

Bakır, çinko ve seryum içeren kimyasal maddeler ile odunun antifungal özelliklerinin iyileştirilmesi

Eylem Dizman Tomak^{a,*}, Ayşegül Günaydın^a, Şebnem Sevil Arpacı^a

Özet: Organik bir malzeme olan odun, odun tahripçisi organizmalar tarafından bozundurulmakta ve tahrip edilebilmektedir. Bu amaçla geçmişten günümüze kadar birçok emprenye maddesi geliştirilmiş ve halen de geliştirilmeye devam etmektedir. Bu çalışmada, sarıçam örnekleri %0,25, 0,5, 1, 1,5 ve 2,5 konsantrasyon seviyesinde çinko klorür (ZnCl₂), nano seryum oksit (CeO₂), nano çinko oksit (ZnO) ve bakır II sülfat (CuSO₄) ile emprenye edilerek, örneklerin esmer (*Coniophora puteana*) ve beyaz (*Trametes versicolor*) çürüklük mantar saldırılarına karşı dayanımı belirlenmiştir. Emprenye maddelerinin etkinliği, yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde tespit edilmiştir. Ayrıca, yıkanma sularında zehirlilik tespiti, çalışmada kullanılan mantar türlerinin misel gelişimi ile takip edilmiştir. Sonuçlar, ZnCl₂'ün her iki mantarın saldırısını önlemede etkili olduğunu göstermiştir. Ayrıca ZnCl₂'ün yıkanmaya karşı dayanıklı olduğu ve test edilen kimyasal maddeler arasında en etkili sonucun ZnCl₂ ile alındığı tespit edilmiştir. Biyolojik dayanım için CeO₂ ve CuSO₄'ün minimum %1,5'lük konsantrasyonlarının gerekli olduğu belirlenmiştir. Yıkanmamış örneklerde ZnO'nun %1 konsantrasyon seviyesi her iki mantara karşı dayanım gösterirken, yıkanmış örneklerin tüm grupları *T. versicolor*'a karşı bir dayanım göstermemiştir. Yıkanma sularının zehirlilik testinde, 2 hafta sonunda misel gelişimi, kontrol örneklerinde görülen büyüme seviyesine benzer bulunmuştur.

Anahtar kelime: Emprenye, Antifungal, Nano metal oksitler, Çinko, Bakır

Improving antifungal properties of wood with copper, zinc and cerium containing chemicals

Abstract: Wood being an organic material can be degraded and destroyed by wood-destroying organisms. For this purpose, many wood preservatives have been developed from the past to the present, and are still being developed. In this study, scots pine samples were impregnated with zinc chloride (ZnCl₂), nano cerium oxide (CeO₂), nano zinc oxide (ZnO) and copper II sulphate (CuSO₄) at a concentration level of 0.25%, 0.5, 1, 1.5 and 2.5. Decay resistance against brown (*Coniophora puteana*) and white (*Trametes versicolor*) rot fungi attacks has been determined. The antifungal effectiveness of the preservatives was determined for both leached and unleached samples. Furthermore, toxicity in leachate was determined by measuring the mycelium growth of the same fungi species in the petri dishes. Decay test results showed that ZnCl₂ was effective in inhibiting both fungi growth on wood samples. In addition, ZnCl₂ was found to be the most leach resistant and effective chemical in preventing both decay fungi among the other chemicals. A minimum concentration level of 1.5% was needed for efficient decay resistance for both CeO₂ and CuSO₄. 1% concentration of ZnO was found to be effective in suppressing the tested fungi attacks in unleached samples, while, all concentration levels in leached samples were not found to be effective to prevent *T. versicolor* attack. Mycelium growth of the both fungi on leachates was similar to the growth level on references after 2 weeks.

Keywords: Impregnation, Antifungal, Nano metal oxides, Zinc, Copper

1. Giriş

Odun yenilenebilen organik bir malzemedir. Bu yönüyle uygun şartların oluşması durumunda biyolojik olarak bozundurulabilmekte ve bu da odunun son kullanım yerinde hizmet ömrünün kısalmasına neden olmaktadır. Odunun kullanım ömrünü uzatmak için uygun biyositler ile emprenye edilmesi gerekmektedir (Humar vd., 2005; Sivrikaya vd., 2017). Artan çevre sorunları ile emprenye maddelerinin zehirliliği dikkate alınmakta ve bu nedenle son yıllarda çevre dostu emprenye maddeleri tercih edilmektedir. Günümüzde bakır esaslı emprenye maddeleri odun koruma endüstrisinde en fazla kullanılan kimyasallardır. Özellikle, bakır bazlı fungusitler ile

emprenye işleminin başarılı sonuçlar verdiği (Humar vd., 2005) ve çinko bazlı kaplamaların ultraviyole (UV) stabilizatörü ve koruyucu bileşen olarak uzun süre etkinlik özelliğine sahip olduğu bildirilmiştir (Clausen vd., 2010; Can vd., 2018, 2019). Son çalışmalarda, özellikle nano bazlı kimyasallara ilginin arttığı görülmektedir. Nano parçacıkların sahip oldukları karakteristik özellikler (büyüklük, toz-sıvı formu, konsantrasyon vb.), odun koruma uygulamalarında performansı önemli ölçüde etkilemektedir (Akhtari ve Arefkhani, 2010; Blanchard ve Blanchet, 2011). Nano parçacıklar, odun hücre çeperindeki por büyüklüğünü ve alanını azaltmakta, böylece ahşap malzemenin rutubet isteğini azaltarak, suyun odun içerisine giriş yollarını bloke etmekte ve anti-mikrobiyal etki yapmaktadır. Ayrıca nano

✉ ^a Bursa Teknik Üniversitesi, Orman Endüstri Mühendisliği, Mimar Sinan Yerleşkesi, Bursa, Türkiye

@ * **Corresponding author** (İletişim yazarı): eylem.dizman@btu.edu.tr

✓ **Received** (Geliş tarihi): 29.09.2020, **Accepted** (Kabul tarihi): 21.01.2021



Citation (Atıf): Dizman Tomak, E., Günaydın, A., Arpacı, Ş.S., 2021. Bakır, çinko ve seryum içeren kimyasal maddeler ile odunun antifungal özelliklerinin iyileştirilmesi. Turkish Journal of Forestry, 22(1): 56-61.
DOI: [10.18182/tjf.801815](https://doi.org/10.18182/tjf.801815)

parçacıklar odunun ultraviyole (UV) dayanımını iyileştirmekte ve odundaki boşlukları doldurarak sertliği arttırmaktadır (Kartal vd., 2009; Fufa ve Hovde, 2010; Clausen vd., 2011). Odun ve levha uygulamalarında nano oksit (TiO_2 , ZnO , SiO_2 ve CeO_2), nano metal parçacıklar (Ag vb.) ve nano killer, saf olarak veya diğer katkı maddelerine katılarak kullanılmaktadır (Fufa ve Hovde, 2010). Yanmaya karşı kil, silikon dioksit (SiO_2) ve titanyum dioksit (TiO_2); higroskopik özellikler açısından kil, seryum oksit (CeO_2), SiO_2 ; UV dayanımı açısından TiO_2 , çinko oksit (ZnO) ve CeO_2 ; biosit özellikler açısından gümüş (Ag), SiO_2 ; çizilme ve aşınma dayanımı açısından SiO_2 'nin kullanılabilirliği rapor edilmiştir (Fufa ve Hovde, 2010). Kartal vd. (2009), nano parçacık kullanımının, emprenyesi güç odun türlerinin emprenye edilebilirliğini arttırabileceği ve mühendislik ürünü kompozit malzemelerde yıkanma özelliği az olan bir ürün elde edilebileceğini belirtmektedir. Nano bileşikler üzerine yapılan çalışmalarda (Kartal vd., 2009; Clausen vd., 2010, 2011; Mantanis vd., 2014) özellikle nano bakır ve nano çinko bileşiklerinin, normal boyutlu bileşiklere kıyasla suda çok daha az yıkandığı bildirilmektedir. Metallerin ve/veya metal oksitlerin nano formlarını içeren ahşap koruyucu formülasyonlar geliştirmek için pek çok çalışma yapılmıştır (Kartal vd., 2009; Clausen vd., 2010; Akhtari vd., 2013; Mantanis vd., 2014; Terzi vd., 2016; Tomak vd., 2018). Bu çalışmaların çoğu, ticari olarak mevcut dispersiyonların, ahşap ve/veya ahşap esaslı malzemede mantar, termit, yıkanma ve UV dayanımı özelliklerinin analiz edilmesiyle ilgilidir. Terzi vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada %1'lik nano ZnO, bor oksit (B_2O_3), bakır II oksit (CuO), TiO_2 , CeO_2 , and kalay oksit (SnO_2) çözeltilerinin küf ve çürüklük yapan mantarlar ile termite karşı biyolojik dayanımı ve ayrıca UV'ye karşı dayanımı araştırılmış, sonuç olarak nano ZnO diğer bileşikler içinde yıkanmaya karşı dayanıklı bulunmuştur. Çalışmada nano CeO_2 ve ZnO termite karşı orta derece dayanım sağlamıştır. Bileşiklerin tamamı *Gloeophyllum trabeum* mantarına karşı etkili olurken *Trametes versicolor*'a karşı etkinlik sadece nano CuO ve SnO_2 kullanıldığında elde edilmiştir (Terzi vd., 2016). Kartal vd. (2009) tarafından yapılan çalışmada nano çinko, bakır ve bor ile emprenye edilen sarıçam odununda, nano bakır ve nano çinko+gümüş yıkanmaya karşı dayanım özelliği sergilemiş, nano bor ise odundan yıkanmıştır. Küf mantarlarına karşı nano çinko oksit orta dereceli bir koruma sağlarken, diğer maddeler koruma sağlayamamıştır. *Gloeophyllum trabeum* mantarına karşı bakır koruma sağlamıştır. *Antrodia* sp.'e karşı koruma sağlanamamıştır. *Trametes versicolor*'a karşı nano metaller koruma sağlamıştır. Nano çinko ya da nano çinko+gümüş termitlere karşı dayanım sergiler iken bakır işlemi termitlere karşı daha az etkili olmuştur. Maddeler arasında, yıkanma, termit ve çürüklük mantarlarına karşı en iyi performansı nano çinko göstermiştir (Kartal vd., 2009). %1, 2,5 ve 5 konsantrasyonda ZnO (30 ve 70 nm) ile emprenye edilen odunda, termitlere ve yıkanmaya karşı dayanım sağlanmış, her iki parçacık büyüklüğü arasında bir fark gözlenmemiştir (Clausen vd., 2011). Nano ZnO, esmer çürüklük mantarlarının saldırılarını tam olarak engelleyemez iken beyaz çürüklük mantarlarının saldırısını engellemiştir. 8 haftalık dış ortam testinde UV'ye karşı dayanım sağlanmıştır. Tüm özellikler incelendiğinde nano ZnO'nin, UV'ye, yıkamaya ve termitlere karşı dayanıklı olduğu bulunmuştur (Clausen vd., 2009). %0,055-0,220 konsantrasyondaki nano çinko ile

emprenye edilen ladin, kavak ve kayın odunları *P. placenta* mantarının gelişimini engellemiştir ancak %5 konsantrasyonda daha iyi sonuçların alınabileceği belirtilmiştir (Bak vd., 2012). Marzbani ve Afrouzi (2014), %1, 2 ve 4 konsantrasyonda TiO_2 ile emprenye etikleri odun örneklerinde herhangi bir yıkanma gözlemlememiş, örneklerin çürüklük mantarlarına karşı oldukça dayanıklı olduğunu bulmuşlardır.

Kalıcı ve bioaktif nanoparçacıklar ile emprenye işlemi odunu tamamıyla koruyarak uzun süreli servis ömrü sağlamaktadır (Kartal vd., 2009). Bu amaçla yapılan çalışmalardan da görüleceği üzere en çok nano çinko oksit kullanılmıştır. Bu çalışmada, literatürdeki mevcut çalışmalara kıyasla nispeten düşük konsantrasyon seviyelerinde nano çinko ve seryum oksitin *T. versicolor* ve *C. puteana* mantarına karşı etkinliğinin klasik odun koruyucu maddelerden bakır II sülfat ve çinko klorüre kıyasla belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla çalışmada, sarıçam örnekleri %0,25, 0,5, 1, 1,5 ve 2,5 konsantrasyonlarda $CuSO_4$, $ZnCl_2$, nano ZnO ve nano CeO_2 ile emprenye edilmiş, ardından yıkanma deneyine tabi tutularak *T. versicolor* ve *C. puteana* mantarına karşı antifungal özellikler tespit edilmiştir. Ayrıca yıkama suyunun zehirlilik etkisi araştırılarak yıkanan kimyasal maddelerin zehirliliği hakkında bilgi edinilmiştir.

2. Materyal ve yöntem

2.1. Örnek hazırlama

Budaksız, çatlaksız ve kusur içermeyen 15 mm (radyal) x 5 mm (teğet) x 30 mm (lif yönü) boyutundaki sarıçam örnekleri, 180'lik kum zımpara kağıdı ile hafifçe zımparalanmış, ardından numaralandırılarak 2 hafta 20°C ve %65 bağıl nemde koşullandırılmıştır.

2.2. Emprenye maddeleri

$CuSO_4$ ve $ZnCl_2$, Sigma Aldrich'den, nano ZnO (20nm, BYK3820) ve nano CeO_2 (10nm, BYK3810) Feza Kimya'dan temin edilmiştir. Kimyasal maddelerin %0,25, 0,5, 1, 1,5 ve 2,5 konsantrasyonlardaki çözeltileri destile su ile hazırlanmıştır. Çürüklük testi için malt ekstrakt agar (Merck) ve 90 mm çaplı steril plastik petri kapları (İsolab) kullanılmıştır.

2.3. Emprenye işlemi

Hava kuru örnekler, önce 45 dakika 730 mmHg'lık vakum, ardından atmosferik basınçta 60 dakika çözelti içerisinde bekletilerek emprenye edilmiştir. Her varyasyon için 10 adet örnek emprenye edilmiştir. Örneklerin, emprenye öncesi tartımları yapılarak (Meö) kaydedilmiş olup, emprenye sonrası örnekler üzerinde fazla çözelti yavaşça silinerek tekrar tartımları yapılmış ve Mes olarak kaydedilmiştir. Örnekler tekrar 20°C ve %65 bağıl nemde üç hafta süreyle koşullandırılmıştır. Retensiyon miktarı (kg/m^3) aşağıdaki formüle (1) göre belirlenmiştir.

$$Ret (kg/m^3) = [(G.C) / V].10 \quad (1)$$

G: $M_{es} - M_{eö}$ (Emprenye sonrası ağırlık - emprenye öncesi ağırlık) (g)

C: Çözelti konsantrasyonu (%)

V: Örnek hacmi (cm^3)

2.4. Yıkama testi

Her bir varyasyon için 5 adet test örneği kullanılmış, bu örnekler 40mbar'lık vakum altında 20 dakika boyunca destile su ile emprenye edilmiştir. Ardından EN 84 (1997) standardına göre 14 gün boyunca 9 kez suyu değiştirmek koşulu ile yıkama testi gerçekleştirilmiştir. Testten sonra örnekler iki hafta oda koşullarında kurumaya bırakılmıştır. Test esnasında yıkama suları toplanmış ve zehirlilik tespiti için saklanmıştır.

2.5. Mantar çürüklük testi

Deney öncesi örnekler 80°C'de değişmez ağırlığa gelinceye kadar bekletilmiş ve tam kuru ağırlıkları (Çö) belirlenmiştir. Ardından 5 tekrarlı olacak şekilde yıkanmış, yıkanmamış ve kontrol örnekleri malt ekstrakt agar ortamında *T. versicolor* ve *C. puteana* mantar saldırısına maruz bırakılmıştır. 20°C ve %70 bağıl nemli bir iklimlendirme kabininde 12 hafta boyunca mantar saldırısına bırakılan örneklerin, deney sonrası tam kuru ağırlıkları (Çs) belirlenerek ağırlık kayıpları (%) aşağıda belirtilen eşitlik (2) yardımıyla hesaplanmış ve biyolojik dayanım özellikleri değerlendirilmiştir.

$$AK (\%) = [(Çö-Çs)/Çö].100 \quad (2)$$

2.6. Yıkama sularının zehirlilik tespiti

Örneklerin yıkama testinden sonra her konsantrasyonun yıkama suyu ayrı kaplarda toplanmıştır. Bu sular buzdolapta her türlü bakteri ve diğer etmenlere karşı korunarak deney için hazır tutulmuştur. Toplanan sularla her konsantrasyon için 300'er ml suya %4'lük malt ekstrakt agar katılmıştır. 120°C'deki bir otoklavda 20 dk bekletilen bu çözeltiler steril edilmiş ve petri kaplarına dökülerek üzerlerine *C. puteana* ve *T. versicolor* mantarı aşılanmıştır. Kontrol örnekleri ise aynı oranlarda saf su ile malt ekstrakt agar çözeltisi hazırlanmıştır. Test 20°C ve %70 bağıl nemde 2 hafta boyunca devam ettirilmiştir. Her bir grup için her hafta sonunda mantar gelişmeleri ölçülerek deney sonlandırılmıştır.

3. Bulgular ve tartışma

Örneklerin retensiyon değerleri Çizelge 1'de verilmiştir. En düşük retensiyon değerleri nano çinko ve seryum oksit ile emprenye edilen grupta gözlenmiştir. Bakır II sülfat ve çinko klorür ile emprenye edilen örnekler birbirine yakın retensiyon değerleri vermiştir. Beklendiği üzere konsantrasyon arttıkça retensiyon değerleri de artmıştır.

Çizelge 1. Emprenye edilen örneklerin ortalama retensiyon değerleri (kg/m³)

Konsantrasyon	ZnCl ₂	CeO ₂	ZnO	CuSO ₄
%0,25	1,05 (0,17)*	0,90 (0,16)	1,04 (0,25)	1,03 (0,27)
%0,5	2,24 (0,46)	1,77 (0,23)	1,76 (0,18)	2,01 (0,54)
%1	3,74 (1,17)	2,89 (0,60)	3,35 (0,42)	3,77 (1,35)
%1,5	6,15 (1,51)	5,15 (1,06)	5,61 (1,38)	6,21 (1,18)
%2,5	10,59 (2,57)	8,71 (2,03)	7,58 (0,79)	9,89 (2,30)

*Parantez içindeki veriler standart sapmadır.

Bir emprenye maddesinin koruyucu etkinliğinden bahsedilebilmesi için, test örneklerinde %3'den daha az bir ağırlık kaybı değeri olması gerekmektedir. Gerçekleştirilen mantar çürüklük testinin geçerli sayılabilmesi için ise, kontrol örneklerindeki ağırlık kaybı değerinin %20'nin üstünde olması gerekmektedir (EN 113, 1980). Yapılan çalışmada, bütün varyasyonlarda kontrol örneklerinin ağırlık kaybı değeri %20'nin üstünde tespit edilmiştir.

Çürüklük testi sonrasında yıkanmış ve yıkanmamış örneklerin ağırlık kayıpları (%) Şekil 1'de gösterilmektedir. Şekil 1a'da görüldüğü üzere, ZnCl₂ ile emprenye edilen hem yıkanmış hem de yıkanmamış örneklerde, her bir konsantrasyon seviyesinde *T. versicolor* mantarına karşı oldukça iyi bir biyolojik dayanım sağlandığı, *C. puteana* mantarına karşı ise %0,25 ve 1,5 konsantrasyon seviyesindeki yıkanmamış örnekler hariç diğer tüm örneklerde de başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Sun vd. (2007) tarafından yapılan çalışmada, bambu örneklerine, kitosan çinko kompleksi (CZC) ve ZnCl₂ ile emprenye uygulandıktan sonra esmer çürüklük mantarı olan *Poria placenta*'ya karşı biyolojik dayanım test edilmiş, ahşap malzeme içerisinde çinko iyonu artmasıyla, örneklerde ağırlık kaybının daha az olduğu belirtmiştir.

Şekil 1b'de yer alan grafiğe göre %1,5 ve 2,5 konsantrasyon seviyesinde CeO₂ ile emprenye edilen yıkanmış ve yıkanmamış örneklerde, *T. versicolor* ve *C. puteana* mantar saldırısına karşı biyolojik dayanım sağlanmaktadır. %0,25, 0,5 ve 1 konsantrasyon seviyelerinde ise örneklerde %3'ün üzerinde ağırlık kayıpları bulunmuştur. Bu sonuçlara göre antifungal etkinlik için gerek duyulan konsantrasyon seviyesinin etkisi CeO₂ için önemli bulunmuştur. Terzi vd. (2016), %1'lik CeO₂ nano parçacıklarının *T. versicolor* ve *G. trabeum*'a karşı etkinliğini araştırmış, ve sonuç olarak CeO₂ *T. versicolor*'a karşı etkili olmazken *G. trabeum*'a karşı başarılı bulunmuştur.

Şekil 1c'de yer alan grafiğe göre, %1, 1,5 ve 2,5 konsantrasyon seviyesinde ZnO ile emprenye edilen yıkanmamış örneklerin, *T. versicolor* mantarına karşı biyolojik dayanım sağladığı görülmektedir. Yıkanmış örneklerde ise genel olarak başarı sağlanamamış, yıkama işleminin etkisi ile kimyasal maddenin bir miktarının yıkandığı düşünülmektedir. *C. puteana* için ise, %1, 1,5 ve 2,5 konsantrasyon seviyelerinde hem yıkanmış hem yıkanmamış örneklerde biyolojik dayanımının sağlandığı görülmektedir. Clausen vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada, %1, 2,5 ve 5 konsantrasyon seviyelerinde ZnO (30 ve 70nm) ile emprenye edilen ahşap malzeme, termitlere ve yıkamaya karşı dayanım sağlanmakta, her iki parçacık büyüklüğü arasında bir fark gözlenmediği bildirilmektedir. Terzi vd. (2016), %1'lik ZnO nano parçacıkları ile emprenye edilen odunda hem yıkanmış hem de yıkanmamış örneklerde *T. versicolor*'a karşı iyi bir biyolojik dayanım bulamazken, *G. trabeum*'a karşı iyi bir biyolojik dayanım tespit etmişlerdir.

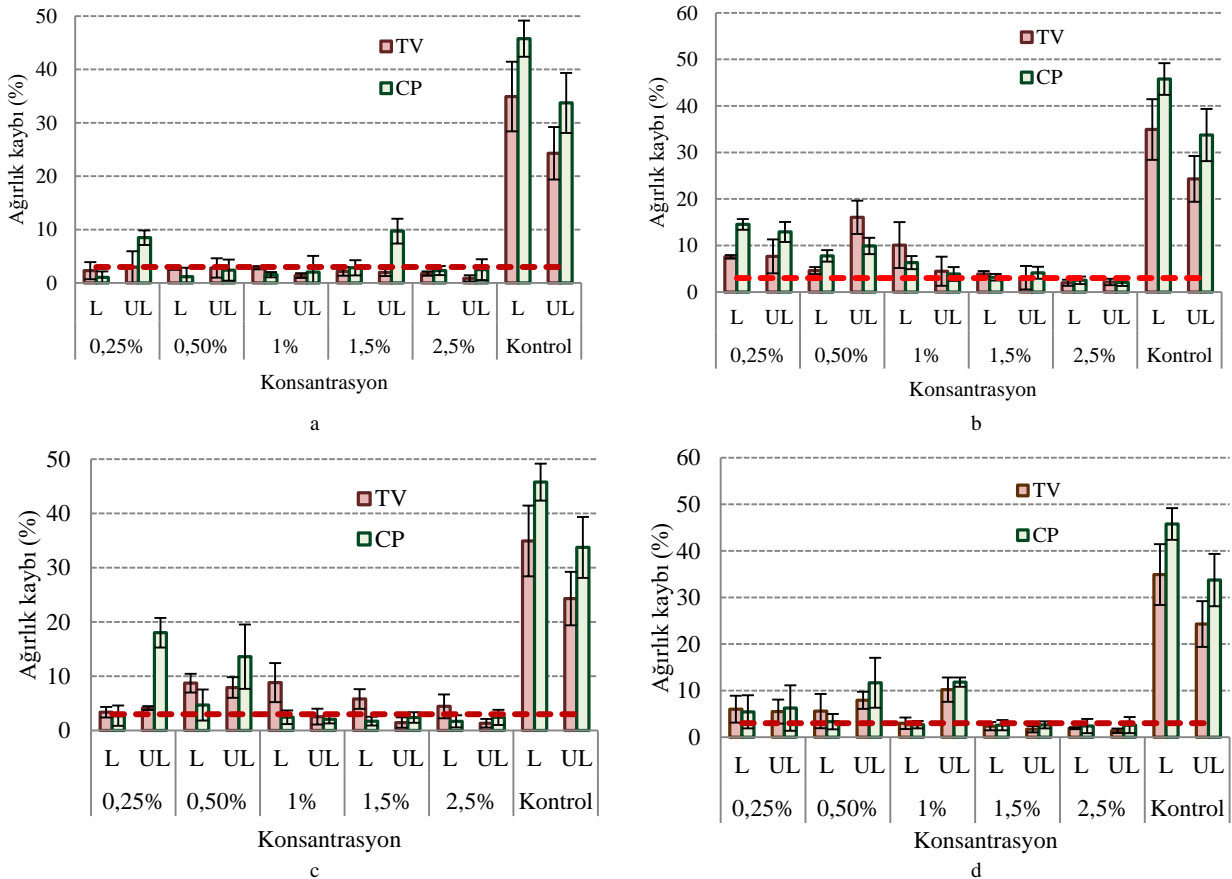
Şekil 1d'de yer alan grafikte, %1,5 ve 2,5 konsantrasyon seviyelerinde CuSO₄ ile emprenye edilmiş hem yıkanmış hem de yıkanmamış örneklerde, *T. versicolor* için biyolojik dayanımda başarılı sonuçların elde edildiği görülmektedir. %1 konsantrasyonda yıkanmış örneklerde başarı elde edilirken, yıkanmamış örneklerin ağırlık kaybı oranı %3 üzerinde görülmektedir. Benzer bulgu *C. puteana* mantarı saldırısı için de geçerlidir.

Şekil 1'de bazı grupların yıkanmamış örneklerindeki ağırlık kaybı değeri, yıkanmış örneklerden fazla olmuştur. Bu durum özellikle düşük konsantrasyonlu örneklerde daha yaygın gözlenmiştir. Düşük konsantrasyon seviyelerinde kimyasallar mantara karşı zehirli özellik göstermekten çok, mantarın örnek üzerinde gelişmesini arttırmış olabilir. Bu durumun başka bir olası sebebi ise, çürüklük testinde örneklerin petri kabındaki mantar misellerinin üstüne bir destek malzeme olmadan direkt konması ve petri içindeki yüksek nemli koşulların odundaki kimyasal maddeyi uzaklaştırması olabilir.

Tüm kimyasal maddeler arasında en etkili sonuç $ZnCl_2$ ile emprenyeli örneklerde elde edilmiştir. Genel olarak, çinko bazlı kimyasallar ile emprenye işlemi uygulanan örneklerde elde edilen başarı, çinkonun mantar gelişimini engelleyebilen bir malzeme olarak kabul edilmesi ile açıklanmaktadır (Kartal vd., 2009).

Yıkama sularının zehirlilik testinde petri kabında misellerin gelişimi (cm) ölçülmüş ve elde veriler petri kabının çapına oranlanarak (%) olarak hesaplanmıştır. Bulgular Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 2'de görüldüğü üzere yıkama sularının tüm gruplarında 2. hafta sonunda mantar miselleri kontrol örnekleri gibi gelişim göstermiş ve petri kabı tamamen mantar miselleri ile kaplanmıştır. 1. hafta sonunda *T. versicolor* mantarı için yıkama suyunda en

az gelişim %0,5 $ZnCl_2$ içeren suda gözlenmiş, bunu sırasıyla %1,5 ZnO , %1,5 CeO_2 ve $CuSO_4$, %0,5 ve %2,5 CeO_2 takip etmiştir. Bu sonuçlar, Şekil 1'de yer alan grafikler ile desteklenmektedir. *C. puteana* mantarında 1. hafta sonunda en az misel gelişimi tüm konsantrasyon seviyelerinde (%0,5 hariç) ZnO içeren yıkama suyundan hazırlanan besi ortamında görülmüştür. Yıkama sularında 1 haftalık mantar gelişiminin gruplar arasındaki istatistiki açıdan anlamlı olup olmadığı Basit Varyans Analizi ile IBM SPSS 25 programında irdelenmiştir ($P < 0,05$). *T. versicolor* mantarı için gruplar arasında anlamlı farklılıklar bulunamamıştır (Önem düzeyi 0,062). Ancak *C. puteana* mantarı için gruplar arasında anlamlı farklılıklar tespit edilmiştir (Önem düzeyi 0,000). *C. puteana* mantarına maruz bırakılan varyasyonlar arasındaki ortalama değerler Duncan homojenlik grupları ile sınıflandırılmıştır. Buna göre en fazla misel gelişimi kontrol ve $CuSO_4$ 'de görülmüştür. CeO_2 , $ZnCl_2$ ve ZnO arasında istatistiksel açıdan farklılıklar çıkmamıştır. Genel olarak $CuSO_4$ içeren yıkama suyunda 1. haftada *C. puteana* gelişimi, *C. puteana* mantarının oksalik asit üretmesiyle ilişkili olduğu düşünülmektedir. Yapılan çalışmalar oksalik asidin bakır toleransını artırdığını ve kahverengi çürüklük mantarlarının metabolik özelliğinin olduğunu göstermektedir (Young, 1961; Clausen vd., 2000; Green ve Clausen, 2005).



Şekil 1. Emprenye sonrası yıkanmış (L) ve yıkanmamış (UL) örneklerin ağırlık kayıpları (%) a) $ZnCl_2$, b) CeO_2 , c) ZnO , d) $CuSO_4$

Çizelge 2. Yıkama sularında mantarların gelişimi (%)

Gruplar	Konsantrasyon	<i>T. versicolor</i>		<i>C. puteana</i>	
		1.hafta	2.hafta	1.hafta	2.hafta
ZnCl ₂	%0,25	73,61 (0,5)*	100 (0,0)	61,11 (0,4)	100 (0,0)
	%0,5	51,39 (0,3)	100 (0,0)	54,16 (0,5)	100 (0,0)
	%1	63,89 (0,5)	100 (0,0)	69,44 (0,6)	100 (0,0)
	%1,5	68,06(0,5)	100 (0,0)	50 (0,7)	100 (0,0)
	%2,5	73,61 (0,5)	100 (0,0)	56,94 (1,2)	100 (0,0)
CeO ₂	%0,25	59,72 (0,8)	100 (0,0)	61,11 (0,7)	100 (0,0)
	%0,5	63,89 (0,3)	100 (0,0)	52,77 (0,5)	100 (0,0)
	%1	62,50 (0,5)	100 (0,0)	68,05(0,5)	100 (0,0)
	%1,5	58,33 (0,3)	100 (0,0)	61,11 (0,0)	100 (0,0)
	%2,5	59,72 (0,3)	100 (0,0)	54,16 (0,3)	100 (0,0)
ZnO	%0,25	76,39 (0,3)	100 (0,0)	63,88(0,5)	100 (0,0)
	%0,5	77,78 (0,4)	100 (0,0)	63,88 (0,6)	100 (0,0)
	%1	62,50 (0,5)	100 (0,0)	50 (0,7)	100 (0,0)
	%1,5	56,94 (0,5)	100 (0,0)	52,77 (0,6)	100 (0,0)
	%2,5	63,89(0,3)	100 (0,0)	48,61(0,5)	100 (0,0)
CuSO ₄	%0,25	66,67 (0,0)	100 (0,0)	88,88 (0,0)	100 (0,0)
	%0,5	77,78 (0,7)	100 (0,0)	62,5 (0,5)	100 (0,0)
	%1	63,89 (0,3)	100 (0,0)	51,38 (0,5)	100 (0,0)
	%1,5	58,33 (0,3)	100 (0,0)	58,33(0,3)	100 (0,0)
	%2,5	65,28 (0,3)	100 (0,0)	86,11 (1,0)	100 (0,0)
Kontrol		67,11 (0,7)	100 (0,0)	75 (0,7)	100 (0,0)

*Parantez içindeki veriler standart sapmadır.

4. Sonuç

T. versicolor ve *C. puteana* mantarlarının saldırısına maruz bırakılan ve ZnCl₂ ile empenye edilen örneklerde, tüm gruplar oldukça iyi biyolojik dayanım sağlamıştır. Söz konusu kimyasalın diğer kimyasallara kıyasla odundan yıkanmaya karşı etkili olduğu da yıkanmış örneklerdeki düşük ağırlık kayıpları ile ayrıca gözlenmiştir. Nano seryum oksit ile empenye edilen örneklerde her iki mantara karşı etkinlik minimum %1,5 konsantrasyon seviyesinde elde edilmiştir. Nano çinko oksit ile empenye edilen yıkanmış örneklerde *C. puteana* için minimum %1'lik bir konsantrasyon etkili olurken, *T. versicolor* mantarına karşı herhangi bir grup başarılı bulunamamıştır. Bakır II sülfatta ise biyolojik etkinlik her iki mantar türü için minimum %1,5 konsantrasyon seviyesinde bulunmuştur. Tüm kimyasalların içinde test edilen mantarlara karşı ZnCl₂ daha etkili bulunmuştur. Yıkama sularının zehirliliği ise ilk hafta sonunda kontrole kıyasla bazı gruplarda mantar misel gelişimi daha yavaş olsa da, 2 hafta sonunda tüm gruplarda mantar miseli, kontrol örnekleri gibi tüm petriye yayılmıştır. Bu durum yıkanma suyunun içinde mantarın gelişmesini engelleyecek seviyede zehirli bir bileşen olmadığını göstermiştir.

Kaynaklar

- Akhtari, M., Arefkhani, M., 2010. Application of nanotechnology in wood preservation. In 41st Annual Meeting of the International Research Group on Wood Protection, 9-13 May, Biarritz, France, pp. IRG-WP 10-30542.
- Akhtari, M., Taghiyari, H.R., Kokandeh, M.G., 2013. Effect of some metal nanoparticles on the spectroscopy analysis of Paulownia wood exposed to white-rot fungus. European Journal of Wood and Wood Products, 71(2): 283-285.
- Bak, M., Mbouyem, Yimmou, B., Csupor, C., Németh, R., Csoka, L., 2012. Enhancing the durability of wood against wood destroying fungi using nano-zinc. International Scientific Conference on Sustainable Development & Ecological Footprint. March 26-27, Sopron, Hungary, pp. 27.
- Blanchard, V., Blanchet, P., 2011. Color stability for wood products during use: Effects of inorganic nanoparticles. BioResources, 6(2): 1219-1229.

- Can, A., Palanti, S., Sivrikaya, H., Hazer, B., Stefani, F., 2019. Physical, biological and chemical characterisation of wood treated with silver nanoparticles. Cellulose, 26(8): 5075-5084.
- Can, A., Sivrikaya, H., Hazer, B., 2018. Fungal inhibition and chemical characterization of wood treated with novel polystyrene-soybean oil copolymer containing silver nanoparticles. International Biodeterioration & Biodegradation, 133: 210-215.
- Clausen, C.A., Green III, F., Woodward, B.M., Evans, J.W., DeGroot, R.C., 2000. Correlation between oxalic acid production and copper tolerance in *Wolfiporia cocos*. International Biodeterioration & Biodegradation, 46(1): 69-76.
- Clausen, C.A., Yang, V.W., Arango, R.A., Green III, F., 2009. Feasibility of nanozinc oxide as a wood preservative. Proceedings of American Wood Protection Association, 105: 255-260.
- Clausen, C.A., Green, F., Kartal, S.N., 2010. Weatherability and leach resistance of wood impregnated with nano-zinc oxide. Nanoscale Research Letters, 5(9): 1464-1467.
- Clausen, C.A., Kartal, S.N., Arango, R.A., Green, F., 2011. The role of particle size of particulate nano-zinc oxide wood preservatives on termite mortality and leach resistance. Nanoscale Research Letters, 6(1): 1-5.
- EN 84, 1997. Wood preservatives. Accelerated ageing of treated wood prior to biological testing. Leaching procedure. European Committee for Standardization, Brussels.
- EN 113, 1980. Wood preservatives. Test method for determining the protective effectiveness against wood destroying basidiomycetes, Determination of the toxic values. European Committee for Standardization, Brussels.
- Fufa, S.M., Hovde, P.J. 2010. Nano-based modifications of wood and their environmental impact. World Conference on Timber Engineering (WCTE), 20-24 June, Trentino, Italy, pp. 2387-2388.
- Green, F., Clausen, C.A., 2005. Copper tolerance of brown-rot fungi: Oxalic acid production in southern pine treated with arsenic-free preservatives. International Biodeterioration & Biodegradation, 56(2): 75-79.
- Humar, M., Kalan, P., Sentjurc, M., Pohleven, F., 2005. Influence of carboxylic acids on fixation of copper in wood impregnated with copper amine based preservatives. Wood Science and Technology, 39(8): 685.

- Kartal, S.N., Yoshimura, T., Imamura, Y., 2009. Modification of wood with Si compounds to limit boron leaching from treated wood and to increase termite and decay resistance. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(2): 187-190.
- Mantanis, G., Terzi, E., Kartal, S.N., Papadopoulos, A.N., 2014. Evaluation of mold, decay and termite resistance of pine wood treated with zinc-and copper-based nanocompounds. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 90: 140-144.
- Marzbani, P., Afrouzi, Y.A., 2014. Investigation on leaching and decay resistance of wood treated with nano-titanium dioxide. *Advances in Environmental Biology*, 8(10): 974-978.
- Sivrikaya, H., Can, A., Tümen, I., Aydemir, D., 2017. Weathering performance of wood treated with copper azole and water repellents. *Wood Research*, 62(3): 437-450.
- Sun, F., Duan, X., Mao, S., Lü, J., Wang, J., 2007. Mechanical and preservative performances of bamboo wood treated with chitosan-metal complexes. *Scientia Silvae Sinicae*, 43(8): 106-110.
- Terzi, E., Kartal, S.N., Yılgör, N., Rautkari, L., Yoshimura, T., 2016. Role of various nano-particles in prevention of fungal decay, mold growth and termite attack in wood, and their effect on weathering properties and water repellency. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 107: 77-87.
- Tomak, E.D., Yazici, O.A., Parmak, E.D.S., Gönültaş, O., 2018. Influence of tannin containing coatings on weathering resistance of wood: Combination with zinc and cerium oxide nanoparticles. *Polymer Degradation and Stability*, 152: 289-296.
- Young, G.Y., 1961. Copper Tolerance of Some Wood-Rotting Fungi (No. 2223). USDA Forest Service, Forest Products Laboratory, Wisconsin.