491 (Bakır Azol)

Emprenye endüstrisinde yeni kullanılmaya başlanmış olan diğeri bir kimyasal madde olup, bileşimi Tablo 7'de verilmiştir.

Tablo 7. Tanalith E 3491'in kimyasal bileşimi

Bakır hidroksikarbonat	% 20.5
Tebukonazol	% 0.48
Borik asit	% 4.5
Bağlayıcı kimyasallar	% 33.8
Su ve diğer küçük bileşenler	% 40.72

### 2.1.2.5. Wolmanit CX-8

Wolmanit CX-8 yeni kullanılmaya başlanmış olan kimyasal maddelerden biri olup, bileşimi Tablo 8'de verilmiştir.

Tablo 8. Wolmanit CX-8'in kimyasal bileşimi

Cu (OH) <sub>2</sub> . CuCO <sub>3</sub>	% 13.04
Cu(HDO) <sub>2</sub> (Bakır-Ncyclohexyldiazeniumdioxy)	% 2.8
Borik asit	% 4
Yardımcı çözücüler	% 48.16
pH dengeleyici	% 1
Su	% 31

## 2.2. Yöntem

Dış hava koşullarının emprenyeli sarıçam ve kızılâğaç odunları üzerindeki etkilerini belirlemek üzere, laboratuvar koşullarında benzetilmiş ortamlar altında aşağıda belirtilen testler yürütülmüştür.

### 2.2.1. Emprenye Yöntemi ve Deneme Deseni

Emprenye yöntemi ASTM D 1413 standardında belirtildiği gibi etüvde sabit ağırlığa gelinceye kadar bekletilerek tam kuru hale getirilen deney örnekleri, 60 dakika vakumun ardından 60 dakika çözelti içinde difüzyona bırakılarak emprenye edilmişlerdir (ASTM D 1413). Örneklerin emprenye öncesi tartımları yapılarak (Mö) kaydedilmiş olup emprenye sonrası örnekler üzerinde kalan fazla çözelti yavaşça silinerek tekrar tartımları yapılmış (0.01 gram hassasiyetinde) ve Ms olarak kaydedilmiştir. Aşağıdaki formül (1) yardımıyla

odun örneklerinin tutunma oranları ( $\text{kg/m}^3$ ) bulunmuştur. Emprenye sonrası örnekler, poşete sarılarak 1 hafta  $20\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve % 65 bağıl nemde bekletilmiş ve emprenye maddesinin sabitleşme aşaması gerçekleştirilmiştir. Sabitleşme sonrası örnekler,  $20\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklık ve % 65 bağıl nem şartlarında sabit ağırlığa gelinceye kadar bekletilmişlerdir. Örnek deneme deseni Tablo 9’da gösterilmiştir. Deneylede kullanılan çözelti konsantrasyonlarının seçiminde, ahşap malzemenin toprakla temasta olan ve olmayan kullanım yerlerinde önerilen ve odun koruma endüstrisi tarafından yaygın olarak kullanılan oranları esas alınmıştır.

$$R = \frac{G \times C}{V} \times 10 \text{ kg/m}^3 \quad (1)$$

Formülde,

R: Tutunma miktarı ( $\text{kg/m}^3$ )

G: (Ms-Mö) : Absorbe edilen emprenye maddesi miktarı (gram)

C: Çözelti konsantrasyonu (%)

V: Numune hacmi ( $\text{cm}^3$ )

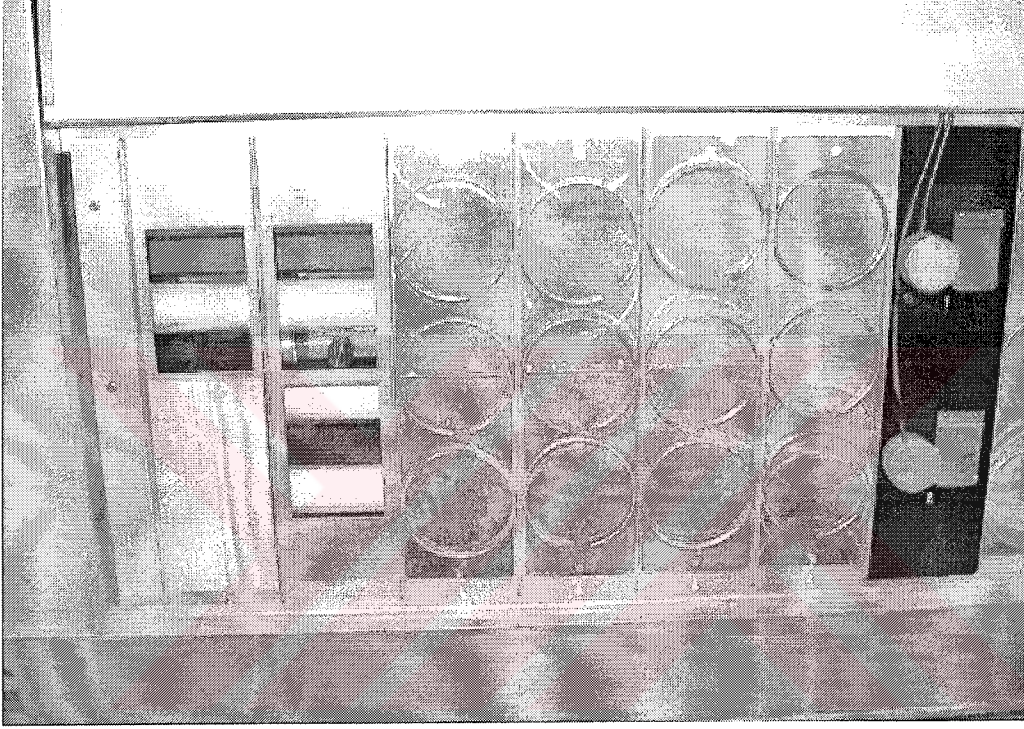
Tablo 9. Örnek deneme deseni

Test	Örnek Boyutu (mm)	Tekrar Sayısı	Sabitleşme süresi	Emprenye Yöntemi	Yıkanma yöntemi	Yıkanma süresi
Hızlandırılmış dış ortam testi	3x76x152	4	1 hafta	60 dakika vakum 60 dakika difüzyon	-	-
Yıkanma deneyi	19x19x19	9	1 hafta	60 dakika vakum 60 dakika difüzyon	30 dakika vakum	2 hafta
Çürüklük testi	5x10x30	12	1 hafta	60 dakika vakum 60 dakika difüzyon	30 dakika vakum	2 hafta
Mikrokozmoz testi	10x10x10	12	1 hafta	60 dakika vakum 60 dakika difüzyon	30 dakika vakum	2 hafta
Hızlandırılmış toprak testi	5x10x100	24	1 hafta	60 dakika vakum 60 dakika difüzyon	40 dakika vakum	1 hafta

### 2.2.2. Hızlandırılmış Dış Ortam Testi

Hızlandırılmış dış ortam testi, 152 x 76 x 3 mm boyutlarındaki kızılâğaç ve sarıçam örnekleri üzerine 2 saat UV ışığı tatbik etme ve bunu takiben de 18 dakika su püskürtme yoluyla dış ortam laboratuvar koşullarında benzetilerek gerçekleştirilmiştir (ASTM G-53).

Test cihazında ortalama UV ışık şiddeti 340 nm olup sıcaklık 45 °C olarak ayarlanmıştır. 200 saat aralıklarla cihazın kalibrasyonu yapılarak UV lambaların ışık şiddetleri ölçülmüştür. Her bir konsantrasyon için 4 adet test ve kontrol grubu seçilmiş olup örnekler 200 saat, 400 saat ve 600 saat aralıklarla test cihazında bekletilerek meydana gelen fiziksel ve kimyasal değişiklikler belirlenmiştir (Şekil 20).



Şekil 20. Hızlandırılmış dış ortam test sistemi

### 2.2.3. Renk Ölçümleri

Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan örneklerde meydana gelen renk değişiklikleri BYK Gardner marka renk ölçüm cihazında ISO 7724 standartlarına uygun olarak belirlenmiştir (Şekil 21). CIELab (Commission International de l'Eclairage) sistemi üç parametreden oluşmaktadır :

L\*: ışık stabilitesi,

a\* ve b\* kromotografik koordinatları, (+a\* kırmızı için, -a\* yeşil için, +b\* sarı için, -b\* mavi için kullanılmaktadır) (Şekil 22)



$L^*$ ,  $a^*$  ve  $b^*$  değerleri, farklı sürelerde (0, 200, 400 ve 600 saat) hızlandırılmış dış ortam testine tutulan örneklerde belirlenerek meydana gelen renk değişiklikleri aşağıdaki formüllere göre belirlenmiştir.

$$\Delta L^* = L_f^* - L_i^* \quad (2)$$

$$\Delta a^* = a_f^* - a_i^* \quad (3)$$

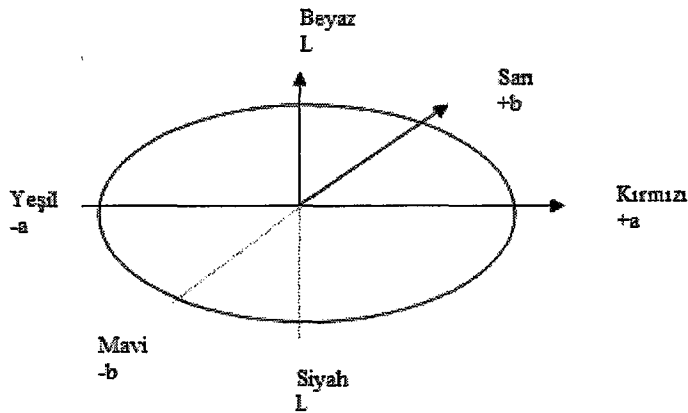
$$\Delta b^* = b_f^* - b_i^* \quad (4)$$

$$\Delta E^* = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (5)$$

$\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$  başlangıç (i) ve değişik zaman aralıklarında (f) (200, 400 ve 600 saat) meydana gelen renk değişikliklerini ( $\Delta E^*$ ) belirtmektedir. Düşük  $\Delta E^*$  değeri düşük renk değişikliğini veya renk stabilitesini göstermektedir.



Şekil 21. Renk ölçüm aleti



Şekil 22. CIE Lab renk sisteminin gösterimi

#### 2.2.4. Yüzey Kimyası Ölçümleri

Çalışma kapsamında; FTIR spektra ölçümlerinde PerkinElmer marka Universal ATR Diamond/ZnSe cihazı kullanılmıştır (Şekil 23). Genel olarak, dış ortama tabi tutulan örneklerin FTIR analizlerinde KBr disk veya öğütülmüş örnekler üzerinde analiz yapan yöntemler kullanılmaktaydı. Geleneksel bu yöntemlerin dezavantajı, öğütme yoluyla degradasyona uğramış yüzeyin tahrip edilmesi ve aynı örneğin tekrar kullanım olanağının bulunmamasıdır. Öğütme sırasında örneklerde kimyasal değişimde meydana gelmektedir. Dış ortam faktörlerinin neden olduğu degradasyon yüzey ve yüzeye yakın kısımlarda daha fazla meydana gelmektedir. Dolayısıyla öğütme yoluyla bu degradasyon belirlenememekte, bu da hatalı sonuçların elde edilmesine neden olmaktadır. ATR Diamond/ZnSe, örneklerde herhangi bir bozunmaya neden olmamakta ve örnekleri öğütmeye gerek duyulmamaktadır (Şekil 24).

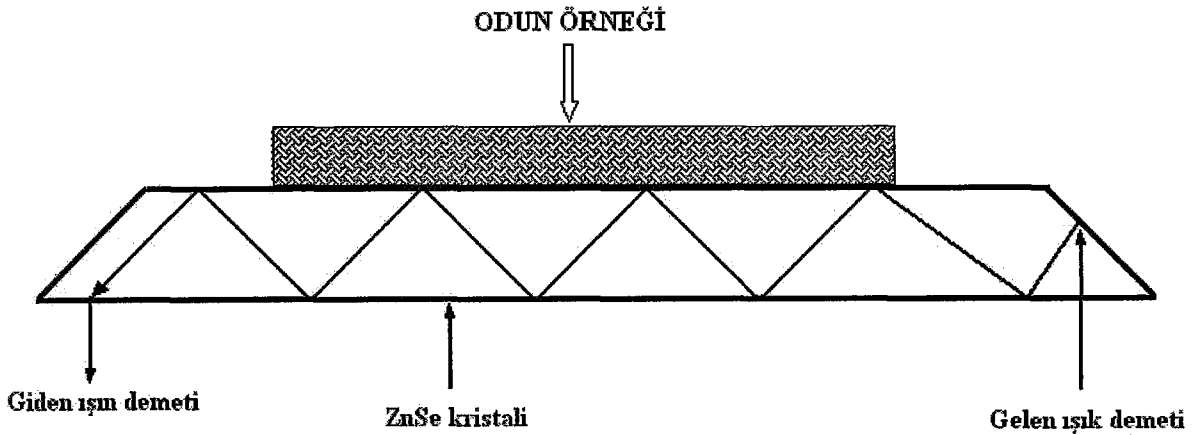
Her örneğin spektrası  $4\text{ cm}^{-1}$  çözünürlükte elde edilmiş olup, temel düzeltme ( $1800\text{-}1850\text{ cm}^{-1}$ ) ve  $1030\text{ cm}^{-1}$  ki en yüksek pik için 1.5 absorbans ünitelerinin normalizasyonu öncesi örneklerin absorbans spektralleri elde edilmiştir. Her tekrar için elde edilen spektrallerin ortalama spektrumları bulunmuştur. Infrared spektroskopisinin absorpsiyon piklerinin açıklamaları Tablo 10'da gösterilmiştir.



Şekil 23. Fourier Transform Infrared Spektroskopi (FTIR)

Tablo 10. Infrared spektraların absorpsiyon pikleri (Liu, 1997; Morohoshi, 1991; Pandey, 1999; Tolvaj ve Faix, 1995; Zhang and Kamden, 2000a)

Frekans (cm <sup>-1</sup> )	Grup ve sınıfı	Fonksiyonu
2860	Odundaki OH grubu O&N'daki ekli CH <sub>3</sub>	OH gerilimi CH gerilimi
1720-40	Eşleşmemiş keton, aldehit ve karbonil gruplarındaki C=O	C=O gerilimi
1645-60	Para-OH katılmış aril keton, kinonda ki C=O Karbonhidratlar tarafından absorbe edilen H <sub>2</sub> O Alkalinlerde ki C=C	C=O gerilimi H-O-H bozunması C=C gerilimi
1595 ± 5	Lignindeki aromatik halkalardaki C=C COO <sup>-</sup>	Aromatik yapıda sallantılar COO- simetrik olmayan gerilim
1510 ± 5	Lignindeki aromatik halkalardaki C=C COO <sup>-</sup>	Aromatik yapıda sallantılar COO- simetrik olmayan gerilim
1465 ± 5	C - H	C - H bozunması (asimetrik)
1425 ± 5	Aromatik halkalardaki C=C Karbonhidratlardaki CH <sub>2</sub>	Aromatik yapıda ki titreşimler CH <sub>2</sub> de eğilme
1370 ± 5	Odunun tüm bileşenlerindeki C-H	C-H bozunması (eğilme)
1315 ± 5	Selülozdaki CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> de oynama
1265 ± 5	Lignin ve hemiselülozdaki CO	CO gerilimi ile guaiyasil halkasında titreşim
1162	Selülozdaki C-O-C	Simetrik olmayan oksijen gerilimi

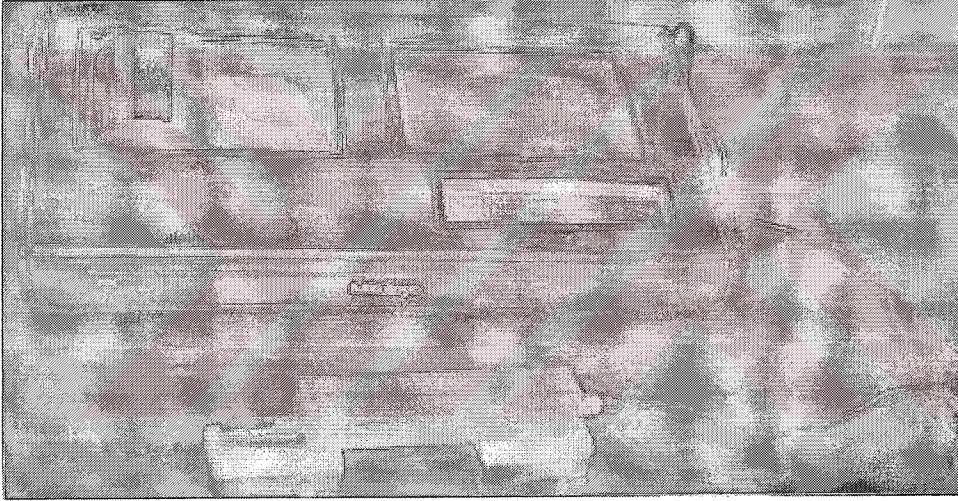


Şekil 24. FTIR çalışma sistemi

### 2.2.5. Yüzey Pürüzlülüğü

Dış ortam testine tabi tutulan ve tutulmayan örneklerin yüzey pürüzlülüğü değerlerinin ölçülmesinde Mitutoyo Surfes SJ-301 cihazı kullanılmıştır (Şekil 25).

Örneklerin yüzey pürüzlülük değerleri DIN 4768 standartlarına göre yürütülmüştür. Her bekleme süresinin sonunda (200, 400 ve 600 saat) hızlandırılmış test cihazından alınan örnekler üzerinde Rz pürüzlülük değerleri ölçülerek ortalamaları hesaplanmıştır. Her grup örnek için 10'ar adet örnek kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülüğü ölçümlerinde, çapı 10 µm olan 90° açılı elmas uçlu bir tarama detektörü kullanılmış ve kesme uzunluğu  $\lambda_c = 2.5$  mm, örnekleme uzunluğu ise 12.5 mm olarak ayarlanmıştır. Ölçümler 0.5 mm/sn hızla liflere dik doğrultuda gerçekleştirilmiştir.

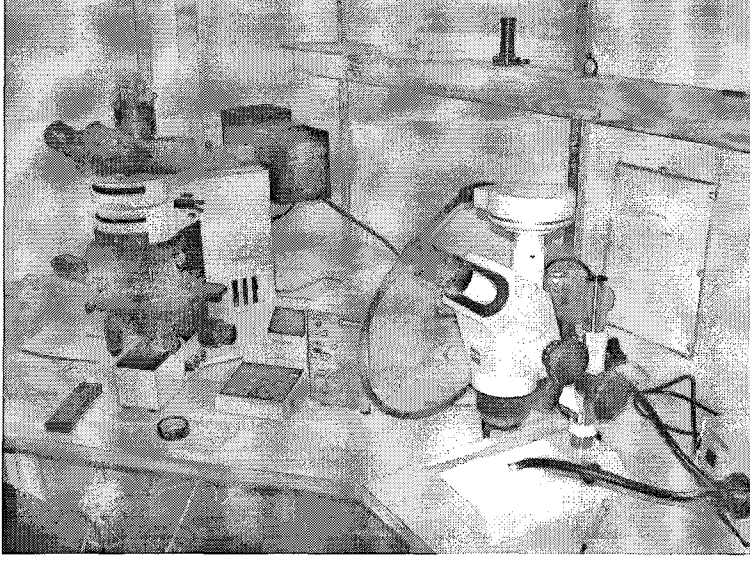


Şekil 25. Yüzey Pürüzlülüğü ölçüm cihazı

### 2.2.6. Dış Ortam Testine Tabi Tutulan Örneklerde Mikroskopik Çalışma

#### 2.2.6.1. Yüzey Resimlerinin Belirlenmesi

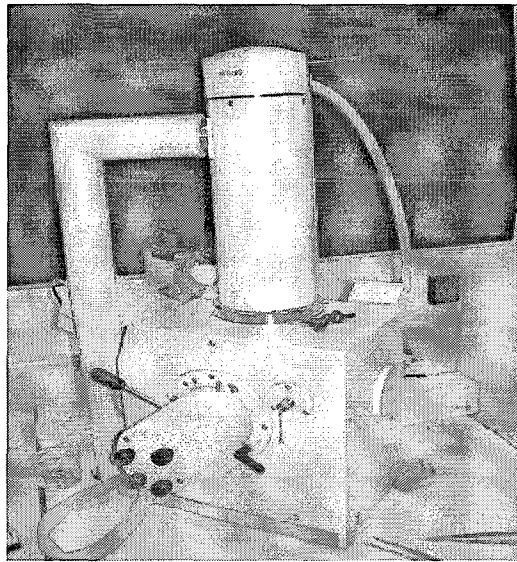
Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan örneklerin yüzeylerinde meydana gelen mikroskopik değişimlerin incelenmesi için Olympus marka dijital mikroskopta 900 µm büyütmeyle yüzey resimleri çekilmiştir (Şekil 26).



Şekil 26. Dijital mikroskopla yüzey resimlerinin belirlenmesi

#### 2.2.6.2. Ultramikroskopik İnceleme (Elektron Mikroskop Çalışması)

Elektron mikroskop çalışmaları için hazırlanan örnekler, etüvde  $103 \pm 5$  °C'de tam kuru hale gelene kadar bekletilmişlerdir. Tam kuru haldeki örnekler ultramikroskopik işlem öncesi tekrar vakumlu kurutmaya tabi tutulmuş ve yüzeyler altın kaplamayla kaplanmıştır. Örnekler elektron mikroskobuna yerleştirilerek dış ortam testinde meydana gelen değişimler taramalı elektron mikroskobunda incelenmiştir (Şekil 27).



Şekil 27. Taramalı elektron mikroskobu

## **2.2.7. Emprenye Maddelerinin Yıkanması**

### **2.2.7.1. Yıkanma Deneyi**

Yıkanma deneyi AWWA E 11-97 standardına göre % 9-10 rutubete getirilen 19x19x19 mm (radyal x teğet x lifler yönü) boyutlarındaki 9 adet örnek, bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilerek gerçekleştirilmiştir. Emprenye edilen ve sabit ağırlığa gelen örneklerin içinden 6 adet alınarak, bunlar 300 ml saf suyla 30 dakika süreyle vakum uygulanarak emprenye edilmişlerdir. Saf suyla emprenye edilen örneklerin beherler içindeki saf suya tamamen batması için üzerlerine ağırlık koyulmuştur. Beherler 20 °C sıcaklık ve % 65 bağıl nem şartlarında ağızları kapatılarak yıkanma deneyine tabi tutulmuşlardır. 6, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288, 336 saatlerde örneklerin suları değiştirilmiş ve su örnekleri yıkanan bakır miktarının belirlenmesi için saklanmıştır.

### **2.2.7.2. Odun Örneklerinin Kimyasal Analize Hazırlanması**

Yıkanma işlemine tabi tutulmuş ve tutulmamış odun örnekleri kimyasal analiz öncesi kurutulmuş ve Wiley değirmeninde 30 mesh elek aralığından geçirilerek öğütülmüştür. Öğütülen örnekler sabit ağırlığa gelinceye kadar etüvde bekletilmiş ve 0,05 gram öğütülmüş odun numunesi 500 ml erlenmeyerlere konulmuştur. Odundaki bakır miktarının analizi için AWWA A7 standardında öngörülen perklorik asit yöntemi kullanılmıştır.

0,05 gram Wiley değirmeninde öğütülmüş ve kurutulmuş örnekler üzerine 3 ml sülfürik asit (17.8 M) eklenerek bir süre bekletilmiştir. Örnekler ocağa konularak sıcaklık etkisiyle ısıtılmış ve bir süre ocakta tutulmuştur. Ocaktan alınan çözeltiler soğuduktan sonra içine 2 ml nitrik asit (15.8 M) eklenmiş ve tekrar ocakta yavaşça çevrilerek örnekler tamamen çözünene kadar ve kahverengi duman çıkışı bitene kadar ocakta bekletilmiştir. Örnekler üzerine tekrar 2 ml perklorik asit (%70) eklenmiş ve bir süre daha ocakta bekletildikten sonra beyaz duman çıkışı görülünceye ve çözelti rengi yeşil oluncaya kadar ocakta bekletilmiştir. Ocaktan alınan çözeltiler soğumaya bırakılmıştır. 2 N HCl, çözelti üzerine eklenerek 100 ml'ye tamamlanmış ve bakır analizlerine hazır hale getirilmiştir.

### 2.2.7.3. Bakır Analizleri

Yıkama deneyi sonrası elde edilen su örnekleri ve odun örneklerinde kalan bakır oranları Perkin Elmer marka Atomik Absorpsiyon spektroskopisinde AWPA A11 standardına göre belirlenmiştir. 1.0 ppm, 5.0 ppm, 10.0 ppm, 15.0 ppm ve 20.0 ppm standart bakır çözeltileri hazırlanarak atomik absorpsiyon cihazının kalibrasyonu ayarlanmış ve emprenyeli örneklerden elde edilen yıkama sularının bakır oranları belirlenmiştir (Şekil 28). Ölçümler sırasında sıklıkla standart bakır çözeltileriyle atomik absorpsiyon cihazının kalibrasyonu kontrol edilmiştir. AWPA standardında sonuçlar genellikle bakır oksit cinsinden verildiği için elde edilen bakır oranlarının bakır oksit oranlarına dönüştürülmesinde aşağıdaki formülden faydalanılmıştır.

$$\text{CuO (ppm)} = \text{Cu (ppm)} \times 1,2518 \quad (6)$$



Şekil 28. Atomik absorpsiyon spektroskopisi

### 2.2.8. Çürüklük Testleri

Çürüklük testi 9 cm çapında ve 2 cm yüksekliğindeki plastik petri kaplarında gerçekleştirilmiştir. 5 x 10 x 30 mm (R x T x L) (Bravery, 1979) boyutlarındaki tam kuru haldeki kızılâğaç ve sarıçam örnekleri 60 dakika vakum ve 60 dakika atmosferik basınç altında emprenye edilmişlerdir. Sarıçam örneklerinde *Poria placenta* (Fries) Cook sensu J. Eriksson (FPRL 280) (esmer çürüklük) ve *Coniophora puteana* (Schumacher ex Fries) Karsten (BAM Ebw. 15) (esmer çürüklük) mantar türleri, kızılâğaç örneklerinde ise *Coniophora puteana* (Schumacher ex Fries) Karsten (BAM Ebw. 15) (esmer çürüklük) ve *Coriolus versicolor* (CTB 863A) (beyaz çürüklük) mantar türleri kullanılarak çürüklük deneyleri gerçekleştirilmiştir. Mantar türlerinin seçilmesinde EN 113 ve ASTM D 1413 standartları kullanılmış olup; *C. versicolor* türü sadece yapraklı ağaçlar için, *C. puteana* türü ise hem yapraklı hemde iğne yapraklılar için, *P. placenta* ise sadece iğne yapraklı türler için önerilmektedir. Her bir varyasyon için 6 adet test ve 6 adet kontrol grubu seçilmiş olup emprenye sonrası sabitleşme için örnekler poşete sarılarak 20 °C sıcaklık ve % 65 bağıl nem koşullarında 1 hafta bekletilmişlerdir. Poşetten çıkarılan örnekler 20 °C sıcaklık ve % 65 bağıl nem şartlarındaki klima odasında 3 hafta bekletildikten sonra etüve konularak emprenye sonrası tam kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Yıkanmış örneklerdeki mantar çürüklük testleri için de örnekler daha önce açıklanan AWWA E 11-97 standardına göre yıkanma işlemine tabi tutulmuşlardır. Tüm test ve kontrol örnekleri plastik poşetlere konularak ağızları sıkıca kapatılmış ve <sup>60</sup>Co kaynağında 25-50 kGy  $\gamma$ -radyasyonda sterilize edilmişlerdir.

Çürüklük testleri için % 4'lük (ağırlık/hacim) malt agar besin ortamı hazırlanmış olup örneklerin besin ortamıyla direk temasını engellemek için ortasında inokülasyon için delik açılan plastik tel (8.5 mesh aralığında) kullanılmıştır. Her petri kapında 1 adet test ve 1 adet kontrol örneği koyulmuştur. Test süresi 8 hafta olup örnekler 22 °C sıcaklık ve % 70 bağıl nem şartlarında bekletilmişlerdir. Test süresinin sonunda örneklerin üzerindeki miseller silinmiş ve örnekler 103±2 °C sıcaklıkta etüve koyularak sabit ağırlığa gelinceye kadar bekletilmişlerdir. Örneklerde meydana gelen ağırlık kayıpları ise aşağıdaki formülden hesaplanmıştır.

$$\text{Ağırlık kaybı (\%)} = 100 \times (m_0 - m_1) / m_0 \quad (7)$$



Formülde;

$m_0$  = Çürüklük öncesi tam kuru ağırlık

$m_1$  = Çürüklük sonrası tam kuru ağırlık olmaktadır.

### 2.2.9. Laboratuvar Ortamında Toprak Testleri

Laboratuvar toprak testleri, emprenye maddelerinin etkinlik değerlendirilmesinde açık alan denemeleri ve mantar denemelerine kıyasla pek çok avantaja sahiptir. Laboratuvar koşullarında topraktaki rutubet miktarı ve sıcaklık mantar tahribatı için en uygun seviyelerde sağlanabilmektedir. Dış ortam testlerinde diğer organizmalar ve olumsuz hava koşulları odun çürütücü mantarların etkinliğini azaltmakta ve bu yüzden dış ortam testlerinin değerlendirilmesi için 20 yıl veya daha uzun bir süre gerekmektedir. Laboratuvar ortamındaki toprak testlerinde birkaç ay içinde sonuç alınabildiğinden dolayı emprenye maddelerinin etkinliğinin belirlenmesinde kullanılmaktadır (Archer ve Morrell, 1993; Baines, 1984; Eaton ve Hale, 1993; Goroyias ve Hale, 2002; Machek vd., 1997a; Nilsson ve Edlund, 1995; Yamamoto ve Momohara, 2002). Ayrıca yeni emprenye maddelerinin etkinliğinin ölçülmesinde sadece mantar çürüklük testleri yeterli olmamakta, toprağın kimyasal özellikleri, tekstürü ve pH gibi faktörlerde emprenye maddelerinin etkinliğini etkilemektedir. Bu faktörler arasındaki karşılıklı etkileşimin belirlenmesi yeni emprenye maddelerinin performansının belirlenmesinde önemli olmaktadır.

#### 2.2.9.1. Mikrokozmoz test

10 x 10 x 10 mm (radyal x teğet x lifler yönü) boyutlarındaki örnekler bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilmişlerdir. Emprenye sonrası örnekler fiksasyon için poşete sarılarak 1 hafta bekletilmişlerdir. Fiksasyon sonrası örneklerin tam kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Her emprenye çözeltisi için 12 adet test (6 adet yıkanmış, 6 adet yıkanmamış) ve 15 adet kontrol kullanılmış olup, yıkanma işlemi daha önce açıklanan AWWA E 11-97 standardına göre gerçekleştirilmiştir.

Toplam 2 haftalık yıkanma sonrası örnekler  $103 \pm 2$  °C sıcaklıkta etüve konularak yıkanma sonrası tam kuru ağırlıkları belirlenmiştir (AWPA E 11-2000).

Mikrokozmoz testinde kullanılan toprak, İsveç test alanından (Simlångsdalen) elde edilmiştir. Mikrokozmoz test İsveç Orman Ürünleri Fakültesinde gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan toprağın özellikleri Tablo 11’de verilmiştir. Toprakta yoğun olarak esmer çürüklük mantarları bulunmakta olup en etkin tür ise *Leucogyrophana pinastri* olarak daha önceki araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Edlund ve Nilsson, 1998).

Tablo 11. Mikrokozmoz testi için kullanılan toprağın özellikleri

Toprak türü	pH	Organik madde (%)	C (%)	N (%)	S(%)	Su tutma kapasitesi (%)
Simlångsdalen	4.2	5	1.8	0.1	0.01	≅ 23

Test alanından elde edilen toprak plastik kutulara yerleştirilmiş, emprenyeli örnekler toprağın içine gömülmüştür. Mikrokozmoz test 25 °C sıcaklık ve % 90 bağıl nem şartları sağlanan ortamda 76 gün süreyle devam ettirilmiştir. Örnekler, sürenin sonunda topraktan çıkartılarak üzerleri silinmiş ve 103± 2 °C sıcaklıktaki etüvde tam kuru ağırlıkları belirlenerek test sonucunda oluşan ağırlık kayıpları daha önce açıklanan (7) nolu formül yardımıyla belirlenmiştir.

### 2.2.9.2. Hızlandırılmış Toprak Testi

Emprenye maddelerinin etkinliğinin ölçülmesinde sadece ağırlık kaybı ve görsel değerlendirmenin esas alınması çürüklüğün başlangıç aşamalarının belirlenmesinde yeterli olmamaktadır. Çünkü, çürüklük aşamaları sırasında direnç özelliklerindeki azalma ağırlık kayıplarından daha hızlı meydana gelmektedir (Machek vd., 2001; Ross ve Pelerin, 1991). Bu nedenle, çürüklüğün erken aşamalarda belirlenmesi için sadece ağırlık kaybı değil direnç testlerinin uygulanması da önerilmektedir (Baines, 1984; Gui vd., 1996; Machek vd., 1997b; Machek vd., 1998; Machek vd., 2001; Nicholas vd., 1991; Nicholas ve Jin, 1996).

5 x 10 x 100 mm (radyal x teğet x lifler yönü) boyutlarındaki örnekler fiksasyon sonrası, toprak testini hızlandırmak için standartta öngörülen şekilde çeşme suyuyla 40 dakikalık bir vakum uygulanarak 1 haftalık yıkanma işlemine tabi tutulmuşlardır (AWPA E 14-2000). Yıkanma sonrası örnekler etüve konularak tam kuru ağırlıkları belirlenmiştir. Her emprenye çözeltisi için 24 adet test ve 40 adet kontrol kullanılmış olup toprakla temas testi AWPA E 14-94 standardına göre gerçekleştirilmiştir. Denemelerde kullanılan plastik kasaların en alt kısımlarına drenajı sağlamak için 5 cm yüksekliğinde çakıl taşları serilmiş

olup piyasadan temin edilen kompost toprağıyla deney gerçekleştirilmiştir. Deneylerde kullanılan toprağın özellikleri Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. Toprakla temas testi için kullanılan toprağın özellikleri

Azot (N)	Fosfor (P)	Potasyum (K)	Magnezyum (Mg)	Kalsiyum (Ca)	Kükürt (S)	Demir (Fe)	Mangan (Mn)	Bakır (Cu)	Çinko (Zn)	Bor (B)	Molibden (Mo)	pH
170	80	180	245	1600	100	1.1	1.9	1.4	0.5	0.4	2.4	5.5-6.5

$$E.D. = \frac{3 \times F_{\max} \times l_1}{2 \times b \times t^3} \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad (8)$$

Eşitlikte;

E.D : Eğilme direnci (N/mm<sup>2</sup>)

F : Kuvvet (N)

T : Deney parçasının kalınlığı (mm)

F<sub>max</sub> : Kırılma anındaki maksimum yük (N)

L<sub>1</sub> : Dayanaklar arasındaki açıklık (20 t) (mm)

L<sub>2</sub> : Deney numunesinin uzunluğu (l<sub>1</sub>+50) (mm)

b : Deney parçasının genişliği (mm) dir.

Eğilmede elastikiyet modülünün tespitinde ise aşağıdaki eşitlikten yararlanılmıştır :

$$E.M. = \frac{l_1^3 \times (F_2 - F_1)}{4 \times b \times t^3 \times (a_2 - a_1)} \text{ (N/mm}^2\text{)} \quad (9)$$

Eşitlikte;

E.M: Elastikiyet Modülü (N/mm<sup>2</sup>)

F<sub>2</sub> - F<sub>1</sub> : Yük-sehim diyagramı oranlılık bölgesindeki yük artışı (N) (F<sub>1</sub> = Yaklaşık olarak maksimum yükün % 10’u, F<sub>2</sub> ise maksimum yükün % 40’ı olmalıdır).

a<sub>2</sub> - a<sub>1</sub> = (F<sub>2</sub> - F<sub>1</sub>) kuvvet artışları nedeniyle deney parçası uzunluğunun ortasında meydana gelen sehim artışıdır.

$$\text{Ağırlık kaybı (\%)} = 100 \times (m_0 - m_1) / m_0 \quad (10)$$

Formülde;

m<sub>0</sub> = Çürüklük öncesi tam kuru ağırlık

m<sub>1</sub> = Çürüklük sonrası tam kuru ağırlık

Tablo 13. Çürüklük dereceleri (AWPA E 7).

Derece	Tanımlama
10	Sağlam
9	Enine kesitin %3'nün çürütülmesi
8	Enine kesitin %3 ile %10'nun çürütülmesi
7	Enine kesitin %10 ile 30'nün çürütülmesi
6	Enine kesitin %30 ile %50'sinin çürütülmesi
4	Enine kesitin %50 ile %75'nin nün çürütülmesi
0	Başarısız

Deney öncesi örneklerin (MOE) elastikiyet modülü, MTS Alliance RT/30 marka üniversal test aleti yardımıyla DIN 52 186 standardı kullanılarak yukarıdaki formül yardımıyla belirlenmiştir.

Başlangıçtaki ağırlık ve eğilme dirençleri belirlenen örnekler, 8 cm'lik kısımları toprağa girecek şekilde rastlantısal olarak plastik kasalara yerleştirilmiş ve her köşeye de rutubet miktarını belirlemek için fazladan örnekler yerleştirilmiştir. Belirli periyotlarla örneklerin rutubetleri belirlenerek gereken zamanlarda toprak sulanmıştır. Toprak testini hızlandırmak amacı ile petri kaplarında inoküle edilmiş 11 adet *Coniophora puteana* mantarı sulama suyuna katılmıştır. Toprak testi, 25 °C sıcaklık ve % 90 bağıl nem şartları sağlanan ortamda 120 gün süreyle devam ettirilmiş olup, 60 gün arayla örnekler topraktan çıkartılarak ağırlık kayıpları, eğilme direnci, elastikiyet modülü ve AWPA E7-93 standardına göre çürüklük dereceleri eşitlik (8), (9), (10) ve Tablo 13 yardımıyla belirlenmiştir.

#### 2.2.10. İstatistiksel Yöntemler

Elde edilen veriler, STATGRAPHICS istatistiksel paket programı kullanılarak ve %95 güven düzeyi esas alınarak analiz edilmiştir. Veriler ve bunlar arasındaki istatistiksel farklılık varyans analizi ile ortaya konulmuştur. Elde edilen farklılıkların hangi faktörler arasında olduğunu belirlemek üzere Newman-Keuls testi uygulanmıştır. Ayrıca empenyeli örneklerle uygulanan yıkanma testi sonrası uzaklaşan bakır oranlarının tahmin edilebilmesini sağlayacak en iyi modeller belirlenmiştir.

### 3. BULGULAR

#### 3.1. Emprenye İşlemlerine Ait Bulgular

2 saat UV ve 18 dakika su püskürtme sisteminin uygulandığı hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan 152x76x3 mm boyutlarındaki sarıçam ve kızılağaç örneklerinde emprenye sonrası tutunma miktarları Tablo 14’de gösterilmiştir.

Tablo 14. Hızlandırılmış dış ortam testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular

Emprenye maddesi	Tutunma oranları (kg/m <sup>3</sup> )			
	Kızılağaç		Sarıçam	
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp
CCA % 1	7.05	0.12	5.26	0.04
CCA % 2	13.89	0.32	10.01	0.56
ACQ-1900 % 2	12.92	0.48	11.18	0.19
ACQ-1900 % 3	18.64	0.56	15.41	1.55
ACQ-2200 % 1	7.01	0.14	5.70	0.18
ACQ-2200 % 2	13.71	0.41	13.24	2.01
Tanalith E 3491 % 2	12.86	1.08	11.07	0.23
Tanalith E 3491 % 2.8	19.27	0.57	13.20	0.16
Wolmanit CX-8 % 1	6.91	0.51	5.87	0.09
Wolmanit CX-8 % 2	13.74	0.76	10.77	0.26

Bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilen 19x19x19 mm boyutlarındaki sarıçam ve kızılağaç yıkanma örneklerinde emprenye sonrası tutunma miktarları Tablo 15’de gösterilmiştir.

Tablo 15. Yıkanma testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular

Emprenye maddesi	Tutunma oranları (kg/m <sup>3</sup> )			
	Kızılağaç		Sarıçam	
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp
CCA % 1	9.63	0.26	7.69	0.05
CCA % 2	19.81	0.46	11.36	0.41
ACQ-1900 % 2	19.66	0.41	11.13	0.10
ACQ-1900 % 3	29.81	0.64	22.54	0.19
ACQ-2200 % 1	9.68	0.32	7.47	0.07
ACQ-2200 % 2	19.71	0.43	10.77	0.06
Tanalith E 3491 % 2	19.32	0.52	7.77	0.09
Tanalith E 3491 % 2.8	27.35	0.71	12.05	0.08
Wolmanit CX-8 % 1	9.66	0.25	7.37	0.13
Wolmanit CX-8 % 2	19.52	1.06	8.41	0.06

5x10x30 mm boyutlarındaki örnekler bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilen çürüklük testi örneklerin ağırlık farklarından elde edilen tutunma oranları Tablo 16'de gösterilmiştir.

Tablo 16. Çürüklük testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular

Emprenye maddesi	Tutunma oranları (kg/m <sup>3</sup> )			
	Kızılağaç		Sarıçam	
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp
CCA % 1	6.74	0.37	7.86	0.26
CCA % 2	13.17	0.79	16.16	0.29
ACQ-1900 % 2	13.67	0.94	16.37	0.73
ACQ-1900 % 3	20.29	0.88	24.53	0.45
ACQ-2200 % 1	6.64	0.33	8.04	0.35
ACQ-2200 % 2	13.70	0.91	16.14	0.59
Tanalith E 3491 % 2	14.19	0.93	16.25	0.46
Tanalith E 3491 % 2.8	19.03	1.14	22.80	0.66
Wolmanit CX-8 % 1	6.75	0.32	8.01	0.21
Wolmanit CX-8 % 2	13.71	0.92	16.35	0.42

10x10x10 mm boyutlarında mikrokozmoz testine tabi tutulan kızağaç ve sarıçam örneklerinin emprenye sonrası tutunma oranları Tablo 17'de gösterilmiştir.

Tablo 17. Mikrokozmoz testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular

Emprenye maddesi	Tutunma oranları (kg/m <sup>3</sup> )			
	Kızılağaç		Sarıçam	
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp
CCA % 1	8.09	0.3	6.69	0.26
CCA % 2	16.07	0.84	14.79	0.53
ACQ-1900 % 2	15.92	0.75	14.97	0.47
ACQ-1900 % 3	24.33	0.77	22.39	1.15
ACQ-2200 % 1	8.09	0.25	7.15	0.23
ACQ-2200 % 2	16.04	0.69	14.95	0.37
Tanalith E 3491 % 2	16.12	0.82	14.76	0.55
Tanalith E 3491 % 2.8	22.39	1.07	20.40	1.82
Wolmanit CX-8 % 1	8.24	0.21	7.18	0.44
Wolmanit CX-8 % 2	15.38	0.85	14.59	0.62

5x10x100 mm boyutlarındaki kızağaç ve sarıçam örnekleri CCA ve diğer bakır içeren emprenye maddeleriyle muamele edilerek Tablo 18'de gösterilen tutunma oranları belirlenmiştir.

Tablo 18. Hızlandırılmış toprak testi tutunma oranlarına ilişkin bulgular

Emprenye maddesi	Tutunma oranları (kg/m <sup>3</sup> )			
	Kızılağaç		Sarıçam	
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp
CCA % 1	7.34	0.34	5.12	0.97
CCA % 2	14.70	0.60	12.55	1.37
ACQ-1900 % 2	14.85	1.25	10.40	0.31
ACQ-1900 % 3	22.05	1.06	17.61	2.67
ACQ-2200 % 1	7.22	0.44	6.55	0.26
ACQ-2200 % 2	14.71	0.73	9.97	0.34
Tanalith E 3491 % 2	14.92	0.87	5.88	0.31
Tanalith E 3491 % 2.8	20.99	1.05	9.65	0.79
Wolmanit CX-8 % 1	7.51	0.45	6.61	0.31
Wolmanit CX-8 % 2	14.81	0.75	7.55	0.76

### 3.2. Hızlandırılmış Dış Ortam Testine Ait Bulgular

#### 3.2.1. Renk Ölçümlerine Ait Bulgular

CCA ve alternatif emprenye maddeleriyle emprenye edilen örnekler hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmadan önce, 200 saat, 400 saat ve 600 saat aralıklarla sistemde bekletilen örneklerin renk parametreleri CIELab sistemine göre belirlenmiştir. Bu aralıklarda sarıçam ve kıızılağaç örneklerinde belirlenen L (ışık yoğunluğunu), a ve b kromotografik koordinatları, (+a\* kırmızı, -a yeşil, +b sarı, ve -b mavi) Tablo 19 ve Tablo 20'de gösterilmiştir.

Kızılağaç örneklerinde meydana gelen renk değişimlerine ait Newman-Keuls testi sonucu Tablo 21'de verilmiştir.

Tablo 19. Kızılgaç örneklerinin renk parametreleri

Emprenye maddesi	Test öncesi			200 saat			400 saat			600 saat		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
Kontrol	78.17 (1.61)	9.37 (0.95)	22.99 (0.84)	36.60 (2.44)	17.64 (1.52)	23.35 (1.23)	30.33 (1.60)	13.55 (1.05)	15.47 (1.32)	37.99 (6.89)	10.46 (1.94)	16.60 (1.05)
CCA % 1	59.47 (2.79)	5.37 (0.78)	17.38 (1.62)	59.21 (0.40)	5.23 (0.34)	16.12 (1.01)	61.17 (0.31)	3.77 (0.41)	11.88 (0.32)	64.21 (0.47)	2.90 (0.27)	10.37 (1.56)
CCA % 2	59.81 (1.94)	4.66 (0.49)	16.21 (1.06)	57.08 (0.71)	5.02 (0.69)	16.65 (1.04)	59.57 (0.74)	3.59 (0.60)	13.16 (1.09)	62.94 (0.77)	2.77 (0.57)	11.04 (1.15)
ACQ-1900 % 2	42.04 (1.41)	4.33 (0.18)	14.51 (1.04)	48.81 (2.31)	5.33 (0.25)	17.21 (0.93)	54.00 (4.42)	4.65 (0.46)	13.60 (1.54)	62.27 (4.52)	3.69 (0.65)	10.76 (1.96)
ACQ-1900 % 3	43.86 (1.02)	2.67 (0.38)	14.39 (0.66)	42.54 (2.14)	5.83 (0.19)	18.59 (1.26)	44.17 (3.09)	5.76 (0.65)	17.00 (1.81)	52.54 (3.91)	4.87 (1.06)	14.47 (2.44)
ACQ-2200 % 1	49.50 (0.60)	9.57 (0.28)	19.28 (0.95)	59.53 (3.05)	6.33 (0.53)	15.77 (0.93)	67.58 (1.97)	4.30 (0.48)	10.49 (1.11)	71.86 (3.05)	3.05 (0.40)	8.85 (0.84)
ACQ-2200 % 2	47.24 (1.92)	7.18 (0.66)	15.96 (1.07)	51.20 (3.26)	6.56 (0.65)	17.16 (1.17)	61.85 (3.59)	4.54 (0.69)	11.25 (2.60)	66.49 (3.70)	3.54 (0.41)	9.01 (0.78)
Tanalith E 3491 % 2	51.24 (0.76)	4.11 (0.27)	12.29 (0.45)	48.18 (2.65)	6.20 (1.10)	18.29 (1.48)	55.40 (1.66)	5.00 (0.58)	14.15 (1.95)	63.19 (3.68)	3.51 (0.36)	9.71 (2.10)
Tanalith E 3491 % 2.8	48.20 (2.10)	2.98 (1.02)	12.14 (0.40)	49.53 (1.74)	5.03 (0.41)	16.51 (0.72)	55.29 (2.91)	4.22 (0.80)	12.68 (1.26)	62.24 (1.87)	3.17 (0.31)	10.21 (1.28)
Wolmanit CX-8 % 1	51.65 (2.09)	5.68 (0.65)	15.43 (1.25)	54.36 (1.03)	6.03 (0.38)	16.17 (0.44)	60.34 (2.30)	4.92 (0.66)	12.10 (0.93)	66.70 (2.51)	3.36 (0.57)	9.41 (0.55)
Wolmanit CX-8 % 2	48.18 (2.24)	5.60 (0.40)	14.62 (1.03)	52.31 (2.83)	6.17 (0.52)	16.38 (0.48)	60.94 (2.72)	4.78 (0.89)	11.86 (1.16)	65.96 (3.83)	3.51 (0.79)	9.11 (1.30)

- Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.



Tablo 20. Sarıçam örneklerinin renk parametreleri

Emprenye maddesi	Test öncesi			200 saat			400 saat			600 saat		
	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
Kontrol	85.96 (0.68)	3.42 (0.28)	21.69 (0.72)	70.75 (2.19)	9.51 (1.06)	25.69 (2.62)	60.86 (3.34)	8.18 (0.92)	22.22 (1.88)	59.56 (3.96)	6.98 (1.78)	20.53 (3.20)
CCA % 1	71.10 (2.05)	1.95 (0.24)	19.81 (0.39)	61.53 (0.91)	6.87 (0.32)	25.67 (1.33)	61.59 (1.64)	6.01 (0.44)	20.67 (1.81)	63.61 (1.68)	5.89 (0.59)	18.07 (1.12)
CCA % 2	61.24 (3.01)	1.79 (0.56)	19.48 (1.82)	55.63 (0.52)	5.45 (0.18)	24.19 (0.76)	56.42 (2.27)	4.25 (0.24)	19.39 (1.18)	58.04 (1.83)	4.50 (0.44)	18.53 (0.80)
ACQ-1900 % 2	55.48 (0.81)	0.59 (0.27)	20.40 (0.26)	53.16 (1.94)	6.17 (0.59)	25.64 (0.50)	57.80 (1.14)	6.32 (0.57)	21.10 (0.46)	59.71 (1.94)	5.75 (0.27)	16.92 (0.69)
ACQ-1900 % 3	52.25 (1.69)	0.05 (0.56)	18.61 (1.12)	50.02 (4.21)	6.20 (1.06)	23.98 (1.39)	53.84 (2.46)	6.27 (0.95)	20.91 (1.36)	55.08 (4.03)	5.99 (1.25)	18.72 (1.80)
ACQ-2200 % 1	72.35 (1.92)	-0.04 (0.96)	31.78 (1.83)	63.52 (2.75)	9.28 (0.53)	29.87 (0.42)	67.63 (0.68)	7.41 (0.61)	20.67 (2.11)	69.12 (4.84)	5.71 (2.36)	15.23 (4.91)
ACQ-2200 % 2	66.49 (1.66)	0.95 (0.31)	28.96 (2.48)	56.93 (0.52)	6.02 (0.54)	27.27 (0.38)	74.90 (2.54)	6.21 (0.83)	15.91 (2.69)	65.35 (3.83)	6.63 (1.19)	17.88 (1.50)
Tanalith E 3491 % 2	63.41 (0.57)	-4.15 (1.06)	18.79 (1.76)	52.23 (3.16)	6.39 (1.09)	27.76 (0.76)	72.23 (2.44)	7.56 (0.80)	18.91 (1.52)	74.87 (2.12)	5.72 (0.82)	13.45 (1.02)
Tanalith E 3491 % 2.8	60.20 (0.46)	-4.15 (1.02)	17.62 (0.87)	60.36 (3.00)	9.43 (1.25)	26.70 (1.51)	58.53 (1.56)	6.83 (0.66)	22.70 (1.18)	75.69 (1.39)	5.92 (0.82)	14.03 (0.60)
Wolmanit CX-8 % 1	69.81 (1.78)	-2.59 (1.24)	28.09 (2.15)	62.57 (1.43)	7.37 (0.80)	26.96 (3.85)	65.70 (0.95)	6.88 (0.16)	21.02 (1.64)	66.54 (1.98)	5.76 (0.28)	15.99 (2.54)
Wolmanit CX-8 % 2	67.49 (1.07)	-2.19 (0.82)	24.47 (0.75)	57.34 (1.83)	8.24 (0.63)	28.63 (2.67)	56.80 (3.12)	6.28 (0.34)	22.14 (1.31)	61.40 (2.04)	6.53 (1.03)	19.23 (1.02)

- Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Tablo 21. Kızılağaç odununda meydana gelen renk değişikliği ve Newman-Keuls testi sonuçları (P≤0.05)

Emprenye maddesi	Kızılağaç												
	200 saat				400 saat				600 saat				
	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*	H,G
Kontrol	-41.57 (3.60)	8.28 (2.20)	0.36 (1.71)	42.44 (3.84)	-47.83 (0.56)	4.18 (1.29)	-7.52 (2.01)	48.64 (0.66)	-40.18 (6.96)	1.09 (2.33)	-6.39 (1.57)	40.80 (6.74)	G
CCA % 1	-0.26 (2.99)	-0.14 (1.08)	-1.26 (1.48)	3.19 (0.99)	1.70 (2.93)	-1.60 (0.89)	-5.50 (1.67)	6.38 (2.36)	4.74 (3.23)	-2.47 (0.97)	-7.01 (2.41)	8.93 (3.81)	AB
CCA % 2	-2.74 (2.58)	0.35 (0.79)	0.44 (1.49)	3.31 (2.31)	-0.24 (1.54)	-1.08 (0.68)	-3.06 (1.51)	3.62 (1.31)	3.13 (2.69)	-1.89 (0.80)	-5.18 (1.52)	6.52 (2.65)	A
ACQ-1900 % 2	6.77 (3.61)	1.00 (0.32)	2.70 (0.23)	7.56 (3.02)	11.96 (5.74)	0.33 (0.47)	-0.91 (2.14)	12.17 (5.67)	20.23 (5.93)	-0.63 (0.68)	-3.75 (2.58)	20.65 (6.23)	E
ACQ-1900 % 3	-1.32 (2.30)	3.16 (0.48)	4.20 (0.90)	5.81 (0.64)	0.31 (2.97)	3.09 (0.33)	2.61 (1.17)	4.91 (0.45)	8.68 (4.58)	2.20 (1.14)	0.08 (2.46)	9.50 (3.88)	AB
ACQ-2200 % 1	10.03 (3.22)	-3.25 (0.63)	-3.51 (1.32)	11.15 (3.20)	18.08 (1.73)	-5.27 (0.42)	-8.79 (1.89)	20.81 (2.21)	22.36 (2.66)	-6.53 (0.28)	-10.43 (1.48)	25.54 (2.85)	F
ACQ-2200 % 2	5.64 (2.81)	-0.62 (0.59)	1.77 (1.67)	5.29 (2.38)	14.61 (3.64)	-2.64 (0.24)	-4.71 (2.23)	15.66 (3.85)	19.25 (5.23)	-3.64 (0.64)	-6.95 (1.54)	20.82 (5.32)	E
Tanalith E 3491 % 2	-3.06 (3.28)	2.09 (1.32)	6.00 (1.88)	7.42 (2.98)	4.15 (1.84)	0.89 (0.76)	1.86 (2.25)	5.27 (0.81)	11.95 (3.79)	-0.60 (0.45)	-2.57 (2.27)	12.33 (4.10)	BC
Tanalith E 3491 % 2.8	1.33 (1.94)	2.05 (1.11)	4.37 (0.81)	5.37 (0.75)	7.09 (4.04)	1.24 (1.45)	0.54 (1.20)	7.67 (3.33)	14.05 (3.41)	0.20 (1.27)	-1.93 (1.01)	14.23 (3.52)	BCD
Wolmanit CX-8 % 1	2.71 (1.22)	0.36 (0.32)	0.74 (1.52)	3.23 (0.80)	8.69 (2.67)	-0.75 (0.77)	-3.33 (1.80)	9.41 (3.02)	15.05 (2.23)	-2.32 (0.71)	-6.02 (1.78)	16.39 (2.79)	CDE
Wolmanit CX-8 % 2	4.13 (2.40)	0.57 (0.38)	1.77 (1.29)	4.84 (1.92)	12.76 (3.85)	-0.82 (1.03)	-2.75 (2.02)	13.16 (4.15)	17.79 (4.29)	-2.09 (0.81)	-5.51 (2.06)	18.76 (4.76)	DE

- Parantez içindeki değerler standart sapmayı göstermektedir.

Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılağaç örneklerinde meydana gelen renk değişimleri ( $\Delta E^*$ ) üzerine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin etkilerini belirlemek için yapılan çoğul varyans analizi sonuçları Tablo 22’de verilmiştir. Bekletme süresinin renk değişimine etkisinin Newman-Keuls testi sonucu ise Tablo 23’de gösterilmiştir.

Tablo 22. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılağaç örneklerinde meydana gelen renk değişimine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	14332.1	10	1433.21	135.10	0.0000
B: Bekletme süresinin Etkisi	1607.57	2	803.787	75.77	0.0000
Etkileşim AB	922.76	20	46.138	4.35	0.0000
Hata	1050.26	99	10.6087		
Toplam	17912.6	131			

Tablo 23. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin renk değişimine etkisi

Süre (saat)	Ortalama	H.G
200	9.16	A
400	13.59	B
600	17.71	C

Varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin, kızılağaç örneklerinde meydana gelen renk değişikliğine etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken, bekletme süresinin de örneklerde meydana gelen renk değişikliğine etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunmuştur. Bu iki faktörün birlikte etkisi de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlıdır. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 21’de kızılağaç örneklerinde meydana gelen renk değişimleri ( $\Delta E^*$ ) değerleri ile birlikte verilmiştir.

Sarıçam örneklerinde meydana gelen renk değişimleri ve Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 24’de verilmiştir. Çoğul varyans analizi sonuçları ise Tablo 25’de gösterilmiştir. Bekletme süresinin renk değişimine etkisinin Newman-Keuls testi sonucu Tablo 26’da gösterilmiştir.

Tablo 24. Sariçam odununda meydana gelen renk değişikliği ve Newman-Keuls testi sonuçları (P≤0.05)

Emprenye maddesi	Sarıçam												
	200 saat				400 saat				600 saat				
	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta E^*$	H.G
Kontrol	-15.21 (2.31)	6.10 (0.98)	4.00 (3.06)	17.05 (2.96)	-25.15 (3.07)	4.76 (0.93)	0.53 (1.81)	25.62 (3.09)	-26.39 (3.66)	3.57 (1.60)	-1.16 (3.39)	26.87 (3.85)	G
CCA % 1	-9.56 (1.88)	4.92 (0.27)	5.87 (1.53)	12.31 (2.01)	-9.51 (2.40)	4.07 (0.39)	0.87 (1.66)	10.49 (2.35)	-7.49 (3.69)	3.95 (0.64)	-1.73 (1.14)	8.95 (2.85)	C
CCA % 2	-5.61 (3.20)	3.66 (0.43)	4.71 (1.53)	8.48 (2.51)	-2.47 (1.93)	2.47 (0.57)	-0.09 (1.46)	3.58 (1.45)	-3.20 (4.82)	2.72 (0.82)	-0.95 (1.24)	5.36 (3.44)	A
ACQ-1900 % 2	-2.32 (2.02)	5.58 (0.53)	5.25 (0.45)	8.17 (0.91)	2.32 (1.69)	5.73 (0.37)	0.70 (0.61)	6.40 (0.54)	4.24 (1.37)	5.16 (0.04)	-3.48 (0.46)	7.61 (0.72)	B
ACQ-1900 % 3	-2.23 (5.66)	6.15 (0.64)	5.38 (0.57)	9.69 (1.78)	1.59 (4.01)	6.21 (0.65)	2.30 (0.79)	7.63 (1.21)	2.84 (5.61)	5.93 (0.82)	0.11 (0.79)	8.09 (1.79)	B
ACQ-2200 % 1	-8.66 (1.97)	9.19 (1.03)	-1.43 (3.37)	13.02 (0.21)	-4.56 (1.46)	7.32 (2.16)	-10.63 (0.84)	13.72 (2.29)	-3.07 (5.62)	5.62 (3.92)	-16.07 (1.96)	18.01 (0.43)	DEF
ACQ-2200 % 2	-9.56 (2.17)	5.07 (0.44)	-1.69 (2.65)	11.17 (2.34)	8.40 (3.93)	5.26 (0.79)	-13.05 (0.66)	16.66 (2.12)	-1.15 (4.50)	5.68 (1.41)	-11.08 (3.82)	13.47 (1.77)	D
Tanalith E 3491 % 2	-11.18 (3.06)	10.54 (2.05)	8.97 (2.07)	17.90 (3.58)	8.82 (2.25)	11.71 (1.46)	0.12 (1.94)	14.92 (0.74)	11.46 (1.58)	9.88 (1.72)	-5.34 (2.77)	16.28 (1.68)	F
Tanalith E 3491 % 2.8	0.16 (3.24)	13.58 (1.63)	9.08 (2.08)	16.61 (2.38)	-1.67 (1.17)	10.98 (1.23)	5.08 (0.84)	12.27 (1.35)	15.49 (1.71)	10.07 (1.54)	-3.59 (1.43)	18.94 (1.21)	EF
Wolmanit CX-8 % 1	-8.77 (1.80)	10.93 (1.68)	0.48 (5.74)	14.59 (2.53)	-5.64 (0.58)	10.44 (1.05)	-5.47 (3.53)	13.31 (0.87)	-4.80 (2.35)	9.32 (1.16)	-10.49 (4.43)	15.23 (1.60)	DE
Wolmanit CX-8 % 2	-10.15 (1.10)	10.43 (1.23)	4.16 (2.71)	15.36 (0.94)	-10.69 (3.98)	8.47 (0.75)	-2.33 (1.34)	14.09 (3.00)	-6.09 (1.50)	8.72 (1.25)	-5.23 (1.71)	12.03 (1.00)	D

Tablo 25. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerinde meydana gelen renk değişimine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	2877.43	10	287.743	87.42	0.0000
B: Bekletme süresinin Etkisi	26.8033	2	13.4016	4.07	0.0200
Etkileşim AB	548.563	20	27.4281	8.33	0.0000
Hata	325.874	99	3.29166		
Toplam	3778.67	131			

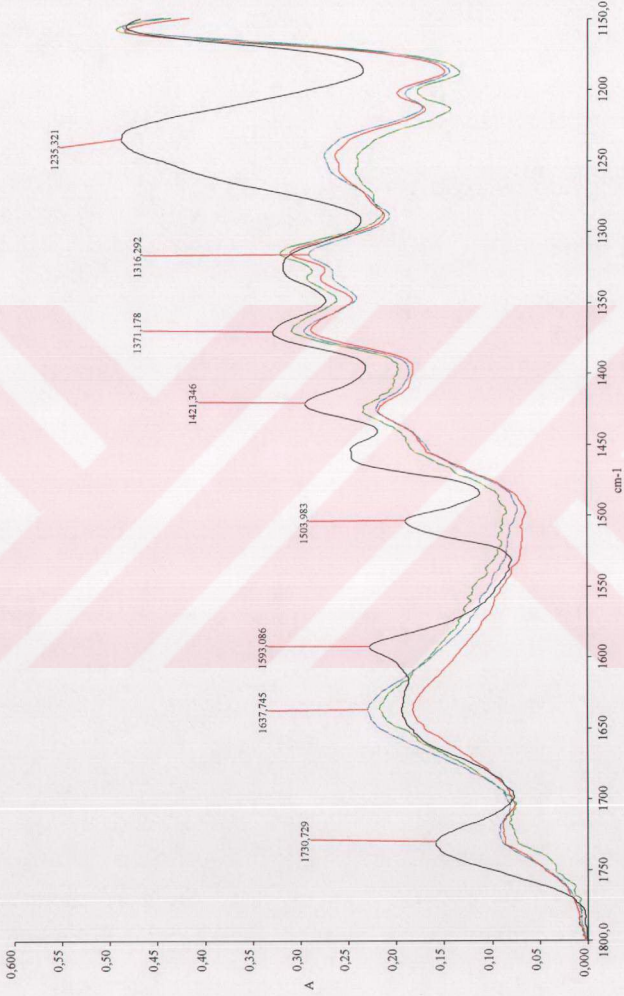
Tablo 26. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin renk değişimine etkisi

Süre (saat)	Ortalama	H.G
200	13.12	AB
400	12.61	A
600	13.71	B

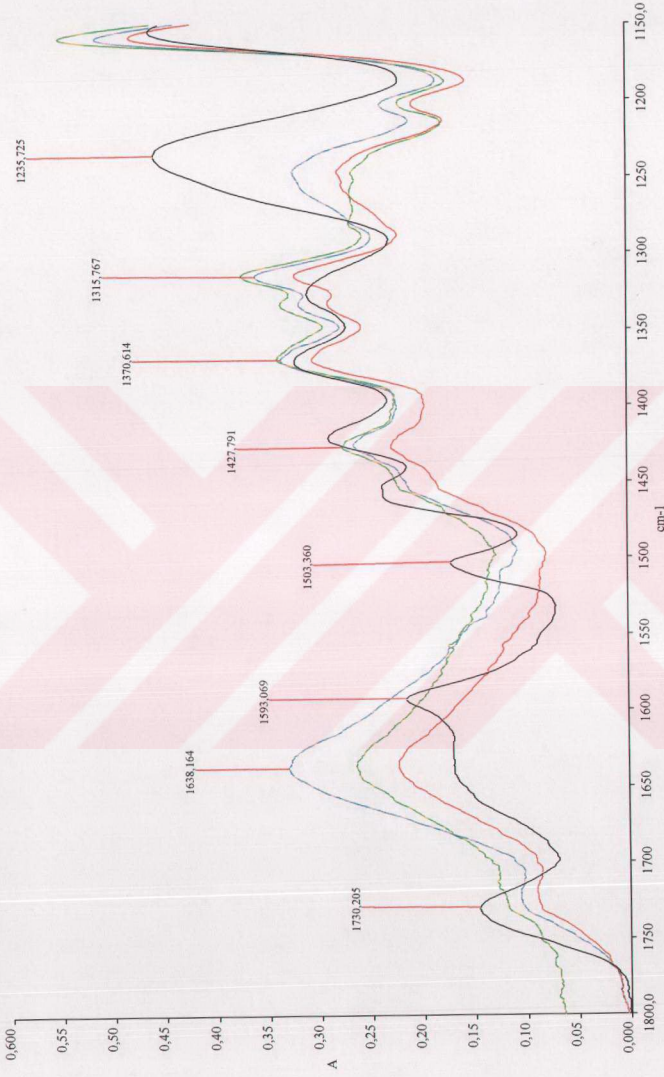
Varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin sarıçam örneklerinde meydana gelen renk değişikliğine etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken, bekletme süresinin de örneklerde meydana gelen renk değişikliğine etkisi % 5 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunmuştur. Bu iki faktörün birlikte etkisi de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlıdır. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 24'de sarıçam örneklerinde meydana gelen renk değişimleri ( $\Delta E^*$ ) değerleri ile birlikte verilmiştir.

### 3.2.2. Yüzey Kimyası Ölçümlerine İlişkin Bulgular

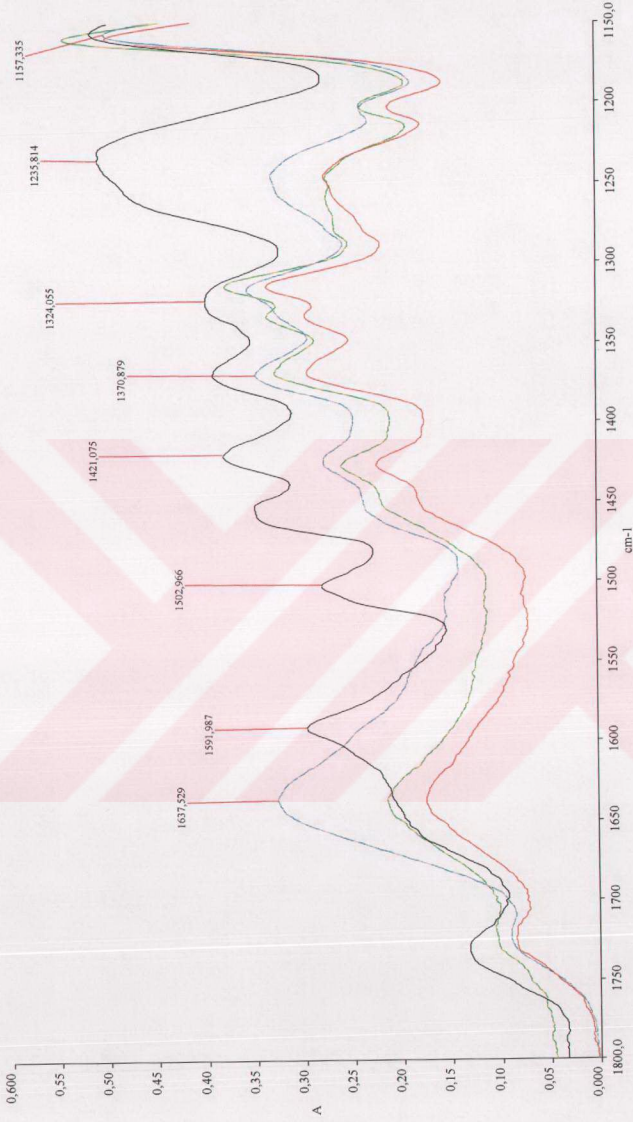
Dış ortama benzetim amacıyla hızlandırılmış dış ortam testi cihazında 2 saat UV ve 18 dakika su püskürtme sistemine tabi tutulan kızılâğaç ve sarıçam örneklerinde meydana gelen kimyasal değişimleri belirlemek amacıyla her örneğin FTIR spektrumları elde edilmiştir. Spektrumların ortalama değerleri alınarak bekletme sürelerinin (0, 200, 400, 600 saat) örnekler üzerine etkisi Şekil 29- 50'de gösterilmiştir.



Şekil 29. CCA %1'le emprenye edilen kızılğalağac odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)

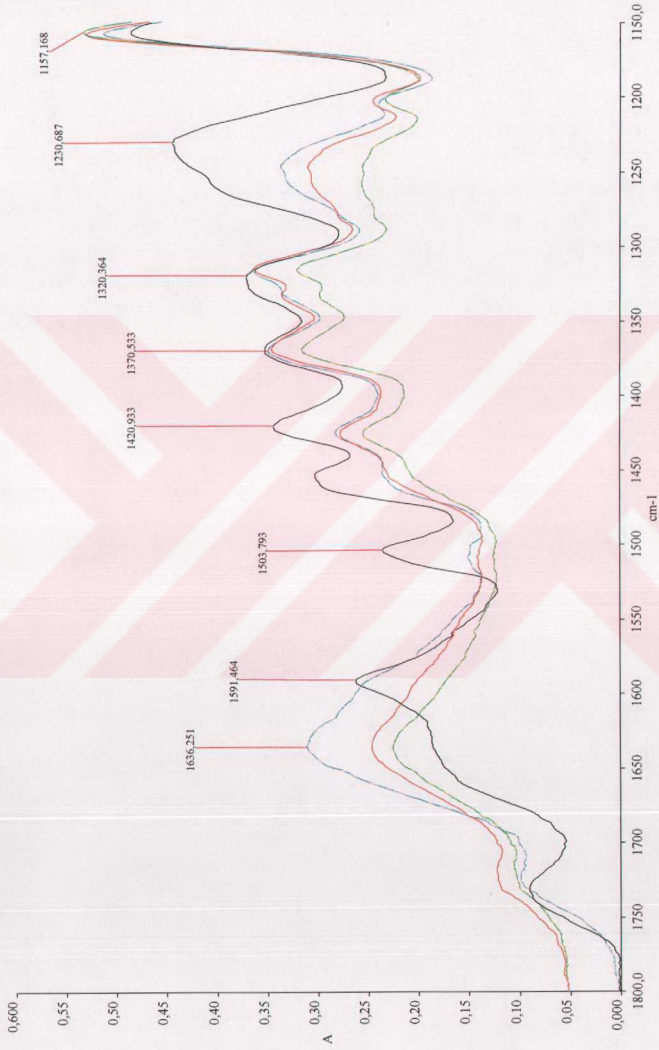


Şekil 30. CCA %62'le emprenye edilen kızılğaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)

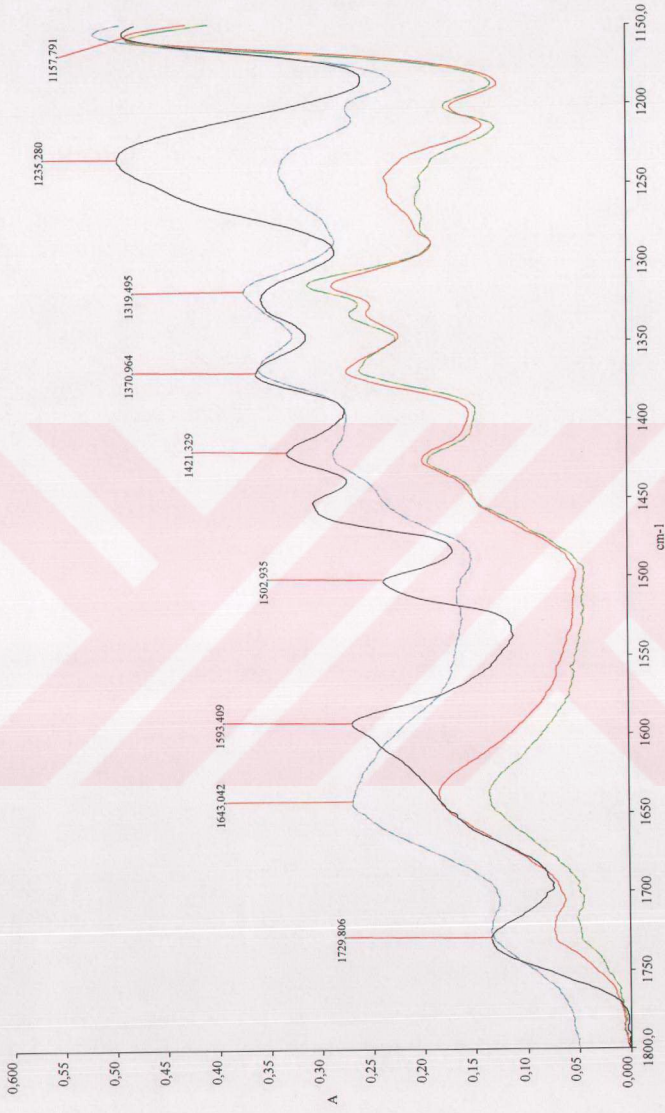


Şekil 31. ACQ-1900 %2' le emprenye edilen kızılğaç odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)

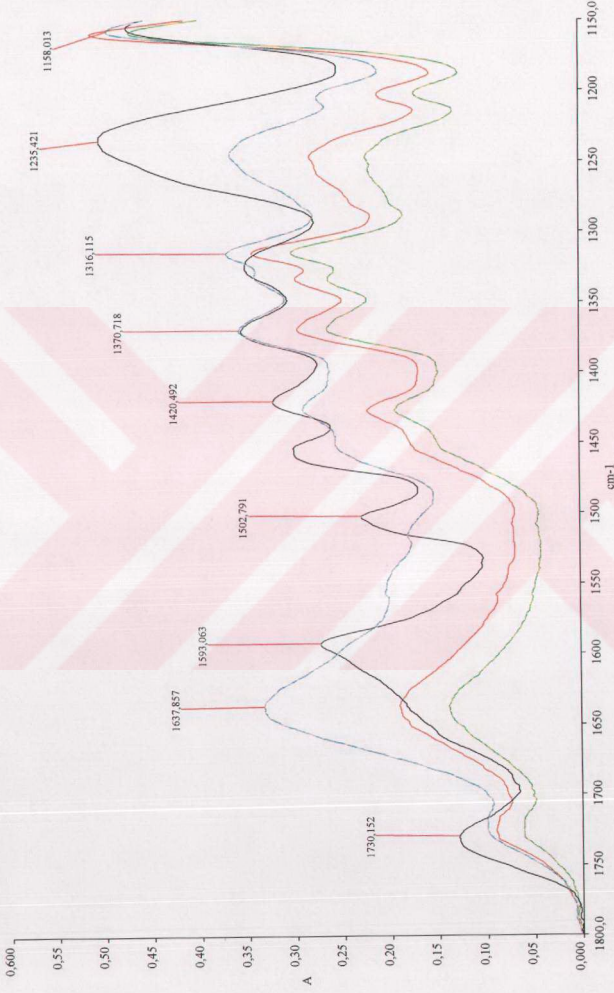




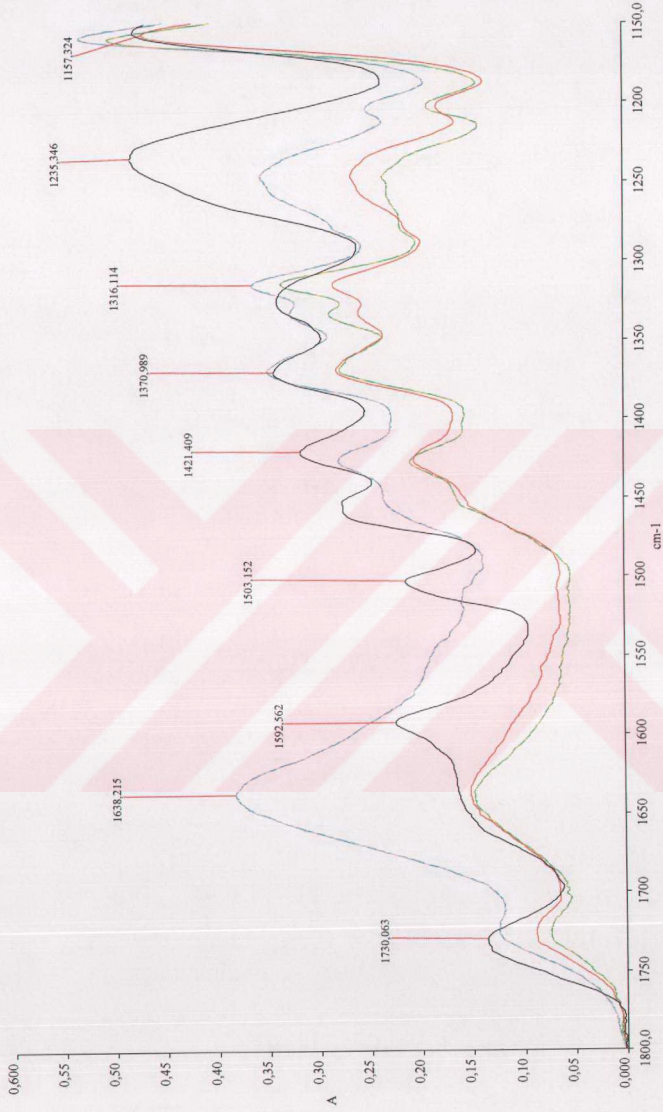
Şekil 32. ACQ-1900 %3'le emprenye edilen kızılgağaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)



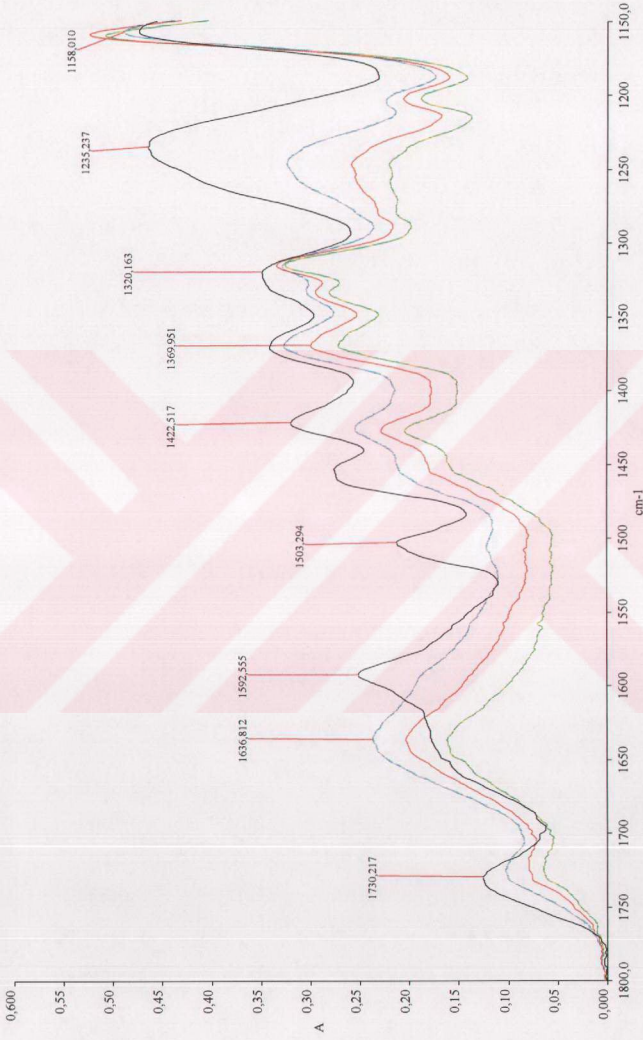
Şekil 33. ACQ-2200 %1'le emprenye edilen kıızılağaç odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)



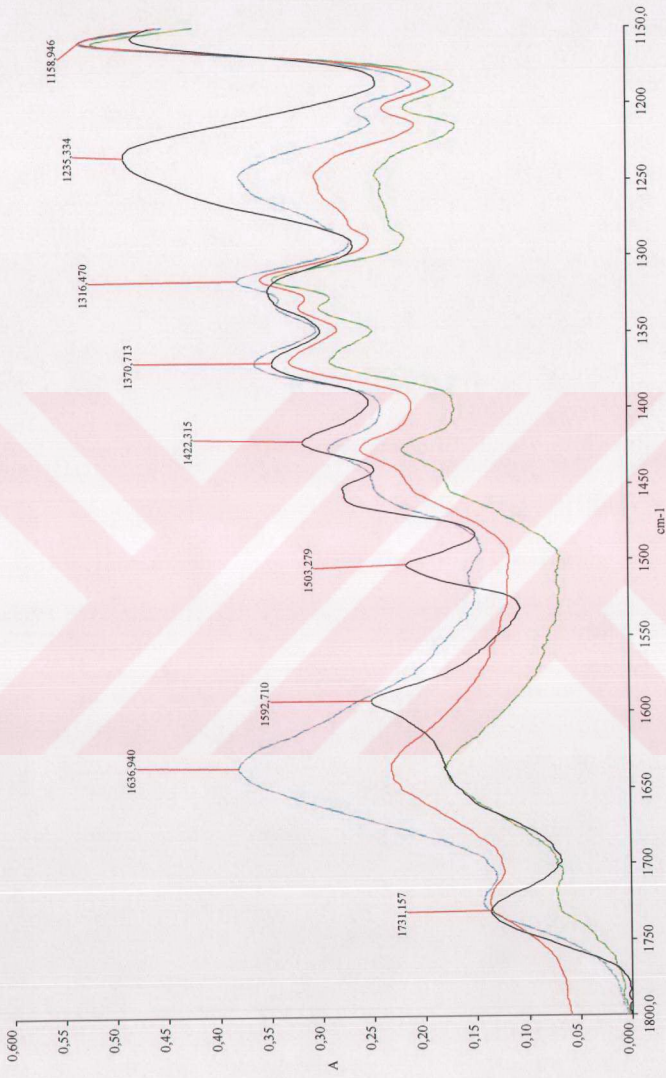
Şekil 34. ACQ-2200 %2'le emprenye edilen kızılığağ odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)



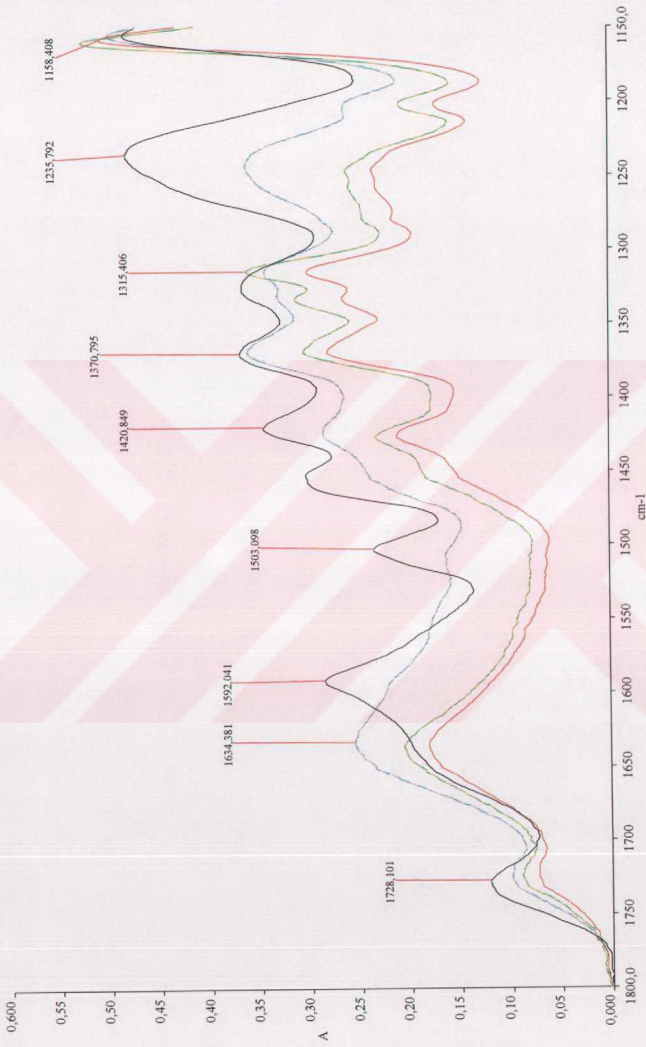
Şekil 35. Tanalith E 3491 %2'le empenye edilen kızılgağaç odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)



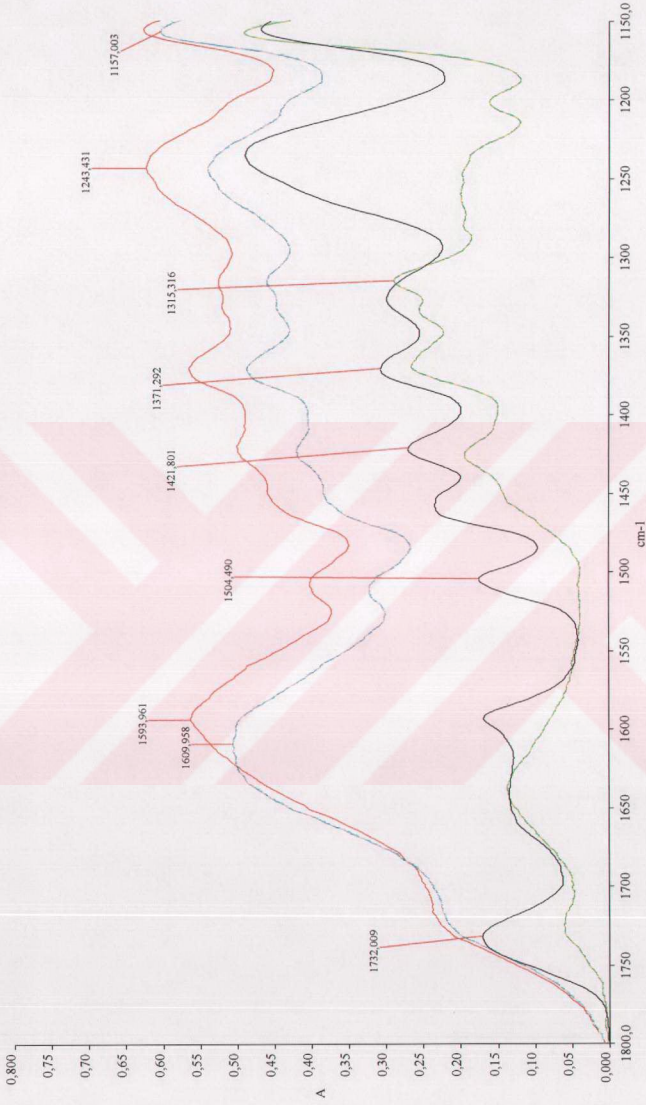
Şekil 36. Tanalith E 3491 %2.8'le empenye edilen kıızılağaç odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)



Şekil 37. Wolmanit CX-8 %1'le empenye edilen kızılğaç odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu (Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)

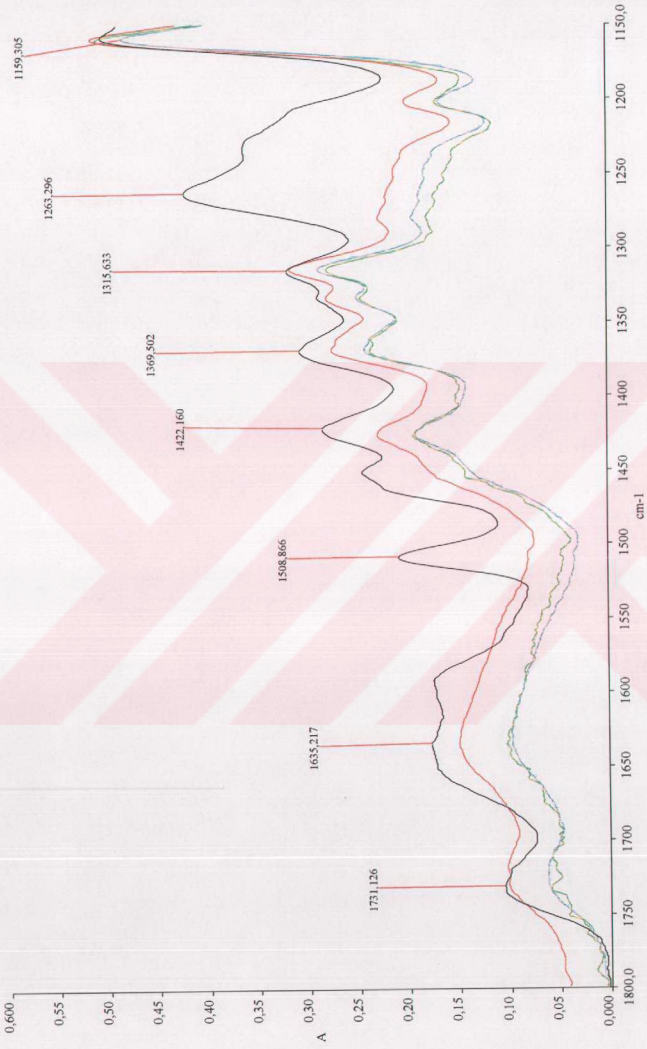


Şekil 38. Wolmanit CX-8 %2'le emprenye edilen kızılığağ odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)

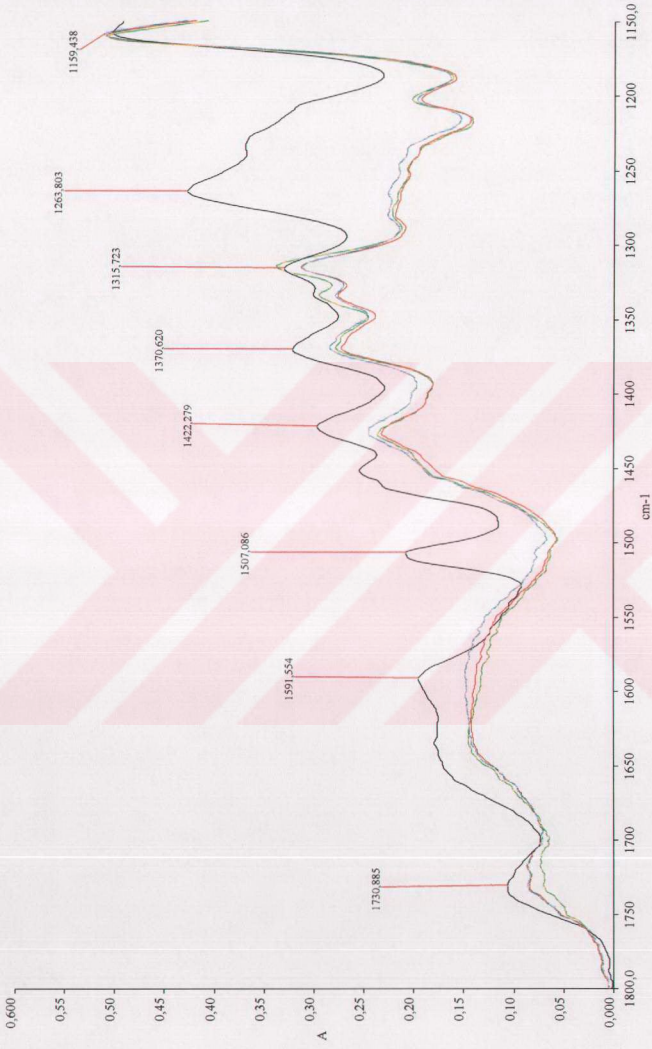


Şekil 39. Kızılgağaç odunu kontrol örneğinin bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)

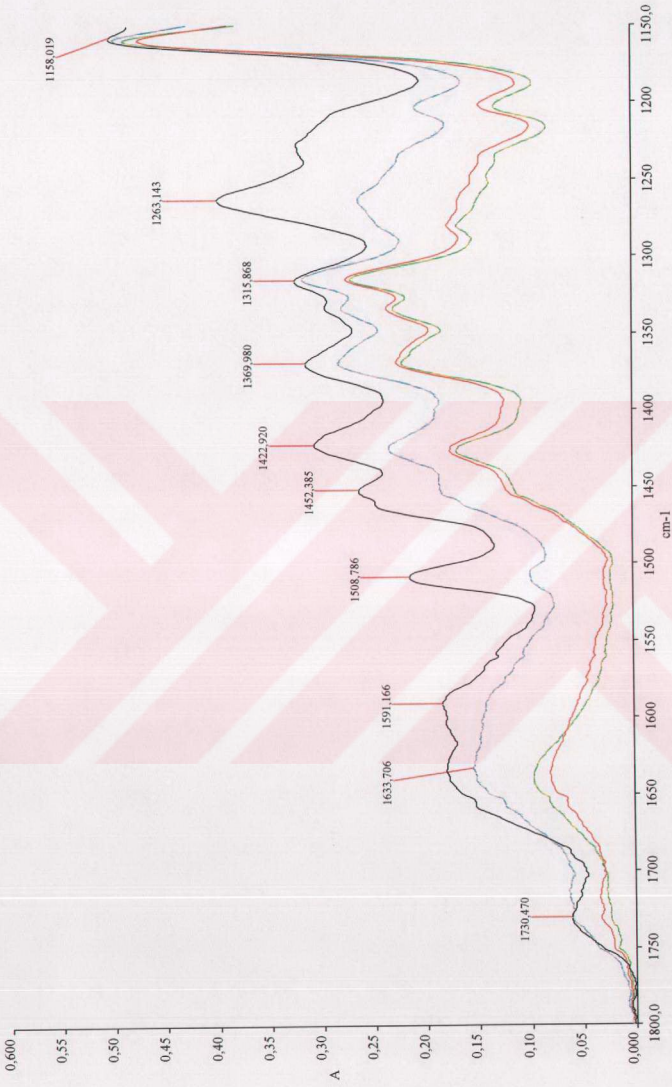




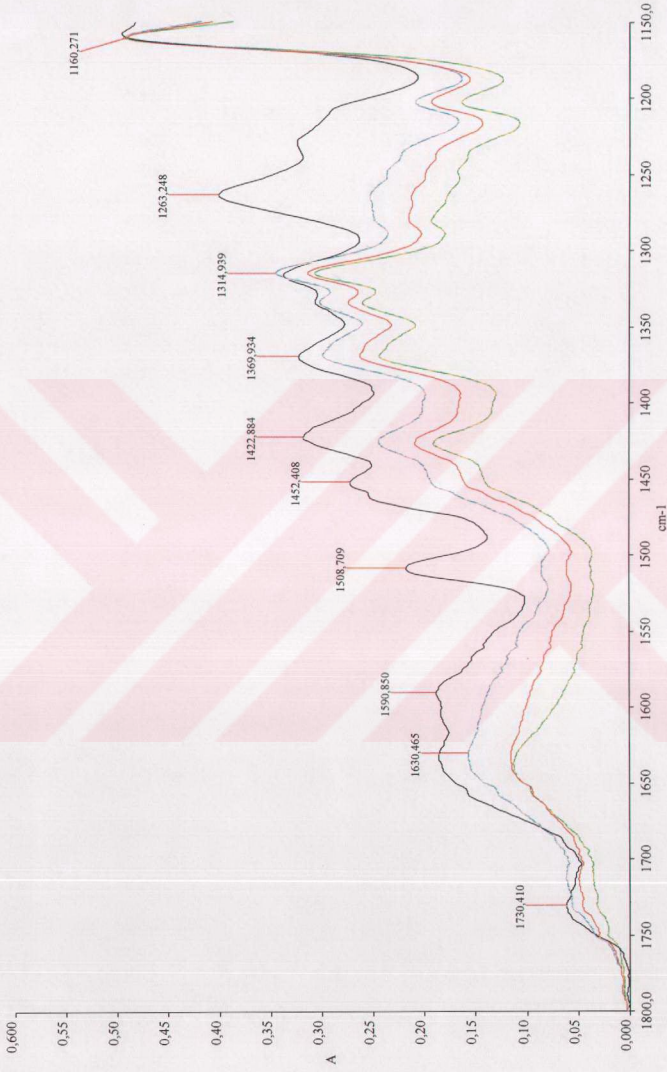
Şekil 40. CCA %1'le empenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)



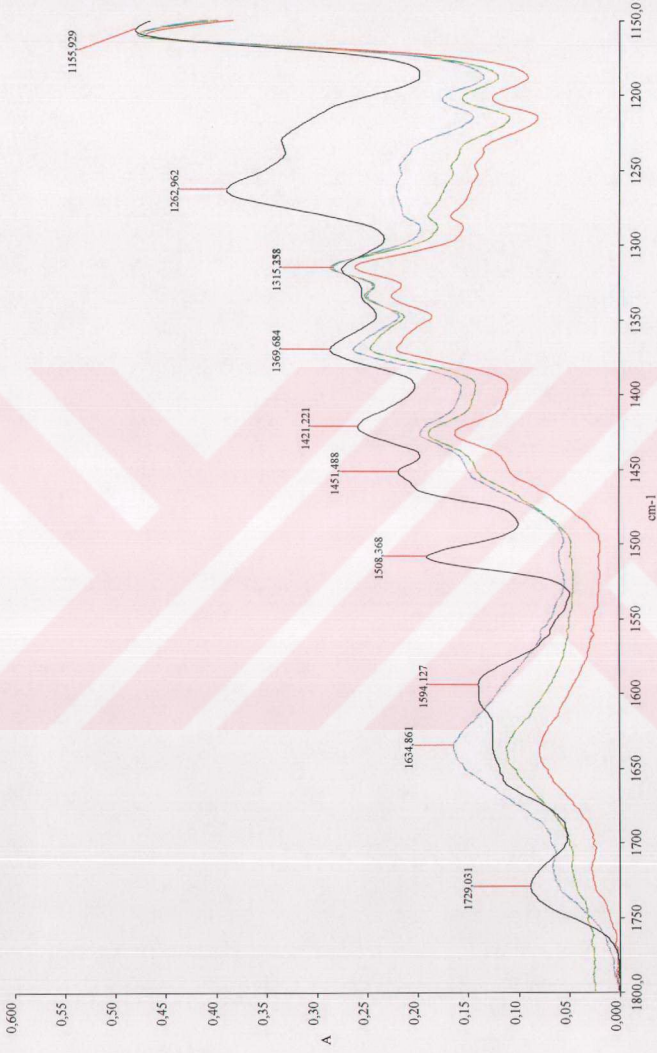
Şekil 41. CCA %62'le emprenye edilen sarıçam odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil : 600 s)



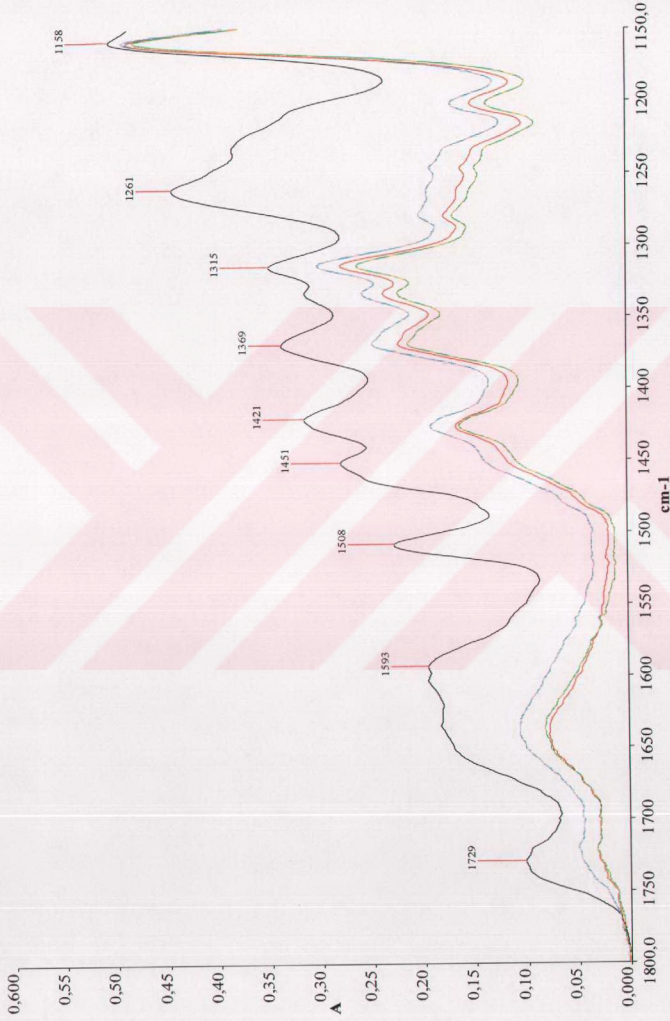
Şekil 42. ACQ-1900 %27 le emprenye edilen sarçam odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)



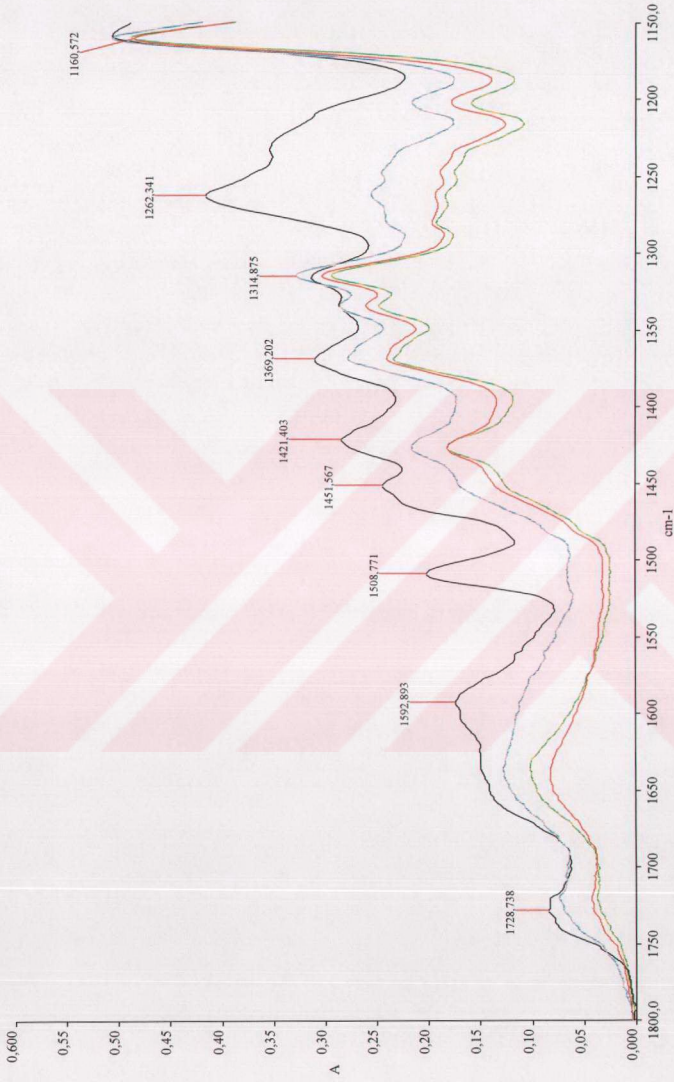
Şekil 43. ACQ-1900 %3'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)



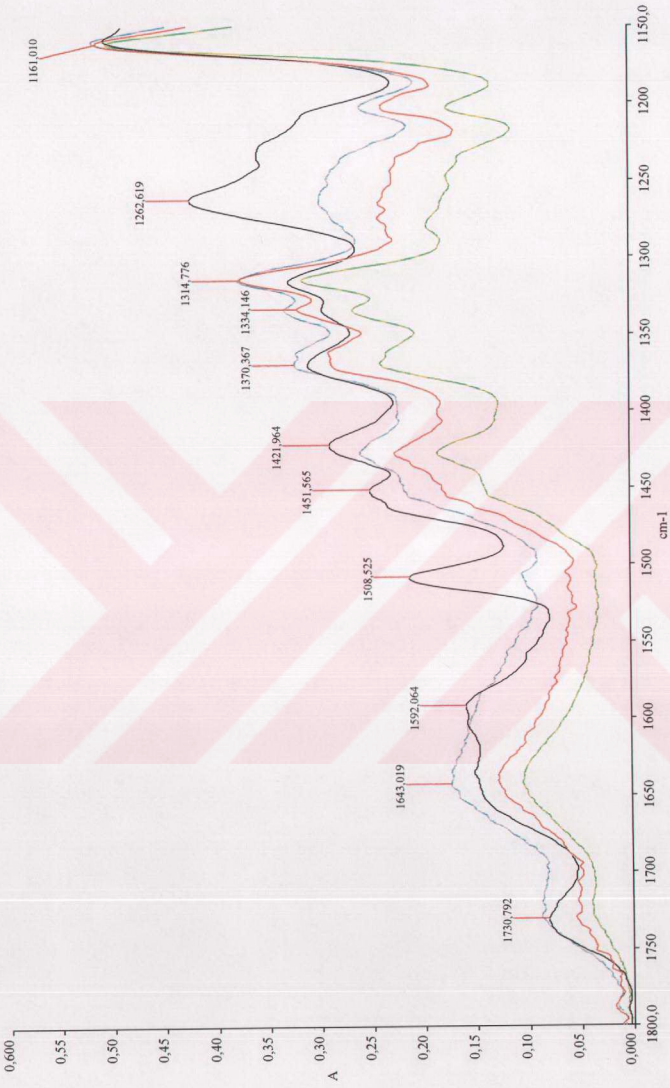
Şekil 44. ACQ-2200 %1'le emprenyeye edilen sarıçam odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)



Şekil 45. ACQ-2200 %2'le emprenye edilen sarıçam odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)

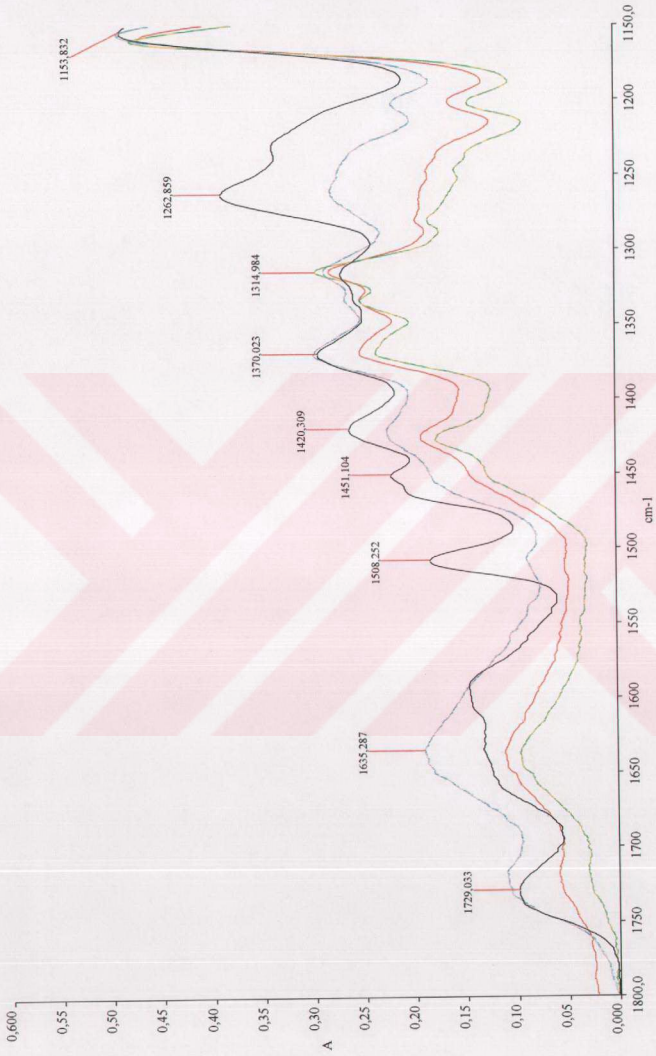


Şekil 46. Tanalith E 3491 %2'le emprenye edilen sarıçam odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)

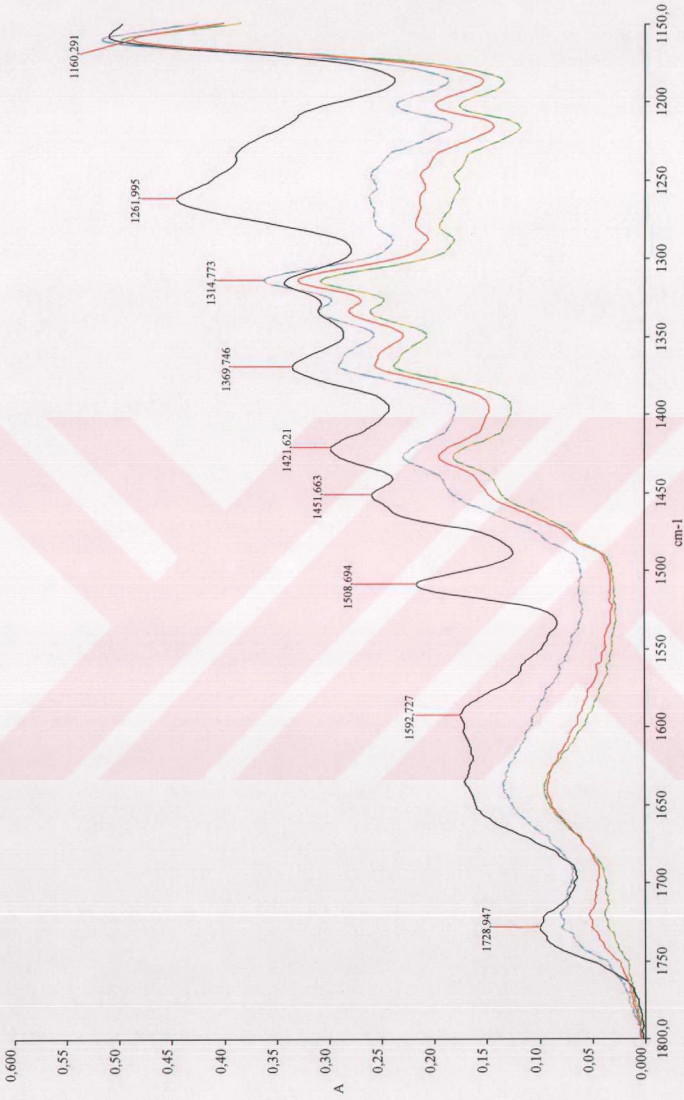


Şekil 47. Tanalith E 3491 %2.8'le emprenye edilen sarıçam odununun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)

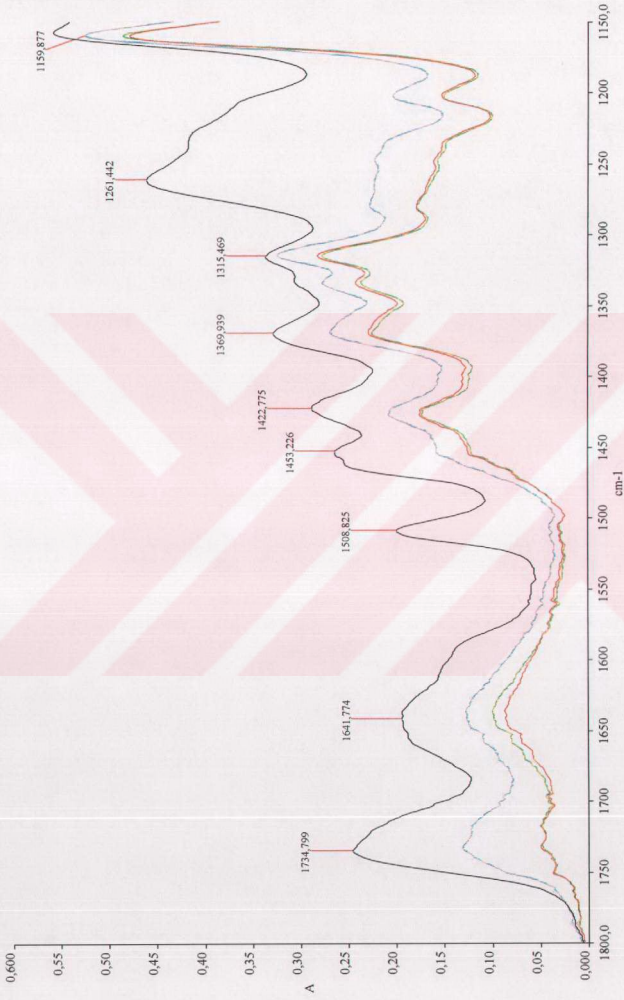




Şekil 48. Wolmanit CX-8 %1'le emprenye edilen sarıçam odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)



Şekil 49. Wolmanit CX-8 %2'le empenye edilen sarıçam odununun bekleme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)



Şekil 50. Sarıçam kontrol grubunun bekletme sürelerine ait FTIR spektrumu  
(Siyah: 000 s, Mavi: 200 s, Kırmızı: 400 s, Yeşil: 600 s)

### 3.3.YüzeY Pürüzlülüğüne İlişkin Bulgular

Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç örneklerinde meydana gelen yüzeY pürüzlülük değeri (Rz) Newman-Keuls testi sonucuyla birlikte Tablo 27'de gösterilmiştir.

Tablo 27. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç örneklerinin yüzeY pürüzlülük değeri (Rz) ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye Maddeleri	Başlangıç		200 saat		400 saat		600 saat		H.G
	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	
Kontrol	68.47	11.54	76.30	5.70	76.68	6.67	68.67	8.18	CD
CCA 1%	78.59	13.76	67.19	7.61	64.84	5.48	67.26	5.75	AB
CCA 2%	71.95	10.10	68.26	8.52	58.87	5.08	59.44	5.30	A
ACQ-1900 2%	79.44	9.06	71.31	8.75	78.06	7.62	71.85	3.88	CD
ACQ-1900 3%	80.80	8.44	85.40	6.11	84.34	8.23	73.09	8.56	E
ACQ-2200 1%	75.20	15.48	65.83	10.77	64.74	4.17	69.93	10.7	AB
ACQ-2200 2%	70.31	11.24	72.92	8.82	63.30	9.34	57.59	6.87	A
Tanalith E 3491 2%	93.77	9.43	80.35	9.32	74.68	9.20	73.01	8.62	E
Tanalith E 3491 2.8%	83.02	13.88	72.42	6.66	72.37	11.35	65.08	4.50	BC
Wolmanit CX-8 1%	77.47	8.48	84.53	8.60	78.24	7.82	75.95	8.65	DE
Wolmanit CX-8 2 %	72.37	10.71	69.96	11.46	70.26	9.35	76.07	10.50	BC

Bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilen kızılâğaç örneklerinde emprenye maddelerinin ve bekletme süresinin etkilerini belirlemek amacıyla çoğul varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 28 ve Tablo 29'da verilmiştir.

Tablo 28. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç örneklerine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	12459.6	10	1245.96	16.55	0.0000
B: Bekletme süresinin Etkisi	3605.38	3	1201.79	15.96	0.0000
Etkileşim AB	7952.12	30	265.071	3.52	0.0000
Hata	29820.7	396	75.3048		
Toplam	53837.8	439			

Tablo 29. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi

Süre (saat)	Ortalama	H.G
Başlangıç	77.40	C
200	74.04	B
400	71.49	A
600	69.81	A

Varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin, kızılâğaç örneklerinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğüne etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken, bekletme süresinin de örneklerde meydana gelen renk değişikliğine etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunmuştur. Bu iki faktörün birlikte etkisi de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlıdır. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 27’de kızılâğaç örneklerinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü (Rz) değerleri ile birlikte verilmiştir. Bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisinin Newman-Keuls testi sonucu ise Tablo 29’da gösterilmiştir.

Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerinde meydana gelen yüzey pürüzlülük (Rz) değerleri ise Newman-Keuls testi sonuçlarına göre elde edilen homojenlik gruplarıyla birlikte Tablo 30’da gösterilmiştir.

Tablo 30. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerinin yüzey pürüzlülük değeri (Rz) ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye Maddeleri	Başlangıç		200 saat		400 saat		600 saat		H.G
	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	
Kontrol	35.92	4.42	47.41	11.11	50.41	11.49	68.67	8.18	BC
CCA 1%	50.91	5.36	46.93	13.20	46.02	12.47	59.62	5.64	BC
CCA 2%	46.67	3.96	40.67	7.03	44.23	9.35	47.76	11.31	A
ACQ-1900 2%	67.20	9.53	57.94	13.49	47.04	9.06	51.32	6.93	CD
ACQ-1900 3%	49.56	10.43	44.13	7.04	45.91	8.06	41.69	8.83	A
ACQ-2200 1%	41.69	6.21	53.88	9.77	49.32	8.81	66.40	6.79	CD
ACQ-2200 2%	44.77	5.45	55.27	9.81	56.86	12.86	61.42	9.10	CD
Tanalith E 3491 2%	44.06	7.85	52.59	7.52	50.13	10.30	61.45	7.43	BCD
Tanalith E 3491 2.8%	40.75	6.72	54.11	11.56	56.37	10.69	70.99	15.79	CD
Wolmanit CX-8 1%	49.01	6.21	44.42	4.59	42.22	6.71	53.67	8.91	AB
Wolmanit CX-8 2%	45.87	5.63	61.96	10.48	57.74	12.00	61.58	5.99	D

Emprenye maddelerinin ve bekletme süresinin sarıçam örneklerinde meydana gelen yüzey pürüzlülük değerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çoğul varyans analizi sonuçları ise Tablo 31 ve Tablo 32’de gösterilmiştir.

Tablo 31. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerine emprenye maddesinin ve bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisine ilişkin çoğul varyans analizi sonuçları

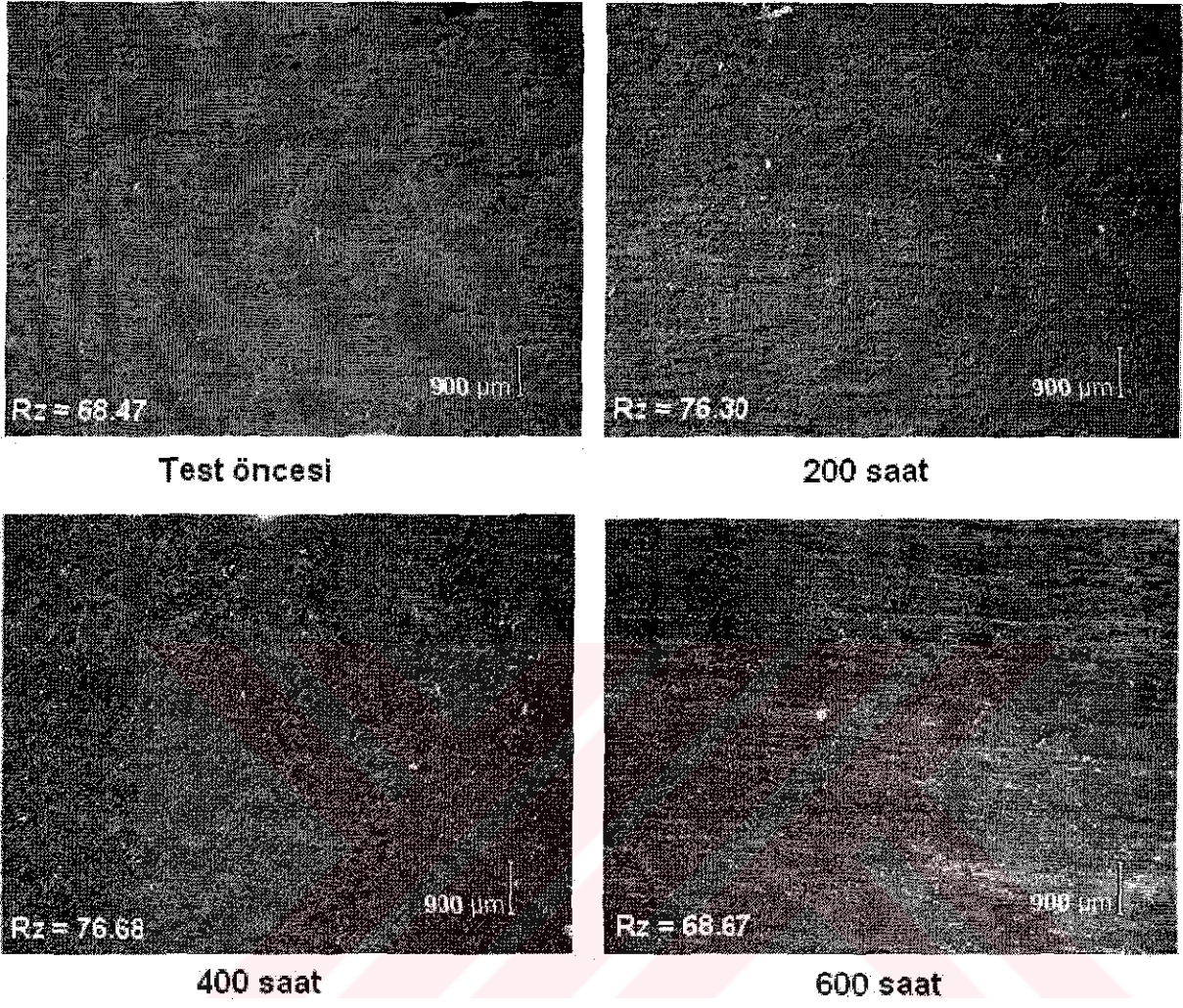
Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	7050.19	10	705.019	9.77	0.0000
B: Bekletme süresinin Etkisi	8241.06	3	2747.02	38.05	0.0000
Etkileşim AB	14717.9	30	490.597	6.80	0.0000
Hata	28589.0	396	72.1944		
Toplam	58598.2	439			

Tablo 32. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisi

Süre (saat)	Ortalama	H.G
Başlangıç	46.95	A
200	50.85	B
400	49.66	B
600	58.60	C

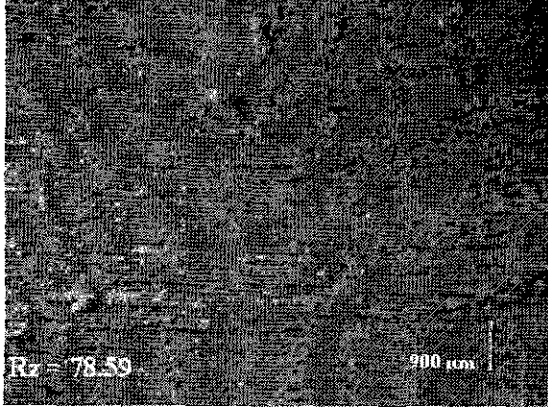
Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin, sarıçam örneklerinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğüne etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken, bekletme süresinin de örneklerde meydana gelen renk değişikliğine etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunmuştur. Bu iki faktörün birlikte etkisi de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlıdır. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 30'da sarıçam örneklerinde meydana gelen yüzey pürüzlülüğü (Rz) değerleri ile birlikte verilmiştir. Bekletme süresinin yüzey pürüzlülüğüne etkisinin Newman-Keuls testi sonucu Tablo 32'de gösterilmiştir.

Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç kontrol ve CCA % 1'le emprenye edilen örneklerin dijital mikroskop resimleri yüzey pürüzlülük değerleriyle birlikte Şekil 51 ve Şekil 52'de gösterilmiştir. Sarıçam kontrol ve CCA %1 ile emprenye edilen örneklerin dijital mikroskop resimleri ise Şekil 53 ve Şekil 54'de gösterilmiştir.

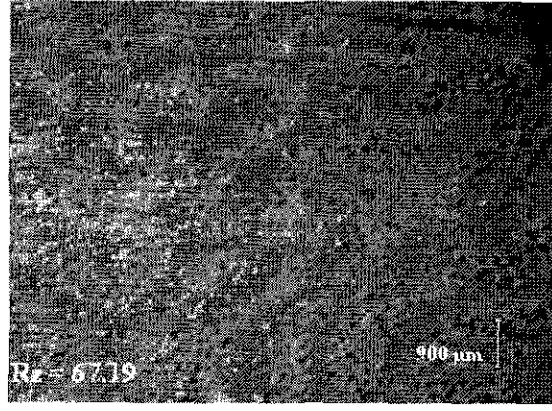


Şekil 51. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş kızılağaç kontrol grubunun dijital mikroskop görüntüsü

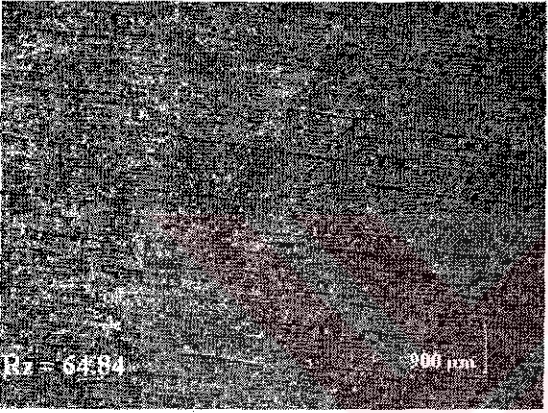




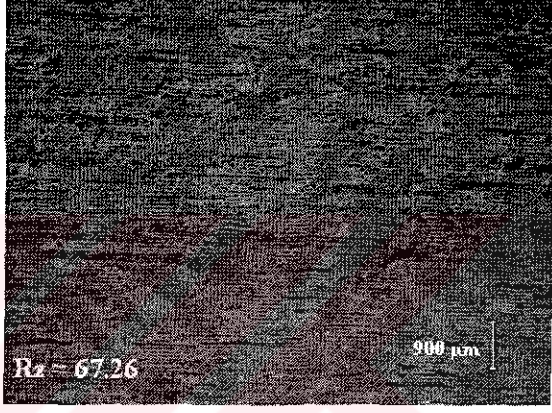
Test öncesi



200 saat

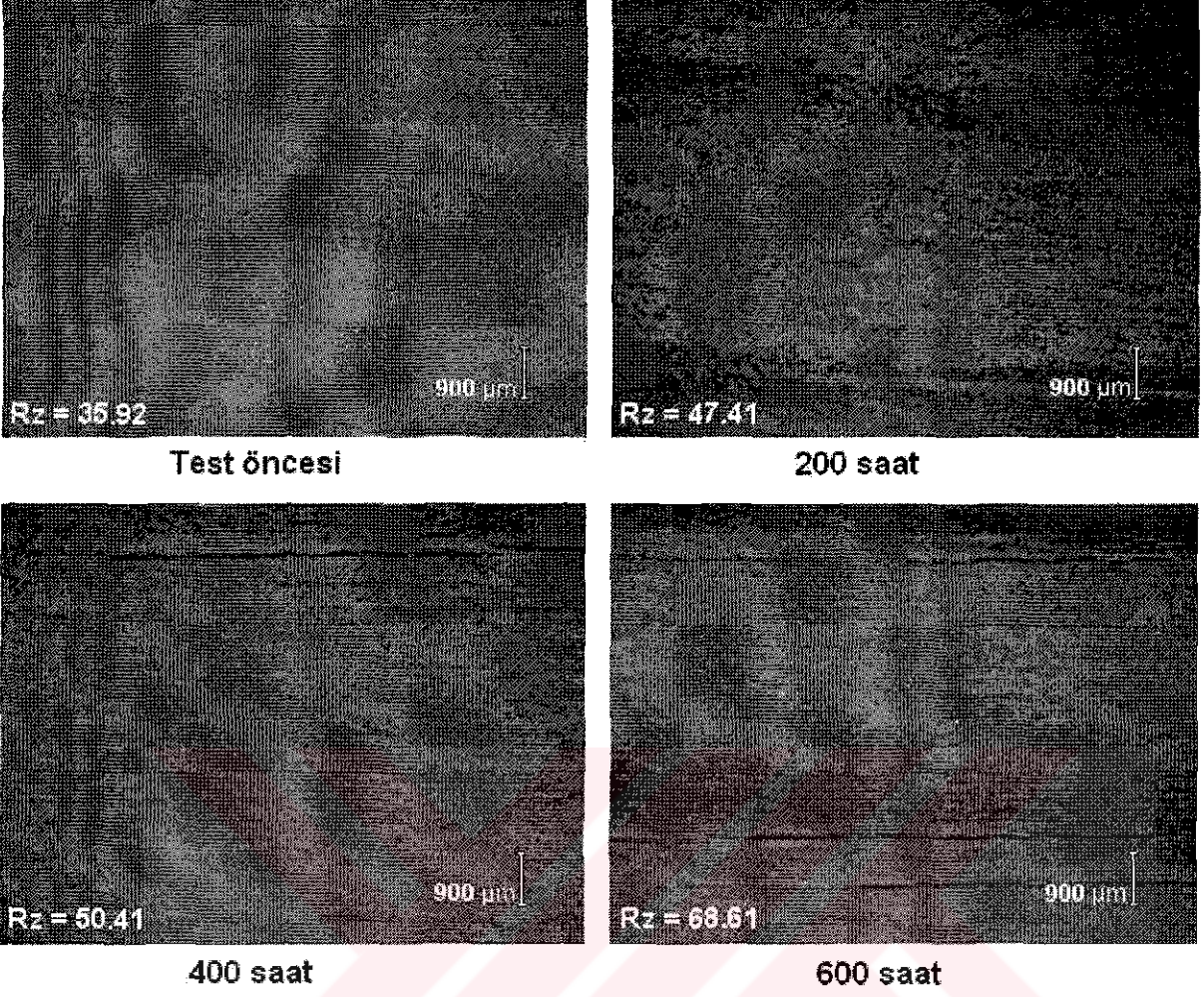


400 saat

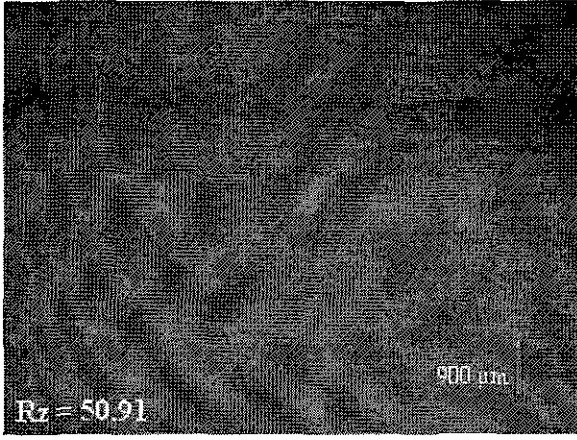
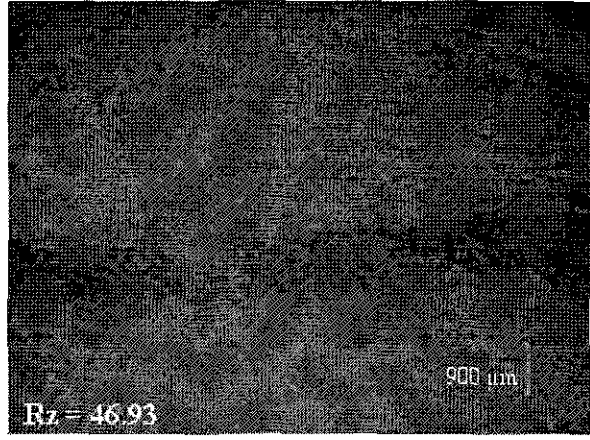
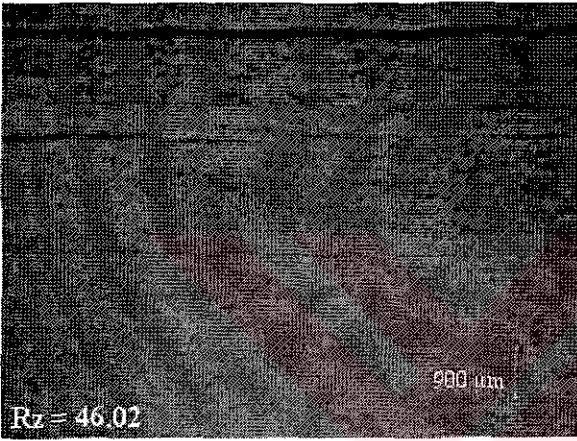
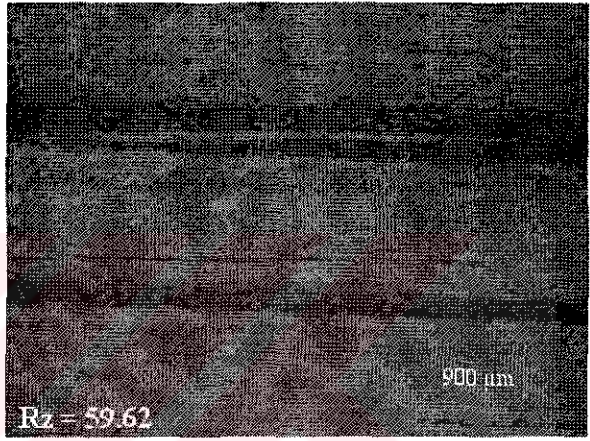


600 saat

Şekil 52. CCA %1'le emprenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş kızılağaç örneklerinin dijital mikroskop görüntüsü



Şekil 53. Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş sarıçam kontrol grubunun dijital mikroskop görüntüsü

**Test öncesi****200 saat****400 saat****600 saat**

Şekil 54. CCA %1'le emprenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmuş sarıçam örneklerinin dijital mikroskop görüntüsü

### 3.4. Emprenye Maddelerinin Yıkama Oranlarına İlişkin Bulgular

Yıkama sularından elde edilen su örneklerinden Atomik Absorpsiyon cihazında bakır analizleri gerçekleştirilmiştir. Kızılağaç örneklerinden elde edilen CuO değerleri (ppm) Tablo 33'de gösterilmiştir.

Tablo 33. Kızılağaç örneklerinde yıkanan bakıroksit (CuO) oranları (ppm)

Emprenye maddeleri	Süre (saat)								
	6	24	48	96	144	192	240	288	336
CCA %1	3.49	1.85	1.85	1.80	1.15	0.26	0.37	0.32	0.15
CCA %2	1.84	1.94	2.14	2.48	1.85	1.46	1.24	0.93	0.79
ACQ-1900 %2	11.60	12.14	7.97	8.07	5.19	3.75	2.92	1.84	1.58
ACQ-1900 %3	16.44	18.89	12.45	11.90	8.62	7.05	5.31	3.63	3.14
ACQ-2200 %1	16.25	15.37	8.55	5.37	1.00	0.26	0.15	0.04	0.02
ACQ-2200 %2	20.90	19.72	13.84	9.44	2.95	0.80	0.40	0.21	0.12
Tanalith E 3491 %2	9.44	5.59	3.58	3.14	2.64	1.00	0.64	0.37	0.32
Tanalith E 3491 %2.8	16.05	10.64	5.09	3.99	3.94	3.03	2.45	1.25	0.86
Wolmanit CX-8 %1	6.41	3.44	1.76	1.68	1.35	0.59	0.25	0.17	0.14
Wolmanit CX-8 2 %	6.62	3.67	2.09	2.08	1.40	0.71	0.41	0.27	0.17

Yıkanmış ve yıkanmamış kızılağaç odun örnekleri de Wiley değirmeninde öğütülerek atomik absorpsiyon cihazında bakır analizlerine hazırlanmıştır. Yıkanan ve yıkanmayan kızılağaç odun örneklerinde kalan bakır miktarı ise Tablo 34'de gösterilmiştir.

Tablo 34. Kızılağaç odun örneklerinde yıkama öncesi ve sonrası kalan bakır oksit miktarları

Emprenye maddeleri	Yıkama öncesi CuO (ppm)	Yıkama sonrası CuO (ppm)	Yıkanmayan bakır miktarı (%)
CCA %1	1.09	0.96	88.07
CCA %2	2.28	2.15	94.30
ACQ-1900 %2	3.98	3.91	98.24
ACQ-1900 %3	6.53	5.86	89.74
ACQ-2200 %1	0.89	0.55	61.80
ACQ-2200 %2	1.94	0.79	40.72
Tanalith E 3491 %2	2.25	1.29	57.33
Tanalith E 3491 %2.8	3.35	2.65	79.10
Wolmanit CX-8 %1	1.33	1.05	78.95
Wolmanit CX-8 2 %	2.69	1.48	55.02

Sarıçam örneklerinden elde edilen yıkama sularının atomik absorpsiyon analiz sonuçları ise Tablo 35’de gösterilmiştir.

Tablo 35. Sarıçam örneklerinde yıkanan bakıroksit (CuO) oranları (ppm)

Emprenye maddeleri	Süre (saat)								
	6	24	48	96	144	192	240	288	336
CCA %1	2.17	2.54	2.14	1.88	1.44	1.09	0.84	0.70	0.58
CCA %2	0.23	1.98	1.41	2.25	1.92	2.19	1.60	1.10	1.35
ACQ-1900 %2	8.75	9.84	7.22	5.21	2.77	1.99	1.14	0.74	0.64
ACQ-1900 %3	14.30	16.30	13.21	11.79	7.64	5.11	3.58	2.48	2.18
ACQ-2200 %1	19.87	12.67	5.72	2.50	0.36	0.06	0.04	0.00	0.00
ACQ-2200 %2	16.92	15.75	11.19	6.66	2.95	1.05	0.29	0.10	0.06
Tanalith E 3491 %2	6.70	3.82	2.80	2.58	2.22	0.96	0.50	0.35	0.43
Tanalith E 3491 %2.8	8.34	5.53	3.59	3.07	2.09	1.19	0.65	0.61	0.61
Wolmanit CX-8 %1	9.56	4.94	2.64	1.28	0.61	0.31	0.21	0.15	0.15
Wolmanit CX-8 2 %	5.75	3.23	2.23	1.49	0.76	0.33	0.20	0.16	0.14

Yıkanmış ve yıkanmamış sarıçam örneklerinde kalan bakıroksit (CuO) miktarları ise Tablo 36’ da verilmiştir.

Tablo 36. Sarıçam odun örneklerinde yıkanma öncesi ve sonrası kalan bakır oksit miktarları

Emprenye maddeleri	Yıkanma öncesi CuO (ppm)	Yıkanma sonrası CuO (ppm)	Yıkanmayan bakır miktarı (%)
CCA %1	1.29	1.18	91.47
CCA %2	1.50	1.30	86.67
ACQ-1900 %2	3.63	3.25	89.53
ACQ-1900 %3	7.30	6.53	89.45
ACQ-2200 %1	1.04	0.59	56.73
ACQ-2200 %2	1.41	0.88	62.41
Tanalith E 3491 %2	1.44	1.18	81.94
Tanalith E 3491 %2.8	2.15	1.82	84.65
Wolmanit CX-8 %1	1.58	1.38	87.34
Wolmanit CX-8 2 %	0.99	0.85	85.86

### 3.5. Çürüklük Testine Ait Bulgular

Kızılağaç test ve kontrol örnekleri *Coniophora puteana* ve *Coriolus versicolor* mantar türleriyle çürüklük testine tabi tutulmuşlardır. Örneklerin yıkanma işlemi AWPA E 11-97 standardına göre yapılmıştır. *C. puteana* mantarına tabi tutulan kıızılağaç örneklerinin ağırlık kaybı ve homojenlik grupları Tablo 37’de gösterilmiştir.

Emprenye maddelerinin ağırlık kaybına etkisini belirlemek amacıyla basit varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 38’de gösterilmiştir.

Tablo 37. Kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Yıkanmış / Yıkanmamış	<i>Coniophora puteana</i>					
		Test			Kontrol		
		Ort.	St.sp	HG	Ort.	St.sp	HG
CCA %1	Yıkanmış	0.117	0.092	A	29.395	11.487	CDEF
	Yıkanmamış	0.508	0.195	A	32.192	2.840	DEFGH
CCA %2	Yıkanmış	0.315	0.234	A	31.735	8.149	CDEFG
	Yıkanmamış	0.144	0.156	A	30.511	6.898	CDEFG
ACQ-1900 %2	Yıkanmış	0.052	0.033	A	39.267	5.155	HI
	Yıkanmamış	1.200	0.556	A	35.304	7.015	EFGH
ACQ-1900 %3	Yıkanmış	0,401	0,227	A	34.103	3.876	EFGH
	Yıkanmamış	1.839	0.354	A	28.953	11.756	BCD
ACQ -2200 %1	Yıkanmış	0.528	0.840	A	37.130	2.178	GHI
	Yıkanmamış	0.452	0.238	A	35.288	2.441	EFGH
ACQ-2200 %2	Yıkanmış	0.166	0.070	A	22.559	5.916	B
	Yıkanmamış	0.893	0.371	A	42.332	8.908	I
Tanalith E 3491 %2	Yıkanmış	0.444	0.113	A	33.528	6.954	EFGH
	Yıkanmamış	0.509	0.236	A	35.178	3.788	EFGH
Tanalith E 3491 %2.8	Yıkanmış	0.462	0.185	A	28.688	6.919	CDE
	Yıkanmamış	0.604	0.148	A	33.456	5.915	EFGH
Wolmanit CX-8 %1	Yıkanmış	0.241	0.151	A	24.995	9.456	BC
	Yıkanmamış	0.625	0.437	A	29.558	6.845	CDEFG
Wolmanit CX-8 2%	Yıkanmış	0.072	0.049	A	36.521	6.300	FGHI
	Yıkanmamış	0.608	0.365	A	35.414	5.097	EFGH

Tablo 38. *C. puteana* mantarına maruz bırakılan kıızılağaç örneklerinin basit varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
Gruplar arası	64942.4	39	1665.19	107.67	0.0000
Gruplar içi	3093.05	200	15.4653		
Toplam	68035.5	239			

Yapılan varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddeleri ve kontrol gruplarının ağırlık kaybı üzerine etkisi % 0.1 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Newman-Keuls sonuçlarına göre emprenye maddelerinin homojenlik grupları arasında bir fark olmadığı bulunmuştur.

*C. versicolor* mantarına tabi tutulan kızılağaç örneklerinin ağırlık kaybı ve homojenlik grupları ise Tablo 39'da gösterilmiştir.

Tablo 39. Kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Yıkanmış / Yıkanmamış	<i>Coriolus versicolor</i>					
		Test			Kontrol		
		Ort.	St.sp	H.G	Ort.	St.sp	H.G
CCA %1	Yıkanmış	13.870	6.433	BC	63.879	3.753	I
	Yıkanmamış	1.158	0.705	A	50.046	4.232	EFG
CCA %2	Yıkanmış	0.413	0.170	A	46.154	3.285	E
	Yıkanmamış	1.067	0.838	A	54.808	5.100	G
ACQ-1900 %2	Yıkanmış	0.134	0.082	A	47.824	3.926	EF
	Yıkanmamış	2.196	1.742	A	55.667	4.496	GH
ACQ-1900 %3	Yıkanmış	0.217	0.100	A	52.357	6.252	EFG
	Yıkanmamış	2.512	0.337	A	61.466	2.669	HI
ACQ-2200 %1	Yıkanmış	27.321	4.843	D	51.102	3.220	EFG
	Yıkanmamış	14.779	4.433	BC	63.162	4.233	I
ACQ-2200 %2	Yıkanmış	19.205	5.433	C	54.967	6.579	G
	Yıkanmamış	10.947	6.353	B	61.758	4.170	HI
Tanalith E 3491 %2	Yıkanmış	0.639	0.558	A	49.134	6.675	EFG
	Yıkanmamış	3.067	1.631	A	55.603	2.919	GH
Tanalith E 3491 %2.8	Yıkanmış	0.709	0.429	A	49.385	6.826	EFG
	Yıkanmamış	1.261	0.698	A	54.425	2.669	FG
Wolmanit CX-8 %1	Yıkanmış	2.778	2.031	A	50.855	3.738	EFG
	Yıkanmamış	9.154	2.829	B	55.919	2.548	GH
Wolmanit CX-8 2%	Yıkanmış	15.085	4.202	BC	63.073	2.903	I
	Yıkanmamış	3.351	1.836	A	53.624	7.316	GH

Emprenye maddelerinin ağırlık kaybına etkisini belirlemek amacıyla basit varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 40'da gösterilmiştir.

Tablo 40. *C. versicolor* mantarına maruz bırakılan kızılağaç örneklerinin basit varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
Gruplar arası	150014.0	39	3846.52	263.49	0.0000
Gruplar içi	2905.11	200	14.5985		
Toplam	152919.0	239			

Yapılan varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddeleri ve kontrol gruplarının ağırlık kaybı üzerine etkisi % 0.1 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Yıkanmış ve yıkanmamış grupların Newman-Keuls sonuçları ise Tablo 39'da gösterilmiştir.

Sarıçam test ve kontrol örnekleri ise *Poria placenta* ve *Coniophora puteana* mantar türleri kullanılarak 8 haftalık çürüklük testine tabi tutulmuşlardır. *Poria placenta* mantarı kullanılarak yapılan çürüklük testinin sonuçları ve homojenlik grupları Tablo 41'de gösterilmiştir. Basit varyans analizi sonuçları ise Tablo 42'de gösterilmiştir.

Tablo 41. Sarıçam örneklerinin meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Yıkanmış / Yıkanmamış	<i>Poria placenta</i>					
		Test			Kontrol		
		Ort.	St.sp	H.G	Ort.	St.sp	H.G
CCA %1	Yıkanmış	0.123	0.063	A	39.490	2.775	EFG
	Yıkanmamış	0.327	0.130	A	40.545	2.332	FGH
CCA %2	Yıkanmış	0.145	0.075	A	38.068	2.739	EF
	Yıkanmamış	0.270	0.205	A	43.072	5.224	GHIJ
ACQ-1900 %2	Yıkanmış	1.337	0.273	A	41.713	1.543	FGHI
	Yıkanmamış	0.808	0.508	A	44.814	4.178	HIJ
ACQ-1900 %3	Yıkanmış	0.911	0.146	A	43.856	3.004	GHIJ
	Yıkanmamış	1.511	0.250	A	44.036	1.686	HIJ
ACQ-2200 %1	Yıkanmış	20.304	1.955	D	36.742	3.197	E
	Yıkanmamış	5.843	1.255	B	46.207	2.352	IJ
ACQ-2200 %2	Yıkanmış	4.645	1.948	AB	42.736	4.929	GHIJ
	Yıkanmamış	1.526	0.894	A	50.029	4.488	K
Tanalith E 3491 %2	Yıkanmış	14.664	1.355	C	45.972	2.418	IJ
	Yıkanmamış	0.518	0.224	A	44.209	1.694	HIJ
Tanalith E 3491 %2.8	Yıkanmış	4.010	2.523	AB	46.736	2.673	J
	Yıkanmamış	0.138	0.121	A	43.301	2.041	GHIJ
Wolmanit CX-8 %1	Yıkanmış	0.628	0.274	A	42.082	3.629	GHI
	Yıkanmamış	0.069	0.050	A	40.490	3.693	FGH
Wolmanit CX-8 %2	Yıkanmış	0.681	0.334	A	42.958	4.371	GHIJ
	Yıkanmamış	0.891	0.145	A	44.689	2.185	HIJ

Tablo 42. *Poria placenta* mantarına maruz bırakılan sarıçam örneklerinin basit varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
Gruplar arası	100869.0	39	2586.38	459.01	0.0000
Gruplar içi	1126.94	200	5.63472		
Toplam	101996.0	239			



Yapılan varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddeleri ve kontrol gruplarının ağırlık kaybı üzerine etkisi % 0.1 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Yıkanmış ve yıkanmamış grupların Newman-Keuls sonuçları ise Tablo 41’de gösterilmiştir.

*C. puteana* mantarıyla çürüklük testine tabi tutulan sarıçam örneklerinde oluşan ağırlık kayıpları ise Newman-Keuls sonuçlarıyla birlikte Tablo 43’de gösterilmiştir.

Tablo 43. Sarıçam örneklerinin meydana gelen ağırlık kaybı ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Yıkanmış / Yıkanmamış	<i>Coniophora puteana</i>					
		Test			Kontrol		
		Ort.	St.sp	H.G	Ort.	St.sp	H.G
CCA %1	Yıkanmış	0.132	0.075	A	55.926	3.027	DE
	Yıkanmamış	0.201	0.165	A	55.022	2.305	CDE
CCA %2	Yıkanmış	0.177	0.179	A	51.375	3.953	CD
	Yıkanmamış	0.279	0.117	A	49.612	4.284	CD
ACQ-1900 %2	Yıkanmış	0.264	0.110	A	53.951	7.231	CDE
	Yıkanmamış	1.105	0.494	A	55.825	4.506	DE
ACQ-1900 %3	Yıkanmış	0.327	0.102	A	51.426	6.421	CD
	Yıkanmamış	2.523	0.454	A	59.438	2.567	E
ACQ-2200 %1	Yıkanmış	19.009	4.830	B	54.446	4.725	CDE
	Yıkanmamış	1.352	1.863	A	54.398	3.999	CDE
ACQ-2200 %2	Yıkanmış	1.596	2.239	A	53.885	5.239	CDE
	Yıkanmamış	1.137	0.624	A	51.610	2.341	CD
Tanalith E 3491 %2	Yıkanmış	0.194	0.140	A	52.125	3.585	CD
	Yıkanmamış	0.284	0.229	A	50.172	9.021	CD
Tanalith E 3491 %2.8	Yıkanmış	0.432	0.204	A	50.470	2.978	CD
	Yıkanmamış	0.642	0.258	A	48.562	4.164	C
Wolmanit CX-8 %1	Yıkanmış	1.171	1.432	A	54.149	1.696	CDE
	Yıkanmamış	0.659	0.299	A	52.897	0.966	CD
Wolmanit CX-8 2%	Yıkanmış	0.214	0.240	A	51.220	5.871	CD
	Yıkanmamış	0.891	0.145	A	52.769	3.572	CD

Tablo 44. *Coniophora puteana* mantarına maruz bırakılan sarıçam örneklerinin basit varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
Gruplar arası	160819.0	39	4123.58	402.85	0.0000
Gruplar içi	2047.19	200	10.2359		
Toplam	162867.0	239			

Yapılan varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddeleri ve kontrol gruplarının ağırlık kaybı üzerine etkisi % 0.1 yanılma olasılığıyla anlamlı bulunmuştur. Yıkanmış ve yıkanmamış grupların Newman-Keuls sonuçları ise Tablo 43'de gösterilmiştir.

Çürüklük deneyi sonrası petri kaplarından alınan örneklerin rutubetli haldeki ağırlıkları tartılarak rutubet miktarları belirlenmiştir. Çürüklük testine tabi tutulan kızılağaç örneklerinin rutubet miktarları Tablo 45'de gösterilmiştir. Sarıçam örneklerinin rutubet miktarları ise Tablo 46'da verilmiştir.

Tablo 45. Kızılağaç örneklerinin çürüklük testi sonrası rutubet miktarları

Emprenye maddeleri	Yıkanmış / Yıkanmamış	<i>Coniophora puteana</i>				<i>Coriolus versicolor</i>			
		Test		Kontrol		Test		Kontrol	
		Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp
CCA %1	Yıkanmamış	32.99	2.74	83.58	27.23	43.25	4.96	126.07	22.79
	Yıkanmış	49.07	5.31	78.85	19.95	145.03	21.43	218.40	8.99
CCA %2	Yıkanmamış	30.36	2.45	71.35	13.02	32.11	3.31	166.92	25.01
	Yıkanmış	44.09	7.39	101.05	20.14	93.52	25.04	178.81	25.60
ACQ-1900 %2	Yıkanmamış	33.30	2.10	77.88	10.16	35.43	2.46	170.54	24.48
	Yıkanmış	90.28	4.34	62.40	11.18	84.54	8.77	203.86	28.98
ACQ-1900 %3	Yıkanmamış	37.63	4.17	67.63	9.03	41.45	9.87	137.97	13.49
	Yıkanmış	113.9	13.03	67.42	3.71	85.00	3.44	266.83	22.30
ACQ-2200 %1	Yıkanmamış	37.41	12.83	79.59	11.38	174.39	18.60	166.80	27.85
	Yıkanmış	70.58	6.12	62.79	5.43	165.96	7.60	180.10	39.22
ACQ-2200 %2	Yıkanmamış	30.94	2.15	69.84	10.44	141.87	22.88	215.96	31.15
	Yıkanmış	83.39	10.40	81.53	18.77	100.60	16.40	251.43	25.21
Tanalith E 3491 %2	Yıkanmamış	35.76	2.73	82.87	13.56	34.98	1.84	187.35	24.36
	Yıkanmış	84.04	14.87	88.06	12.84	112.78	25.02	160.25	12.48
Tanalith E 3491 %2.8	Yıkanmamış	33.02	1.83	70.50	7.62	36.78	4.75	175.89	24.19
	Yıkanmış	116.8	10.60	75.70	11.94	85.97	13.02	196.95	24.96
Wolmanit CX-8 %1	Yıkanmamış	34.81	2.87	112.83	38.86	49.29	10.77	194.43	28.12
	Yıkanmış	68.87	9.00	66.28	8.44	124.42	13.21	167.57	31.00
Wolmanit CX-8 2%	Yıkanmamış	36.11	4.85	77.64	7.05	56.07	8.56	242.83	22.59
	Yıkanmış	72.60	8.62	72.03	8.25	152.82	16.65	277.84	31.62

Tablo 46. Sarıçam örneklerinin çürüklük testi sonrası rutubet miktarları

Emprenye maddeleri	Yıkanmış / Yıkanmamış	<i>Porta placenta</i>				<i>Coniophora puteana</i>			
		Test		Kontrol		Test		Kontrol	
		Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp	Ort.	St.sp
CCA %1	Yıkanmamış	35.10	4.31	88.00	7.32	30.92	0.35	100.62	4.61
	Yıkanmış	45.35	11.06	81.94	6.36	33.42	1.47	91.84	4.90
CCA %2	Yıkanmamış	33.21	7.13	82.63	8.37	32.89	4.26	90.55	7.40
	Yıkanmış	41.58	14.79	82.98	10.15	32.30	1.72	87.00	7.27
ACQ-1900 %2	Yıkanmamış	36.68	2.61	75.65	2.93	39.14	2.59	93.97	11.74
	Yıkanmış	54.09	5.18	74.50	6.24	117.80	19.00	90.36	7.79
ACQ-1900 %3	Yıkanmamış	41.43	3.16	76.11	5.69	44.82	2.55	98.01	9.58
	Yıkanmış	66.56	7.09	75.40	3.90	119.99	15.11	106.44	6.72
ACQ-2200 %1	Yıkanmamış	66.18	5.29	91.59	9.19	56.47	17.43	88.15	9.97
	Yıkanmış	76.82	13.64	81.63	6.22	82.09	17.97	144.89	3.68
ACQ-2200 %2	Yıkanmamış	43.71	7.86	79.06	9.41	52.15	9.14	95.69	6.74
	Yıkanmış	54.96	14.82	72.63	1.78	110.68	14.13	91.45	4.05
Tanalith E 3491 %2	Yıkanmamış	55.85	4.59	86.75	4.64	36.97	5.46	93.08	8.57
	Yıkanmış	33.73	0.90	81.33	5.35	75.79	11.88	95.04	15.62
Tanalith E 3491 %2.8	Yıkanmamış	39.74	1.50	79.21	6.76	39.75	2.37	87.39	4.07
	Yıkanmış	38.10	3.03	78.81	5.60	110.30	4.31	89.4	5.92
Wolmanit CX-8 %1	Yıkanmamış	30.74	0.64	89.80	5.80	38.21	6.89	91.55	3.66
	Yıkanmış	35.60	1.02	84.67	5.08	118.07	29.32	184.98	3.79
Wolmanit CX-8 %2	Yıkanmamış	31.92	0.41	89.30	8.41	48.59	13.43	97.92	6.09
	Yıkanmış	41.24	5.65	83.10	4.33	135.95	18.85	106.80	14.40

### 3.6. Mikrokozmoz Testine Ait Bulgular

Emprenye maddelerinin test edildiği ve açık alan denemelerinin yapıldığı Simlångsdalen (İsveç) toprağında CCA ve bakır içeren diğer emprenye maddelerinin etkinliği 76 gün süreyle laboratuvar ortamında test edilmiştir. Toprakta yoğun olarak esmer çürüklük mantarları bulunmakta olup en etkin tür ise "*Leucogyrophana pinastri*" dir.

Mikrokozmoz deneyi sonucunda kızılığaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve homojenlik grupları Tablo 47'de gösterilmiştir. Emprenye maddesinin ve yıkanma işleminin etkisini belirlemek amacıyla çoğul varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 48 ve Tablo 49'da gösterilmiştir.

Tablo 47. Simlångsdalen toprağında çürüklüğü bırakılan kızılğaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls test sonuçları ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Kod	Yıkanmış / Yıkanmamış	Ağırlık kaybı (%)		H.G
			Ortalama	St.Sp	
Kontrol			17.072	3.219	C
CCA %1	1	Yıkanmış Yıkanmamış	0.582 0.961	0.534 0.443	AB
CCA %2	2	Yıkanmış Yıkanmamış	0.459 0.269	0.082 0.106	A
ACQ-1900 %2	3	Yıkanmış Yıkanmamış	1.230 0.312	0.484 0.081	AB
ACQ-1900 %3	4	Yıkanmış Yıkanmamış	2.020 0.456	0.451 0.191	AB
ACQ -2200 %1	5	Yıkanmış Yıkanmamış	2.504 2.299	0.931 1.048	B
ACQ-2200 %2	6	Yıkanmış Yıkanmamış	2.067 0.470	0.426 0.201	AB
Tanalith E 3491 %2	7	Yıkanmış Yıkanmamış	1.362 1.276	1.007 0.306	AB
Tanalith E 3491 %2.8	8	Yıkanmış Yıkanmamış	1.340 0.617	0.432 0.457	AB
Wolmanit CX-8 %1	9	Yıkanmış Yıkanmamış	0.661 0.914	0.177 0.379	AB
Wolmanit CX-8 2%	10	Yıkanmış Yıkanmamış	1.772 0.811	0.283 0.500	AB

Tablo 48. Mikrokozmoz testine tabi tutulan kızılğaç örneklerinin çoğul varyans analizi sonucu

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	5156.09	10	515.609	224.17	0.0000
B: yıkanma	9.09133	1	9.09133	3.95	0.0489
Etkileşim AB	15.1802	10	1.51802	0.66	0.7595
Hata	294.408	128	2.30006		
Toplam	5473.25	149			

Tablo 49. Newman-Keuls test sonucuna göre yıkanmanın ağırlık kaybına etkisi

Yıkanmış/ Yıkanmamış	n	Ortalama	H.G
Yıkanmamış	75	2.19223	A
Yıkanmış	75	2.70259	B

Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybına etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı, yıkanma etkisi de % 5 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken her ikisinin etkileşiminin ağırlık kaybına etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 48’de gösterilmiştir.

Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve homojenlik grupları ise Tablo 50’de gösterilmiştir. Emprenye maddesinin ve yıkanma işleminin ağırlık kaybı üzerine etkisini belirlemek amacıyla çoğul varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 51 ve Tablo 52’de gösterilmiştir.

Tablo 50. Simlångsdalen toprağında çürüklüğü bırakılan sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls test sonuçları ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Kod	Yıkanmış / Yıkanmamış	Ağırlık kaybı (%)		H.G
			Ortalama	St.sp	
Kontrol			26.260	5.842	B
CCA %1	1	Yıkanmış Yıkanmamış	0.609 0.374	0.241 0.135	A
CCA %2	2	Yıkanmış Yıkanmamış	0.490 0.760	0.227 0.387	A
ACQ-1900 %2	3	Yıkanmış Yıkanmamış	4.301 0.944	0.310 0.344	A
ACQ-1900 %3	4	Yıkanmış Yıkanmamış	4.959 0.944	1.111 0.673	A
ACQ -2200 %1	5	Yıkanmış Yıkanmamış	1.926 0.619	0.419 (0.167)	A
ACQ-2200 %2	6	Yıkanmış Yıkanmamış	4.152 1.093	0.532 0.448	A
Tanalith E 3491 %2	7	Yıkanmış Yıkanmamış	2.511 0.349	0.681 0.149	A
Tanalith E 3491 %2.8	8	Yıkanmış Yıkanmamış	3.221 0.694	0.338 0.251	A
Wolmanit CX-8 %1	9	Yıkanmış Yıkanmamış	1.097 1.601	0.530 0.537	A
Wolmanit CX-8 2%	10	Yıkanmış Yıkanmamış	2.151 0.568	0.460 0.425	A

Tablo 51. Mikrokozmoz testine tabi tutulan sarıçam örneklerinin çoğul varyans analizi sonucu

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	14591.5	10	1459.15	206.02	0.0000
B: yıkanma	88.0712	1	88.0712	12.43	0.0006
Etkileşim AB	83.9587	10	8.39587	1.19	0.3066
Hata	906.578	128	7.08264		
Toplam	15655.3	149			

Tablo 52. Newman-Keuls test sonucuna göre yıkanmanın ağırlık kaybına etkisi

Yıkanmış/ Yıkanmamış	n	Ortalama	H.G
Yıkanmamış	75	3.10944	A
Yıkanmış	75	4.69791	B

Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybına etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı, yıkanma etkisinin de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunurken her ikisinin etkileşiminin ağırlık kaybına etkisinin olmadığı belirlenmiştir. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 50'de gösterilmiştir.

Deney sonrası örneklerin yaş haldeki ağırlıkları belirlenerek rutubet miktarları tespit edilmiştir. Kontrol ve test örneklerin içerdikleri rutubet miktarları Tablo 53'de gösterilmiştir.

Tablo 53. Örneklerin test sonrası rutubet miktarları

Emprenye maddeleri	Yıkanmış / Yıkanmamış	Kızılâğaç		Sarıçam	
		Rutubet miktarı (%)		Rutubet miktarı (%)	
Kontrol		Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp
				66.676	6.43
CCA %1	Yıkanmış	44.882	2.42	38.777	0.62
	Yıkanmamış	36.770	1.53	37.421	0.61
CCA %2	Yıkanmış	42.635	1.46	35.407	0.41
	Yıkanmamış	36.651	1.81	37.500	0.37
ACQ-1900 %2	Yıkanmış	49.988	3.73	47.744	0.49
	Yıkanmamış	41.117	7.09	46.050	1.55
ACQ-1900 %3	Yıkanmış	50.728	2.07	50.205	0.61
	Yıkanmamış	39.413	2.46	47.836	1.20
ACQ-2200 %1	Yıkanmış	45.432	4.87	41.868	1.37
	Yıkanmamış	39.790	0.99	39.581	0.99
ACQ-2200 %2	Yıkanmış	43.216	2.24	48.361	1.08
	Yıkanmamış	37.210	1.09	49.995	1.47
Tanalith E 3491 %2	Yıkanmış	45.090	2.91	46.396	2.09
	Yıkanmamış	37.605	1.81	45.328	0.98
Tanalith E 3491 %2.8	Yıkanmış	42.718	0.89	47.469	1.39
	Yıkanmamış	37.328	1.52	46.664	1.30
Wolmanit CX-8 %1	Yıkanmış	42.392	1.15	44.174	1.46
	Yıkanmamış	37.661	1.01	46.737	0.81
Wolmanit CX-8 2%	Yıkanmış	44.917	4.14	47.157	0.96
	Yıkanmamış	39.863	1.51	45.116	1.22

### 3.7. Hızlandırılmış Toprak Testine Ait Bulgular

Emprenyeli örnekler, AWPA E 14-94 standardına göre toprakla temas testine tabi tutulmuşlardır. Belirli periyotlarda topraktan rastlantısal çıkartılan örneklerin ağırlık kayıpları, elastikiyet modülü, eğilme direnci ve AWPA E7 standardına göre çürüklük derecesi belirlenmiştir.

DIN 52 186 standardına göre belirlenen, deney öncesi örneklerin elastikiyet modülü ve çürüklük derecesi Tablo 54'de gösterilmiştir.

Tablo 54. Kızılağaç ve sarıçam örneklerinin deney öncesi elastikiyet modülü değerleri ve çürüklük derecesi

Emprenye maddeleri	Kızılağaç		Sarıçam		Çürüklük derecesi (AWPA E7)
	Elastikiyet modülü (N/mm <sup>2</sup> )		Elastikiyet modülü (N/mm <sup>2</sup> )		
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp	
Kontrol	10878	1042	10031	1269	10
CCA %1	10677	1403	9369	997	10
CCA %2	10812	1424	9010	996	10
ACQ-1900 %2	11145	1157	8857	1043	10
ACQ-1900 %3	11463	1609	9554	1035	10
ACQ-2200 %1	10449	1384	10310	1294	10
ACQ-2200 %2	10910	1253	9154	537	10
Tanalith E 3491 %2	11533	1462	8898	577	10
Tanalith E 3491 %2.8	11045	1449	8251	779	10
Wolmanit CX-8 %1	12007	1403	10621	1337	10
Wolmanit CX-8 %2	11330	1461	9016	873	10

60 gün ve 120 gün süreyle hızlandırılmış toprakla temas testine tabi tutulan kıızılağaç örneklerinin test süresinin sonunda belirlenen elastikiyet modülü ve çürüklük derecesi Tablo 55’de verilmiştir.

Tablo 55. Kızılağaç örneklerinin farklı bekletme periyodu sonundaki elastikiyet modülü ve çürüklük derecesi

Emprenye maddeleri	60 gün		Çürüklük derecesi (AWPA E7)	120 gün		Çürüklük derecesi (AWPA E7)
	Elastikiyet modülü (N/mm <sup>2</sup> )			Elastikiyet modülü (N/mm <sup>2</sup> )		
	Ort.	St.sp	Ort.	Ort.	St.sp	Ort.
Kontrol	4310	882	4.5	2769	540	0.8
CCA %1	7935	1263	9.42	6019	1389	7.92
CCA %2	10605	1444	10	9587	1273	9.67
ACQ-1900 %2	10953	1705	10	10122	1383	9.67
ACQ-1900 %3	10605	1635	10	10344	1804	9.83
ACQ-2200 %1	4064	819	4.83	2345	672	3.33
ACQ-2200 %2	8774	1666	8.25	5067	1195	7.17
Tanalith E 3491 %2	11124	806	10	10401	1530	9.64
Tanalith E 3491 %2.8	10969	1182	10	10364	1784	9.92
Wolmanit CX-8 %1	10345	1334	9.75	7277	955	8.75
Wolmanit CX-8 %2	10449	1823	10	9659	1422	9.33

Hızlandırılmış toprakla temas testine maruz bırakılan örneklerin elastikiyet modülünde meydana gelen azalma miktarları Tablo 56’de gösterilmiştir.



Tablo 56. Kızılağaç örneklerinde elastikiyet modülündeki azalma miktarı ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Elastikiyet modülü azalma miktarı (%)		H.G
	60 gün	120 gün	
Kontrol	60.38	74.54	A
CCA %1	25.68	43.63	B
CCA %2	1.91	11.33	CD
ACQ-1900 %2	1.72	9.18	D
ACQ-1900 %3	7.48	9.76	D
ACQ -2200 %1	61.11	77.56	A
ACQ -2200 %2	19.58	53.56	B
Tanalith E 3491 %2	3.55	9.81	D
Tanalith E 3491 %2.8	0.69	6.17	D
Wolmanit CX-8 %1	13.84	39.39	C
Wolmanit CX-8 %2	7.78	14.75	D

Emprenye maddelerinin ve toprakla temasta bekletme süresinin elastikiyet modülü üzerine etkisinin araştırılması için örnekler üzerinde çoğul varyans analizi ve homojenlik gruplarının belirlenmesi için ise Newman-Keuls testi yapılmıştır. Çoğul varyans sonuçları Tablo 57 ve Tablo 58'de, homojenlik grupları ise Tablo 56'de gösterilmiştir.

Tablo 57. Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş kızılağaç örneklerinin elastikiyet modülü değerlerine ait çoğul varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	1.98562E9	10	1.98562E8	132.67	0.0000
B: Bekletme süresi	1.18101E9	2	5.90506E8	394.54	0.0000
Etkileşim AB	1.03846E9	20	5.19232E7	34.69	0.0000
Hata	7.88765E8	527	1.49671E6		
Toplam	4.60244E9	559			

Tablo 58. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin elastikiyet modülü değerine etkisi

Bekletme süresi (gün)	n	Ortalama	H.G
120	140	7632.16	A
60	140	9103.02	B
0	280	11113.5	C

Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin kızılağaç örneklerinde elde edilen elastikiyet modülüne etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile; toprakla temasta bekletme süresinin etkisi ise % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken, her ikisinin etkileşiminin elastikiyet modülü değerine etkisi de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunmuştur. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 56'de gösterilmiştir.

Hızlandırılmış toprakla temas testine maruz bırakılan kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ise Tablo 59'da gösterilmiştir.

Tablo 59. Kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	60 günlük ağırlık kaybı (%)		120 günlük ağırlık kaybı (%)		H.G
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp	
Kontrol	20.404	3.122	25.747	3.846	E
CCA %1	8.734	1.750	13.953	1.214	D
CCA %2	2.545	0.460	4.214	1.082	B
ACQ-1900 %2	1.062	0.195	0.718	0.286	A
ACQ-1900 %3	1.375	0.173	1.071	0.181	A
ACQ -2200 %1	19.527	3.711	26.543	3.697	E
ACQ -2200 %2	7.965	1.417	16.490	4.576	D
Tanalith E 3491 %2	1.050	0.245	1.455	0.414	A
Tanalith E 3491 %2.8	0.725	0.190	0.712	0.248	A
Wolmanit CX-8 %1	4.241	1.148	9.593	1.804	C
Wolmanit CX-8 %2	1.848	0.514	4.453	1.388	B

Emprenye maddelerinin ve bekletme süresinin örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla çoğul varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 60 ve Tablo 61'de verilmiştir.

Tablo 60. Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş kızılağaç örneklerinin ağırlık kaybı değerlerine ait çoğul varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	20822.4	10	2082.24	480.44	0.0000
B: Bekletme süresi	712.218	1	712.218	164.33	0.0000
Etkileşim AB	628.176	10	62.8176	14.49	0.0000
Hata	1118.17	258	4.33401		
Toplam	23352.3	279			

Tablo 61. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin ağırlık kaybı üzerine etkisi

Bekletme süresi (gün)	n	Ortalama	H.G
60	140	6.31616	A
120	140	9.54087	B

Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybına etkisinin % 0.1 yanılma olasılığı ile; bekletme süresi etkisinin ise % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunurken, her ikisinin etkileşiminin ağırlık kaybı üzerine etkisinin de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunmuştur. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 59'da gösterilmiştir.

60 ve 120 günlük toprakla temasta bırakılan örneklerin bekletme süresinin sonunda çıkarılan örneklerin eğilme direnci değerleri ise Tablo 62'de gösterilmiştir. Emprenye maddelerinin ve bekletme süresinin eğilme direnci üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla çoğul varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 63 ve Tablo 64'de gösterilmiştir. Homojenlik grupları ise Tablo 62'de gösterilmiştir.

Tablo 62. Kızılağaç örneklerinin farklı bekletme periyodu sonundaki eğilme direnci ve ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Eğilme direnci ( $N/mm^2$ )				H.G
	60 gün		120 gün		
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp	
Kontrol	47.64	9.99	24.46	7.68	B
CCA %1	82.12	9.82	66.10	8.97	D
CCA %2	104.19	15.59	91.41	10.34	F
ACQ-1900 %2	111.57	9.14	96.83	10.57	F
ACQ-1900 %3	106.87	12.93	98.46	14.85	F
ACQ-2200 %1	33.86	7.58	20.63	3.53	A
ACQ-2200 %2	77.86	13.57	42.74	13.92	C
Tanalith E 3491 %2	103.14	13.83	98.53	9.99	F
Tanalith E 3491 %2.8	111.10	12.22	97.03	13.26	F
Wolmanit CX-8 %1	90.88	13.54	70.65	7.54	E
Wolmanit CX-8 %2	104.07	11.28	93.43	10.77	F

Tablo 63. Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş kıvılcık örneklerinin eğilme direnci değerlerine ait çoğul varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	219861.0	10	21986.1	206.92	0.0000
B: Bekletme süresi	16933.9	1	16933.9	159.37	0.0000
Etkileşim AB	4254.19	10	425.419	4.00	0.0000
Hata	27413.0	258	106.252		
Toplam	269786.0	279			

Tablo 64. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin eğilme direnci üzerine etkisi

Bekletme süresi (gün)	n	Ortalama	H.G
120	140	72.7568	A
60	140	88.4808	B

Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin kıvılcık örneklerinde meydana gelen eğilme direnci üzerine etkisinin % 0.1 yanılma olasılığı ile; bekletme süresi etkisinin ise % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunurken, her ikisinin etkileşiminin eğilme direnci üzerine etkisi de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunmuştur. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 62’de gösterilmiştir.

Farklı bekletme sürelerinin sonunda sarıçam örneklerinin elastikiyet modülü ve çürüklük derecelendirilmesinde elde edilen bulgular Tablo 65’de gösterilmiştir. Elastikiyet modülünde meydana gelen azalma miktarı ise homojenlik gruplarıyla birlikte Tablo 66’da verilmiştir.

Tablo 65. Sarıçam örneklerinin farklı bekletme periyodu sonundaki elastikiyet modülü ve çürüklük derecesi

Emprenye maddeleri	60 gün		Çürüklük derecesi (AWPA E7)	120 gün		Çürüklük derecesi (AWPA E7)
	Elastikiyet modülü (N/mm <sup>2</sup> )			Elastikiyet modülü (N/mm <sup>2</sup> )		
	Ort.	St.sp	Ort.	Ort.	St.sp	Ort.
Kontrol	7004	1342	9.27	4817	660	8.73
CCA %1	8698	789	10	8224	985	9.80
CCA %2	8909	902	10	8597	817	10
ACQ-1900 %2	8279	1079	10	7998	858	9.71
ACQ-1900 %3	8858	1341	10	8266	1006	10
ACQ -2200 %1	10252	1162	9.83	9454	734	8.75
ACQ -2200 %2	8706	611	10	7018	881	9.78
Tanalith E 3491 %2	8685	641	10	8125	908	9.89
Tanalith E 3491 %2.8	8027	595	10	7545	979	10
Wolmanit CX-8 %1	9764	2510	10	9120	1128	9.50
Wolmanit CX-8 %2	8637	945	10	8008	787	9.75

Tablo 66. Sarıçam örneklerinde elastikiyet modülündeki azalma miktarı ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Elastikiyet modülü azalma miktarı (%)		H.G
	60 gün	120 gün	
Kontrol	30.18	51.98	A
CCA %1	7.16	12.22	CD
CCA %2	1.12	4.58	D
ACQ-1900 %2	6.72	9.70	CD
ACQ-1900 %3	7.28	13.48	D
ACQ -2200 %1	0.56	8.30	E
ACQ -2200 %2	4.89	23.33	BC
Tanalith E 3491 %2	2.39	8.69	CD
Tanalith E 3491 %2.8	2.71	8.56	B
Wolmanit CX-8 %1	8.07	14.13	E
Wolmanit CX-8 %2	4.20	11.18	CD

Emprenye maddelerinin ve toprakla temasta bekletme süresinin sarıçam örneklerinin elastikiyet modülü üzerine etkisinin araştırılması için çoğul varyans analizi ve Newman-Keuls testi yapılmıştır. Çoğul varyans sonuçları Tablo 67 ve Tablo 68'de, homojenlik grupları ise Tablo 66'da gösterilmiştir.

Tablo 67. Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş sarıçam örneklerinin elastikiyet modülü değerlerine ait çoğul varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	3.07303E8	10	3.07303E7	35.82	0.0000
B: Bekletme süresi	1.91034E8	2	9.5517E7	111.35	0.0000
Etkileşim AB	2.38483E8	20	1.19242E7	13.90	0.0000
Hata	4.52074E8	527	857826.0		
Toplam	1.20018E9	559			

Tablo 68. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin elastikiyet modülü değerine etkisi

Bekletme süresi (gün)	n	Ortalama	H.G
120	140	7936.64	A
60	140	8710.97	B
0	280	9370.14	C

Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin sarıçam örneklerinde elde edilen elastikiyet modülüne etkisi % 0.1 yanılma olasılığı ile; bekletme süresinin etkisi ise % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken, her ikisinin etkileşiminin elastikiyet direnci değerine etkisinin de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunmuştur. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 66’da gösterilmiştir.

Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ise Tablo 69’da homojenlik gruplarıyla birlikte verilmiştir.

Tablo 69. Sariçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	60 günlük ağırlık kaybı (%)		120 günlük ağırlık kaybı (%)		H.G
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp	
Kontrol	6.632	1.528	11.808	1.503	C
CCA %1	0.765	0.498	1.466	1.236	AB
CCA %2	0.525	0.280	0.700	0.335	A
ACQ-1900 %2	1.113	0.528	1.186	0.596	AB
ACQ-1900 %3	1.143	0.756	1.229	0.936	AB
ACQ -2200 %1	0.485	0.293	1.204	0.694	A
ACQ -2200 %2	0.957	0.427	2.119	1.140	B
Tanalith E 3491 %2	0.672	0.286	1.149	0.583	AB
Tanalith E 3491 %2.8	1.015	0.305	1.426	0.667	AB
Wolmanit CX-8 %1	0.618	0.438	1.360	0.716	AB
Wolmanit CX-8 %2	0.444	0.316	0.664	0.311	A

Emprenye maddelerinin ve bekletme süresinin örneklerde meydana gelen ağırlık kaybı üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla çoğul varyans analizi yapılmış ve sonuçlar Tablo 70 ve Tablo 71'de verilmiştir.

Tablo 70. Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş sarıçam örneklerinin ağırlık kaybı değerlerine ait çoğul varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	2328.79	10	232.879	402.92	0.0000
B: Bekletme süresi	56.6292	1	56.6292	97.98	0.0000
Etkileşim AB	195.418	10	19.5418	33.81	0.0000
Hata	149.117	258	0.577973		
Toplam	2766.4	279			

Tablo 71. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin ağırlık kaybı üzerine etkisi

Bekletme süresi (gün)	n	Ortalama	H.G
60	140	1.30336	A
120	140	2.21266	B

Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı üzerine etkisinin % 0.1 yanılma olasılığı ile; bekletme süresi etkisinin ise % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunurken her ikisinin etkileşiminin ağırlık kaybı üzerine etkisinin de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunmuştur. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 69’da gösterilmiştir.

Hızlandırılmış toprakla temas testine bırakılan örneklerin 60 gün ve 120 gün sonrası eğilme direnci değerleri ise Tablo 72’de gösterilmiştir.

Tablo 72. Sarıçam örneklerinin farklı bekletme periyodu sonundaki eğilme direnci ve Newman-Keuls testi sonucu ( $P \leq 0.05$ )

Emprenye maddeleri	Eğilme direnci (N/mm <sup>2</sup> )				H.G
	60 gün		120 gün		
	Ortalama	St.sp	Ortalama	St.sp	
Kontrol	67.75	6.76	52.38	6.04	A
CCA %1	91.09	5.88	83.15	7.32	E
CCA %2	92.05	6.42	87.08	6.27	E
ACQ-1900 %2	83.03	8.04	79.98	3.53	CD
ACQ-1900 %3	88.45	10.44	83.22	5.81	DE
ACQ-2200 %1	103.53	9.06	92.97	8.09	F
ACQ-2200 %2	82.18	5.71	64.59	10.81	B
Tanalith E 3491 %2	89.32	7.90	80.21	8.46	DE
Tanalith E 3491 %2.8	80.01	3.20	77.89	6.44	C
Wolmanit CX-8 %1	112.75	8.35	99.59	10.27	G
Wolmanit CX-8 %2	81.33	4.91	74.60	7.34	C

Emprenye maddelerinin ve bekletme süresinin eğilme direnci üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla çoğul varyans analizi yapılmış ve sonuçları Tablo 73 ve Tablo 74’de gösterilmiştir. Homojenlik grupları ise Tablo 72’de gösterilmiştir.

Tablo 73. Hızlandırılmış toprak testine tabi tutulmuş sarıçam örneklerinin eğilme direnci değerlerine ait çoğul varyans analizi

Varyans kaynağı	Kareler Toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler Ortalaması	F-Hesap	Önem düzeyi
A: Emprenye maddelerinin Etkisi	44432.7	10	4443.27	98.89	0.0000
B: Bekletme süresi	5200.48	1	5200.48	115.75	0.0000
Etkileşim AB	1683.84	10	168.384	3.75	0.0001
Hata	11591.8	258	44.9296		
Toplam	63497.7	279			



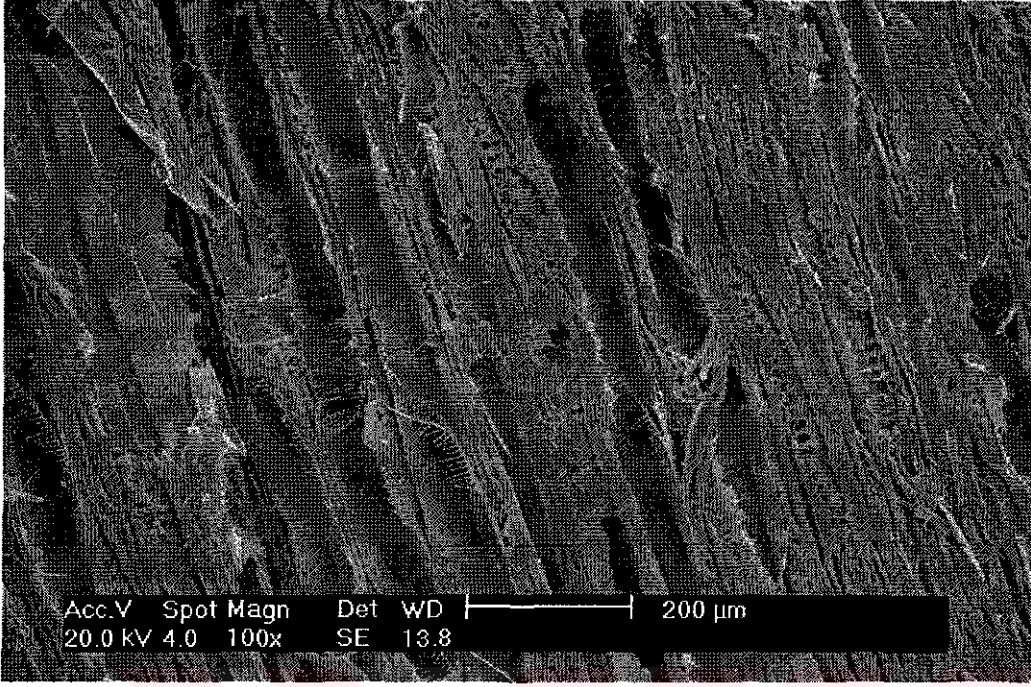
Tablo 74. Newman-Keuls test sonucuna göre bekletme süresinin eğilme direnci üzerine etkisi

Bekletme süresi (gün)	n	Ortalama	H.G
120	140	79.6005	A
60	140	88.3143	B

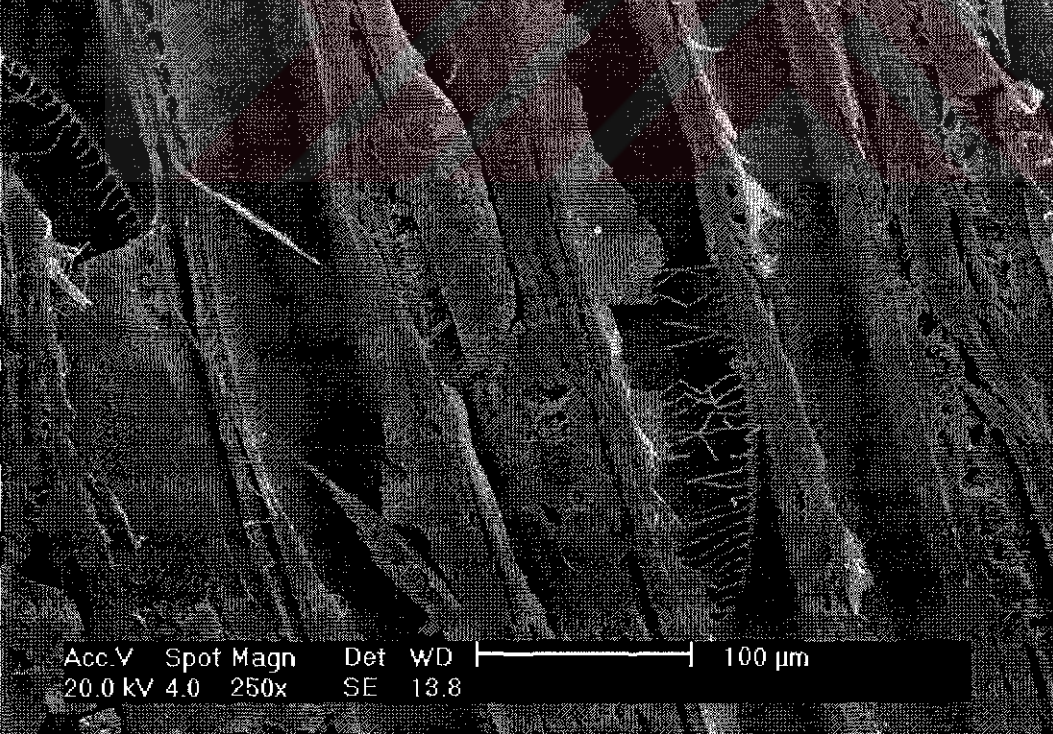
Yapılan çoğul varyans analizi sonucuna göre; emprenye maddelerinin sarıçam örneklerinde meydana gelen eğilme direnci üzerine etkisinin % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı, bekletme süresi etkisinin ise % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı olduğu bulunurken, her ikisinin etkileşiminin eğilme direnci üzerine etkisinin de % 0.1 yanılma olasılığı ile anlamlı bulunmuştur. Emprenye maddelerinin çoğul varyans kaynakları ortalamalarının karşılaştırılması için yapılan Newman-Keuls testi sonuçları Tablo 72’de gösterilmiştir.

### 3.8. Ultramikroskopik İncelemeye İlişkin Bulgular

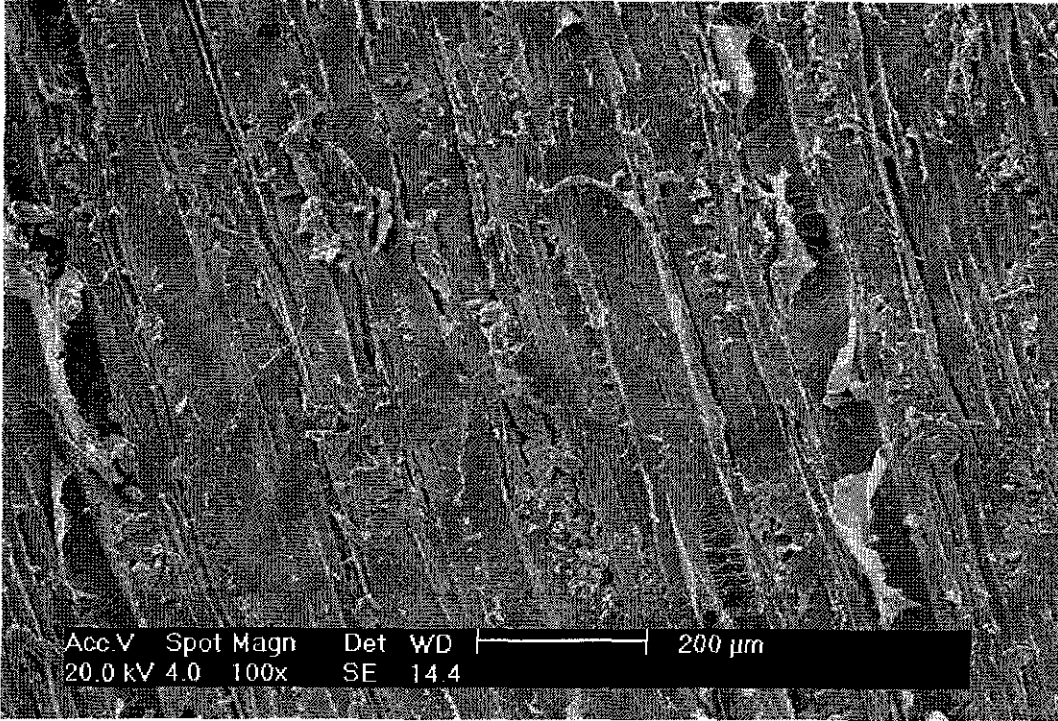
Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç ve sarıçam örneklerinin elektron mikroskobu çalışmasında elde edilen bulgular aşağıda TEM fotoğrafları olarak verilmiştir (Şekil 55-86).



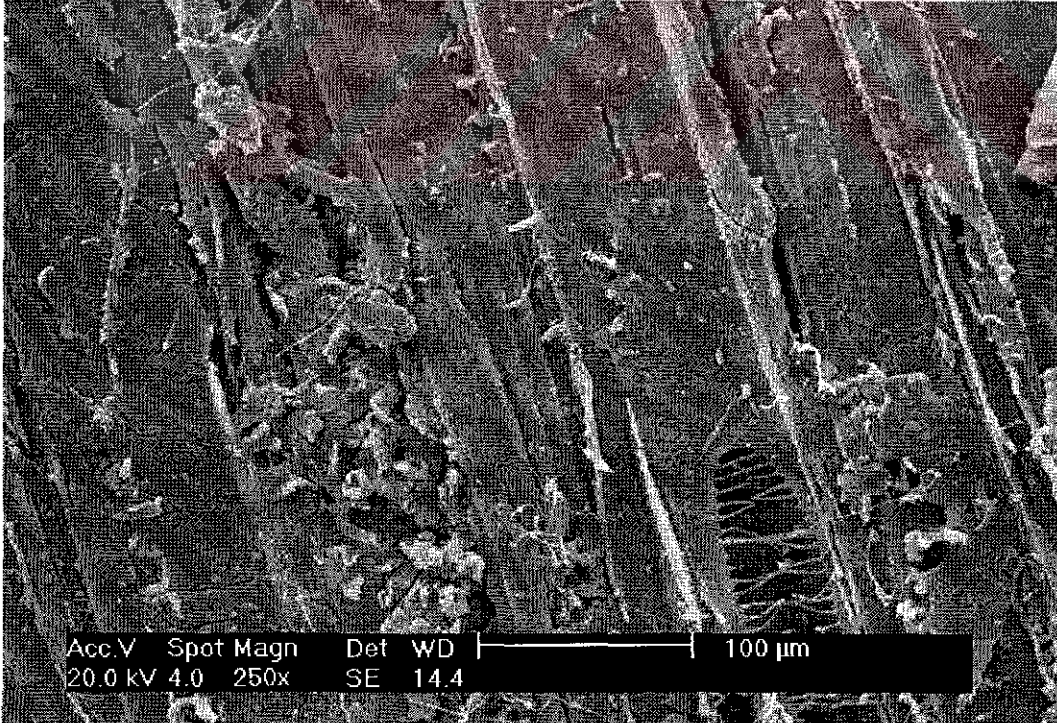
Şekil 55. Kızılağaç kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi



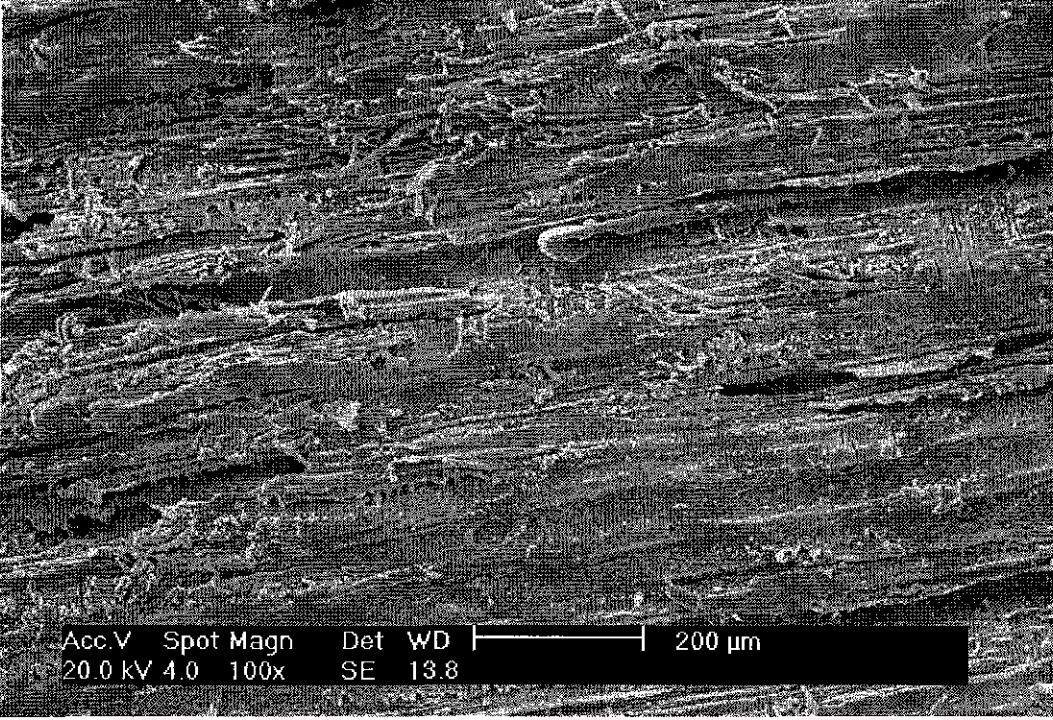
Şekil 56. Kızılağaç kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi



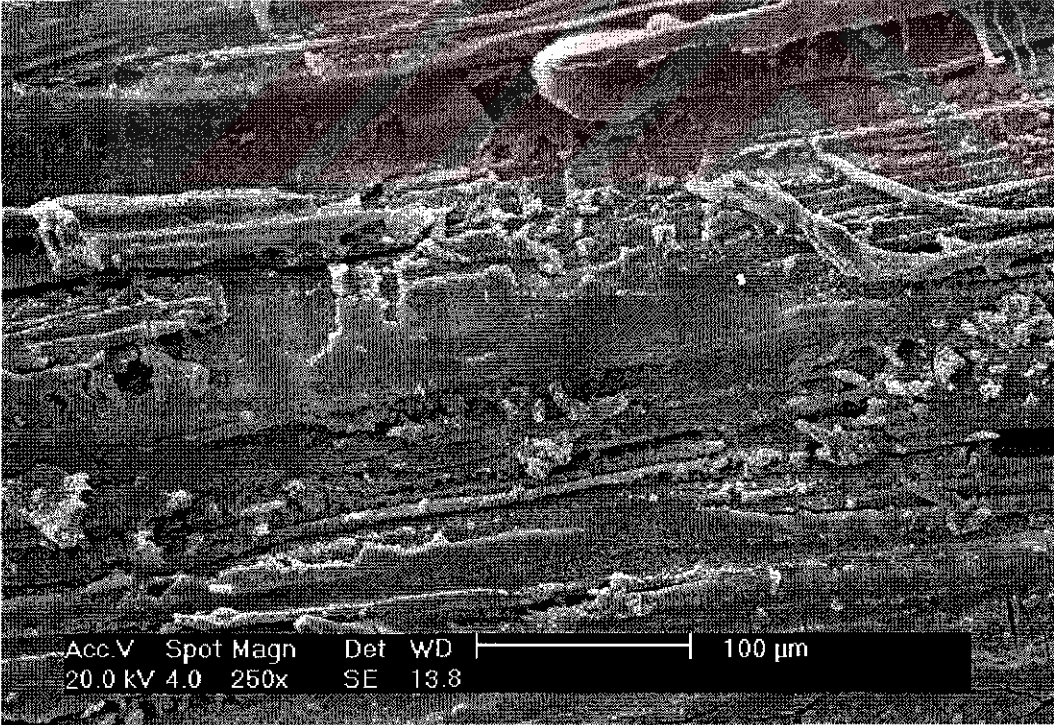
Şekil 57. Kızılağaç kontrol grubu - 200 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



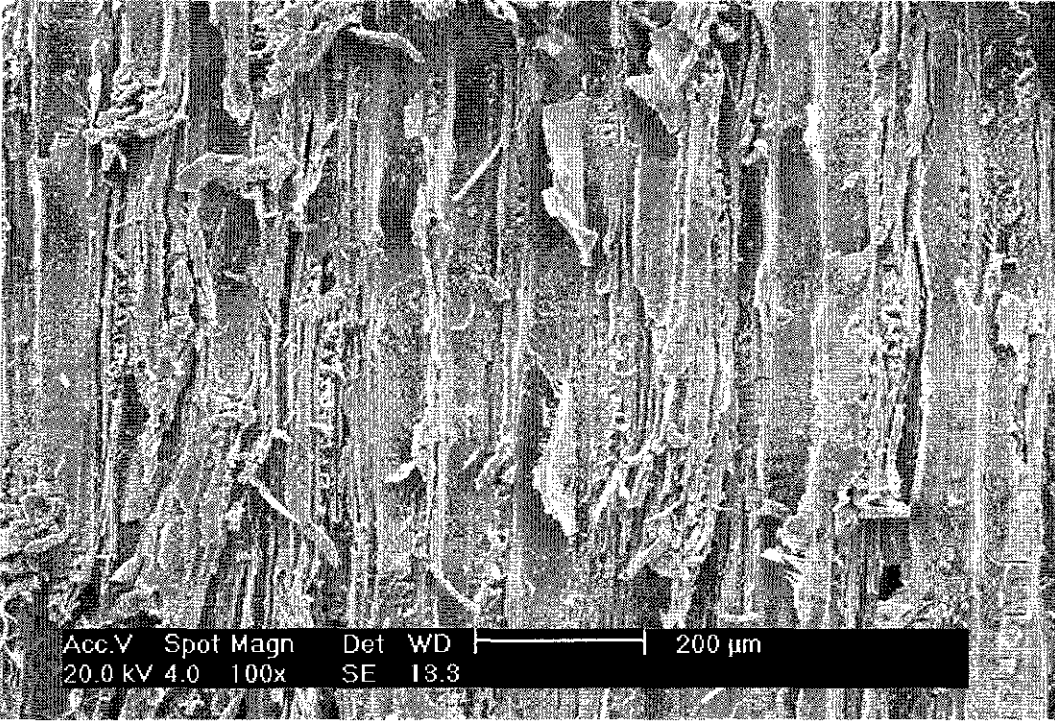
Şekil 58. Kızılağaç kontrol grubu - 200 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



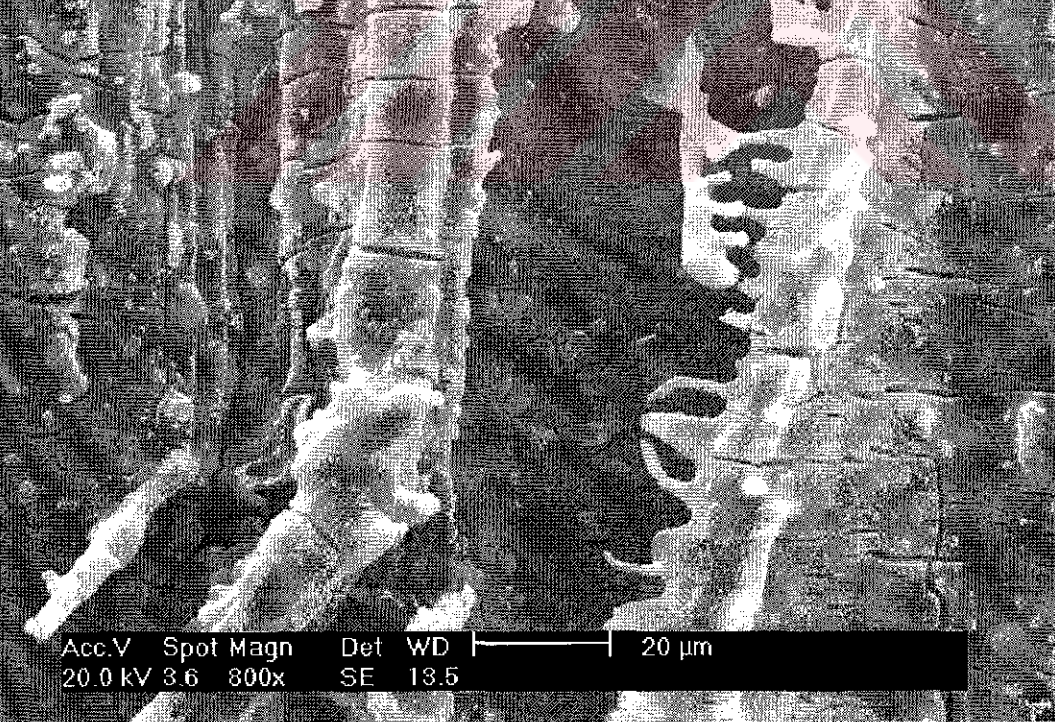
Şekil 59. Kızılağaç kontrol grubu - 400 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



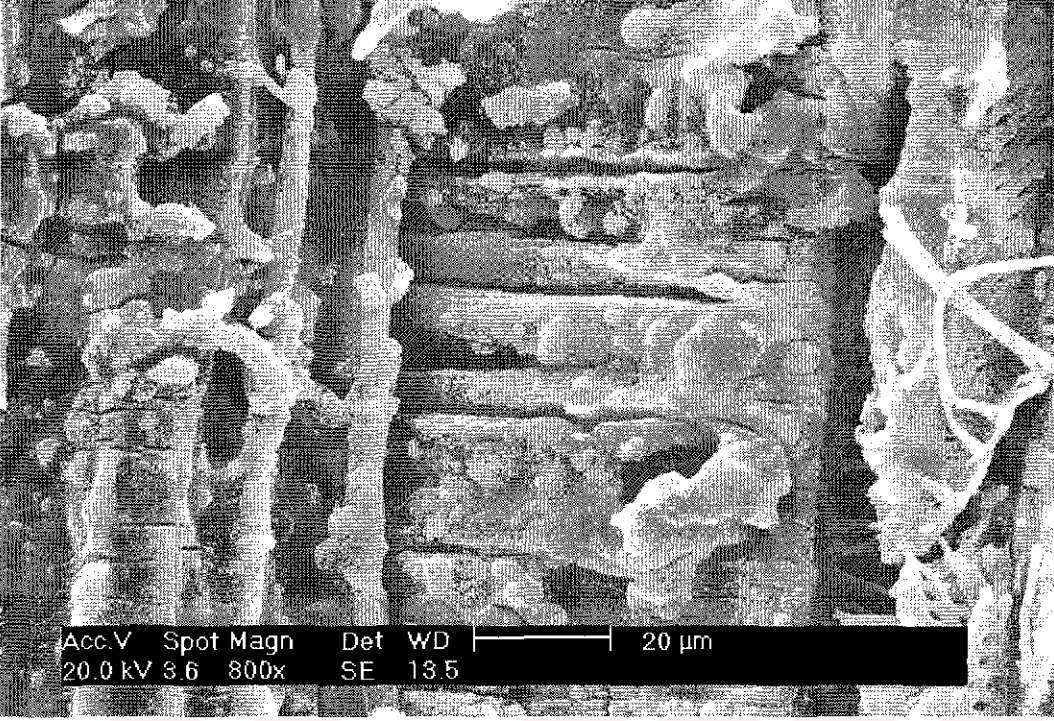
Şekil 60. Kızılağaç kontrol grubu - 400 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



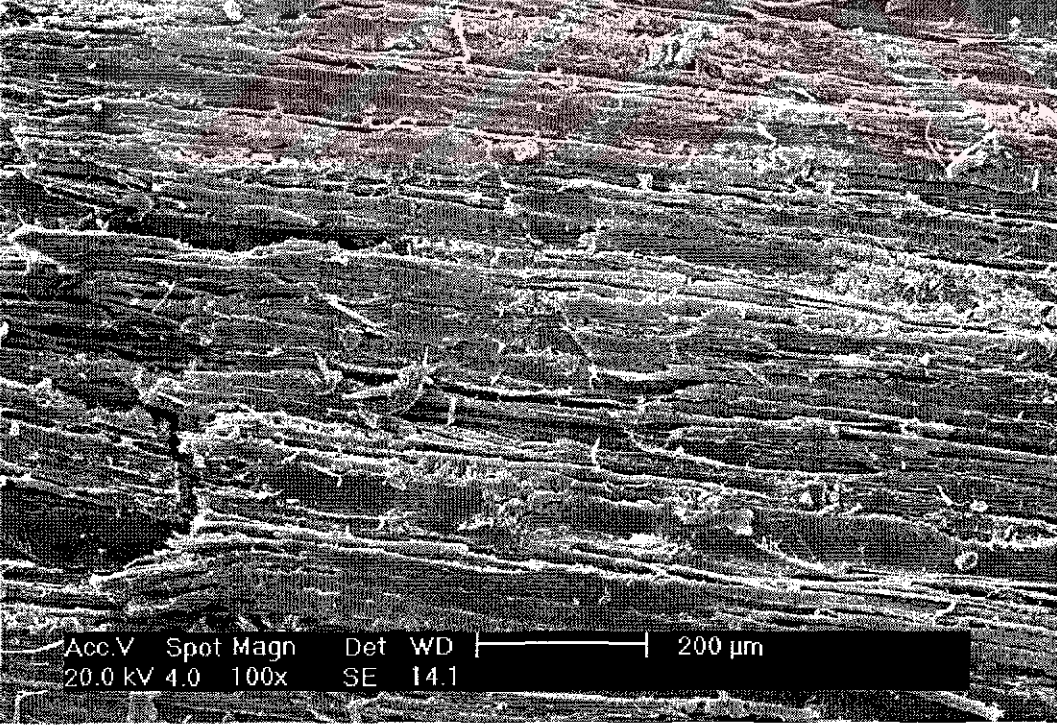
Şekil 61. Kızılağaç kontrol grubu - 600 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



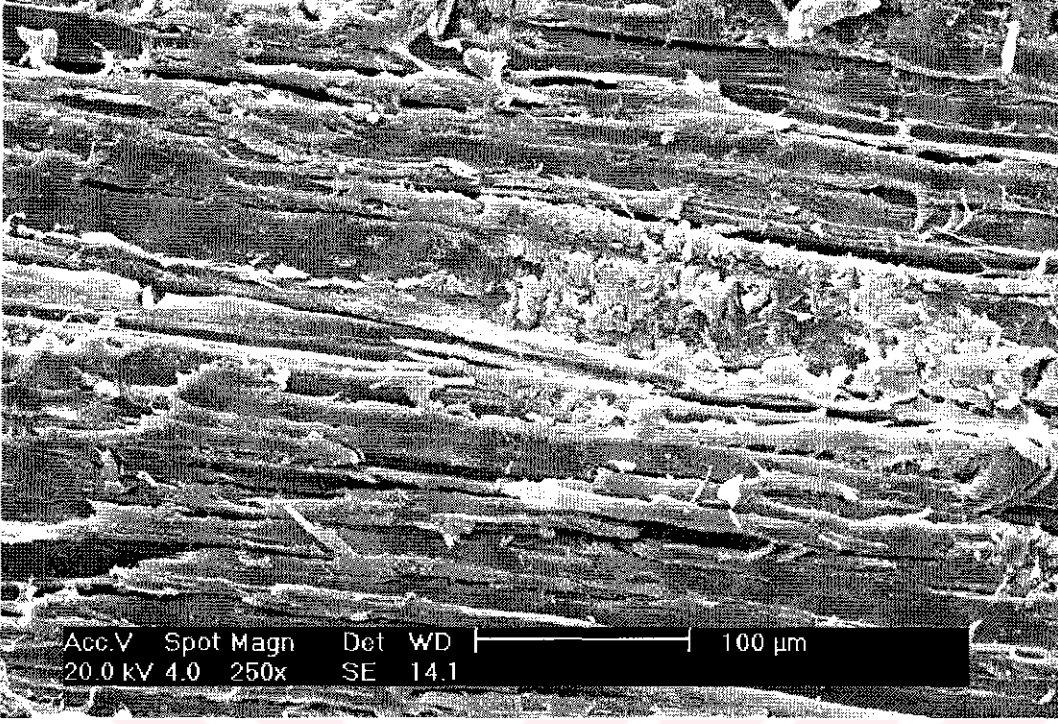
Şekil 62. Kızılağaç kontrol grubu - 600 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



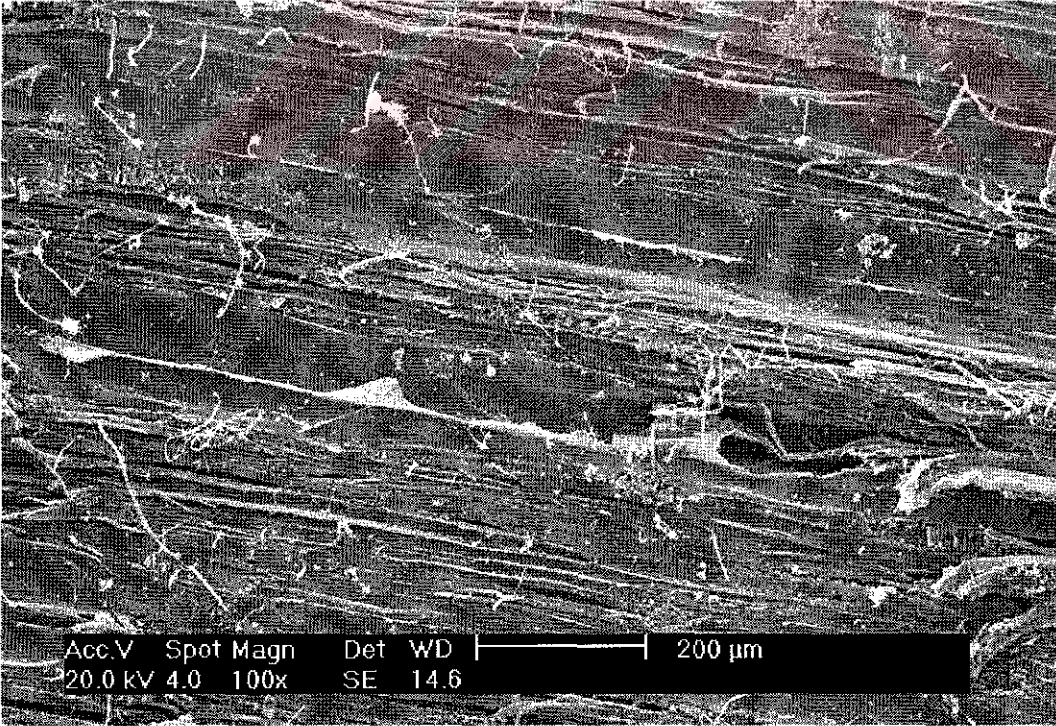
Şekil 63. Kızılağaç kontrol grubu - 600 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



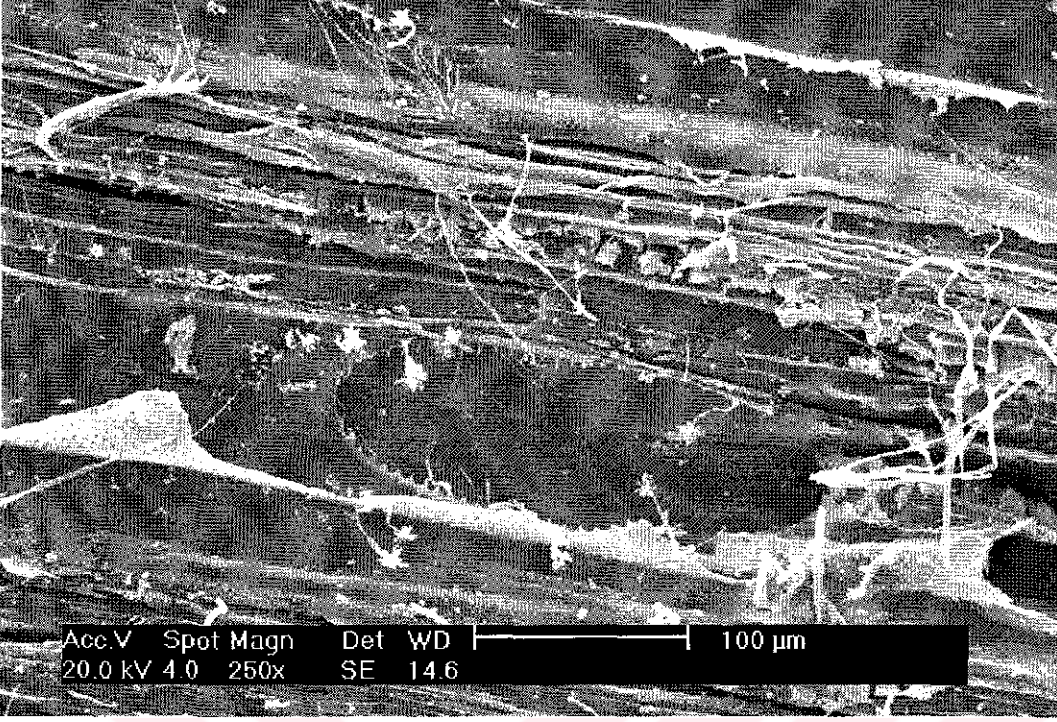
Şekil 64. CCA % 2 ile empenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan kıızılağaç örneği



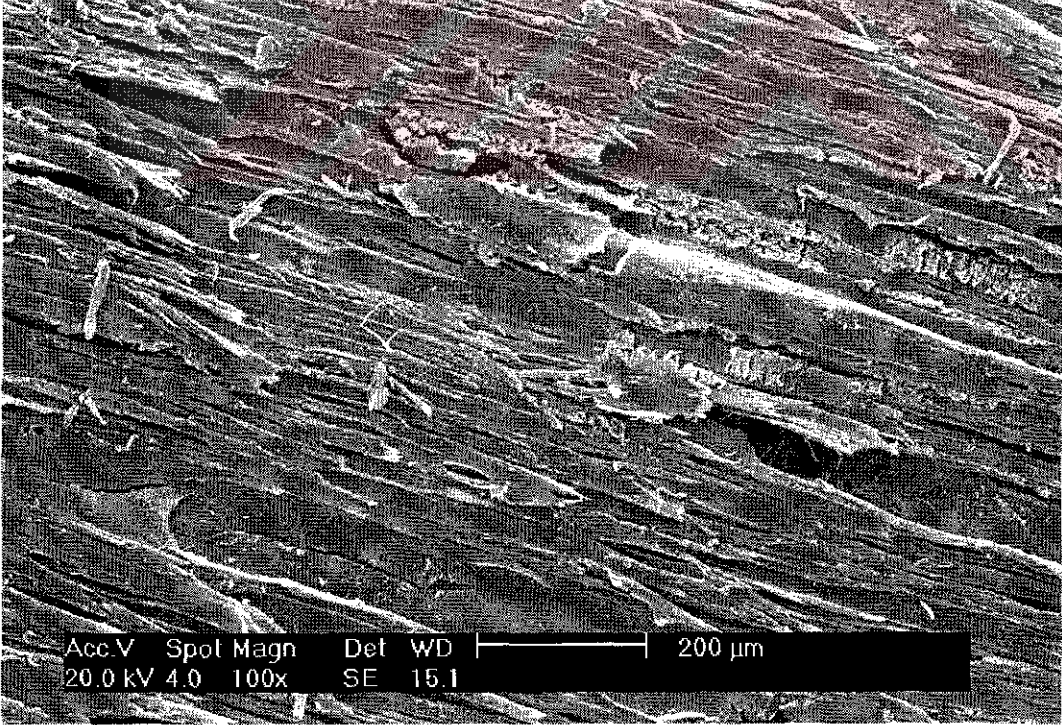
Şekil 65. CCA % 2 ile emprenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan kızılğaç örneği



Şekil 66. CCA % 2 ile emprenye edilen ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılğaç örneği

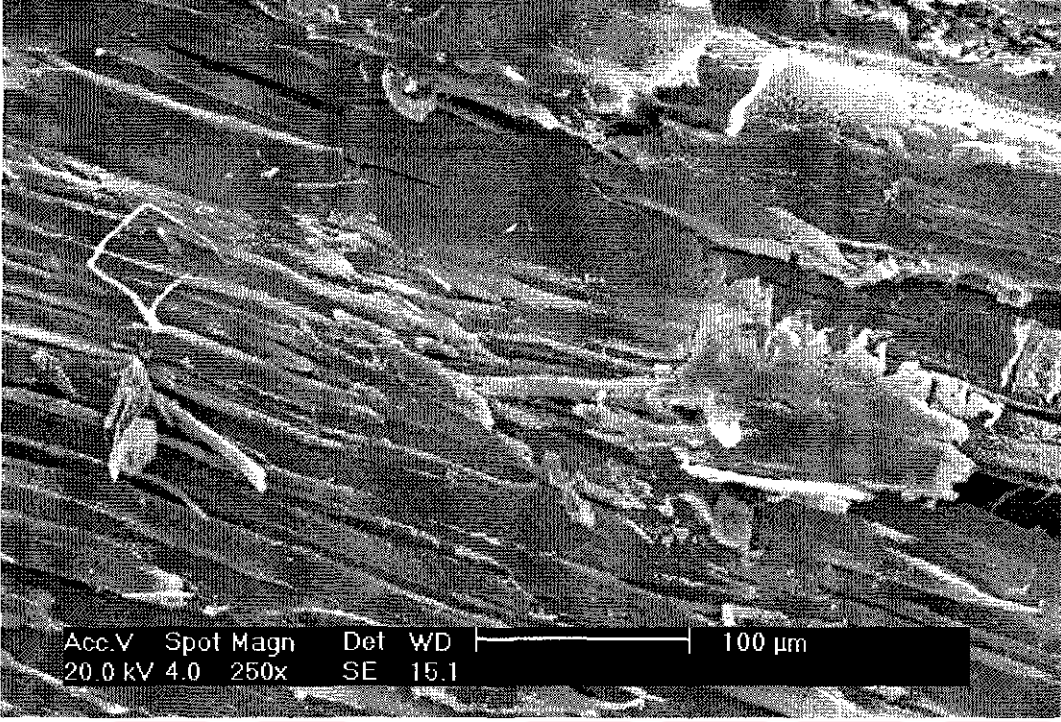


Şekil 67. CCA % 2 ile empenye edilen ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılgağaç örneği

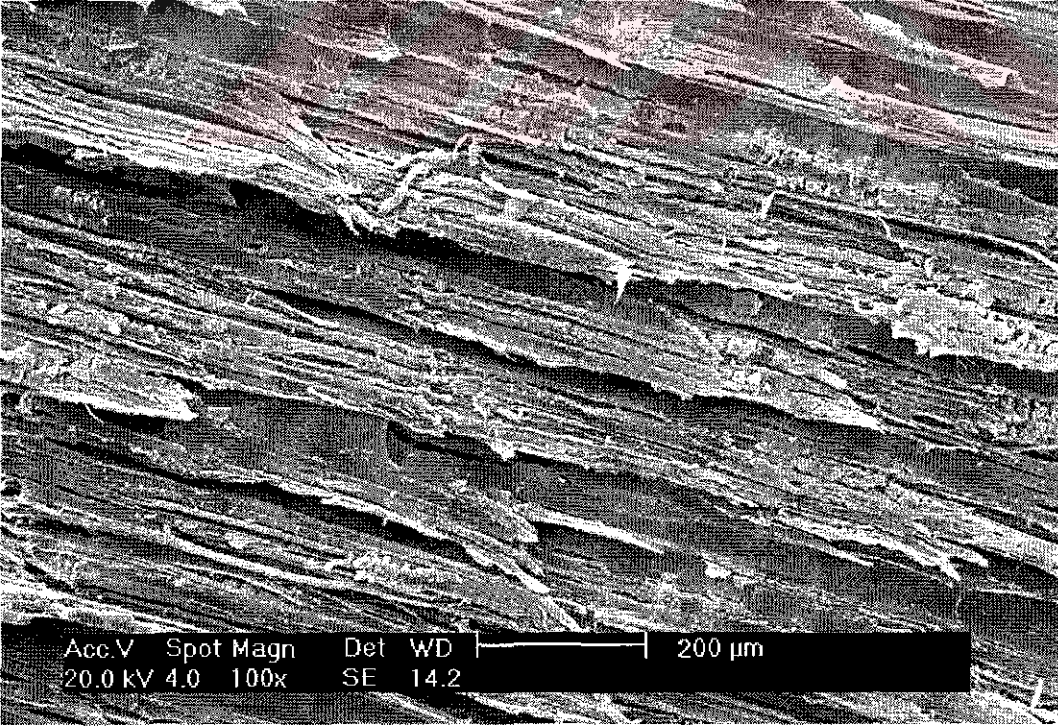


Şekil 68. CCA % 2 ile empenye edilen ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılgağaç örneği

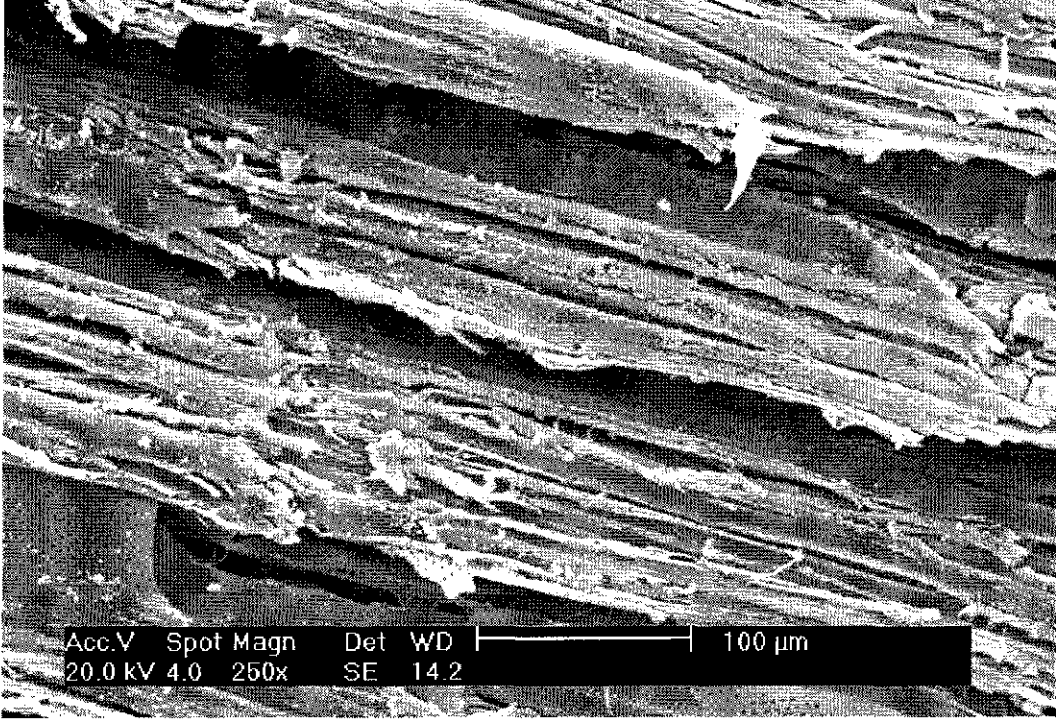




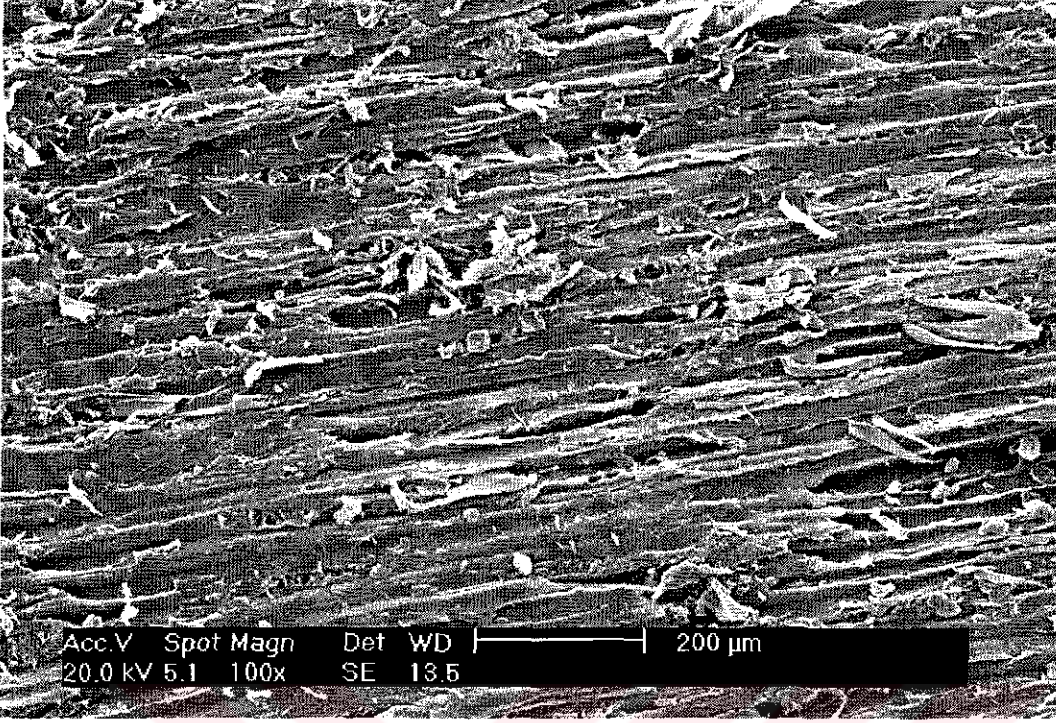
Şekil 69. CCA % 2 ile emprenye edilen ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılğaç örneği



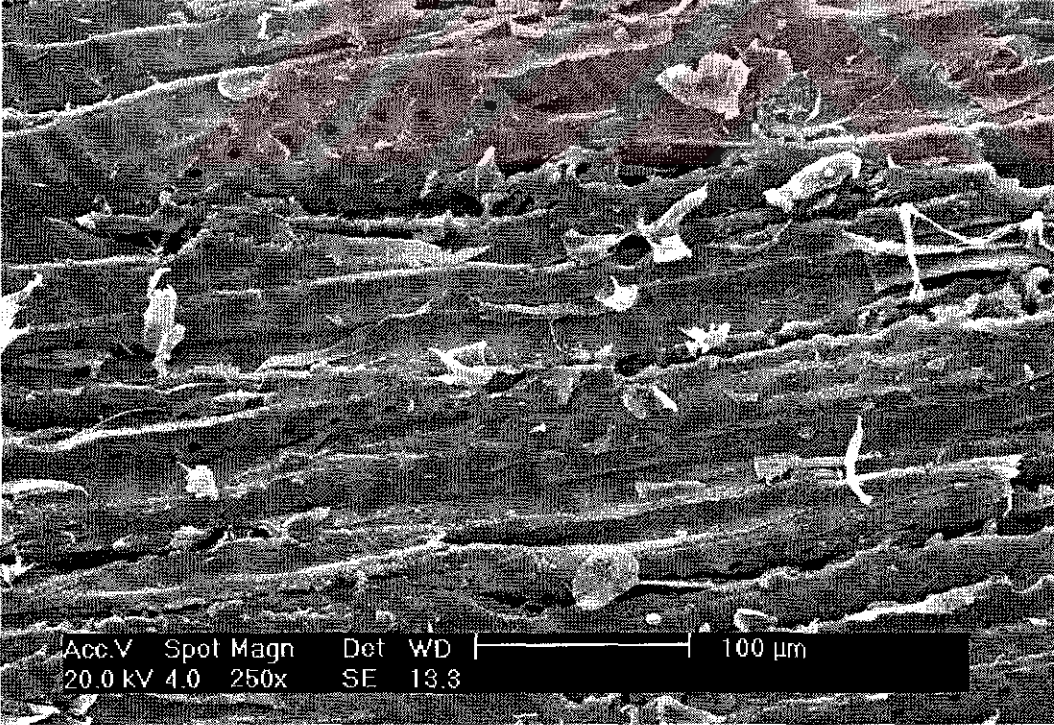
Şekil 70. CCA % 2 ile emprenye edilen ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılğaç örneği



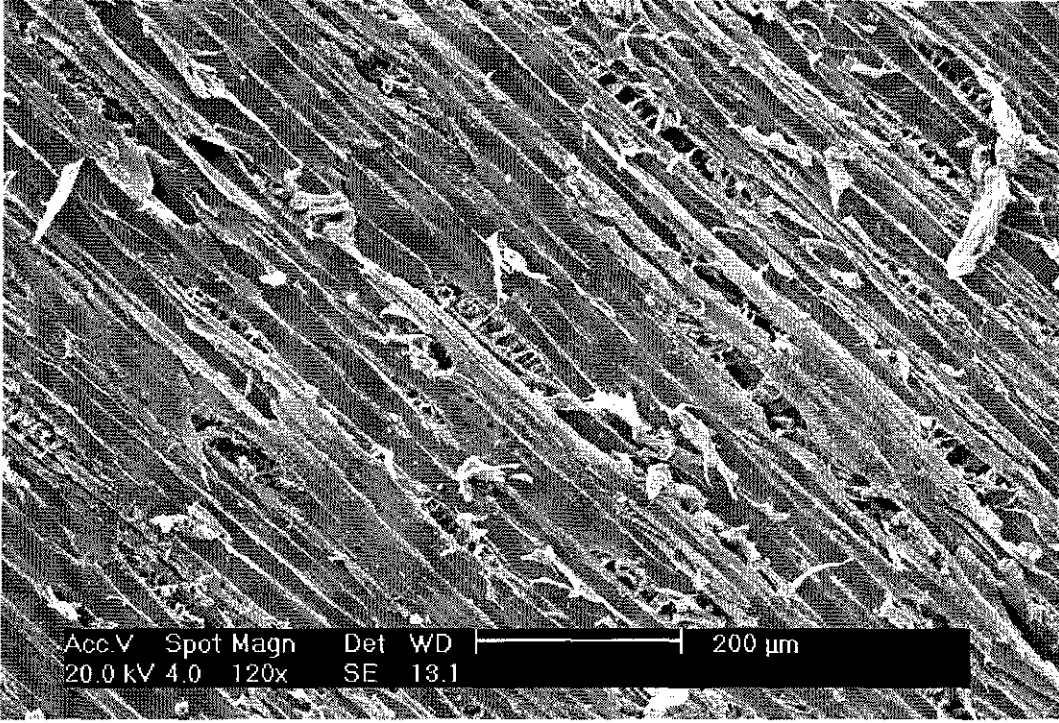
Şekil 71. CCA % 2 ile empenye edilen ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılğaç örneği



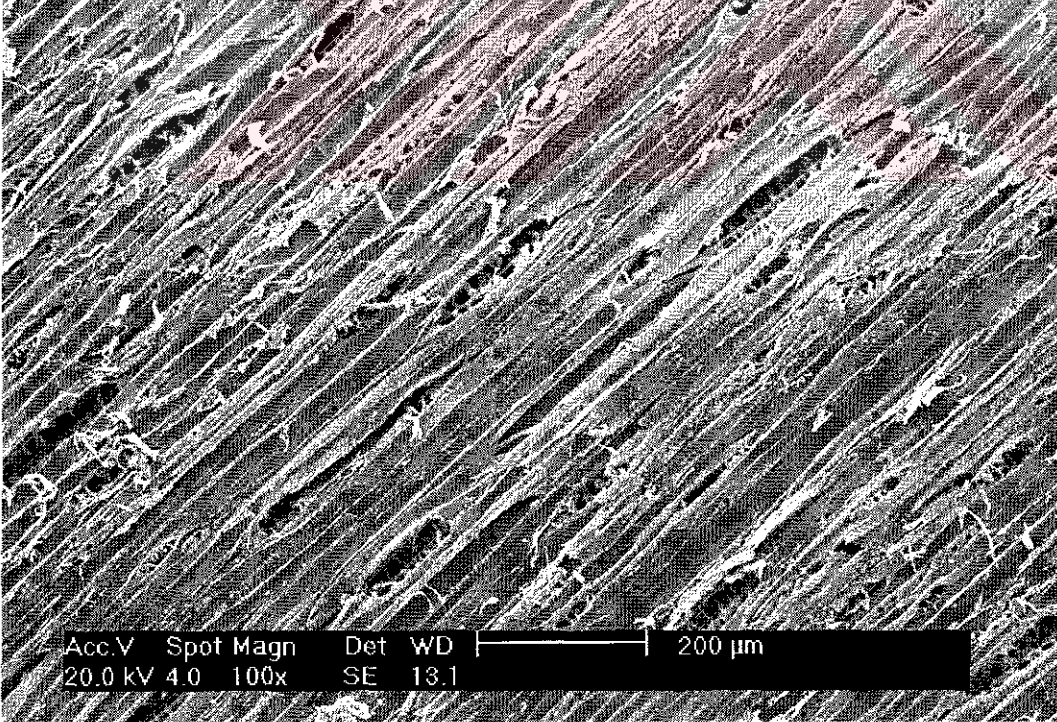
Şekil 72. Sarıçam kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi



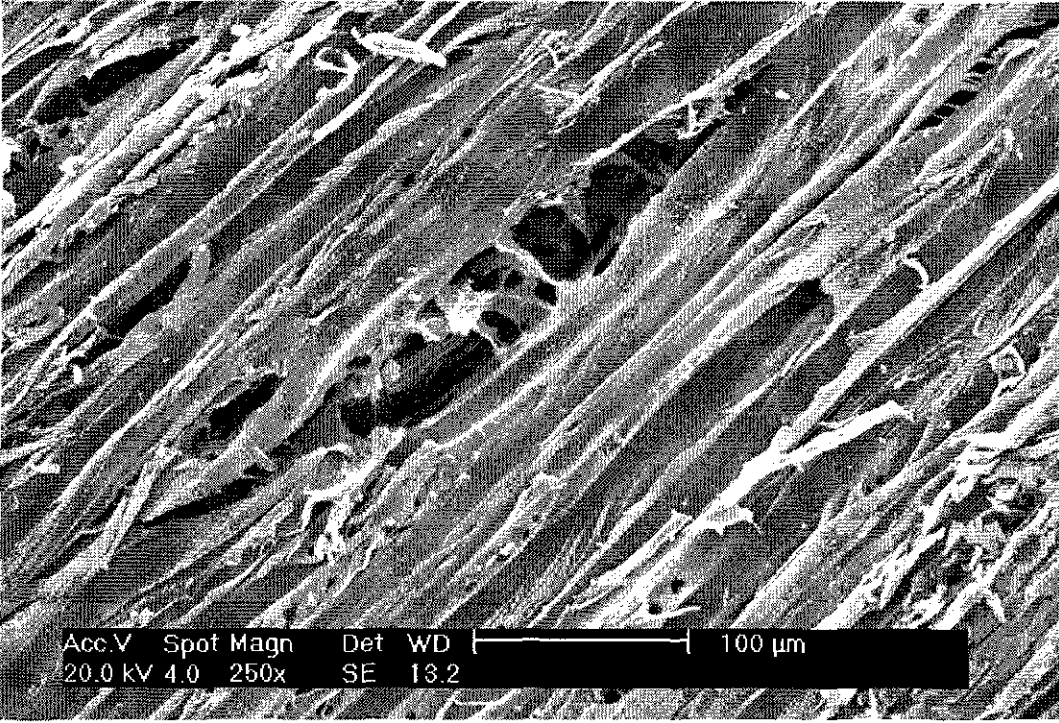
Şekil 73. Sarıçam kontrol grubu hızlandırılmış dış ortam testi öncesi



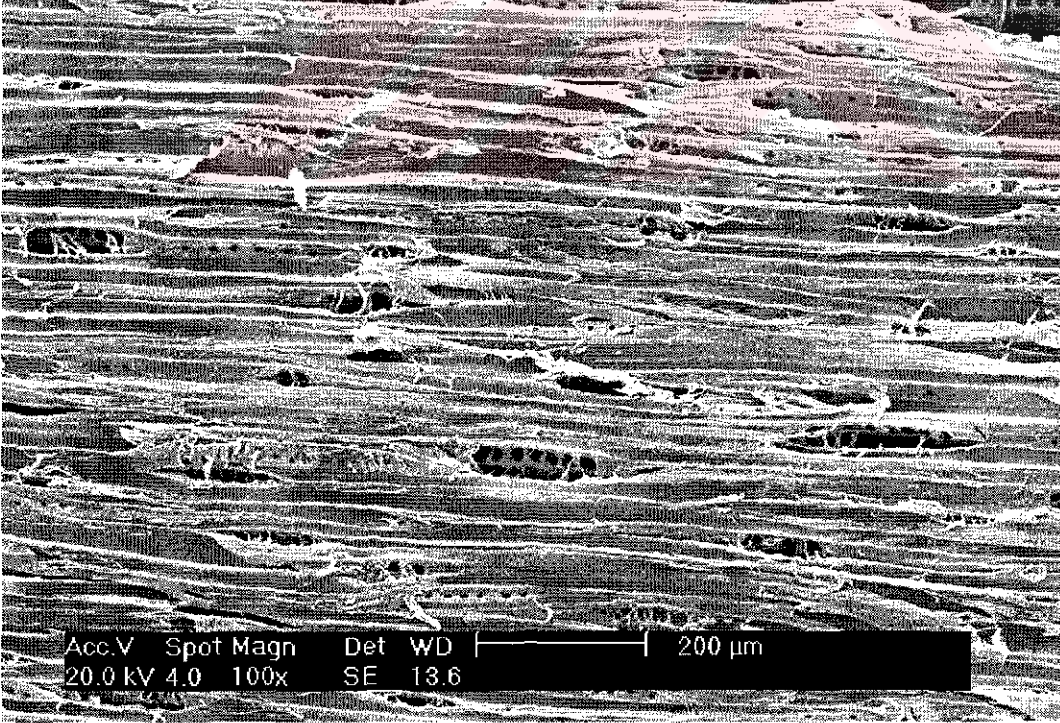
Şekil 74. Sarıçam kontrol grubu - 200 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



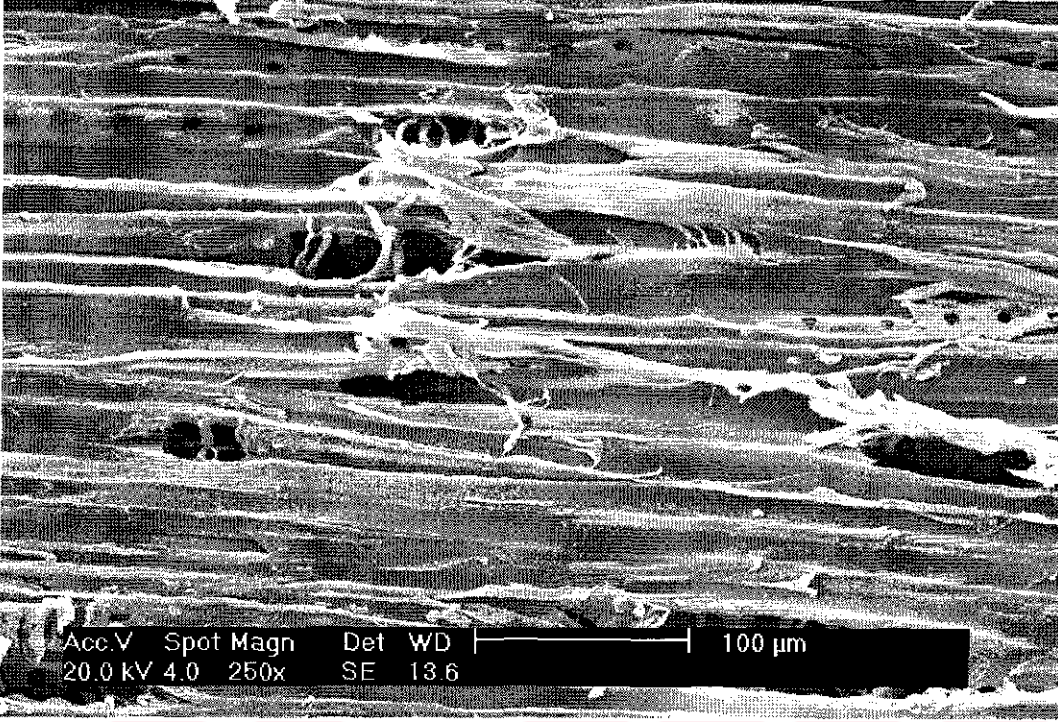
Şekil 75. Sarıçam kontrol grubu - 400 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



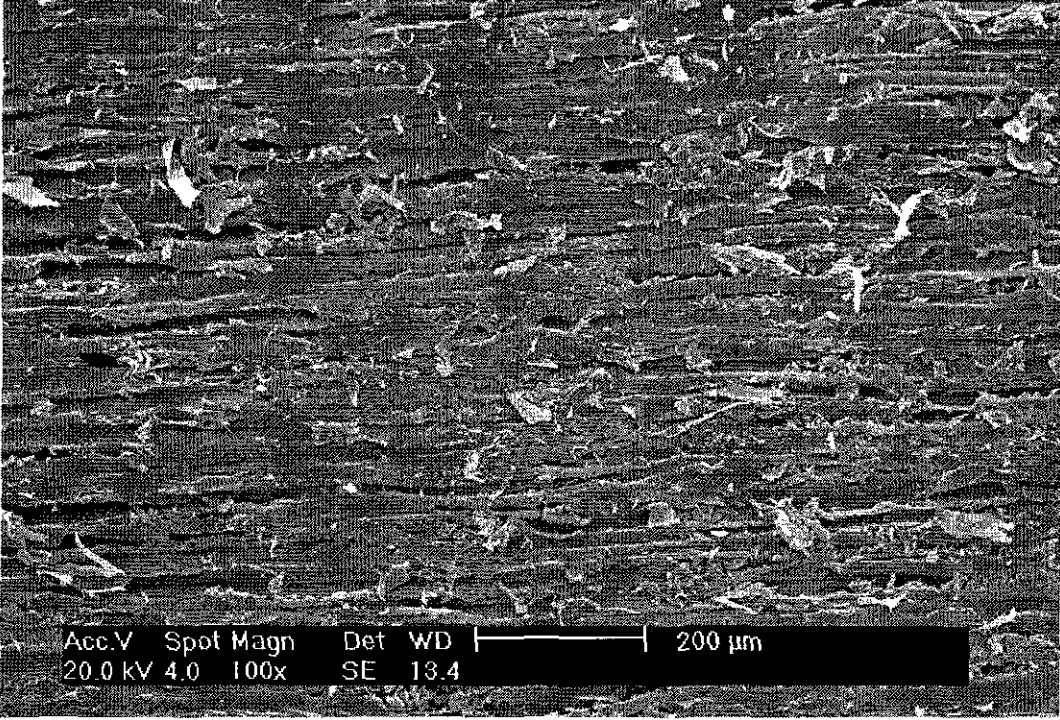
Şekil 76. Sarıçam kontrol grubu - 400 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



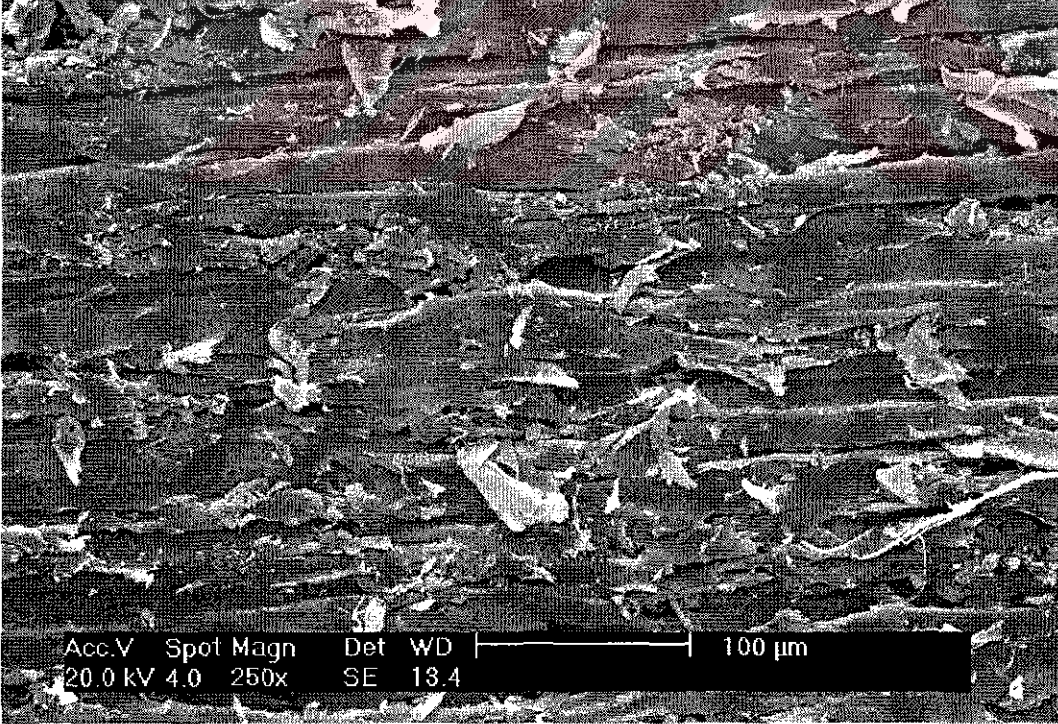
Şekil 77. Sarıçam kontrol grubu - 600 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



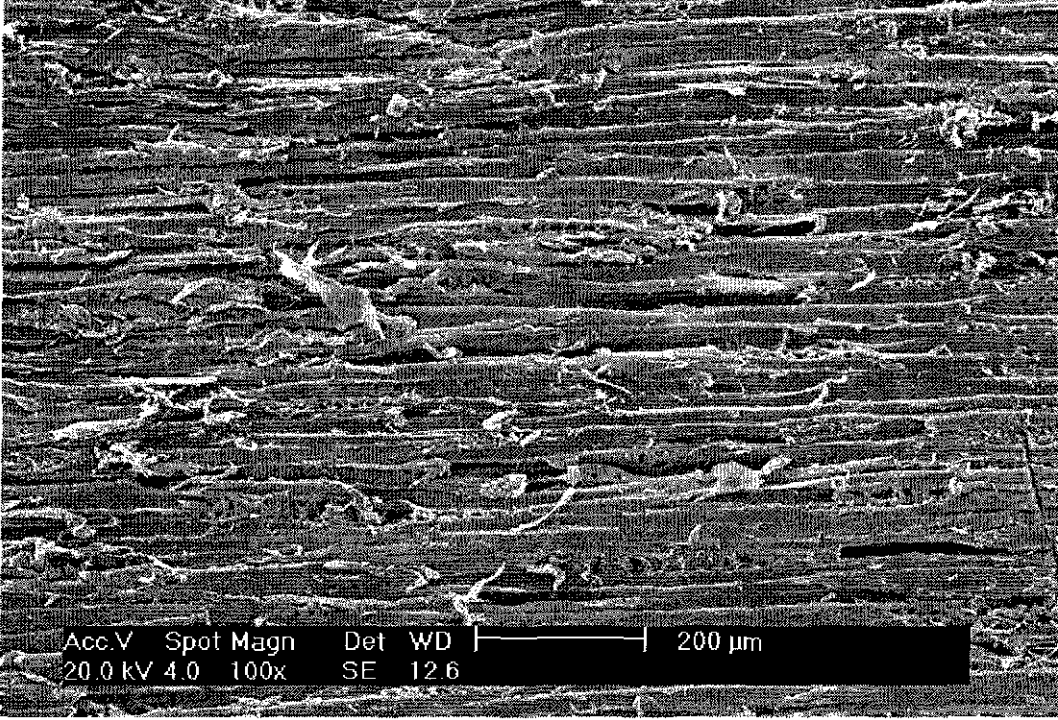
Şekil 78. Sarıçam kontrol grubu - 600 saat süreyle hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan



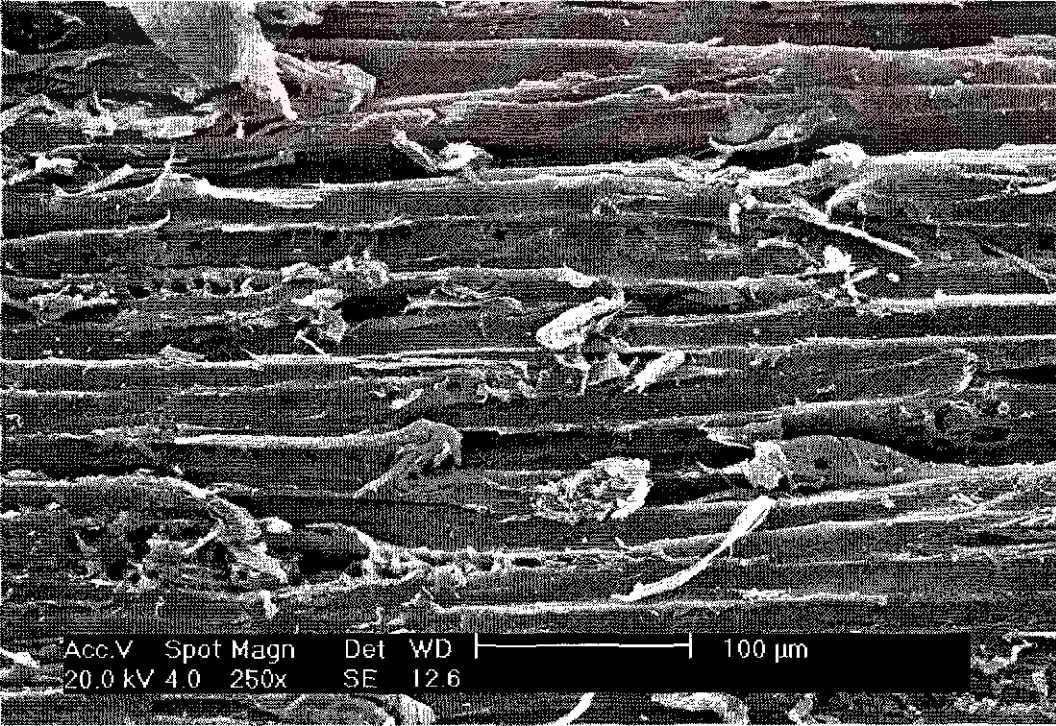
Şekil 79. CCA % 2 ile emprenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan sarıçam örneği



Şekil 80. CCA % 2 ile emprenye edilen ve hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulmayan sarıçam örneği

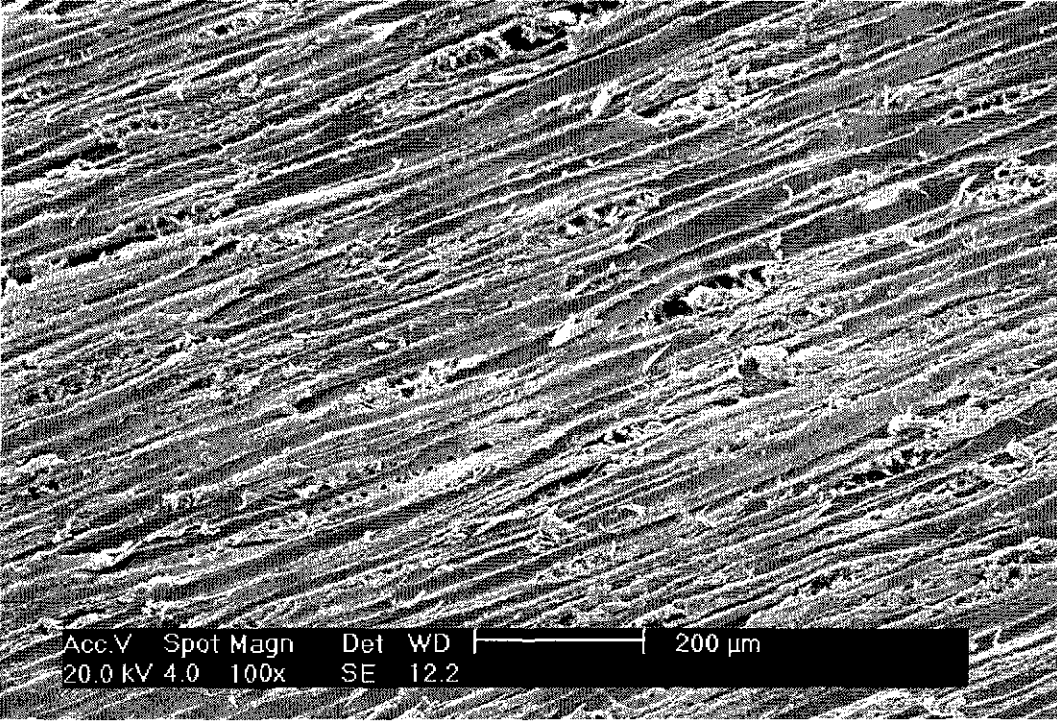


Şekil 81. CCA % 2 ile empenye edilen ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği

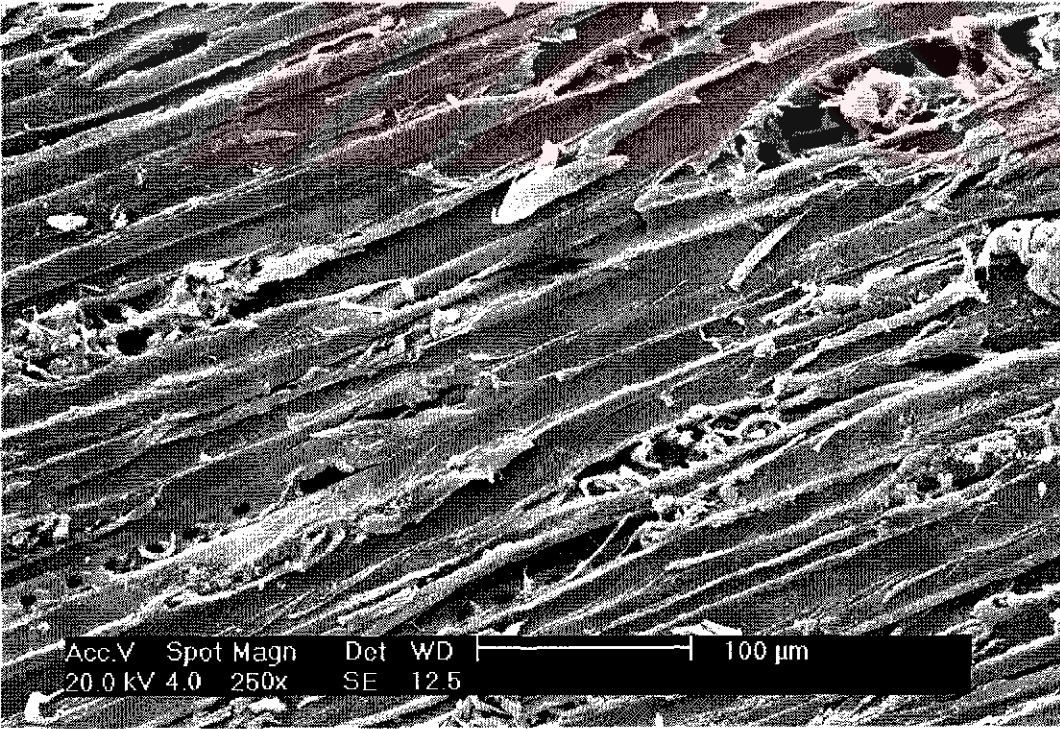


Şekil 82. CCA % 2 ile empenye edilen ve 200 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği

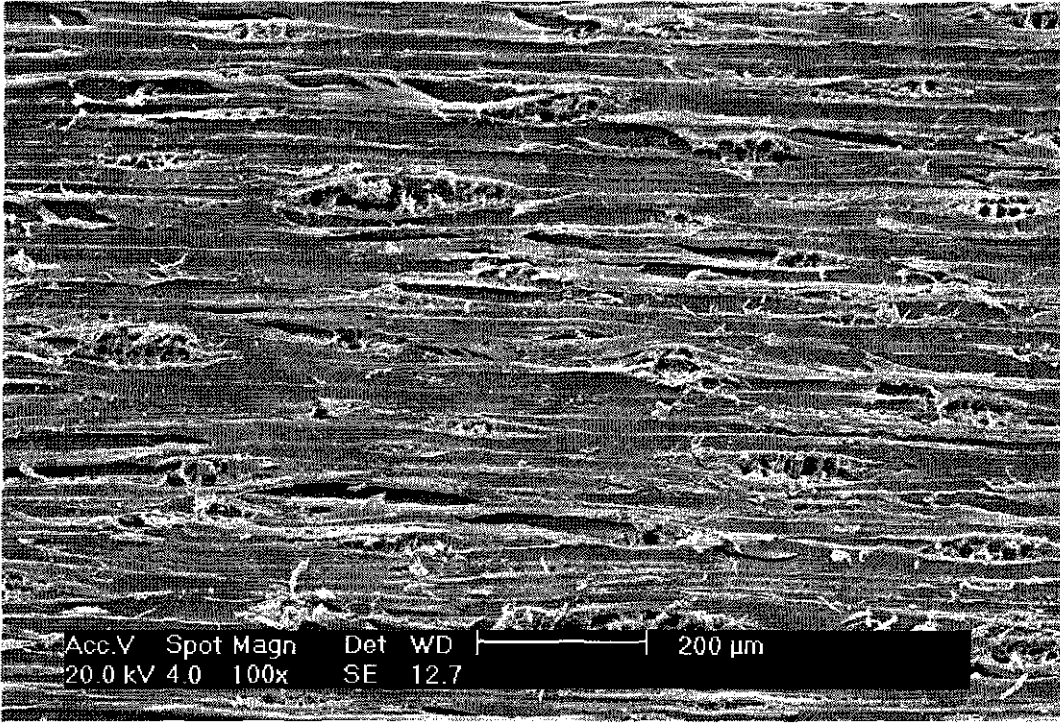




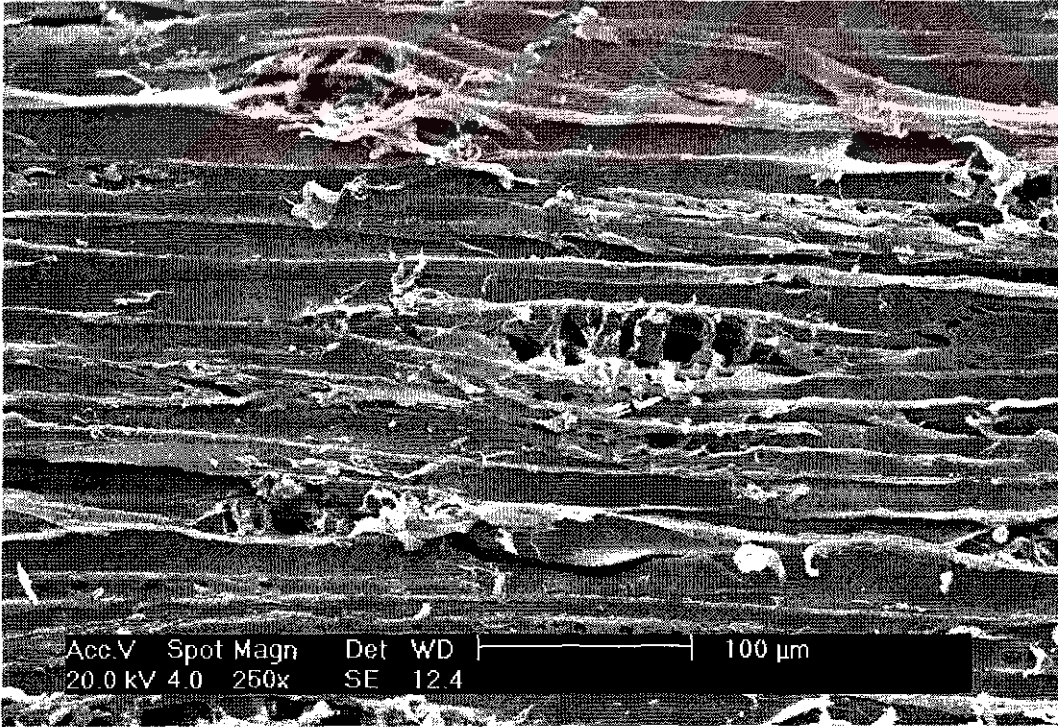
Şekil 83. CCA % 2 ile emprenye edilen ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği



Şekil 84. CCA % 2 ile emprenye edilen ve 400 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği



Şekil 85. CCA % 2 ile emprenye edilen ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği

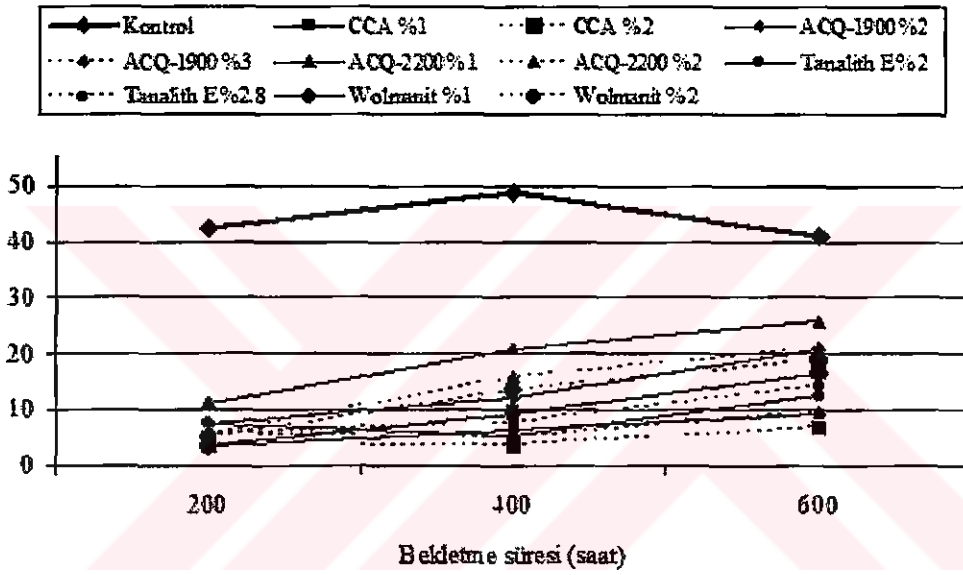


Şekil 86. CCA % 2 ile emprenye edilen ve 600 saat hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneği

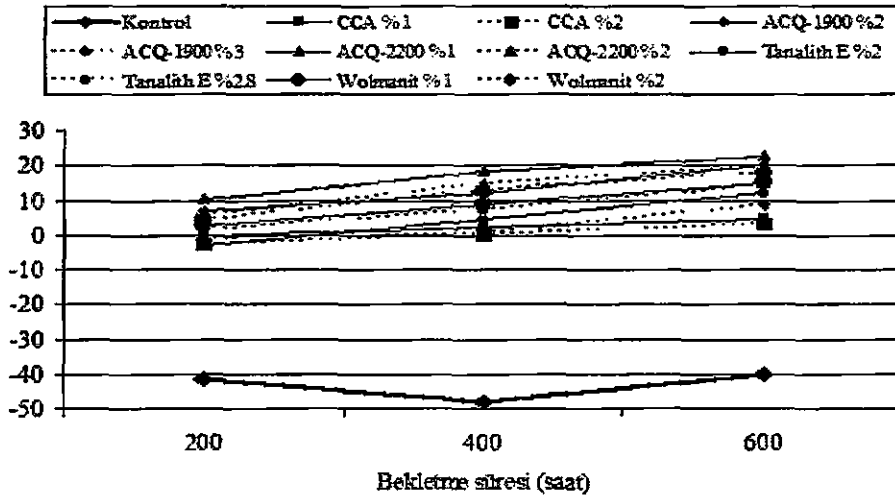
## 4. İRDELEME

### 4.1. Renk Değişikliği

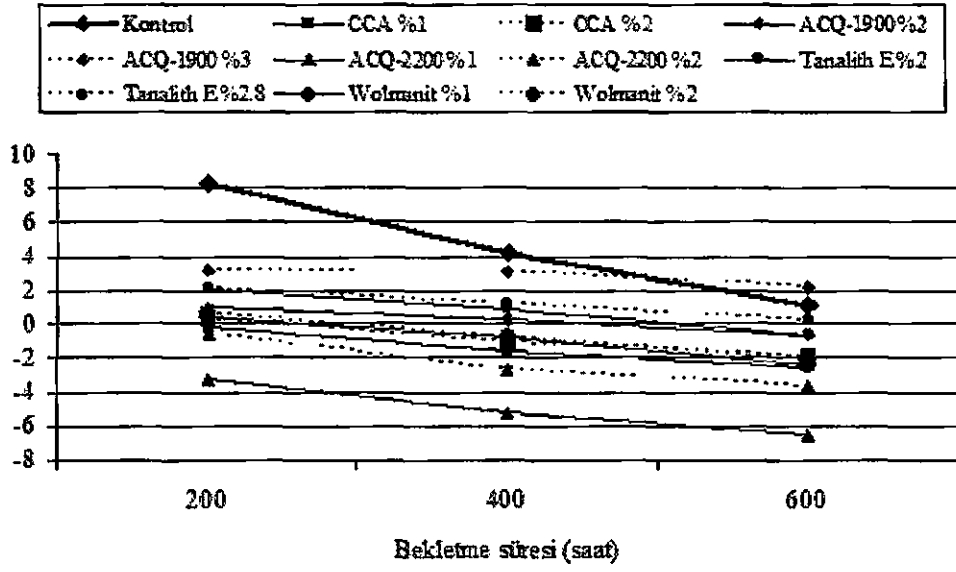
Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılâğaç örneklerinde meydana gelen renk değişimi ( $\Delta E^*$ ), ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ), kırmızı yeşil stabilite ( $\Delta a^*$ ), sarı-mavi stabilite ( $\Delta b^*$ ) değerleri Şekil 87, Şekil 88, Şekil 89, Şekil 90'da gösterilmiştir.



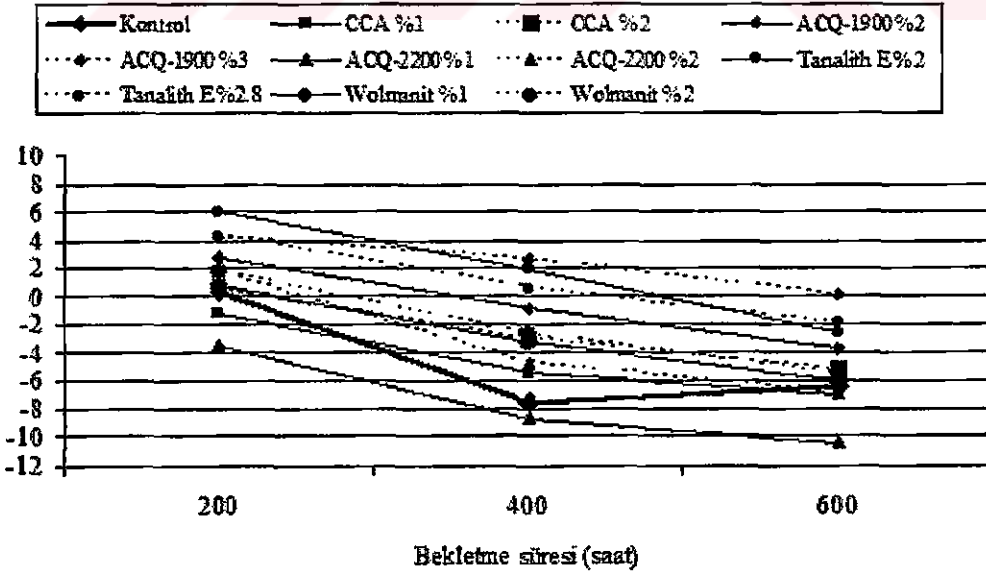
Şekil 87. Kızılâğaç odununda meydana gelen renk değişikliği ( $\Delta E^*$ )



Şekil 88. Kızılâğaç odununda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ )



Şekil 89. Kızılağaç odununda meydana gelen kırmızı-yeşil stabilite ( $\Delta a^*$ )



Şekil 90. Kızılağaç odununda meydana gelen sarı-mavi stabilite ( $\Delta b^*$ )

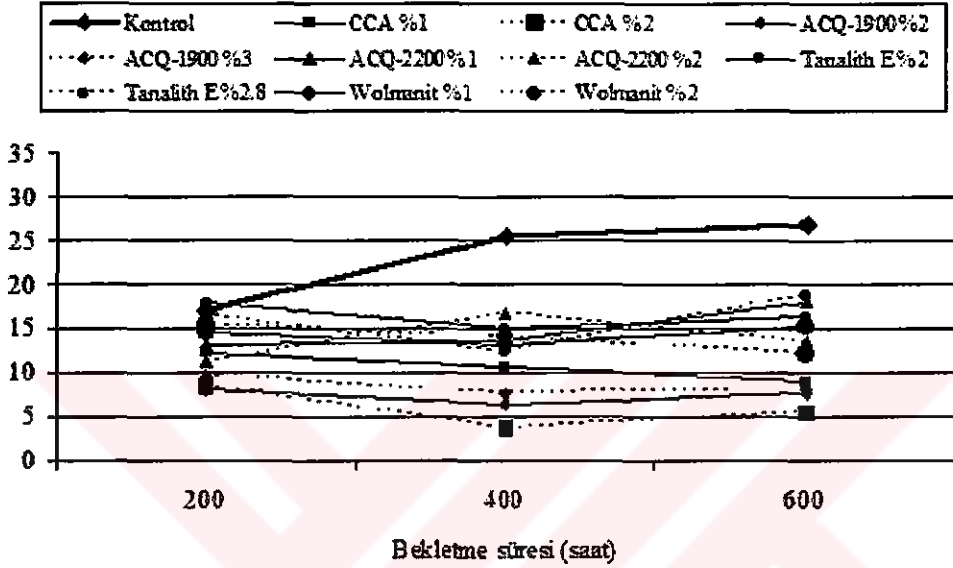
Kızılağaç örneklerinin 200 saatlik bekletme süresinin sonunda meydana gelen  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta E^*$  değerlerindeki değişmeye bakıldığı zaman; ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) bakımından en yüksek değer -41.57 ile kontrol gruplarında bulunurken en düşük değer -0.26 ile CCA % 1 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kromatik koordinatlardan  $\Delta a^*$  değerinde; en yüksek ise 8.28 ile kontrol grubunda, en düşük ise -0.14'le CCA % 1 ile emprenye edilen örneklerde belirlenmiştir. Mavi ve sarı renk koordinatını simgeleyen  $\Delta b^*$  değeri incelendiğinde; en yüksek değer Tanalith E 3491 % 2 ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken, en düşük değer ise 0.36 ile kontrol grubunda saptanmıştır. Örneklerde meydana gelen toplam renk değişimleri bakımından ise en yüksek renk değişikliği ( $\Delta E^*$ ) değeri 42.44 ile kontrol grubunda bulunurken, en düşük değer ise 3.19 ile CCA % 1 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

400 saatlik bekletme süresinin sonunda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) bakımından en yüksek değer -47.83 ile kontrol gruplarında bulunurken, en düşük değer -0.24 ile CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kromatik koordinatlardan  $\Delta a^*$  değerinde en yüksek değer -5.27 ile ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen örneklerde, en düşük değer 0.33'le ACQ-1900 % 2 ile emprenye edilen örneklerde belirlenmiştir. Mavi ve sarı renk koordinatını simgeleyen  $\Delta b^*$  değeri incelendiğinde; en yüksek değer -8.79'la ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken, en düşük değer 0.54 ile Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilen örneklerde saptanmıştır. Örneklerde meydana gelen toplam renk değişimleri bakımından en yüksek renk değişikliği ( $\Delta E^*$ ) değeri 48.64 ile kontrol grubunda bulunurken, en düşük değer ise 3.62 ile CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

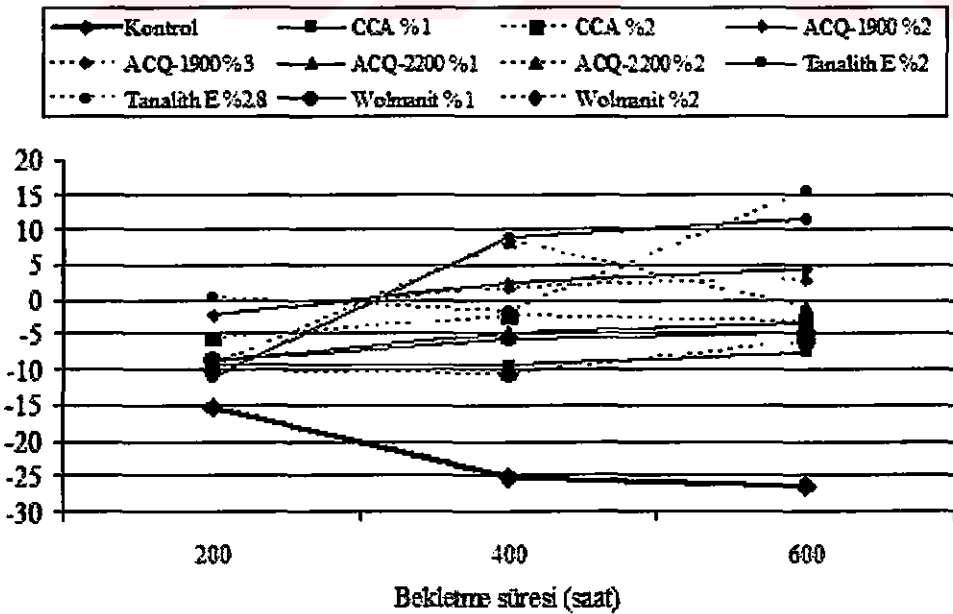
600 saatlik bekletme süresinin sonunda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) bakımından en yüksek değer -40.18 ile kontrol gruplarında bulunurken, en düşük değer 3.13 ile CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kromatik koordinatlardan  $\Delta a^*$  değerinde en yüksek değer -6.53 ile ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen örneklerde, en düşük değer 0.20'le Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilen örneklerde belirlenmiştir. Mavi ve sarı renk koordinatını simgeleyen  $\Delta b^*$  değeri incelendiğinde; en yüksek değer -10.43'le ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken, en düşük değer ise 0.08 ile ACQ-1900 % 3 ile emprenye edilen örneklerde saptanmıştır. Örneklerde meydana gelen toplam renk değişimleri bakımından en yüksek renk değişikliği

( $\Delta E^*$ ) değeri 40.80 ile kontrol grubunda bulunurken, en düşük değer ise 6.52 ile CCA %2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

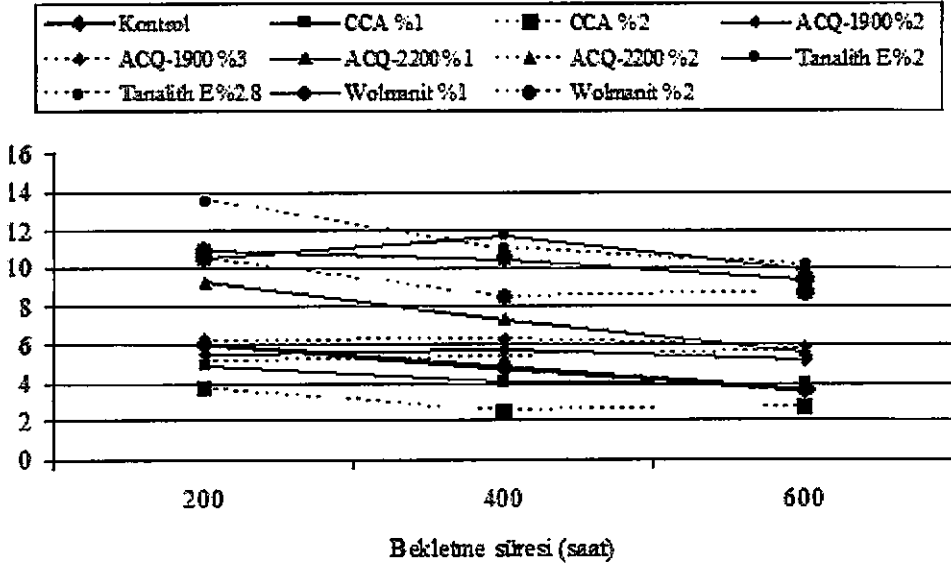
Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan sarıçam örneklerinde meydana gelen renk değişimi ( $\Delta E^*$ ), ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ), kırmızı yeşil stabilite ( $\Delta a^*$ ), sarı-mavi stabilite ( $\Delta b^*$ ) değerleri Şekil 91, Şekil 92, Şekil 93, Şekil 94'de gösterilmiştir.



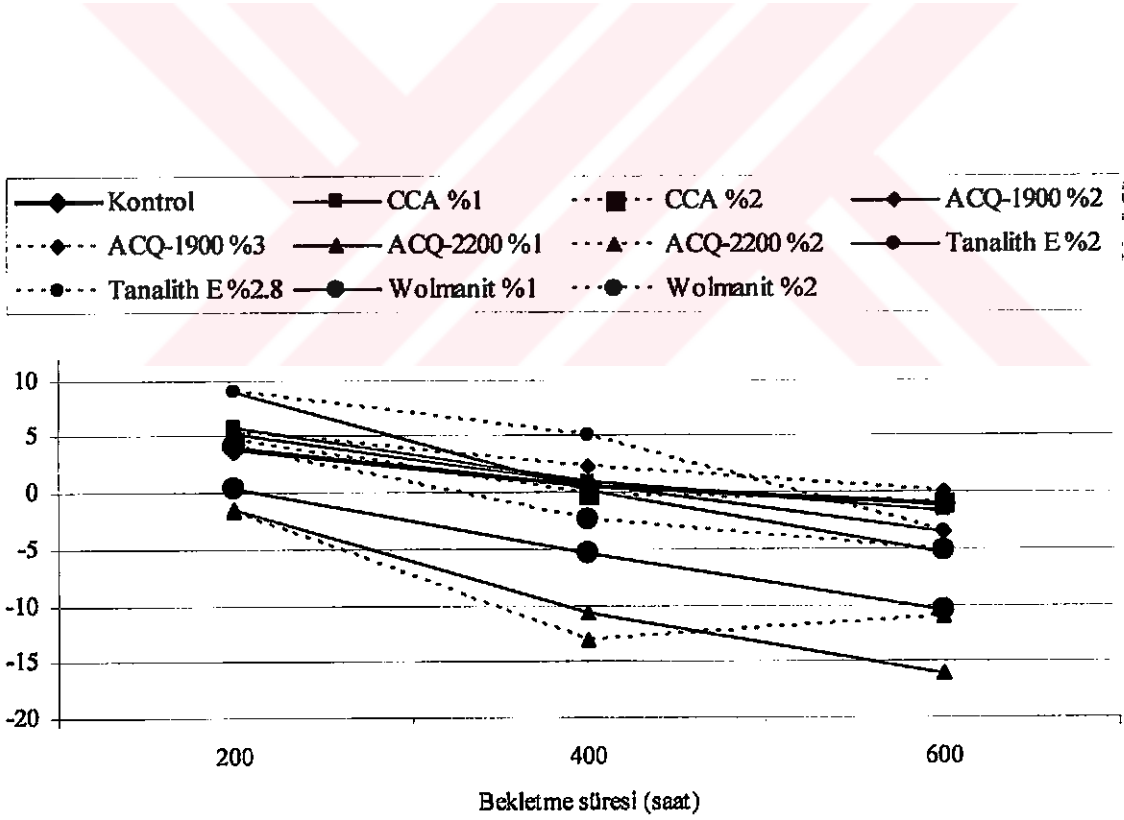
Şekil 91. Sarıçam odununda meydana gelen renk değişikliği ( $\Delta E^*$ )



Şekil 92. Sarıçam odununda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ )



Şekil 93. Sarıçam odununda meydana gelen kırmızı-yeşil stabilite ( $\Delta a^*$ )



Şekil 94. Sarıçam odununda meydana gelen sarı-mavi stabilite ( $\Delta b^*$ )

Sarıçam örneklerinin 200 saatlik bekletme süresinin sonunda meydana gelen  $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ,  $\Delta E^*$  değerlerindeki değişmeye bakıldığı zaman; ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) bakımından en yüksek değer -15.21 ile kontrol gruplarında bulunurken, en düşük değer 0.16 ile Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kromatik koordinatlardan  $\Delta a^*$  değerinde en yüksek değer 13.58 ile Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilen örneklerde, en düşük değer 3.66'la CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde belirlenmiştir. Mavi ve sarı renk koordinatını simgeleyen  $\Delta b^*$  değeri incelendiğinde; en yüksek değer Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken, en düşük değer ise 0.48 ile Wolmanit CX-8 % 1 ile emprenye edilen örneklerde saptanmıştır. Örneklerde meydana gelen toplam renk değişimleri bakımından en yüksek renk değişikliği ( $\Delta E^*$ ) değeri 17.90'la Tanalith E 3491 % 2 ile emprenye edilen örneklerde elde edilirken bunu 17.05 değerle kontrol grubu takip etmiştir. En düşük değer ise 8.17 değeriyle ACQ-1900 % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

400 saatlik bekletme süresinin sonunda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) bakımından en yüksek değer -25.15 ile kontrol gruplarında bulunurken, en düşük değer 1.59 ile ACQ-1900 % 3 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kromatik koordinatlardan  $\Delta a^*$  değerinde en yüksek değer 11.71 ile Tanalith E 3491 % 2 ile emprenye edilen örneklerde, en düşük değer ise 2.47'le CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde belirlenmiştir. Mavi ve sarı renk koordinatını simgeleyen  $\Delta b^*$  değeri incelendiğinde; en yüksek değer -13.05'le ACQ-2200 % 2 ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken, en düşük değer ise -0.09 ile CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde saptanmıştır. Örneklerde meydana gelen toplam renk değişimleri bakımından en yüksek renk değişikliği ( $\Delta E^*$ ) değeri 25.62 ile kontrol grubunda bulunurken, en düşük değer 3.58 ile CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

600 saatlik bekletme süresinin sonunda meydana gelen ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) bakımından en yüksek değer -26.39 ile kontrol gruplarında bulunurken, en düşük değer -1.15 ile ACQ-2200 % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kromatik koordinatlardan  $\Delta a^*$  değerinde en yüksek değer 10.07 ile Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilen örneklerde, en düşük değer 2.72'le CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde belirlenmiştir. Mavi ve sarı renk koordinatını simgeleyen  $\Delta b^*$  değeri incelendiğinde; en yüksek değeri -16.07'le ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen örneklerde belirlenirken, en düşük değer ise 0.11 ile ACQ-1900 % 3 ile emprenye edilen örneklerde



saptanmıştır. Örneklerde meydana gelen toplam renk değişimleri bakımından ise en yüksek renk değişikliği ( $\Delta E^*$ ) değeri 26.87 ile kontrol grubunda bulunurken, en düşük değer ise 5.36 değeriyle CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur.

$\Delta b^*$ 'nin pozitif değerleri yüzeylerde sarı rengin artmasını, negatif değerleri ise mavi rengin artmasını göstermektedir.  $\Delta a^*$ 'nın pozitif değerleri odun yüzeylerinin kırmızımsı, negatif değerleri grimsi bir renk almasını göstermektedir.

Dış ortam etkisine maruz bırakılan odunun yüzeyi daha lifli (kaba) ve koyu hale geldiği için çalışma sırasında negatif ışık stabilitesi ( $\Delta L^*$ ) elde edilmiştir. Ayrıca, maruz bırakılan yüzeydeki ligninin depolimerizasyonu, yüzeyin daha koyu hale gelmesine neden olmaktadır.

Bu çalışmada, odunda renk stabilitesi sağlaması açısından en etkili kimyasal madde CCA ve ACQ-1900 olarak bulunmuştur. Bu bulgu yapılan diğer çalışmalar tarafından da desteklenmektedir (Feist ve Hon, 1984; Jin vd., 1991; Liu vd., 1994; Liu, 1997; Pizzi, 1980; Zhang ve Kamdem, 2000a). Diğer bakır içeren emprenye maddeleri kontrol gruplarına göre daha iyi renk kararlılığı sağlamasına rağmen CCA ve ACQ kadar etkili olamamışlardır.

Odunda meydana gelen renk değişikliği, lignin ve diğer bileşenlerin modifikasyonu sonucu meydana gelen eşleşmiş keton, aldehit ve kinonların karbonil gruplarına bağlanabilir. (Cestellan ve Davidson, 1994; Forsskahal ve Tylli, 1984; Müller vd., 2003; Ayadi vd., 2003).

Elde edilen bulgulara göre; bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilen örneklerin, kontrol gruplarına göre daha kararlı yapı göstererek yüzeylerde daha az renk değişikliğine neden olduğu bulunmuştur. Çünkü, bakır içeren emprenye maddeleriyle muamelenin odun bileşenleriyle bakır arasında bir kompleks oluşturarak fotodegradasyon olayında önemli rol oynayan serbest fenolik gruplarla etkileşime girerek fotodegradasyona karşı yüzeyleri daha kararlı hale getirdiği bildirilmektedir (Grelrier vd., 2000).

#### 4.2. Yüzey Kimyasındaki Değişimler

Dış ortam faktörlerinin ahşap malzeme üzerine etkisi araştırıldığında, literatürde "finger print region" denilen ( $1800-1100 \text{ cm}^{-1}$ ) ve fotodegradasyonun en yoğun olduğu  $1720-1740$ ,  $1645-1660$ ,  $1592$ ,  $1510$ ,  $1315$ ,  $1261$  ve  $1162 \text{ cm}^{-1}$  absorpsiyon pikleri ve bu

piklerde meydana gelen değişimler incelenmiştir. Çünkü, bu absorpsiyon pikleri benzen halkalarında meydana gelen titreşimleri, lignin ve karbonhidratlardaki temel fonksiyonel grupları yansıtmaktadır .

Tablo 9’da gösterildiği gibi, 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  ‘daki absorpsiyon; aldehitlerde, eşleşmemiş ketonlarda, esterlerde ve karboksilik asitlerdeki C=O gerilme titreşimlerini göstermektedir. 1645-1660  $\text{cm}^{-1}$  ‘daki absorpsiyon ise,  $\alpha$ -C=O (eşleşmiş aril ketonları) ve eşleşmemiş C=C gruplarını belirtmektedir.

1510  $\text{cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon, lignin yapısındaki aromatik halkaların C=C gerilme titreşimlerinden dolayı lignin bileşeni için karakteristik bir pikedir. Bu pik, halka yer değiştirmelerinden dolayı 1500- 1515  $\text{cm}^{-1}$  aralığında görülebilmektedir.

Dış ortam etkisiyle örneklerde meydana gelen delignifikasyon 1600 ve 1500-1510  $\text{cm}^{-1}$ ’deki piklerde meydana gelen değişimlerden gözlemlenebilmektedir. Sarıçam kontrol gruplarının 1508  $\text{cm}^{-1}$  piki 200 saat sonra kaybolmuştur. Kızılağaç kontrol gruplarında ise 200 saat ve daha ileri bekletme sürelerinde bu pikler hala görülmektedir. Bunun nedeni kıızılağaç kontrol gruplarının delignifikasyona uğramaması değil, dış ortam etkisiyle yüzeyin aşırı bozunma ve pürüzlü hala gelmesi sonucu spektral çözünürlüğü düşürmesi olduğu düşünülebilir. Hon ve Chao (1988) uzun bekletme sürelerinde meydana gelebilen yüzey pürüzlülüğünün spektral çözünürlülüğü düşürebileceğini bildirmektedir.

Elde edilen spektrum grafiklerine bakıldığında, sarıçam örneklerinin 1508  $\text{cm}^{-1}$  pikinin ACQ-1900 % 2, ACQ-1900 % 3 ve Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilmiş grupların, kıızılağaç örneklerinde ise ACQ-1900 % 3 ve Tanalith E 3491 % 2.8 ile emprenye edilmiş grupların dışındaki varyasyonlarda, 200 saatlik bekletme süresi sonunda ortadan kaybolduğunu görülmektedir.

Emprenyeli odunlarda 1500 - 1510  $\text{cm}^{-1}$  pikinde meydana gelen azalma, aromatik halka piklerinin emprenye maddelerinin kimyasal bağlanmasıyla değiştirildiğini göstermektedir.

Elde edilen spektra sonuçlarına göre dış ortam öncesi ve sonrası 1162  $\text{cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon pikinde hemen hemen hiç bir değişiklik olmaması, selülozda herhangi bir değişiklik olmadığını göstermektedir. Elde edilen bulgu, Hon (2001)’un belirttiği ortamda ligninin bulunmasının selülozun degradasyonunu engellediği yolundaki görüşüyle uyumlu bir nitelik arz etmektedir.

1510, 1600 ve 1267  $\text{cm}^{-1}$ ’deki absorpsiyon piklerindeki değişim, karbonil içeren bileşikler ve kinonlar gibi yeni kromoforik grupların oluşumuyla odun yüzeyinde meydana

gelen renk değişiminin yol açtığı delignifikasyon ve demetoksilasyonla ilgilidir. Ayrıca, 1720 – 1740  $\text{cm}^{-1}$  piklerinde meydana gelen değişim ve dış ortam etkisiyle örneklerde meydana gelen renk farklılaşması delignifikasyon ve demetoksilasyona örnek olarak gösterilebilir.

1230-1267  $\text{cm}^{-1}$  absorpsiyon pikinde meydana gelen değişmeler ise sadece delignifikasyona değil aynı zamanda aromatik halkaların degradasyonuna bağlanabilir. Çünkü, guayasil yapılarının bozundurulması, aromatik halka yapılarının tahribe uğramasıyla doğrudan ilgilidir.

Yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların yapısındaki temel farklılardan biri de; yapraklı ağaçların yapısında bulunan fazla miktardaki metoksil gruplarıdır. Bu gruplar 1600  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki spektrumlarda görölmektedir. Bu çalışmada metoksil grupları kızılağaç kontrol gruplarında 1600 civarında (1593-1609  $\text{cm}^{-1}$ ) bulunarak literatürle uygunluk göstermiştir (Colom vd., 2003).

ACQ 1900 (% 2 ve % 3) ile emprenye edilen sarıçam ve kızılağaç örneklerinde 200 saat sonra da bu pikler görölebilmektedir. Bunun sonucu olarak, ACQ-1900 ile muamelenin odunda meydana gelen delignifikasyonu engelleyebileceği veya kontrol gruplarına göre yavaşlatabileceği yargısına varılabilir. ACQ-1900 ile emprenye edilen örneklerde yüzey daha kararlı hale geleceği için dış ortam etkisiyle meydana gelen renk değişiklikleri de azaltılabilir. Yapılan renk ölçümlerinde de kontrol gruplarına göre ACQ-1900 ile emprenye edilen örneklerde daha az renk değişiklikleri belirlenerek bu olasılık desteklenmiştir.

1720 – 1740  $\text{cm}^{-1}$  absorpsiyon pikinde meydana gelen değişme, karbonil ve karboksil grupların oluşumunu göstermektedir (Chang ve Chang, 2001; Colom vd., 2003; Kishino ve Nakano, 2004; Liu vd., 1994; Liu, 1997; Müller vd., 2003; Mitsui vd., 2003; Pandey ve Khali, 1998; Pandey, 2005; Sudiyani, 2003; Zhang, 1999; Zhang ve Kamdem, 2000a; Zhang ve Kamdem, 2000b). Sarıçam kontrol ve kızılağaç kontrol gruplarına bakıldığında, sarıçam kontrol grubunda daha fazla görölmekle birlikte, söz konusu pikin yaklaşık olarak 70  $\text{cm}^{-1}$  genişliğinde bir dağılım gösterdiği görölmektedir. Bu durum çeşitli karbonil içeren grupların oluştuğunu belirtmektedir. Bakır içeren emprenye maddeleriyle muamele sonucu 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  piki kontrol gruplarına göre daha az değişim göstermekle birlikte en az değişiklik ACQ-1900 grubunda belirlenmiştir. Yeni kromoforik grup olarak oluşan karboksilli asit, karbonil ve kinonlar odun yüzeyinde renk değişikliklerine neden olmaktadır. Elde edilen spektra sonuçlarına göre; ACQ-1900 ile emprenye edilen

örneklerin 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  piklerinde kontrol gruplarına göre daha az değişme göstermesi odun yüzeyinde daha az karbonil ve karboksilli grupların oluştuğuna işaret eder. Bu durum ise ACQ-1900 ile emprenye edilen örneklerin dış ortamda bekletme sırasında karbonil oluşumunu engelleyerek renk kararlılığı sağladığını ortaya koymaktadır. Yapılan renk ölçümlerinde de bu durum gözlenmektedir.

CCA'yla emprenye edilen örneklerin 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  piklerindeki değişme miktarı ACQ-1900 kadar olmamıştır. Fakat yapılan renk ölçümlerinde, renk kararlılığı bakımından CCA'yla emprenye edilen örneklerin ACQ-1900 kadar etkili olduğu bulunmuştur. Bunun nedeni CCA'nın karbonil oluşumunu engelleyerek renk kararlılığı sağlamasından çok, bunun yerine yapısındaki kromun ligninin guayasil birimleriyle kompleks oluşturarak fotodegradasyonu engellemesi olduğu yapılan çalışmalarda bildirilmektedir (Feist ve Hon, 1984; Liu vd., 1994; Liu, 1997; Pandey ve Pitman, 2002; Pizzi, 1980; Zhang and Kamdem, 2000a). Elde edilen bulgular bu görüşü destekler niteliktedir.

Elde edilen spektrum sonuçlarında dikkate değer bir diğer nokta; dış ortama maruz bırakılmamış kontrol örneklerinin 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  pikinin, aynı şekilde dış ortama maruz bırakılmayan, fakat emprenye maddeleriyle muamele edilmiş örneklerin 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  pikine göre daha yüksek bulunmasıdır. Zhang ve Kamdem (2000a), bakır etanol amin kullanarak yaptıkları çalışmada, emprenye sonrası 1739  $\text{cm}^{-1}$  pikinde bir azalma olduğunu ve bunun karboksilli asitin anyonundan kaynaklandığını bildirmektedirler. Ayrıca, bazı piklerin emprenye sonrası kontrol gruplarına göre aynı bölgede görünmemesi emprenye maddelerinin aromatik halka yer değiştirmelerini etkilemesinden ve bakırla odun bileşenleri arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır.

Bazı araştırmacılar, UV etkisine maruz bıraktıkları örneklerin karbonil gruplarını gösteren 1720-1740  $\text{cm}^{-1}$  pikindeki değişmeyi artma olarak belirlemişlerdir. Yapılan bu tez çalışmasında bu piklerdeki değişme azalma olarak belirlenmiştir. Bu durum, hızlandırılmış dış ortam test sisteminde uygulanan su püskürtme sistemin örnek yüzeylerinden karbonil içeriği bakımından zengin kısımların yıkanarak yüzeyden uzaklaştırmasından kaynaklandığını söylenebilir. Benzer sonuçlar, UV ve su püskürtme sisteminin birlikte kullanıldığı diğer çalışmalarda da ortaya çıkmıştır (Anderson vd., 1991a; Kishino ve Nakano, 2004; Mitsui vd., 2003; Nuopponen vd., 2004; Pandey ve Khali, 1998; Pastore vd., 2004; Sudiyani vd., 2003; Zhang, 1999; Zhang ve Kamdem, 2000a;).

Bakır içeren emprenye maddeleri ile muamele sonucu  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki ( $1590 - 1600\text{ cm}^{-1}$ ) absorpsiyon pikinin daha belirgin hale geldiği bulunmuştur. Bunun aromatik yapı titreşimi ve  $\text{COO}^-$  antisimetrik yapı titreşiminden kaynaklandığı bildirilmektedir (Liu 1997).  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin yoğunluğundaki bu değişme aromatik halkaların ileri yer değiştirmelerinin neden olabileceği bildirilmektedir (Liu 1997). Fakat Sudiyani ve arkadaşları (2003),  $1600\text{ cm}^{-1}$  ( $1592\text{ cm}^{-1}$ ) pikindeki azalmanın aromatik halkalardaki grupların yer değiştirmesi olmadığını, bunun yerine aromatik halkaların bozunması veya uzaklaşmasından kaynaklandığını bildirmektedir.  $1735$  ve  $1235\text{ cm}^{-1}$  piklerindeki değişme  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'dekinin tersine olarak sadece bozunması değil, aynı zamanda pek çok değişmeyi yansıtmaktadır. Çünkü, bu piklerde sadece bir azalma değil, aynı zamanda piklerin pozisyonunda da bir değişme meydana gelmektedir.

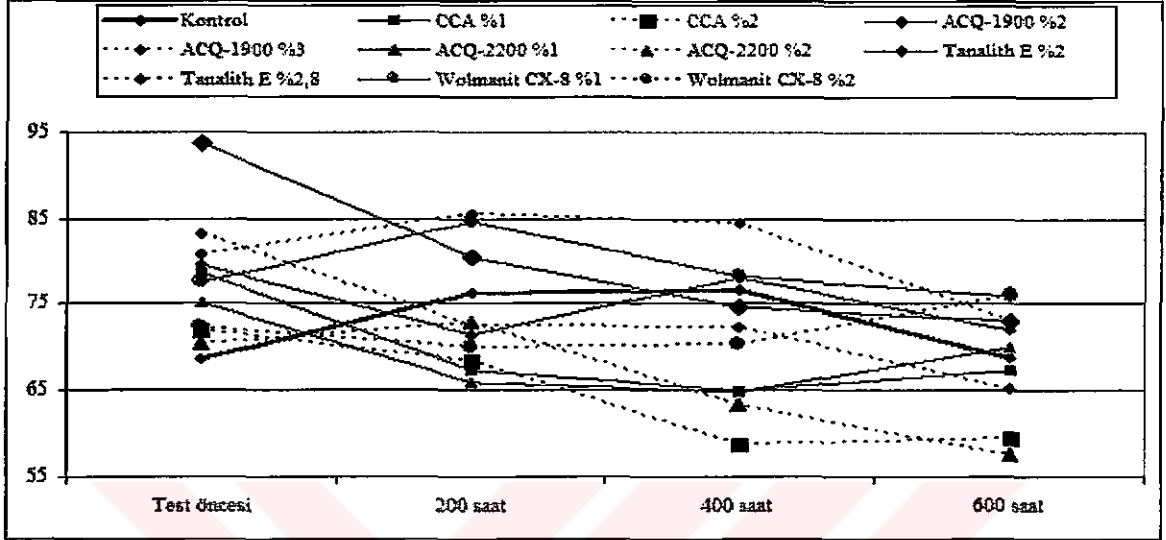
$1645-1660\text{ cm}^{-1}$  daki absorpsiyonun yoğunluğu, para-hidroksifenil gruplarıyla eşleşmiş  $\alpha\text{-C=O}$  bağlarını göstermektedir. Bu absorpsiyon aralığındaki azalma, fenolik hidroksil içeriğindeki düşüşü göstermektedir. Emprenye maddelerinin bu pikte meydana getirdiği değişim, bu maddeler ile hidroksil grupları arasında bir etkileşimin olduğunu belirtmektedir.

Kızılağaç ve sarıçam kontrol örneklerinin dış ortam testi öncesi spektrumlarına bakıldığında; kızılağaç kontrol grubu örneklerinde  $1593$  ve  $1609\text{ cm}^{-1}$ 'de iki adet pik oluşurken, sarıçam kontrol grubunda  $1641\text{ cm}^{-1}$  dolaylarında bir adet pik olduğu bulunmuştur. Bu farklılığın yapraklı ve iğne yapraklı ağaçların farklı lignin yapısından kaynaklandığı bildirilmektedir (Colom vd., 2003). Yapraklı ağaçlar guayasil ve siringil lignin ünitelerinden oluşurken, iğne yapraklı ağaçlar guayasil ünitelerinden oluşmaktadır (Colom vd., 2003; Liu, 1997; Hon, 2001; Feist ve Hon, 1984).

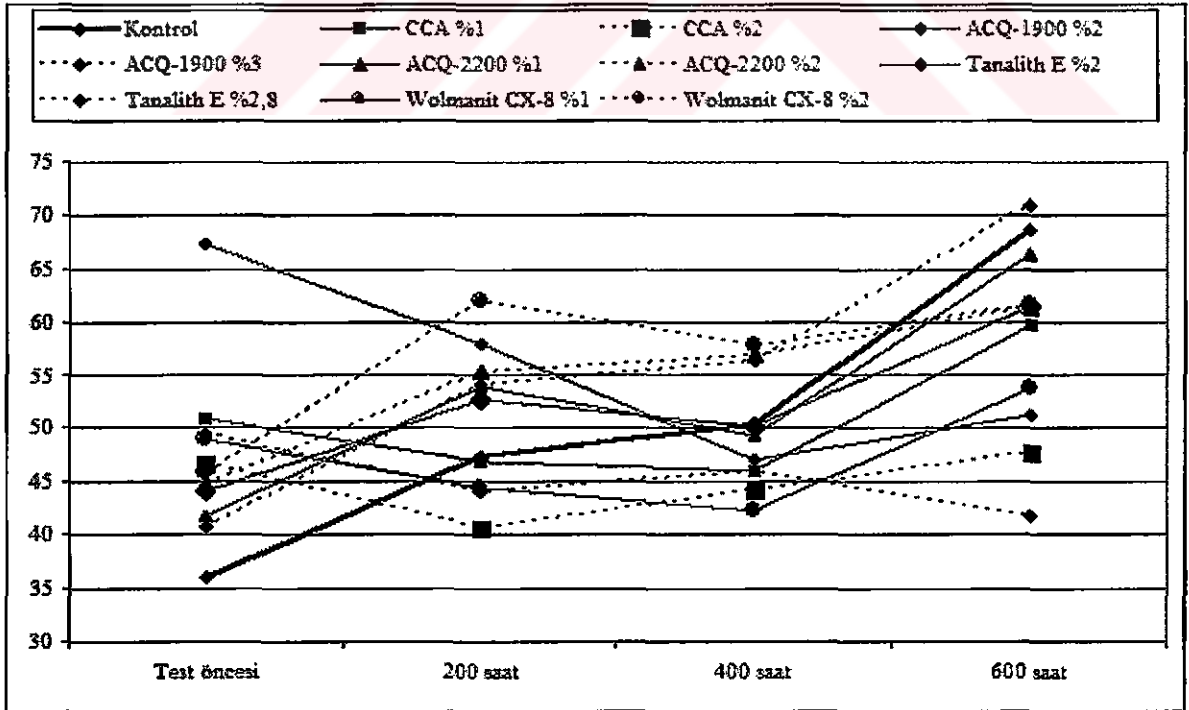
$1510\text{ cm}^{-1}$  ve  $1595\text{ cm}^{-1}$  absorbans piklerindeki azalma miktarına bakıldığında,  $1510\text{ cm}^{-1}$ 'deki (guayasil ünitelerinin) absorbans piklerinin  $1595\text{ cm}^{-1}$ 'e göre (siringil üniteleri) daha hızlı azalma göstererek UV degradasyonuna bu birimlerin daha hassas olduğu sonucuna varılmaktadır.

### 4.3. Yüzey Pürüzlülük Değerleri

Hızlandırılmış dış ortam testine tabi tutulan kızılgaç ve sarıçam örneklerinin yüzey pürüzlülük ( $R_z$ ) değerleri Şekil 95 ve Şekil 96'da verilmiştir.



Şekil 95. Kızılgaç örneklerinin yüzey pürüzlülük değeri



Şekil 96. Sarıçam örneklerinin yüzey pürüzlülük değeri

Kontrol gruplarındaki değişme dikkate alındığında; bekletme süresine bağlı olarak pürüzlülük değeri artış göstermektedir. Bununla birlikte, kızılağaç kontrol örneği 400 saatlik sürenin sonunda azalma göstermektedir. Hızlandırılmış dış ortam testinde UV ile birlikte su püskürtme sisteminin kullanılmasından dolayı, yüzeyde oluşan degradasyon ürünlerinin suyla birlikte yıkanıp gitmesiyle yüzey pürüzlülük değerinin azalmış olabileceği söylenebilir.

Bazı araştırmacılar, UV ve püskürtme sisteminin birlikte kullanıldığı sistemlerde yüzeyde oluşan çözünebilir degradasyon ürünlerinin suyla yıkandığını bildirmektedir (Kamdem ve Grelier, 2002; Hon, 2001).

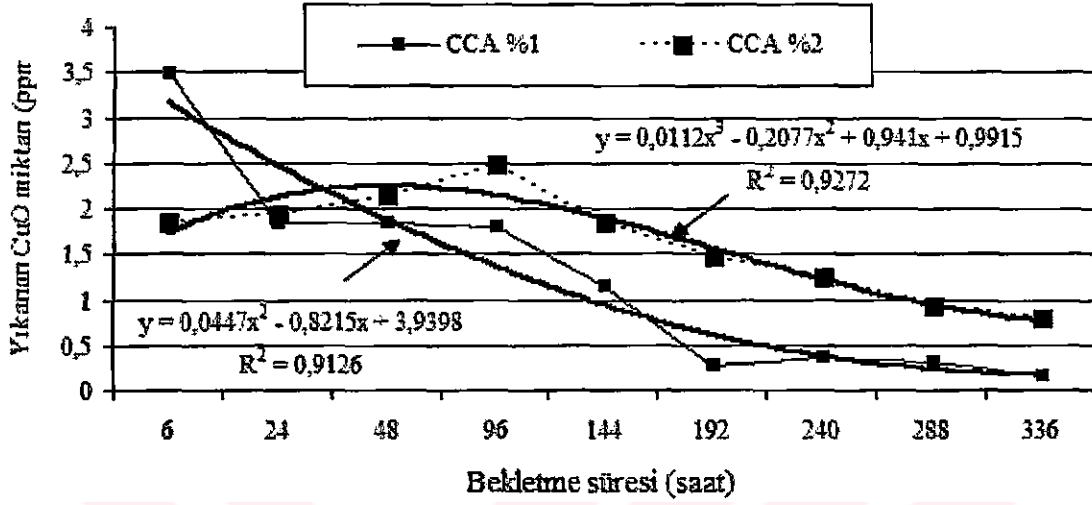
Emprenyeli kızılağaç örneklerindeki değişmeye bakıldığında; genel olarak bekletme süresiyle birlikte yüzey pürüzlülüğü azalmaktadır. Fakat wolmanit CX-8 % 2' ile emprenye edilen örnekler kontrolle kıyaslandığında artış göstermiştir. Sarıçam örneklerinde ise; ACQ-1900 ile emprenye edilen grup haricindekilerde bekletme süresiyle birlikte yüzey pürüzlülük değerinde bir artış söz konusu olmaktadır. Bu iki ağaç türünden elde edilen yüzey pürüzlülük değerindeki farklılık; aynı anatomik yapıya sahip olmamaktan ve bakır-odun arasındaki etkileşim sonucu fotodegradasyona karşı farklı özellikler göstermekten kaynaklanmış olabilir.

Ağaç malzeme, anizotropik ve heterojen bir materyal olduğu için yüzey pürüzlülüğü, sadece anatomik yapıdan kaynaklanan farklardan oluşmamaktadır. Bunun yanısıra, yıllık halka içindeki ilkbahar ve yaz odunu oranı, doğal büyüme karakteristikleri (budaklar, lif kıvrıklığı), yıllık halka genişliği, depolama koşulları, kurutma sıcaklığı, ağaç malzemenin kesilme yönü gibi faktörler dikkate alınmalıdır (Aydın ve Çolakoğlu 2003; Aydın 2004; Richter vd., 1995).

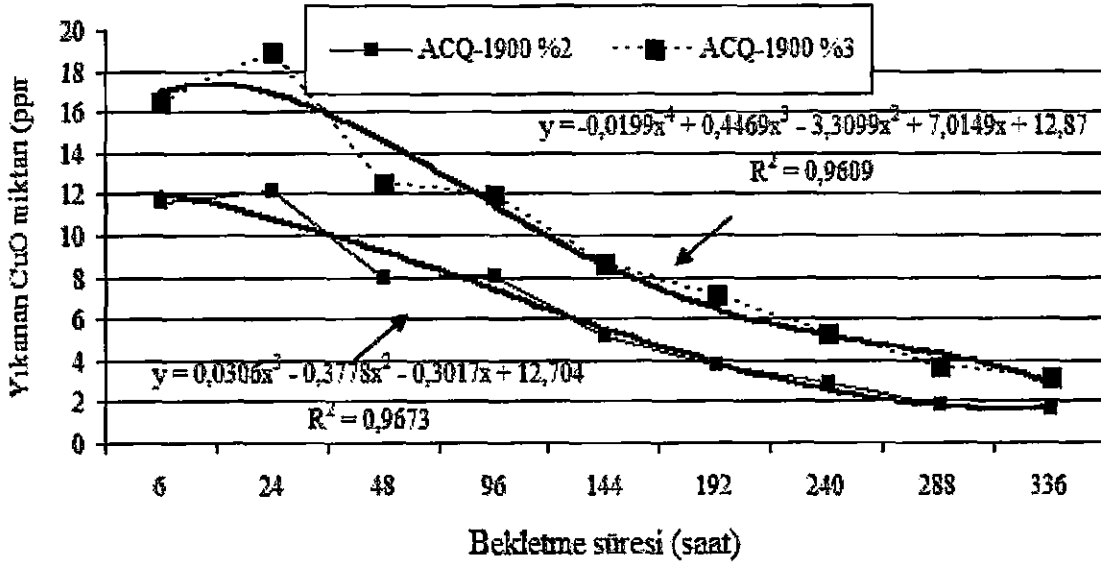
#### **4.4. Emprenye Maddelerinin Yıkanması**

CCA ve alternatif diğer emprenye maddeleriyle muamele edilen kızılağaç örnekleri 6, 24, 48, 96, 144, 192, 240, 288 ve 336 saat süreyle saf suda yıkanma işlemlerine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen su örneklerinin atomik absorpsiyon cihazında analizleri yapılmış ve örneklerden yıkanan bakır miktarı, bakır oksit (CuO) olarak Şekil 97, Şekil 98, Şekil 99, Şekil 100 ve Şekil 101'de gösterilmiştir.

Emprenyeli örneklerden yıkanan madde miktarlarını tahmin edebilmek için uygun modeller geliştirilmiş olup modeller  $R^2$  değeri ile birlikte Şekil 97, Şekil 98, Şekil 99, Şekil 100 ve Şekil 101'de verilmiştir.

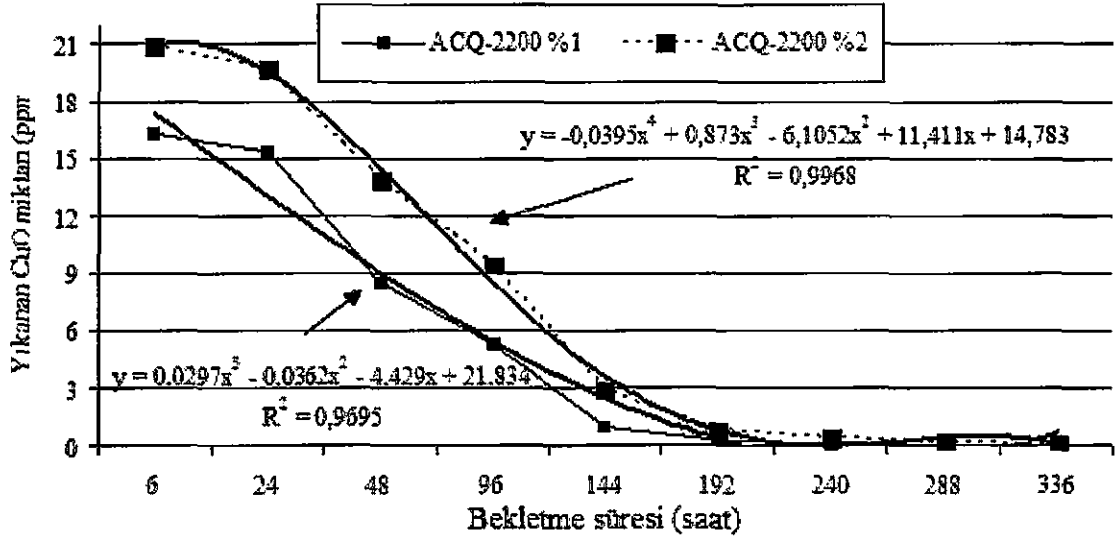


Şekil 97. CCA ile emprenye edilen kızılâğaç odununun yıkanma miktarı (ppm)

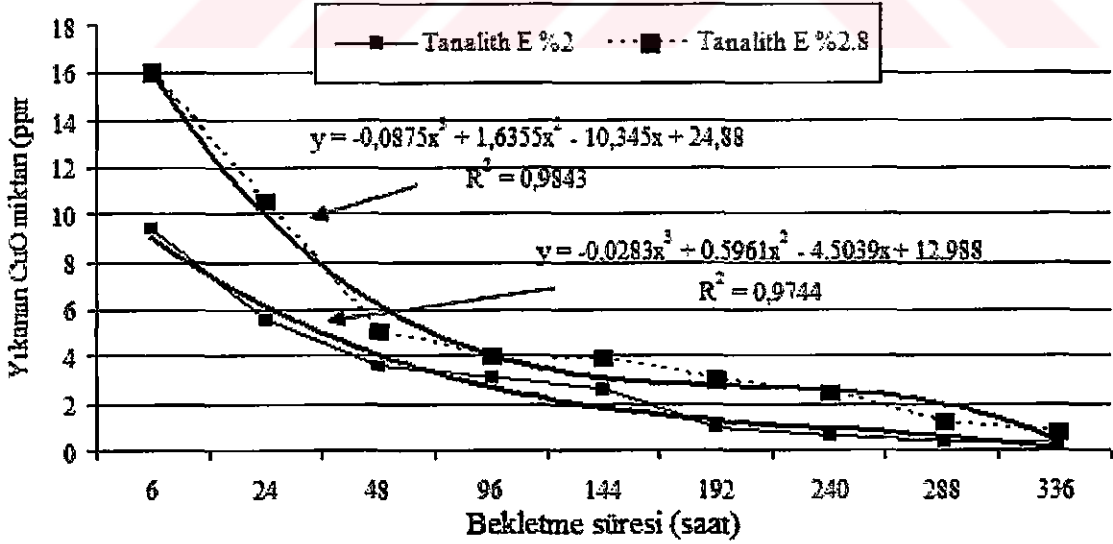


Şekil 98. ACQ-1900 ile emprenye edilen kızılâğaç odununun yıkanma miktarı (ppm)

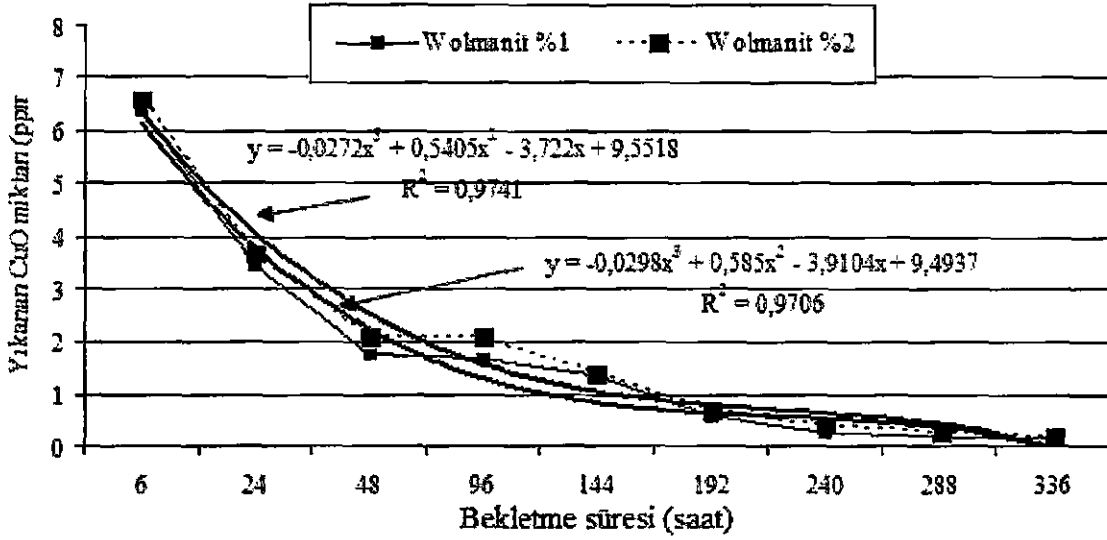




Şekil 99. ACQ-2200 ile empenye edilen kızılâğaç odununun yıkanma miktarı (ppm)

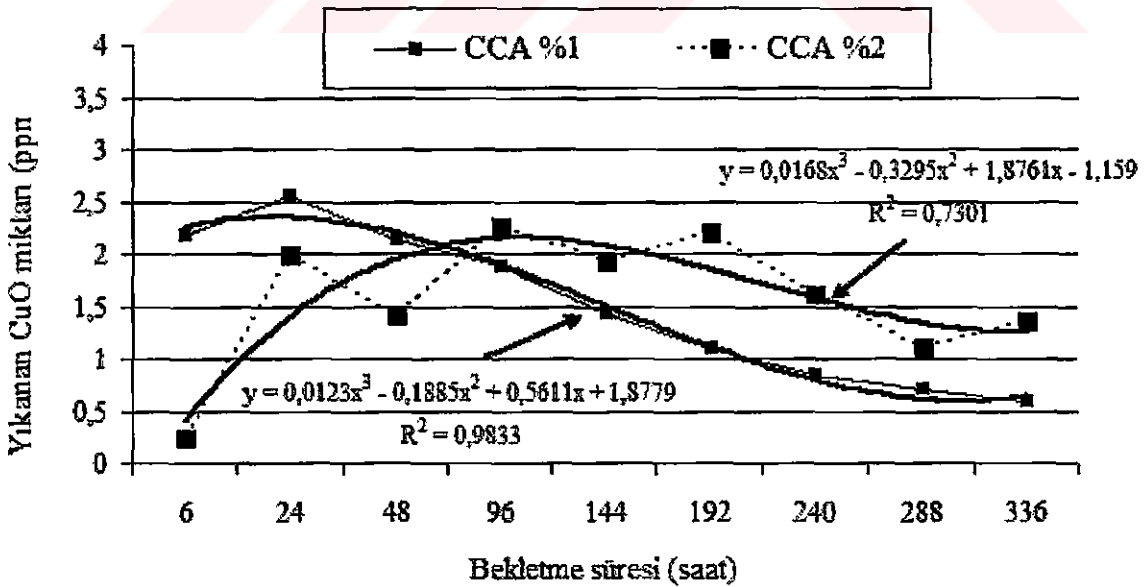


Şekil 100. Tanalith E 3491 ile empenye edilen kızılâğaç odununun yıkanma miktarı (ppm)

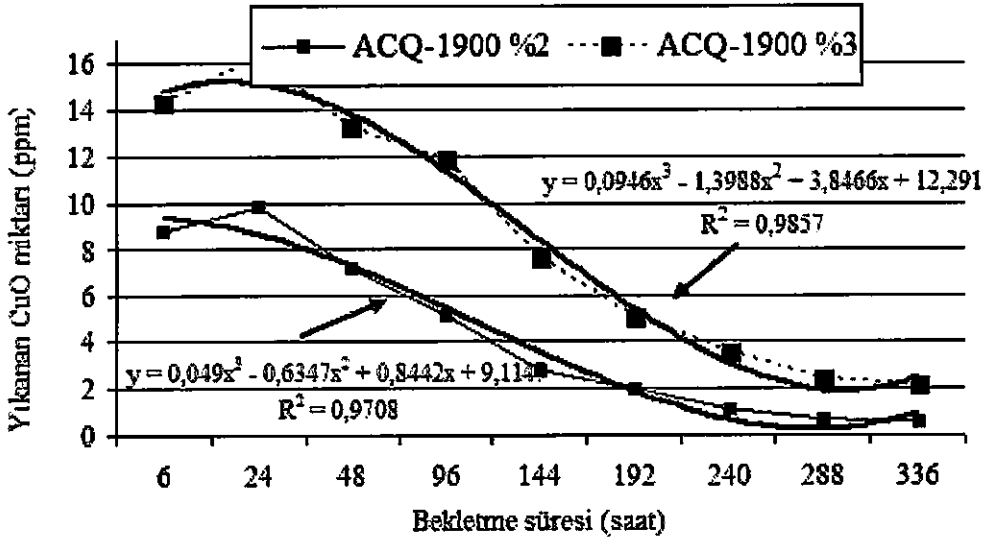


Şekil 101. Wolmanit CX-8 ile emprenye edilen kızılâğaç odununun yıkanma miktarı (ppm)

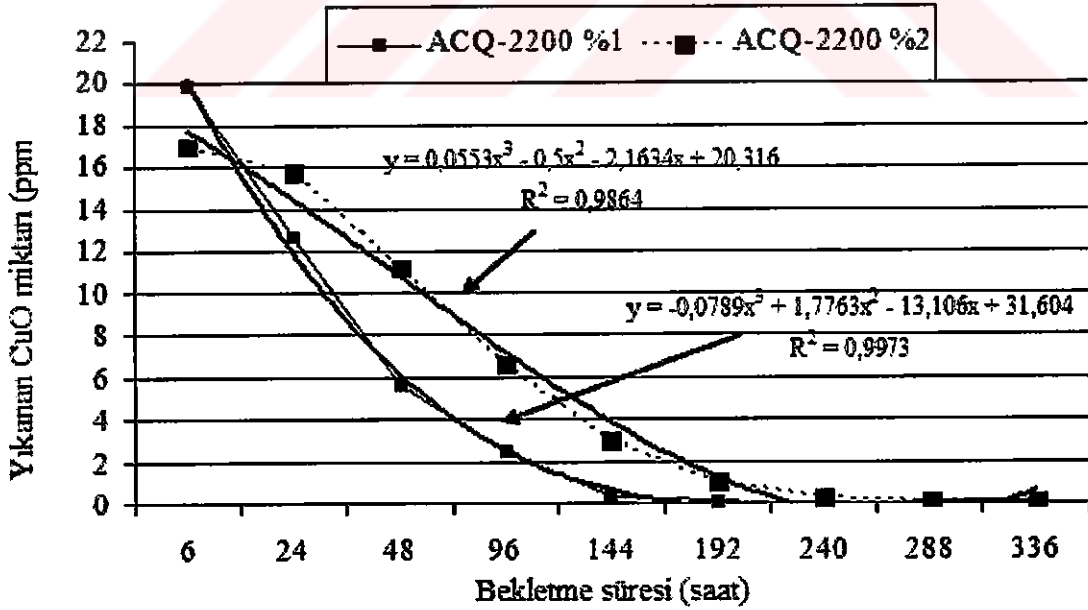
Bakır içeren emprenye maddeleriyle muamele edilen sarıçam örneklerinden farklı bekletme süreleri sonunda yıkanan madde miktarı bakır oksit (CuO) olarak ppm düzeyinde Şekil 102, Şekil 103, Şekil 104, Şekil 105, Şekil 106'da gösterilmiştir. Sarıçam örneklerinin yıkanma miktarlarının modelleri ise  $R^2$  değeri ile birlikte aşağıdaki şekillerde verilmiştir.



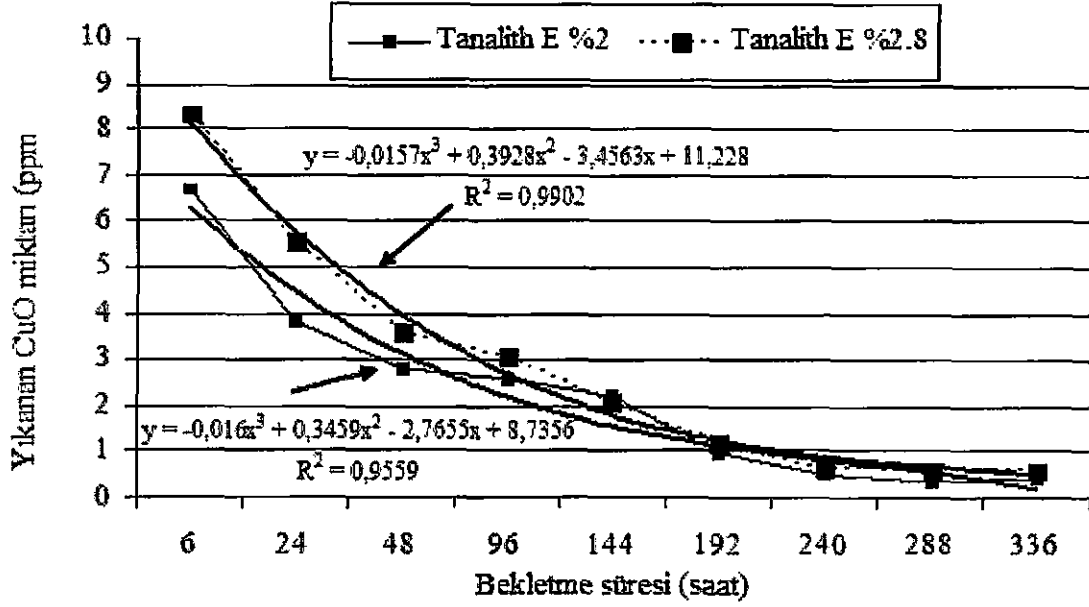
Şekil 102. CCA ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm)



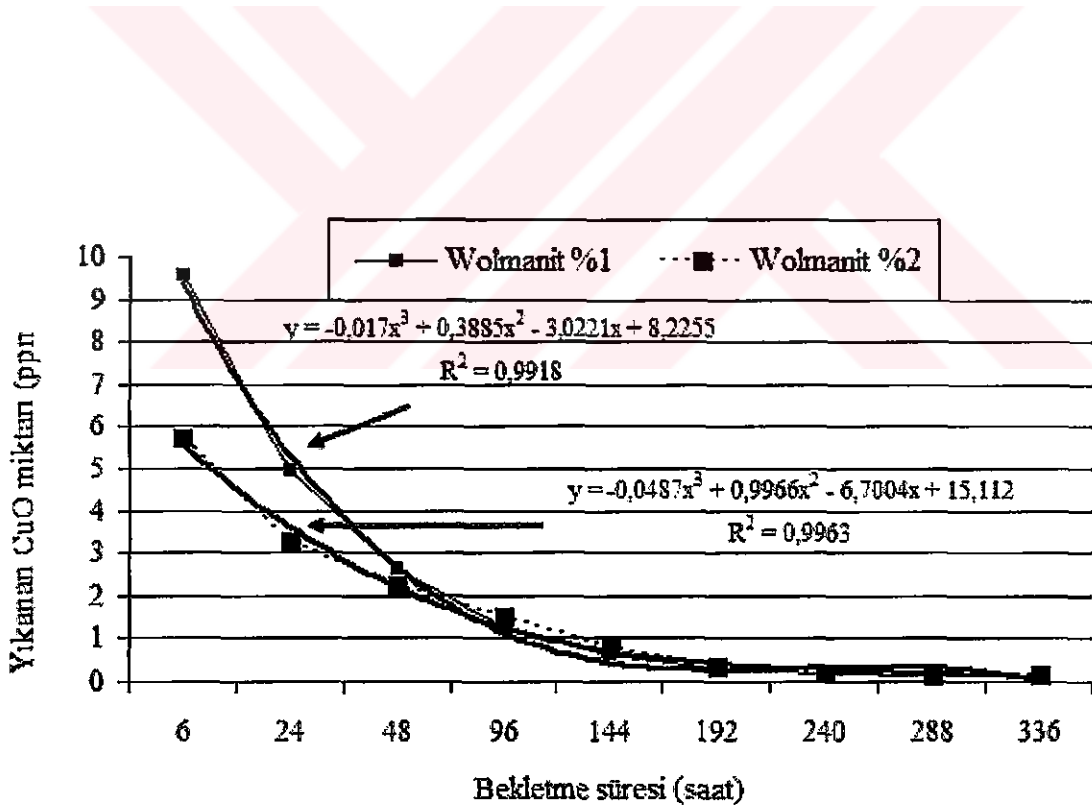
Şekil 103. ACQ-1900 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm)



Şekil 104. ACQ-2200 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm)



Şekil 105. Tanalith E 3491 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm)



Şekil 106. Wolmanit CX-8 ile emprenye edilen sarıçam odununun yıkanma miktarı (ppm)

Araştırmada kullanılan emprenye maddelerinin kimyasal formülasyonları dikkate alındığında, koruyucu etkinlik bakımından en önemli etken maddenin bakır olduğu bildirilmektedir (Brook, 2000; Breslin ve Adler-Ivanbrook, 1998, Jiang ve Ruddick, 2000

Weis ve Weis, 1999). Bu yüzden çalışma kapsamında, emprenye maddelerinin etkinlik değerlerinin ölçülmesinde odundan yıkanan bakır miktarı belirlenmiş ve alternatif yeni emprenye maddelerinin özellikleri bu değer dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

Bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edilen kızılğaç ve sarıçam odun örneklerinin suda yıkanan bakır oranlarına bakıldığında en az yıkanma CCA ile emprenye edilen örneklerde elde edilirken, en fazla yıkanma ACQ-2200 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Elde edilen bulgulara göre; bakır içeren alternatif emprenye maddelerinin (Wolmanit CX-8, Tanalith E 3491, ACQ-1900, ACQ-2200) kimyasal formülasyonlarında bulunan bakırın, CCA'daki bakıra göre oduna daha az oranda fikse olduğu ve CCA'dan daha fazla yıkandığı ifade edilebilir.

Yıkanmış ve yıkanmamış odun örneklerinin wiley değirmeninde öğütülerek atomik absorpsiyon cihazında analiz edilmesi sonucu, kızılğaç örneklerinde kalan bakır miktarı incelendiğinde; en yüksek oran % 98.24'le ACQ-1900 % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunurken, bunu % 94.30'la CCA ile emprenye edilen örnekler takip etmiştir. En düşük değer ise; % 55.02'le Wolmanit CX-8 % 2 ile emprenyeli örneklerde belirlenmiştir.

Sarıçam örneklerinde ise; odunda kalan bakır miktarı bakımından en yüksek değer % 91.47 ile CCA'la emprenyeli örneklerde bulunurken, bunu % 89.53 ile ACQ-1900 % 2'le emprenye edilen örnekler izlemiştir. En düşük değer ise, % 56.73 ile ACQ-2200 % 1'le emprenye edilen örneklerde tespit edilmiştir.

Odundan yıkanan bakır miktarı, yıkanmanın başlangıç aşamalarında yüksek oranda iken, zamanla bu oran azalmaktadır. Bunun temel nedeni; yıkanmanın başlangıç aşamasında oduna sabitlenmeyen bakırın yıkanarak uzaklaşması ve yıkanma deneyinde kullanılan örnek boyutlarının küçük olması sebebiyle oldukça fazla yüzey alanının yıkanma etkisine maruz kalması olabilecektir. Yıkanma testinde küçük örneklerin kullanılması, işlem kolaylığı, örnek homojenliği ve emprenye maddesinin yeknesak dağılımını sağlamaktadır. Örnek büyüklüğü arttıkça, örneğin homojenliği, emprenye maddesinin yeknesak dağılımı, özodun ve diri odun farklılığından dolayı emprenye maddesinin retensiyonu olumsuz olarak etkilenmektedir (Cooper, 1994).

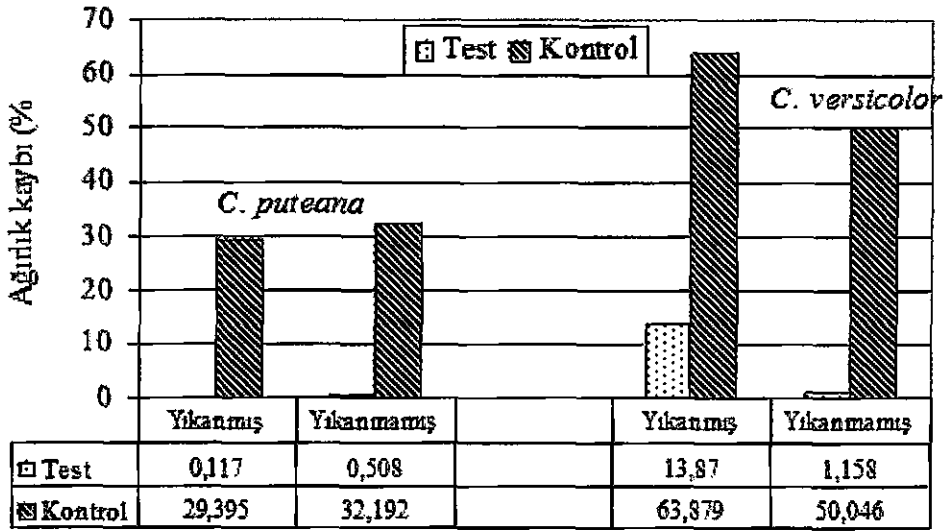
Bakır, odunda olası bakır-selüloz kompleksi, bakır-lignin kompleksi ve kristal veya amorf inorganik/organik bakır bileşikleri formlarında bulunabilir. Bu çalışma sonuçlarına göre, CCA emprenye maddesi diğer alternatif emprenye maddelerine göre odunla daha kararlı (stabil) kompleksler oluşturarak etken koruyucu maddenin odundan daha az oranda yıkanmasını sağlamaktadır. Diğer emprenye maddelerindeki bakır ve diğer bileşikler

birbirleriyle ve odun bileşenleriyle tam olarak bağ yapamadıklarından ve farklı sabitleşme mekanizmalarından dolayı yıkanma miktarları farklılık göstermiştir. Ayrıca bu durum, yeni geliştirilen bu maddelerin formülasyonlarında daha yüksek oranda bakır bulunmasından kaynaklanıyor olabilir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda da CCA'nın diğer bakır içeren emprenye maddelerine göre daha az yıkandığı ortaya konulmuştur (Habicht vd., 2003; Townsend vd., 2001).

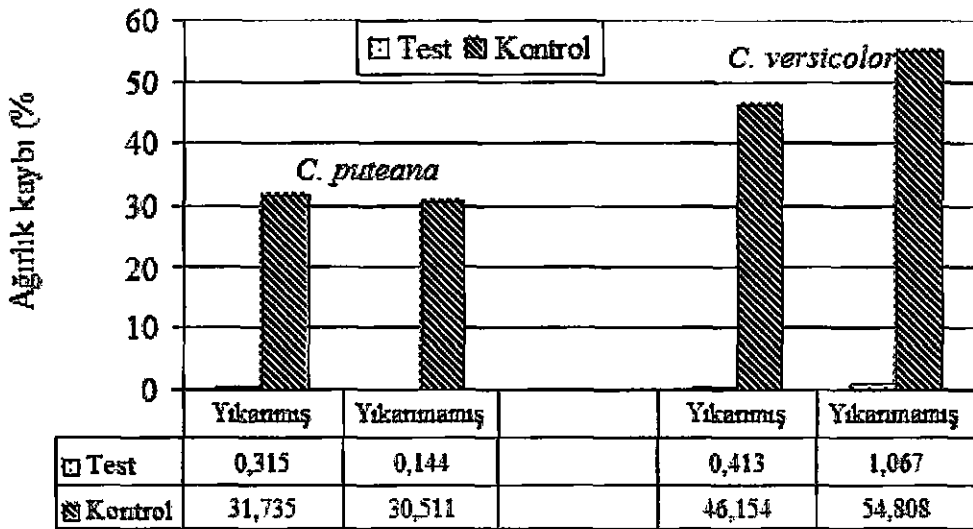
Yapraklı ve iğne yapraklı ağaç türlerinin yıkanma miktarlarındaki farklılık; odunun pH'ı, lignin yapısı ve miktarı, ekstraktif madde miktarı gibi türlerin yapılarındaki farklılıktan ileri gelmektedir. Bu farklılıklar emprenye maddesinin sabitleşmesini ve dolayısıyla yıkanma miktarını etkileyebilir. Odunun doğal pH'ı, selüloz ve lignine bağlanan 6+ değerlikli krom miktarını ve emprenye maddesinin dağılımına etki ederek sabitleşmeyi etkileyebilir. Bu durum ise emprenye maddesinin performansını etkileyebilmektedir (Gezer 2003). Pizzi (1981) guayasil-Cr+3 arasında oluşan polimerik kompleksin su iticilik özelliği sağladığı ve CCA'ya yıkanmaya karşı daha etkili bir yapı kazandırdığı bildirmektedir (Pizzi 1981; Jusoh 2000).

#### 4.5. Çürüklük Testi

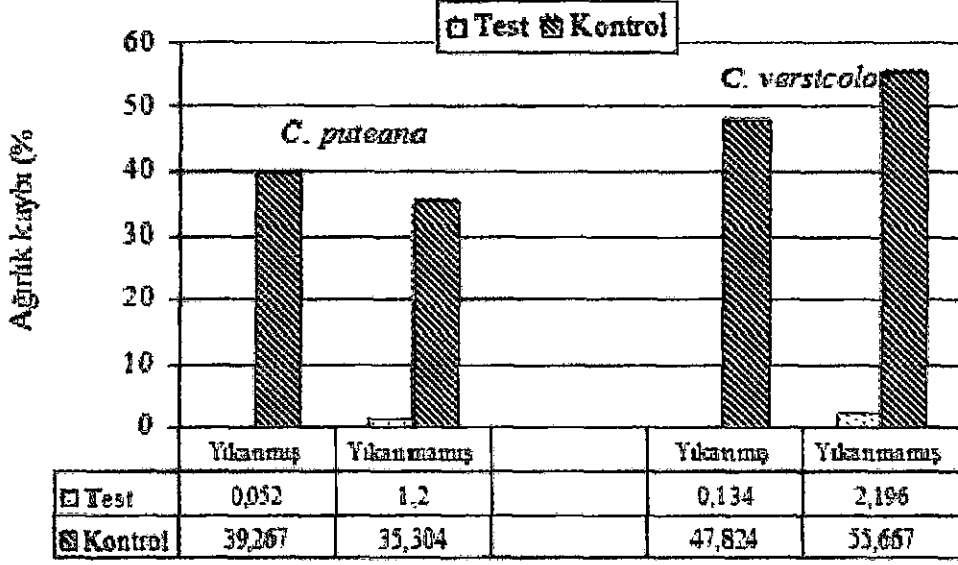
5 x 10 x 30 mm boyutlarındaki kızılâğaç örnekleri CCA ve diğer bakır içeren emprenye maddeleriyle emprenye edildikten sonra test ve kontrol grupları olarak esmer ve beyaz çürüklük mantarlarının etkisine maruz bırakılmışlardır. Esmer çürüklük mantarı olarak *Coniophora puteana*, beyaz çürüklük mantarı olarak ise *Coriolus versicolor* kullanılmıştır. Test süresi 8 hafta olup örnekler 22 °C sıcaklık ve % 70 bağıl nem şartlarında bekletilmişlerdir. Çürüklük testi sonucu kızılâğaç test ve kontrol örneklerinden elde edilen ağırlık kayıpları Şekil 107-116'da verilmiştir.



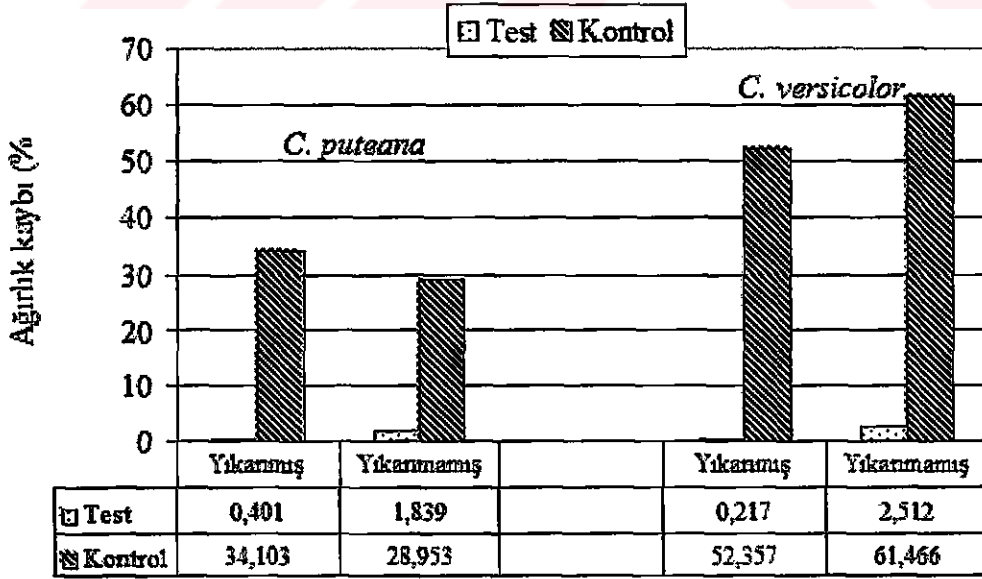
Şekil 107. CCA %1 ile emprenye edilen kıızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



Şekil 108. CCA %2 ile emprenye edilen kıızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı

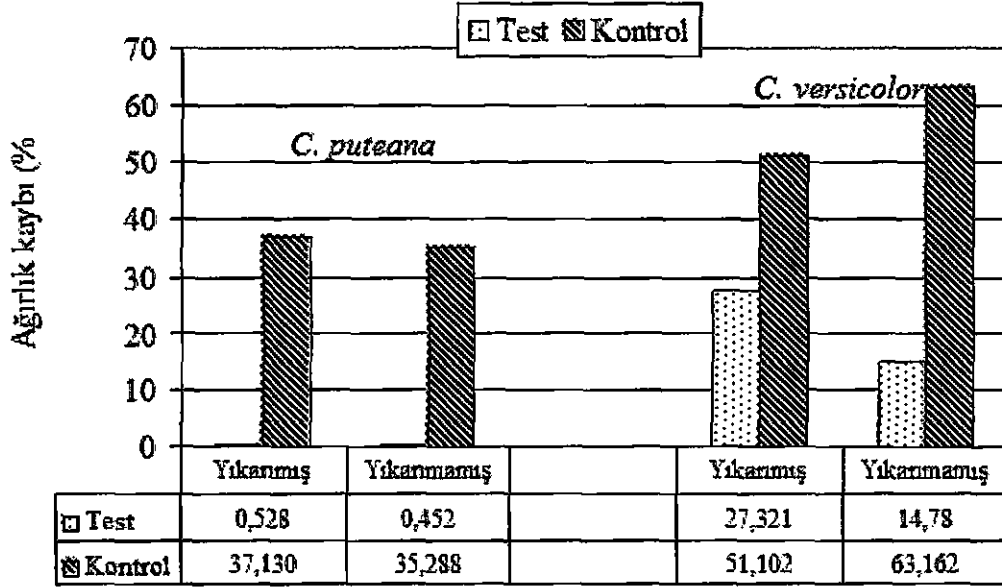


Şekil 109. ACQ-1900 %2 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı

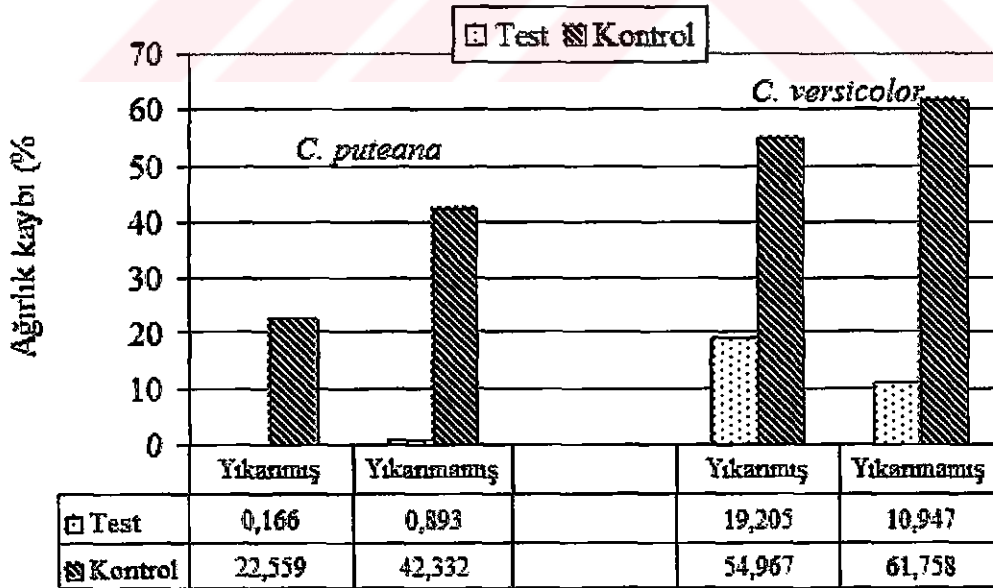


Şekil 110. ACQ-1900 %3 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı

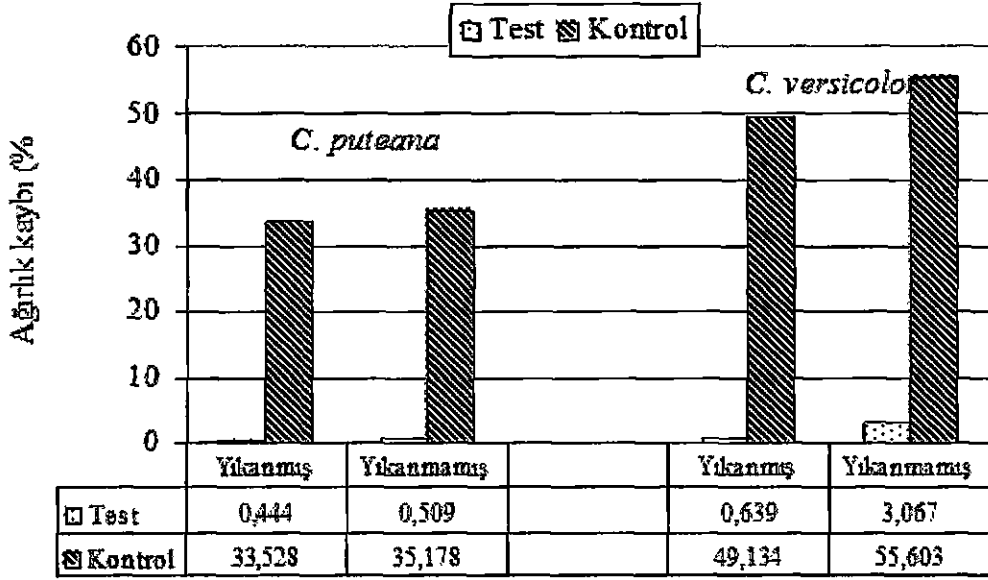




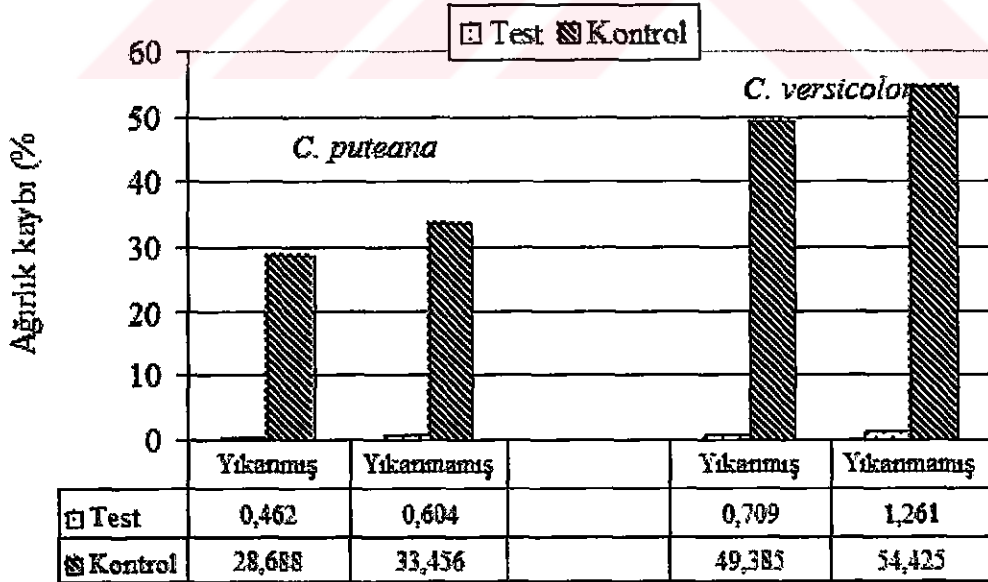
Şekil 111. ACQ-2200 %1 ile empenye edilen kızılgaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



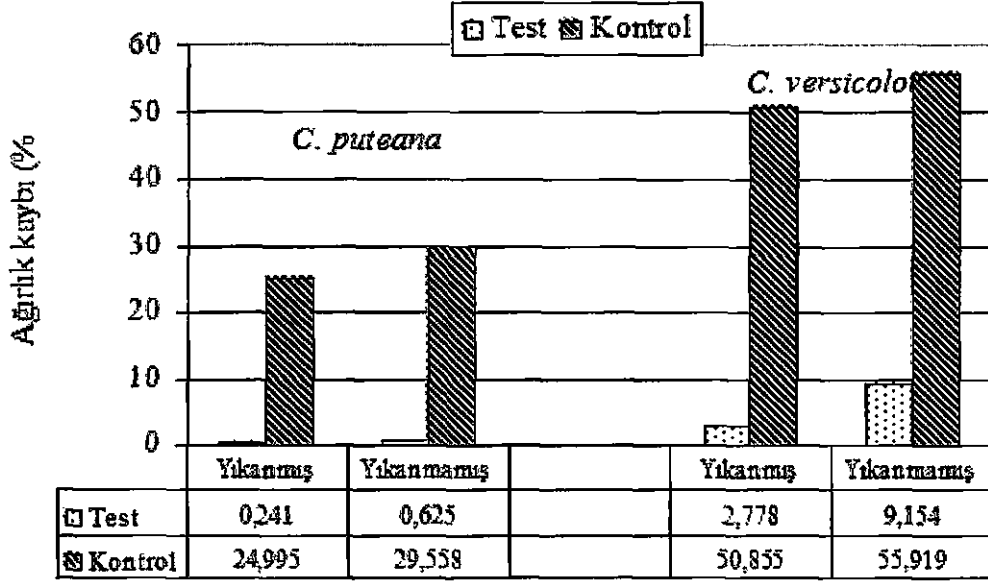
Şekil 112. ACQ-2200 %2 ile empenye edilen kızılgaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



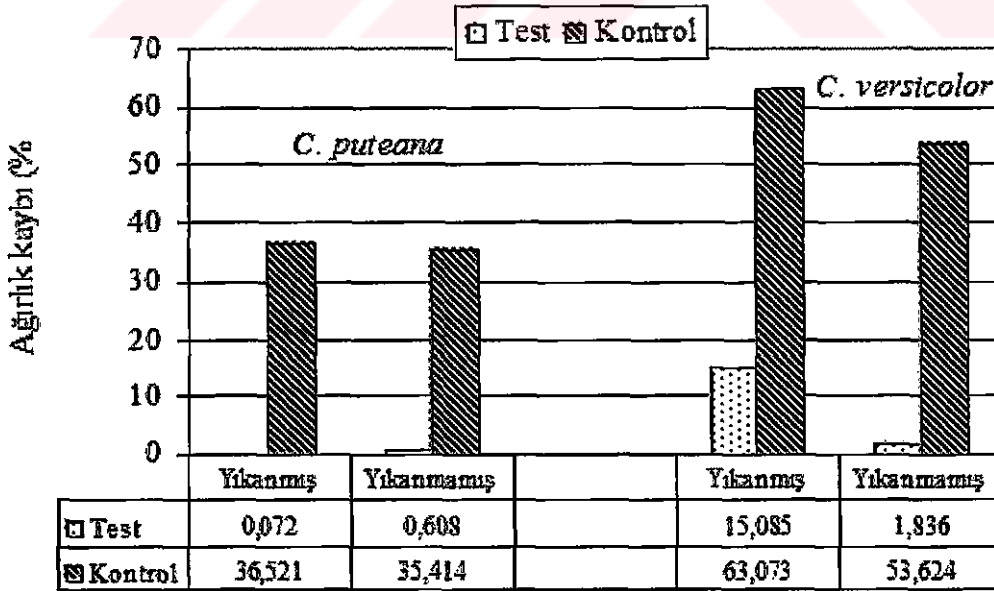
Şekil 113. Tanalith E 3491 %2 ile emprenye edilen kızılbaş örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



Şekil 114. Tanalith E 3491 %2.8 ile emprenye edilen kızılbaş örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



Şekil 115. Wolmanit CX-8 %1 ile emprenye edilen kızılâğaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



Şekil 116. Wolmanit CX-8 %2 ile emprenye edilen kızılâğaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı

Şekiller incelendiğinde; *C. puteana* ile çürüklüğe maruz bırakılan kızılağaç odunu test örneklerinde en düşük ağırlık kaybı yıkanmaya maruz bırakılmış ve ACQ-1900 % 2 ile empenye edilen örneklerde % 0.052'lik değerle elde edilirken; en yüksek ağırlık kaybı ise % 1.8'lik değerle ACQ-1900 % 3 ile empenye edilen örneklerde elde edilmiştir.

*C. puteana* ile çürüklüğe maruz bırakılan test örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı % 0.052 - 1.8 arasında iken, kontrol örneklerinde bu değer % 22 - 42 arasında değişmektedir.

*C. versicolor* ile çürüklüğe maruz bırakılan kızılağaç örneklerinde en düşük ağırlık kaybı ACQ-1900 % 2'lik konsatrasyonla empenye edilen yıkanmış örneklerde % 0.13 olarak elde edilirken, en yüksek ağırlık kaybı ACQ-2200 % 1'ile empenye edilen yıkanmış örneklerde % 27.3 olarak tespit edilmiştir. *C. versicolor* ile çürüklüğe maruz bırakılan kontrol örneklerinde ağırlık kaybının % 46.1 - 63.9 arasında değiştiği belirlenmiştir.

ACQ-2200 % 1 ile empenye edilen ve yıkanma işlemine tabi tutulan örneklerde bu kadar yüksek oranda ağırlık kaybı olmasının nedeni; ACQ-2200'le empenye edilen örneklerde yıkanmanın etkisiyle fazla miktarda maddenin uzaklaşması olabilir. Bu düşünce yıkanma testi sırasında ACQ-2200'le empenye edilen örneklerde yüksek miktarda bakırın yıkanmasıyla da desteklenmektedir.

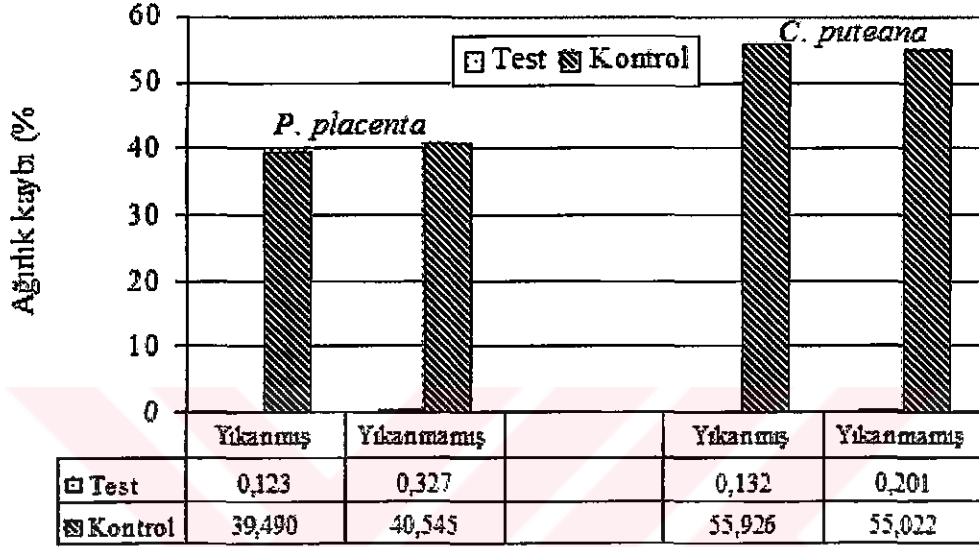
*C. puteana* kullanılarak yapılan çürüklük deneyinde test ve kontrol örnekleri genel olarak düşük ağırlık kaybı verirken *C. versicolor* örnekleri ise daha yüksek ağırlık kayıpları vermiştir.

Test ve kontrol örneklerinin rutubet miktarı Tablo 42'de gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde; *C. puteana* ile çürüklüğe maruz kalmış örneklerde en düşük rutubet miktarı CCA % 2 ile empenye edilen, yıkanmamış örneklerde % 30.4 olarak bulunurken; en yüksek rutubet miktarı Tanalith E 3491 % 2.8 ile empenye edilen, yıkanmış örneklerde % 116.8 olarak belirlenmiştir. Kontrol gruplarında ise rutubet miktarı % 62.79- 101.05 arasında değişen oranlarda belirlenmiştir.

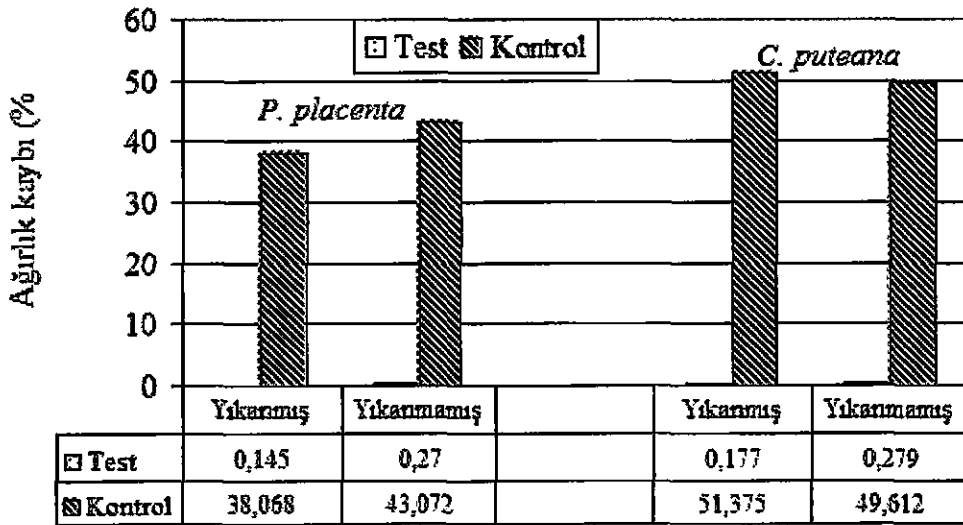
*C. versicolor* mantarıyla çürüklüğe maruz kalmış örneklerde en düşük rutubet miktarı CCA % 2 ile empenye edilen, yıkanmamış örneklerde % 32.1 olarak bulunurken; en yüksek rutubet miktarı ACQ-2200 % 1 ile empenye edilen yıkanmış örneklerde % 174.4 olarak belirlenmiştir. Kontrol gruplarında ise rutubet miktarı % 126.1- 277.8 arasında belirlenmiştir. CCA ile empenye edilen örneklerde daha düşük rutubet miktarı elde

edilmesinin sebebi, lignin -  $Cr^{+3}$  arasında oluşan polimerik kompleksin su iticilik özelliği sağlaması olabilecektir (Jusoh, 2000; Pizzi, 1981).

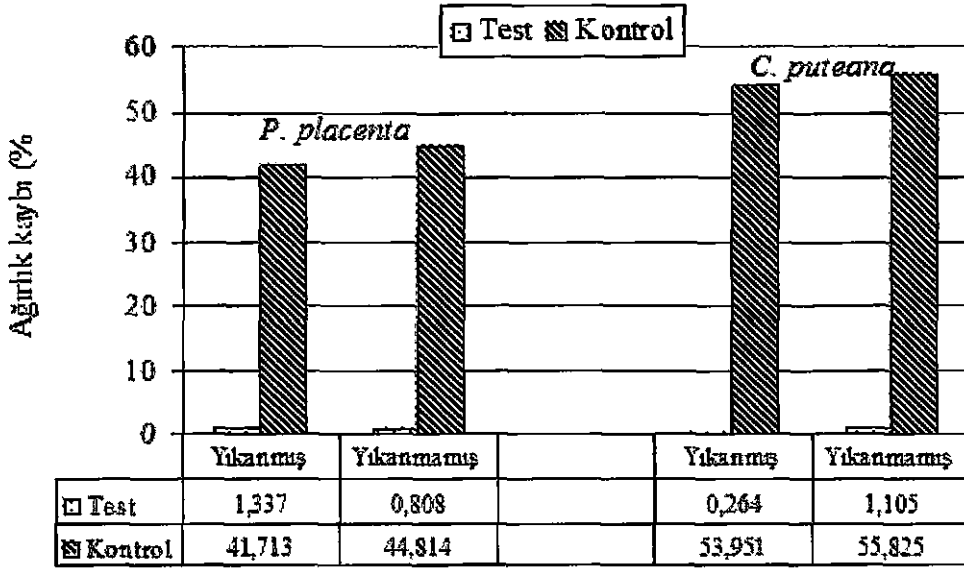
Sarıçam örneklerinde; *Poria placenta* ve *Coniophora puteana* mantar türleri kullanılmıştır. CCA ve alternatif emprenye maddeleriyle emprenye edilen örneklerin çürüklük testi sonucu elde edilen ağırlık kayıpları Şekil 117-126'da gösterilmiştir.



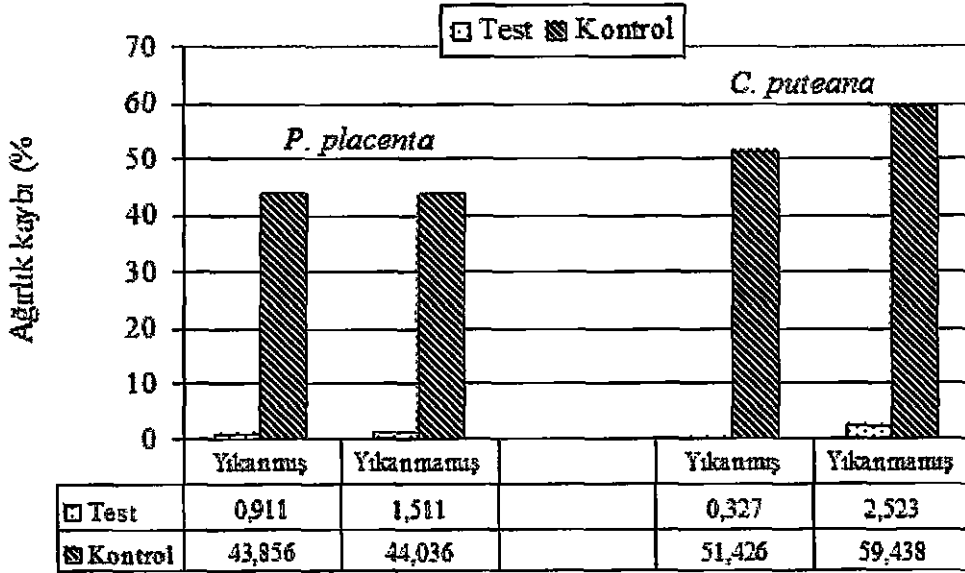
Şekil 117. CCA %1 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



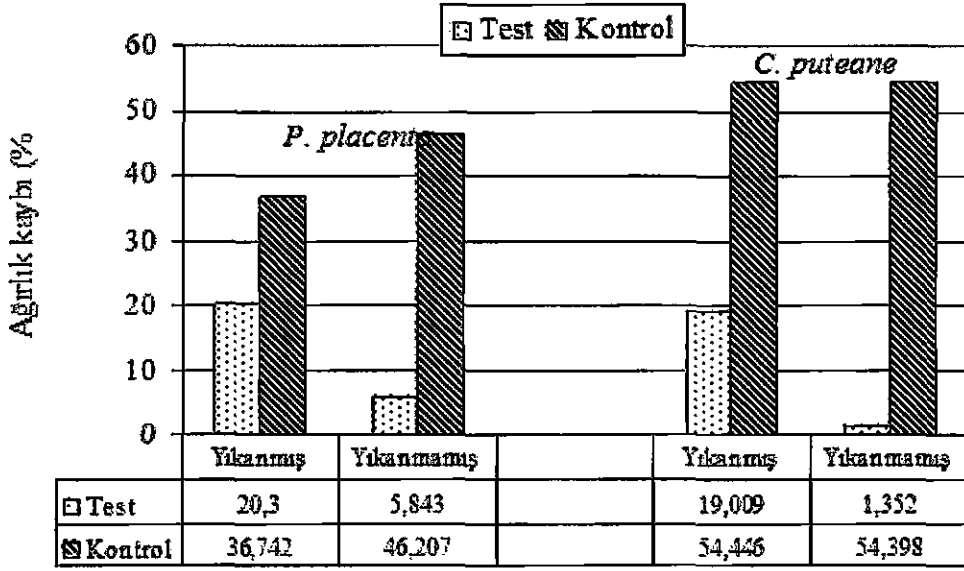
Şekil 118. CCA %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



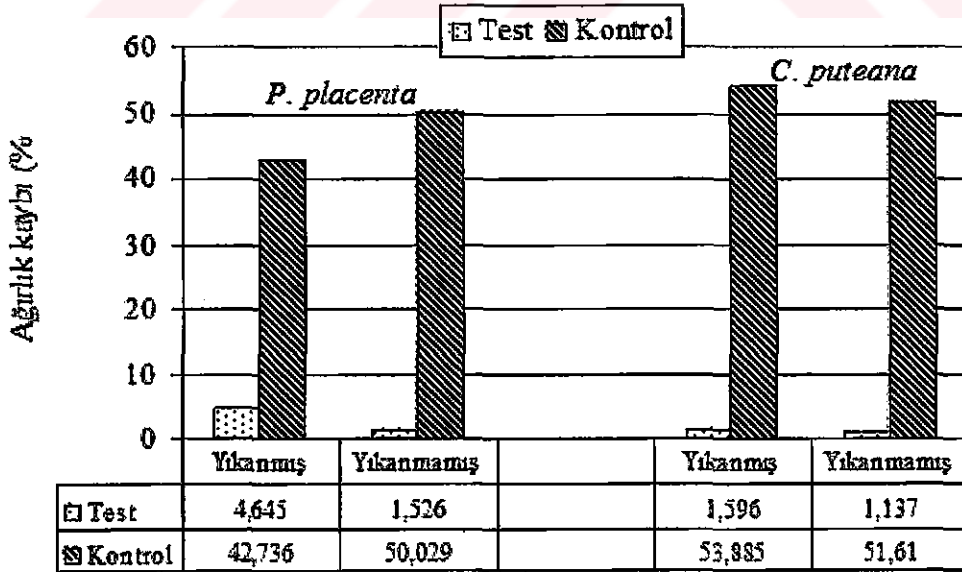
Şekil 119. ACQ-1900 %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



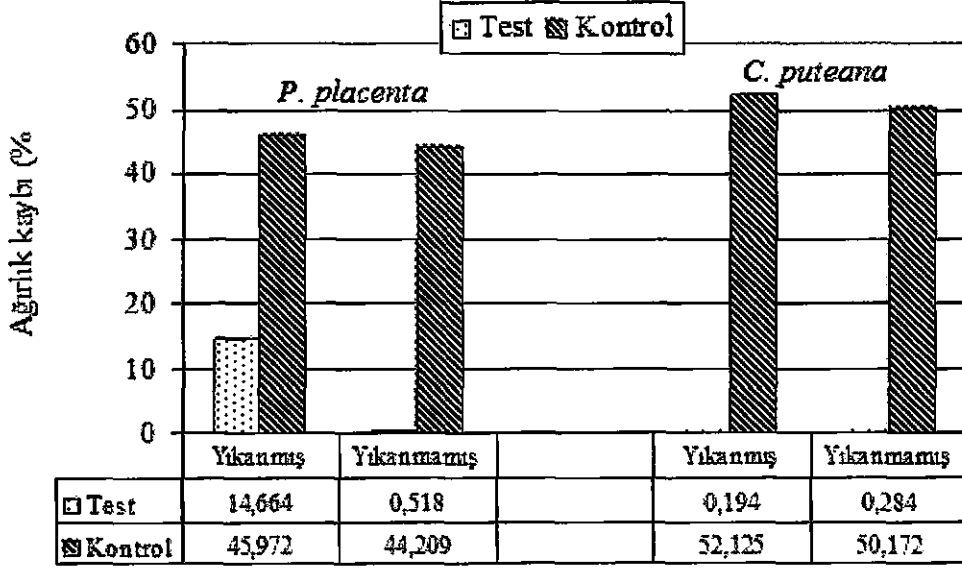
Şekil 120. ACQ-1900 %3 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



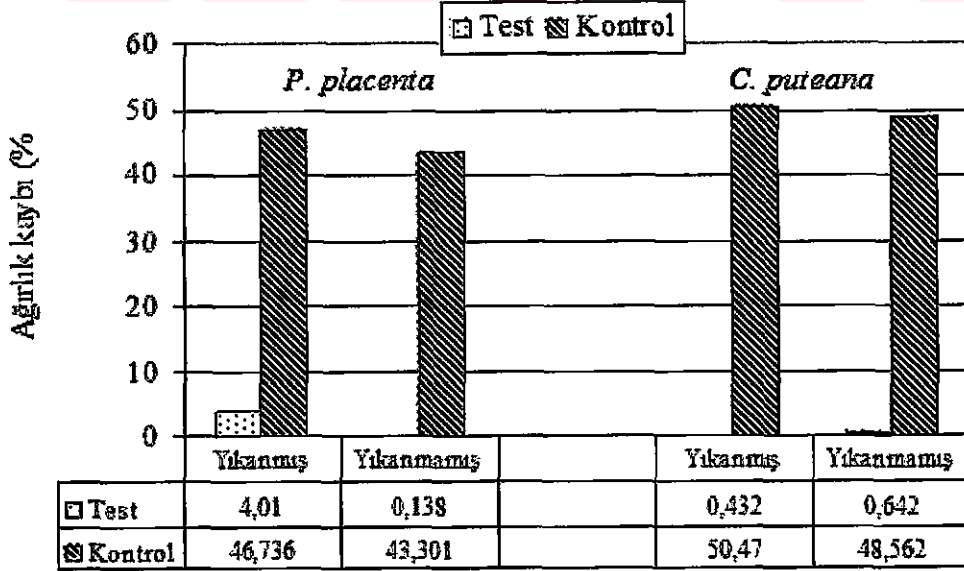
Şekil 121. ACQ-2200 %1 ile empenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı



Şekil 122. ACQ-2200 %2 ile empenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı

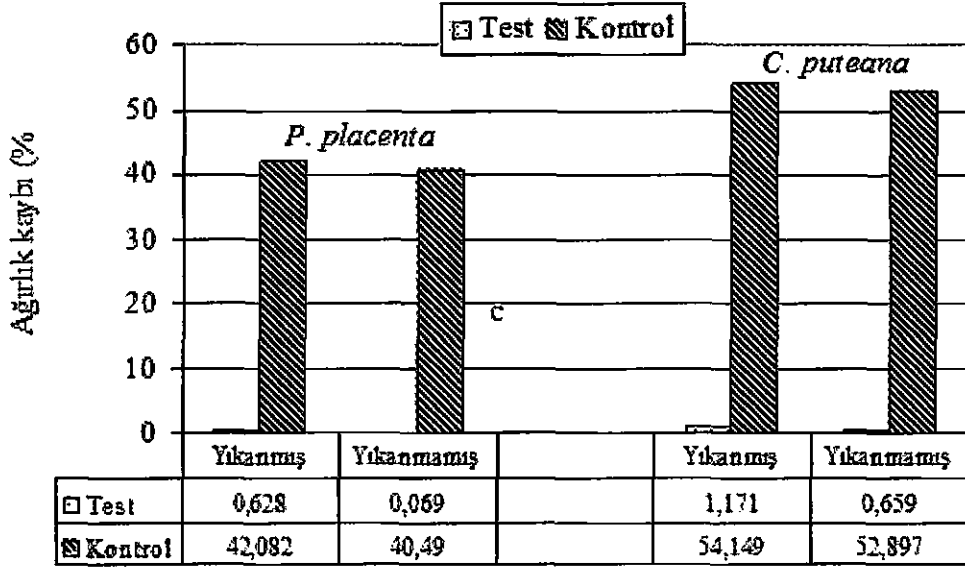


Şekil 123. Tanalith E 3491 %2 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları

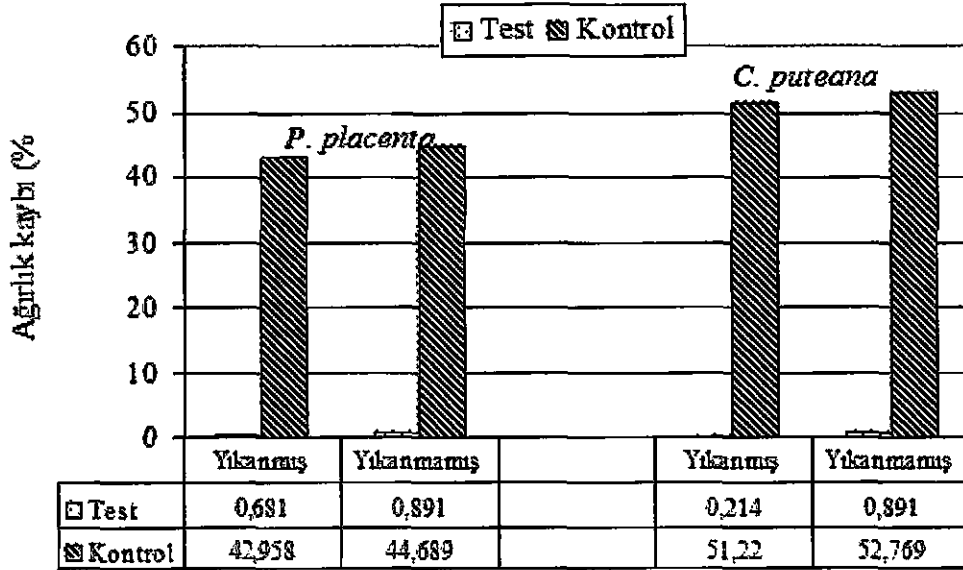


Şekil 124. Tanalith E 3491 %2.8 ile emprenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları





Şekil 125. Wolmanit CX-8 %1 ile empenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları



Şekil 126. Wolmanit CX-8 %2 ile empenye edilen sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları

Şekiller incelendiğinde; *P. placenta* ile çürüklüğe maruz bırakılan sarıçam örneklerinde en düşük ağırlık kaybı % 0.07'lik değerle Wolmanit CX-8 % 1'ile emprenye edilen, yıkanmamış örneklerde elde edilirken, en yüksek ağırlık kaybı % 20.3 ile ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen, yıkanmış örneklerde bulunmuştur. Kızılağaç örneklerinde elde edildiği gibi, ACQ-2200 ile emprenye edilen örneklerde yüksek ağırlık kaybı değerleri bulunmuştur. Bunun nedeni ACQ-2200'ün yıkanmayla odundan uzaklaşması olarak gösterilebilir. Kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybının % 36.7 - 50 arasında değiştiği belirlenmiştir.

*C. puteana* ile çürüklüğe maruz bırakılan sarıçam örneklerinin ağırlık kayıplarına bakıldığında en düşük değer % 0.1'lik ağırlık kaybıyla CCA % 1 ile emprenye edilen, yıkanmış örneklerde elde edilirken; en yüksek ağırlık kaybı % 19'luk değerle ACQ-2200 %1'le emprenye edilen, yıkanmış örneklerde tespit edilmiştir. Kontrol örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ise % 48.5 - 59.4 arasında değişen oranlarda bulunmuştur.

*C. puteana* ile çürüklüğe maruz bırakılan sarıçam örnekleri, *P. placenta* ile çürüklüğe maruz bırakılan örneklere göre daha fazla ağırlık kaybı vermiştir.

Sarıçam örneklerinin test ve kontrol örneklerinin rutubet miktarı incelendiğinde; *P. placenta* ile çürüklüğe maruz kalmış örneklerde en düşük rutubet miktarı Wolmanit CX-8 %1 ile emprenye edilen, yıkanmamış örneklerde % 30.7 olarak bulunurken; en yüksek rutubet miktarı ACQ-2200 %1 ile emprenye edilen yıkanmış örneklerde % 76.8 olarak belirlenmiştir. Kontrol gruplarında rutubet miktarı % 72.6 - 91.6 arasında değişen oranlarda belirlenmiştir.

*C. puteana* mantarıyla çürüklüğe maruz kalmış örneklerde en düşük rutubet miktarı CCA % 1 ile emprenye edilen, yıkanmamış örneklerde % 30.9 olarak bulunurken; en yüksek rutubet miktarı Wolmanit CX-8 % 2 ile emprenye edilen, yıkanmış örneklerde % 135.9 olarak saptanmıştır. Kontrol grupların rutubet değeri % 87 - 185 arasında belirlenmiştir.

EN 113 standart çürüklük test yönteminin 4 ay kadar uzun sürmesi ve EN 74, EN 84 gibi yıkanma testleri de uygulanacak olursa bu sürenin 7-8 aya kadar uzaması nedeniyle, mini blok test yöntemi geliştirilmiş olup, günümüzde yaygın olarak kullanılmaktadır (Brown vd., 1991; Nicholas ve Schultz, 1997; Pohleven vd., 2000; Temiz vd., 2004).

Yapılan mantar çürüklük testleri sonrası elde edilen bulgulara göre; tüm kontrol örneklerinde, test örneklerine oranla yüksek oranda ağırlık kayıpları elde edilmiştir. EN 113 standart çürüklük testinin geçerli olabilmesi için kontrol örneğinin % 20 ve üzerinde

ağırlık kaybı vermesi gerekmektedir. Tüm kontrol grupları bu şartı sağlamaktadır. Bakır içeren emprenye maddeleri kontrol gruplarına göre çok düşük ağırlık kayıpları vermiştir. Bu durum, bakırın odun tahripçisi mantarlara karşı sahip olduğu yüksek zehirlilik etkisinden kaynaklanmaktadır.

Yıkanma deneyi sonrası, çürüklüğe maruz bırakılan örneklerde, yıkanmamış örneklere oranla genel olarak daha fazla ağırlık kaybı elde edilmiştir. Yıkanmayla örneklerden koruyucu kimyasal maddenin uzaklaşması, emprenye maddesinin etkinliğini azaltmaktadır. Ayrıca çürüklük testinde, küçük boyutlu örnekler kullanıldığı için daha fazla alan yıkanmaya maruz kalmakta ve madde kaybı fazla olmaktadır. Bazı yıkanmış ve yıkanmamış test örneklerinin ağırlık kayıpları arasında fazla bir fark görülmemiştir. Bunun olası nedeni, kullanılan emprenye maddelerinin oduna tamamen sabitlenmesi nedeniyle yıkanmayla odun yapısından tamamen uzaklaşmaması olarak ifade edilebilir.

Yıkanma deneyi sonrası en fazla ağırlık kayıpları; kızılağaçta ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen ve *C. versicolor* mantarına maruz bırakılmış örneklerde (%27.321); sarıçamda ise ACQ-2200 %1 ile emprenye edilen ve *P. placenta* mantarına maruz bırakılan örneklerde (%20.304) elde edilmiştir.

Tez kapsamında kullanılan ve Benzalkonyum klorür (BAC) içeren yıkanmış ve yıkanmamış ACQ-1900'lü örneklerde tüm çürüklük testlerinde % 2.5 ve altında değerler elde edilmiştir. Bu değer Bravery ve Carey (1986) tarafından bulunan değerlere uygunluk göstermektedir. Bir diğer BAC içeren ACQ-2200 ile emprenye edilen kızılağaç örneklerinde yüksek orada ağırlık kaybı saptanmış, yıkanma ile bu değerlerde bir artış söz konusu olmuştur. Bu durum, emprenye maddesi ile kızılağaç arasındaki zayıf etkileşimden ve çürütücü mantarın emprenye maddesinin zehirlilik etkisini tolere etmesinden kaynaklanmış olabilir. Yıkanma ile yüksek oranda ağırlık kaybı elde edilmesinin temel nedeni ise; ACQ-2200'ün yıkanma ile kolayca odundan uzaklaşmasıdır.

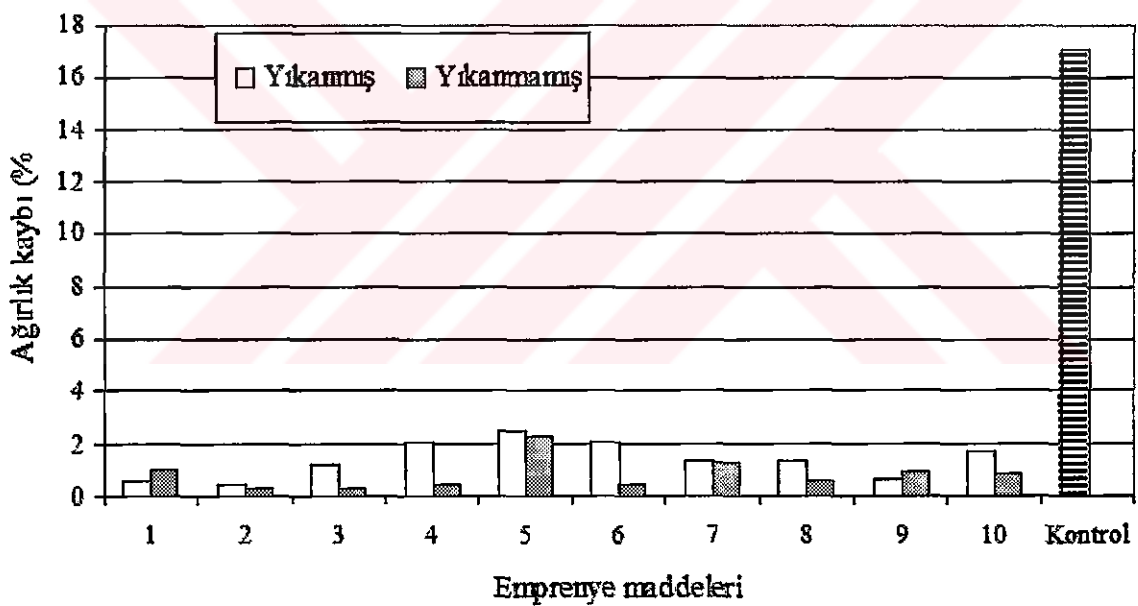
Çalışma kapsamına kullanılan ve yapısında tebukonazol bulunduran Tanalith E 3491 ile yapılan yıkanmamış örneklerde düşük ağırlık kayıpları elde edilmiştir. Buschhaus ve arkadaşları (1995) propikanazol ve tebukonazol kullanarak yaptıkları çalışmada da bu maddelerin etkili bir fungusit olduklarını bularak bu bulgular desteklemiştir.

Literatürde bakır içeren emprenye maddeleri ile gerçekleştirilen çürüklük testlerinde bakırın mantarlara karşı olan yüksek zehirlilik etkisi nedeniyle kontrol gruplarına göre oldukça düşük ağırlık kayıpları elde edilmiştir (Bravery ve Carey, 1986; Brown vd., 1991; Buschhaus vd., 1995; Gray, 1990; Jiang vd., 2002; Newman ve Murphy, 1992).

#### 4.6. Mikrokozmoz Testi

10x10x10 mm boyutlarındaki kıızılağaç ve sarıçam örnekleri CCA ve alternatif emprenye maddeleriyle emprenye edilmiş ve laboratuvar ortamında mikrokozmoz testine tabi tutulmuşlardır. Yapılan çalışmalar kısmında bahsedildiği gibi, laboratuvar şartlarında rutubet miktarı ve sıcaklık mantar tahribatı için optimum seviyede tutulabilmektedir. Açık alan denemelerinde ise; mantarlar olumsuz hava koşullarına ve diğer organizmalara karşı da mücadele etmek zorundadır. Bu nedenle laboratuvar koşullarındaki toprak testleri yeni emprenye maddelerinin performansının ölçülmesinde kullanılmaktadır.

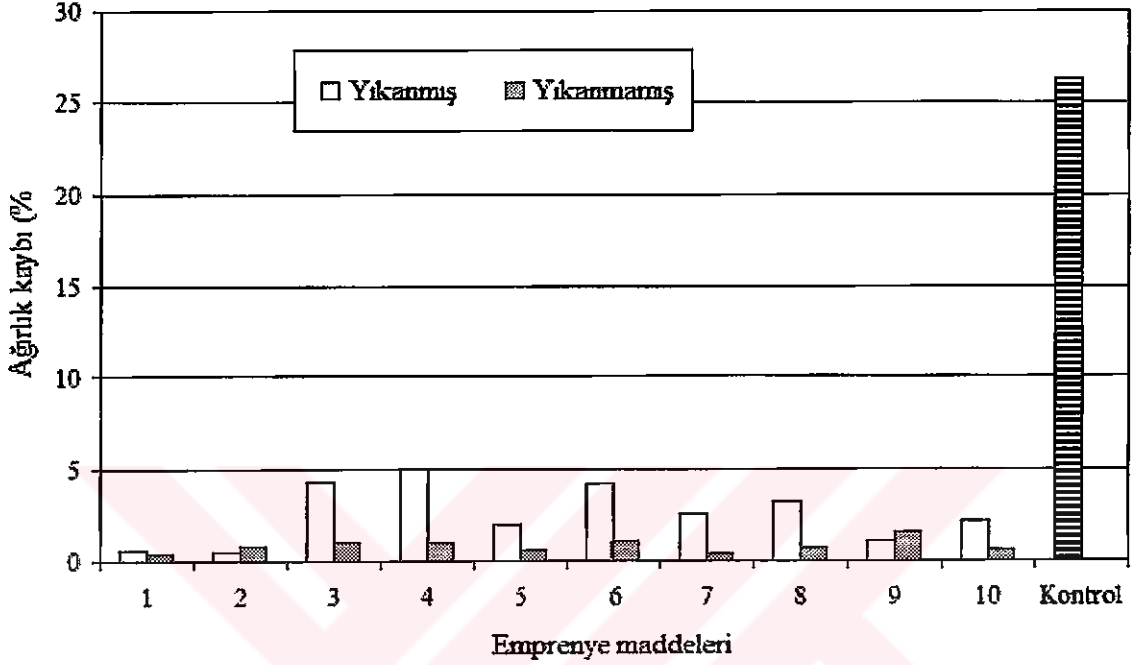
Mikrokozmoz testine tabi tutulmuş kıızılağaç kontrol ve test örneklerinin (yıkanmış ve yıkanmamış) ağırlık kayıpları Şekil 127’de gösterilmiştir.



Şekil 127. Kıızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları (1- CCA % 1, 2- CCA % 2, 3- ACQ-1900 % 2, 4- ACQ 1900 % 3, 5- ACQ-2200 %1, 6- ACQ-2200 %2, 7- Tanalith E 3491 %2, 8- Tanalith E 3491 %2.8, 9- Wolmanit CX-8 %1, 10- Wolmanit CX-8 %2)

Kızılağaç örneklerinde en düşük ağırlık kaybı CCA % 2 ile emprenye edilen, yıkanmamış örneklerde % 0.27; en yüksek ağırlık kaybı ise ACQ-2200 % 1 ile emprenye edilen, yıkanmamış örneklerde % 2.5 olarak bulunmuştur. Kıızılağaç kontrol grubunda ise ağırlık kaybı % 17.1 olarak belirlenmiştir.

Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları ise Şekil 128'de gösterilmiştir.



Şekil 128. Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları (1- CCA % 1, 2- CCA % 2, 3- ACQ-1900 % 2, 4- ACQ 1900 % 3, 5- ACQ-2200 %1, 6- ACQ-2200 2%, 7- Tanalith E 3491 %2, 8- Tanalith E 3491 %2.8, 9- Wolmanit CX-8 %1, 10- Wolmanit CX-8 %2)

Sarıçam örneklerinde ise en düşük ağırlık kaybı Tanalith E 3491 % 2 ile emprenye edilen, yıkanmamış örneklerde % 0.35; en yüksek ağırlık kaybı ise ACQ-1900 % 3 ile emprenye edilen, yıkanmış örneklerde % 4.9 olarak bulunmuştur. Kontrol grubunun ağırlık kaybı ise % 26.3 olarak tespit edilmiştir.

Mikrokosmoz testinde kullanılan toprak İsveç emprenye maddeleri test alanından (Simlångsdalen) elde edilmiştir. Üzerinde en çok araştırmaların yapıldığı ve dünyanın en büyük test merkezi sayılan deneme alanında yoğun olarak esmer çürüklük mantarları bulunmakta olup, en etkin tür ise *Leucogyrophana pinastri* olarak daha önceki araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Edlund ve Nilsson 1998). Beyaz ve esmer çürüklük mantarlarının gelişmesi için optimum rutubetin % 40 ile % 80 arasında olması gerekmektedir. Daha yüksek rutubetlerde çürüklük etkisi oksijen miktarının düşmesinden

dolayı azalmaktadır. Mikrokosmoz testinde örneklerin rutubet miktarının % 35 - 66 arasında değiştiği belirlenmiştir.

Sonuçlar irdelendiğinde, kontrol grubunun rutubet miktarı emprenyeli gruplardan daha fazla bulunmuştur. Emprenye maddelerinin topraktan alınan su miktarını azaltarak bir miktar su iticilik sağlamasından kaynaklanmış olabilir. Benzer bulgular Vinden ve arkadaşları (1982) ve Baines (1984) tarafından bildirilmektedir.

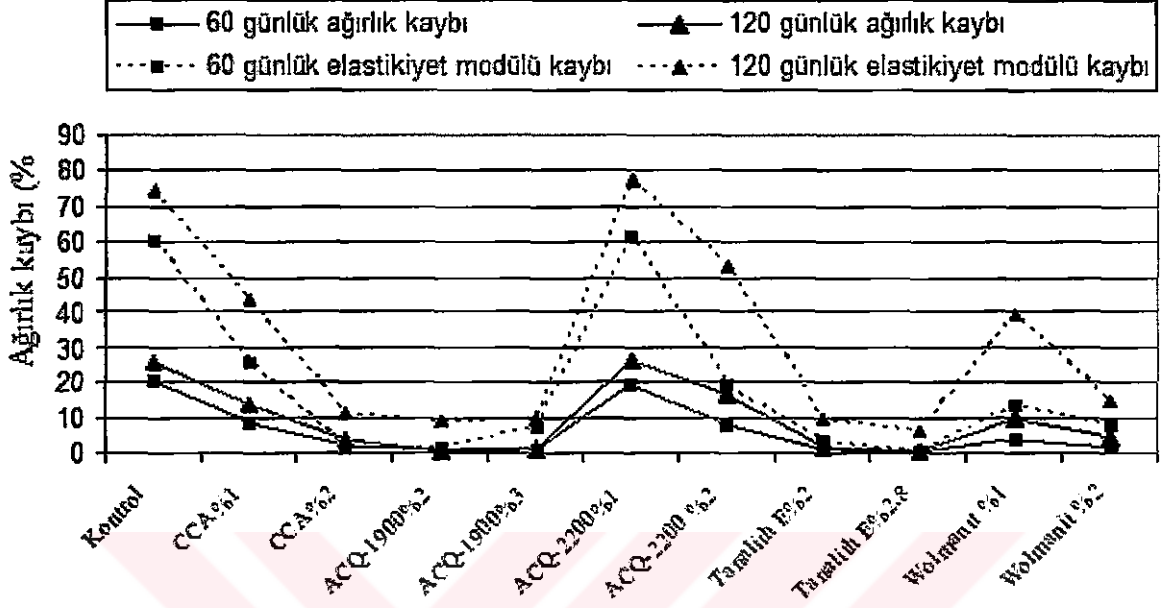
Yıkanmayla birlikte odundan bakır uzaklaştığı için, çürüklüğe karşı daha düşük dayanım vermekte ve emprenyeli örneklerde yıkanma sonrası daha fazla ağırlık kaybı oluşmaktadır. Bununla birlikte yıkanmış örneklerin rutubet miktarı yıkanmamışlara göre daha yüksek olarak belirlenmiştir. Yıkanmayla birlikte emprenye maddelerinin odundan uzaklaşması nedeniyle su itici etkinlik değeri azalmakta ve yıkanmış örneklerde daha yüksek rutubet miktarı bulunmaktadır.

Laboratuvar ortamında yapılan mikrokosmoz testi, petri kaplarında veya kollektör şişelerinden yapılan çürüklük testlerine göre daha az agresif olmakla birlikte, odun örnekleri ekosisteme benzeyen doğal ortamda çürüklüğe bırakıldığı için emprenye maddelerinin etkinlik değerlerinin ölçülmesinde daha önemli hale gelmektedir.

#### 4.7. Hızlandırılmış Toprakla Temas Testi

5 x 10 x 100 mm boyutlarındaki kızılâğaç ve sarıçam örnekleri CCA ve alternatif emprenye maddeleriyle muamele edildikten sonra, laboratuvar ortamında hızlandırılmış toprakla temas testine tabi tutulmuşlardır. 60 ve 120 gün süreyle bekletme periyotlarının sonunda topraktan çıkartılan örneklerin ağırlık kaybı, çürüklük derecesi, elastikiyet modülü ve eğilme direnci değerleri belirlenmiştir. Çünkü, çürüklük aşamaları sırasında direnç özelliklerindeki azalma ağırlık kayıplarından daha hızlı meydana gelmektedir (Hardie, 1980; Machek vd., 2001; Ross ve Pelerin, 1991). Bu nedenle, çürüklüğün erken aşamalarda belirlenmesi için sadece ağırlık kaybı değil direnç testlerinin uygulanması da önerilmektedir (Baines, 1984; Gui vd., 1996; Machek vd., 1997a; Machek vd., 1997b; Machek vd., 1998; Machek vd., 2001; Machek vd., 2004; Nicholas ve Jin, 1996; Nicholas vd., 1991). Ayrıca, emprenyeli örnekler toprakla temasta sıklıkla yumuşak çürüklüğe maruz kalmaktadır. Yumuşak çürüklük, hücre çeperi S2 tabakasını degrade etmekte ve direnç özelliklerinde bir azalmaya neden olmaktadır (Baines, 1984).

Kızılağaç örneklerinde bekletme sürelerinin sonunda elde edilen ağırlık ve elastikiyet modülü kaybı değerleri Şekil 129'da gösterilmiştir.



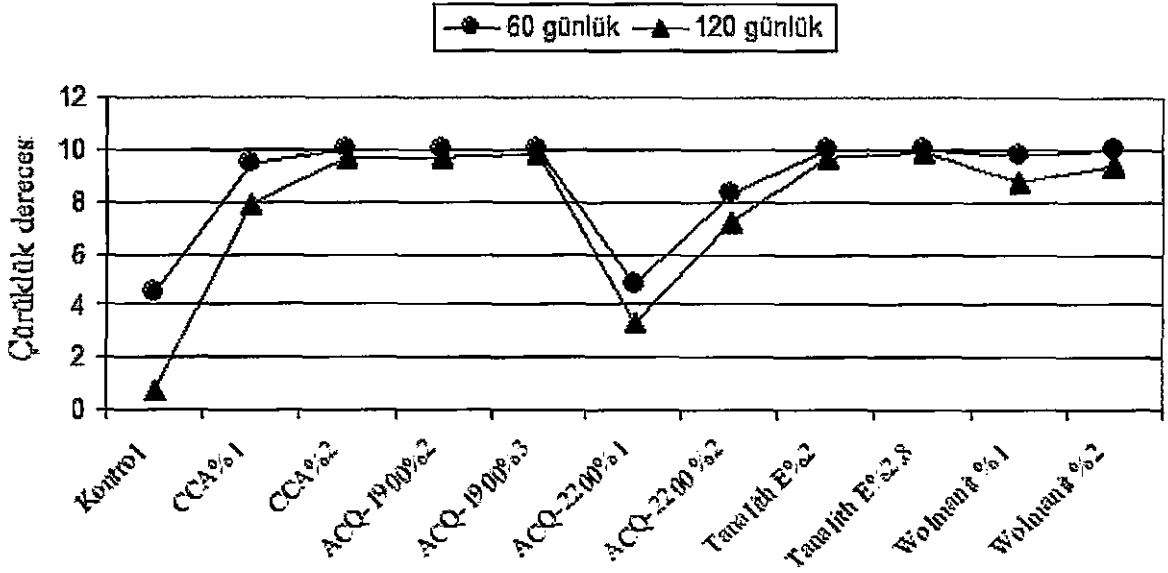
Şekil 129. Kızılağaç örneklerinde meydana gelen ağırlık ve elastikiyet modülü kaybı

60 ve 120 günlük bekletme süresinin sonunda ağırlık kaybı bakımından en yüksek değerler kontrol grubu ve ACQ-2200 %1 ile empenye edilen örneklerden elde edilirken en düşük değer Tanalith E 3491 % 2.8 ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur. Yapılan istatistik analizleri sonucunda; kontrol grubu ile ACQ-2200 % 1 arasında bir fark bulunmamıştır.

Elastikiyet modülündeki değişme oranlarına bakıldığında, en fazla azalma kontrol grubu ve ACQ-2200 %1 ile empenye edilen örneklerden elde edilirken, en az azalma ise Tanalith E 3491 % 2.8 ile empenye edilen örneklerde bulunmuştur.

Elde edilen bulgulara göre; ağırlık kaybı ve elastikiyet modülünde meydana gelen azalma miktarları birbiriyle paralel olarak görülmektedir.

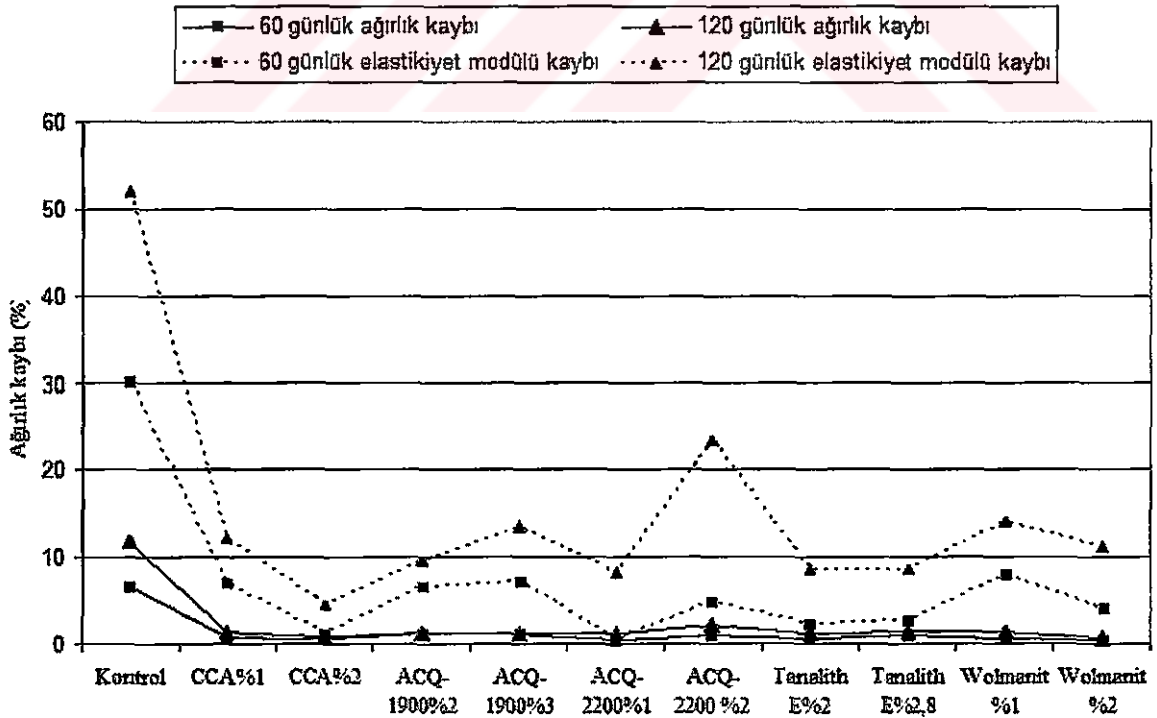
Kızılağaç örneklerinin AWWA E7 standardına göre yapılan çürüklük derecelendirmesine ait şekil aşağıda verilmiştir.



Şekil 130. Kızılağaç örneklerinin çürüklük derecesi

Şekil incelendiğinde; çürüklük derecesi bakımından kontrol ve ACQ-2200 ile emprenye edilen örneklerin düşük dereceye sahip oldukları görülmektedir.

Sarıçam örneklerinde elde edilen ağırlık kaybı ve elastikiyet modülü değişme oranları ise Şekil 131’de gösterilmiştir.



Şekil 131. Sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kaybı ve elastikiyet modülü kaybı

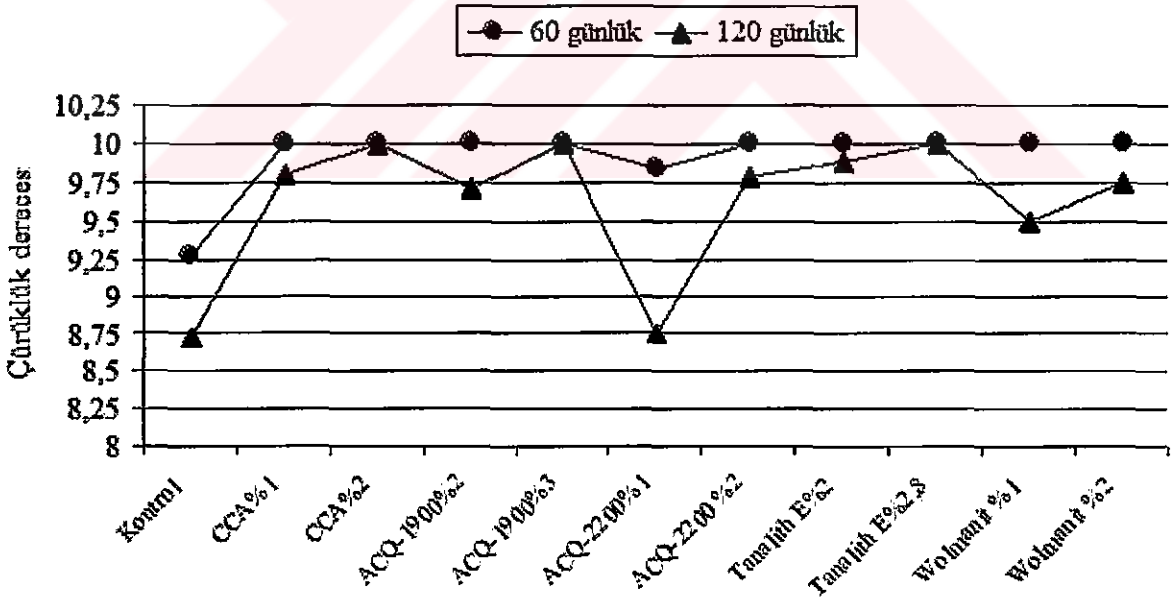


60 günlük ve 120 günlük bekletme periyotlarının sonunda sarıçam örneklerinde meydana gelen ağırlık kayıpları bakımından en yüksek değer, kontrol grubundan bulunurken emprenyeli örneklerde ağırlık kaybı kızılığaç örneklerine göre daha düşük düzeyde ve birbirine yakın oranlarda belirlenmiştir. Yapılan istatistiksel analizlerde emprenyeli örnekler arasında istatistiksel anlamla fazla bir fark bulunamamıştır.

Elastikiyet modülündeki değişimler incelendiğinde; en fazla azalış kontrol grubunda belirlenirken, 120 günlük sürenin sonunda emprenyeli örneklerde en az artış CCA % 2 ile emprenye edilen örneklerde bulunmuştur. Kızılığaç ve sarıçam örneklerinin ağırlık kaybı ve elastikiyet modülünde meydana gelen azalışlardaki farklılık; emprenye maddeleriyle odun bileşenleri arasındaki farklı etkileşim ve sabitleşme mekanizmasından kaynaklanmış olabilir.

Sarıçam örneklerinin AWP A E7 standardına göre yapılan çürüklük derecelendirmesine ait şekil aşağıda gösterilmiştir.

Kontrol ve ACQ-2200 ile emprenye edilen örnekler AWP A E7 standardına göre düşük derecelendirme almışlardır.



Şekil 132. Sarıçam örneklerinin çürüklük derecesi

Elde edilen bulgulara göre; çürüklüğün erken aşamalarının belirlenmesinde mekanik direnç değerlerindeki değişme kullanılabilir. Bu sonuç daha önce yapılan çalışmalar tarafından da desteklenmektedir (Baines, 1984; Goroyias ve Hale, 2002; Machek vd.,

1997b; Mached vd., 1998; Machek vd., 2001; Machek vd., 2004; Nicholas vd., 1991; Nicholas ve Jin, 1996).

#### 4.8. Ultramikroskopik İnceleme

Yapılan çalışmalarda, iğne yapraklı ağaçlarda bozunmanın ilk belirtisi olarak, ilkbahar odunu traheitlerinin radyal çeperlerindeki kenarlı geçitlerin genişlemesi bildirilmektedir. Daha sonra yüzeyde mikro çatlaklar oluşmakta ve suyun etkisi ile bu mikroçatlaklar büyümektedir (Feist ve Hon, 1984; Hon, 2001; Liu, 1997).

UV etkisinin odun yüzeyinde neden olduğu degradasyonu ortaya koymak için yapılan ultramikroskopik çalışmada; farklı bekletme sürelerinde sarıçam kontrol grubuyla CCA %2'le emprenye edilen örnekler arasında mikroskopik açıdan fazla bir fark bulunamamıştır. Bunun başlıca nedeni bekletme süresinin çok uzun olmamasından kaynaklanmaktadır. Yapılan çalışmalarda UV etkisinin odun yüzeyinde neden olduğu degradasyonu ultramikroskopik açıdan fark edilebilmesi için 500 saat ve daha uzun bekletme sürelerinin gerektiği bildirilmektedir (Hon, 2001).

Sarıçama göre daha dayanıksız olan kızılgağaç odunu kontrol gruplarında ise bekletme süresine bağlı olarak yüzeylerde mikroçatlakların oluştuğu belirlenmiştir. 200 saatlik bekletme süresinin sonunda kızılgağaç yüzeyinde mikroçatlaklar oluşmaktadır. Bekletme süresinin uzaması ile yüzeyde oluşan mikroçatlaklar artmakta ve 600 saatlik sürenin sonunda bu çatlaklar yüzeyde net şekilde belirgin hale gelmektedir (Şekil 62, Şekil 63). Oluşan bu mikroçatlaklar, çeper eksenini boyunca diagonal olarak uzanmaktadır. Yapılan araştırmalarda, bu mikroçatlakların S2 tabakasının fibril açılarındaki meydana geldiği sonucuna varılmıştır. UV etkisiyle oluşan bu diagonal mikroçatlakların S2 tabakasının fibril açısı doğrultusundaki çekme gerilimlerinden kaynaklandığı bildirilmektedir (Feist ve Hon, 1984; Hon 2001).

CCA %2'le emprenye edilen kızılgağaç örneklerinde yapılan elektron mikroskobu çalışmasında bu mikroçatlaklar gözlenmemiştir. Bu durum kullanılan emprenye maddesinin odun yüzeylerini daha kararlı hale getirerek, UV etkisine karşı ahşap malzemeyi daha etkili koruduğu yargısını desteklemektedir.

Genel bir ifade olarak, yapılan yüzey incelemelerinde, suyun etkisi ile örnek yüzeylerinden partikül maddelerin yıkanarak uzaklaştığı belirlenmiştir.

## 5. SONUÇLAR

“Benzetilmiş dış hava koşullarının emprenyeli ağaç malzemeye etkisi” isimli tez çalışmasında, dış hava koşulları laboratuvar ortamında sağlanarak gerçekleştirilmiştir. CCA ve alternatif yeni emprenye maddeleri kullanılarak kızılâğaç ve sarıçam örnekleri üzerine yapılan çeşitli testlerin sonunda elde edilen bulgular aşağıda maddeler halinde verilmiştir:

1- Ahşap malzeme, UV etkisine maruz bırakıldığında, UV ışığı lignin tarafından absorbe edilmekte ve serbest radikaller oluşmaktadır. Oluşan bu serbest radikaller hem monomerik hem de oligomerik yapılardaki orto ve/veya para kinonların oluşumunu sağlamaktadır. Odun yüzeylerinde meydana gelen renk değişiminin temel nedeni bu yapılardan kaynaklanmaktadır. Yapılan renk ölçümlerinde, bakır içeren emprenye maddelerinin kontrol gruplarına göre yüzeylerde daha az renk değişimine neden olduğu belirlenmiştir. En etkili kimyasal madde olarak, CCA ve ACQ-1900 bulunmuştur. Her iki maddenin odunla muamelesi sonucunda örnek yüzeylerinin daha kararlı hale gelerek fotodegradasyonu yavaşlattığı belirlenmiştir.

2- Yapılan FTIR analizlerine göre; deney öncesi ve sonrası selüloz piki olan  $1162\text{ cm}^{-1}$ 'de herhangi bir değişiklik bulunamamıştır. Bu durum, dış ortam koşullarında bekletmede ortamda ligninin bulunması nedeniyle, selülozda herhangi bir yapısal değişikliğin olmayacağını göstermektedir.

3- ACQ-1900 ile emprenye edilen örneklerde,  $1720-1740\text{ cm}^{-1}$  piklerinde yavaş bir değişme bulunmuştur. Bu sonuç, ACQ-1900'ün karbonil oluşumunu engelleyerek odun yüzeyinde renk stabilitesi sağladığını göstermektedir.

4- CCA ile emprenye edilen örneklerde,  $1720-1740\text{ cm}^{-1}$  piklerindeki değişme miktarı ACQ-1900 kadar olmamıştır. Bu durum, CCA'nın karbonil oluşumunu engelleyerek renk stabilitesini sağlamadığı, bunun yerine kromun ligninin guayasil birimleriyle etkileşime girerek oluşturduğu kararlı yapıların renk stabilitesini gerçekleştirdiği düşüncesine varılabilir.

5- Çalışmada kullanılan ACQ-2200, Tanalith E 3491 ve Wolmanit CX-8 fotodegradasyon olayında CCA ve ACQ-1900 kadar etkili olamamıştır.

6- UV etkisiyle odunda meydana değişmeler özetlenecek olursa; karbonil gruplarının ve kinonların oluşumu, benzen halkaların tahribe uğraması ve demetoksilasyon olarak özetlenebilir.

7- UV etkisiyle örnek yüzeyleri daha pürüzlü hale gelmektedir. Örnekler üzerine su püskürtme sistemi uygulandığında, yüzeyde oluşan çözünebilir degradasyon ürünleri yıkanarak uzaklaşmaktadır. Bu nedenle yapılan yüzey pürüzlülük testlerinde bazı örneklerin yüzey pürüzlülük değerinde artış gözlemlenirken, bazılarında ise azalış belirlenmiştir. Ahşap malzemenin heterojen bir malzeme olması ve değişik karakterdeki emprenye maddeleriyle farklı etkileşim ve farklı yapıların oluşması (lignin-bakır, selüloz-bakır kompleksleri, vb.) nedeniyle değişken yüzey pürüzlülüğü değerleri elde edilmiştir.

8- CCA ve alternatif emprenye maddelerinin yıkanma miktarları açısından elde edilen bulgular ve yapılan literatür çalışmalarına bakıldığında; alternatif olarak yer alan maddelerin tamamından yıkanan bakır miktarı CCA'dan yıkanan madde miktarına göre daha fazla veya eşit miktardadır.

## 6. ÖNERİLER

“Benzetilmiş dış hava koşullarının emprenyeli ağaç malzemeye etkisi” isimli bu tez çalışmasında, benzetilmiş dış hava koşulları laboratuvar ortamında sağlanarak gereken testler yapılmıştır.

Türkiye’de ahşap malzemenin emprenye edilerek kullanılma oranı oldukça düşüktür. Bu konuda hem bir yasal zorunluluğun bulunmaması hem de son kullanıcılar ve ahşap üreticiler tarafından konunun yeterince kavranamamış olmasından dolayı emprenye endüstrisi fazla gelişmemiştir. Türkiye’de 2000 yılı verilerine göre toplam 29 adet emprenye fabrikası bulunmakta olup, bunlardan 4’ü kreozotla, 16’sı suda çözünen emprenye maddeleriyle ve 9’u organik çözücülü emprenye maddeleriyle çalışmaktadır. Yapılan araştırmada ise bu fabrikaların % 25 kapasite ile çalıştıkları bulunmuştur. Bu nedenle, ahşap malzemenin emprenye edilerek kullanılmasının yasal olarak zorunlu hale getirilmesi gerekmektedir. Emprenyeyle hem ahşap malzemenin kullanım ömrü arttırılmış olacak hem de orman varlığımız üzerine artan baskılar azalmış olacaktır.

Son yıllarda hızla artan çevresel baskılar ve toplumların daha çevre dostu ürünler kullanmak istemesi nedeniyle, yapısında arsenik bulunan CCA emprenye maddesi oldukça fazla sorgulanmaktadır. Bu kapsamda, Amerikan Çevre Örgütü (EPA), Kanada Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurulu ve Avrupa Birliği tarafından CCA’lı ürünlerin kullanımının sınırlandırılması üzerine pek çok yasal düzenlemeler gerçekleştirilmiştir. Pek çok Avrupa Birliği ülkesinde CCA’nın kullanımı ya tamamen yasaklanmış ya da sınırlandırılmıştır. Ülkemizde ise CCA’nın kullanılmasının sınırlandırılması üzerine herhangi bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. Ülkemizde bu konudaki yasal düzenlemelerin Avrupa Birliğine uyum süreci çerçevesinde ele alınması gerekmektedir.

CCA’ya alternatif olan çevre dostu emprenye maddelerinin kullanımının ülkemizde özendirilmesi ve bu konuda yasal bir düzenleme yapılması gerekmektedir. Türkiye’de yetişen ve bina içi ve dışı uygulamalarda yaygın olarak kullanılan ağaç türlerinin, yeni emprenye maddeleriyle etkileşimleri, performansları araştırılmalıdır. Bu kapsamda, çeşitli kullanım alanları açısından (toprakla temas, toprakla teması olmayan, suyla teması olan kullanım yerleri, vb.) yeni emprenye maddelerinin koruma açısından gerekli olan minimum retensiyon oranlarının bulunması gerekmektedir. Oluşturulacak verilerle, ne tür emprenye maddesinin hangi kullanım alanlarında kullanılabileceği ortaya koyulacaktır.

Türkiye’de yetişen ağaç türlerinin doğal dayanıklılık süreleri ve bölgelere göre ağaç malzemeye arız olan mantar türleri belirlenerek bölgelere göre çürüklük haritası çıkartılabilir. Yapılacak olan testlerle bu mantar türleri ve alternatif yeni emprenye maddeleri arasındaki etkileşimler ve etkinlik değerleri belirlenmelidir. Elde edilecek verilere göre çürüklük riskine bağlı olarak uygun emprenye maddesi ve gerekli olan retensiyon (tutunma) oranları belirlenebilir.

Elde edilen verilere göre; CCA ve ACQ-1900 emprenye maddeleri, dış hava koşullarında renk stabilitesi bakımından önem kazanan yerlerde diğer emprenye maddelerine göre daha çok tercih edilmelidir. Özellikle, Doğu Karadeniz Bölgesinde yaylalarda yapılan ahşap yapıların UV degradasyonuna karşı korunmasında bu emprenye maddeleri tavsiye edilmektedir. CCA’nın formülasyonundaki arsenikten dolayı, bu maddenin insanlarla temas olabilecek yerlerde kullanımı sınırlandırılmalıdır.

Yağış miktarının fazla olduğu veya suyla temas yerlerinde ACQ-2200’ün kullanımı yıkanma miktarının fazla olmasından dolayı fazla önerilmemektedir.

## 7. KAYNAKLAR

- Anderson, E.L., Z. Pawlak., N.L. Owen. and W.C. Feist., 1991a. Infrared Studies of Wood Weathering, Part I. Softwoods, Applied Spectroscopy, 45, 4, 641-647.
- Anderson, E.L., Z. Pawlak., N.L. Owen. and W.C. Feist., 1991b. Infrared Studies of Wood Weathering, Part II. Hardwoods, Applied Spectroscopy, 45, 4, 648-652.
- Archer, K.J. and Morrell, J.J., 1993. The Use of Soil Bed Facilities to Evaluate Preservative Performance, American Wood Preservers' Association, 307-326.
- ASTM D 1413. 1988. Standard Method of Testing Wood Preservatives by Laboratory Soil-Block Cultures. D 1413-76. Pages 239-245 in Annual Book of ASTM Standards, Vol.4.09 Wood. Philadelphia. PA.
- ASTM G53. 1988. Standard Practice for Operating Light and Water Exposure Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials. Astm. Philadelphia.
- AWPA 1993. American Wood Preservers' Association, Standards for Water-Borne Preservatives, Ammoniacal Copper Zinc Arsenate (ACZA); Ammoniacal Copper Quat in: Book of Standards, Stevensville 7-10.
- AWPA A11, 1993. American Wood Preservers' Association Standard: Standard Method for analysis of treated wood and treating solution by atomic absorption spectroscopy.
- AWPA E11, 2000. American Wood Preservers' Association Standard: Standard Method of Determining The Leachability of Wood Preservatives, American Wood Preservers' Association Standard.
- AWPA A-7., 2000. American Wood Preservers' Association Standard: Standard for Wet Ashing Procedures for Preparing Wood for Chemical Analysis.
- AWPA E-14, 2000. American Wood Preservers' Association Standard: Standard Method of Evaluating Wood Preservatives in A Soil-Bed.
- AWPA E-7., 2000. American Wood Preservers' Association Standard: Standard Method of Evaluating Wood Preservatives by Field Test With Stakes.
- Ayadi, N., Lejeune, F., Charrier, F., Charrier, B. and Merlin, A., 2003. Color Stability of Heat-Treated Wood during Artificial Weathering, Holz Als Roh und Werkstoff, 61, 221-226.
- Aydın, İ., 2004. Çeşitli Ağaç Türlerinden Elde Edilen Kaplamaların Islanabilme Yeteneği ve Yapışma Direnci Üzerine Bazı Üretim Şartlarının Etkileri, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Aydın, İ., G. Çolakoğlu. 2003. Yüzey Pürüzlülüğü ve Ölçüm Yöntemleri, Kafkas Üniversitesi, Artvin Orman Fakültesi Dergisi, 4, 1-2; 92-102
- Baines, E.F., 1984. Preservative Evaluation Using A Soil Bed and Static Bending Strength to Measure Performance, Awpa Annual Book.
- Blow, D.P. 1986. Alkyl dimethyl benzyl ammonium chloride toxicity to *Coniophora puteana* when formulated in water and organic solvent, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 2250, Avignon, France.
- Bravery, A. F. 1979. A Miniaturised Wood-Block Test for The Rapid Evaluation of Wood Preservative Fungicides. Rep. No. 136. Swedish Wood Preservation Institute, Stockholm.
- Bravery, A.F. and Carey, C.K., 1986. Results of Co-Operative Studies on Determining Toxic Values Against Wood-Destroying Basidiomycetes- Preliminary Report to Sub-Group Members, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP2271, Avignon, France.
- Breslin, V.T. and Adler-Ivanbrook, L., 1998. Release of Copper, Chromium and Arsenic from Cca-C Treated Lumber in Estuaries, Estuaries Coastal and Shelf Science, 46, 111-125.
- Brooks, K.M., 2000. Environmental Impact of Preservative-Treated Wood in A Wetland Boardwalk, Part II. Environmental Effects, Forest Products Laboratory, Fpl-Rp 582, Madison, Wisconsin, USA.
- Brooks, K.M., 2001. Literature Review and Assessment of The Environmental Risks Associated with The Use of ACQ Treated Wood Products in Aquatic Environments, Western Wood Preservers Institute 7017 Ne Highway 99, Suite 108 Vancouver, Wa 98665.
- Brown, J., Caswell, S. and Williams, G.R., 1991. Development of A Miniblock Test Method for A Rapid Evaluation of Preservative Performance Against Basidiomycete Fungi, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP2379, Kyoto, Japan.
- Buschhaus, H.U. and Valcke, A.R., 1995. Triazoles: Synergism Between Propiconazole and Tebuconazole, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 95-30092, June 11-16, Helsingør, Denmark.
- Castellan, A., Vanucci, C. and Bouas-Laurent H., 1987. Photochemical Degradation of Non Phenolic Benzyl Aryl Ether Units. A Study of The Photochemistry of A (2',4',6'-Trimethyl-Phenoxy)- 3,4 Dimethoxy Toluene, Holzforschung, 41, 4: 231-238.
- Cestellan, A. and Davidson, R.S. 1994. Steady-State and Fluorescence Emission from Abies Wood, J. Photochemical Photobiol. A: Chem. 78; 275-279.



- Chang, S.T., Chang, H., 2001. Comparisons of The Photostability of Esterified Wood, Polymer Degradation and Stability, 71, 261-266.
- Colom, X., Carillo, F., Nogues, F. and Garriga, P., 2003. Structural Analysis of Photodegraded Wood by Means of FTIR Spectroscopy, Polymer Degradation and Stability, 80, 543-549.
- Cooper, P.A. and Ung, T., 1989. Moderate Temperature Fixation of CCA-C. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 89 3522, Stockholm, Sweden.
- Cooper, P.A., 1991. Cation Exchange Adsorption of Copper on Wood, Wood Protection, 1, 1, 9-14.
- Cooper, P.A., 1994. Leaching of CCA: Is It A Problem? In: Environmental Considerations in The Manufacture, Use and Disposal of Pressure-Treated Wood. Forest Products Society, Madison, Wi, USA.
- Cooper, P.A., 1998. Diffusion of Copper in Wood Cell Walls Following Vacuum Treatment. Wood and Fiber Science 30, 4, 382-395.
- Cornfield, J.A., Hale, M. and Fettis, G., 1994. A Comparison of Analytical and Visual Techniques Used for Assessment of Weathering Properties of Chromium and Copper Azole Treated Timber, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 94-20023, Bali, Indonesia.
- Craciun, R. and Kamdem, D.P., 1997 XPS and FTIR Applied To Study of Waterborne Copper Naphthenate Wood Preservatives, Holzforchung, 51, 207-213.
- Daniel, G. and Nilsson, T., 1987. Comparative Studies on The Distribution of Lignin and CCA Elements in Birch Using Electron Microscopic X-Ray Microanalysis, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP1241, Stockholm, Sweden.
- Decker, C., Masson, F. and Schwalm, R., 200., Weathering Resistance of Waterbased Uv-Cured Polyurethane-Acrylate Coatings, Polymer Degradation and Stability, 83, 309-320.
- Derbyshire, H. and Miller, E.R., 1981. The Photodegradation of Wood During Solar Irradiation, Holz Als Roh-und Werkstoff, 39, 341-350.
- DIN 4768. Determination of Values of Surface Roughness Parameters Ra. Rz. Rmax Using Electrical Contact (Stylus) Instruments. Concepts and Measuring Conditions. Deutsches Institut Für Norming. Berlin. Germany. May. 1990.
- DIN 52 186. Prüfung Von Holz Biegeversuch, Deutsche Normen, 1978.

- Dizman, E., Yıldız, U.C., Kalaycıoğlu, H., Yıldız, S., Temiz, A. and Gezer, E.D., 2005. The Effects of Chemical Modification on The Physical Properties of Alder and Spruce Particleboards, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 05-40300, Bangalora, India.
- Doyle, A.K. and Ruddick, J.N.R., 1994. The Microdistribution of Alkylammonium Compounds in Panderosa Pine Sapwood, Holzforchung 48, 106-112.
- Eaton, R.A. and Hale, M.D.C., 1993. Wood: Decay, Pests and Protection. Chapman & Hall, New York.
- Edlund, M.L., 1997. Exposure of Preservative Treated Wood to Terrestrial Microcosms, Pure Cultures of Fungi and in The Field, International Research Group on Wood Preservation IRG/WP 97-20114, Vancouver, Canada.
- Edlund, M.L. and Nilsson, T., 1998. Testing The Durability of Wood. Materials and Structures 31, 641-647.
- Edlund, M.L. and Nilsson, T., 1999. Performance of Copper and Non-Copper Based Wood Preservative in Terrestrial Microcosm, Holzforchung, 53, 369-375.
- EN 113 1996. Wood Preservatives - Test Method for Determining The Protective Effectiveness Against Wood Destroying Basidiomycetes - Determination of Toxic Values. European Committee for Standardization (CEN), Brussels, Belgium.
- Evans, P.D., Michell, A.J. and Schmalzl, K.J., 1992a. Studies of The Degredation and Protection of Wood Surfaces, Wood Science and Technology, 26, 151-163.
- Evans, P.D., Schmalzl, K.J. and Michell, A.J., 1992b. Rapid Loss of Lignin at Wood Surfaces During Natural Weathering, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 2390, Harrogate, UK.
- Evans, P.D., Owen, N.L, Schmid, S. and Webster, R.D. 2002. Weathering and Photostability of Benzoylated Wood, Polymer Degradation and Stability, 76, 291-303.
- Feist, W.C., 1983. Weathering and Protection of Wood, American Wood-Preservers' Association, in Proceedings, Sventy-Ninths Annual Meeting of Awpa, Kansas City, Mo, Stevensville, 195-205.
- Feist, W.C. and Hon, D.N.S., 1984. Chemistry of Weathering and Protection, The Chemistry of Solid Wood, American Chemical Society, 401-454.
- Fengel, D. and Wegener, G., 1984. Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter De Gruyter, Berlin/Germany.
- Findlay, D.M. and Richardson, N.G., 1983. Canadian Patent 1, 146,704.

- Forsskahal, I. and H. Tylli. 1984. Experimental and Computer Modeling Study of The Photochemical Reaction of Ter-Butyl Guaiacylcarbinal Sensitized by P-Methoxy Propiophenone in Oxygen-Free Dimethoxyethane, J. Photochemistry, 27, 85-99.
- Forsyth, P.G. and Morrell, J.J., 1990. Hexavalent Chromium Reduction in Cca-Treated Sawdust, Forest Products Journal, 40, 6, 48-50.
- FPL 2000. Environmental Impact of Preservative-Treated Wood in A Wetland Boardwalk, Forest Products Laboratory Research Report, FPL-GTR-582, Madison, U.S.
- Gezer, E.D., Michael, J.H. and Morell, J.J., 1999. Effects of Glycol on Leachability and Efficacy of Boron Wood Preservatives, Wood and Fiber Science, 31, 2, 136-142.
- Gezer, E.D., 2003. Kullanım Süresini Tamamlamış Emprenye Ağaç Malzemelerinin Yeniden Değerlendirilme Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Goroyias, G.J., and Hale, M.D., 2002. Soil-Bed Decay Resistance Evaluation of Strandboards Treated With Preservative at Different Points of Manufacture Process After 18 Months Exposure, IRG/WP 02-40230, Cardiff, UK.
- Gray, S.M., and Dickinson, D.J., 1988. The Role of Copper in Fixed Waterborne Preservatives, British Wood Preservation Ass. 65-78.
- Gray, S.M., 1990. The Effect of Treatment Temperature on The Biological Performance of CCA Treated Wood, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3624, May 14-18, Rotorua, New Zealand.
- Gray, S.M., 1991. The Effect of Soil Pre-Exposure on The Results of Laboratory Basidiomycete Testing, International Research Group on Wood Preservation, 22<sup>nd</sup>. Annual Meeting, IRG/WP 2385, May 20-24, Kyoto, Japan.
- Grelier, S., Castellan, A. and Kamdem, D.P., 2000. Photoprotection of Copper-Amine Treated Pine, Wood and Fiber Science, 32, 2, 196-202.
- Gui, Y.Q., Nicholas, D.D. and Crawford, D., 1996. A Miniature Mechanical Apparatus and Test Protocol for Bending and Crushing Tests in Wood Preservation Research, Forest Products Journal, 46, 10, 77-80.
- Habicht, J., Hantzschel, D., Wittenzellner, J., 2003. Influence of Different Fixation and Ageing Procedure on The Leaching Behavior of Copper from Selected Wood Preservatives in Laboratory Trials, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 03-20264, Stockholm, Sweden.
- Hardie, K. 1980. A Review of Strength Testing as a Measure of Biodeterioration of Wood and Wood Based Materials, International Biodeterioration Bulletin, 16, 41-56.

- Hedley, M., Nasheri, K. and Waals, J.V.D., 1990. Effect of Treating Process on The Efficacy of CCA in A Laboratory Decay Test, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3628, Rotorua, New Zealand.
- Hingston, J.A., Collins, C.D., Murphy, R.J. and Lester, J.N., 2001. Leaching of Chromated Copper Arsenate Wood Preservatives: A Review, Environmental Pollution, 111, 53-66.
- Hon, D.N.S. and Feist, W.C., 1981. Free Radical Formation in Wood: The Role of Water, Wood Science, 14, 1, 41-48.
- Hon, D.N.S. and Chang, S.T., 1984. Surface Degradation of Wood by Ultraviolet Light, Journal of Polymer Science, Polymer Chemical Ed. 22, 2227-2241.
- Hon, D.N.S. and Chao, W.Y., 1988. Effect of Sulfur Dioxide on Wood Surface Quality, Proceeding of The Tenth Cellulose Conference, New York, 1037-1057.
- Hon, D.N.S. and Feist, W.C., 1993. Interaction of Sulfur Dioxide and Nitric Oxide With Photoirradiated Wood Surfaces, Wood and Fiber Science, 25, 2, 136-141.
- Hon, D.N.S., 2001. Weathering and Photochemistry of Wood, Wood and Cellulosic Chemistry, Marcel Dekker Inc. 513-546.
- ICBO, 2000. International Conference of Building Officials, California 90601-2298.
- ISO 7724-2. 1984. Paints and Varnishes- Colorimetry - Part 2: Color Measurement. ISO Standard.
- Jiang, M., Wang, P., Piao, C., Li, Z., Lu, Q. and Liu, L., 2002. Laboratory Evaluation and Field Trial of Cholorothalonil and Copper-Based Preservatives and Leaching Performance of Copper in Copper Treated Wood, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 02-30279, Cardiff, UK.
- Jiang, X. and Ruddick, J.N.R., 2000. A Comparison of The Leaching Resistance of Copper 2 Ethanolamine and Copper Ethylenediamine Treated Scots Pine, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 30233, Hawaii, USA.
- Jin, L., Archer, K. and Preston, A., 1991. Surface Characteristics of Wood Treated With Various Aac, Acq and Cca Formulations After Weathering, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 2369, Kyoto, Japan.
- Jin, L., Archer, K. and Preston, A.F., 1992. Depletion and Biodeterioration Studies with Developmental Wood Preservative Formulations. In Proceedings, American Wood Preservers' Association: 108-125.
- Jong-Bum Ra, 1999. Diffusion of Boron in Wood, Ph.D Thesis, Mississippi State Univ. 132 p. Mississippi, USA.

- Jusoh, I.B., 2000. Microdistribution of Chromated Copper Arsenata Preservative in Rubberwood (*Hevea Brasiliensis Muell Arg.*), Ph.D Thesis, Michigan State University, USA.
- Kamdem, D.P. and McIntyre, C.R., 1998. Chemical Investigation of 23 Years Old CDDC-Treated Southern Pine, Wood and Fiber Science, 30, 1, 64-71.
- Kamdem, D.P. and Grelier S., 2002. Surface Roughness and Color Change of Copper Amine and Uv Absorber-Treated Red Maple (*Acer Rubrum*) Exposed to Artificial Ultraviolet Light. Holzforshung, 56, 473-478.
- Kartal, S.N., 1992. Odunun Degredasyonunda Güneş Işığı ve Su Etkileri, İ.Ü Orman Fakültesi Dergisi, Seri B, 42, 1-2.
- Kartal, S.N., 1999. The Leachability, Biological Resistance and Mechanical Properties of Wood (*Pinus Sylvestris L.*) Treated with CCA and CCB Preservatives, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 99-30207, Rosenheim, Germany.
- Kartal, S.N. and Imamura, Y., 2004. Effects of N'-N' (1-8-Naphthalydhyoxylamine (NHA-Na) and Hydroxynaphthalimined (Nha-H) on Boron Leachability and Biological Degradation of Wood, Holz Als Roh und Werkstoff, 62, 5, 378-385.
- Kartal, S.N., Hwang, W.J., Shinoda, K. and Imamura, Y., 2005. Laboratory Evaluation of Boron Containing Quaternary Ammonia Compound Didcyldimethyl Ammonium Tetrafluoroborate for Control of Decay and Termite Attact and Fungal Staining of Wood, Holz Als Roh und Werkstoff, (Baskıda).
- Kataoka, Y. and Kiguchi, M., 2001. Depth Profiling of Photo-Induced Degradation in Wood by Ftir Microspectroscopy, Journal of Wood Science, 47, 325-327.
- Kishino, M. and Nakano, T., 2004. Artificial Weathering of Tropical Woods. Part 2: Color Change. Holzforshung, 58, 558-565.
- Kitamura, Y., Setoyama, K. and Kurosu, H., 1989. Wavelength Dependency of Light-Induced Discoloration of Wood and Dyed Wood, Wood Processing and Utilization, Ellis Harwood Limited, England.
- Laks P.E. and Manning M.J., 1994. Inorganic Borates as Preservative Systems for Wood Composites. Pages 236-244 In Proc. Second Pacific Rim Bio-Based Symp., Vancouver, Canada.
- Lebow, S.T. and Morrell, J.J., 1993. ACZA Fixation: The Role of Copper and Zinc in Arsenic Precipitation, Proc. American Wood Preservers' Assoc. 89:133-146.
- Lebow, S.T. and Morrell, J.J., 1995. Interactions of Ammoniacal Copper Zinc Arsenate (Acza) With Douglas-Fir, Wood and Fiber Science, 27, 2: 105-118.

- Lebow, S.T., 1996, Leaching of Wood Preservative Components and Their Mobility in The Environment, Summary of Pertinent Literature, General Technical Report, Forest Products Laboratory, FPL-GTR-93.
- Lebow, S.T., Nilsson, T. and Morrell, J.J., 2000. Performance of Copper Based Wood Preservatives on Soil-Bed Exposure, Material und Organismen, 33, 3: 235-244.
- Lebow, S.T. and Tippie, M., 2001. Guide for Minimising The Effect of Preservative-Treated Wood on Sensitive Environments, General Technical Report, Forest Products Laboratory, FPL-GTR-122.
- Lebow, S.T., 2004. Alternatives of Chromated Copper Arsenate (CCA) For Residential Construction, Proceedings of The Environmental Impacts of Preservative-Treated Wood Conference, Orlando, Florida, February 8-10, 2004.
- Liu, R., Ruddick, J.N.R. and Jin, L., 1994. The Influence of Copper Chemicals on The Weathering of Treated Wood, Part I. ACQ Treatment of Wood on Weathering, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 94-30040, Bali, Indonesia.
- Liu, R., 1997. The Influence of Didecyldimethylammonium Chloride Treatment on Wood Weathering, Ph.D Thesis, The Univ. of British Columbia, Canada.
- Machek, L., Derksen, A.M. and Sierra-Alvarez, R., 1997a. Assessment of Wood Decay in Small-Scale Unsterilize Soil-Bed Tests, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 97-20111, Vancouver, Canada.
- Machek, L., Militz, H. and Gard, W., 1997b. The Use of Modulus of Rapture and Modulus of Elasticity in Natural Durability Testing, International Research Group on Wood Preservation IRG/WP 97-20117, Vancouver, Canada.
- Machek, L., Edlund, M.L., Sierra-Alvarez, R. and Militz, H., 1998. Acoustic Technique for Assessing Decay in Preservative Treated Wood, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 98-20138, Maastricht, The Netherlands.
- Machek, L., Militz, H. and Sierra-Alvarez, R., 2001. The Use of An Acoustic Technique to Assess Wood Decay in Laboratory Soil-Bed Tests, Wood Science and Technology , 34, 467-472.
- Machek, L., Edlund, M.L., Sierra-Alvarez, R. and Militz, H., 2004. A Non-Destructive Approach for Assessing Decay in Preservative Treated Wood, Wood Science and Technology 37, 411-417.
- Michell, A.J., 1993 FTIR Spectroscopic Studies of The Reactions of Wood and of Lignin Model Compounds with Inorganic Agents, Wood Science and Technology, 27, 69-80.

- Mitsui, K., Murata, A. and Tolvaj, L., 2003. Investigation of The Change in The Drift Spectra of Light-Irradiated Wood with Heat Treatment, Holz Als Roh und Werkstoff, 61, 82.
- Mitsui, K. and Tsuchikawa, S., 2003. Application of Near Infrared Spectroscopy (NIR) to Light-Irradiated Wood, Holz Als Roh und Werkstoff, 61, 159-160.
- Morohoshi, N., 1991. Chemical Characterization of Wood and Its Components, in "Wood and Cellulosic Chemistry", Chapter 8, Marcel Dekker, New York.
- Morrell, J.J. and Sexton, C.M., 1994. Performance of Blocks Treated with Selected Levels of Copper, Boron and Triazoles, in Proceedings American Wood Preservers' Assoc. 90: 248.
- Müller, U., Rätzsch, M., Schwanninger, M., Steiner, M. and Zöbl, H., 2003. Yellowing and Ir-Changes of Spruce Wood As Result of UV-Irradiation, Journal of Photochemistry and Photobiology, 69, 97-105.
- Newman, P. R.; Murphy, R. J., 1992. The Effect of Treatment Method on CCA Efficacy in Corsican Pine, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3723, May 10-15, Harrogate, England.
- Nicholas, D.D., Wilson, J. and Vasishth, R.C., 1991. Effect of Soft-Rot Decay on The Static Bending Strength of Wood, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 2361, Kyoto, Japan.
- Nicholas, D.D. and Jin, Z., 1996. Use of Compression Strength Loss for Measuring Decay in The Soil Block Test, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 96-20083, Guadeloupe, France.
- Nicholas, D. and Schultz, T.P., 1997. Comparative Performance of Several Ammoniacal Copper Preservative Systems, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 97-30151, Whistler, Kanada.
- Nilsson, T. and Edlund, M.L., 1995. Laboratory Versus Field Tests for Evaluating Wood Preservatives: A Scientific View, International Research Group on Wood Preservation IRG/WP 95-20076. Helsingør, Denmark.
- Nuopponen, M., Wikberg, H., Vuorinen, T., Maunu, S.K., Jamsa, S. and Viitaniemi, P., 2004. Heat-Treated Softwood Exposed to Weathering, Journal of Applied Polymer Science, 91: 2128-2134.
- Pandey, K.K. and Theagarajan, K.S., 1997. Analysis of Wood Surfaces and Ground Wood by Diffuse Reflectance (DRIFT) and Photoacoustic (PAS) Fourier Transform Infrared Spectroscopic Techniques, Holz Als Roh und Werkstoff, 55, 383-390.
- Pandey, K.K. and Khali, D.P., 1998. Accelerated Weathering of Wood Surfaces Modified by Chromium Trioxide, Holzforchung, 52, 467-471.

- Pandey, K.K., Upreti, N.K. and Srinivasan, V.V., 1998. A Fluorescence Spectroscopic Study on Wood, Wood Science and Technology, 32, 309-315.
- Pandey, K.K., 1999. A Study of Chemical Structure of Soft and Hardwood and Wood Polymers by Ftir Spectroscopy, Journal of Applied Polymer Science, 71, 1969-1975.
- Pandey, K.K. and Pitman, A.J., 2002. Weathering Characteristics of Modified Rubberwood (*Hevea Brasiliensis*), Journal of Applied Polymer Science, 85, 622-631.
- Pandey, K.K., 2005. Study of The Effect of Photo-Irradiation on The Surface Chemistry of Wood. Polymer Degradation and Stability, 90, 1, 9-20.
- Pastore, T.C.M., Santos, K.O. and Rubim, J.C., 2004. A Spectrocolorimetric Study on The Effect of Ultraviolet Irradiation of Four Tropical Hardwoods, Bioresource Technology, 93, 37-42.
- Petrič, M., Murphy, R.J. and Morris, I., 2000. Microdistribution of Some Copper and Zinc Containing Waterborne and Organic Solvent Wood Preservatives in Spruce Wood Cell Walls, Holzforschung, 54, 1, 23-26.
- Pizzi, A., 1980. Wood Waterproofing and Lignin Crosslinking by Means of Chromium Trioxide/Guaiacyl Units Complexes. J. Applied Polymer Science, 25, 2547-2553.
- Pizzi, A., 1981. The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As Wood Preservatives, I. Fixation of Chromium on Wood, J. Polymer Science, 19, 3093-3121.
- Pizzi, A., 1982a. The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As Wood Preservatives, II. Fixation of Cu/Cr System on Wood, J. Polymer Science, 20, 704-724.
- Pizzi, A., 1982b, The Chemistry and Kinetic Behavior of Cu-Cr-As Wood Preservatives, III. Fixation of Cca to Wood, J. Polymer Science, Chem. Ed. 20, 739-764.
- Pizzi, A., 1983. Practical Consequences of The Clarification of The Chemical Mechanism of CCA Fixation to Wood, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3220, Stockholm, Sweden.
- Pohleven, F., Petric, M. and Zupin, J., 2000. Effect of Mini-Block Test Conditions on Activity of *Coniophora Puteana*, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 00-20184, Hawaii, USA.
- Rennie, P.M., Gray, S.M. and Dickinson D.J., 1987. Copper Based Water-Borne Preservatives, Copper Adsorption in Relation to Performance Against Soft-Rot. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3452, Stockholm, Sweden.



- Richter, K., Feist, W.C. and Knaebe, M.T., 1995. The Effects of Surface Roughness on The Performance of Finishes. Part I. Roughness Characterization and Stain Performance, Forest Products Journal 45, 7/8: 91-97.
- Ross, R.J. and Pellerin, R.F., 1991. Non-Destructive Testing for Assessing Wood Members in Structure : A Review, Forest Products Laboratory, FPL-GTR 70, Madison, Wisconsin, USA.
- Ruddick, J.N.R., 1987. A Field Evaluation of Modified and Unmodified Alkylammonium Compounds, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 3436, Ontario, Canada.
- Schmid, S., Webster, R.D. and Evans, P.D., 2000. The Use of ESR Spectroscopy to Assess The Photostabilising Effect of Wood Preservatives, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 00-20186, Hawaii, USA.
- Schmidt, J.A. and Heither, C., 1993. Light-Induced Yellowing of Mechanical and Ultra-High Yield Pulps, Part 3. Radical-Induced Cleavage of Etherified Guaiacylglycerol-B-Arylether Groups is The Main Degradation Pathway, Journal of Wood Chem. Technology, 13, 3, 309-325.
- Smith W.B., Abdullah N., Herdman D. and De Groot, R.C., 1996. Preservative Treatment of Red Maple, Forest Products Journal, 46, 3, 35-41.
- Sudiyani, Y., Imamura, Y., Doi, S. and Yamauchi, S., 2003. Infrared Spectroscopic Investigations of Weathering Effects on The Surface of Tropical Wood, J. Wood Science, 49, 86-92.
- Taşcıoğlu, C., 1997. Differential Adsorption and Absorption of Copper-Based Wood Preservatives in Southern Pine, M.Sc Thesis, Wood Products Engineering, State University of New York College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York.
- Temiz A., Yıldız Ü.C., ve Gezer, E.D., 2002. Farklı Bor Konsantrasyonlarının Kızılağaç Odununun Yanma Özellikleri Üzerine Etkisi, Balıkesir Üniv., Bor Sempozyumu, 20-22 Haziran, Balıkesir.
- Temiz, A. and Yildiz, U.C., 2002. Fire Resistance of Alder Wood Treated With Some Chemicals, International Research Group on Wood Preservation Annual Meeting, IRG/WP 02-40235, Cardiff, UK.
- Temiz, A., Nilsson, T., Demirtas, I. and Yildiz, U.C., 2004. Leachability and Decay Resistance of Copper-Treated Wood., International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 04-30337, Ljubljana, Slovenia.
- Thomason, S.M. and Pasek, E.A., 1997. Amine Copper Reaction with Wood Components: Acidity Versus Copper Adsorption, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 30161, Stockholm, Sweden.

- Tolvaj, L. and Faix, O., 1995. Artificial Ageing of Wood Monitored by DRIFT Spectroscopy and CIE L\*a\*b\* Color Measurement, Holzforschung, 49, 5, 397-404.
- Townsend, T., Stook, K., Ward, M. and Solo-Gabriele, H., 2001. Leaching and Toxicity of Cca-Treated and Alternative-Treated Wood Products, Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Report #01-Xx.
- URL 1. Environmental Protection Agency (2002) (EPA), [www.epa.gov/epahome/headline\\_021202.htm](http://www.epa.gov/epahome/headline_021202.htm), 12 Ekim 2004.
- URL 2. [http://www.cwc.ca/products/treated\\_wood/preservatives/types.php](http://www.cwc.ca/products/treated_wood/preservatives/types.php), 12 Ekim 2004.
- URL 3. <http://www.greenresourcecenter.org/Materialsheetsword/AHTreatedwood.pdf>, 17 Aralık 2004.
- URL 4. [http://www.fpl.fs.fed.us/pres\\_fire/types.htm](http://www.fpl.fs.fed.us/pres_fire/types.htm), 3 Ocak 2005.
- URL 5. FPL techline Changes in Pressure-Treated Wood for Residential Construction, <http://www.fpl.fs.fed.us/pr-1>, 3 Ocak 2005.
- Vasishth, P., 1996. Factors Influencing The Interactions and Permanency of Copper in Wood, Ph.D Thesis, Mississippi State University, USA.
- Vinden, P., Savory, J.G., Dickinson, D.J. and Levy, J.F., 1982. Soil Bed Studies, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 2181, Çeşme, Turkey.
- Wazny, J. and Krajewski, K.J., 1994. New Conception for The Shortening The Duration of Fungitoxic Test of Wood Preservatives, Part 2. Computer-Assisted Miniaturization of Wood Specimens, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 94-20052, Bali, Indonesia.
- Weis, P. and Weis, J.S., 1999. Accumulation of Metals in Consumers Associated with Chromated Copper Arsenate-Treated Wood Panels, Marine Environmental Research, 48, 73-81.
- Williams R.S., Knaebe, M.T., Sotos, P.G. and Feist, W.C., 2001. Erosion Rates of Wood During Natural Weathering, Part I. Effects of Grain Angle and Surface Texture, Wood and Fiber Science, 33, 1, 31-42.
- Winandy, J.E. and Barnes, H.M., 1991. Influence of Initial Kiln-Drying Temperature on CCA-Treatment Effects on Strength, Proc. American Wood Preservers' Assoc. 87:28-43.
- Yalinkilic M.K., 2000. Improvement of Boron Immobility in The Borate Treated Wood and Composite Materials. Ph.D Thesis, Kyoto Univ. Kyoto, Japan.

- Yamamoto, K. and Momohora, I., 2002. Estimation of Service Life of Durable Timber Species by Accelerated Decay Test and Fungal Cellar Test, International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 02-20249, Cardiff, UK.
- Zahora, A.R., 1993. Ammoniacal Copper Preservative. In: Proceedings 1st South-Eastern Pole Conference, Forest Products Lab., Mississippi State, Starkville, 81-85 Pp.
- Zhang, J., 1999. Interactions of Copper-Amine Preservatives with Southern Pine, Ph.D. Thesis, Michigan State University, USA.
- Zhang, J. and Kamdem, D.P., 2000a. FTIR Characterization of Copper-Ethanolamine-Wood Interaction for Wood Preservation, Holzforschung, 54, 2, 119-122.
- Zhang, J. and Kamdem, D.P., 2000b. Interaction of Copper-Amine with Southern Pine: Retention and Migration, Wood and Fiber Science, 32, 3, 332-339.
- Zhang, J. and Kamdem D.P., 2000c. Weathering of Copper-Amine Treated Wood. International Research Group on Wood Preservation, IRG/WP 00-40155, Hawaii, USA.



## ÖZGEÇMİŞ

01.01.1976 yılında Kayseri’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Balıkesir’de tamamladı. Lise öğrenimini 1992 yılında Balıkesir Lisesinde bitirdi. Aynı yıl üniversite sınavını kazanarak Karadeniz Teknik Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümüne kayıt yaptırdı. 1996 yılında bu bölümden Orman Endüstri Mühendisi ünvanı ile mezun oldu. Aynı yıl yüksek lisans eğitimine başladı. 2000 yılı Ocak ayında yüksek lisans eğitimi eğitimini tamamlayarak doktora programına kayıt yaptırdı. 2002 yılında Danimarka ve Norveç Hükümet burslarını, 2005 yılında İsveç Enstitüsü burslarını kazanarak bu ülkelerde çeşitli tarihler arasında araştırmalarda bulundu. İngilizce bilmekte olup, Fen Bilimleri Enstitüsünde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.

