

## AĞAÇ İŞLERİ SEKTÖRÜNDE KİTOSANIN ODUN KORUMA MADDESİ OLARAK KULLANILMASI

Mehmet Emin ERGÜN<sup>a</sup>, Hilmi TOKER<sup>a</sup>, Ergün BAYSAL<sup>a</sup>, Mehmet  
YÜKSEL<sup>a</sup>, Türkey TÜRKOĞLU<sup>b</sup>, Hacı İsmail KESİK<sup>c</sup>

a, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Teknoloji Fakültesi Ağaç İşleri Endüstri  
Mühendisliği Muğla/TÜRKİYE, m.eminergun@hotmail.com,  
hilmitoker@yahoo.com, ergun69@yahoo.com, myuksel@mu.edu.tr

b, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi Köyceğiz Meslek Yüksekokulu Ormancılık  
Bölümü, Muğla/TÜRKİYE, turkayturkoglu@mu.edu.tr

c, Kastamonu Üniversitesi, Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği  
Bölümü, Kastamonu/TÜRKİYE, hismailkesik@kastamonu.edu.tr

### Özet

Kitosan, doğada selülozdan sonra en çok bulunan amino polisakkarit olan kitinin deasetilasyonu sonucu elde edilmektedir. Günümüzde kitosan su arıtımında, kozmetikte, medikal alan gibi sektörlerde önemli kullanım alanı bulmuştur. Kitosanın çeşitli alanlarda değerlendirilmesiyle hem ekonomik açıdan kazanç hem de çevre açısından oldukça büyük yarar sağlanmaktadır. Kitosan polikatyonik yapısı sayesinde antibakteriyel, antifungal etkilere sahip olmakla beraber gerek insan sağlığına gerekse de doğaya hiçbir zararı yoktur. Kitosanın bu özelliklerini insanla iç içe olan ahşap malzemelerin korunması yönünde araştırmalar yapılmaktadır. Literatürde kitosan hem molekül ağırlığına göre hem de metalli kitosan bileşikleri sentezlenerek odun üzerinde koruyucu etkisi araştırılmıştır. Sonuç olarak bugüne kadar yapılan çalışmalar incelenerek eksik ve geliştirilmesi gereken yönleri tespit edilip irdelenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Kitosan, antifungal, odun koruma

## CHITOSAN IS USED AS WOOD PRESERVATIVES IN WOODWORKING INDUSTRY

Chitosan which is obtained by deacetylation of chitin, the most abundant amino polysaccharide in nature after cellulose,. Today chitosan most important uses in industries such as water treatment, cosmetics, medical field, Evaluation of chitosan in various fields and gain economic benefit both in terms of environment is quite large. Thanks to polycationic chitosan has antibacterial, antifungal effects however chitosan doesn't detrimental both human health and nature . The properties of chitosan with people who nested and researched for the protection of wood. According to the literature, molecular weight of chitosan in and chitosan-metal compounds were synthesized to investigate the effect on wood. Finally, the studies examining so far and lacking and need improvement aspects of study were identified and discussed.

**Key words:**Chitosan, antifungal, wood preservatives

### 1. Giriş

Ağaç malzeme, biyotik ve abiyotik faktörlere karşı dayanıklı hale getirilerek kullanım ömrünü uzatmak için, kullanım amacına göre çeşitli kurutma, emprenye ve üst yüzey işlemlerinden geçirilmektedir [1,2]. Geleneksel odun koruma metotları inorganik ve sentetik kimyasal temellidir, bunlar insan sağlığı üzerine birçok zararı ve çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bunların da en başında yıllardan beri fiyat ve performans açısından oldukça başarılı olan CCA vardır. Aralık 2003 tarihinden itibaren Amerika'daki Çevre Koruma Örgütü (EPA) ve Kanada'daki Atık Yönetimi ve Düzenleme Kurumu (PMRA) tarafından arsenik içeren CCA'nın odun koruma endüstrisindeki kullanımı ve atıl hale gelen CCA'lı malzemenin yeniden değerlendirilmesi yasaklanmıştır. Çünkü arsenik çevre açısından oldukça büyük sorunlara yol açmaktadır. Bu karar Avrupa Birliği Ülkeleri ve Batı Avrupa Odun Koruma Enstitüsü (WEI-IEO) tarafından da kabul edilmiştir [3, 4, 5]. Ayrıca 2004 yılında kalıcı organik kirleticiler üzerine Stockholm sözleşmesinin uygulanmasında, odunu küf mantarlarından korumak için sodyum pentaklofenatın (PCP-Na) üretilmesi ve uygulanması kısıtlanmıştır [6].

Zehirli emprenye maddelerinin kullanımına ilişkin devam eden baskı ve yasaklar, odun koruma endüstrisini alkalın bakır kuerternar amonyum bileşikleri (ACQ), bakır azol (CBA-A, CA-B) ve bakır-HDO gibi organik ya da inorganik formülasyonlara dayalı odun koruyucu maddeleri kullanmaya ve geliştirmeye zorunlu kılmıştır. Bunların yanında son yıllarda gündeme gelen doğal koruyucu maddelerden olan bitkisel ekstraktlar, tanenler, bitkilerden elde edilen sıvı yağlar önemli bir yer tutmaya ve çalışılmaya başlanmıştır. Bitkilerdeki fenolik bileşenlerin antimikrobiyal özellikleri üzerine yapılan çalışmalar odun koruma alanında da önem kazanmıştır. Yağlar ise oduna su itici özellik kazandırarak hem odunun rutubetinin artmasını engellemiş olur hem de düşük odun rutubeti sağladığı için odunda mantar ve bakteri oluşumunu engellemiştir [2]. Ayrıca özellikle 2000’li yılların başından itibaren başta sağlık sektörü olmak üzere değerlendirilmeye başlanan kitosan vardır. Kitosan antitümör, antifungal, antibakteriyel özelliklerinin yanında mükemmel bir absorbent maddesidir. Son zamanlarda da kitosan odun koruma maddesi olarak kullanılmaya başlanmıştır.

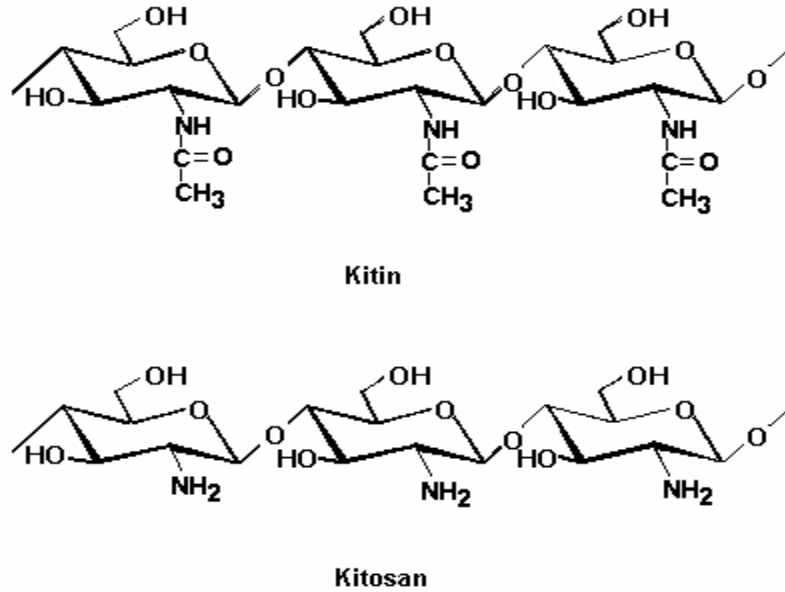
Bu derlemenin amacı da geçmişte yapılan çalışmalar incelenerek kitosanın odun koruma alanında değerlendirilmesi ve ne ölçüde etkili olduğunun anlaşılmasına yardımcı olmak ve ileri ki çalışmalara ışık tutmaya çalışmaktır.

## **2. Kitosan ve Kullanım Alanları**

Kitosan, kitinin sodyum hidroksit ile muamelesi sonucu asetil gruplarının uzaklaştırılmasıyla elde edilmekte olup selülozdan sonra doğada en fazla bulunan ikinci biyopolimerdir. Aynı zamanda doğal olarak en çok “amino şeker” içeren polisakkarit olma özelliğine sahiptir. Doğada bol bulunuşu, kitin ve onun bir türevi olan kitosanın kendilerine özgü pek çok potansiyel uygulamalarını ortaya çıkarmıştır [7]. Deniz kabuklularının iskelet maddesi, % 30-40 protein, % 20-40 kalsiyum ve magnezyum tuzları, % 20-30 kitin, % 0-14 lipitten oluşmaktadır. Bu oranlar tür ve mevsim farklılıklarına göre değişmektedir [8, 9].

Amerika Birleşik Devletleri’nde katı atıkların % 10-50’sini kabuklu deniz ürünleri oluşturmaktadır. Kabuklu artıkların çoğunu kabuk, iç organlar ve az miktarda et parçaları oluşturmaktadır. Deniz ürünlerinin atık maddesinin değerlendirilerek kitin

eldesi ülke ekonomilerine yarar sağlamaktadır [9, 10, 11]. Deniz kabuklularından kitin eldesi her ne kadar ekonomik açıdan daha iyi olsa da funguslardan kitin eldesi daha avantajlıdır. Çünkü ham madde homojen bir yapıdadır ve demineralizasyon işlemini gerektirmez; ayrıca yıl boyunca elde edilebilir özelliktedir [12]. Şekil 1’de kitin ve kitosanın kimyasal yapıları karşılaştırmalı olarak verilmiştir.



Şekil 1: Kitin ve Kitosanın Kimyasal Yapısı

Kitin ve kitosanın ticari olarak ilgi görmeleri yüksek oranda (% 6.89) azot içermelerindedir (sentetik selüloz için bu oran % 1.25’dir.). Bu yüksek azot oranı kitini yararlı bir şelat ajanı yapar.

Kitosan; 3 tane fonksiyonel reaktif grup içermektedir. C-2 pozisyonunda bir amino grubu ve C-3 ve C-6 pozisyonlarında birincil ve ikincil hidroksil grupları bulunmaktadır [9, 10, 12]. Kitosan ve kitinin moleküler yapıları benzer olmasına rağmen, kimyasal reaksiyonları ve fiziksel özellikleri birbirinden farklıdır. Her ikisi de reaktif hidroksil ve primer amino grubu içermesine rağmen kitosan, kitinden daha az kristalize haldedir [13,14]. Bu durum kitosanı kitinden daha reaktif hale getirmektedir. Çünkü kitosanın yapısında reaktif olan amino (NH<sub>2</sub>)- grupları bulunur. Bu serbest

amino grupları kitosanın fiziksel ve kimyasal özelliklerinin temelini oluşturmaktadır [15, 16].

Kitosan, daha yüksek primer amin grubu konsantrasyonuna sahip olarak, daha nükleofiliktir. Isıl işleminden sonra ve erimeden önce bozulmaya uğrar. Bu da; erime noktasının olmadığına bir göstergesidir [12, 13].

Kitosan, nötr ve alkali çözeltilerde çözünmez. Fakat asidik pH'larda serbest olan amino gruplarının katyonik amino gruplarından protonlanmasından dolayı asidik çözeltilerde çözünür [12]. Özellikle asetik asit, kitosan filmlerin üretimi için iyi bir çözücüdür [17, 18, 19, 20].

Kitosan, kitinden daha iyi bir antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Kitosanın antimikrobiyal etkisi polikasyonik özelliğinden kaynaklanmaktadır. pH 6'nın altında kitosanın glikoz monomerinin C-2 pozisyonunda bulunan NH<sub>3</sub> + grubunun pozitif yükü, negatif yüklü mikrobiyal hücre zarları ile elektrostatik etkileşimlerinin sonucu mikrobiyal zarların hücre bütünlüğünü bozar. Kitosan, şelat ajanı gibi davranarak, seçici bir şekilde metallere bağlanır; toksin üretimi ve mikrobiyal gelişimi engeller. Konakçı dokuda savunma proseslerini aktif hale getirir. Su bağlayıcı ajan gibi davranarak, çeşitli enzimleri inhibe eder. Kitosan mikroorganizmanın nükleosuna girerek DNA'ya bağlanır, mRNA ve protein sentezini engeller [8, 10, 17, 21].

Zheng (2003) tarafından yapılan çalışmada antimikrobiyal etkisi 305 KDa altında çalışılmıştır. Konsantrasyon arttıkça antimikrobiyal etkide artmıştır. Konsantrasyon 1% e yükseldiğinde her iki bakteri türü içinde etki 100% e ulaşmıştır. Bu çalışmada 2 türlü mekanizma söz konusu olabilir. Bunlardan birincisi hücrenin yüzeyi üzerinde kitosan polimer bir zar oluşturarak hücreye besin girmesini engeller. İkinci mekanizma ise düşük molekül ağırlıklı kitosan hücrenin içine doğru yayılır. Böylece elektronegatif maddeleri absorplayarak fizyolojik aktivitelerini bozar ve onları öldürür. A gram pozitif bakteri olan S. Aureus için molekül ağırlığı arttıkça antimikrobiyal etki de artmıştır. Yüksek molekül ağırlığı besin ortamından besin absorpsiyonunu engeller. A gram negatif bakteriler için ise molekül ağırlığı düştükçe

antimikrobiyal etki de artmaktadır. Bunun ana nedeni hücrenin içerisine rahatlıkla girerek hücre metabolizması bozulmaktadır [22].

Oksidasyon; gıdalarda, yağlarda acılaşıma, mikrobiyal gelişme, enzimatik kararma ve vitamin kaybı gibi birçok bozulmaya neden olarak ürünün raf ömrünün azalmasını sağlar [12]. Kitosan, oksidatif reaksiyonu katalizleyen metaller ile şelat oluşturarak antioksidan etki göstermektedir [8, 12].

Kitosan angiogenik ve antikoagülant özelliklere sahip olan polianyon heparin ile polielektrot kompleks oluşturma eğiliminde olduğundan, yara iyileştirmeyi destekleyen bir yapıya sahiptir [23]. Heparin, kompleks oluşturmak ve büyüme faktörlerini artırmak yoluyla kitosan doku büyümesini destekler ve yara iyileşmesine yardım eder. Bu gibi kullanım alanlarında kitin ve kitosan numunelerinin sahip olduğu deasetilasyon derecesi ve polimer zincir uzunluğunun etkisi de incelenmiştir ve düşük deasetilasyon derecesindeki kitosanın daha düşük aktiviteye sahip olduğu bulunmuştur [24].

Kitosan şeker emilimini yavaşlatarak ve yağı absorplayarak kilo kontrolünde kullanılabilen fiberler olarak düşünülür. Kitosanın yağ absorplama mekanizması Hughes tarafından denenmiştir. Kitosan pozitif yüklü amino grupları (-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) ile yağ asitlerinin anyonik karboksil gruplarını çeker ve film oluşturan safra asitleri sindirilmeden sindirim sistemi içerisinden geçer [25, 26].

Kitin ve kitosan oligomerleri, bağışıklığı artırıcı etkileri yoluyla tümör hücrelerinin büyümesini yavaşlatıcı olarak etki ederler. Farklı molekül ağırlığına sahip olan kitosanlar ülser iyileştirme etkisine sahiptir [27]. Düşük molekül ağırlıklı kitosanın, yüksek molekül ağırlıklı kitosanın ve kitinin etkileri araştırılmış ve yüksek molekül ağırlıklı kitin ve kitosanın gastrik ülseri iyileştirmedeki etkisinin düşük molekül ağırlıklı kitosaninkinden daha düşük olduğu görülmüştür [28].

### **3. Çevre Dostu ve Biyolojik Olarak Bozunabilen Odun Koruyucu Maddeler**

Birçok odun korucu madde sentetik veya inorganik olduğundan dolayı çevreye zararı büyüktür. Bu yüzden son yıllarda artan çevresel baskılar ve yaptırımlar yenilenebilir kaynaklar ile çevre dostu ve atıl hale geldiklerinde biyolojik olarak

bozunabilir kimyasalların kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Bu odun koruma maddelerinin kullanılmasıyla gerek böceğe gerekse mantara karşı oduna dayanıklılık kazandırmaktadır. Bunlar genel olarak bitkisel yağlar ve bitkisel ekstraktlardır.

Olteanu (1997) tarafından yapılan araştırmada Kestane odunu, Ladin ve Gök nar kabuklarından elde edilen tanen bileşiminin odun hangi ölçüde koruduğuna dair laboratuvar koşullarında test mantarlarıyla araştırmıştır. Sonuç olarak kestane odunu, ladin kabuğu, göknar-ladin kabuğu karışımından elde edilen bitkisel ekstraktların düşük konsantrasyonlarda (%1-2) dahi mantarlara karşı iyi direnç sağladığını sonucu elde edilmiştir. Ladin odunu, kestane kabuğu ve meyvesi, göknar odun ve kabuğundan elde edilen ekstraktların da %4 ve %5 'lik konsantrasyonlarının mantarlara karşı koruyucu etki sağladığını belirtmiştir [29].

Laks (1991) çürümeye karşı ağaçların bünyesinde bulunan doğal savunma mekanizmalarını araştırmış ve geleneksel odun koruyucu maddeler ile karşılaştırmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda ağaçlarda bulunan savunma sistemelerinin ağaçlarda bir zarar sonucu oluşan hastalıklı bölgenin etrafında toksik bazı kimyasalların çoğaldığını belirtmiştir. Çoğu ağaç türlerinin öz odunlarında mevcut olan toksik ekstraktiflerin ve patogen saldırılara karşı fiziksel bir bariyer olan kabuktaki suberinin pasif savunma mekanizmaları olduğunu açıklamıştır [30].

Smith ve ark. (1989), yalancı akasya (*Robinia pseudoacacia*) özodun örneklerini hekzan, etil asetat, metanol ve sulu aseton içeren bir dizi çözücüyle sırasıyla ekstraksiyona tabi tutarak, normalde sağlam olan odunları kahverengi çürüklük mantarı *Gloeophyllum trabeum* etkisine hassas hale getirilmiştir. Yalancı akasyadan elde edilen ekstraktlar normalde dayanıksız olan titrek kavak (*Populus grandidentata*) odun örneklerinde çürümeye karşı yüksek seviyede bir koruyucu etki göstermiştir. Denemelerde en fazla direnci metanol ekstraktları göstermiştir [31].

Yamamoto ve Hong (1988) Malezya yarımadasında sağlam bir ağaç olan *Balanocarpus heimii* ağacından elde edilen 2x2x0,5 cm boyutlarındaki hava kurusu odun örneklerini ve testere talaşlarını soğuk su, sıcak su ve metanol ile ekstrakte etmiştir. Kauçuk (*Hevea brasiliensis*) odun örneklerini bu ekstraktlarla değişik konsantrasyonlarda emprenye etmiştir. Emprenyeli kauçuk odunları, ekstraksiyonla

ekstraktif maddelerinden arındırılmış ve arındırılmamış haldeki *Balanocarpus heimii* (chengal) odunları *Coriolus versicolor* ile çürüme testlerine tabi tutulmuşlardır. Chengal odununun sıcak su ve metanol ekstraktları ile emprenye edilmiş kauçuk odunlarında ağırlık kaybı %13-18 iken kontrol örneklerindeki ağırlık kaybı %53 olmuştur. Ekstraktlarla emprenyeli kauçuk odunlarında kontrol örneklerine göre %35-40 daha az ağırlık kaybı meydana gelmiştir [32].

Tall yağı ile emprenye edilen odunun 5 yıllık arazi testleri sonrasında dayanımı CCA ya da kreozota eşdeğer bulunmuştur [33]. Bunun yanı sıra palm, fındık, mısır, soya, kanola, ayçiçeği, koko ve hindistancevizi gibi bitkisel yağların kullanıldığı ve su itici etkinliğin sağlandığı çalışmalar da rapor edilmiştir [33, 34, 35]. Bitkisel yağlar, çevreye karşı zehirli etkilerinin olmaması, dünya genelinde geniş boyutlarda üretilebilir ve kısmen ekonomik olması gibi yararları sahiptir [35, 37]. Bitkisel yağların yanı sıra kullanılmış kızartmalık atık yağların emprenyesi ile oduna iyi bir su itici etkinlik özelliği kazandırıldığı ve atık yağın potansiyel bir emprenye maddesi olarak değerlendirilebileceği de belirtilmiştir [36].

#### **4. Ağaç İşleri Sektöründe Kitosanın Odun Koruma Maddesi Olarak Kullanılabilirliği**

Genel olarak kitosan yüksek konsantrasyonlarda hem mantarların üremesini durdurucu madde olarak hemde mantar öldürücü olarak etkili olduğu inanılmaktadır. Kitosan yalnızca mantarların büyümelerinde azalmayı sağlamaz aynı zamanda mantarlarda ki ciddi morfolojik iç yapısında değişime neden olmaktadır [38].

Kitosanların hareketlerinin durumu hakkında açıklamayı iki farklı durumda sunmuşlardır.

1. Polikatyonik polimer olan kitosan mantarlarda ki hücre duvarındaki zarlarda yüklü fosfolipidlerle etkileşime girerek zarların geçirgenliğinin değişimine neden olur ve mantarlardan protein, elektrolit ayrılmasına neden olur böylelikle hücre düzensizlikleri ve sonuç olarak plazma bozunur.



2. Kitosan mantar hücrelerine girebilir, DNA ile etkileşime geçebilir ve yapısını değiştirebilir bu sayede protein ve m-RNA'nın sentezlenmesini engelleyebilir. Jung ve ark. (1999), Shin ve ark. , belirttiği gibi, kitosanın mikrobiyal aktivitesinin üzerine etkisi her zaman doğrusal (2001) şekilde değildir. Bazı türler için mikrobiyal aktivite sabit engellenme evresine geldiğinde daha fazla kitosan miktarı etkiyi değiştirmez [39, 40].

Kitosan ile negatif yüklü selüloz arasında elektrostatik etkileşim kitosanın selüloza absorpsiyonu için oldukça önemlidir. Roberts (1992) belirtiyor ki kitosanın oduna absorpsiyonu ile hem kitosanın deasetilasyonu derecesi hemde pH arasında pozitif bir oran vardır [41].

Kobayashi ve Furukawa (1995) kitosan metal tuzunun yapısını ve oduna tutunumu çalışmışlardır. Kitosan muamele öncesi CCA ile empenye edildi. Japon kriptomeryası için 0,6%'lık CCA muamelesi ile *tyromyces polustris* mantarına 3 ay maruz bırakılan odunun ağırlık kaybı 12,8% olmuştur. Bu oran kitosan ön işlemi ile 1,7% oranında azaltılmıştır. Çalışmada dalga yayımlı x-ray analizi ile SEM kullanılmış ve kitosan ile muamele Japon kriptomeryasında lümen çevresinde kitosanın zar oluşturduğu bulunmuştur. Üstelik CCA absorpsiyonu kitosana muamele edilen örnekler daha fazla absorbe olmuştur. CCA kitosanın zarında ve hücre duvarının zarından kolaylıkla uzaklaşmamaktadır [42, 48].

Eikenes ve ark. (2004) yapmış olduğu çalışmada yüksek konsantrasyonlu kitosana viskozitesi yüksek olduğundan kitosanın çözülmesi zor olduğu için yapılan çalışmada en yüksek konsantrasyon 5% olarak belirlemiştir. Yüksek molekül ağırlıklı kitosan düşük molekül ağırlıklı kitosana göre odunda daha iyi tutunum yaptığı ve dahası kullanım süresi boyunca yıkanmaya karşı daha iyi performans göstermiştir. Hücre duvarı kitosan ile etkileşime girdiğinde konsantrasyon artması ile etkisi düşmektedir. Kitosanın yüksek konsantrasyonda odunun empenyesinin hücre duvarında kitosanın doyma konsantrasyonu yapılan çalışmada kesin şekilde belirlemiştir. Alternatif olarak kitosanın tutunumu sülfatlarda sülfat bileşiklerinin oksidasyonda daha az etkili olması nedeniyle yüksek konsantrasyonda daha az etkili olabilir (Hava içerisinde oksijen tarafından kitosan tutunur ve çöker.). Odun kurduğunda kitosan çöker ve oduna

sabitlenir. Agar besi ortamında ki kitosan konsantrasyonu arttıkça mantar büyümesinde önceki çalışmalarda azaldığı tespit edilmiştir. Sonuçlar gösteriyor ki beyaz çürüklük, esmer çürüklük ve küf mantarları arasında belirgin bir fark yoktur. Yüksek molekül ağırlıklığında kitosanlı örneklerde mantarların gelişmesindeki azalma daha fazladır [42].

Chittenden ve ark. (2003) mavi renklenme ve küf mantarlarına karşı üç farklı molekül ağırlığında kitosan çalışılmıştır [43]. Filtre kağıdı üzerinde *Aspergillus niger* gelişiminin çalışması içerisinde farklı molekül ağırlığındaki kitosanlar da Frederiksen (2001) fark olmadığını belirtmiştir [44]. İlginç bir şekilde Shin ve ark. (2001) yüksek molekül ağırlığında ki kitosanın pamukta yetiştirilen bakterilerin gelişimini engellemede düşük molekülle kitosandan daha etkili olduğu belirlenmiştir [40]. Kendra ve Hadwiger (1984) kitosan oligamerinin molekül ağırlığı arttıkça *Fusarium Solani*ye karşı antimikrobiyal özelliği de arttığı belirlenmiştir [45]. Matsubara ve Kuroda (1991) ticari olarak temsil edilebilen kitosan hemen hemen aynı aktiviteye sahip olduğu rapor edilmiştir [46].

*C. puteana* gelişiminin az miktarda artması 0,1%'lik M304 için olması yanı sıra bütün 0,01%'lik kitosan çözeltileri içinde için de geçerlidir. Bu yüzden metot olarak geçerli değildir. Çünkü düşük konsantrasyonda ki kitosan *C. puteana* mantarının gelişimini arttırıcı yönde etki etmiştir. Yıkanmış odun örneklerinin 2,5% çözeltileri karşılaştırıldığında görülüyor ki molekül ağırlığı düştükçe çürüme oranı artmıştır. Bu sonuçlar agar besi ortamında yapılan büyüme oranı testi tarafından da desteklenmektedir. Mehtens (1999) odun çürüklük testi tarafından kitosanın performansı test edilmiştir. İki testte de farklı zincir uzunlukları ve fiksasyon metotları test edildi ancak parametrelerin bir etkisi bulunamadı. Her iki durumda da etkisinin olmaması test sistemi veya kitosan konsantrasyonu ile ilgili problemler tarafından kaynaklanabilir [47].

Frederiksen (2001) yıkanmadan önce veya sonra kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında kitosanın etkisiz olduğu bulunmuştur. Maksimum konsantrasyon 0,4% olarak kullanılmış EN113'e göre test edilmiştir [44]. Kobayashi ve Furukawa (1995) odun korucu olarak kitosan-metal kompleksleri kullanarak 11,6 kg/m<sup>3</sup> retansiyon

değerinde ki kitosanın *T.palustris* mantarının yapmış olduğu kahverengi çürüklüğe etkisi olmadığı bulunmuştur. Buda yaklaşık konsantrasyonun 1,5%-2% arasında olduğu belirtilmiştir. Bu seviyede ki konsantrasyonun odun korumada mantarların etkisinden korumak için etkisiz olduğu tespit edilmiştir. Yıkanmamış odunlar için yüksek rutubet miktarı söz konusu olabilir. Bunun nedeni muhtemelen oduna kitosanı sabitlemek için yardımcı formülasyon içinde higroskopik maddelerden kaynaklanabilmektedir [48]. Shin ve ark.(2001), işlemde kullanılan konsantrasyon ve kitosanın molekül ağırlığı arttığında rutubet alımı da artar. Çünkü amino ve hidroksil gruplarının reaktif yanlarından dolayı neme duyarlıdır [40].

Kitosanın odun koruma etkisinin araştırılması yalnızca molekül ağırlığı üzerine olmayıp aynı zaman da odunda fiksasyonu arttırmak için çeşitli modifikasyonlar yapılarak odunda daha etkili koruma yapılmaya çalışılmıştır. Libert ve ark. (2011) odunda fiksasyonu arttırmak için İki adımlı koruma sistemi uygulamışlardır. Birinci adımda 40 mbar vakumda 30 dakika ve 1 saat 9 bar basınçta emprenye edilir. İkinci adımda ise ya 3 saat 80<sup>0</sup>C yağ ile emprenye edilir ya da 24 saat muamele edilir. Daha sonrada 55<sup>0</sup>C de 7 gün kurutulur. Yağ ile muamele edilen kitosanlar daha az odundan uzaklaşmışlardır. Bununla beraber kahverengi çürüklük mantarına karşı yağ ile emprenye edilen örneklerde daha iyi sonuçlar ortaya çıkmıştır. Beyaz çürüklük mantarlarında ise etkisiz olmuştur [49].

Hussain ve ark.(2013) kitosanı boran ile kompleks haline getirilip 3 kahverengi çürüklük mantarı (*c.puteana*, *o. Placenta* ve *a.xanta*) 2 mavi renklenme mantarı (*l.prececum* ve *s.sapinea*) ve küf mantarı (*t.harzianum*) kaplar içine 0,2%, 0,3% ve 0,4%'lük konsantrasyonlar halinde test edilmiştir. Sonuçlarda kahverengi çürüklük yapan mantarlara karşılı etkili olduğu tespit edilmiştir. Ancak mavi renklenme ve küf mantarının hücre duvarı bileşiminde selüloz dahası kitin bulunmaktadır. Bu yüzden bu mantarların kitisoana karşı hassasiyeti farklıdır [50].

Sun ve ark. (2012) yaptığı çalışmada bambu üretilen kompozit malzemenin chitosan-copper complex (CCC), propiconazole (PPA), tebuconazole (TBA) ile küf mantarlarına karşı olan etkisi arttırılmaya çalışılmıştır. Odundan farklı olarak bambu

emprenyenin önemli etkisi olan radyal iletim sistemleri yoktur. Bu yüzden mantar önleyiciler bambunun yüzeyinde dağılım gösterirler ve absorpsiyon fungusitlerin molekül ağırlığı ve konsantrasyonu ile yakından ilgilidir. Bambu örneklerinde konsantrasyon arttıkça absorplanan fungusit miktarı da 70'den 280 g/m<sup>3</sup> kadar artmaktadır. Sonuç olarak en iyi performansı CCC-PPA bileşimi vermiştir [51].

## **5. Kitosanın Odun Koruma Alanında Kullanılmasında Karşılaşılan Sorunlar ve Çözüm Önerileri**

Kitosanın karşısında en büyük sorunlardan biri daha henüz tam olarak bilinmemesi ve özellikle Ülkemizde üretimi sadece laboratuvar ölçeğinde kalmasından dolayı kullanım alanı kısıtlıdır. Kitosanın odunu emprenye maddesi olarak kullanılmasında karşılaşılan başlıca sorun kahverengi mantarlar karşısında oldukça iyi performans göstermesine karşın mavi ve özellikle küf mantarlarına karşı yeterli koruyucu etkiye sahip değildir. Bunun nedeni de bir önceki kısımda belirtildiği gibi o mantar türlerinin hücre duvarlarında kitin bulunmasındandır. Bu sorunu aşmak içinde ya propiconazole, tebuconazole yada antimikrobiyal etkisi olan Klorobutanol, Phenoxyethanol gibi monomerle muamele edilerek etkinliği arttırılmaya çalışılmalıdır. Antibakteriyel bitki ekstratları ile kombine de edilerek performansı arttırılmaya çalışılmalıdır. Ayrıca odunun biyolojik zararlılara karşı olan etkisi sadece laboratuvar koşullarında değil dış hava koşullarında da denenmelidir. Zira alanda kitosanın böceklerle karşı korumak için tarım ilaçlarına ilave edildiği göz önüne alındığında kitosan ile emprenye edilmiş odunların böcek testleri de uygulanması gerekmektedir. Performansı yetersiz ise gerekli modifikasyonlar yapılmalıdır.

Kitosan ile emprenye edilen odunlarda karşılaşılan bir diğer sorun ise kullanılan kitosanın odundan yıkanarak uzaklaşmasıdır. Kitosan her ne kadar nötr ve alkali ortamda çözünmese de yine de su nedenli odundan yıkanıp uzaklaşmasıdır. Bunun için ise iki aşamalı yağ ile kitosanın emprenye edilmesi olarak sunulmuştur. Bir diğeri ise bor-kitosan bileşiğinin zayıf baz ile odun içerisinde tetrahedral borat kompleksleri oluşturmaktır. Burada dikkat edilmesi gereken kuvvetli baz kullanılmamasıdır. Çünkü kuvvetli baz kullanılırsa aldehit grupları okside olabilir. Ayrıca polimer reaksiyonlarında graflama kimyasalı olarak çapraz bağlayıcı polimerler kullanılarak

kitosanın oduna bağlanması üzerine çalışılabilir. Ayrıca oldukça reaktif olan glioksal gibi bileşiklerin denenmesi gerekmektedir.

## **6. Sonuç**

Doğada selülozdan sonra ikinci en yaygın biyopolimer olan kitin birçok alanda yaygın biçimde kullanılmasına karşın sıkı moleküler üstü yapısı nedeniyle bazı durumlarda sorunlarla karşılaşabilmektedir. Bu nedenle kitin yerine, deasetilasyonu sonucu elde edilen ve baslıca türevi olan kitosan kullanılmaya başlanmıştır. Kitosan, basta medikal alanda olmak üzere ziraatten gıdaya, tıptan kozmetiğe kadar birçok alanda kullanım alanı bulmuştur [52].

Kitosan odun koruma alanında yeni ve bir o kadar üzerinde durulması gereken bir konudur. Kitosan kahverengi çürüklük mantarları üzerinde etkili olup, diğer çürüklük yapan mantarlar üzerinde etkisi oldukça azdır, bu yüzden yapısı gerek bakır gibi metal elementleri ile gerekse bitkilerin ekstraktları veya antimikrobiyal monomerler ile modifiye edilmelidir. Ancak mantarlar dış mekanlarda ki ağaç malzemeye arız olmaktadır. O yüzden öncelikle kitosanın ağaç malzemeye fiksasyonunu arttırmaya yönelik çalışmalar yapılmalıdır.

## **Kaynaklar**

- [1] Şen S. Bitki Fenollerinin Odun Koruma Etkinliklerinin Belirlenmesi. Doktora Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2001
- [2] Şen S., Hafızoğlu H., Dığrak M. Bazı Bitkisel Ekstraktların Fungisit Olarak Odun Koruyucu Etkilerinin Araştırılması, KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi, 2002; 5:1
- [3] Tomak ED., Yıldız ÜC. Applicability of vegetable oils as a wood preservative, Artvin Çoruh Üniversitesi Orman Fakültesi Dergisi, 2012; 131: 142-157.
- [4] Gezer ED. Kullanım Süresinin Tamamlamış Emprenyeli Ağaç Malzemelerin Yeniden Değerlendirilmesi Olanaklarının Araştırılması, Doktora Tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003

- [5] EPA 2006 US EPA–Pesticides: Reregistration–Chromated Copper Arsenate CCA. [http://www.Epa.Gov/Oppad001/Reregistration/Cca/Son Giriş: 25/01/2010](http://www.Epa.Gov/Oppad001/Reregistration/Cca/Son%20Giriş:25/01/2010)
- [6] Sun F., Bao B., Ma L., Chen A., Duan X. Mould-resistance of bamboo treated with the compound of chitosan-copper complex and organic fungicides, *Journal of wood science*, 2012; 581: 51-56.
- [7] Ergün, M. E. Biyopolielektrolit Komplekslerin Üretimi ve Kuru Sağlık Maddesi Olarak Kâğıt Üretiminde Kullanımı. Yüksek lisans tezi, KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü. 2014
- [8] Agulló E., Rodríguez M S., Ramos V., Albertengo L. Present and Future Role of Chitin and Chitosan in Food, *Macromolecular Bioscience*, 2003; 3: 521- 530.
- [9] Çaklı S., Kılınç B. Kabuklu Su Ürünleri İşleme Artıklarının Endüstriyel Alanda Değerlendirilmesi, *E.Ü. Su Ürünleri Dergisi*, 2004; 21 1-2: 145-152.
- [10] Shahidi F., Archchi J. K. V., Jeon Y. J. Food Applications of Chitin and Chitosan, *Trends in Food Science & Technology*, 1999; 10: 37-51.
- [11] Suyatma NE., Tighzert L., Copinet A. Effects of Hydrophilic Plasticizers on Mechanical, Termal, and Surface Properties of Chitosan Films, *J. Agric. Food Chem.*, 2005; 53: 3950-3957.
- [12] Kurt S., Zorba Ö. Kitin Chitin, Kitosan Chitosan ve Türevlerinin Gıdalarda Kullanım Olanakları, *Gıda*, 2005; 30 6:371-378.
- [13] Winterowd J. G., Sandford PA. Chitin and Chitosan. In Stephen, A.M. Ed. *Food Polysaccharides and Their Applications*, Marcel Dekker Inc, NewYork, 1995; 13: 441-463.
- [14] Cansız Ö. Farklı Organik Asitlerle üretilen kitosan kaplama materyalinin yumurta raf ömrü ve kabuk mukavemeti geliştirmede etkinliğinin araştırılması, Yüksek lisans tezi, ÇOMÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006
- [15] Peker İ., Oktar F., Eroğlu M., Morkoç E. Kerevit kabuklarından kitin üretilmesi ve kesilmiş sütün suyundan laktöz izolasyonu işleminde kullanılması, TÜBİTAK Proje No: 104M017, Ankara, 2006
- [16] Meyers SP., Prinyawiwatkul W., Xu Z. Applications of chitosan for improvement of quality and shelf life of foods: a review, *Journal of Food Science.*, 2007; 72, 5: 87-100

- [17] Sandford P. Chitosan: Commercial Uses and Potential Applications. In Chitin and Chitosan, Elsevier Applied Science, New York; 1989
- [18] Caner C., Vergano PJ., Wiles JL. Chitosan Film Mechanical and Permeation Properties as Affected by Acid, Plasticizer and Storage, Journal of Food Science, 1998; 63 6: 1049-1053.
- [19] Jiang Y., Li Y. Effects of Chitosan Coating on Postharvest Life and Quality of Longan Fruit, Food Chemistry, 2001; 73: 139-143.
- [20] Gümüşderelioglu M., Özdemir E. Her Derde Deva Polimerler Kitin ve Kitosan, Bilim ve Teknik, Tübitak, Bilimin Bilmedikleri, 2005, 454: 80-82.
- [21] Möller H., Grelier S., Pardon P., Coma V. Antimicrobial and Physicochemical Properties of Chitosan-HPMC-Based Films, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2004; 52: 6585-6591.
- [22] Zheng LY., Zhu JF. Study on antimicrobial activity of chitosan with different molecular weights, Carbohydrate Polymers, 2003; 54, 527-530.
- [23] Lahiji A., Sohrabi A., Hungerford DS., Frondoza CG. Chitosan Supports the Expression of extracellular Matrix Proteins in Human Osteoblasts and Chondrocytes, J. Biomedical Materials Res., 2000; 51: 586-595.
- [24] Howling GI., Dettmar PW., Goddard PA., Hampson FC., Dornish M., Wood, EJ. The Effect of Chitin and Chitosan on the Proliferation of Human Skin Fibroblast and Keratinocytes in Vitro Biomaterials, 2001; 22: 2959- 2966.
- [25] Hughes K. Chitosan and Dietary Fibers Prepared Foods, NS11-NS14; 2002
- [26] Ylitalo R., Lehtinen S., Wuolijoki E., Ylitalo P., Lehtimäki, T. Cholesterol-Lowering Properties and Safety of Chitosan, Drug Res., 2002; 1:1-7.
- [27] Ito M. Ban A., Ishihara M. Anti-Ulcer Effects of Chitin and Chitosan, Healty Foods, in Fats Japan J. Pharmacologies, 2000; 82:218-225.
- [28] Şahin M. Kitosanın Schiff Baz Türevlerinin Sentezi Ve Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007
- [29] Olteanu M. Research on Wood Preservation by Tanning Materials Extracted from Chestnut, Spruce and Fir Trees. Revista Padurilor, 1997; 112:5.
- [30] Laks PE. Wood Preservation as Trees Do it. Scottish-Forestry, 1991; 454: 275-284.

- [31] Smith AL., Campbell CL., Walker DB., Hanover JW. Extracts from Black Locust as Wood Preservatives: Extraction of Decay Resistance from Black Locust heartwood, *Holzforshung*, 1989; 43: 5:293-296.
- [32] Yamamoto K., Hong LT. Decay Resistance of Extractives from Chengal, *Journal of Tropical Forest Science*, 1988; 11: 51-55.
- [33] Jermer J, Bergman Ö, Nilsson T. Fungus Cellar and Stake Tests with Tall Oil Derivates Progress Report After 5 Years Testing, 1987; 18. IRG Annual Meeting, Ontario, IRG-WP 3442
- [34] Ulvcrona T. Impregnation of Norway Spruce *Picea Abies* L. Karst. Wood with Hydrophobic Oil, Ph.D Thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, 2006.
- [35] Temiz A., Alfredsen G., Eikenes M., Terziev N. Decay Resistance of Wood Treated with Boric Acid and Tall Oil Derivates, *Bioresource Technology* 2008; 997: 2102-2106
- [36] Tomak ED. Masif Odundan Bor Bileşiklerinin Yıkanmasını Önlemede Yağlı Isıl İşlemin ve Emülsiyon Teknikleri ile Emprenye İşleminin Etkisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, 2011
- [37] Panov D, Terziev N, Daniel G Using Plant Oils as Hydrophobic Substances for Wood Protection, 2010; 41. IRG Annual Meeting, Biarritz, IRG-WP 10-30550
- [38] Laflamme P, Benhamou N, Bussires G, Dessureault M. Differential effect of chitosan on root rot fungal pathogens in forest nurseries, *Can J Bot*, 1999; 77:1460–1468
- [39] Jung BO, Kim CH, Choi KS, Lee YM, Kim JJ. Preparation of amphiphilic chitosan and their antimicrobial activities, *J Appl Polym Sci.*, 1999; 72:1713–1719
- [40] Shin Y, Yoo DI, Jang J. Molecular weight effect on antimicrobial activity of chitosan treated cotton fabrics. *J Appl Polym Sci.* 2001; 80: 2495–2501
- [41] Roberts GAF. Chitin chemistry, Macmillan, London, 1992
- [42] Eikenes M., Alfredsen G., Christensen B. E., Militz H. Solheim H. Comparison of chitosans with different molecular weights as possible wood preservatives. *Journal of Wood Science*, 2005; 514, 387-394.
- [43] Chittenden C, Wakeling R, Kreber B Growth of two selected sapstain fungi and one mould on chitosan amended nutrient medium. *The International Research Group of Wood Preservation*, 2003; IRG/WP 03–10466:10



- [44] Frederiksen O. Fungicid fra rejer, In Danish Nordic Wood Project P99088, 2001.
- [45] Kendra DF, Hadwiger LA Characterization of the smallest chitosan oligomer that is maximally antifungal to *Fusarium solani* and elicits pisatin formation in *Pisum sativum*, *Exp Mycol.* 1984; 8:276– 281
- [46] Matsubara M, Kuroda H. Isolation and physiological activity of the chitosan from conidia and mycelia of *Mycosphaerella pinodes*. *Chem Pharm Bull*, 1991; 39:1484–1488
- [47] Mehrtens S. Untersuchungen zur Schutzwirkung von Chitosan gegenüber Holzpilzen. In German Diplom-Holzwirt Thesis, Universität Hamburg, Germany, 1999.
- [48] Kobayashi T, Furukawa I. Optimum conditions for the formation of chitosan-metal salts and their fixation in wood in Japanese, *J Antibact Antifung Agents*, 1995; 23:263–269
- [49] Liibert L., Treu A., Meier P. October. A two-step wood protection process using alternative wood protection agents in combination with an oil treatment, 2011 ;In Proceedings of the 7th meeting of the Nordic-Baltic Network in Wood Material Science & Engineering WSE pp. 49-54.
- [50] Hussain I., Chittenden C., Singh T. Scoping Antifungal Activities of Various Forms of Chitosan Oligomers and Their Potential Fixation in Wood, *J. Chem*, 2013; 7:1175-1180.
- [51] Sun F., Bao B., Ma L., Chen A., Duan X. Mould-resistance of bamboo treated with the compound of chitosan-copper complex and organic fungicides, *Journal of wood science*, 2012; 581:51-56.
- [52] Demir A., Seventekin N . Kitin, Kitosan ve Genel Kullanım Alanları, *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 2009; 32: 92-103.