

KRAFT, BİYO-KRAFT, BİYO-KRAFT-AQ, BİYO-POLİSÜLFÜR
VE BİYO-KRAFT-SODYUM BORHİDRÜR METOTLARI İLE
KIZILÇAMDAN (*Pinus brutia* Ten.) KAĞIT HAMURU ÜRETİMİ
ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Ayhan TOZLUOĞLU

EYLÜL 2007

KRAFT, BİYO-KRAFT, BİYO-KRAFT-AQ, BİYO-POLİSÜLFÜR
VE BİYO-KRAFT-SODYUM BORHİDRÜR METOTLARI İLE
KIZILÇAMDAN (*Pinus brutia* Ten.) KAĞIT HAMURU ÜRETİMİ
ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Ayhan TOZLUOĞLU

ABANT İZZET BAYSAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALINDA
YÜKSEK LİSANS DERECESESİ İÇİN GEREKLİ ÇALIŞMALARI
YERİNE GETİREREK
ONAYA SUNULAN TEZ

EYLÜL 2007

Fen Bilimleri Enstitüsü'nün Onayı

Prof.Dr. Nihat ÇELEBİ

Enstitü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans Derecesinde bir tez olarak gerekli çalışmaları yerine getirdiğini onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKGÜL

Orman Endüstri Mühendisliği
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezin Yüksek Lisans Derecesinde bir tez olarak onaylanması, düşüncemize göre, amaç ve kalite olarak tamamen uygundur.

Yrd. Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR

Tez Danışmanı

Jüri Üyeleri

1- Yrd. Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR

.....

2- Doç.Dr. Ahmet TUTUŞ

.....

3- Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKGÜL

.....

ABSTRACT

A STUDY ON KRAFT, BIO-KRAFT, BIO-KRAFT-AQ, BIO-POLISULFUR,
AND BIO-KRAFT-SODIUM BORHIDRUR PULPING USING PINUS BRUTIA

Tozluoğlu, Ayhan

Master of Science, Department of Forest Industry Engineering

Supervisor: Asst. Prof. Yalçın ÇÖPÜR

September 2007, 154 pages

Biotechnology finds several industrial utilization areas. In pulp industry, white rot fungi are in use to degrade lignin from the cell wall components prior to biopulping. In paper industry, biotechnology is currently in use to produce mechanical pulps (biomechanical pulping) while saving a significant amount of energy.

The aim of this study is to examine the effects of kraft modifications (additives, biodelignification and combination of them) on pulp and paper properties. The experimental study was divided into two main sections. The first part evaluated the effects of biological pre-treatment (*Ceriporiopsis subvermispora*, *FP-90031-sp*) and second part experimented the effect of additives (AQ, PS and NaBH₄), biodelignification of wood chips and combination of these approaches on pulp and paper properties.

Chemical properties in term of holocellulose and lignin ratio on wood chips treated with *C. subvermispora* for a period of time resulted in that 4 weeks of treatment was found as the optimum incubation time.

Kraft method is modified using additives of 0.1% AQ, 4% elemental sulfur and 2 and 4% NaBH₄. Cooks with the same methods were also accomplished using bio-delignified chips and total 10 cooks were performed in this study. The obtained pulps were assessed on the basis of the pulp yield, viscosity, kappa number, optical and strength properties. It is found that bio-delignification of wood chips prior to chemical pulping gave higher pulp yield and viscosity and lower kappa number. When kraft method was modified by additives, pulps gave better optical properties. On the other hand, modifications generally resulted in lower pulp strength properties. It is considered that the decrease in the strength value versus the increase in the yield and viscosity as a result of modification of kraft method by the biological pre-treatment and/or using chemicals can be compensated in the fungal treatment and optimizing the quantities of the auxiliary chemical materials used.

Keywords: Biopulping, kraft, AQ, PS, NaBH₄, physical and optical properties.

ÖZET

KRAFT, BİYO-KRAFT, BİYO-KRAFT-AQ, BİYO-POLİSÜLFÜR VE BİYO-KRAFT-SODYUM BORHİDRÜR METOTLARI İLE KIZILÇAMDAN (*Pinus brutia* Ten.) KAĞIT HAMURU ÜRETİMİ ÜZERİNE BİR ARAŞTIRMA

Tozluoğlu, Ayhan

Yüksek Lisans, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR

Eylül 2007, 154 sayfa

Biyoteknolojinin son dönemlerde özellikle mekanik kağıt hamuru üretimi olmak üzere kullanım alanı bulduğu endüstrilerden birisi de kağıt endüstrisidir. Biyoteknolojinin kağıt hamuru üretimi endüstrisinde kullanılmasında, beyaz çürüklük yapan bir grup mantarların; diğer çürüklük mantarlarının aksine, hücre çeperi bileşenlerinden lignini degrade edebilme yeteneğinden yararlanılmaktadır. Biyolojik kağıt hamuru üretimi (biyoliflendirme-biopulping) alternatif modifiye bir yöntem olup bu yöntemde odunda bulunan ligninin bir kısmı beyaz çürüklük mantarlarının biyolojik degradasyonu ile doğal yoldan çözünmektedir.

Bu çalışmanın amacı geleneksel kraft metodunun farklı yaklaşımlarla modifiye edilmesinin verim, kappa numarası ve lif özellikleri üzerine etkilerini incelemektir. Deneysel olarak yapılan çalışma iki ana bölüm altında gerçekleştirilmiştir. Biyolojik ön muamelenin (*Ceriporiopsis subvermispora*, *FP-90031-sp*) ve katkı maddelerinden AQ, PS ve NaBH₄' ün hamur özellikleri üzerine etkileri farklı kombinasyonlarda yapılan pişirmeler ile çalışılmıştır.

Mantar ön muamelesinin odunun kimyasal özellikleri üzerindeki etkisini belirlemek amacıyla yapılan araştırmalar sonucunda en yüksek holoselüloz/lignin oranı (0.61) 4 haftalık inkübasyon sonucunda belirlenmiş olup bu süre optimum kabul edilerek diğer çalışmalarda mantar uygulaması için bu süre baz alınmıştır.

Kraft metodu %0.1 AQ, %4 elementel sülfür ve %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilmiştir. Aynı pişirmeler biyolojik ön muameleli yongalar kullanılarak da gerçekleştirilmiş olup toplam 10 pişirme yapılmış ve elde edilen hamurlar verim, viskozite, kappa ve kağıt özellikleri bazında değerlendirilmiştir. Sonuç olarak kraft metodunun biyolojik ön muamele ile ve/veya farklı kimyasallarla modifiye edilmesinin hamur verimini ve viskozitesini artırdığı ve kappa numarasını düşürdüğü (PS hariç) belirlenmiştir. Öte yandan kraft metodunun biyolojik ön muamele ile ve/veya farklı kimyasallarla modifiye edilmesiyle hamurun parlaklığının arttığı (PS hariç), opaklık değerinin ise bu modifikasyonlardan etkilenmediği tespit edilmiştir. Üretilen kağıtlara uygulanan fiziksel test sonuçları ise kraft metodunun biyolojik ön muamele ile ve/veya farklı kimyasallarla modifiye edilmesinin hamurun direnç özelliklerini genel olarak düşürdüğünü göstermiştir. Uygulanan biyolojik ön muamele ve/veya farklı kimyasallar ile geleneksel kraft yönteminin modifiye edilmesi sonucunda verim ve viskozitedeki artışa karşılık direnç değerlerindeki azalmanın mantar muamelesinde ve kullanılan yardımcı kimyasal maddelerin miktarlarının optimize edilmesi suretiyle kompanse edileceği düşünülmektedir.

Anahtar Sözcükler: Biyoliflendirme, kraft, AQ, PS, NaBH₄, fiziksel ve optik özellikler.

AÍLEME

TEŞEKKÜR

Konu seçiminde, laboratuvar denemelerinde, elde edilen bulguların değerlendirilmesinde ve araştırma süresince ortaya çıkan sorunların çözümünde yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR'e ve araştırma süresince değerli tavsiye ve uyarılarından yararlandığım sayın hocalarım Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKGÜL ve Yrd. Doç. Dr. Cihat TAŞÇIOĞLU'na teşekkür etmeyi bana düşen zevkli bir borç bilirim.

Deneme ağaçlarının temininde yardımlarını esirgemeyen Adapazarı Geyve Orman İşletme Müdürü Fahri SÖNMEZOĞLU'na ve emeği geçen tüm personeline teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Mantar uygulamaları sırasında yardımlarını gördüğüm değerli mesai arkadaşım Arş. Gör. Kamile TIRAK'a teşekkürü bir borç bilirim. Deney kağıtlarının hazırlanmasında ve fiziksel testlerinin gerçekleştirilmesinde İ.Ü. Orman Fakültesi Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Ana Bilimdalı laboratuvarının her türlü imkanlarını sağlayan sayın hocam Doç. Dr. Celil ATİK'e teşekkür ve şükranlarımı sunarım. Ayrıca laboratuvar çalışmaları süresince beni yalnız bırakmayan ve yardımlarını esirgemeyen Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü öğrencilerinden Gökhan DAĞ, Salih AKSOY ve emeği geçen diğer tüm öğrencilere teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tez çalışmam boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini gördüğüm aileme ve mesai arkadaşım Arş. Gör. Özgür YERLİ'ye teşekkür ederim.

Eylül, 2007

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ABSTRACT	III
ÖZET	V
TEŞEKKÜR	VIII
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	XII
ÇİZELGELER DİZİNİ	XV
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETLERİ	5
2.1. Biyolojik Degradasyon (Biodegradation) ve Odun Mikrobiyolojisindeki Terminoloji	5
2.2. Biyodegradasyonla Lignoselülozik Maddelerde Oluşturulan Çürüklükler..	8
2.3. Odun Hücre Çeperinin Mantar Tarafından Modifikasyonunun Örneklenilmesi	12
2.4. Beyaz Çürüklüğün Mikroskobik Yönü	13
2.5. Beyaz Çürüklük Mantarlarının Odun Bileşenleri Üzerine Etkileri	17
2.5.1. Ligninin Biyolojik Degradasyonu	17
2.5.2. Selülozun Biyolojik Degradasyonu	23
2.5.3. Hemiselülozların Biyolojik Degradasyonu	25
2.5.4. Ekstraktif Maddeler Üzerindeki Etkisi	26
2. 6. Biyoliflendirme İşleminin Verimliliğini Etkileyen Faktörler	28
2.6.1. Mantar Türü	28

2.6.2. Rutubet ve Sıcaklık	29
2.6.3. İnkübasyon Süresi	30
2.6.4. Odun Yongalarının Sterilizasyonu	31
2.6.5. İnokulum (Aşılama)	33
2.6.6. Besin İlavesi	35
2.6.7. Havalandırma	35
2.6.8. Odun Türü	36
2.6.9. Yaşlandırılmış Odun (wood aging) Kullanımı	37
2.6.10. Yonga Boyutları	37
2.6.11. Odun Yongalarının Hareketi	38
2.7. Mantarların Uygulama Yöntemleri	38
2.8. Hamur Üretim Yöntemleri Üzerindeki Araştırmalar	39
2.8.1. Biyomekanik Hamur Üretimi	39
2.8.2. Biyosülfite Hamur Üretimi	41
2.8.3. Biyokraft Hamur Üretimi	41
2.9. Pişirme Yöntemleri.....	43
2.9.1. Kraft Hamur Üretimi	43
2.9.2. Polisülfite Pişirmesi	49
2.9.3. Kraft-Antrakinin (AQ) Pişirmesi.....	52
2.9.4. Sodyum Borhidrit (NaBH_4) Modifikasyonlu Pişirme.....	54
3. MATERYAL VE METOD	59
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	66
4.1. Kullanılan Odun Hammaddesine Bağlı Özellikler.....	66

4.2. Biyolojik Degradasyon Sonucunda Ağırlık Kaybı ve Kimyasal Değişim .	66
4.3. Optimal İnkübasyon Süresi (OİS)’nin Belirlenmesine İlişkin Bulgular	77
4.4. Kağıt Hamuru Elde Edilmesiyle İlgili Bulgular	77
4.4.1. Verim ve Kappa ilişkisi	78
4.4.2. Elek Artığı (Reject)	86
4.4.3. Viskozite.....	87
4.4.4. Optik Özellikler	89
4.5. Üretilen Kağıtların Fiziksel Özellikleri	91
4.5.1. Değişkenlerin Serbestlik Derecesi Üzerindeki Etkisi	91
4.5.2. Kopma Direnci	93
4.5.3. Yırtılma Direnci	96
4.5.4. Hamur Direnci (Yırtılma-Kopma İlişkisi).....	99
4.5.5. Patlama Direnci	101
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	104
KAYNAKLAR.....	111
EKLER	131

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Hüf sel penetrasyon.....	8
Şekil 2. Odunun yapısal polimerleri üzerinde ekstraselüler hidrolitik ve oksidatif enzimlerin etkisi	14
Şekil 3. Birinci tip beyaz çürüklüğün şematik görünümü	15
Şekil 4. İkinci tip beyaz çürüklüğün şematik görünümü.....	16
Şekil 5. Ligninin genel bağ yapısının basitleştirilmiş görünümü.....	17
Şekil 6. Beyaz çürüklük mantarlarının selüloz üzerindeki enzimatik degradasyonun mekanizması.....	23
Şekil 7. Yükseltgeme ve indirgeme reaksiyonları.....	55
Şekil 8. NaBH ₄ 'ün aldehit keton gruplarını hidroksil gurubuna indirgeme reaksiyonu	57
Şekil 9. <i>C. subvermispora</i> ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak meydana gelen ağırlık kaybı.	67
Şekil 10. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen lignin miktarları.	68
Şekil 11. <i>C. subvermispora</i> ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak lignin miktarında meydana gelen değişim.	69
Şekil 12. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen holoselüloz miktarları.....	71
Şekil 13. <i>C. subvermispora</i> ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak holoselüloz oranındaki değişim.....	71

Şekil 14. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen ekstraktif madde miktarları.....	73
Şekil 15. <i>C. subvermispora</i> ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak ekstraktif madde miktarında meydana gelen değişim.	73
Şekil 16. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen sıcak alkali çözünürlüğü değerleri.....	75
Şekil 17. <i>C. subvermispora</i> ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak sıcak alkali çözünürlüğünde meydana gelen artış.....	75
Şekil 18. Mantar muamelesine bağlı olarak odundaki ağırlık kaybı ve sıcak alkali çözünürlüğü arasındaki ilişki.....	76
Şekil 19. Kontrol pişirmeleri için verim ve kappa arasındaki ilişki.....	79
Şekil 20. Biyo-hamurlarda hamurun toplam verimi ile kappa arasındaki ilişki....	84
Şekil 21. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurun toplam veriminde meydana gelen değişim.....	85
Şekil 22. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurun kappa numarasında meydana gelen değişim.	86
Şekil 23. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurun elek artığı oranında meydana gelen değişim.	87
Şekil 24. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurların viskozitesinde meydana gelen değişim.....	89
Şekil 25. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurların parlaklığında meydana gelen değişim.....	91

Şekil 26. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak kopma indisinin değişimi.	94
Şekil 27. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak kopma indisinin değişimi.	95
Şekil 28. PFI’da 0, 6000 ve 12000 devirlerde dövülen kontrol ve biyo-hamurlarda tespit edilen kopma indis değerleri.	96
Şekil 29. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak yırtılma indisinin değişimi.	97
Şekil 30. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak yırtılma indisinin değişimi.	98
Şekil 31. PFI’da 0, 6000 ve 12000 devirlerde dövülen kontrol ve biyo-hamurlarda tespit edilen yırtılma indis değerleri.	99
Şekil 32. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda yırtılma ve kopma indisleri arasındaki ilişki.	100
Şekil 33. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda yırtılma ve kopma indisleri arasındaki ilişki.	100
Şekil 34. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak patlama indisinin değişimi.	101
Şekil 35. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak patlama indisinin değişimi.	102
Şekil 36. PFI’da 0, 6000 ve 12000 devirlerde dövülen kontrol ve biyo-hamurlarda tespit edilen patlama indis değerleri.	103

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1. Bazı beyaz çürüklük mantarlarının 12 haftalık ön muamele süresinden sonra değişik odunların hücre çeperi bileşenlerinde yaptığı degradasyon oranları ve ağırlık kayıpları	10
Çizelge 2. 12 haftalık ön muamele süresi sonunda <i>Ceriporiopsis subvermispora</i> 'nın farklı türleri ile muamele edilen <i>Pinus taeda</i> yongalarında meydana gelen kayıplar	11
Çizelge 3. CSL Kompozisyonu	34
Çizelge 4. Kontrol ve mantar muameleli kızılçam yongalarının pişirilmesinde uygulanan deney planı.....	64
Çizelge 5. Kullanılan odun hammaddesine bağlı özellikler.....	66
Çizelge 6. Farklı inkübasyon sürelerinin kimyasal içerik üzerine etkileri ve meydana gelen ağırlık kaybı.....	66
Çizelge 7. Kızılçam yongalarında OİS'nin belirlenmesinde göz önüne alınan kimyasal analiz sonuçları.	77
Çizelge 8. Üretilen kağıt hamurlarının özellikleri.....	78
Çizelge 9. Farklı dövme kademelerinde hamurların SR^0 , yoğunluk, kopma, yırtılma ve patlama index değerleri.....	92
Çizelge 10. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında meydana gelen ağırlık kaybına ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	131

Çizelge 11. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında meydana gelen ağırlık kaybına ilişkin Duncan testi sonuçları.	131
Çizelge 12. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının lignin içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	132
Çizelge 13. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının lignin içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.	132
Çizelge 14. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının holoselüloz içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	133
Çizelge 15. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının holoselüloz içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.	133
Çizelge 16. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının ekstraktif içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	134
Çizelge 17. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının ekstraktif içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.	134
Çizelge 18. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının sıcak alkali çözünürlüğünde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	135
Çizelge 19. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının sıcak alkali çözünürlüğünde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.	135

Çizelge 20. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların hamurun toplam verimi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları. ...	136
Çizelge 21. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, hamurun toplam verimi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.	136
Çizelge 22. Biyolojik işlemin hamurun toplam verimi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	137
Çizelge 23. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kappanın üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	138
Çizelge 24. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kappanın üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.....	138
Çizelge 25. Biyolojik işlemin kappanın üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	139
Çizelge 26. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, viskozite üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	140
Çizelge 27. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, viskozite üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.....	140

Çizelge 28. Biyolojik işlemin viskozite üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	141
Çizelge 29. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, parlaklık üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	142
Çizelge 30. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, parlaklık üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.....	142
Çizelge 31. Biyolojik işlemin parlaklık üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	143
Çizelge 32. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, opaklık üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	144
Çizelge 33. Biyolojik işlem görmemiş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, opaklık üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.	144
Çizelge 34. Biyolojik işlemin opaklık üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	145
Çizelge 35. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları. ...	146

Çizelge 36. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.	146
Çizelge 37. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	147
Çizelge 38. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.....	147
Çizelge 39. Biyolojik işlemin kopma indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	148
Çizelge 40. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları. ...	149
Çizelge 41. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.	149
Çizelge 42. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	150
Çizelge 43. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.	150

Çizelge 44. Biyolojik işlemin yırtılma indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	151
Çizelge 45. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları. ...	152
Çizelge 46. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.	152
Çizelge 47. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.	153
Çizelge 48. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.	153
Çizelge 49. Biyolojik işlemin patlama indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.....	154

1. GİRİŞ

Kağıt endüstrisi, temelde geleneksel yöntem ve tekniklere sahip olmakla birlikte, sürekli gelişmekte olup yöntemlerin değişikliğe uğratılması sonucunda daha kaliteli ürün eldesi amaçlanmaktadır. Geleneksel hamur üretim yöntemleri gelişen bilim ve teknolojiye bağlı olarak günümüze kadar bazı değişikliklere uğratılmıştır; ancak gerek makine ve iş akışı, gerekse kimyasal maddelerde yapılan hiçbir modifikasyon mevcut yöntemlerin temel prensiplerini bozacak nitelikte olmamıştır.

Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi, mekanik, kimyasal veya bu metotların bileşimini kullanmaktadır. Hamur üretiminin yaklaşık olarak %25'i mekanik yöntemlerle elde edilmektedir. Mekanik hamur üretiminde hamur verimin yüksek olmasına karşılık, yüksek oranda elektrik enerjisi tüketmesi dezavantajdır. Mekanik hamurların kimyasal hamurlara nazaran daha düşük direnç özelliklerine sahip olması da mekanik yöntemin bir diğer dezavantajı olarak görülebilir.

Kimyasal yöntemlerde yaklaşım yüksek sıcaklık ve basınç altında, uygun kimyasal maddeler kullanılarak ligninin çözündürülmesi (delignifikasyon) ile odun liflerinin bireysel hale getirilmesidir. Kağıt hamuru üreticileri en az enerji ve kimyasal kullanarak mümkün olabilen en yüksek verimi ve lif kalitesini arzu etmektedirler. Üretimde daha düşük enerji ve kimyasal kullanımı karlılığı artıracak gibi kullanılan kimyasalların çevreye vermiş oldukları zararında en aza indirgenmesi her zaman arzu edilmektedir.

Hamur veriminin sadece %1 kadar artması durumunda daha yüksek karlılık sağlanması nedeniyle, kağıt hamuru üreticilerinin alternatif hamur üretim

arayışları sürekli devam etmektedir. Bu doğrultuda günümüze kadar birçok pişirme metodu ve bu metotlarda modifikasyonlar geliştirilmiş olup halen daha bu çalışmalar devam etmektedir. Bu modifikasyon yaklaşımlarının başında biyoteknolojik uygulamaların kağıt endüstrisinde değerlendirilme olanakları gelmekte olup bu alternatif modifiye yöntem üzerinde çalışmalar son zamanlarda hız kazanmıştır.

Biyoteknoloji günümüzde kimya, biyoloji, ziraat, çevre ve gıda mühendislikleri, tıp ve eczacılık gibi alanlarda başarıyla uygulanmaktadır. Bu bilim dallarında biyoteknolojinin kullanılması üzerine çalışmalar oldukça yoğun devam etmektedir. Kağıt endüstrisinde biyoteknolojinin kullanımı oldukça yeni olmasına karşın, bu endüstri kolunun ana sorunlarına iyileştirici yaklaşımı nedeniyle bu uygulama oldukça güncel bir duruma gelmiştir. Bu uygulamada amaç, odunda bulunan ligninin bir kısmını kimyasal pişirme öncesinde beyaz çürüklük mantarlarının biyolojik degradasyonu ile hammaddeden ayrıştırma ve odun yongalarını yumuşatmaktır. Böylece yongalarda geri kalan ligninin uzaklaştırılması için daha az kimyasal madde ve enerji kullanılarak kağıt hamuru üretilmektedir. Bu işlem gerçekleştirilirken üretilen lif özelliklerinin artırılması ise bir diğer amaçtır. Son dönemlerde yapılan çalışmalar, biyoliflendirme konusuna dünyanın vermiş olduğu önemi göstermektedir. Buna karşılık ülkemizde bu konuda oldukça sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır.

Biyoteknoloji son yıllarda kağıt endüstrisinin ana sorunlarına yaklaşımı nedeniyle oldukça güncel bir duruma gelmiş olup, bu teknolojinin kağıt endüstrisinde uygulanabileceği başlıca alanlar kağıt hamuru üretimi ve

ağartılması, atık lignoselülozik maddelerin muamelesi ve yan ürünlerin işlenmesi olarak görülebilir. Tüm bunların neticesinde biyoteknolojinin kağıt endüstrisinin ana sorunlarına yaklaşımı, biyoteknoloji destekli kağıt hamuru üretiminin endüstriyel ölçekte uygulama alanı bulması sonucunda enerji ve kimyasal tasarruf sağlanacağı, pişirmelerde verim artışına bağlı olarak seçiciliğin artırılması ile daha yüksek kağıt özelliklerine sahip lif üretiminin gerçekleştirileceği ümit edilmektedir.

Bu amaçla çalışmamızda beyaz çürüklük mantarlarından aktif delignifikasyon etkisine sahip *Ceriporiopsis subvermispora* mantarı ile kızılçam yongaları aşılama suretiyle biyolojik ön uygulama gerçekleştirilmiştir. Farklı kimyasal pişirme metotları uygulanarak hamur özellikleri kontrol ve ön muameleli örnekler üzerinde çalışılmıştır. Bu çalışmada özellikle dünya rezervlerinin %64'ünün ülkemizde olduğu bor bazlı sodyum borhidrür pişirmesine önem verilmiştir. Borca zengin olan ülkemiz mevcut potansiyeli kendi bünyesinde kullanamayıp, bor hammadde olarak dış ülkelere satılmaktadır. Bunun neticesinde ham cevher olarak ucuza sattığımız bor, bize pahalı ithal ürünler olarak geri dönmektedir.

Bor konusu özellikle son yıllarda Türkiye gündeminden hiç inmemiştir. Bilgisayardan silaha, nükleer teknolojiye kadar birçok alanda kullanılan bor, ister istemez birçok çevrenin ilgi odağı haline gelmiştir. Son dönemlerdeki yayınlar incelendiğinde bor türevi maddelerin kağıt hamuru üretiminde kullanımına dönük çalışmaların başladığı ve bu çalışmaların Amerika'daki Borax Inc. tarafından desteklendiği görülmektedir. Bu ise mevcut

rezervlerimizin endüstriyel düzeyde kullanımına yönelik çalışmalara önem verilmesi gerektiğini göstermektedir.

Elimizdeki mevcut odun hammaddesinin en rantabl şekilde kullanılmasını sağlamak amacıyla, yine yüksek oranda ülkemizde rezerv olarak bulunan bor türevi kimyasalların odun hamuru üretiminde kullanılması ve bu kullanım esnasında dünyanın yöneldiği biyoliflendirme konusunun da göz ardı edilmeyerek gereken önemin verilmesi gerekmektedir. Bu amaçla çalışmamızda bor bazlı kimyasalların kağıt hamuru üretimi üzerine etkilerinin bir diğer konu olan biyolojik üretimle birleştirilmek suretiyle kağıt hamuru üzerine etkilerini incelenmiş ve mevcut şu anda kullanılan yöntemlerle karşılaştırılarak, avantaj ve dezavantajları ortaya konulmuştur.

Günümüzde kağıt endüstrimiz neredeyse tamamen dışa bağımlı olup gerekli teknolojiyi ülkemizde geliştirmek yerine yüksek meblağlar ödeyerek dış ülkelerden satın almak durumundadır. Bu gibi çalışmalar, en azından kağıt endüstrimiz için bu gibi bilgi üretiminin ülkemizde de yapılabilirliğini göstermek bakımından önem arz etmektedir: Sonuç olarak bu çalışmadan elde edilecek verilere bağlı olarak, ülkemizde kağıt hamuru üreten fabrikalarımızın çevreye daha duyarlı, daha kaliteli ürün ve buna bağlı olarak karlılıklarını artırıcı alternatif yöntemlere yönelmeleri konusunda çalışma sonuçlarının etkin olacağı düşünülmektedir. Hammadde sıkıntısı çeken ülkemiz için çalışma sonucu olarak tespit edilen verim artırıcı pişirme yaklaşımlarının ülkemiz odun hammaddesinin daha verimli kullanımına olanak sağlayacağı ve büyük oranda dış ülkelerden ithal edilen kağıt hamuru miktarının azalmasına katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Yapılan çalışma ile ilgili literatür özetleri konularına göre gruplandırılarak aşağıda alt başlıklar halinde verilmiştir.

2.1. Biyolojik Degradasyon (Biodegradation) ve Odun Mikrobiyolojisindeki Terminoloji

Odunun ve diğer lignoselülozik maddelerin mikrobiyolojik yoldan çürütülmesine “Biyolojik Degradasyon” veya kısaca “Biyo-Degradasyon” denilmektedir. Bu terim negatif bir etkiye sahip olmakla birlikte cansız materyallerin özelliklerinde bir takım yaşayan organizmaların aktiviteleri sonucu meydana gelen, arzu edilmeyen değişiklikler olarak tanımlanabilir. Bu organizmalar kuşlar ve kemirgenler gibi omurgalılar ile bakteriler, algler, mantarlar ve omurgasızları kapsamaktadır. Bu organizmaların gerçekleştirmiş olduğu ana işlem odun ve tekstil gibi organik materyallerin çürütülmesini kapsayan asimilasyon yani sindirim işlemidir. Bu gruba dâhil olan mantarlar özellikle organik maddelerin çürütülmesinde önemli rol oynarlar. Örneğin, yiyecek maddelerini, ağaç malzemeyi, tekstil, deri vb. maddeleri çürütebildikleri gibi bitki, insan ve hayvan hastalıklarına dahi neden olabilirler. Odundaki biyodegradasyonun çürüme ve renklenme olmak üzere iki farklı mekanizması bulunmaktadır. Çürüme, mikroorganizmaların enzimatik aktiviteleri sonucu odunun kimyasal ve fiziksel özelliklerinde meydana gelen değişiklikleri ifade eder. Enzimler, metabolizasyon sırasında oluşan tüm reaksiyonların çok yumuşak koşullarda gerçekleşmesini sağlayan ve bu reaksiyonları koordine eden protein yapısındaki katalizörlerdir (Telefoncu, 1986). Renklenme ise odun üzerinde

mantarın büyümesi veya hücre veya hücre çeperi bileşenlerindeki kimyasal değişimler sonucu odunun normal renginde meydana gelen değişimleri ifade etmektedir (Zabel ve Morrell, 1992).

Lignoselülozik maddelerde biyodegradasyona neden olan en önemli mikroorganizma grubunu oluşturan mantarlar; çekirdekleri olan, spor üreten, klorofilsiz, genellikle seksüel veya aseksüel üreyen, çoğunlukla filamentli (ipliksi), dallı yapıda, tipik olarak selüloz veya kitin veya her ikisini de içeren bir çeperle sarılmış organizmalar olarak tanımlanmaktadır (Bozkurt ve ark., 1995). Mantarların tek bir filament parçası genel olarak “hüf” olarak isimlendirilir ve hüfler de bir araya gelerek miselyumu oluşturmaktadırlar. Mantarlar sporlar yardımı ile üremektedirler. Mantarların üremesinde rol oynayan sporlar bir-çok hücreli ünitelerdir. Sporlar miselyumdan serbest bırakılır ve her bir hücre mantarın üremesini sağlayacak kapasitededir (Haygreen ve Bowyer, 1996).

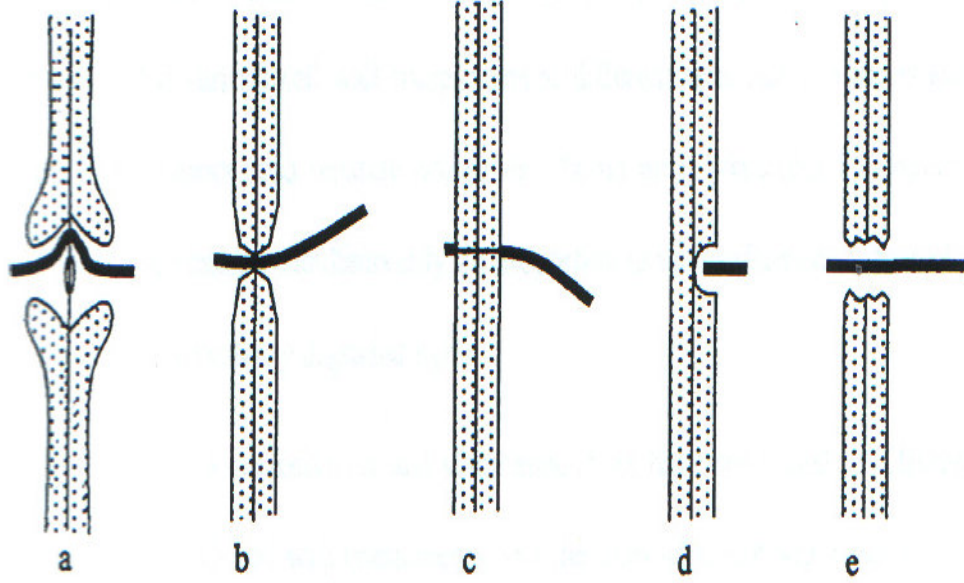
Mantarlar yeşil bitkilerin aksine klorofilsiz olup “özümleme” yapamadıklarından, gerek duydukları besin maddelerini kendileri oluşturamamakta ve hazır olmak üzere canlı ve ölü diğer organik maddelerden sağlamaktadırlar. Böylece; bu organik maddelerin değişimleri sonucu çürüklükler, renklenmeler ve diğer bazı bozunmalar ortaya çıkmaktadır.

Mantardaki hüf sistemi penetre ederek, absorbe ederek veya dıştan sindirim yolu ile organik materyallerin geniş bir kısmının metabolizasyonunu gerçekleştirmektedir. Mantarların lignoselülozik biyodegradasyonu kompleks bir işlemdir. Odundaki hücrelerin çeperlerindeki geçitler, mikroorganizmaların bir hücreden diğerine geçişinde rol oynayan önemli geçiş yollarıdır. Geçit zarında

fazla miktarda pektin bulunması enzimlerin etkisini arttırdığından mikroorganizmaların tahribatı kolaylaşmaktadır. Ancak hüflerin ligninleşmiş hücre çeperlerini delerek geçişleri mantar türlerine göre değişiklik göstermektedir. Örneğin beyaz çürükçül mantarı *Inonotus hispidus*'un hüflerinin çok ince olan uç kısmı, hücre çeperine doğru dik açı ile ilerler. Çeperle temas ettiği anda küçük bir delik açılmaya başlar ve hücre içerisine ince hüf girer. Deliğin oluşumu ancak enzimatik bir etki ile açıklanabilmektedir (Bozkurt ve ark., 1995). Mantar ile odun arasındaki etkileşim odunun bütün karakteristik özelliklerinden etkilenmekte olup, odun yapısına, ultra yapısına, yoğunluğuna, türüne ve ayrıca lignin ve ekstraktif madde miktarına bağlıdır (Zabel ve Morrell, 1992).

Pleurotus ostreatus, *Lentinula erodes*, *Phanerochaete chrysosporium* ile muamele edilen kırmızı meşe, ladin ve kavakta, lignin içeriğinde meydana gelen düşüşler istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. En fazla lignin otuz günlük inkübasyon süresi sonunda *P. chrysosporium* tarafından tüketilmiştir (% 12). Odun türleri arasında çürüme oranının farklı olması, hücre çeperi ultra yapısındaki lignin dağılımlarının farklı olmasından kaynaklanabilmektedir (Oriaran ve ark., 1989).

Odunda çürüklük yapan mantarların hüfleri sadece hücre çeperinin ince olduğu kısımda değil, herhangi bir noktada hücreden hücreye geçebilmektedir. Hüf ucundan salgılanan enzimler, hüf çepere girmeden önce hücre çeperinde küçük bir kanal oluşturur. Daha sonra hüfler buradan hücreye girerler, yani çürüklük yapan mantarların hüflerinin odunlaşmış hücre çeperinden geçişi hüflerin yaptığı mekanik bir basınç sonucu olmamaktadır (Şekil 1) (Reese, 1977)



Şekil 1. Hüfşel penetrasyon (Villalba, 2003).

(a ve b) Geçitler vasıtasıyla hüflerin ilerleyişi, (c) Hüfün hücre çeperinin herhangi bir noktasından geçerek ilerleyişi, (d ve e) Penetrasyondan önceki enzimatik hidroliz.

2.2. Biyodegradasyonla Lignoselülozik Maddelerde Oluşturulan Çürüklükler

Değişik mantar türleri, farklı tiplerde çürüklüklere neden olurlar. Bunlar; beyaz (white-corrosion rot), esmer veya kahverengi (brown-destruction rot) ve yumuşak (soft rot) çürüklüktür. Bunlardan yumuşak çürüklükte öncelikle polisakkaritler bozundurulmakta, her ne kadar lignin de degrade edilmekteyse de, lignindeki degradasyon karbonhidratlardan çok daha yavaş bir seyir izlemektedir. Çürüklüğe bu adın verilmesinin nedeni odunun yüzeysel olarak yumuşatılmasıdır.

Esmer (kahverengi-destrüksiyon çürüklüğü) çürüklük mantarları, artan depolimerizasyon yoluyla polisakkarit fraksiyonlarını degrade eden Basidiomycetes sınıfına ait kahverengi çürütücüler olarak bilinirler (Nilsson, 1985). Bu mantarların selüloz üzerine olan etkileri tüm çeperde yaygın bir şekilde

olmakta ve çürümenin son safhasına kadar çeperde kalan lignin az tahrip edilmektedir. Çürüme neticesinde geriye esası lignin olan ve küp şeklinde parçacıklara ayrılıp parmaklar arasında kolayca ezilip toz haline gelen bir madde kalmaktadır. Kahverengi çürüklüğe uğratılmış odunların suda ve özellikle %1'lik NaOH'de çözünürlükleri önemli derecede artmaktadır. Bu ise çürütme sırasında mantarların başlıca polisakkaritleri depolimerize ederek düşük molekül ağırlıklı çözünebilir moleküller haline dönüştürdüğü sonucunu vermektedir (Kirk, 1973).

Beyaz çürüklük (korozyon çürüklüğü) yapan mantarlar ise; yapraklı ağaç lifleri ile iğne yapraklı ağaç traheidlerinde hem lignin, hem de selülozu lümeninden, hücre çeperinin dışına doğru ilerleyen bir çürütme mekanizması ile tahrip etmektedir. Ancak bu iki kimyasal bileşimin dekompozisyona uğrama hızı farklı olmaktadır. Basidiomycetes sınıfına giren bu mantarların odunda meydana getirdiği zararlar çok önemlidir (Gilbertson, 1980). Çürüme ile odunda görülen beyaz renklenme, sadece selülozun serbest kalması sonucu değil, bilhassa beyaz çürüklük yapan mantarların salgıladığı özel oksidasyon enzimlerinin odun kompozisyonundaki renk maddelerine etkisi sonucu olmaktadır (Bozkurt ve ark., 1995). Beyaz çürüklük mantarlarının neden olduğu çürüme makroskopik özelliklere bağlı olarak beyaz-cep (white-pocket) beyaz-benek (white-mottled) beyaz-lif (white-stringy) olarak kategorize edilebilir (Villalba, 2003). Beyaz çürüklükte çürüklüğe uğratılan odunlar uzun süre strüktür ve hacmini korur ve uzun parçalar halinde koparılabilir. Odunda önceden mevcut veya sonradan oluşan çatlaklar içerisinde mantar misellerinin yığılma yaptığı görülür, böyle

odunlarda çoğu kez koyu renkli ve düzensiz çizgiler de göze çarpar (Yalınkılıç, 1990).

Beyaz çürüklük yapan mantarlar (BÇM), gerçekten çok heterojen bir gruptur. Bu mantarlar diğer çürüklükleri yapan mantarların aksine, diğer bileşenlerin yanı sıra lignini de degrade etme yeteneğine sahiptirler. Ancak değişik cins ve türdeki BÇM'nın hücre çeperi ana bileşenlerini tahrip etme oranlarında büyük farklılıklar görülmektedir. Örneğin, *Polyporus berkeleyi* özellikle çürüklüğün ilk aşamalarında lignini, selüloz ve hemiselüloza oranla daha hızlı degrade ederken, *Polyporus versicolor* gibi diğer birçok mantar her üç bileşeni de yaklaşık olarak aynı oranlarda bozuşuma uğratmaktadır. *Fomes applanatum* gibi küçük bir mantar grubu ise, bir dereceye kadar karbonhidratları ligninden daha süratli bir şekilde tahrip etmektedir. Çizelge 1'de çeşitli BÇM'nın *Pinus taeda* yongalarının hücre çeperi bileşenlerinde neden oldukları kayıplar ve ağırlık kayıpları, 12 haftalık inkübasyon (ön muamele) süresine bağlı olarak verilmektedir.

Çizelge 1. Bazı beyaz çürüklük mantarlarının 12 haftalık ön muamele süresinden sonra değişik odunların hücre çeperi bileşenlerinde yaptığı degradasyon oranları ve ağırlık kayıpları (Blanchette ve ark., 1991).

Tür	<i>Pinus taeda</i> 'nın Fungal Degradasyonu				
	Ağırlık kaybı, %	Lignin kaybı (%)	Glukoz kaybı (%)	Xyloz kaybı (%)	Mannoz kaybı (%)
<i>Ceriporiopsis subvermispora</i>	23	38	14	30	16
<i>Hyphodontia setulosa</i>	13	25	6	15	18
<i>Mycoacia fusco-atra</i>	21	30	17	25	18
<i>Phlebia brevispora</i>	21	40	10	29	21
<i>Dichomitus squalens</i>	30	39	18	39	18
<i>Ganoderma sp.</i>	14	20	14	21	8
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	11	17	15	29	3
<i>Phellinus pini</i>	14	30	9	33	12
<i>Phlebia tremellosa</i>	17	36	13	29	10.1
<i>Trametes versicolor</i>	20	27	21	27	9

Çizelge 1’den görüleceği üzere değişik cins ve türdeki BÇM’nın hücre çeperi ana bileşenleri üzerindeki etkileri farklı olabileceği gibi, aynı mantarın farklı türleri arasında dahi farklılıklar görülebilmektedir (Çizelge 2).

Çizelge 2. 12 haftalık ön muamele süresi sonunda *Ceriporiopsis subvermispora*’nın farklı türleri ile muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında meydana gelen kayıplar (Blanchette ve ark., 1991).

Tür	<i>Pinus taeda</i> yongalarının <i>Ceriporiopsis subvermispora</i> Türleri Tarafınca Fungal Degradasyonu				
	Ağırlık Kaybı (%)	Lignin Kaybı (%)	Glukoz Kaybı (%)	Xylose Kaybı (%)	Mannose Kaybı (%)
<i>ME-485</i>	22.8	31.0	20.3	0	24.2
<i>L-14807</i>	22.5	37.0	14.7	33.2	29.9
<i>L-15225</i>	23.7	38.2	12.4	27.2	28.1
<i>Fp-104027</i>	28.3	40.6	18.8	33.8	26.9
<i>L-3292</i>	29.0	42.2	22.4	31.1	26.2
<i>Fp-105752</i>	19.6	33.9	7.1	27.0	10.1
<i>Lz-3</i>	21.3	31.8	14.0	31.0	20.3
<i>L-6133</i>	30.1	34.1	26.2	34.0	18.9
<i>Fp-90031</i>	22.7	38.2	14.1	30.0	15.9

BÇM’nın odunun ana bileşenleri üzerine farklı oranlarda etki etmeleri, bu mantarların enzimatik aktivitelerinin de birbirinden farklı olduğu sonucunu vermektedir (Kirk, 1973).

Diğer yandan, bu mantarların odundaki ligninle ilişkide olan fenolik bileşenleri okside edebilen hücre dışı enzim sentezleme yetenekleri de bulunmaktadır (Eriksson ve Kirk, 1985).

Böylece BÇM’ı; odundaki lignini degrade edebilmeleri, fenolik bileşenlerin oksidasyonu için gerekli enzimleri sentezlemeleri ve bunlara ilave olarak biyolojik degradasyon sırasında ortama katılan maddelerle seçici enzim sentezlemedeki yönlendirilebilme gibi özellikleri nedeniyle odun ve diğer lignoselülozik hammaddeleri kullanan endüstri alanlarında kullanılmaya konu olmuştur. Bu alanların başlıcaları şunlardır:

1. Biyolojik kağıt hamuru üretimi ve ağartılması,
2. Endüstriyel enzim üretimi; protein, etanol, metan, fenolik ve diğer enerjice zengin kimyasalların fermentasyon yoluyla üretimi,
3. Birçok farklı biyolojik yöntemde kullanılarak orman ürünleri endüstrisinin atık sularının temizlenmesi veya saflaştırılması (Eriksson, 1985).

2.3. Odun Hücre Çeperinin Mantar Tarafından Modifikasyonunun Örneklenilmesi

Sachs ve arkadaşları (1990) mekanik hamur üretiminden önce *P. chrysosporium* ile üç hafta süresince muamele edilen kavak yongalarının modifikasyonunu izlemişler ve bu mantar türü hüflerinin odun içerisindeki ilerleyişini takip etmişlerdir. Elektron mikroskobu ile yapılan araştırmalar beyaz çürüklükte dekompozisyonun genellikle yeni çeper tabakalarına yayılmadan önce hücre çeper yüzeylerinde tamamlandığını göstermiştir. Yapılan bu çalışma neticesinde hüflerin beklenildiği gibi, çürüklüğün belirli safhalarında geçitleri kullanarak oduna nüfuz ettiği belirli aşamalarda ise hücre çeperinde salgıladıkları enzimler yardımı ile delikçikler açarak ilerleme kaydettikleri görülmüştür.

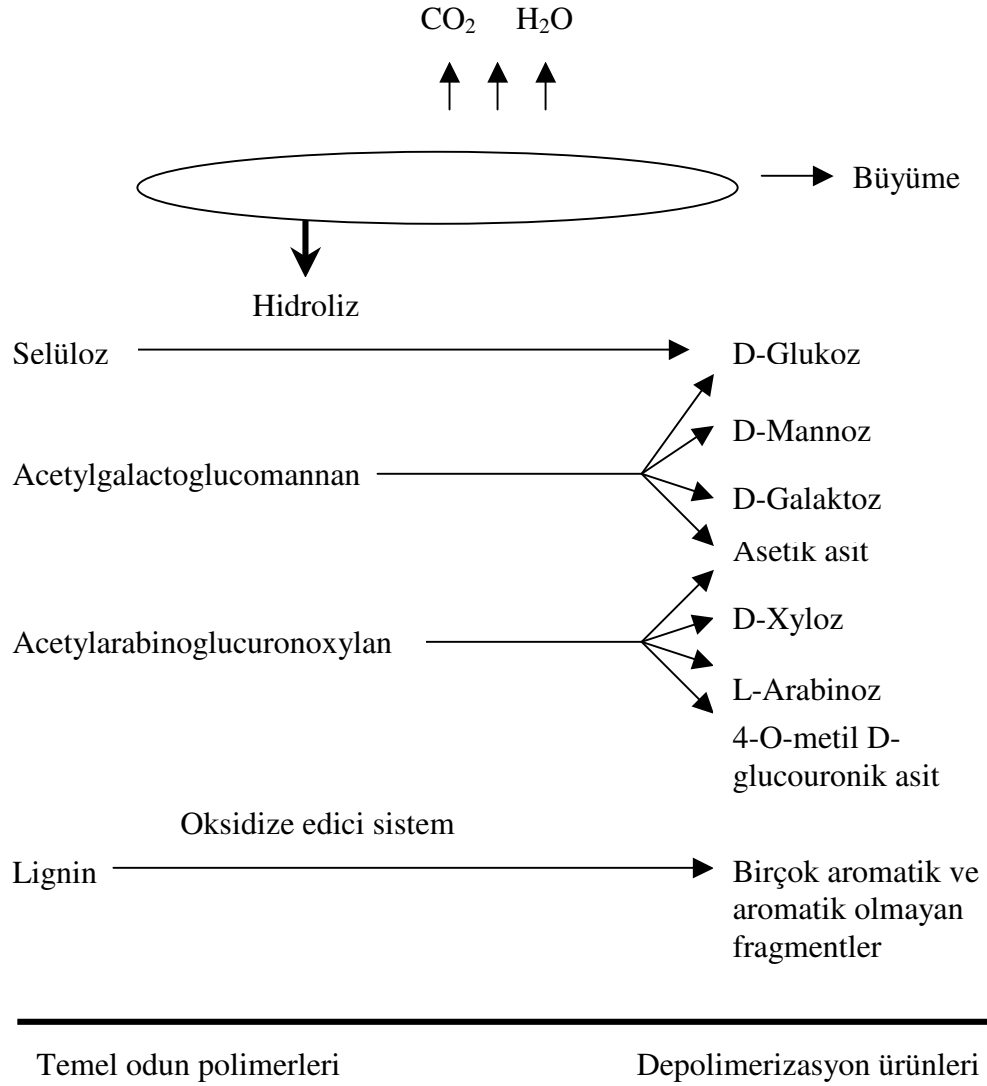
P. chrysosporium hüflerinin hücre eksenine az çok dikey delikçikler açma kapasitesine sahip olduğu görülmüş olup hücre çeper tabakalarından ziyade lümen boşluklarında daha fazla erozyona neden oldukları belirtilmiştir.

Huş ağacının enine kesiti üzerinde *Trametes versicolor*, *P. chrysosporium* ve *Phellinus pini* mantarlarının etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada farklı degradasyon tipleri ile karşılaşılmıştır (Yu ve ark., 1990). *T. versicolor*'un çürümenin başlangıç safhalarında geçitlerden, daha ileri safhalarda ise çeperden

geçtiği ve çeperlerde oldukça küçük çapta delikçikler açtığı gözlenmiştir. Hücre çeperini çok inceltmiş olmaları, çeperi lümen dışarı doğru tedricen tükettiklerini göstermiştir. Ayrıca bu mantar türünün odunda seçici olmayan bir degradasyona neden olduğu ifade edilmiştir. Bunun aksine *P. chrysosporium* ve *P. pini*'nin lignini seçici bir şekilde tahrip ettiği ve delignifiye olmuş bölgelerde bileşik orta lamenin geniş ölçüde degrade edildiği; ancak sekonder çeperin bileşik orta lamele oranla değişmeden kaldığı gözlenmiştir. Yapılan lignin ve şeker analizi sonuçları *P. chrysosporium* ve *P. pini*'nin lignini seçici olarak degrade ettiğini göstermiştir. Bunun aksine *T. versicolor*'un lignin ve selülozu birlikte tahrip ettiği ve çürüklüğün bütün safhalarında lignin ve selüloz tahribatının hızları arasında bir orantı olduğu ifade edilmiştir (Yu ve ark., 1990).

2.4. Beyaz Çürüklüğün Mikroskobik Yönü

Sporlardan veya yakınındaki kolonilerden meydana gelen hüfler hızlı bir şekilde odun hücrelerine saldırmakta ve lümen boşlukları boyunca uzanmaktadırlar. Bu pozisyonda hemiselüloz ve selülozların depolimerizasyonuna ve ligninin parçalanmasına neden olan enzim ve metabolitleri salgılamaktadırlar (Şekil 2). Enzimler, polisakkaritleri monosakkaritlere ve asetik aside, lignini de düşük moleküler ağırlıktaki fragmentlere dönüştürmektedirler. Tüm bunların neticesinde mantar faaliyeti ile organik atıkların parçalanması sırasında açığa çıkan karbondioksit ise, fotosentezde kullanılmak üzere atmosfere verilmektedir.(Kirk ve Cullen, 1998).



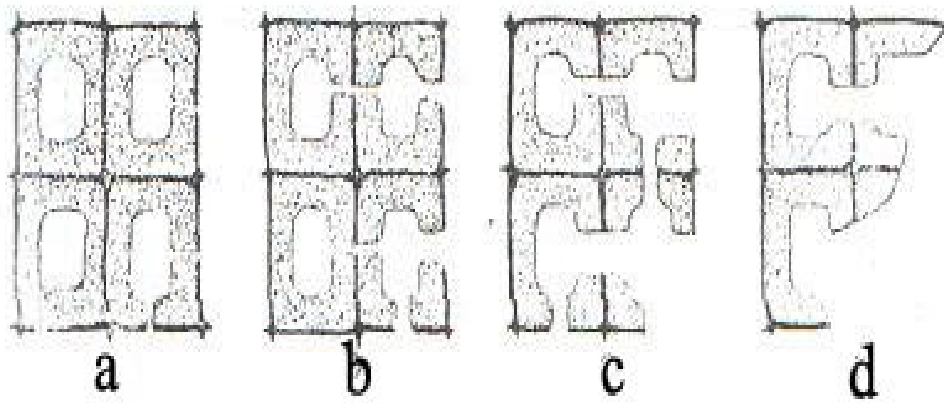
Şekil 2. Odunun yapısal polimerleri üzerinde ekstraselüler hidrolitik ve oksidatif enzimlerin etkisi (Villalba, 2003).

BÇM'nın hüfleri hücre çeperinde S₃ tabakasından orta lamele doğru aşamalı bir şekilde ilerlemektedir. Hüfler çoğunlukla hücre çeperine tutunmayı sağlayan jelatinimsi bir tabaka ile kaplanmış durumdadır. Bu tabaka ile hüfler arasında belirli bir mesafe bulunmakta ve hücre çeperleri bu jelatinimsi tabakanın altında bozuşuma uğratılmaktadır. Hücre çeperinin tümüyle tahrip edilmesine her ne kadar yüzeyden başlanmakta ise de, yapılan enzimatik çalışmalar BÇM'nın

polimer-degrade edici enzimlerinin hüfler hücre çeperine girmeden de difüze olabildiklerini göstermiştir. Yani, bu enzimler sentezlendikleri hüflerden bir miktar (3–4 nm. gibi) uzaklıklarda hücre çeperine girerek burada asal bileşenleri etkilemektedir. Highley ve Murmanis (1987) yaptıkları elektromikrografik çalışmalarla BÇM'nın enzimlerinin hüflerden uzak bölgelerde ligninin polimer yapısını modifiye ederek geriye granül halde atıklar bıraktıklarını belirlemişlerdir (Highley ve Murmanis, 1987).

Beyaz çürüklükte oksidatif ve hidrolitik enzimler değişik hız ve şiddette olduğundan, anatomik bakımdan odunun degradasyonu belirgin olarak iki esas tipe ayrılmaktadır:

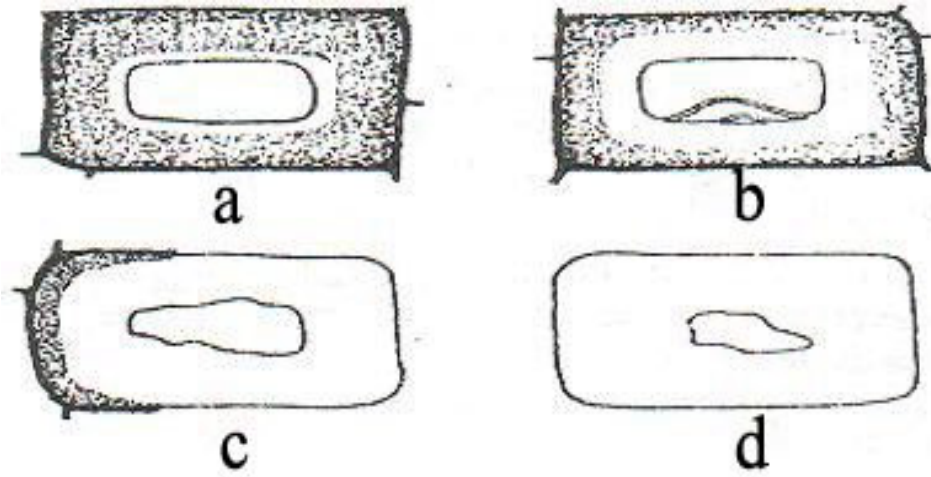
(1) Birinci tip beyaz çürüklük mantarları, odunun polisakkarit bileşenini ligninden önce veya her ikisini birlikte tahrip etmektedir. Eş zamanlı çürüklüğe neden olan bu mantarların hücre çeperinde oluşturduğu küçük delikçikler tedricen büyüyüp, sayıları artmakta, sonunda delikçikler birleşerek hücre çeperi kompleksini ortadan kaldırmaktadır. Böylece odunda çıplak gözle görülebilecek büyüklükte boşluklar oluşmaktadır. (Şekil 3).



Şekil 3. Birinci tip beyaz çürüklüğün şematik görünümü (Bozkurt ve ark., 1995).

(a) Hüflerin hücre çeperlerini delerek geçmesi sonucu oluşan küçük kanallar, (b-c) Kanalların tedricen büyümesi, (d) Son safhada hücre çeper kompleksi tamamen degrade edilir ve bu kısımlarda odunun hücre yapısı tamamen tahribe uğrar.

(2) İkinci tip beyaz çürüklükte hücre çeperinin S₃ (iç) tabakasından başlanarak önce lignin alınmaktadır. Pektin tabakasının erimesinden sonra, lignini ortadan kaldırılan hücreler birbirinden ayrılmakta, selüloz degradasyonu daha sonraki bir safhada başlamaktadır. Böylece sağlam odun içerisinde genellikle birbirinden ayrı boşluklar oluştuğundan, bu görünüşe Delikçikli Çürüklük adı verilmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. İkinci tip beyaz çürüklüğün şematik görünümü (Bozkurt ve ark., 1995).

(a) Lignin degradasyonu hücrenin lümeninden başlar, (b) Genel olarak hücre çeperi tabakalarını birer birer gevşetmesi ile ilerler, (c) Lignin kaybı tedricen bütün hücre çeperinde orta lamele kadar ilerler; orta lamelin degradasyonu bunu takip eder, (d) Hücreler birbirinden tamamen ayrılırlar. Lignini alınmış hücre çeperi oldukça şişer ve en sonunda tamamen degradasyona uğrar.

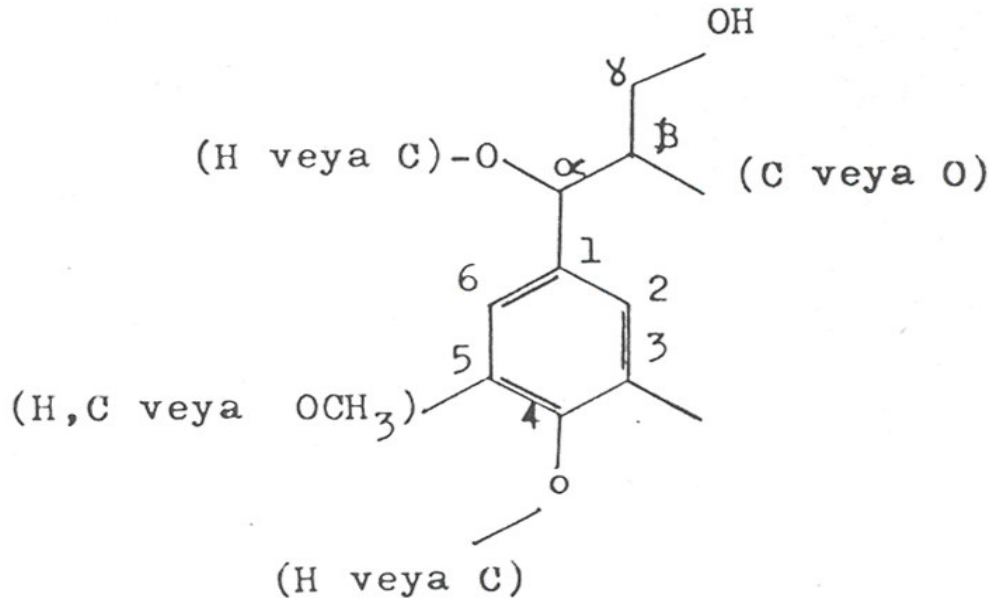
Delignifikasyon olarak da isimlendirebileceğimiz bu çeşit degradasyonda önce lignin, daha sonrada karbonhidrat komponentleri yok edilmekte, selülozun tümü degradasyona uğramamaktadır.

Farklı degradasyon tiplerinin ortaya çıkmasına neden olan faktörler henüz bilinmemektedir ancak, biyoliflendirme açısından en faydalı oluşumun delignifikasyon işlemi olduğu açıktır.

2.5. Beyaz Çürüklük Mantarlarının Odun Bileşenleri Üzerine Etkileri

2.5.1. Ligninin Biyolojik Degradasyonu

Ligninin biyodegradasyonu, biyoteknolojinin kağıt endüstrisinde potansiyel uygulamalarının temelini oluşturmaktadır. Bilindiği gibi lignin, birçok ağaç türü odununda ana bileşenlerin %20-30'unu, tarımsal artıkların da %5-25 gibi bir kısmını oluşturan, kompleks yapıda; Şekil 5'te gösterildiği gibi 5-6 ana tipte C-C ve C-O-C bağlarıyla birbirine bağlanmış fenil propan ünitelerinden oluşmuştur (Sjostrom, 1981; Kirk, 1987). Bu doğal polimerdeki aromatik halkaların substitüentleri metoksil grupları olup, üniteler arası bağlar stereo-düzenlemeden yoksundur (Kirk, 1987).



Şekil 5. Ligninin genel bağ yapısının basitleştirilmiş görünümü (Villalba, 2003).

Mikroorganizmalar tarafından kullanılması son derece güç olan ligninin, tek başına çürükçül organizmalar için yeterli bir enerji kaynağı oluşturmadığı kesinlik kazanmıştır. Ancak karbonhidrat varlığında belirli bir kısım mikroorganizmanın lignini tahrip ettiği de bilinmektedir (Kirk, 1987). Ligninin polimerik yapısının anlamlı biyokimyasal çalışmalara engel olacak derecede karmaşık olması ve denemelerde kullanılan yapay lignin modellerinin, ligninin doğal halde selüloz ve hemiselülozlarla iç içe bulunduğu besin ortamından farklı durumlarda bulunması sebebiyle biyolojik yoldan ligninin degradasyon mekanizmasının belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmalarda güçlüklerle karşılaşmaktadır.

Lignin, BÇM için doğrudan bir besin ortamı olmayıp, ancak ortamda başka bir karbon kaynağı varlığında modifikasyona uğratılmaktadır. Ligninle birlikte bulunan selüloz ve hemiselülozlar ile birlikte ortama sonradan katılan karbonhidratlar ise daima bu mantarlarca tüketilmektedir (Kirk, 1987).

Degradasyon ortamında bulunan O₂ miktarının artması ile birlikte;

- a. Ligninolitik sistemin aktivitesi artmakta,
- b. H₂O₂ üretici sistemler çoğalmakta,¹
- c. Ligninaz ve diğer lignin degrade edici enzimlerin sentezlenmeleri artmaktadır (Kirk, 1987).

BÇM’na ligninin degradasyonu, öncelikle bir kısım karbonhidratların besin maddesi olarak kullanılmasının ardından, “ikincil metabolizma (secondary

¹ Mantarlar bulundukları ortam ve besin ortamı koşullarına bağlı olarak; değişik asitler (Oksalik asit, Sitrik asit v.b.), alkoller ve H₂O₂ gibi maddeler salgılayabilmektedirler (Yalınkılıç, 1990).

metabolism)” olarak gerçekleştirilmektedir. İkincil metabolizmayı başlatıcı görevini ise özellikle N ve C, daha az olarak da S oranları üstlenmiştir. Doğal halde de, BÇM’nın odunu degrade etmesinin hemen ardından azot tüketilmekte ve azot miktarı belli bir oranın altına düşünce “ikincil metabolizma” reaksiyonları başlamaktadır (Highley ve Murmanis, 1987). Diğer yandan ikincil metabolizma, bir kısım amino asitlerle son derece baskı altına alınmaktadır (Eriksson ve Kirk, 1985).

Eser elementlerden, inorganik maddeler ve metallerin ortamdaki dengesiyle ligninolitik aktivite son derece ilgilidir. Örneğin, Zn, Fe ve Mo gibi maddelerin varlığı belirli oranları aştığında ligninolitik aktivite 10 kat azalmakta, 1mM konsantrasyonda Ca tercih edilirken, ligninaz üretimini artırdığından Cu ve Mn’in ortamda çokça bulunması istenmektedir (Kirk, 1987).

Biyolojik ön muamele süresince lignindeki yapısal değişiklikler incelenmiş olup beyaz çürüklük mantarlarının β -O-aril bağlarını biyodegradasyona uğrattığı; ancak β - β , β -5, β -1 ve 4-O-5 bağlarının biyolojik atağa karşı dayanıklı oldukları belirlenmiştir (Guerra ve ark., 2004). Salgılanan enzimler aril eter bağlarını oksidatif parçalamakta ve demetoksilasyon sonucu bu bağlar zayıflamakta ve/veya modifiye olmaktadır (Chen ve ark. 1982, 1983). Bu ise ön muameleye tabi tutulmuş lignin molekülünü kâğıt hamuru üretiminde kullanılan kimyasal etkisine karşı daha hassas hale getirmektedir. Mantar ön muamelesi ayrıca odun yongalarının porozitesini artıracığından (Anonim, 2006a) pişirme çözeltisinin oduna nüfuzu daha kolay olmakta olup böylece yongalar daha az enerji ve kimyasal madde kullanılarak hamura dönüştürülebilmektedirler. Buna

bağlı olarak pişirme süresi de kısalmaktadır. Kullanılan pişirme çözeltisindeki azalmaya bağlı olarak pişirme sonrasında oluşan atık çözelti miktarı azalacağından çevre kirlenmesi de daha az olacaktır (Anonim, 2006b). Az miktarda kullanılan kimyasal üretilen hamur özelliklerinde iyileşmeye neden olmaktadır (Oriaran ve ark. 1991). Sonuç olarak farklı birçok etkene bağlı olarak mantar muamelesi odundaki lignin içeriğini, inkübasyon süresi ile doğrusal orantılı olarak azaltmaktadır. (Villalba ve ark., 2000; Oriaran ve ark., 1990; Oriaran ve ark., 1991; Molina ve ark., 2002; Blanchette ve ark., 1991; Dawson-Andoh ve ark., 1991).

Lignin degradasyonunu sağlayan enzimler:

a. **Ligninaz veya lignin peroksidaz (LiP):** Lignini degrade edici enzim olarak bilinen ligninaz ilk olarak *P. chrysosporium* adlı beyaz çürüklük mantarında keşfedilmiştir (Glen ve ark., 1983; Eriksson ve Kirk, 1985). Diğer peroksidazlar gibi lignin peroksidaz da tam olarak spesifik değildir. Lignin peroksidaz lignin moleküllerini oksidize ederken meydana gelen ürünler baskın reaksiyonların C_α-C_β kopmaları olduğunu göstermektedir (Kirk ve ark., 1983).

1983'te bulunan monomerik, 42.000 molekül ağırlığına sahip olan bu enzimin reaksiyonlarının mantarlarca besin ortamlarında oluşturulan H₂O₂ varlığında oksidatif olduğu belirlenmiştir (Eriksson, 1985).

Ortamda H₂O₂ varlığı devam ettiği sürece ligninin oksidasyonu da sürmektedir. Yalnız ligninaz yüksek molekül ağırlığına sahip olduğundan hücrelerin içine fazla difüze olamamakta ve yüzeysel olarak lignindeki aromatik

halkaları çoğunlukla tek-elektron oksidasyonu yoluyla aryl katyon radikalleri verecek şekilde oksitlemektedir (Kirk, 1989).

Diğer bir görüşe göre H_2O_2 varlığında ortamı ayarlayan öge Veratryl alkol olmaktadır. Ligninaz veratryl alkolü radikal katyonlara oksitleyerek, bu katyonları enzimden uzakta ligninin kenar zincirlerini oksitleyen tek-elektron oksidantı haline getirmektedir (Highley ve Murmanis, 1987).

b. **Manganez peroksidaz (MnP):** Manganez peroksidaz (MnP) düşük moleküler ağırlıklı yayılabilir oksidantlar temin edebilmektedir (Glen ve Gold, 1985; Glen ve ark., 1986). MnP birçok beyaz çürüklük mantarında olmakla birlikte *C. subvermispora*'da da rastlanmıştır. LiP'lerden biraz daha büyük (50-60 kDa) ancak LiP gibi glukozludurlar ve asidik izoelektrik noktalarına ($pI =$ enzimin net yükünün olmadığı pH noktası) ve pH optimaya sahiptirler. MnP için tahmin edilen rol Mn^{2+} 'yi Mn^{3+} 'e oksidize etmektir. Böylece bu oksidasyon neticesinde lignindeki farklı fenolik yapılar oksidize olur. Bunun dışında MnP'nin siringil lignin ünitelerini guayasil lignin ünitelerinden çok daha iyi oksidize ettiği belirlenmiştir (Gold ve ark., 1984).

1984'te keşfedilen bu enzim bir glikoprotein olup, ligninaz gibi aktivite gösterebilmek için H_2O_2 'ye gerek duyar. Katalitik çevrimi ligninaz'a benzemekte olup, lignin polimerindeki fenoller; a. Durgun Faz, b. Bileşik I Oluşum Fazı ve c. Bileşik II Oluşturma Fazı olmak üzere 3 adımda fenoksi radikallerine oksitledikleri bildirilmektedir (Kirk, 1987).

c. **Lakkaz:** Lakkazlar fenoliklerin, aromatik amin ve diğer elektronca zengin maddelerin 1-elektron oksidasyonlarını katalize eden mavi bakır oksidazlardır

(Muheim ve ark., 1992). Mn (III) lignin içindeki fenolik birimleri fenoksy radikallerine oksidize eder ki buda aryloxy- C_α kopmalarına neden olabilir. Lakkaz 4 ardışık 1-elektron oksidasyonlarını katalizler, sonra bu elektronları suya indirgeyerek moleküler oksijene transfer eder ve enzimleri onların orijinal hallerine dönüştürür. Lakkazlar tipik olarak 60-80 kDa büyüklüğünde olup glukozludurlar ve asidik izoelektrik noktalarına (pI) ve pH optimaya sahiptirler. Birçok beyaz çürüklük mantarı bu enzime sahip olmakla birlikte *C. subvermispora*'nın da bu enzimi içerdiği belirtilmiştir (Villalba, 2003).

d. **H₂O₂- üretici Enzimler:** H₂O₂ üretici enzimler (Yalınkılıç, 1990);

Mantar hücresi içinde sentezlenenler (Intracellular): 1. glukoz-1-oksidad

2. glukoz-2- oksidad

3. fatty acyl koenzim oksidad

4. methanol oksidad

Mantar hücresi dış kısmından sentezlenenler (Extracellular): 1. mn- peroksidad

2. glioksal oksidad

Ligninin biyodegradasyonu konusunda şu noktalar üzerinde görüş birliği sağlandığı belirtilmektedir:

a. Lignin polimerindeki metoksil, fenolik ve alifatik hidroksil grupları azaltılmakta,

b. Aromatik halka, alifatik karboksil içeren gruplara indirgenmekte,

c. Yeni C_α-karbonil ve karboksil grupları ile,

d. Alkoksiasetik asit, fenoksi asetik asit ve fenoksi etanol oluşturulmaktadır

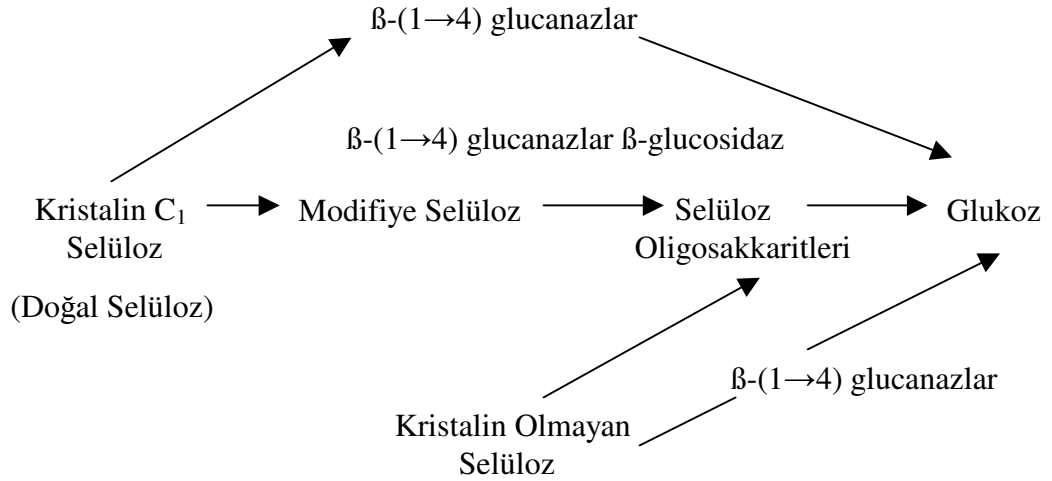
(Kirk, 1987).

2.5.2. Selülozun Biyolojik Degradasyonu

BÇM ile yapılan çalışmalarda belirlenen selüloz degrade edici enzimlerin başlıcaları şunlardır (Kirk, 1987):

endo-1, 4- β -glucanaz,
exo-1, 4- β -glucanaz,
 β -glukosidaz,
sellobioz oksidaz,
sellobioz-quinone oksidoredüktaz,
glukoz oksidaz.

Şekil 6'da selülozun glukoz'a indirgenmesinde izlenen enzimatik reaksiyonlar gösterilmiştir.



Şekil 6. Beyaz çürüklük mantarlarının selüloz üzerindeki enzimatik degradasyonun mekanizması (Kirk, 1973).

C₁ komponenti yüksek moleküllü bir glukoproteindir. Bilindiği gibi enzimlerin yapı taşı da aminoasitlerin değişik peptid bağlarıyla oluşturduğu proteinlerdir. C₁ komponentinin kristalin selülozda yaptığı değişikliğin ne olduğu

tam olarak bilinmemekle birlikte, β -(1 $\rightarrow$ 4) glukanaz'ların zincirdeki hidrolizi gerçekleştirebilmesi için lokal parçalanmalara neden olduğu sanılmaktadır (Kirk, 1973).

Ayrıca, bir veya daha fazla endo-1, 4- β -glukanaz enziminin selüloz mikrofibrilleri yüzeyinde rasgele ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ardından indirgenmemiş kısımlar exo-1, 4- β -glukanazlar tarafından "Sellobioz" a indirgenmektedir. Sellobioz ise büyük olasılıkla β -glukosidaz enzimiyle glukoza parçalanmaktadır. Exoglukanaz ve belirli bir kısım endoglukanazlar böylece sinergistik (birbirlerinin katalizlediği reaksiyonları kolaylaştırıcı) bir etkileşime girmektedirler. Glukanazlar genellikle yüksek konsantrasyonlardaki basit şekerlerle baskı altında tutulabilmektedir. Molekül ağırlıkları 75.000 civarındadır. Ancak, β -glukosidazlar daha fazla molekül ağırlığına sahiptir (Highley ve Murmanis, 1987).

BÇM'nın selüloz üzerindeki degradasyonunda etkili olan enzimlerin bazıları da oksidatifdir. Bir hemoprotein olan sellobioz oksidaz, oksijeni elektron alıcı olarak kullanıp sellobioz'u sellobionolacton'a oksitlemektedir. N_2 'li ortamdan ziyade O_2 'li ortamda selülozun çok daha süratli hidrolize olmasının ana nedeninin sellobioz oksidaz enzimi olduğu bildirilmektedir (Highley ve Murmanis, 1987).

Sellobioz ayrıca, sellobioz-quinone oksidoredüktaz enziminin quinon'lar elektron alıcı yapılarak sellobionolacton'a okside edilmektedir. Bu reaksiyonların yanı sıra, glukozun glukoz oksidaz enziminin gluconolacton'a oksitlendiği de saptanmıştır. Bu çok çeşitli oksidasyon aktivitelerinin; glukoz ile sellobioz'un ve

sonuçta selülozun hidroliz ürünlerinin (end products) metabolizasyonda koordine edilebileceğini gösterdiği bildirilmektedir (Highley ve Murmanis, 1987).

2.5.3. Hemiselülozların Biyolojik Degradasyonu

BÇM’na hemiselülozların degradasyonunda selülozdekine benzer bir sıra izlendiği, ancak degradasyon mekanizmasının detaylı olarak incelenmediği bildirilmektedir. Yapılan çalışmalar neticesinde hemiselüloz zincirlerinin önce glikosidazlar (mannosidazlar, ksilosidazlar ve glukosidazlar) tarafından hidrolizlenen basit şekerlere dönüştürülmek üzere endo-enzimlerin saldırısına uğradığı bildirilmektedir (Highley ve Murmanis, 1987).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise mantar ön muamelesinin odundaki holoselüloz/lignin oranını artırdığı *Quercus rubra* odun yongalarının *P. chrysosporium* mantarı ile yapılan çalışma ile belirlenmiş olup inkübasyon süresine bağlı olarak bu oran 10 günde %6.25; 20 günde %18.75 ve 30 günde %25 olarak belirlenmiştir (Oriaran ve ark., 1991). Bir diğer çalışmada ise *Pinus radiata* tomrukları 85 gün boyunca *C. subvermispora* mantarı ile muamele edilmiş olup holoselüloz oranının kontrol örneğine oranla %2.3 oranında daha fazla olduğu tespit etmiştir (Molina ve ark., 2002). Aynı mantar türü ile yapılan bir başka çalışmada ise ökaliptus odunun 2 hafta mantarla muamelesi sonucunda selüloz içeriğinde %1.9 ve hemiselüloz içeriğinde ise %1.4 oranında artış olduğu gözlemlenmiştir (Bajpai ve ark, 2001). Hemiselüloz içeriğindeki değişimin izlendiği bir diğer çalışmada ise biyolojik ön muamelenin mannoz, glukoz ve xylose içeriğinde düşüşe ve galaktoz içeriğinde artışa neden olduğu belirtilmiştir (Hunt ve ark., 2003). *C. subvermispora* mantarı ile yapılan bir diğer çalışmada ise

biyokraft hamurunda glucose ve mannose oranlarında bir azalmaya karşılık xylose oranında kontrol hamuruna nazaran bir artış olduğu belirlenmiştir (Çöpür ve ark., 2003). Biyolojik ön muameleye bağlı olarak odun yongalarının selüloz ve hemiselüloz içeriğinin oransal olarak artmasındaki sebep, mantar muamelesi neticesinde odundaki ligninin daha çok tüketilmesinden kaynaklanmaktadır.

2.5.4. Ekstraktif Maddeler Üzerindeki Etkisi

Kağıt yapımında zift problemine yol açan bileşikler, kağıt bobininde kopmalara, kağıt makinesinde duraklamaların artmasına, son üründe hatalara ve kağıt direnç özelliklerinde azalmalara neden olmaktadır (Allen, 1980; Smook, 1992). Mantarla ön muamele kağıt üretiminde problem olarak bilinen reçine asitleri, yağ asitleri ve trigliseritler gibi ekstraktiflerin miktarını azaltmaktadır (Blanchette ve ark., 1992).

Cartapip 97® kağıt hamuru ve kağıt endüstrisine pazarlanan fungal bir inokulum olmakla birlikte *Ophiostoma piliferum* mantarının renksiz bir alt türünden meydana gelir ve hamurun ekstraktif içeriğini düşürücü etkiye sahiptir. *Cartapip ®*; *Pinus pinaster*, *Pinus banksiana*, *Pinus resinosa*, *Liriodendron tulipifera*, *Populus nigra*, *Populus fremontii*, *Populus deltoides*, *Acer saccharum*, *Betula* ve *Douglas* gibi birçok ağaç türü üzerinde etkili olmaktadır (Wall ve ark., 1994). Rocheleau ve ark. (1998) kavak yongaları üzerinde *Cartapip ®* ve *Phlebia tremelosa* mantar muamelelerinin etkisini belirlemiş ve 3 haftalık inkübasyon süresi sonunda odunun reçine içeriğinin %15 azaldığını tespit etmiştir.

Bununla beraber, yapılan çalışmalar farklı mantar türlerinin ekstraktif maddeler üzerindeki etkilerinin de farklı olabileceği göstermiştir. Gutierrez ve

ark. (1999) yaptıkları çalışmada *Phlebia radiata*, *Funalia trogii*, *Bjerkandera adusta* ve *Poria subvermispora* gibi mantar türlerinin okaliptüs odununda lipofilik bileşikler %75–100 oranında degrade ettiğini; ancak *O. piliferum* mantarının zift kontrolünde ticari olarak kullanılıyor olmasına rağmen okaliptüs odununda serbest sitosterollerin (zift depolayan ana bileşiklerden biri) miktarını artırarak olumsuz bir etki gösterdiğini belirtmiştir. Benzer bir çalışmada dört farklı mantar türü ile (*B. adusta*, *P. radiata*, *Pleurotus pulmonaris*, *P. subvermispora*) muamele edilen *Eucalyptus globulus* yongalarında ekstraktif madde içeriğinin önemli derecede azaldığı belirtilmiş olup mantar muamelesinin okaliptüs odunundan elde edilen kraft hamurlarında sitosterol ve sterol esterlerin miktarını düşürdüğü gözlenmiştir (Gutierrez ve ark., 2000).

Behrendt ve Blanchette (1997) *Pinus resinosa* kütüklerinin zift içeriğini düşürme noktasında *Phlebiopsis gigantea* adlı beyaz çürüklük mantarının ne kadar etkili olabileceğini araştırmışlardır. 8 haftalık inkübasyon süresi sonunda çam kütüklerinin diri odun kısmının % 80'inden fazlasının mantar kolonizasyonuna maruz kaldığı gözlenmiş olup laboratuvar ölçekli denemelerde % 9, açık alanda gerçekleştirilen denemelerde ise % 71'e varan oranda zift içeriğinde düşüş tespit edilmiştir. Ayrıca mantar muamelesi sonrasında odundan kabuğun uzaklaştırılmasının çok daha rahat olduğu belirtilmiştir.

Sonuç olarak biyolojik hamur üretiminin hamur ve kağıdın özellikleri üzerine gösterdiği olumlu etkiler şu şekilde sıralanabilmektedir: Hamur veriminde artış, kappa numarasında azalma, kimyasal madde kullanımında azalma, pişirme çözeltilisinin yongalara penetrasyonunda artış, toplam pişirme süresinde kısalma,

liflerin su tutma kapasitesinde artış, dövme süresinde kısalma, yongaların holoselüloz/lignin oranında artış, yongaların ekstraktif madde miktarında azalma, liflendirme esnasındaki enerji tüketiminde azalma, kağıdın direnç özelliklerinde (Kopma sağlamlığı, patlama sağlamlığı vb.) artış (Oriaran ve ark., 1990; Oriaran ve ark., 1991; Dawson-Andoh ve ark., 1991; Molina ve ark., 2002) olarak özetlenebilir.

2. 6. Biyoliflendirme İşleminin Verimliliğini Etkileyen Faktörler

Günümüze kadar yapılan çalışmalar biyolojik hamur üretimi üzerine birçok değişkenin etki ettiğini göstermiştir. Biyoliflendirme işleminin verimliliği üzerinde etkin olan faktörler aşağıda başlıklar halinde verilip, değerlendirilmiştir.(Akhtar ve ark., 1999).

2.6.1. Mantar Türü

Mantar ön muameleli biyolojik kağıt hamuru üretiminin ardında kahverengi veya yumuşak çürüklük oluşturan mantarların aksine beyaz çürüklük yapan mantarların hücre çeperi ana bileşenlerinden lignini tahrip edebilme özelliklerinden yararlanılması amaçlanmıştır. Yapılan çalışmalarda beyaz çürüklük oluşturan mantarların lignoselülozik materyallerin hücre çeperi bileşenleri üzerinde etkilerinin farklı olduğu tespit edilmiş olup bu mantarların bir bölümünün “selektif delinifikasyon” denilen lignin seçici degradasyonu gerçekleştirirken, bir bölümü de “eş zamanlı çürüklük” denilen selüloz ve lignin birlikte etkilendiği bir çürüklüğe neden oldukları gözlemlenmiştir. Hatta bir kısım beyaz çürüklük mantarının aynı substratın bir bölgesinde seçici, diğer bir bölgesinde ise eş zamanlı degradasyona neden olduğu da verilen bilgiler

arasındadır (Kirk, 1973). Bu nedenle, biyolojik degradasyonda kullanılan mantar türlerinin lignoselülozik materyaller üzerinde inkübasyon süresine bağlı olarak nasıl bir degradasyona neden oldukları araştırılmaktadır. Lignini hangi zaman süreci içerisinde en fazla degrade ettiği ve buna karşın selüloz ve hemiselülozlara verdiği zarar derecelerinin ne kadar olduğu gibi özelliklerinin bilinmesi önemlidir (Kirk, 1987; Otjen ve Blanchette, 1987).

Bu noktada biyolojik muamele aşamasında hangi mantar türünün kullanılacağına karar vermek önem kazanmakta olup biyolojik liflendirmede kullanılması düşünülen bütün mantar türleri için bu araştırmalar öncelikle yapılmaktadır. Beş farklı mantar türüyle muamele edilen huş odun yongalarından elde olunan kağıt hamurunun kappa numaraları değerlendirildiğinde kullanılan mantar türleri içerisinde en etkin olanının *C. subvermispora* olduğu gözlemlenmiş olup bu mantar muamelesi ile üretilen kağıt hamurunun kappa numarası %50 oranında azalmıştır. Ayrıca diğer mantarlardan *P. tremellosa*, *P. brevispora* ve *D. squalens* kappa numarasında dikkate değer azalmalara sebep olurken *P. chrysosporium* en az etkiyi göstermiştir (Young ve Akhtar, 1998).

2.6.2. Rutubet ve Sıcaklık

Rutubet, mantarların gelişmelerini sağlayan en önemli etkenlerden biridir. Hem mantarın yaşadığı ortamın nem içeriği, hem de havanın bağıl nemi mantarların gelişmesine uygun sınırlar içinde bulunmalıdır. Bu sınır mantarlar için daha çok % 80–90 oranında bulunmaktadır (Yalınkılıç, 1987). Mantarların aktivitesi üzerine etkili olan diğer bir faktör de sıcaklıktır. Mantarlar genel olarak -5°C ile $+ 40^{\circ}\text{C}$ arasında aktivitelerini sürdürürler. $+ 40^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki

sıcaklıklara dayanamayarak ölürler (Yalınkılıç, 1987). Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde çalışmamızda kullanılan mantar türünün rutubet isteğinin 65 ± 5 RH (Relative Humidity), sıcaklık isteğinin ise 27 ± 1 °C olduğu gözlenmiştir (Scott ve ark., 1995; Akhtar ve ark., 1997; Villalba ve ark., 2000; Bajpai ve ark., 2001; Bajpai ve ark., 2004).

Güçlü bir havalandırma olmaksızın 1 ton yonga yığınının biyolojik hamur üretimi yapıldığında, yonga yığınının merkezindeki sıcaklığın mantarın metabolik ısı üretiminin bir sonucu olarak inkübasyondan 48 saat sonra 42°C'ye ulaştığı ifade edilmektedir. Bu sıcaklık mantarın büyümesini engellemekte ve bu bölgede yeterli biyolojik bozulma görülmemektedir. Bu sonuçlar itibariyle sıcaklığın mantar gelişimini sınırlayan bir faktör olabileceği düşünülebilir. Ancak sıcaklık mantarın gelişimi ile yakından ilişkili olup, sınırlayan bir faktör değildir. Bu noktada mantar gelişimindeki azalmaya neden olan artan sıcaklık nedeniyle ortaya çıkan CO₂ gazı olmaktadır (Young ve Akhtar, 1998). Bu sebeple, güçlü bir havalandırma, yonga yığınının her yerinde rutubet ve sıcaklığın kontrolü açısından oldukça önemlidir (Akhtar ve ark., 1999). Bununla birlikte, mantarın üreteceği ısı, mantarın yonga yapısında meydana getirdiği değişiklikler, mantar için gerekli oksijen ve besleyici madde miktarı bu tip büyük ölçekli uygulamalarda iyi bilinmelidir.

2.6.3. İnkübasyon Süresi

Biyolojik ön muamele süresi olarak da isimlendirilen inkübasyon süresinin optimizasyonu üretilecek kağıt hamuru ve kağıt özellikleri açısından önem arz etmektedir. Bu noktada mantarın gelişme devreleri boyunca belirli periyotlarda

alınan örneklerin kimyasal analizleri yapılarak biyolojik degradasyonun seyri belirlenmeli ve böylece ligninin en çok etkilenirken, diğer bileşenlerin en az zarar gördüğü optimal inkübasyon süreleri tespit edilmelidir.

Yapılan bir çalışmada *Pinus taeda* odun yongaları 2, 4 ve 6 hafta süresince *C. subvermispora* ile inkübe edilmiş ve artan inkübasyon süresine bağlı olarak odunda klason lignin içeriğinin sürekli düşüş gösterdiği gözlenmiştir. Ancak meydana gelen bu düşüşler 2. hafta sonunda daha hızlı iken, 4. haftadan sonra sabit hızla devam etmiştir (Villalba ve ark., 2000).

2.6.4. Odun Yongalarının Sterilizasyonu

Odun yongalarının yüzeyleri birçok mikroorganizmanın hücre ve sporları ile kontamine olabilmektedir. Arzu edilmeyen bu mikroorganizmalar biyoliflendirme işlemini engellediğinden dolayı odun yongaları üzerinde gerekli dekontaminasyonun sağlanması gerekmektedir. Birçok beyaz çürüklük mantarı endüstriyel olarak üretilmiş odun yongaları üzerindeki fungal ve bakteriyel flora ile rekabet edebilecek kabiliyette değildir. Basidiomycetes’lerin büyümesini durduran başlıca mantarlar sıcaklığa bağlı olarak *Trichoderma sp.* türleri veya *Aspergillus fumigatus* olmaktadır (Hatakka ve ark., 2000). Yapılan birçok araştırma neticesinde, mantar inokulasyonundan önce odun yongalarının kısmi dekontaminasyonunun veya sterilizasyonunun gerekli olduğu, aksi halde sterilize edilmemiş odun yongaları üzerindeki mikroorganizmaların biyoliflendirici mantarın etki mekanizmasını önemsiz hale getirdiği belirlenmiştir.

Kontaminasyonu önleyici çeşitli kimyasallar kullanılmakta ise de, bir yandan pahalı olmaları, diğer yandan arzu edilen mikroorganizmaların gelişimini

önledikleri için fazlaca önem kazanmamışlardır. Bu amaç doğrultusunda çeşitli kimyasallar test edilmiş ve sodyum bisülfid, sodyum metasülfid ve sodyum hidrosülfidin daha fazla etkili olduğu gözlenmiştir. Bisülfid etkili olmasına rağmen, basit bir buharlama işleminin aynı derecede etki gösterdiği bulunmuştur. Odun yonga yüzeylerinin atmosferik basınç altında buharla muamele edilerek dekontaminasyonunun sağlanması hem kolaylıkla yapılabilmekte, hem de yeterli olmaktadır. Otoklav ile gerekli sterilizasyonun sağlanması yerine odun yongalarının atmosferik basınç altında 10 dakika buharla muamele edilmesinin karşılaştırılabilir sonuçlar ortaya koyduğu belirtilmiştir. Yapılan literatür çalışmalarında ise daha çok biyoreaktör içerisine konan odun yongalarının otoklavda 121 °C’de ve 15 psi’de 20 dakika (Scott ve ark., 1995; Akhtar ve ark., 1997) otoklavlanmasıyla gerekli sterilizasyonun sağlandığı belirtilmektedir, ancak atmosferik buharla dekontaminasyonun sağlandığı çalışmalar da literatürde mevcuttur (Hunt ve ark., 2003).

Mantarların kontaminasyona neden olan mikroorganizmalar ile mücadele edebilme yeteneğini belirlemek amacıyla mikroorganizmaların Fluorescein Diasetat (FDA)’ı hidrolize etme yeteneğine dayanan yöntemler geliştirilmiştir. FDA hidrolitik aktivitesinin leke tutucu mikroorganizmaların ve odunun miktarıyla yakından ilişkili olduğu belirtilmiş olup yonga buharlama süresinin artışına paralel olarak FDA hidrolitik aktivitesinin düştüğü gözlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde buharlama süresindeki 1 dakikalık artışın FDA hidrolitik aktivitesinin %50 oranında düşmesine sebep olduğu görülmüştür. Yapılan çalışmalar *C. subvermispora* ve *O. piliferum* mantarlarının diğerlerine oranla, arzu

edilmeyen mikroorganizmalara karşı daha mücadeleci bir yapı içinde olduklarını göstermiştir (Fisher ve ark., 1994).

2.6.5. Inokulum (Aşılama)

Endüstriyel mikrobiyal yöntemlerde inokulum önemli bir yer tutmaktadır. Aşılama miktarı, fiziksel formu, yaşı ve yaşama kabiliyeti gibi değişkenler inokulasyonda etkili olan mekanizmalardır. Yapılan bir çalışmada farklı aşılama miktarları(%2, %5, %10 ve %20; kuru ağırlığa oranla) *P. chrysosporium* mantarı ile kavak yongaları üzerinde denenmiş ve en düşük miktarda gerçekleştirilen aşılamanın diğer üçüne oranla daha düşük enerji tasarrufu sağladığı gözlenmiştir (Kirk ve ark., 1993).

Diğer bir çalışmada ise *C. subvermispora* gibi spor üretmeyen mantarların parçalanmış miselleri inokula olarak kullanılmıştır. 1 ton odun başına 3 kg mantar kullanımının kontrol örnekleri (muamele edilmemiş yongalar) ile karşılaştırıldığında mekanik hamur üretiminde enerji tüketimini düşürdüğü ve kağıdın direnç özelliklerini artırdığı belirtilmiştir (Akhtar ve ark., 1996).

Sterilize edilmemiş mısır şekeri (CSL-corn step liquor-mısır şekeri) genellikle aşılama kullanılan mantar miktarını azaltmada kullanılır. CSL, kuru mısırın ılık sülfirik asit solüsyonuna batırılması şeklinde ıslak (yaş) yöntemle üretilen yoğunlaşmış, fermente olmuş bir mısır ekstraktıdır. Yöntem süresince çözülebilir partiküller serbest hale gelmekte ve bakteriler vasıtasıyla laktik asit fermentasyonuna uğramaktadırlar. CSL kompozisyonu çeşitli farklı şekillerde belirtilmektedir. Tipik bir CLS kompozisyonu Çizelge 3'te gösterilmiştir.

Çizelge 3. CSL Kompozisyonu (Villalba, 2003).

Kuru madde	50.7%
PH	3.90
Protein	%40.8 (kuru ağırlık)
Laktik asit	%16.0 (kuru ağırlık)
İndirgenmiş şekerler	%12.8 (kuru ağırlık)
Diğerleri*	ppm

* Metal iyonları, vitaminler, amino asitler ve diğer bileşikler küçük miktarda bulunmaktadır.

Eklenen bu besin maddesi mantar biyokütlesinin artmasına yardımcı olduğu gibi, mantarın odun yongalarının iç kısımlarına doğru kolonize bir şekilde ilerlemesine de yardımcı olmaktadır. Desteklenen besi ortamı sayesinde mantar daha hızlı bir şekilde gelişmekte ve ortamda yeterli besin maddesi ve azot kalmayınca da hızla lignini degrade etmeye başlamaktadır (Young ve Akhtar, 1998). Bunun haricinde besi ortamının bulunmadığı ortamlarda (sadece su destekli ortam) mantarın odun yongalarının iç kısmına doğru nüfuz ettiği, bulunduğu ortamlarda ise mantarın yonga yüzeyine doğru bir gelişme gösterdiği görülmüştür (Young ve Akhtar, 1998). Diğer önemli bir noktada mısır şekeri veya glukoz destekli ortamlarda mantarla muamele edilen odun yongalarında ağırlık kaybının 5. günden itibaren başlaması, sadece su destekli ortamlarda ise 14. günden sonra başlamasıdır (Young ve Akhtar, 1998). Ayrıca yapılan çalışmalar neticesinde besin destekli ortamın kullanılacak mantar biyokütlesinin miktarını önemli ölçüde düşürdüğü belirlenmiş olup, biyolojik muamelenin maliyet uygulamaları üzerinde en etkin faktör olabileceği tespit edilmiştir (Akhtar ve ark., 1997). Aşılama sıvısına CSL ilavesiyle kullanılan mantar kütlesinde önemli düşüşler meydana gelmiştir. *C. subvermispora* misellerine %0,5 CSL ilave edildiğinde aşılama miktarı odunun tonu başına 5g 'a kadar düşmüş ve *Pinus*

taeda'nın biyomekanik hamur üretiminden %30 enerji tasarrufu sağlanmıştır (Akhtar ve ark., 1996).

2.6.6. Besin İlavesi

Inokulum'a nitrojen ilavesinin mantar biyokütlesinin oluşmasına yardımcı olduğu ve biyoliflendirme işleminin performansını arttırdığı bildirilmiştir. *P. chrysosporium* mantarının kavak yongalarıyla olan inokulasyonundan önce iki farklı konsantrasyonda (500 ppm N ve 5, 000 ppm N) glutamik asit ilavesi uygulanmış ve sonuçta mantar biyokütlesinin artış gösterdiği ve mekanik hamur üretiminde enerji tüketiminin düştüğü gözlenmiştir. Ancak yüksek nitrojen seviyesinde odun maddesinde meydana gelen kayıplar dolayısıyla elde edilen yararlar düşüş göstermeye başlamıştır (Kirk ve ark., 1993).

2.6.7. Havalandırma

Çoğu katı substrat fermentasyon yönteminde var olan aerobik mikroorganizmaları uzaklaştırmak adına katı partiküllerin yüzeylerindeki biyokütleyle oksijen transferi yapmak büyük önem arz etmektedir. Havalandırmanın katı substrat fermentasyonunu tamamıyla etkilediği bilinmekte olup, bu yöntemde ligninolitik aktivite oksijen varlığına bağlı bulunmaktadır. Hava akış oranının biyoliflendirme üzerindeki etkisini araştırmak için kavak yongaları üzerinde *C. subvermispora* ile yürütülen bir çalışmada orta ve yüksek hava akış oranının mekanik hamur üretiminde enerji tüketimini azalttığı ve direnç özelliklerini arttırdığı belirlenmiştir. Düşük hava akış oranı ise (1 h/gün için 1 ft³/h) optimum değerin altında sonuçlar vermiştir (Kirk ve ark., 1993).

2.6.8. Odun Türü

Marton ve arkadaşları (1988) *P. chrysosporium* ile muamele edilen *Picea abies*, *Picea mariana*, *Betula papyrifera*, *Betula pendula*, *Populus* ve *Eucalyptus* yongalarının liflendirmede tükettikleri enerjileri karşılaştırmışlar ve *Betula* türleri arasındaki farklı hücresel yapının mantarın oduna penetrasyonunda farklılıklara neden olduğunu gözlemlemişlerdir. *Betula pendula* çok daha fazla kırılğan yapıya sahip olduğundan mantarın oduna olan penetrasyonu çok daha zor gerçekleşmiştir. Ayrıca okaliptüs odunun daha yüksek lignin ve ekstraktif madde içeriğine sahip olması, daha ince ve sıkı lifler arası bağa sahip olması nedeni ile mantar muamelesine eşsiz bir şekilde karşılık verdiği dolayısıyla kavak ile karşılaştırıldığında enerji tüketimini azaltmak ve direnç özelliklerini arttırmak amacıyla daha yüksek aşılama miktarına ihtiyaç duyduğu belirlenmiştir.

Genel olarak kavak odununun diğer sert ağaçlardan ve ladin'den daha iyi bir şekilde mantar muamelesine karşılık verdiği görülmüştür. İnkübasyon süresi kritik bir parametre olup, her bir ağaç türü için farklı minimum inkübasyon süreleri tespit edilmiştir. *C. subvermispora*'nın, gerek mekanik hamur üretiminde tüketilen enerji miktarını azaltmak noktasında, gerekse kağıdın direnç özelliklerini arttırmak noktasında ladin, kavak ve çam (özellikle *Pinus taeda*) yongaları üzerinde aktif bir etkiye sahip olduğu bildirilmiştir (Kirk ve ark., 1993).

Bunun dışında *P. chrysosporium* mantarının göknar yongalarında kayın yongalarına göre daha etkili olduğu belirtilmektedir (İstek ve ark. 2005). Başka bir çalışmada *C. subvermispora* mantarının *Pinus sylvestris* yongalarına nazaran

Acer saccharum yongaları üzerinde daha etkin olduğu gözlemlenmiştir (Çöpür ve ark. 2003).

2.6.9. Yaşlandırılmış Odun (wood aging) Kullanımı

Odun yaşı ve yonga depolama koşullarının (donmuş, taze, 3-5 gün yaşlandırılmış) biyoliflendirme işlemi üzerinde herhangi bir etkiye sahip olmadığı bildirilmiştir. Ancak yapılan denemelerin yüksek aşılama miktarıyla gerçekleştirilmiş olmasının sonuca etki etmiş olabileceği düşünülmektedir. Yaşlandırma işleminin ve aşılama miktarının ortak etkisi, üzerinde çalışması gereken önemli bir konudur (Akhtar ve ark., 1998).

2.6.10. Yonga Boyutları

Reaksiyon süresi üzerindeki en önemli etki yonga boyutlarıdır. Mini yongalar ticari boyuttaki yongalara göre daha büyük yüzey alanına sahip olmaları nedeniyle mantar miselleriyle daha hızlı bir şekilde reaksiyona girebilmektedirler. Yu ve Eriksson (1985) beyaz çürük mantarları tarafından meydana getirilen ağırlık kaybının tersine bir şekilde odun bloklarının kalınlığıyla orantılı olduğunu belirlemiştir.

Sachs ve ark. (1991) ise partikül büyüklüğü üzerinde mantarların gelişimini takip etmişlerdir. 6-ve 19- mm 'lik kavak yongaları üzerinde *P. chrysosporium* mantarının gelişimi elektron mikroskopuyla incelenmiş ve partikül büyüklüğün mantar gelişimi üzerinde çok küçük bir etkiye sahip olduğu gözlenmiştir.

2.6.11. Odun Yongalarının Hareketi

Kavak yongaları farklı beyaz çürüklük mantarlarıyla sabit tepsili biyoreaktör ve sabit ve hareketli drum biyoreaktörlerde 4 hafta süreyle inkübasyona maruz bırakılmıştır (Leatham ve Myers, 1990).Yapılan çalışmada bazı mantarların yonga hareketliliğine karşı hassas olduğu görülmüştür. *P. chrysosporium* için mekanik hamur üretiminden sağlanan enerji tasarrufu sabit tepsili veya drum biyoreaktörler kullanılması durumunda benzerlik göstermiş (%20) , hareketli drum biyoreaktör kullanılması durumunda ise tüketilen enerji %38 oranında düşüş gösterilmiştir.

2.7. Mantarların Uygulama Yöntemleri

Biyolojik kağıt hamuru üretiminde kullanılacak mantar odun yongalarına inoküle edilmektedir. İnokülasyon farklı şekillerde gerçekleştirilmekte olup, bu yöntemlerden biri (seed inoculum) önce az miktardaki odun yongasının mantarla muamele edilmesi, daha sonra da mantarla muamele edilmiş kısmın daha fazla miktardaki odun yongalarına karıştırılması suretiyle biyolojik ön muamelenin gerçekleştirilmesi esasına dayanmaktadır (Blanchette ve ark., 1991). Diğer bir yöntem ise sıvı aşılama (liquid inoculum) esasına dayanmakta olup mantar biokütlesinin sıvı karışım (patates agarı+maya ekstraktı+saf su) içerisinde gelişmesi sağlanmakta ve daha sonra bu karışım sprey halinde odun yongalarına uygulanmaktadır (Akhtar, 1994). Her iki durumda da inkübasyon süresi, sıcaklık ve nispi rutubet değişkenleri mantar türüne göre tespit edilmeli ve ortamdaki mantar gelişimi sağlanmalıdır.

2.8. Hamur Üretim Yöntemleri Üzerindeki Araştırmalar

2.8.1. Biyomekanik Hamur Üretimi

1950' li yıllarda Lawson ve Still (1957) kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde beyaz çürüklük mantarlarının potansiyel olarak kullanımını ortaya koymuşlardır. Biyoliflendirme yöntemi üzerinde yürütülen ilk çalışmalar, mekanik hamur üretiminden önce odun yongalarının beyaz çürüklük mantarlarıyla muamele edilmesini kapsayan yöntemler olmuştur. Mekanik hamur üretiminde, üzerinde odaklanması gereken asıl konu liflendirmede tüketilen enerji miktarı ve sırasıyla lif özellikleri ve ağartılabilir kalitede hamur üretimi olmaktadır.

P. chrysosporium 1972 yılında İsveç'te izole edilmiş ve optimum sıcaklık isteğinin yüksek olması, hızlı büyümesi ve huş odununda çürümenin başlangıç evrelerinde seçici lignin degradasyonuna sebebiyet vermesi ile karakterize edilmiştir (Henningsson ve ark., 1972; Villalba, 2003).

Kızılağaç yongalarının termomekanik hamur üretiminden (TMP) önce *P. chrysosporium* ile olan muamelesinin kaba TMP hamurunun ikincil liflendirilmesinde gerekli olan enerji tüketimini düşürdüğü gözlenmiştir (Bar-Lev ve ark., 1982). PFI dövücünün enerji gereksinimi % 25-30 dolaylarında düşüş göstermiştir. Ayrıca liflendirme öncesinde alkali içinde şişmiş olan kontrol ve mantar muameleli yongaların enerji gereksinimlerindeki değişimler değerlendirilmiş olup muamele edilmiş yongaları liflendirmek için gerekli olan enerjinin kontrol yongalarını liflendirmek için gerekli olan enerjiden %50 daha az olduğu gözlenmiştir.

Marton ve Arkadaşları (1988) *Picea abies*, *Picea mariana*, *Betula papyrifera*, *Betula pendula* ve kavak yongaları ile *P. subvermispora* ve *P. chrysosporium* mantarlarını muamele etmişler ve biyolojik işlemin mekanik hamur üretiminde gerekli olan enerji tüketimini % 15-20 arasında düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Ayrıca kavak odunun ladine göre aynı freeness (CSF-Kanada Serbestlik Derecesi) değerine ulaşmak için liflendirme sırasında daha fazla enerji tükettiği görülmüştür.

Leatham ve ark. (1990) kavak ve çam yongalarının mantarla muamele edilmesi sonucunda mekanik hamur üretim süresince enerjiden önemli derecede tasarruf sağlandığını ve mantar türü, odun türü ve yonga hareketliliğinin tüketilen enerji miktarı üzerinde önemli bir değişken olduklarını tespit etmişlerdir.

C. subvermispora mekanik hamur üretiminde tüketilen enerji miktarını azaltan ve kâğıdın direnç özelliklerini arttıran etkisi ile en iyi mantar türü olarak tespit edilmiştir (Akhtar ve ark., 1992).

Ladin yongalarının *Sporotrichum pulverulentum* ile 14 gün süresince muamele edilmesi sonucunda liflendirmede gerekli olan enerji tüketimi kontrol örnekleri ile karşılaştırıldığında % 23 düşüş göstermiştir (Kirk ve ark., 1983). Araştırmacılar mekanik hamur üretiminden önce odun yongalarının mantarla ön muamelesinin endüstriyel olarak kullanılması ile yılda 2234 milyar juole enerji tasarrufu sağlanabileceğini tahmin etmektedirler.

Biyomekanik hamur üretimi üzerinde sürdürülen geniş ölçekli çalışmalar bu yöntemin teknolojik olarak uygulanabilirliğinin mümkün olduğunu göstermektedir. 50 tonluk yonga yığınının TMP üretiminden önce mantarla

muamele edilmesi sonucu liflendirmede tüketilen enerji miktarı %50 azalmış ve direnç özelliklerinde artış göstermiştir (Scott ve ark., 1998).

2.8.2. Biyosülfite Hamur Üretimi

Odun yongalarında mantar ön muamelesinin sodyum ve kalsiyum bazlı sülfite pişirmelerinde nasıl bir etki gösterdiği Scott ve arkadaşları (1995) tarafından araştırılmıştır. Yaptıkları çalışmada *C. subvermispora*'nın iki farklı türü (CZ-3 ve SS-3) *Pinus taeda* yongaları ile inkübe edilmiş ve mantar muamelesinden sonra elde edilen sodyum bisülfite hamurlarında kontrol hamuru ile karşılaştırıldığında verimde çok az bir düşüş gözlenirken, kappa %27 oranında azalmıştır. Bununla birlikte CZ-3 ve SS-3 ile muamele edildikten sonra üretilen kalsiyum asit sülfite hamurlarında kappa numarasındaki düşüşler aynı verimdeki kontrol hamurları ile karşılaştırıldığında sırası ile %18 ve %21 oranında gözlenmiştir.

Yapılan bir diğer çalışmada huş ve ladin odun yongaları sülfite hamur üretiminden önce 2 ve 4 hafta süreyle inkübe edilmiştir. 2 hafta sonunda odun hücreleri üzerinde mikroskopik olarak belirgin bir saldırı ve delignifikasyon elde edilmesine rağmen kappa numarasının sülfite pişirmeden sonra çarpıcı bir şekilde düşüş gösterdiği (%30) belirtilmiştir. Her iki odun türü de *C. subvermispora* adı verilen beyaz çürüklük mantarıyla aynı sürede muamele edildiğinde kappa numarasındaki düşüşler benzerlik göstermiştir (Villalba, 2003).

2.8.3. Biyokraft Hamur Üretimi

Biyolojik ön muamele sonrasında yapılan kraft pişirmeleri kontrol kraft pişirmesiyle karşılaştırıldığında hamur veriminin ve viskozitesinin arttığı, kappa numarasının ise düştüğü tespit edilmiştir (Molina ve ark., 2002; Oriaran ve ark.,

1991; Oriaran ve ark., 1990). Bunun aksine Çöpür ve ark., (2003) yapmış olduğu çalışmada hamurun verim, viskozite ve kappa değerlerinin ağaç türüne bağlı olarak değişiklik gösterdiğini belirtmiştir. Biyolojik ön muameleye tabi tutulmuş *Acer saccharum* ve *Pinus sylvestris* odun yongaları üzerine yapılan çalışmada *Acer saccharum*' dan elde edilen kağıt hamurunun kappa, viskozite ve verimin değerlerinin düştüğünü; *Pinus sylvestris* odun yongaları ile yapılan çalışmada ise kappa ve viskozitenin artıp, verimin düştüğünü tespit etmiştir.

Chen ve Schmidt (1995) odun yongalarının sterilizasyonu ve inkübasyon koşullarını dikkate almaksızın *P. chrysosporium* ile degrade olmuş kavak yongalarından elde edilen kağıt hamurlarının ve üretilen kağıtların özelliklerini değerlendirmişlerdir. Mantar aşılama yongalar balyalar halinde paketlenmiş ve hamur üretiminden önce 8.5 hafta süreyle depolanmıştır. Yonga sterilizasyonunun ve inkübasyon koşullarının dikkate alınmadığı bu sistem biyoliflendirme için daha uygun bir fermentasyon sağlamış ve buna paralel olarak elde edilen kağıtların patlama ve yırtılma gibi direnç özellikleri artış göstermiştir. Ayrıca biyolojik ön işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurların serbestlik değerinin kontrol hamurlarından daha düşük olduğu belirlenmiştir.

Çürütülmüş odun örneklerinde, uzaklaştırılan her bir odun bileşeninin miktarından daha çok kalıntı lignin yapısındaki değişimler delignifikasyon işlemini etkilemektedir. Ferraz ve ark. (2000) *C. subvermispora* ile muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında kalıntı lignin yapısındaki değişimleri karakterize etmiştir. Kalıntı lignin yapısındaki değişimler DFRC (Derivatization Followed by a Reductive Cleavage – derivatizasyonu takip eden indirgeyici bir bölünme)

teknikiyle belirlenmiş olup aryl-ether bağlarının biyodegradasyon sũresinin bir fonksiyonu olarak %10.6 dan %3.7 ye dũřtũęũ gũzlenmiřtir. Elde edilen sonuçlar biyolojik muamele sũresince lignin depolimerizasyonunun yoğun bir şekilde geliştiğini gũstermiřtir.

2.9. Pişirme Yũntemleri

2.9.1. Kraft Hamur Őretimi

Pişirme kazanı içerisine konan odun yongaları 160-170⁰C'de pişirme ęũzeltisi ile muamele edilir. Kraft pişirmesinin temel amacı ligninin odun yongasından ęũzũnerek uzaklaştırılmasıdır. Kraft pişirme ęũzeltisi ile karbonhidrat kısmından kayıp vermeden kağıt hamuru ũretmek mũmkũn değildir. Bunun neticesinde tipik kraft pişirme işlemiyle odundaki ligninin %80'i, hemiselũlozların %50'si ve selũlozun da %10'u ęũzũnmektedir (Kleppe, 1970).

Kraft yũnteminde, pişirme ęũzeltisi NaOH (soyum hidroksit) ve Na₂S (sodyum sũlfıt) kimyasal maddeleri kullanılarak hazırlanmakta olup beyaz ęũzelti olarak isimlendirilmektedir. Beyaz ęũzelti kuvvetli alkali solũsyon olarak nitelendirilir (pH~14). Pişirme ęũzeltisinin laboratuvar koşullarında hazırlanması, bu iki kimyasal maddenin pişirme koşullarında ũn gũrũlen miktarlarda alınıp suda ęũzũndũrũlmesiyle, fabrikalarda ise geri kazanma ũnitelerinde elde edilen yeşil ęũzeltinin kostikleştirilmesi yoluyla geręekleřtirilmektedir. Kraft pişirme ęũzeltisinin başlıca aktif elemanları olarak OH⁻ ve HS⁻ iyonları dikkati ęekmekte olup, ortamdaki sũlfidite yũzdesini tayin eden Na₂S'in pişirme sırasında selũlozun degradasyonunu ũnledięi ve pişirmeyi sũratlendirdięi yolunda gũrũřler vardır (Bostancı, 1987).

Ağırtılabilir özellikte ve sağlam bir kimyasal hamur üretmek için kontrol edilmesi gereken iki önemli etken vardır. Bunlardan birisi hamurda kalan lignin oranı, diğeri ise selülozun kimyasal bozunmaya uğrama derecesidir (viskozitesi). Kolay ağartılan ve direnç özellikleri yüksek bir hamur elde etmek için birbiriyle çelişen bu iki değerin titizlikle kontrol edilmesi pişirme işleminin hamur kalitesi açısından bir optimum noktada bitirilmesi gerekir (Kırcı, 2000).

Lignin Reaksiyonları: Orta lamel %70–80 oranında ligninden oluşmaktadır. Ancak bu toplamda %70–80 oranında lignin içeren sekonder çepere göre daha incedir. Sonuç olarak orta lamel toplam ligninin %20'sini oluşturmaktadır. Kraft hamur üretimi süresince lifleri birbirine yapıştırıcı rol oynayan ve orta lamelde bulunan ligninden önce sekonder çeperdeki lignin çözünmektedir (Alen, 1999). Geleneksel yumuşak odun kraft hamurlarının üretiminde ligninin çözünmesi (uzaklaştırılması) başlangıç, yoğun ve kalıntı delignifikasyonu olmak üzere üç safhada gerçekleşmektedir. Başlangıç delignifikasyonu fazı 140⁰C'nin altında vuku bulmaktadır ki, bu fazda uzaklaştırılan lignin miktarı oldukça azdır (toplam ligninin %20-25'i). Uzaklaştırılan hemiselüloz miktarının yaklaşık %40 civarında olması yönüyle de bu safhanın seçiciliği oldukça düşüktür (Sjostrom, 1993; Alen, 1999). 140⁰C'nin üzerine çıkıldığında delignifikasyon hızlanırken, yoğun delignifikasyon safhası olarak isimlendirilen bu safhada ligninin %70-80'i uzaklaştırılmış olur. Bu noktada lignin çözünmesi S₂ tabakasında başlar ve orta lamele doğru ilerler. Bu safhadaki delignifikasyon tamamıyla OH⁻ ve HS⁻ iyon konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır. Yoğun delignifikasyon sonuna doğru orta lameldeki lignin

tükendiğinde, lifler hiçbir mekanik güce ihtiyaç duyulmadan serbest hale gelmeye başlar (Lindholm, 1993). Bir süre sonra uzaklaştırılan lignin miktarı hızla azalır ve delignifikasyon eğrisi yatayla paralele yakın bir eğim göstermeye başlar. Kalıntı delignifikasyonu denilen bu safhada karbonhidratların bozunma reaksiyonları başlar (Sjostrom, 1993; Alen, 1999).

Lignin fenil propan üniteleri arasındaki bağların türüne bağlı olarak delignifikasyona karşı farklı davranışlar sergilemektedir. Şöyle ki, ether bağları özellikle β -aril ether bağları pişirme süresince reaktif iken, karbon-karbon bağları genellikle daha stabildir. α ve β -aril ether bağları yumuşak ağaç ve sert ağaçlarda fazla miktarda bulunan bağ türleridir. Bu bağların kopması lignin degradasyonunu oransız (aşırı) bir şekilde artırmaktadır. Kraft yöntemiyle degrade edilen lignin doğal lignine göre daha az β -O-4 yapısına sahip olmaktadır (Gellerstedt ve Lindfors, 1984). Bu yüzden kraft pişirmesi süresince en önemli reaksiyonlar; serbest fenolik yapılardaki α ve β -aril ether bağlarının kopması, fenolik olmayan yapılardaki β -aril ether bağlarının kopması, demetilasyon ve kondensasyon reaksiyonları olarak dikkati çekmektedir.

Karbonhidrat Reaksiyonları: Kraft pişirmesinde delignifikasyonun seçiciliği oldukça düşüktür ve özellikle başlangıç delignifikasyonu safhasında olmak üzere karbonhidratların önemli miktarı, çoğunlukla hemiselülozlar, çözünmeye uğramaktadırlar. Karbonhidratların çözünmesi yoğun delignifikasyon fazında yavaşlarken, kalıntı delignifikasyonu fazında tekrar hızlanmaktadır. Selüloz alkali atağına karşı en dayanıklı polimer olmasına karşı kraft pişirmesi sırasında odundaki selülozun yaklaşık olarak %5'i çözünüp pişirme çözeltisine

geçmektedir. Kalıntı delignifikasyonu fazında selülozun bozunma reaksiyonu oldukça yüksek bir seviyeye ulaşır ki bu evrede selüloz yüzeyine tutunan ligninle birlikte çözünür (Fengel ve Wegener, 1989).

Kraft pişirmesi sırasında meydana gelen reaksiyonlar alkelen şişme, asidik yapıların nötralleşmesi, ester yapıların hidrolizi, hemiselülozların tekrar lifler üzerine tutulması, soyulma ve durdurma reaksiyonları, glikozitlerin hidrolizi (alkalen hidroliz, polisakkaritlerin oksidasyonu ve lignin hidrolizi) şeklinde gerçekleşmektedir. Bu reaksiyonların hamur kalitesi üzerindeki etkisi incelendiğinde hemiselülozların tekrar lif üzerine tutulmasının hamurun verimini arttırdığı, diğer reaksiyonların ise hamur verimini düşürdüğü tespit edilmiştir. Sonuçta, ağırlanabilir özellikte bir kraft hamuru üretiminde, çözeltideki alkalinin büyük bir kısmı (%75'i) yukarıda bahsedilen reaksiyonlarda kullanılırken, ancak %25'i amaçlanan delignifikasyon reaksiyonlarında tüketilmektedir (Christensen, 1981).

Kraft pişirme yöntemi ve hamur verimi üzerinde etkin olan faktörler 1. Kullanılan odun hammaddesine bağlı faktörler: odun türü, yonga kalitesi, rutubet içeriği, 2. Pişirme çözeltisine bağlı faktörler: kullanılan alkali miktarı, sülfidite oranı ve 3. Pişirme işleminin uygulanışına bağlı faktörler: kimyasal uygulama, çözelti\yonga oranı, maksimum sıcaklık, sıcaklık döngüsü ve süre olarak sıralanabilir. Ayrıca pişirme sonrasında elde edilen siyah çözeltiden beyaz çözelti hazırlanması ve siyah çözeltinin yakılmasıyla elde edilen enerjiden su buharı üretimi kraft pişirme operasyonlarında önem arz etmektedir (Kleppe, 1970; McDonough, 1998).

Kağıt hamuru üretiminde verim artışı, karbonhidrat kaybının veya uzaklaştırılan lignin miktarının azaltılmasını veya bu iki faktörün kombinasyonunu kapsayan farklı üç yolla sağlanabilmektedir (Kırcı, 2000).

Bu noktadan hareketle verimi artırmada basit bir yöntem de; pişirme süresini düşürerek yüksek kappa numarası elde etmektir. Kappa numarasındaki her on birimlik artış yaklaşık olarak verimde %1,5'luk bir artışa sebep olmaktadır. Bu tür verim artışının bir sakıncası; direnç değerlerindeki azalmadır. Kappa numarası artarken direnç değerleri düşer ve dövme zamanı artar. Bazı ilave maddelerle bir takım direnç değerleri yeniden kazandırılabilir. Fakat, bunun da dezavantajı, güç kaybını artırmasıdır (Ateş ve Kırcı, 2001).

Kraft hamuru üretiminde kullanılan hammaddeden, ligninin uzaklaştırılması için, gerekli alkali konsantrasyonu, normal olarak çözünebilen hemiselülozların çözeltiye geçmesini sağlayacak kadar yüksektir. Yani degrade olan hemiselüloz miktarının azaltılması, verimi artırmanın bir yolu olacaktır. Odun polisakkaritlerinin alkalen degradasyonundaki ekonomik önemi ve bu konuya olan temel ilgi sebebiyle, bunları alkalen etkilere karşı stabilize etme ihtiyacı ortaya çıkmıştır. Alkali degradasyonuna karşı polisakkaritleri stabilize etmek amacıyla indirgeyici ve oksidize edici olarak alkali polisülfid, AQ ve NaBH_4 gibi kimyasalların kullanılabileceği bildirilmektedir.(Courchene, 1998). Bütün başarılı metotlar, soyulma reaksiyonuna katılmaması için azalan son uç grupların modifikasyonuna dayalıdır.

Bunun dışında hamurun verimini ve direnç özelliklerini arttırmak amacıyla tüketilen alkali miktarı, pişirme sıcaklığı veya diğer çeşitli kimyasal maddelerin

ilavesini kapsayan yöntemlerle kraft pişirmesi üzerinde yapılan modifikasyonlar yöntemin optimizasyon çalışmalarını hızlandırmaktadır (Kleppe, 1970; McDonough, 1998). Bu düşünceden hareketle yapılan literatür araştırmalarında artan etkili alkali (EA) konsantrasyonunun meydana gelen karbonhidrat ve lignin kaybı neticesinde hamur verimini düşürdüğü görülmüştür. Ayrıca EA oranının sabit tutulup çözeltiyonga oranının arttırıldığı durumlarda ise çözeltinin EA konsantrasyonunun azaldığı ve buna bağlı olarak delignifikasyon hızının düştüğü elde edilen hamurun kappa numarasının arttığı gözlenmiştir. Bunun dışında kraft pişirme çözeltisine artan oranda Na_2S ilavesinin daha seçici bir delignifikasyona neden olduğu ve hemiselülozları kararlı hale getirerek verimi arttırdığı görülmüştür. Ayrıca pişirme sıcaklığının yükseltilmesiyle pişirme hızının arttığı ve pişirme süresinin kısaldığı, sıcaklığın düşük tutulmasıyla da reaksiyon hızının düştüğü, delignifikasyon reaksiyonlarının başladığı kritik sıcaklığa (140°C) ani çıkıldığı durumlarda ise çözeltinin yongalara penetrasyonunun yeterli düzeyde gerçekleşmeden pişirme reaksiyonlarının başladığı ve bunun neticesinde alkalinin yonga içerisine daha fazla ilerleyememesi sonucu elek artığı oranının arttığı gözlenmiştir. Pişirme işleminin uzatılmasıyla da hücre çeperinden daha fazla lignini uzaklaştırmak mümkündür. Ancak, pişirmede kullanılan kimyasallar bir süre sonra karbonhidrat kısmını (selüloz, hemiselüloz) da bozundurmaya başlar. Selüloz molekülleri üzerine olan kimyasal ataklar sonucu molekül zinciri kopmaya ve tahrip olmaya başlar. Bu yüzden hamurun sağlamlık özelliklerini muhafaza etmek için çok uzun süreli pişirmelerden kaçınılır (Kırcı, 2000).

Bahsedilen tüm bu bilgiler ışığında hamurun verimini ve direnç özelliklerini artırmak amacıyla gerek pişirme kazanının dizaynında yapılan modifikasyonların, gerekse alkali atağına karşı polisakkaritleri stabilize etmek için eklenen kimyasalların neticesinde hamur verimindeki artışın max. %10 olabileceği bildirilmektedir (Courchene,1998).

Bu amaçla çalışmamızda biyolojik muameleye tabii tutulan örnekler kraft yöntemi üzerinde yapılacak modifikasyonlarla pişirilecek ve mantar muamelesinin ve ilave edilen kimyasalların kağıt hamuru ve kağıt özellikleri üzerine olan etkileri araştırılacaktır.

2.9.2. Polisüfit Pişirmesi

Kraft yönteminde kuvvetli alkali ortamda meydana gelen polisakkarit bozunma reaksiyonları neticesinde verim kaybı daha fazla olmaktadır. Ancak bazı maddelerin ilavesi ile veya pişirmenin yapıldığı ekipmanlarda yapılacak değişikliklerle kraft pişirmesinin modifiye edilmesi belirli sınırlar içerisinde kraft hamurunun verimini arttırmaktadır.

Son yıllarda hamurun verimini artırmak adına ya da hamur özelliklerini değiştirmek adına kraft ya da alkali pişirmelerine birtakım kimyasalların eklenmesini kapsayan çeşitli metotlar üzerinde çalışılmaktadır. Dithionite, sodyum borhidrür, hydrazine gibi bazı kimyasallar şimdiye kadar teorik olarak ilgi çekmekle birlikte bu tip kimyasalların kullanımı geleneksel kraft yönteminin üretim maliyetlerini aşmayacak düzeyde olmalıdır (Venemark, 1964).

Hamur verimini artırmak ya da hamur özelliklerini değiştirmek adına bilinen en eski yöntem polisüfit (PS) ilavesidir. Hamurun tonu başına yaklaşık 70

kg sülfür kullanıldığında yumuşak odun tüketiminin %10-12 oranında azaldığı belirtilmiştir. Pişirme sıvısından sülfürü geri kazanmak mümkün olduğu takdirde sülfür ilavesi ek bir kazanç sağlayabilir. PS'nin küçük bir miktarı çeşitli yollarla pişirme sıvısından tekrar geri kazanılabilir; ancak yüksek miktarı sülfitin polisülfite dönüştürülmesinde bazı önemli sonuçlar doğurmaktadır. Sülfitin polisülfite dönüştürülmesinde yatırım ve işletme maliyetleri de oldukça artmaktadır. Dolayısıyla bu noktada yöntemin kraft pişirmesinden daha ucuz olabileceğini düşünmek zor bir olasılık olmakla birlikte dikkat edilmesi gereken tek husus poli-hamurların kalitesi olmaktadır (Venemark, 1964).

PS pişirmesinde kraft pişirmesine göre hidroksit konsantrasyonu daha hızlı düşmektedir. Çünkü polisülfid sülfürü hidroksit ile tepkime vermekte ve organik materyalleri oksidize etmektedir. Düşük hidroksit konsantrasyonuna rağmen lignin çözünürlüğü PS pişirmelerinde kraft pişirmelerine nazaran daha hızlı olmaktadır. Yapılan çalışmalar neticesinde indirgeyici ve oksidize edici kimyasallar varlığında kraft pişirmesinde karbonhidratların hidroksiti çok hızlı bir şekilde tükettiği ve bunun neticesinde lif çeperi içerisindeki hidroksit konsantrasyonunun lignini çözecek kadar yeterli olmadığı ve bunun sonucunda yüksek hidroksit konsantrasyonuna rağmen lignin çözünürlüğünün daha düşük olduğu görülmüştür (Venemark, 1964).

Ivanova ve ark.(1974) yapmış oldukları çalışmada çam ve huş gibi iki farklı odun türünü kraft ve PS metotlarıyla pişirmişler ve çalışmalarının neticesinde PS pişirmesinin kraft pişirmesine nazaran daha seçici olduğunu ve artan sülfür konsantrasyonu bu seçiciliğin daha da arttığını tespit etmişlerdir.

Çam odunlarında hamur verimi ilave edilen her bir PS sülfürü yüzdesi için %1–1,5 oranında artış gösterirken, hamur veriminde artış tespit edilmiştir. Mekanik direnç özelliklerinin ise PS hamurlarında kraft hamurlarından daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir. Bir başka çalışmada PS ilavesinin hamurun yırtılma direnci üzerinde olumsuz bir etki göstermediği (Jiang, 1995), diğer bir çalışmada ise PS ilaveli hamurlarda polisülfite hamurlarının liflendirilmesindeki farklılığa bağlı olarak yırtılma direncinin daha düşük, zero span çekme direncinin ise daha yüksek olduğu belirtilmiştir (Jameel ve ark., 1995).

PS hamur üretiminde hamurun verimi sülfür miktarına, eklenen polisülfite, odun türüne ve hamur üretim koşullarına bağlı olmak üzere farklılık göstermektedir. Alkalen koşullar altında ve 100-120° C gibi nispeten düşük sıcaklık derecelerinde polisülfür bileşiklerinin polisakkarit zincirlerindeki indirgen uç gruplarını aldonik asitlere oksitlediği ve bu şekilde soyulmaya karşı kararlı hale getirdiği bilinen bir durumdur (Venemark, 1964, Hakanen ve Teder, 1997).

Tam kuru odun ağırlığına oranla %12 oranında PS sülfürü kullanımı hamurun verimini %11 oranında arttırmıştır (Sanyer ve Laundrie, 1964). Tam kuru odun ağırlığına oranla %3 oranında kullanımı ise 35 kappa numarasında hamurun verimini %4,5 oranında arttırmıştır (Dillen ve Noreus, 1967). Bunun dışında gerçekleştirilen yüksek delignifikasyonlu pişirmelerde (extended cooking), tam kuru odun ağırlığına oranla %2 PS ilavesinin 25-30 kappada hamurun verimini %2,5, 15-25 kappada %2 ve 8-12 kappada %1,5 oranında artırdığı belirtilmiştir (Jiang, 1995). Yapılan benzer bir çalışmada da artan delignifikasyon derecesine bağlı olarak verimdeki artışlar giderek azalmıştır (Jameel ve ark., 1995).

PS hamurları kraft hamuruyla karşılaştırıldığında aynı pişirme koşullarında daha düşük kappa numaralarında hamurlar vermektedirler (Dillen ve Noreus, 1967). PS ilavesiyle artan hamur verimi yanında elde edilen daha düşük kappa derecesindeki hamurların ağartma masraflarını azaltabileceği, ağartma atık sularından kaynaklı çevresel etkileri minimuma indirebileceği (Pekkala, 1986; Jameel ve ark., 1995); ancak pişirme sonrası kimyasalların geri kazanımının da daha zor olacağı ifade edilmiştir (Venemark, 1964; Hakanen ve Teder, 1997; Jameel ve ark., 1995; Griffin ve ark., 1995).

Ayrıca PS hamurlarındaki ligninin kraft hamurlarındaki lignine göre ağartmada daha fazla reaktif olması yönüyle düşük kappadaki PS hamurlarının ağartılmasının daha kolay olduğu belirlenmiştir (Teder ve Tormund, 1981; Pekkala, 1986).

Eşit kappa numarasındaki kraft ve PS hamurları viskoziteleri açısından değerlendirildiğinde PS pişirmesinde selüloz degradasyonunun daha az olması nedeniyle viskozite değeri daha yüksek olmakta ve ayrıca odun bileşenlerindeki kaybın daha az olması yönüyle de hamurun verimi artış göstermektedir (Dillen ve Noreus, 1967; Çöpür ve ark., 2003). Yumuşak ağaçlarda PS hamurunun verimindeki artış glukomannan ve xylan'ın stabilizasyonu ile gerçekleşirken (Jiang, 1995), sert ağaçlarda verimdeki artış xylan'ın tek başına stabilizasyonu ile gerçekleşebilmektedir (Gullichsen, 1999).

2.9.3. Kraft-Antrakinon (AQ) Pişirmesi

AQ'nun pişirme ortamında karbonhidratları stabilize ederek verimi arttırdığı, ayrıca delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandığı ilk kez Holton

(1977) tarafından keşfedilmiştir (Kırcı, 2000). Özellikle sülfiditenin düşük olduğu durumlarda AQ'nun delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandığı, yüksek olduğu durumlarda ise delignifikasyon üzerindeki etkisinin düşük olduğu gözlenmiştir (Hakanen ve Teder, 1997). Yapraklı ağaç türleri için %0,05; iğne yapraklı ağaç odunu türleri için %0.1–0.2 AQ kullanımı optimum bulunmuştur. Pilot tesis ve fabrika ölçeğinde yapılan çalışmalar %0,05 AQ kullanımı ile %1 verim artışı elde edilebileceğini göstermiştir (Kırcı, 2000). Ayrıca %0.11'in altında AQ kullanımının çevre açısından herhangi bir soruna neden olmadığı bildirilmiştir (Holton, 1997).

Yapılan bir çalışmada %0.1 AQ ilavesiyle kappa numarası 16'da hamurun verimi %1, kappa numarası 24'te hamurun verimi %0.5 oranında artarken, kappa numarası 10'da ise ölçülebilir bir artış gözlenememiştir. Ayrıca AQ ilavesinin hamurun yırtılma direncini düşürdüğü tespit edilmiş olup selüloz zincirinde meydana gelen kırılmalar bunun sebebi olarak görülmüştür (Jiang, 1995). Bunun aksine buğday saplarından soda-oksijen-AQ yöntemiyle yapılan bir çalışmada artan hamur verimi yanında, kağıt hamurunun fiziksel ve optik özelliklerinin de arttığı ve düşük kappada hamurlar elde edildiği belirtilmiştir (Eroğlu, 1986).

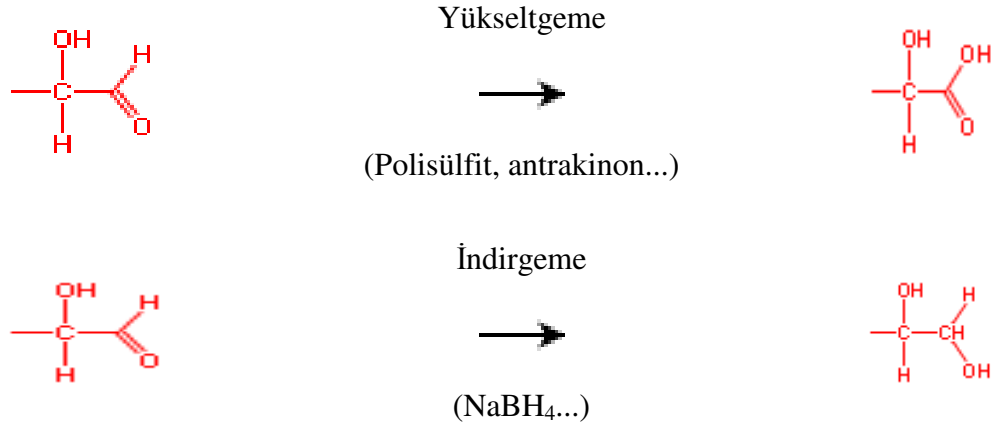
AQ'nun verim arttırıcı yönü pişirme sırasında polisakkarit zincirindeki indirgen uç grupları aldonik asit uç gruplarına dönüştürerek kararlı hale getirmesinden kaynaklanmaktadır. Yani AQ lignin çözünmesini arttırmakta, karbonhidratları ise stabilize etmektedir (Tutuş, 2000). Bunun haricinde polisülfürce zengin kraft pişirme çözeltisine AQ ilavesi ile yapılan pişirmelerde de verim artışı sağlanmıştır (Jiang, 1995; Jameel ve ark., 1995; Griffin ve ark., 1995).

Bunun dışında Mohiuddin ve ark.(2005) hint kenevirinin biyolojik kağıt hamuru üretiminde soda-AQ ve kraft yöntemleriyle birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar ve soda-AQ yöntemiyle %48 verimle hamur elde etmişlerdir. Ayrıca AQ ilavesinin delignifikasyon reaksiyonlarını hızlandırması neticesinde pişirme süresini %50 oranında düşürdüğü bildirilmektedir. Bunun haricinde biyolojik muamele sonrasında uygulanan AQ ilaveli pişirmelerde hamur veriminin arttığı ve daha düşük miktarda alkali tüketilerek üretim maliyetlerinin düştüğü bildirilmektedir (Du Plooy ve ark., 1998).

2.9.4. Sodyum Borhidrür (NaBH_4) Modifikasyonlu Pişirme

Kağıt hamuru üretimi ile ilgili araştırmalarda bu zamana kadar kullanılan indirgen kimyasallardan birinin de sodyum borhidrür (NaBH_4) ve sodyum perborat olduğu belirtilmektedir. Bunların sudaki çözeltileri biraz alkali olup alkali koşullarda oldukça stabildir (Hafızoğlu, 1982).

Sülfat pişirmesine katalizör olarak ilave edilen NaBH_4 polisakkarit zincirindeki indirgen uç grupları aldonik asit uç gruplarına dönüştürerek polisakkarit zincirini stabilize etmekte, böylece polisakkaritleri soyulma reaksiyonlarına karşı korumakta ve dolayısıyla hamurun verimini artırmaktadır (Tutuş, 2004; Tutuş ve Alma, 2005; İstek ve ark., 2005; Tutuş, 2006). Ancak meydana gelen soyulma reaksiyonu PS ve AQ pişirmesinde olduğu gibi bir yükseltgeme reaksiyonu ile değil, indirgeme reaksiyonu ile engellenmektedir (Anonim, 2006c). Bu durum Şekil 7’de gösterilmektedir.



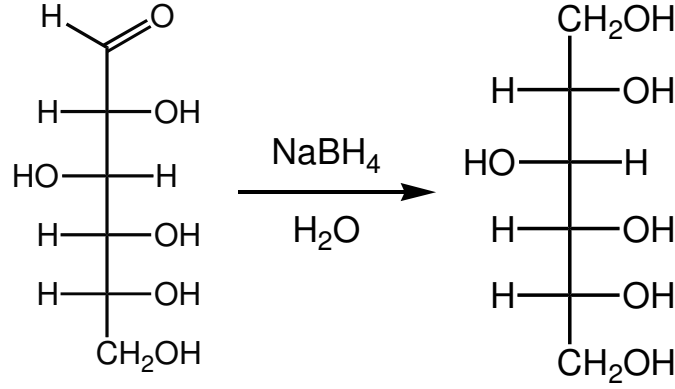
Şekil 7. Yükseltgeme ve indirgeme reaksiyonları (Anonim, 2006c).

Kraft yönteminde hamur verimi üzerine NaBH₄'ün etkisi başlıklı bir araştırmada kavak odunu %26 sülfidite, %16 aktif alkali ve 170 °C sıcaklıkta 3 saat süreyle pişirilmiş ve ortama %3 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde verimin %6.40 oranında artış gösterdiği tespit edilmiştir (İstek ve ark., 2005). Tutuş ve Alma (2005), buğday saplarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi sırasında pişirme çözeltisine %1.5 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin %2.95 oranında %1 NaBH₄ ilavesi ile %3.83 oranında arttığını tespit etmiştir. Gabir ve Khristov (1973), papirus saplarıyla kraft hamuru elde edilirken pişirme çözeltisine %1.5 NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin yaklaşık %5 oranında arttığını tespit etmiştir. Pettersson ve Rydholm (1961), huş yongalarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltisine %2 NaBH₄ ilave edildiğinde toplam hamur veriminin % 52.6'dan %59.2'ye yükseldiğini tespit etmiştir. NaBH₄ ilavesiyle hamurun veriminde meydana gelen artışlar yapılan diğer çalışmalarla da desteklenmiştir (Tutuş, 2004; Tutuş, 2006).

Okaliptüs yongaları üzerinde yapılan bir çalışmada NaBH_4 ilavesi ile hamurun kappa numarasının ve genel olarak direnç özelliklerinin düşüş gösterdiği belirtilmiştir (Foelkel ve Milanez, 1980). Bir başka çalışmada ise NaBH_4 ilavesi ile direnç özelliklerinde meydana gelen düşüşler verim artışına bağlanmıştır. Genellikle verim artışının hamurun yırtılma ve çekme sağlamlığı üzerinde olumsuz etki yaptığı belirtilmiş olup, kağıdın birim ağırlığında lif sayısındaki azalma ve artan hemiselüloz miktarına bağlı olarak azalan selüloz/hemiselüloz oranı ve daha kırılğan ve sert lifler bunun sebebi olarak gösterilmiştir (Anonim, 2006c). Ancak NaBH_4 ilavesi ile liflerin daha fazla esnekleşmesine bağlı olarak mukavemet değerlerinin arttığı çalışmalarda literatürde mevcuttur (Tutuş, 2004; Tutuş ve Alma, 2005).

Bunun dışında NaBH_4 ilavesi ile hamur viskozitesinin arttığı belirlenmiştir (Akgül ve ark., 2007). Ayrıca, pişirme esnasında katalizör görevi görerek işlem sıcaklığı ve pişirme süresinin kısa tutulmasını sağlamaktadır (Hafızoğlu, 1982; Tutuş, 2004).

Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde kağıtçılık sektöründe NaBH_4 kullanımının ağartmada sararmayı engelleyici bir etki gösterdiği (Abdulkhani ve ark., 2005; Ramos ve ark., 2003) ve mekanik hamurların peroksit ağartmasına ek kimyasal olarak kullanılıp peroksit stabilizesinin daha iyi sağlanmasına yardımcı olduğu (He ve ark., 2005; Wang ve ark., 2004) bilinmektedir. NaBH_4 ilavesi ile ağartılmış selülozun sararma eğiliminin azalmasıdaki neden sodyum borhidrürün indirgen uç grupları ve diğer aldehit keton gruplarını kolayca indirgeyerek hidroksil grubuna çevirmesidir. Bu durum Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 8. NaBH₄'ün aldehit keton guruplarını hidroksil gurubuna indirgeme reaksiyonu (Temiz, 2006).

Yapılan çalışmalarla NaBH₄'ün hamurun parlaklığını artırdığı belirlenmiştir (Temiz, 2006; Crowley ve ark., 2002). Sodyum borhidrürün selüloz kimyasında kullanılması ile karbonhidratların analizinde indirgenmiş olan şekerlerin tanınması kolaylaşır. Ligninin renk gruplarına etkisi nedeniyle sodyum borhidrür lignini koruyucu ağartma elemanı olarak kullanılmaktadır (Leary ve Wong, 1997). NaBH₄ gibi indirgeyici kimyasallar ile ağartmada düşük tutunumlu kağıt hamuru yüksek tutumlu hamura dönüşmekte ve elde edilen kağıtların görünüm ve baskı özellikleri iyileşmektedir. NaBH₄ gibi ağartıcılar ile beyazlatılmış hamurlar renkli ve temizlik kağıtlarında daha iyi bir gölge ve baskı izi vermektedirler (Tutuş, 2004; Tutuş ve Alma, 2005).

Yapılan literatür çalışmaları dikkate alınarak, çalışmamızda pişirmelerde kullanılması düşünülen NaBH₄ kağıt hamuru verimini artırarak kısıtlı oranda bulunan hammadde kaynaklarının daha verimli kullanılmasına katkıda bulunacak ve böylece bor minerallerinin ülke ekonomisine olan katkısı artırılacaktır. Ayrıca,

bilimsel olarak daha önce çalışılmamış olan “NaBH₄ ilaveli biyolojik kağıt hamuru üretimi” konusunu içeren bu çalışma ile NaBH₄ ve biyolojik kağıt hamuru üretiminin çevreye ve özellikle kağıt hamuru verimi üzerine etkileri ortaya konulacak ve diğer pişirme yöntemlerine göre (AQ ve PS ilaveli kraft pişirme) avantaj ve dezavantajları belirlenecektir. Bu çalışma biyolojik kağıt hamuru üretimi ile NaBH₄’ün birlikte kullanımını içeren yeni bir yaklaşımdır.

3. MATERYAL VE METOD

Bu araştırmaya konu olan kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odunu Adapazarı ilinin Geyve bölgesinden temin edilmiştir. Bu bölgede 500–600m rakımları arasında hammadde olarak bulunabilen kızılçam odunu 20-25cm çapında ve 15-20m boyunda olup, normal tepe ve gövde yapılı, çürüksüz, sağlam ve düzgün liflidir. Kızılçam odununun hacim yoğunluk değeri, ilkbahar odunu/yaz odunu oranı, diriodun/özodun oranı ve ağacın yaşı belirlenmiştir. Ağacın yaşı yıllık halkaların sayılması yoluyla belirlenmiştir.

Hacim yoğunluk değeri Tappi T 258 nolu standarda göre belirlenmiştir. İlkbahar/yaz odunu oranının belirlenmesinde 1.30m yükseklikten alınan seksiyondan Kuzey-Güney doğrultusunda özü de içine alan 2cm genişliğinde şeritler alınmış ve ölçümler bu örnekler üzerinde yapılmıştır. Alınan şeritlerin enine kesitleri zımparalanarak yıllık halkalar belirgin hale getirilmiştir. Daha sonra örneklerin enine kesitlerine yıllık halkalara dik doğrultuda özden geçen bir çizgi çizilmiş ve bu çizgi üzerinde 0.01mm hassasiyetinde kuzey doğrultudan başlamak üzere özden çevreye doğru ilkbahar odunu ve yaz odunu genişlikleri ağaç halkası sayma cihazı (Stereo Microscop) kullanılarak Bolu Ormancılık Araştırma Enstitüsünde ölçülmüştür. Daha sonra ilkbahar odunu toplam genişliğinin yaz odunu toplam genişliğine oranı ilkbahar/yaz odunu oranı olarak tespit edilmiştir. Aynı cihaz kullanılmak suretiyle kızılçam odununda öz odun ve yaz odunu genişlikleri belirlenmiş ve oranları öz/diri odun oranı olarak tespit edilmiştir.

Odun yongalarının hazırlanması amacıyla, kesilen tomruğun sahada kabukları uzaklaştırıldıktan sonra 6 eşit parçaya bölünerek Divapan Entegre Ağaç Panel San. Tic. A. Ş.'nin hammadde sahasına getirilmiştir. Burada yongalama ünitesindeki hakerde yongalama işlemi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan yongalar paketlenildikten sonra laboratuara getirilmiş ve elenmek suretiyle homojen yonga boyutları (1-3cm uzunluk ve 3-6mm kalınlık) pişirme öncesinde elde edilmeye çalışılmıştır. Odun yongalarının rutubet miktarları belirlenerek her bir pişirme işlemi için numuneler 500 gr (fırın kurusu) ağırlığında olacak şekilde (15 paket) paketlenmiştir. Bu paketlerden 5 adedi kontrol pişirmeleri (mantar ön muamelesiz) için hazırlanmış olup, kraft, kraft-AQ, PS, ve %2 ve 4 kraft-NaBH₄ metotları kullanılarak kontrol pişirmeleri gerçekleştirilmiştir.

Mantar muamelesi için kullanılan *C. subvermispora* (FP-90031-sp) Ormancılık Araştırma Merkezinden (Wisconsin, USA) temin edilmiş olup, çalışmamız için yeterli miktara artırılması aşağıdaki şekilde gerçekleştirilmiştir. Besi ortamı (40 gr patates dekstrozu-PDA + 960 ml destile su) otoklav içerisinde 121 °C'de 15 psi'lık basınçta, 20 dakika süreyle sterilize edilmiştir. Hazırlanan besi ortamı 200 °C'de 2 saat sterilize edilmiş olan petri kapları içerisine yüksekliği 3-4mm olacak şekilde aktarılmış ve belli bir süre soğumaya bırakıldıktan sonra mantar ekimi yapılarak inokule (aşılama) işlemi gerçekleştirilmiştir. Mantar aşılamaının ardından petri kapları 27±1°C sıcaklık ve %65±5 nisbi nem içeren inkübatörde 10 gün boyunca bekletilmiştir. Bu süre sonunda besi ortamı içerisinde yeterli gelişme gösteren mantar biyokütlesi odun yongaları ile muamele edileceği zamana kadar buzdolabında +4 °C'de saklanmıştır.

Mantarla ön muameleye tabi tutulmuş yongalardan kağıt hamurunun hazırlanması öncesinde optimum inkübasyon süresinin (OİS) belirlenmesi amacıyla diğer 4 yonga paketi ikişer haftalık periyotlarla (toplam 8 hafta süreyle) *C. subvermispora* (Pilát) Gilb & Ryvarden beyaz çürüklük mantarına ait lignin degradasyon yeteneği en iyi olan FP-90031-sp izolasyonu ile işleme tabi tutulmuş ve her iki hafta sonunda odun yongalarının kimyasal analizi yapılarak ve mantarın odunda neden olduğu ağırlık kayıpları belirlenerek optimum inkübasyon süresi belirlenmeye çalışılmıştır. Mantar ile odun yongalarının işleme tabi tutulması Blanchette ve ark. (1991) tarafından belirtilen metoda göre yapılmıştır. Bu işlemde mantar aşılama öncesinde yongalar %65 nem içeriğine sahip oluncaya kadar suda bekletilmiş olup, ayrıca mantar aktivitesini artırmak amacıyla yongalar fırın kurusu ağırlığına oranla %0.5 CSL ile muamele edilmiştir. Bundan sonra odun yongaları kontaminasyonun önlenmesi amacıyla 121 °C'de 15 psi'lık basınçta, 20 dakika süreyle otoklavlanmıştır.

Otoklavlanan odun yongaları laminar hava kabini içerisine taşınmış ve %0.0005 (5gr mantar/ton odun) olacak şekilde aşılama işlemi gerçekleştirilmiştir. Aşılama yongalar büyük cam şişelere yerleştirilmiş ve cam şişelerin ağzı rutubetli hava girişini sağlamak amacıyla gazlı bezle kapatılmıştır. Mantarın odun yongaları üzerindeki etkinliğini sağlamak amacıyla gerekli olan optimum koşulların ($27\pm1^{\circ}\text{C}$ sıcaklık ve $\%65\pm5$ nisbi nem) sağlandığı bir odada yongalar biyolojik ön muameleye tabi tutulmuşlardır.

İnkübasyon süresi sonunda yongaların üzerindeki mantar miselleri elle temizlendikten sonra toplam yonga kütesinin yaş haldeki ağırlığı tespit edilmiş ve

yongalar büyük bir poşet içerisinde 20 dakika süreyle karıştırılarak homojen rutubet dağılımı sağlanmaya çalışılmıştır.

Farklı inkübasyon sürelerinde meydana gelen ağırlık kaybı aşağıdaki formülle hesaplanarak belirlenmiştir (Yalınkılıç, 1987).

$$W1 = \frac{(Wi - Wf) \times 100}{Wi}$$

W1= Ağırlık kaybı (%)

Wi= İlk ağırlık (fırın kurusu, gr)

Wf= Mantar muamelesi sonrası ağırlık (fırın kurusu, gr).

Ayrıca mantar aşılması yapılmayan bir adet yonga paketinde de gerekli olan kimyasal analizler yapılarak mantarın odunun kimyasal yapısında neden olduğu değişimler tespit edilmeye çalışılmıştır. OİS'nin belirlenmesinde başlıca holoselüloz/lignin oranı bu çalışmada baz alınmıştır. Kimyasal analizlerin gerçekleştirilmesinde kontrol ve mantar muameleli kızılçam yongaları hava kurusu haline getirildikten sonra, Tappi T 11 standart yöntemine göre laboratuvar tipi Wiley değirmeninde öğütülerek 40 meshin altına geçen örneklerde aşağıdaki testler gerçekleştirilmiştir. Kuru madde (Tappi T 11), holoselüloz (Wise, 1952), lignin (Tappi T 222) miktarları ve alkol-benzen (Tappi T 204) ve %1 NaOH (Tappi T 212) çözünürlük oranları belirlenmiştir.

Yapılan kimyasal analizler neticesinde 4 haftalık sürenin optimum inkübasyon süresi olarak belirlenmesi dolayısıyla geri kalan 5 adet yonga paketi daha önce açıklandığı şekilde mantar ile muamele edilmiş ve bu muamele süresi sonunda kraft, kraft-AQ, PS, ve %2 ve 4 kraft-NaBH₄ metotları kullanılarak biyolojik ön muameleli pişirme işlemleri gerçekleştirilmiştir.

Hamur hazırlama işlemleri 15 litre kapasiteli, 25 kg/cm² basınca dayanıklı, 4 devir/dk hızla çalışan, elektrikle ısıtılan ve otomatik ısı kontrollü laboratuvar tipi döner kazanda gerçekleştirilmiştir. Pişirme işlemlerinin tamamı %30 sülfidite ve %20 aktif alkali bazında gerçekleştirilmiştir. Kazanın doldurma ve boşaltma işlemleri elle yapılmış olup 5 kontrol ve 5 mantar ön muameleli olmak üzere toplam 10 adet pişirme işlemi gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4).

Pişirme sonunda hamur 150 mesh'lik elek üzerinde bol su ile siyah çözelti uzaklaştırılıncaya kadar yıkanmıştır. Yıkama sonrasında hamur, laboratuvar tipi hamur desintegratöründe 10 dakika açıldıktan sonra yarık açıklığı 0.15 mm olan vakumlu eleklerde elenmiştir. Elenen kısım, sıkılarak yaklaşık 20–30 kuru madde içerecek hale getirilerek polietilen torbalara konulmuş ve hamurların rutubet değerleri Tappi T 264 standart yöntemine göre belirlenmiştir. Elenmiş hamur verimleri elek üzerinde kalan hamur ağırlığının (fırını kuru) başlangıçta kazana konulan yonga ağırlığına (fırın kuru) oranı olarak verilmiştir. Toplam verim ise elenmiş hamur ve elek artığı miktarının toplamının (fırın kuru) başlangıçta kazana konulan yonga ağırlığına (fırın kuru) oranıyla belirlenmiştir. Ayrıca hamurların viskozite (SCAN-cm. 15:88), ve kappa numaraları (Tappi T 236) belirlenmiştir.

Çizelge 4. Kontrol ve mantar muameleli kızılçam yongalarının pişirilmesinde uygulanan deney planı.

Piştirme No:	Piştirme Yöntemi	Aktif Alkali (%Na ₂ O/fırın kurusu odun)	Sülfidite (%Na ₂ O/fırın kurusu odun)	Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi (dk.)	Maksimum Sıcaklıkta Piştirme Süresi (dk.)	Maksimum Piştirme Sıcaklığı (°C)	% AQ (fırın kurusu odun)	%Sülfür (fırın kurusu odun)	% NaBH ₄ (fırın kurusu odun)
1. piştirme	kraft	20	30	90	90	170	-	-	-
2. piştirme	kraft+AQ	20	30	90	90	170	0.1	-	-
3. piştirme	PS	20	30	90	90	170	-	4	-
4. piştirme	Kraft+NaBH ₄	20	30	90	90	170	-	-	2
5. piştirme	Kraft+NaBH ₄	20	30	90	90	170	-	-	4
6. piştirme	Biyo-kraft	20	30	90	90	170	-	-	-
7. piştirme	Biyo-kraft+AQ	20	30	90	90	170	0.1	-	-
8. piştirme	Biyo-PS	20	30	90	90	170	-	4	-
9. piştirme	Biyo-kraft+NaBH ₄	20	30	90	90	170	-	-	2
10. piştirme	Biyo-kraft+NaBH ₄	20	30	90	90	170	-	-	4

Hamurlar Tappi T 248 standardına göre PFI dövücü kullanılarak 6000 ve 12000 devirlerde dövülmüştür. Her bir dövme kademesinde ISO 5267-1 standardına göre Schopper Riegler aletinde hamurların serbestlik dereceleri belirlenmiştir. Rapid Köthen laboratuvar deney kağıdı makinesinde, ISO 5269-2 standardına göre ortalama 70 g/m² olacak şekilde her bir hamur için 10 adet deneme kağıdı yapılmıştır.

Üretilen deneme kağıtları Tappi T 402 standardına göre (23±2 °C sıcaklık, %50±2 bağıl nem) 24 saat kondisyonlandıktan sonra kağıtların gramaj (Tappi T 410), kalınlık (Tappi T 411), parlaklık (ISO 2469), opaklık (ISO 2471) ve direnç özelliklerinden kopma (ISO 1924), patlama (ISO 2758) ve yırtılma (ISO 1974) özellikleri belirlenmiştir. Elde edilen veriler varyans analizi (ANOVA) ile SPSS 11.0 paket programı kullanılarak değerlendirilmiş olup ortalamaların mukayesesi Duncan testiyle gerçekleştirilmiştir ($\alpha=0.05$).

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Kullanılan Odun Hammaddesine Bağlı Özellikler

Bu çalışmada kullanılan kızılçam odununun yaşı, yoğunluğu, diri/öz odun ve ilkbahar/yaz odunu oranı gibi özellikleri Çizelge 5’de gösterilmiştir.

Çizelge 5. Kullanılan odun hammaddesine bağlı özellikler.

Özellik	Tespit
Yaş, yıl	80
Yoğunluk, g/cm ³	0.47
Diri odun/ öz odunu oranı (uzunluk)	2.24
İlkbahar odunu/yaz odunu oranı (uzunluk)	3.60

4.2. Biyolojik Degradasyon Sonucunda Ağırlık Kaybı ve Kimyasal Değişim

C. subvermispora mantarıyla biyolojik degradasyona uğratılan kızılçam yongalarında, farklı inkübasyon sürelerine bağlı olarak meydana gelen ağırlık kaybı ve kimyasal içeriklerindeki değişimlere ilişkin bulgular Çizelge 6’da genel olarak verilmiştir.

Çizelge 6. Farklı inkübasyon sürelerinin kimyasal içerik üzerine etkileri ve meydana gelen ağırlık kaybı.

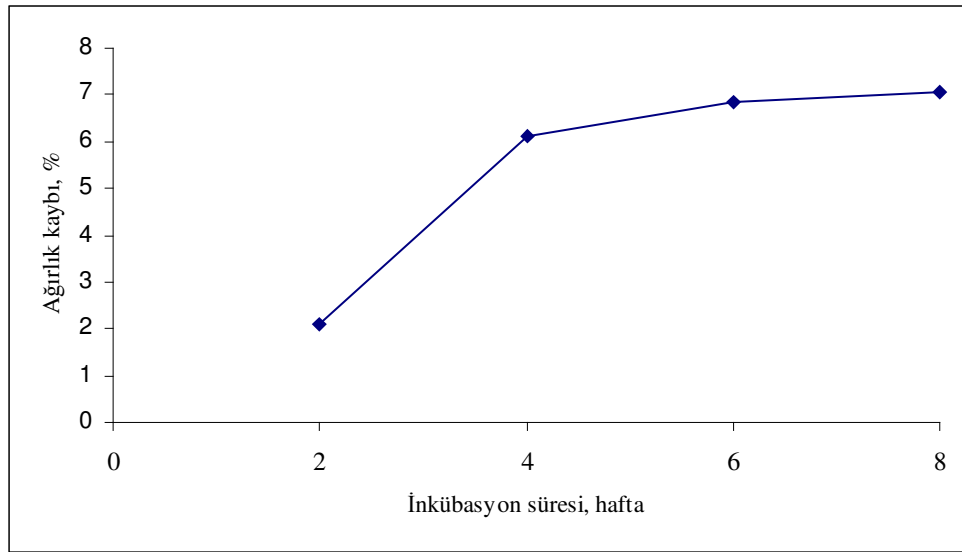
Hammadde *	İnkübasyon süresi, hafta				
	Kontrol	2 hafta	4 hafta	6 hafta	8 hafta
Ağırlık kaybı, %	-	2.10 ± 0.07	6.13 ± 0.06	6.85 ± 0.07	7.05 ± 0.07
Lignin, %	25.1 ± 0.21	24.8 ± 0.28	24.3 ± 0.07	23.3 ± 0.28	22.6 ± 0.28
Holoselüloz, %	72.5 ± 0.21	72.8 ± 0.14	73.9 ± 0.35	74.7 ± 0.21	75.4 ± 0.28
Ekstraktif, %	1.86 ± 0.03	1.30 ± 0.04	1.18 ± 0.01	1.13 ± 0.01	1.06 ± 0.03
%1 NaOH Çözünürlüğü, %	13.1 ± 0.49	16.7 ± 0.42	19.1 ± 0.35	20.5 ± 0.42	21.6 ± 0.71

* Ağırlık kaybı ve kimyasal değişim sonuçları iki denemenin ortalamasıdır.

C. subvermispora mantarı ile muamele edilen kızılçam yongalarındaki yüzde ağırlık kayıpları, inkübasyon süresine bağlı olarak Şekil 9’da gösterilmiştir. Mantar muamelesi sonucunda oluşan ağırlık kaybının sebepleri, besince zengin paranza hücrelerinin degradasyonu (Villalba, 2003) ve mantar misellerince

hücre çeperi bileşenlerinin metabolize veya modifiye edilmesi olarak belirtilmiştir (Highley ve Murmanis, 1987).

Elde edilen veriler doğrultusunda 2, 4, 6 ve 8 haftalık mantar uygulamaları sonucunda sırasıyla %2.1, %6.13, %6.85 ve %7.05 olmak üzere inkübasyon süresi ile doğru orantılı ağırlık kaybı belirlenmiştir. Elde edilen değerlerin istatistikî analiz sonuçları (Ek A), inkübasyon süresinin ağırlık kaybı üzerine önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.001$). Inkübasyon süresine bağlı olarak ağırlık kaybında azalan bir artış görülmekle beraber en hızlı ağırlık kaybının 4. haftada gerçekleştiği belirlenmiştir (Şekil 9).

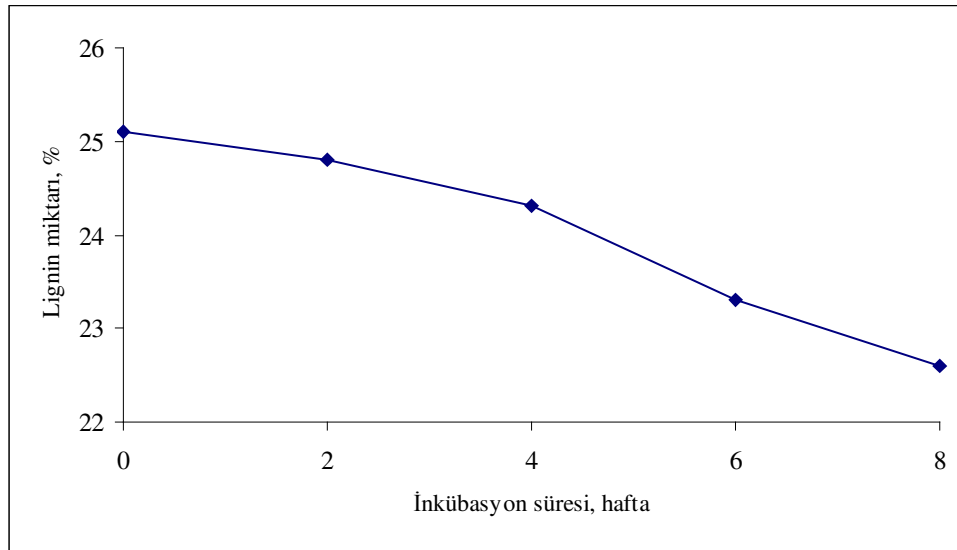


Şekil 9. *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak meydana gelen ağırlık kaybı.

Bu çalışmada inkübasyon süresine bağlı olarak gözlemlenen ağırlık kaybı literatür bulguları ile paralellik göstermektedir. Aynı mantar ile muamele edilen *Pinus taeda* için 2 ve 8 hafta sonunda yaklaşık olarak %2 ve %9'luk ağırlık kayıpları, Akhtar ve ark. (1992) tarafından belirlenmiştir. *Pinus taeda* yongalarına

4 haftalık mantar uygulaması sonucunda Mendonça ve ark. (2002) %3, Villalba ve ark. (2003) ise %5.9 miktarında ağırlık kaybı belirlemişlerdir.

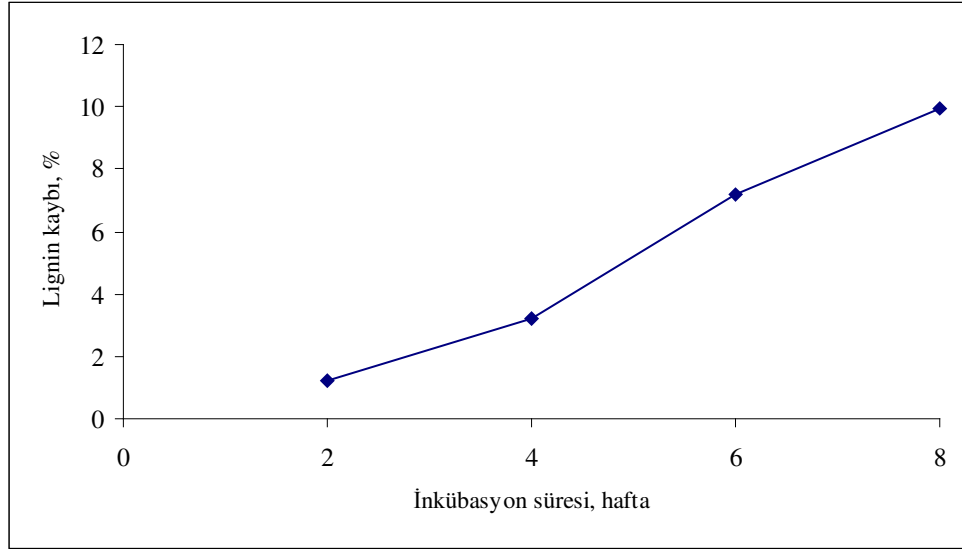
Farklı inkübasyon sürelerinde, *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarının lignin miktarları Şekil 10'da verilmiştir. *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarındaki lignin kaybının inkübasyon süresine bağlı olarak değişimleri ise Şekil 11'de gösterilmiştir. Lignin polimerlerinin oldukça kompleks yapıda olması nedeniyle mantar muamelesi sonucunda oluşan lignin degradasyonu tam olarak açıklanamamaktadır. Lignin yapısı tekrar eden üniteler içermemekte ve buna bağlı olarak kolaylıkla hidrolize olmamaktadır (Hammel, 1996).



Şekil 10. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen lignin miktarları.

İnkübasyon süresine bağlı olarak lignin miktarı azalmakta olup 2, 4, 6 ve 8 haftalık mantar uygulamaları sonucunda %1.20, %3.19, %7.17 ve %9.96 oranlarında lignin kaybı belirlenmiştir. En hızlı lignin kaybı, 6. haftanın sonunda

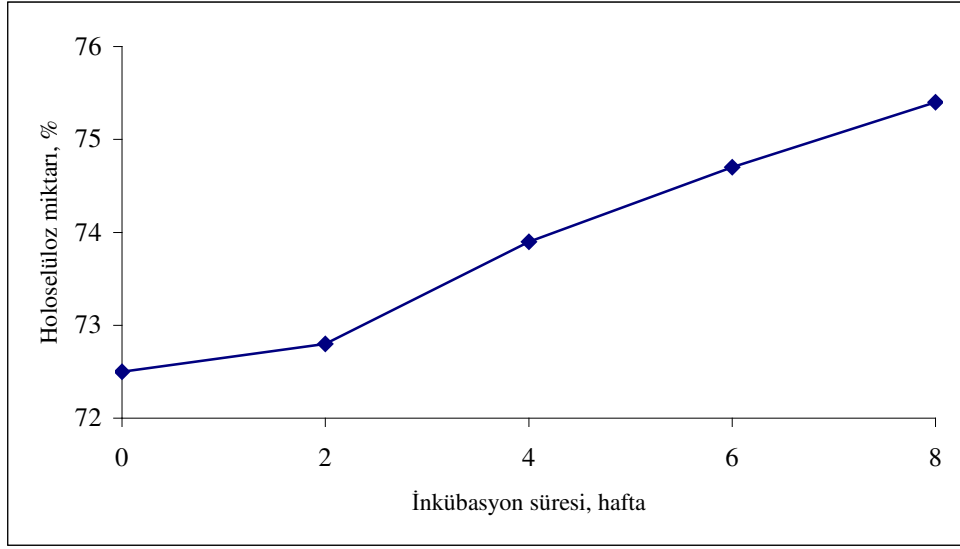
gözlemlenmiştir. İstatistikî analiz sonuçları (Ek B), inkübasyon süresinin, odunun lignin kaybı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.01$).



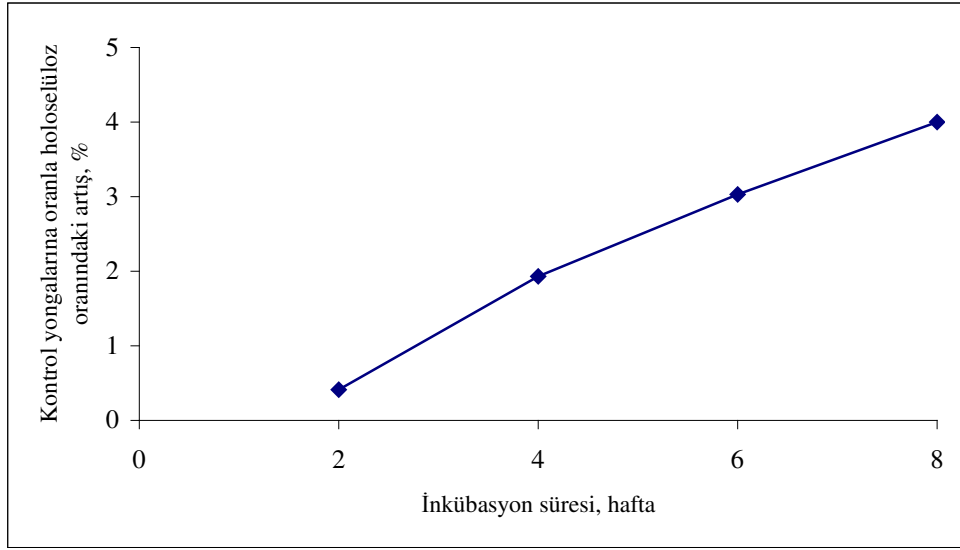
Şekil 11. *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak lignin miktarında meydana gelen değişim.

Villalba ve ark. (2000), *C.subvermispora* ile muamele ettikleri *Pinus taeda* yongalarındaki lignin kayıp miktarlarını, 2, 4 ve 6 hafta için sırasıyla %4.66, %6.77 ve %10.6 olarak göstermişlerdir. Diğer taraftan Mendonça ve ark. (2002) ise aynı uygulamada oldukça yüksek miktarlarda lignin kaybı belirlemiş ve kayıp miktarlarını 2, 4 ve 8 hafta için sırasıyla %9.6, %10.7 ve %16.6 olarak belirtmişlerdir. Lignin miktarında 2 haftalık inkübasyon süresi sonunda meydana gelen küçük miktardaki kayıp oranı, mantar muamelesinin ilk safhalarında lignin degradasyonunun çok fazla gerçekleşmediğini gösterse bile, odunun kimyasal yapısında meydana getirmiş olduğu değişimin hamur özellikleri üzerine etkili olduğu literatürde belirtilmiştir (Villalba, 2003).

Farklı inkübasyon sürelerinde *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarının holoselüloz miktarları Şekil 12’de verilmiştir. *C. subvermispora* mantarı ile muamele edilen kızılçam yongalarındaki holoselüloz miktarının kontrol yongalarına oranla değişimi ise Şekil 13’te inkübasyon süresine bağlı olarak gösterilmiştir. Literatürde de (Eriksson ve Kirk, 1985) belirtildiği üzere mantar muamelesi, odundaki bir kısım düşük molekül ağırlığındaki karbonhidratları degrade ederek, holoselüloz miktarında azalmaya sebebiyet vermektedir. Bu ise mantar muamelesi sonucunda odundaki holoselüloz miktarının inkübasyon süresine bağlı olarak azalmasını kaçınılmaz kılmaktadır. Diğer taraftan, muamele edilen odundaki holoselüloz oranı ise kontrol yongaları baz alındığında, özellikle mantar muamelesi sonucunda lignin miktarındaki daha yüksek oransal azalmaya bağlı olarak artış göstermektedir. Bu çalışmada 2, 4, 6 ve 8 hafta süreyle mantar uygulamaları sonucunda, holoselüloz oranında kontrol yongalarına nazaran %0.41, %1.93, %3.03 ve %4 artış belirlenmiştir. Holoselüloz oranındaki en hızlı artış 2. haftadan sonra gerçekleşmiş olup, oran artışı inkübasyon süresine bağlı olarak 8. haftaya kadar azalan bir ivmeyle devam etmiştir. Elde edilen sonuçlar inkübasyon süresinin odunun holoselüloz miktarı üzerine (Ek C) önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.001$).



Şekil 12. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen holoselüloz miktarları.

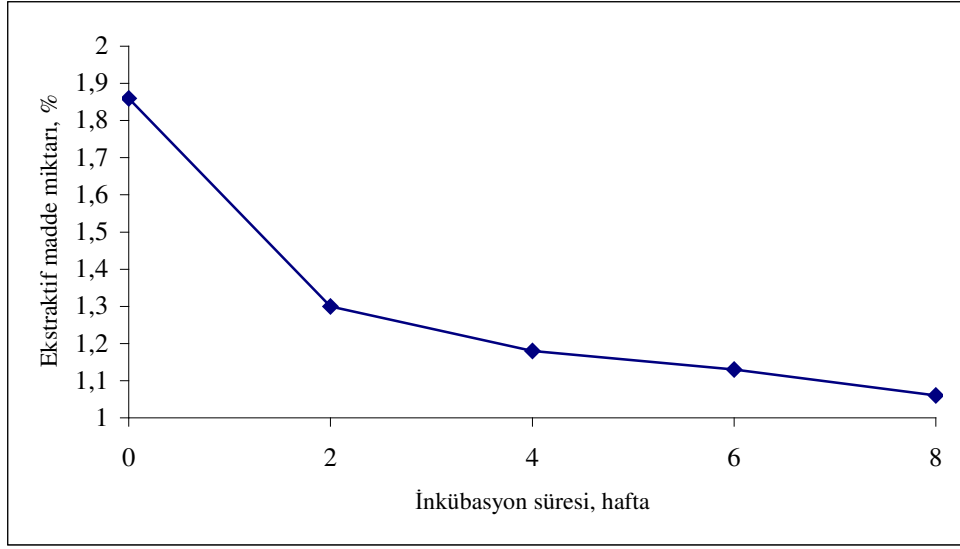


Şekil 13. *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak holoselüloz oranındaki değişim.

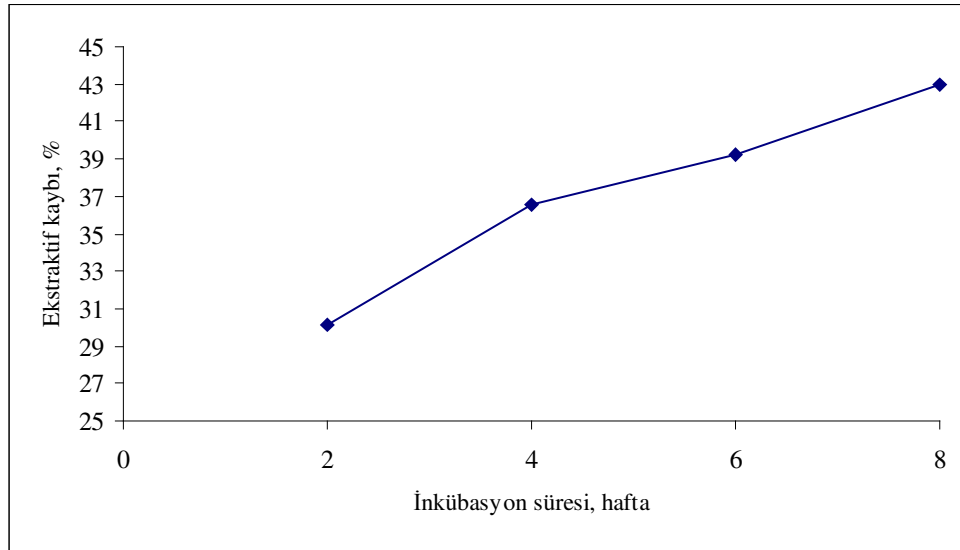
Bu çalışmada inkübasyon süresine bağlı olarak gözlemlenen holoselüloz oranındaki artış, literatür ile benzerlik göstermektedir. *C. subvermispora* mantarı ile muamele edilen *Eucalyptus teretecornis*'te, 2 hafta sonunda holoselüloz oranında yaklaşık olarak %1.75'lik artış belirlenmiştir (Bajpai ve ark., 2001). Bir

diğer çalışmada *Pinus radiata* kütüklerine 85 günlük süreyle *C. subvermispora* mantar uygulaması sonucunda ise holoselüloz oranında %3.41'lik artış gözlemlenmiştir (Molina ve ark., 2002).

Farklı inkübasyon sürelerinde *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarında, alkol benzen ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktif madde miktarları Şekil 14'te verilmiştir. *C. subvermispora* ile muamele süresinin bir fonksiyonu olarak kızılçam yongalarında alkol benzen ekstraksiyonu sonucu elde edilen ekstraktif madde kaybı ise Şekil 15'te gösterilmiştir. İnkübasyon süresine bağlı olarak ekstraktif madde miktarı azalmakta olup 2, 4, 6 ve 8 haftalık mantar uygulamaları sonucunda %30.1, %36.6, %39.2 ve %43.0 oranlarında ekstraktif madde kaybı belirlenmiştir. En hızlı ekstraktif madde kaybı, 2 haftalık inkübasyon süresi sonunda gerçekleşmiştir. İstatistiki analiz sonuçları (Ek D), inkübasyon süresinin odundaki ekstraktif madde kaybı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.001$). Odundaki ekstraktif madde miktarının artan inkübasyon süresine bağlı olarak azalması sebebi, mantarın ekstraktifleri de bir besin kaynağı olarak görmesinden kaynaklanmaktadır (Villalba ve ark., 2000).



Şekil 14. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen ekstraktif madde miktarları.



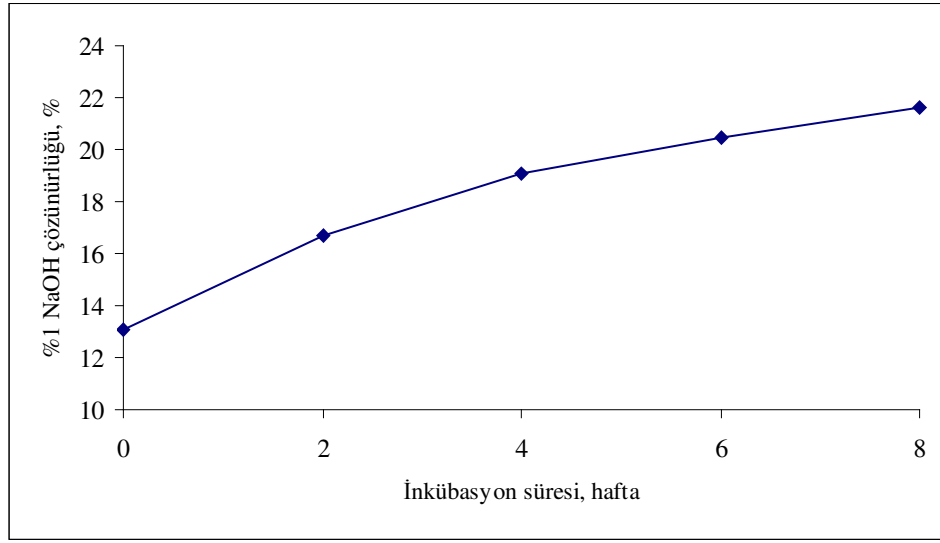
Şekil 15. *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak ekstraktif madde miktarında meydana gelen değişim.

Bu çalışma sonucunda elde edilen veriler literatür ile paralellik göstermektedir. *C. subvermispora* ile muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında 2, 4 ve 6 haftalık inkübasyon süreleri sonucunda aseton ekstraktif madde miktarında

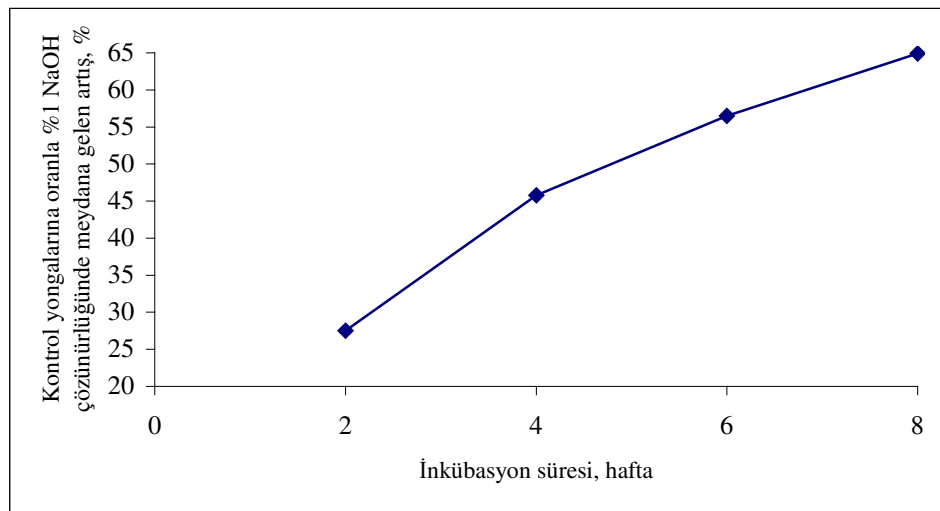
%38.8, %40.9 ve %42.0 oranlarında azalma görülmüştür (Villalba ve ark., 2000). Benzer sonuçlar Fischer ve ark. (1994)'nın yapmış olduğu çalışmada da gözlemlenmiş olup, *C. subvermipora* ve ticari olarak ekstraktif madde miktarını azaltıcı mantar olarak bilinen *O. piliferum* ile muamele edilen *Pinus taeda* yongalarındaki ekstraktif madde miktarı, 2 haftada %18-27 ve 4 haftada %33-35 oranında azalmıştır. Elde edilen bu bilgiler sonucunda *C. subvermispora*'nın özel bir ekstraktif madde indirgeyici mantar olmamasına rağmen, odundaki ekstraktifleri degrade edebilme kabiliyetine sahip olduğu görülmektedir.

C. subvermispora ile muamele edilen kızılçam yongalarının farklı inkübasyon sürelerindeki %1 NaOH (sıcak alkali) çözünürlükleri Şekil 16'da verilmiştir. *C. subvermispora* mantarı ile muamele edilen kızılçam yongalarının sıcak alkali çözünürlüğü test edildiğinde inkübasyon süresine bağlı olarak meydana gelen artış ise Şekil 17'de gösterilmiştir. Mantar muamelesine bağlı olarak alkali çözünürlüğündeki artışın nedeni, sıcak alkalinin hemiselüloz ve degrade olmuş selüloz gibi düşük moleküler ağırlıktaki karbonhidratları ekstrakte etmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Villalba ve ark., 2000). Diğer taraftan, odundaki kimyasal bileşenlerin hücre çeperindeki dağılımları gözönüne alındığında lignin ve lignin ile komşu hemiselülozlar arasındaki sıkı bağlantı, mantar uygulaması sonucunda odundan lignin ile beraber bir kısım hemiselülozların da degrade olmasına sebebiyet vermektedir. Dolayısıyla sıcak alkalinin, serbest kalan bu karbonhidratları ekstrakte etmesi neticesinde sıcak alkali çözünürlüğünün artması kaçınılmazdır. Bu çalışmada, kontrol yongalarına nazaran 2, 4, 6 ve 8 haftalık inkübasyon süreleri sonucunda sıcak alkali

çözünürlüğünde %27.5, %45.8, %56.5 ve %64.9 oranlarında artış belirlenmiştir. Sıcak alkali çözünürlüğünün özellikle inkübasyonun ilk haftalarında süratle arttığı, 4. haftadan sonra ise bu artışın azalan bir ivmeyle devam ettiği gözlenmektedir. İstatistikî analiz sonuçları (Ek E), inkübasyon süresinin odunun sıcak alkalide çözünürlüğü üzerine önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir ($p<0.001$).

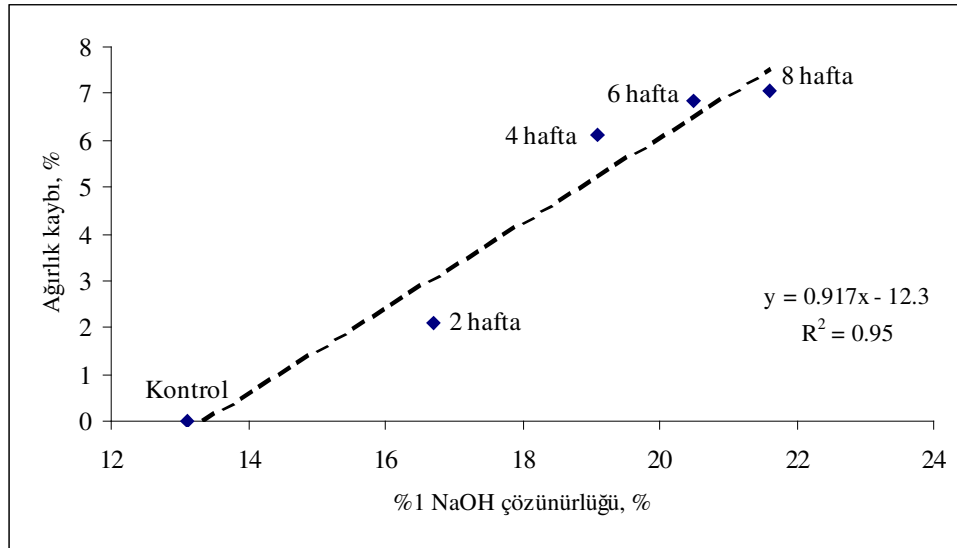


Şekil 16. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında tespit edilen sıcak alkali çözünürlüğü değerleri.



Şekil 17. *C. subvermispora* ile muamele edilen kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak sıcak alkali çözünürlüğünde meydana gelen artış.

Bu çalışmada elde edilen sıcak alkali çözünürlük değerleri, literatüre nazaran daha düşük çıkmıştır. *C. subvermispora* ile muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında bu değer kontrol örneğine oranla 2 haftada %84.2, 4 haftada %78.3, 6 haftada %112.8 oranında artmıştır (Villalba ve ark., 2000). Bu sonuç bu uygulamada daha az karbonhidratın bozunmaya uğradığını göstermektedir. Campbell (1952), alkali çözünürlüğü üzerine beyaz çürüklüğün etkisini incelemiş ve kahverengi çürüklükten farklı olarak bu mantarların, alkali çözünürlüğünü önce maksimum bir noktaya kadar artırdığını sonra tekrar düşürdüğünü gözlemlemiştir. Bu çalışmada alkali çözünürlüğü ile ağırlık kaybı arasında doğrusal bir ilişki olduğu gözlemlenmiş olup ($R^2 = 0.95$), 8. hafta sonunda %7.05'lik ağırlık kaybına karşılık %21.6 alkali çözünürlüğü belirlenmiştir (Şekil 18).



Şekil 18. Mantar muamelesine bağlı olarak odundaki ağırlık kaybı ve sıcak alkali çözünürlüğü arasındaki ilişki.

4.3. Optimal İnkübasyon Süresi (OİS)'nin Belirlenmesine İlişkin

Bulgular

OİS'nin belirlenmesinde başlıca holoselüloz/lignin oranı bu çalışmada baz alınmıştır. Çizelge 7 incelendiğinde inkübasyon süresine bağlı olarak lignin oranındaki azalmaya karşılık artan holoselüloz oranı, holoselüloz/lignin oranında artışa sebep olmaktadır. Bu oranın 4 haftalık inkübasyon süresi sonunda optimum olduğu belirlenmiş olup daha sonraki çalışmalar için 4 haftalık inkübasyon süresi mantar uygulamaları için baz alınmıştır.

Çizelge 7. Kızılçam yongalarında OİS'nin belirlenmesinde göz önüne alınan kimyasal analiz sonuçları.

Kimyasal analiz sonuçları*	İnkübasyon süresi, hafta				
	Kontrol	2 hafta	4 hafta	6 hafta	8 hafta
Holoselülozdaki artış, %	-	0.41	1.93	3.03	4.00
Lignindeki azalma, %	-	1.20	3.19	7.17	9.96
Holoselüloz/ Lignin oranı	-	0.34	0.61	0.42	0.40

* Kontrol örneğine oranla meydana gelen değişim.

4.4. Kağıt Hamuru Elde Edilmesiyle İlgili Bulgular

Kontrol ve biyolojik (*C. subvermispora*) işlem görmüş yongalar kullanılarak farklı pişirme metotları ile elde edilen kağıt hamurlarının verim, elek artığı, kappa, viskozite, parlaklık ve opaklık değerleri Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8. Üretilen kağıt hamurlarının özellikleri.

Metot*	Kappa	Viskozite, g/cm ³	Parlaklık, % ISO	Opaklık, % ISO	Verim, % fırın kurusu odun	
					Toplam	Elek artığı
K	31.8±0.71	1404±5.66	16.6±0.21	100±0.03	45.6±0.14	2.79
BiyoK	29.7±0.28	1566±5.66	20.7±0.14	99.5±0.07	46.2±0.07	0.93
K-AQ	29.7±0.14	1540±7.07	24.3±0.07	99.7±0.01	46.4±0.28	1.10
BiyoK-AQ	25.3±0.64	1606±1.41	22.5±0.14	99.8±0.14	47.3±0.57	0.35
PS	39.3±1.06	1730±9.90	14.3±0.28	99.9±0.07	48.8±0.42	2.95
Biyo-PS	PIŞMEDİ					
K-%2 NaBH ₄	27.8±0.92	1232±8.49	20.3±0.28	99.6±0.07	46.8±0.07	0.18
BiyoK-%2 NaBH ₄	26.4±0.28	1436±7.07	25.6±0.07	99.9±0.03	48.8±0.28	0.06
K-%4 NaBH ₄	27.2±0.57	1277±2.83	27.6±0.14	99.8±0.07	48.2±0.28	0.10
BiyoK-%4 NaBH ₄	25.0±0.42	1380±5.66	24.6±0.14	99.0±1.20	49.7±0.57	0.05

* Elde edilen veriler iki denemenin ortalamasıdır.

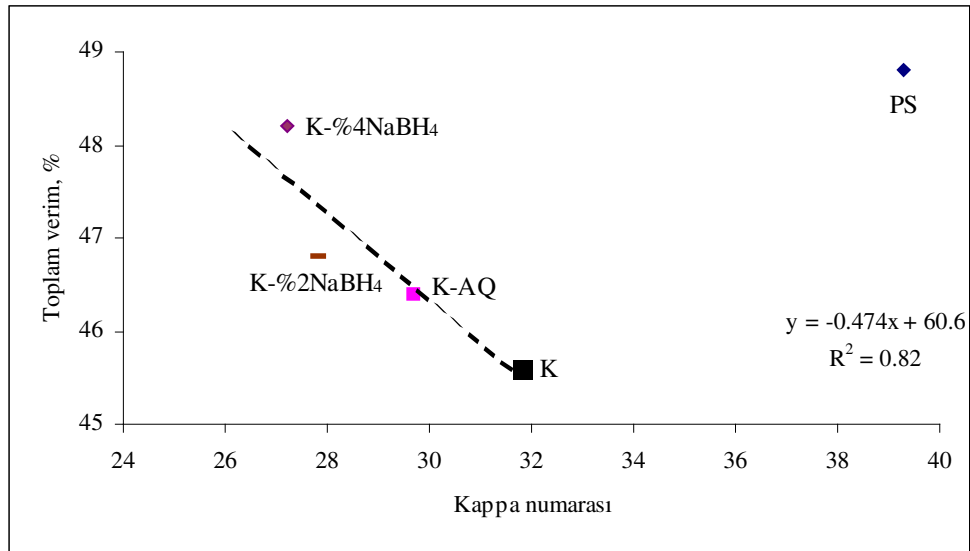
* K: Kraft, BiyoK: Biyo-kraft, K-AQ: Kraft-AQ, BiyoK-AQ: Biyokraft-AQ, PS: Polisülfite, Biyo-PS: Biyo-polisülfite, K-%2 NaBH₄: Kraft-%2 NaBH₄, BiyoK-%2 NaBH₄: Biyokraft-%2 NaBH₄, K-%4 NaBH₄: Kraft-%4 NaBH₄, BiyoK-%4 NaBH₄: Biyokraft-%4 NaBH₄.

4.4.1. Verim ve Kappa ilişkisi

Kontrol yongalarından farklı pişirme metotları kullanılarak elde edilen kâğıt hamurları kendi aralarında incelendiğinde, kraft metodunun farklı kimyasallarla modifiye edilmesi, hamur verimi (Ek F) ve kappa numarasını (Ek G) etkilemektedir ($p<0.001$). Kraft metodunun AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi hamur verimini arttırmakta olup buna karşılık kappa numarasını azaltmaktadır. Diğer taraftan, PS hamuru için ise hem verim hem de kappa numarası bu çalışmada artmıştır. AQ (Holton 1997), PS (Dillen ve Noreus, 1967) ve NaBH₄ (Tutuş, 2006) pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurmakta ve böylece hamur verimini artırmaktadırlar.

Keays ve ark. (1969) elek artığının %2.0'ı aştığı durumlarda verim ve kappa ilişkisinin olumsuz etkilendiğini belirtmektedirler. Buna karşılık bu

çalışmada kraft hamurunun elek artığı %2.79 olmakla birlikte verim ve kappa numarası arasında, kontrol hamurları için (PS hariç) güçlü bir korelasyon ($R^2=0.82$) bulunmuştur (Şekil 19). Bu bulgu kimyasal yöntemlerle hamur üretimi sırasında, selülozun mutlak oranının her tür için sabit kalması (Makkonen, 1967) ve buna bağlı olarak hamur veriminin hemiselüloz ve ligninin tutunmasına (Kleppe, 1970) bağlı olarak değişmesi ile açıklanabilir. Ayrıca elde edilen bu bulgu, Kleppe (1970) ve Çöpür ve ark. (2005) tarafından daha önce belirlenen tek pişirme metotlu ve tek odun hammaddesi kaynaklı çalışmalarda gözlemlenen verim ve kappa numarası arasındaki ilişkinin farklı pişirme metotlarına da uygulanabileceğini göstermiştir. Hammadde maliyeti kâğıt hamuru üretimindeki toplam maliyetin yarısından fazlasını oluşturduğu için verim ile kappa numarası arasındaki ilişki daima dikkat çekmektedir.



Şekil 19. Kontrol pişirmeleri için verim ve kappa arasındaki ilişki.

Kraft metodunun %0.1 AQ ile modifiye edilmesinin yaklaşık olarak %1 (fırın kurusu odun) oranında verim artışına (Jameel ve ark., 1995; Jiang, 1995;

Parthasarathy ve ark., 1995) ve kappa numarasında %15 (Jameel ve ark., 1995), %10 (Jiang, 1995) ve %9 (Parthasarathy ve ark., 1995) oranında azalmaya sebep olduğu literatürde belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen veriler literatürle paralellik göstermekte olup, kraft metodunun %0.1 AQ (fırın kuruşu odun) ile modifiye edilmesi sonucunda %1.75 (fırın kuruşu odun) oranında verim artışı ve %7.07 oranında kappa numarasında azalma gözlenmiştir. Bu çalışmada gözlemlenen kappa numarasındaki daha düşük azalma ve daha yüksek verim artışının nedeni, 29.7 kappa değeriindeki kraft-AQ hamurunda meydana gelen daha düşük lignin delignifikasyonu ile açıklanabilir.

PS yöntemindeki verim artışı, eklenen sülfür miktarına, pişirme koşullarına ve odunun türüne bağlı olarak değişmektedir. Literatürde, kraft metodunun %3 polisülfid sülfürü ile modifiye edilmesinin %4.5 (fırın kuruşu odun) (Dillen ve Noreus, 1967) ve %4 polisülfid sülfür ile modifiye edilmesinin ise %6.61 (fırın kuruşu odun) (Çöpür, 2007) oranında verim artışına sebep olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada kraft metodu, %4 polisülfid sülfürü ile modifiye edildiğinde %6.77 (fırın kuruşu odun) oranında verim artışı belirlenmiş olup, elde edilen sonuç Çöpür (2007)'ün bulguları ile benzerlik göstermektedir. Belirlenen hamur verimindeki artış, glukomannan ve ksilan stabilizasyonu sonucu gerçekleşmektedir (Jiang, 1995; Çöpür ve ark., 2003; Venemark, 1964). Diğer taraftan PS hamurunun kappa numarası, kraft hamuruna nazaran yaklaşık olarak %20 daha yüksek olup, bu çalışmadaki PS hamur veriminin daha yüksek olmasının nedeni aynı zamanda yüksek lignin içeriğinden kaynaklanabilmektedir (Dillen ve Noreus, 1967; Çöpür, 2007). PS modifikasyonunun kappa numarasına etkisi tartışmalı bir konu olup,

Dillen ve Noreus (1967) modifiye işleminin hamurun kappa numarasında düşmeye, diğer taraftan Jameel ve ark.,(1995), Hakanen ve Teder (1997) ve Çöpür ve ark. (2005) ise kraft hamuruna nazaran kappa numarasında artışa sebep olduğunu belirtmektedirler. PS pişirmede beyaz çözeltideki bir kısım sülfür, pişirmenin başlangıcında hidroksitle tepkimeye girmekte ve beyaz çözelti içerisindeki hidroksit iyon konsantrasyonu azalmaktadır. Sonuç olarak azalan lignin delignifikasyonuna bağlı olarak üretilen kağıt hamurları, daha yüksek kappa numarasına sahip olmaktadır (Venemark, 1964). Dolayısıyla PS pişirmesinde kağıt hamurunun kappa numarası azaltılmak isteniyorsa, bu durumda pişirme çözeltisindeki aktif alkali oranının arttırılması veya sülfiditenin azaltılması gerekmektedir.

PS ve AQ gibi sodyum borhidrür (NaBH_4) de kraft metodunu modifiye edici alternatif bir kimyasaldır. Sodyum borhidrür karbonhidrat zincirlerinin indirgen uç birimlerindeki karbonil gruplarını hidroksil gruplarına dönüştürmektedir. Bu ise soyulma reaksiyonlarını önlemekte olup elde edilen hamurun verimini artırmaktadır. Bu çalışmada, sırasıyla %2 ve %4 NaBH_4 ile modifiye edilen hamurlar, kraft hamuruna nazaran, sırasıyla %2.46 ve %5.56 (fırın kurusu odun) oranlarında verim artışına ve %12.6 ve %14.5 oranlarında kappa numarasında azalmaya sebep olmuştur (Çizelge 8). Literatürde, Akgül ve ark. (2007), kraft metodunun %2 NaBH_4 ile modifiye edilmesi durumunda, %4.42 (fırın kurusu odun) oranında verim artışı ve %8.02 oranında kappa numarasında azalma tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen değerler, literatürdeki bulgularla karşılaştırıldığında kullanılan aktif alkali ve sülfidite oranının

literatürdekinden daha yüksek olmasına bağlı olarak, verimdeki artışın daha az ve kappadaki düşüşün daha fazla olduğu gözlemlenmiştir.

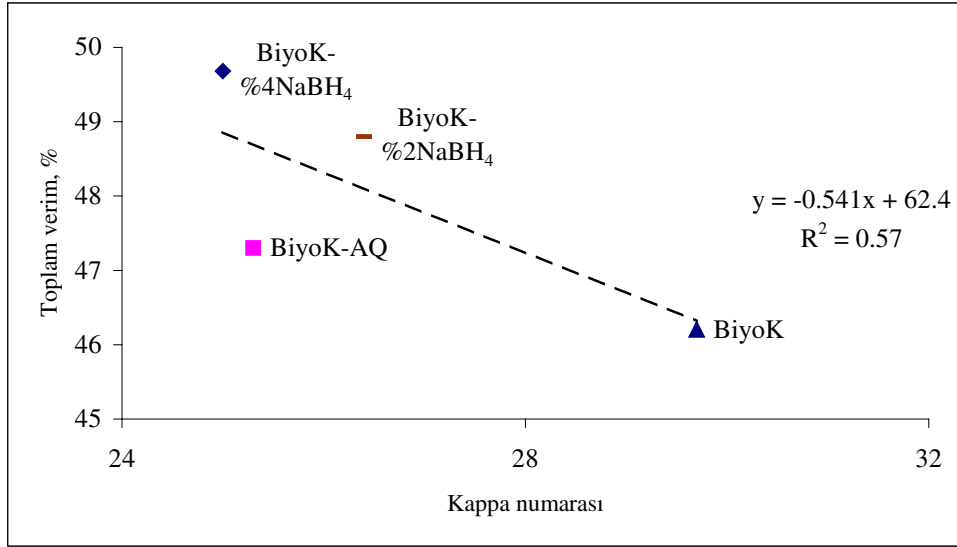
Bu kısımda kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalar kullanılarak elde edilen kraft ve biyokraft hamurları, verim ve kappa numarası bazında değerlendirilmiştir. Biyolojik muamelenin hamur verimi üzerindeki etkisi tartışmalı bir konudur. Çöpür (2002) tarafından yapılan bir çalışmada çam (*Pinus sylvestris*) ve akçaağaç (*Acer saccharum*)’ dan elde edilen biyokraft hamurlarının verimleri aynı koşullar altında pişirilen kontrol kraft hamurlarına kıyasla sırasıyla %3.5 (AA:%20) ve %5.5 (AA:%18) oranında azalmıştır. Ayrıca pişirme sırasında aktif alkalinin %20’den %23’e çıkması sonucunda biyokraft hamur verimindeki azalmanın daha da fazla olduğu (%4.73) tespit edilmiştir. Kağıt hamurlarının kappa numaraları karşılaştırıldığında ise biyokraft hamurunun kappa numarası kontrol kraft hamuruna kıyasla çamda yaklaşık %7 daha yüksek, akçaağaçta ise yaklaşık %12 daha düşük bulunmuştur. Diğer taraftan, Bajpai ve ark. (2001) tarafından yapılan bir çalışmada ise kraft hamuru üretiminden önce okaliptüs (*Eucalyptus teretecornis*) yongalarına uygulanan mantar muamelesinin (*C. subermispora*), aynı alkali yükünde kontrol grubuna kıyasla hamur veriminde %0.65 artışa ve kappa numarasında %16.5 azalmaya neden olduğu görülmüştür. Bu çalışmada ise eşit pişirme koşullarında biyokraft hamurunda, kontrol kraft hamuruna nazaran %1.31 daha yüksek verim ve %7.07 daha düşük kappa numarası bulunmuştur. Bu bulgu biyolojik işlem görmüş yongalarda holoselüloz yüzdesinin fazlalığı ve poröz yapısı nedeniyle pişirme sıvısının biyolojik işlem görmüş yongaların içine daha

fazla işlemleri ile açıklanabilir (Blanchette ve ark., 1997; Srebotnik ve Messner, 1994).

Bu bölümde biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen biyo hamurların verim ve kappa numaraları, farklı pişirme metotları için kendi aralarında tartışılacaktır. Biyokraft pişirmenin AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda hamur veriminde artış ($p<0.01$) ve kappa numarasında ($p<0.01$) düşüş gözlemlenmiştir (Ek F ve G). Öte yandan %4 elementel sülfür kullanılan biyo-PS pişirmesinde başarı sağlanamamıştır. Bu bulgu yongalara uygulanan mantar muamelesinin, odun yongalarında özellikle oksalik asit esterleri olmak üzere asit gruplarında meydana getirdiği artıştan kaynaklanmış olabilmektedir (Hunt ve ark., 2004). Asit miktarındaki artış beyaz likördeki bir kısım OH⁻ iyonlarını nötürlemekte olup, bunun sonucunda lignin delignifikasyonunda azalmaya sebep olmaktadır. Pişirmede kullanılan aktif alkali miktarının artırılması veya sülfiditenin düşürülmesi durumunda, biyo-PS uygulamasıyla hamur üretiminin gerçekleşebileceği düşünülmektedir.

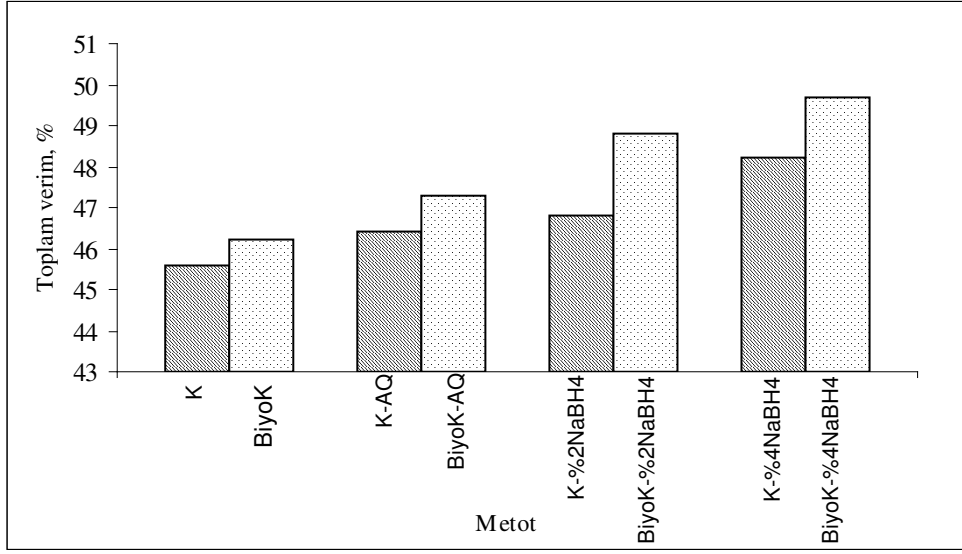
Biyolojik ön işlem görmemiş kağıt hamurları arasında bulunduğu gibi, Şekil 20’ de farklı metotlarla elde edilen biyo hamurların, hamur verimi ve kappa numarası arasında da iyi bir korelasyon belirlenmiştir ($R^2=0.57$). Biyokraft metodunun %0.1 AQ, %2 NaBH₄ ve %4NaBH₄ ile modifiye edilmesi sırasıyla %2.38, %5.63 ve %7.58 oranında verim artışı ve %17.4, %12.5 ve %18.8 oranında kappa numarasında düşüşe sebep olmuştur (Çizelge 8). Bu ise biyokraft metodunun AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda belirli bir kappa numarasına daha kısa pişirme süresinde ulaşılabileceğini ve böylelikle pişirme

süresindeki kısalmaya bağlı olarak daha az enerji tüketimi gibi avantajları göstermektedir. Biyokraft metodu %4 NaBH₄ ile modifiye edildiğinde en yüksek verim ve en düşük kappa numarası bulunmuştur.



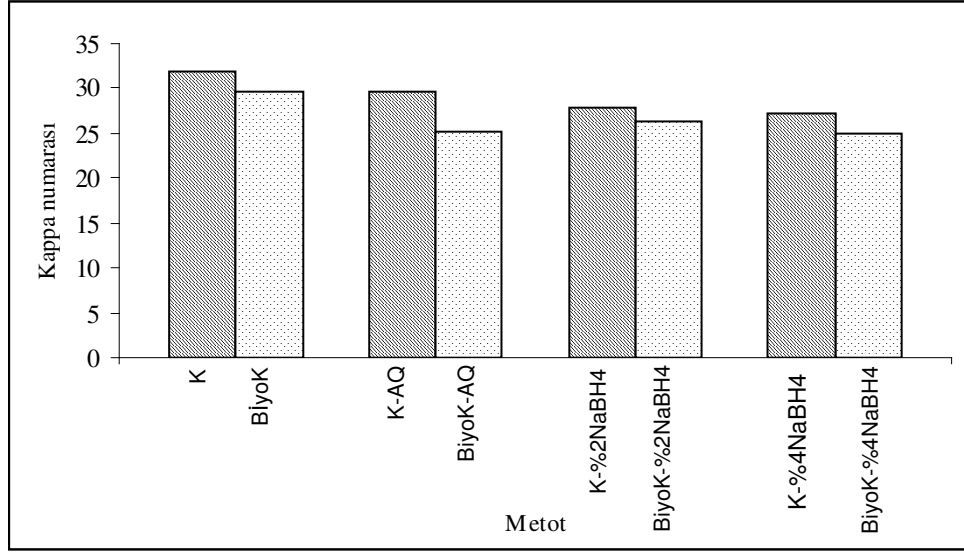
Şekil 20. Biyo-hamurlarda hamurun toplam verimi ile kappa arasındaki ilişki.

Şekil 21’de kontrol hamurları ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurlar, her bir metot için verim bazında karşılaştırıldığında, biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurların daha yüksek verim değerine sahip olduğu gözlenmektedir. Biyolojik ön muameleye bağlı olarak, toplam verimdeki en büyük artış kraft-%2 NaBH₄ ile karşılaştırıldığında biyokraft-%2 NaBH₄ metodunda tespit edilmiştir. Hamur verimleri bakımından anlamlı farklılıklar (Ek F), sadece kraft metodunun biyokraft ve kraft-%2NaBH₄ metodunun biyokraft-%2NaBH₄ metoduna modifiye edilmesi sonucunda belirlenmiştir ($p < 0.05$).



Şekil 21. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurun toplam veriminde meydana gelen değişim.

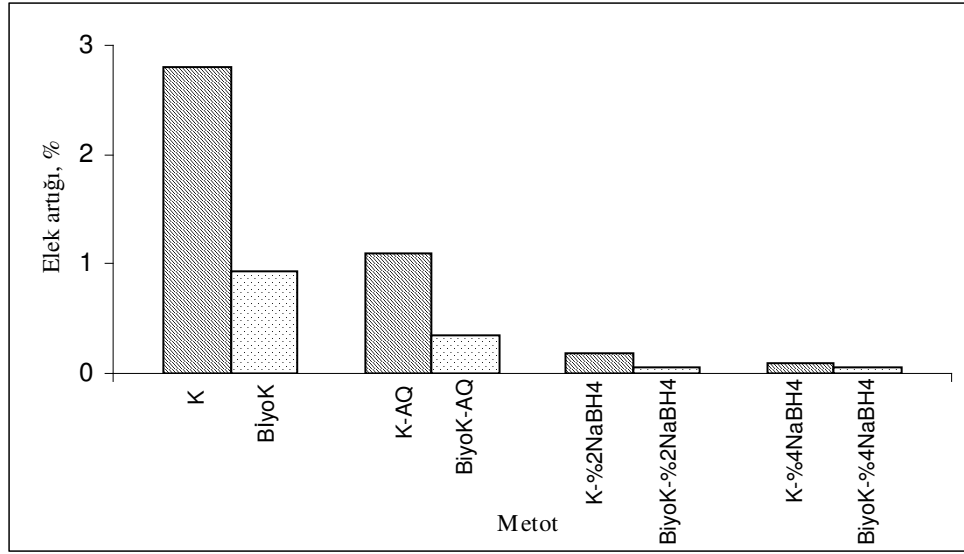
Şekil 22’de kontrol hamurları ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurlar her bir metot için kapa numarası bazında karşılaştırıldığında, biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurların daha düşük kapa numarasına sahip oldukları gözlenmektedir. Biyolojik ön muameleye bağlı olarak, kapa numarasındaki en büyük düşüş kraft-AQ ile karşılaştırıldığında biyokraft-AQ metoduunda tespit edilmiştir. Kapa numaraları karşılaştırıldığında hamurlar arasında anlamlı farklılıklar (Ek G), sadece kraft-AQ metodunun biyokraft-AQ ve kraft-%4NaBH₄ metodunun biyokraft-%4NaBH₄ metoduna modifiye edilmesi sonucunda belirlenmiştir ($p<0.05$).



Şekil 22. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurun kappa numarasında meydana gelen değişim.

4.4.2. Elek Artığı (Reject)

Kağıt hamuru üretiminde kraft pişirmenin, AQ ve NaBH_4 ile modifiye edilmesinin elek artığını azalttığı belirlenmiştir (Çizelge 8). Elek artığındaki en belirgin azalma, kraft pişirmesinin NaBH_4 ile modifiye edilmesi sonucunda gözlemlenmiştir. PS pişirmesindeki yüksek elek artığı ise pişirmede kullanılan yüksek sülfidite oranı ile açıklanabilir. Diğer yandan biyolojik ön işlem uygulaması, odun yongalarında poröziteyi artırmakta ve buna bağlı olarak pişirme sıvısı yongalara daha fazla nüfuz etmektedir. Bu ise sonuç olarak biyo-hamurlarda elek artığını azaltıcı etkinin sebebi olarak görülmekte olup biyo-hamurların elek artıkları kontrol hamurlarına nazaran daha düşük tespit edilmiştir. En fazla azalma ise kraft-AQ dan biyo-kraft-AQ ya geçişte belirlenmiştir (Şekil 23). Diğer taraftan en düşük elek artığı biyokraft- NaBH_4 hamurlarında tespit edilmiştir.



Şekil 23. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurun elek artığı oranında meydana gelen değişim.

Elek artığının hamur verimi üzerindeki potansiyel etkisi iki türdür. Eğer elek artıkları tekrar pişirmek üzere sisteme iade edilirse, hamur verimi biraz düşebilmekte; diğer taraftan elek artıkları rafine edilerek elenen hamura eklenirse, hamur verimi aynı kalmakta, ancak hamurun kappa numarası artmaktadır.

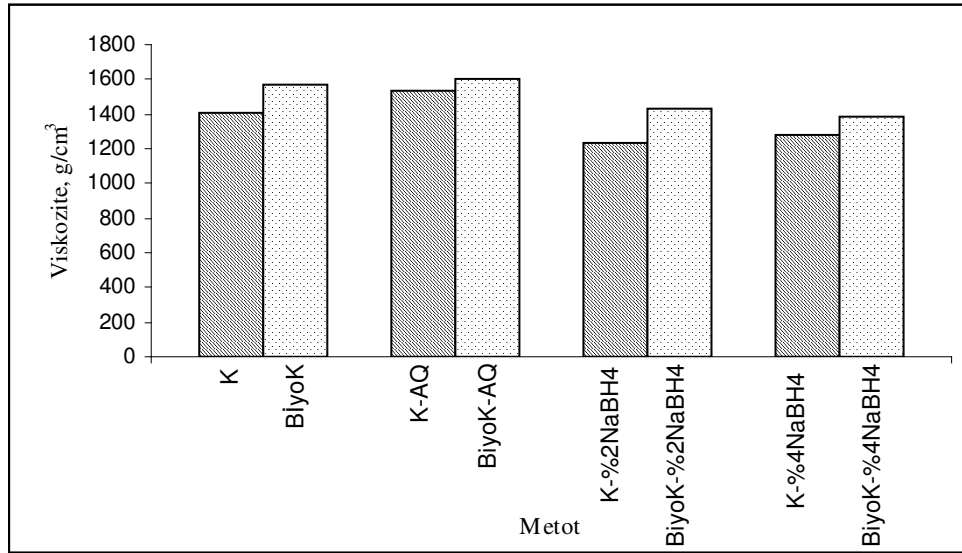
4.4.3. Viskozite

AQ ve PS ile kraft pişirmenin modifiye edilmesi, selüloz degradasyonunu önlemekte ve böylece hamurun viskozite değerini artırmaktadır (Çizelge 8). NaBH_4 ile kraft metodunun modifiye edilmesi ise hamur viskozitesini azaltmıştır. Bu ise verim artışına bağlı olarak, selüloz ile karşılaştırıldığında daha düşük depolimerizasyon derecesine (DP) sahip olan hemiselülozların hamur içerisinde fazla miktarda bulunması ile açıklanabilir. Kraft, kraft-AQ, PS ve kraft- NaBH_4 hamurlarının viskozite değerleri istatistiki olarak (Ek H) farklılık göstermektedir ($p < 0.001$).

Yongalara uygunlanan biyolojik ön işlemin hamur viskozitesi üzerindeki etkileri tartışmalı bir konudur. Villalba (2003) yapmış olduğu çalışmada ön muamele (*C. subvermispora*) neticesinde hamur viskozitesinin kontrol örneğine oranla düşüş gösterdiğini ve artan pişirme süresine ve/veya aktif alkali miktarına bağlı olarak bu düşüşün hızlandığını belirtmiştir. Bunun aksine Molina ve ark. (2002) aynı mantar ile yapmış oldukları çalışmada, ön muamele neticesinde hamur viskozitesinin, selülozdaki daha yüksek depolimerizasyon derecesine bağlı olarak artış gösterdiğini tespit etmiştir. Bu çalışmada ise odun yongalarının lignin degrade edici mantarla (*C. subvermispora*) ön muamelesi neticesinde elde edilen biyo-hamurlarda selüloz degradasyonundaki azalmaya bağlı olarak biyokraft hamurunun viskozitesinin kontrol kraft hamuruna nazaran artış gösterdiği gözlemlenmiştir (Çizelge 8). Biyokraft pişirmenin AQ ile modifiye edilmesi ise viskozite değerini dahada artırmıştır. Viskozite değerinde hafif azalma ise biyokraft pişirme %4 NaBH₄ ile modifiye edildiği durumda gözlemlenmiştir. Bu bulgu, biyokraft-NaBH₄ hamurlarında daha fazla hemiselüloz tutunması ve hemiselülozların DP değerinin selüloza göre daha düşük olması ile açıklanabilir. Biyolojik ön işlem görmüş yongalardan hazırlanan biyo-hamurların viskozite değerleri (Ek H) istatistiki olarak farklılık göstermektedir (p<0.001).

Mantar ön muameleli ve kontrol hamurlarının viskozite değerleri karşılaştırmalı olarak Şekil 24'te verilmiştir. Biyolojik ön muamelenin herbir metot için viskozite değerini (Ek H) etkilediği belirlenmiştir. (p<0.01). Şekil 24'ten de görüleceği üzere, biyolojik ön işlem tüm biyo-hamurlarda viskoziteyi artırmıştır. 4 haftalık süreyle ön biyo-muameleye tabi tutulan hamurlar arasında

kontrol hamuruna nazaran (kraft-%2 NaBH₄) viskozitedeki en fazla artış biyokraft-%2NaBH₄ pişirmesinde gözlemlenmiştir.



Şekil 24. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurların viskozitesinde meydana gelen değişim.

4.4.4. Optik Özellikler

Hamurun optik özellikleri (Çizelge 8) ile ilgili yapılan analizler kraft metodunun, AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesinin, hamur parlaklığını artırdığını göstermektedir. Kraft metodunun %4 NaBH₄ ile modifikasyonu sonucunda, hamur parlaklığının %66.3 oranında arttığı gözlemlenmiştir. PS yöntemiyle elde edilen hamur parlaklığındaki azalma ise yüksek lignin içeriği ile açıklanabilir. Kraft metodunun AQ, PS ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi, hamur parlaklığını (Ek I) etkilemektedir ($p<0.001$). Ayrıca hamurların opaklık değerleride (Ek J) birbirlerinden farklılık göstermekte olup ($p<0.01$), kraft %2 NaBH₄ en düşük opaklık değerini vermiştir.

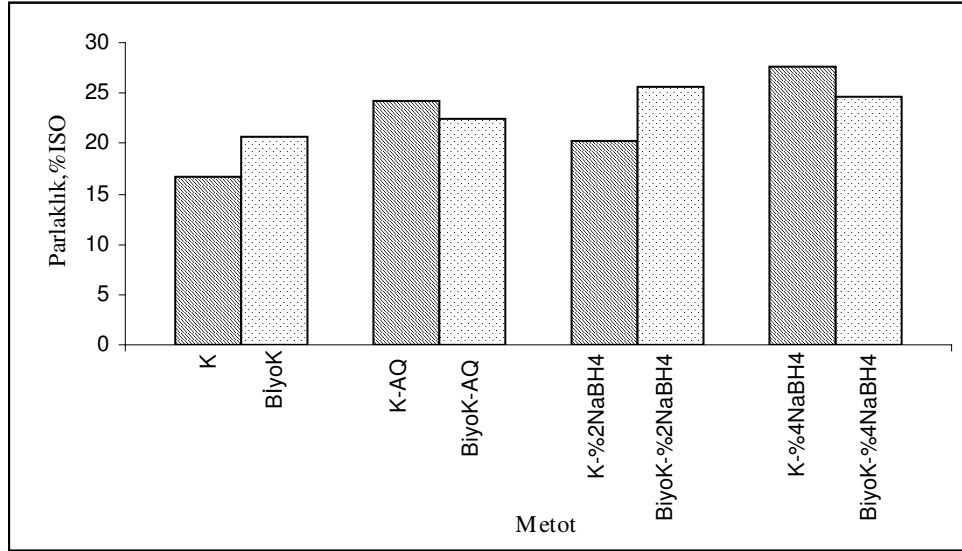
Yapılan literatür çalışmaları incelendiğinde, biyolojik ön muamelenin hamur parlaklığı üzerindeki etkisi tartışmalı bir konu olup hamur opaklığının ise

biyolojik ön muameleden etkilenmediği belirtilmiştir. Oriaran ve ark. (1990) ve Dawson-Andoh ve ark. (1991) biyolojik ön muamele uygulanan hamurlarda hamur parlaklığının azaldığını, Scott ve Akhtar (1999) ve Molina ve ark. (2002) ise arttığını tespit etmişlerdir. Bu çalışmada ise biyolojik ön muameleye bağlı olarak kontrol kraft hamuruyla karşılaştırıldığında, biyokraft hamurunun parlaklığının arttığı, opaklık değerinin ise çok fazla etkilenmediği tespit edilmiştir.

Bu bölümde ise biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen biyohamurların parlaklık ve opaklık değerleri farklı pişirme metotları için kendi aralarında tartışılacaktır. Biyokraft pişirmenin AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda hamur parlaklığında ($p<0.001$) artış gözlenirken, opaklık değerinin AQ ve NaBH₄ eklenmesinden çok fazla etkilenmediği ($p>0.05$) tespit edilmiştir (Ek I ve J). Hamur parlaklığındaki en yüksek artış (%24.3) biyokraft metodunun %2 NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda gözlemlenmiştir.

Şekil 25'te kontrol hamurları ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurlar her bir metot için parlaklık bazında karşılaştırılmıştır. Buna göre, kraft yönteminden biyokrafta ve kraft-%2NaBH₄ yönteminden de biyokraft-%2NaBH₄ yöntemine geçişte hamurun parlaklığının arttığı, diğer kontrol hamurlarından biyolojik ön işlem sonrası üretilen hamurlara geçişte ise hamurun parlaklığının düştüğü görülmüştür (Şekil 25). Elde edilen veriler, biyolojik ön muamelenin her bir metot için hamurun parlaklık değerini (Ek I) etkilediğini göstermiştir ($p<0.01$). Ayrıca opaklık değerleri karşılaştırıldığında hamurlar arasında anlamlı farklılıklar (Ek J) sadece kraft metodunun biyokraft ve kraft-

$\%2\text{NaBH}_4$ metodunun biyokraft- $\%2\text{NaBH}_4$ metoduna modifiye edilmesi sonucunda belirlenmiştir ($p<0.05$).



Şekil 25. Mantar muamelesine ve farklı pişirme yöntemlerine bağlı olarak hamurların parlaklığında meydana gelen değişim.

4.5. Üretilen Kağıtların Fiziksel Özellikleri

Kontrol ve biyolojik (*C. subvermispora*) işlem görmüş yongalardan farklı PFI dövme kademelerinde (0, 6000, 12000 devir) elde edilen kağıtlara ait schopper (SR^0), yoğunluk, kopma, yırtılma ve patlama indis değerleri Çizelge 9'da verilmiştir.

4.5.1. Değişkenlerin Serbestlik Derecesi Üzerindeki Etkisi

Kraft metodunun AQ ve PS ile modifiye edilmesi sonucunda elde edilen hamurlar dövme işlemine daha fazla direnç göstermişlerdir (Çizelge 9). Elde edilen bu bulgu literatürle farklılık göstermekte olup, Parthasarathy ve ark. (1995) yapmış oldukları çalışmada kraft-AQ ve PS hamurlarının kraft hamuruna nazaran daha kolay dövüldüğünü belirtmişlerdir.

Çizelge 9. Farklı dövme kademelerinde hamurların SR^0 , yoğunluk, kopma, yırtılma ve patlama index değerleri.

Metot*	PFI, devir	SR^0 , mL	Yoğunluk, g/cm ³	Kopma indisi, Nm/g	Yırtılma indisi, mNm ² /g	Patlama indisi, kPam ² /g
K	0	12±0.71	0.47±0.02	22.5±2.82	14.2±0.08	0.98±0.12
	6000	19±0.71	0.71±0.03	56.9±4.27	11.3±0.11	4.68±0.22
	12000	39±1.41	0.77±0.01	63.1±4.92	11.0±0.30	4.79±0.41
BiyoK	0	9±0.71	0.43±0.04	21.6±1.35	11.7±0.31	1.30±0.18
	6000	16±1.41	0.61±0.01	52.1±2.88	10.3±0.36	3.75±0.28
	12000	31±0.71	0.67±0.01	60.1±6.53	9.90±0.13	4.21±0.17
K-AQ	0	9±0.71	0.44±0.03	15.6±0.82	9.30±0.08	0.75±0.06
	6000	20±0.71	0.70±0.03	59.1±2.66	8.01±0.09	3.95±0.25
	12000	34±0.71	0.76±0.01	59.7±3.78	7.89±0.08	4.20±0.25
BiyoK-AQ	0	9±0.71	0.49±0.03	16.0±1.85	9.60±0.13	0.82±0.07
	6000	19±1.41	0.71±0.01	60.5±7.59	8.40±0.09	4.07±0.27
	12000	31±0.71	0.76±0.04	67.6±7.33	7.80±0.07	4.46±0.20
PS	0	9±0.71	0.48±0.01	16.3±1.35	13.2±0.19	0.94±0.09
	6000	18±0.71	0.71±0.04	63.8±7.43	12.3±0.33	5.00±0.28
	1200	33±2.83	0.69±0.06	66.4±5.41	11.2±0.39	5.42±0.49
K-%2 NaBH ₄	0	9±0.71	0.46±0.04	15.2±1.27	10.8±0.55	0.88±0.08
	6000	23±1.41	0.70±0.07	60.1±5.43	8.20±0.10	3.24±0.30
	12000	55±1.41	0.75±0.03	62.0±1.20	8.10±0.45	3.45±0.32
BiyoK-%2 NaBH ₄	0	9±0.71	0.45±0.04	16.9±0.92	10.1±0.15	0.83±0.12
	6000	21±0.71	0.70±0.01	50.6±1.96	7.99±0.28	3.75±0.21
	12000	47±1.41	0.76±0.03	51.2±1.08	7.81±0.12	3.90±0.17
K-%4 NaBH ₄	0	9±0.71	0.46±0.01	17.2±1.70	9.00±0.18	0.94±0.12
	6000	28±0.71	0.70±0.03	47.8±3.27	7.21±0.22	3.15±0.19
	12000	65±1.41	0.76±0.01	48.4±4.07	7.01±0.14	3.33±0.23
BiyoK-%4 NaBH ₄	0	9±0.71	0.46±0.01	20.7±1.55	10.3±0.19	1.07±0.11
	6000	22±1.41	0.64±0.04	52.9±1.78	8.80±0.37	3.33±0.26
	12000	46±0.71	0.68±0.01	54.0±1.49	8.30±0.18	3.63±0.15

* SR^0 ve yoğunluk değeri iki denemenin; kopma, yırtılma ve patlama index değerleri ise on denemenin ortalamasıdır.

Kraft metodunun NaBH₄ eklenerek modifiye edilmesi neticesinde elde edilen hamurların daha kolay dövüldüğü gözlemlenmiştir. Bu bulgu kraft-NaBH₄ hamurlarının yüksek hemiselüloz içeriği ile açıklanabilir. Çünkü hemiselülozlar liflerin şişme ve esneme özelliklerini artırmaktadırlar. NaBH₄ kimyasalı ile kraft metodunun modifiye edilmesi ile dövme işleminde enerjiden tasarruf sağlanabileceği, bunun ise üretim maliyetlerini azaltılabileceği düşünülmektedir.

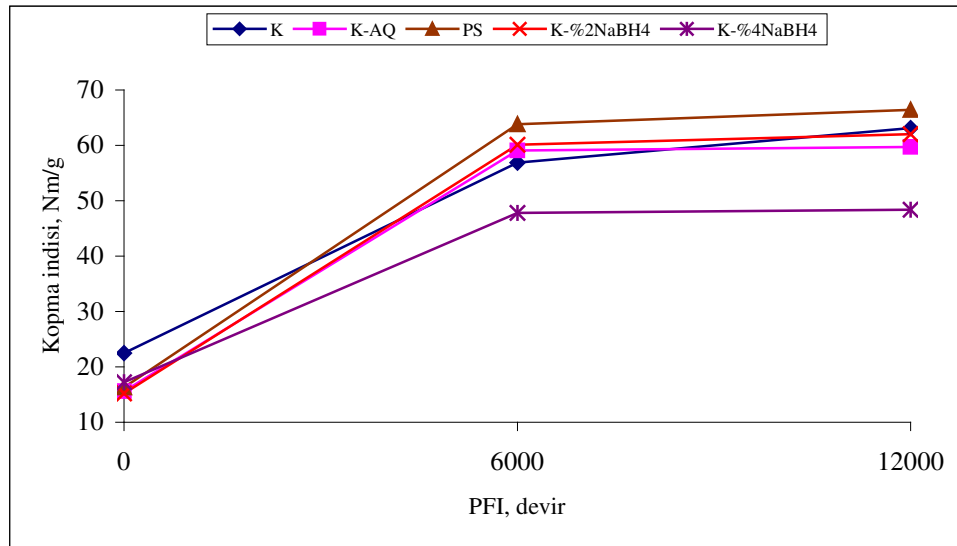
Biyolojik ön muameleye tabi tutulan yongalardan elde edilen biyo-hamurlar kontrol hamurları ile karşılaştırıldığında biyo hamurlar dövme işlemine karşı daha yüksek direnç göstermişlerdir (Çizelge 9). Biyolojik işlemin hamurun dövülebilirliği üzerindeki etkisi tartışmalı bir konudur. Mendonça ve ark. (2004) ve Oriaran ve ark. (1990) mantar muamelesi neticesinde hücre çeperi içerisindeki ligninin uzaklaştırılmasına bağlı olarak liflerin şişme eğiliminin arttığını ve dolayısıyla biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen hamurların kontrol hamurlarına göre daha kolay dövüldüğünü belirtmişlerdir. Bunun aksine İmamoğlu ve Atik (2007) yapmış oldukları çalışmada mantar ön muameleli biyo-hamurların dövmeyle karşı daha dirençli olduklarını belirtmiştir. Biyo-hamurların dövme işlemine daha fazla direnç göstermeleri bu hamurların daha fazla glukan içermesinden (Mendonça ve ark. 2004; Bajpai et al. 2001) kaynaklanabilir.

4.5.2. Kopma Direnci

Kontrol hamurlarının kopma indis değerleri (0 devir) incelendiğinde, kraft metodunun farklı kimyasallarla modifiye edilmesi kağıtların kopma indis değerlerini (Ek K) düşürmüştür ($p < 0.001$). AQ, PS ve %2 ve %4 NaBH_4 ile modifiye edilen kraft hamurunun kopma indis değerleri sırasıyla %44.2, %38.0, %48.0 ve %30.8 oranında düşüş göstermiştir. Bu bulgu AQ (Holton, 1997; Jiang, 1995), PS (Venemark, 1964) ve NaBH_4 (Akgül ve ark., 2007, Anonim, 2006c) ile modifiye edilen hamurlardaki yüksek hemiselüloz içeriği ile veya modifiye edici kimyasalların selüloz zincirinde kırılmalara (cleavage) neden olması ile açıklanabilir.

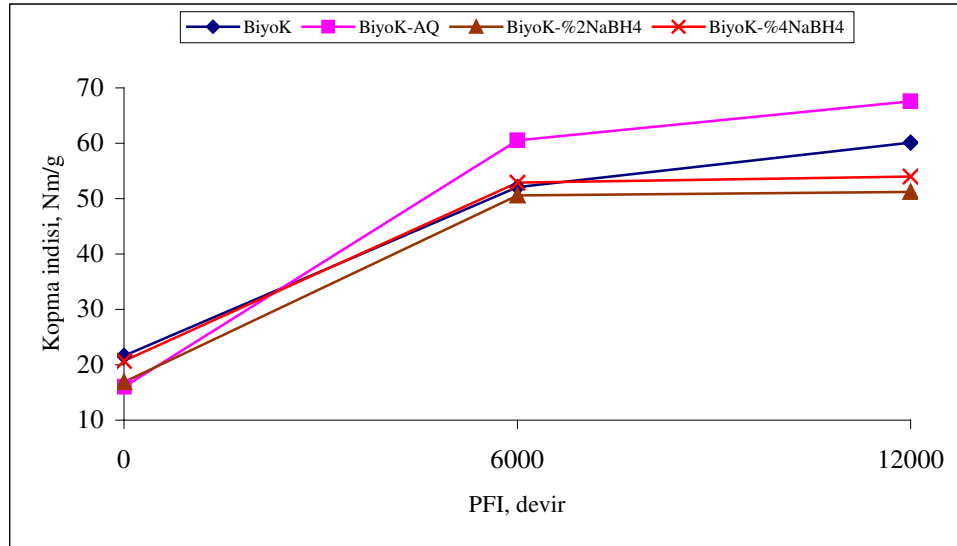
PFI dövme işlemi (Şekil 26) tüm kontrol hamurlarının kopma indisini (Ek K) etkilemiş olup ($p<0.001$), hamurların kopma indis değerleri 6000 ve 12000 devirler için artmıştır. Dövme işlemine bağlı olarak kopma indis değerindeki en yüksek değer PS hamuru için belirlenmiştir (Şekil 26). Dövme işleminin hamurların kopma indis değerleri üzerine etkisi 6000 devirlik dövme için daha belirgin olup, 12000 devir dövmeye doğru bu oran azalmıştır.

Biyolojik ön muamelenin kopma indis değeri üzerine etkisi kraft ve biyokraft hamurları için karşılaştırıldığında, biyokraft hamurundaki daha düşük kopma indis hamur içeriğindeki yüksek hemiselüloz oranı ile açıklanabilir. PFI dövme işlemi her iki hamurun kopma indisini artırmakla beraber biyokraft hamuru kraft hamuruna nazaran daha düşük kopma indis değerine sahiptir. Literatür bulguları incelendiğinde ise mantar ön muamelesine bağlı olarak artan (Bajpai ve ark. 2001) ve azalan (Oriaran ve ark. 1990) kopma indis değerleri bulunmuştur.



Şekil 26. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak kopma indisinin değişimi.

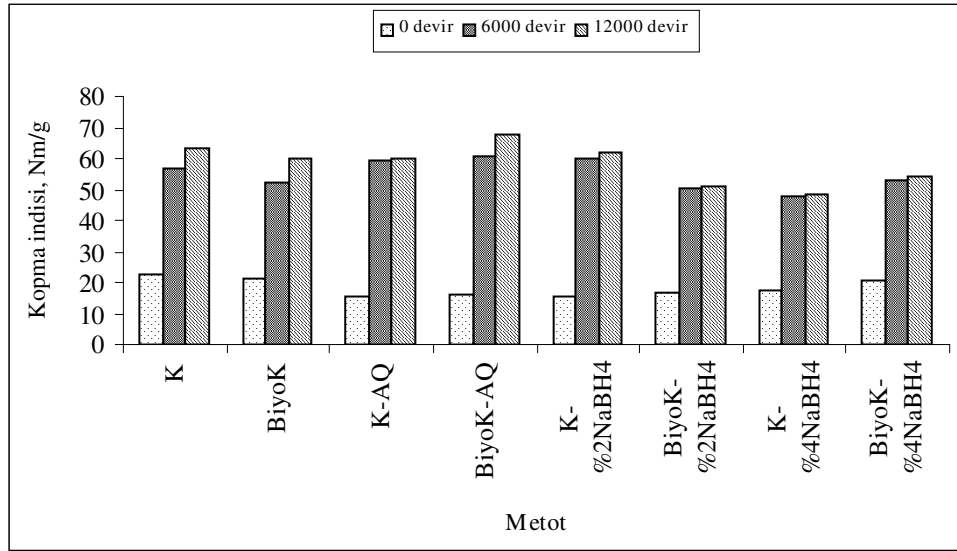
Diğer taraftan, biyokraft pişirmenin AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi kopma indeks değerini (Ek K) etkilemektedir ($p<0.001$). AQ ve %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilen hamurlar biyokraft hamuru ile karşılaştırıldığında, modifiye edilen kağıtların kopma indis değerleri sırasıyla %35.0, 27.8 ve 4.35 oranında düşüş göstermiştir (0 devir). PFI ile dövme işlemi (Şekil 27) tüm biyo-hamurların kopma indisini (Ek K) artırmıştır ($p<0.001$). Tüm hamurlar karşılaştırıldığında en yüksek kopma indis değeri biyokraft-AQ hamuru için bulunmuştur (12 000 devir) (Şekil 27).



Şekil 27. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak kopma indisinin değişimi.

Şekil 28’de kontrol ve biyo-hamurların (0 devir) kopma indis değerleri her bir metot için karşılaştırılmıştır (Ek K). Biyolojik ön muamele ile kraft metodunun biyokraft metoduna modifikasyonu, hamurun kopma indis değerini azaltmıştır. Diğer taraftan AQ ve NaBH₄ modifikasyonlu biyo-hamurlar kontrol hamurlarına nazaran daha yüksek kopma indis değerleri vermişlerdir. İstatistikî analizler ise sadece %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilen hamurlar için kopma indis

değerlerinin farklı ($p<0.001$) olduğunu göstermiştir. Dövme işlemi (6000 ve 12000 devir) biyo-hamurların (AQ ve %4 NaBH₄) kopma indis değerinde kontrol hamurlarına nazaran artışa diğerlerinde ise azalmaya sebep olmuştur.



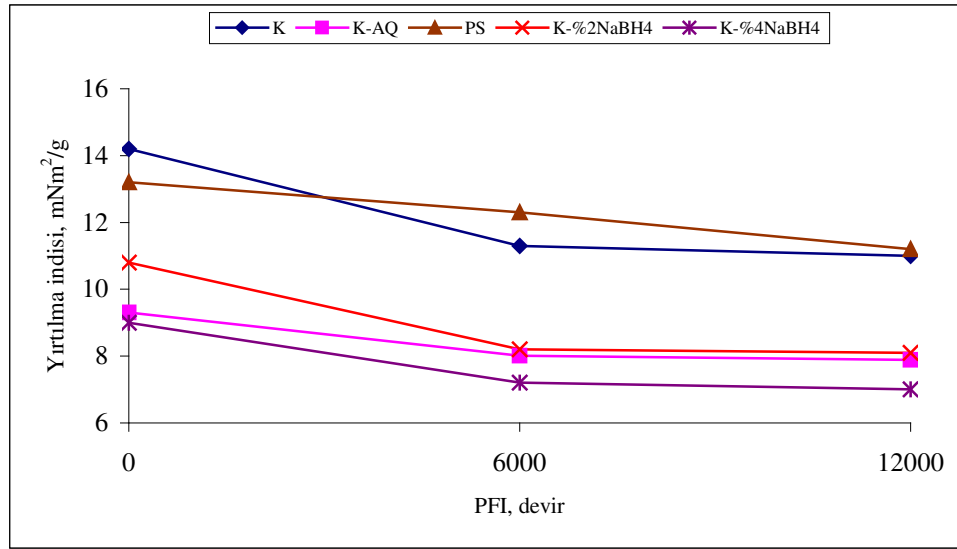
Şekil 28. PFI’da 0, 6000 ve 12000 devirlerde dövülen kontrol ve biyo-hamurlarda tespit edilen kopma indis değerleri.

4.5.3. Yırtılma Direnci

Kontrol hamurları (0 devir) yırtılma indeks değeri bazında incelendiğinde (Şekil 29), kraft metodunun farklı kimyasallarla (AQ, PS, ve NaBH₄) modifiye edilmesi sonucunda yırtılma indis (Ek L) değerlerinde azalma belirlenmiştir ($p<0.001$). En büyük azalma kraft metodunun %4 NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda bulunmuş olup, bu ise NaBH₄ modifikasyonu ile hamurda artan hemiselüloz miktarına bağlı olarak azalan selüloz/hemiselüloz oranı ve oluşan daha kırılğan ve sert lifler nedeniyle açıklanabilir (Anonim, 2006c).

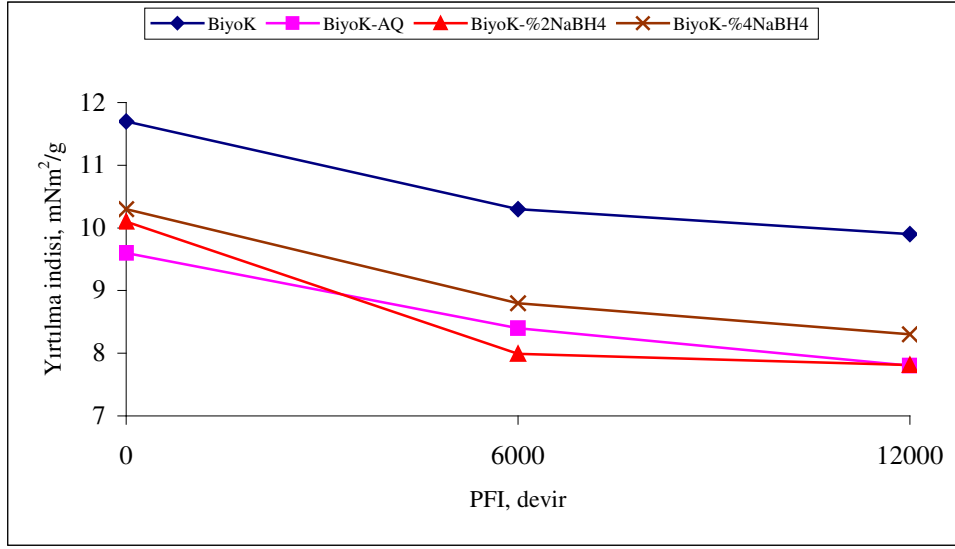
PFI ile dövme işlemi (6000 ve 12000 devir) (Şekil 29) tüm kontrol hamurlarının yırtılma indisini (Ek L) azaltmaktadır ($p<0.001$). Bu bulgu dövme

işleminin lif uzunluğunda meydana getirdiği azalma ile açıklanabilir. Dövme işleminin yırtılma indis değeri üzerine etkisi 6000 devirlik dövme için daha belirgin olup, 12000 devir dövmeye doğru bu oran azalmıştır (PS hariç).



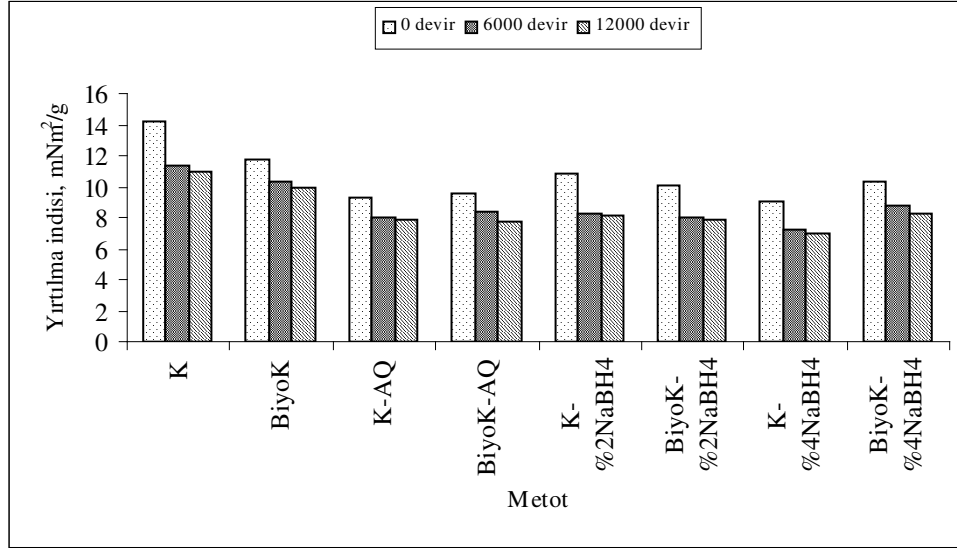
Şekil 29. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak yırtılma indisinin değişimi.

Biyolojik ön muamelenin lif uzunluğunda meydana getirdiği azalma nedeniyle (Gutierrez ve ark. 2000) kraft hamuruna (0, 6000 ve 12000 devir) nazaran biyokraft hamuru daha düşük yırtılma direnç değeri göstermiştir. Biyolojik ön muamelenin kağıdın yırtılma direnci üzerindeki etkisi tartışmalı bir konu olup, mevcut literatür incelendiğinde yırtılma direncinde artış (Molina ve ark., 2002; Bajpai ve ark., 2001) ve azalma (Oriaran ve ark., 1990; Scott ve Akhtar, 1999; Kang ve ark., 2003) belirlenmiştir. Biyokraft metodunun AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi (0 devir) ve hamurların PFI ile dövme işlemine tabi tutulması (6000 ve 12000 devir) yırtılma indeks değerlerini (Ek L) azaltmaktadır ($p < 0.001$) (Şekil 30).



Şekil 30. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak yırtılma indisinin değişimi.

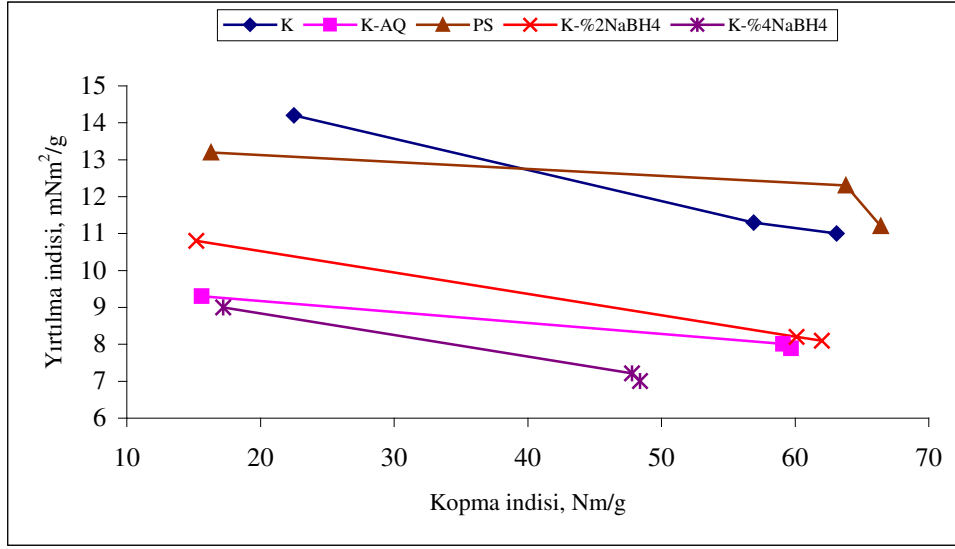
Kontrol ve biyo-hamurların (0, 6000 ve 12000 devir) yırtılma indisi değerleri karşılaştırıldığında (Şekil 31), biyolojik muamele hamurların yırtılma direnç değerlerini sadece kraft-AQ metodunun biyokraft-AQ ve kraft-%4NaBH₄ metodunun biyokraft-%4NaBH₄ metoduna modifikasyonunda artırmış olup diğer yöntemlerde düşüş gözlemlenmiştir. Dövülmemiş hamurlardan elde edilen kağıtlarda, yırtılma indisi bakımından anlamlı farklılıklar (Ek L) kraft metodunun biyokrafta modifikasyonunda $p < 0.001$ düzeyinde, kraft-AQ metodunun biyokraft-AQ'ya modifikasyonunda $p < 0.01$ düzeyinde, kraft-%2NaBH₄ metodunun biyokraft-%2NaBH₄'e modifikasyonunda $p < 0.05$ düzeyinde ve kraft-%4NaBH₄ metodunun biyokraft-%4NaBH₄'e modifikasyonunda $p < 0.001$ düzeyinde belirlenmiştir.



Şekil 31. PFI’da 0, 6000 ve 12000 devirlerde dövülen kontrol ve biyo-hamurlarda tespit edilen yırtılma indis değerleri.

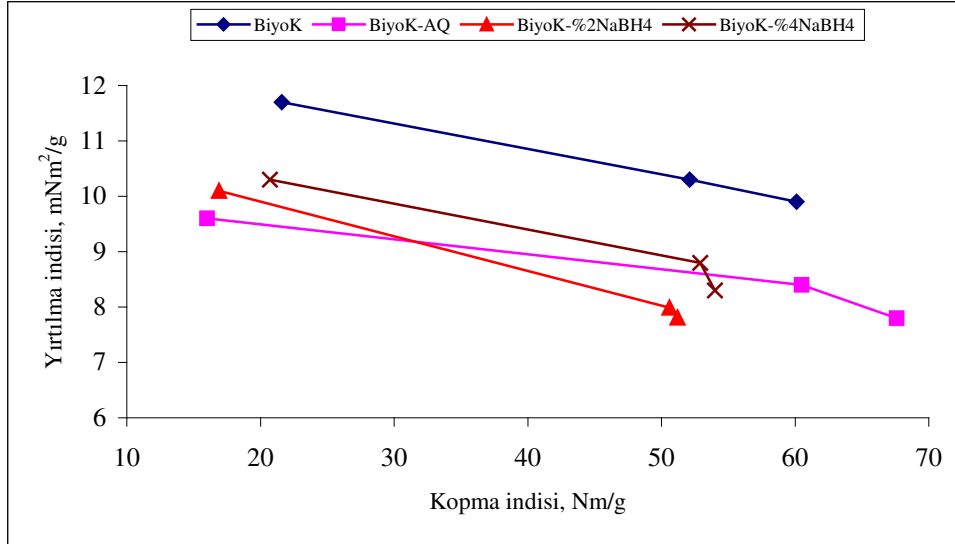
4.5.4. Hamur Direnci (Yırtılma-Kopma İlişkisi)

Yırtılma-kopma eğrisi, elde edilen hamurun direnci hakkında önemli bir göstergedir (Seth ve Page, 1988). Kontrol hamurlarının yırtılma-kopma eğrisi (Şekil 32) incelendiğinde, kraft metodu (0 dövme) ile daha kaliteli hamur elde edildiği görülmüştür. Diğer taraftan dövme işlemi (6000 ve 12000 devir) sonucunda kraft hamur kalitesinde azalma gözlemlenmiş olup, dövme işlemi PS hamur kalitesini artırmıştır. AQ ile kraft metodunun modifiye edilmesi sonucunda kullanılan AQ’nun selüloz zincirlerinde neden olduğu kırılmalar (Jiang, 1995) ve NaBH_4 ile kraft metodunun modifiye edilmesi sonucunda kullanılan NaBH_4 ’ün hamurlardaki hemiselüloz miktarını artırmasına bağlı olarak daha sert ve kırılğan hamur eldesi (Anonim, 2006c) bu hamurların daha düşük hamur direnci (yırtılma-kopma eğrisi) göstermesine sebep olmuştur.



Şekil 32. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda yırtılma ve kopma indisleri arasındaki ilişki.

Biyo-hamurların yırtılma-kopma eğrisi ise Şekil 33'te gösterilmiştir. Dövme işlemi hamurların yırtılma-kopma eğrisini düşürmüştür. Diğer biyo-hamurları arasında biyokraft hamurunun daha kaliteli olduğu görülmüştür.

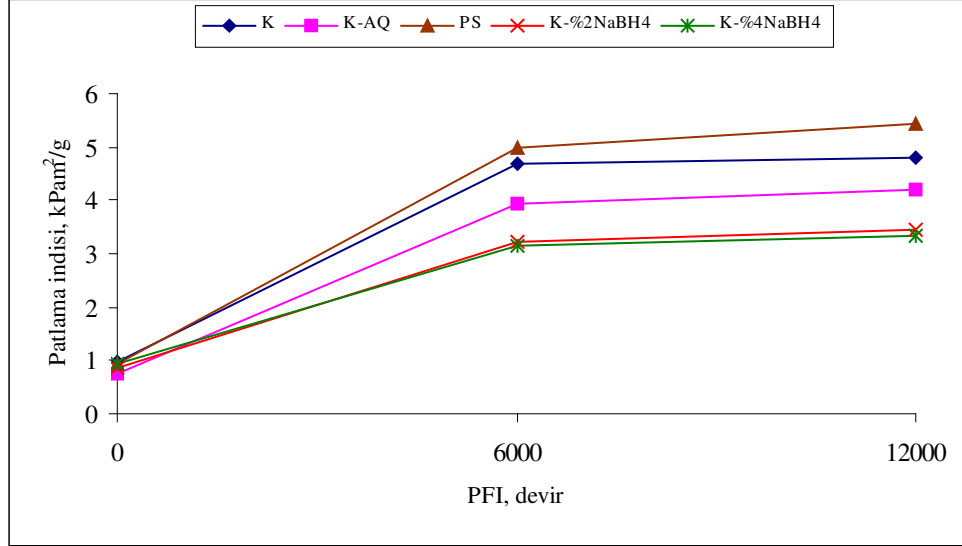


Şekil 33. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda yırtılma ve kopma indisleri arasındaki ilişki.

4.5.5. Patlama Direnci

Kraft metodunun (0 devir) farklı kimyasallarla (AQ, PS ve %2 ve %4 NaBH₄) modifiye edilmesi elde edilen kağıtların patlama indisini (Ek M) etkilemekte ($p<0.001$) olup modifiye edilen kağıtların patlama indis değerleri sırasıyla %30.7, %4.26, %11.4 ve %4.26 oranlarında düşüş göstermiştir.

PFI (6000 ve 12000 devir) ile dövme işlemi (Ek M) ($p<0.001$) sonucunda artan lifler arası bağlantı nedeniyle hamurların patlama indisi artmaktadır (Şekil 34). PFI dövme işlemi PS hamurunun patlama indis değerini olumlu etkilemiş olup, 12000 devirlik dövme işlemi sonucunda en yüksek patlama indis değeri belirlenmiştir (Şekil 34). PFI dövme işleminin patlama indis değeri üzerine etkisi 6000 devir için daha belirgindir.

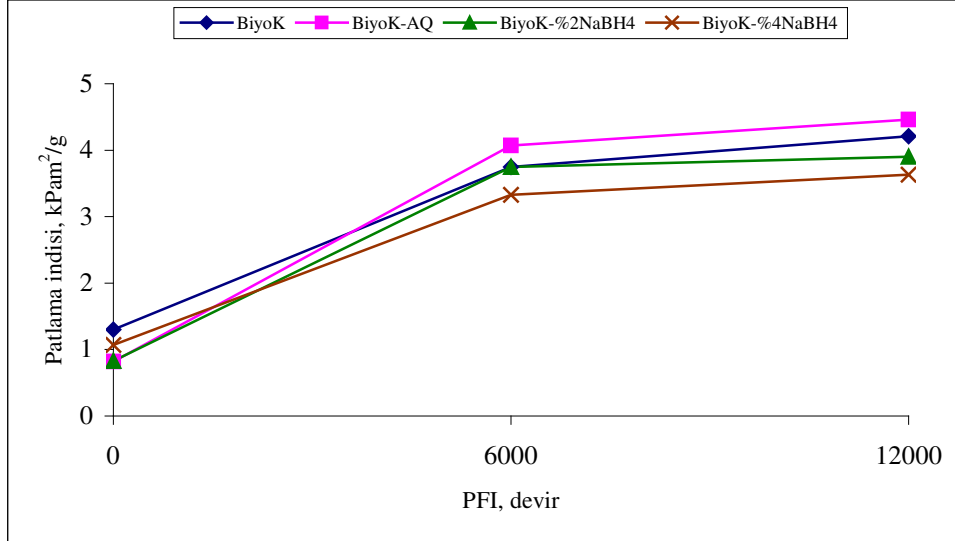


Şekil 34. Kontrol yongalarından elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak patlama indisinin değişimi.

Bu çalışmada biyolojik ön muamelenin (biyokraft ve kraft hamuru) patlama direncini artırdığı belirlenmiş olup, bu bulgu literatür ile paralellik göstermektedir (Bajpai ve ark., 2001; Oriaran ve ark., 1990; Scott ve Akhtar,

1999; Kang ve ark., 2003; Dawson-Andoh ve ark., 1991). Biyokraft hamurunun kraft hamuruna nazaran daha yüksek patlama indis değeri vermesi bu hamurun yüksek hemiselüloz içeriği ile açıklanabilir. Diğer taraftan dövme işlemi kraft hamurunun patlama direncini daha olumlu etkilemiştir.

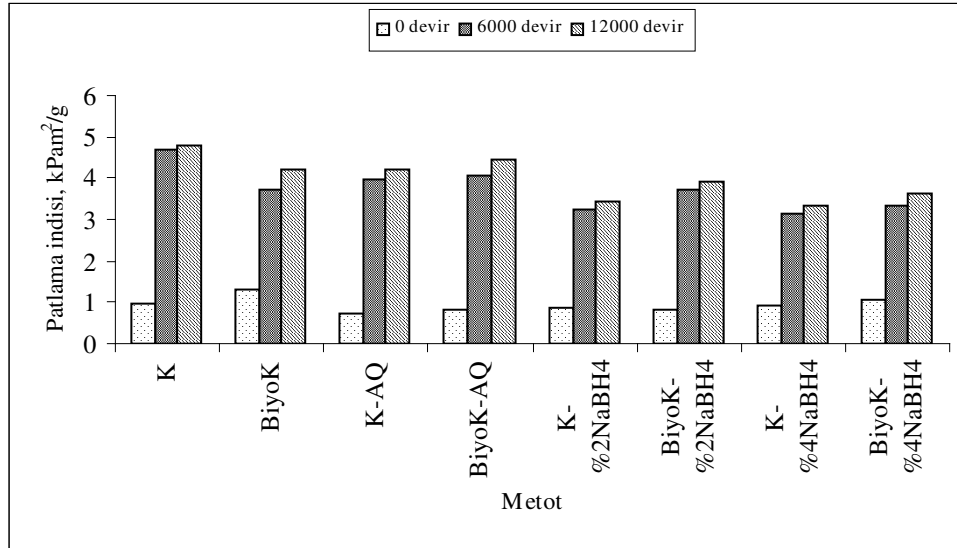
Biyokraft metodunun AQ ve NaBH_4 ile modifiye edilmesinin (0 devir) hamurların patlama indeks değerini (Ek M) düşürdüğü gözlemlenmiş olup ($p<0.001$), bu hamurlar için sırasıyla %58.5, %56.6 ve %21.5 oranlarında azalma belirlenmiştir. PFI (6000 ve 12000 devir) dövme işlemi (Şekil 35) hamurların patlama indisini (Ek M) genel olarak artırmıştır ($p<0.001$). Dövme işlemi biyokraft-AQ hamurunun patlama indisini olumlu etkilemiş olup 12000 devir dövme sonunda en yüksek patlama indisi bu hamur için belirlenmiştir (Şekil 35).



Şekil 35. Biyolojik işlem görmüş yongalardan elde olunan kağıtlarda farklı dövme kademelerine bağlı olarak patlama indisinin değişimi.

Biyo-hamurlar kontrol hamurları ile (Şekil 36) her bir metot bazında karşılaştırıldığında (0 devir), kraft-%2NaBH₄ metodunun biyolojik ön muamele ile modifikasyonu sonucu patlama indisinin çok az düştüğü, diğer pişirme

yöntemlerinde ise biyolojik ön muamele neticesinde patlama indisinin arttığı gözlemlenmiştir. Dövülmemiş hamurlardan elde edilen kağıtlarda, patlama indisi bakımından anlamlı farklılıklar (Ek M) sadece kraft-%2NaBH₄ metodunun biyokraft-%2NaBH₄ metoduna modifikasyonunda gözlenememiştir (p>0.05). Diğer yandan 6000 ve 12000 devirlerde dövme işlemine tabi tutulan kontrol ve biyo-hamurlar her bir metot için patlama indis değeri bazında karşılaştırıldığında, biyolojik ön muamele neticesinde patlama indisinin genel olarak artış gösterdiği gözlemlenmiştir.



Şekil 36. PFI'da 0, 6000 ve 12000 devirlerde dövülen kontrol ve biyo-hamurlarda tespit edilen patlama indis değerleri.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

C. subvermispora mantarının yaptığı biyolojik degradasyonun ve farklı pişirme metotlarının kağıt hamuru üzerine etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

1. Biyolojik degradasyona uğratılan kızılçam yongalarında 2, 4, 6 ve 8 haftalık inkübasyon süreleri sonucunda sırasıyla %2.1, %6.13, %6.85 ve %7.05 oranlarında ağırlık kaybı belirlenmiştir. İnkübasyon süresine bağlı olarak ağırlık kaybında azalan bir artış görülmekle beraber en hızlı ağırlık kaybının 4. hafta sonunda gerçekleştiği belirlenmiştir.

2. Biyolojik ön muameleye bağlı olarak odunun kimyasal yapısında meydana gelen değişimler neticesinde:

En hızlı lignin kaybı, 6. haftanın sonunda gözlemlenmiştir. Holoselüloz oranındaki en hızlı artış 2. haftadan sonra gerçekleşmiş olup, bu oran artışı inkübasyon süresine bağlı olarak 8. haftaya kadar azalan bir ivmeyle devam etmiştir. En hızlı ekstraktif madde kaybı, 2 haftalık inkübasyon süresi sonunda gerçekleşmiştir. Sıcak alkali çözünürlüğünün özellikle inkübasyonun ilk haftalarında süratle arttığı, 4. haftadan sonra ise bu artışın azalan bir ivmeyle devam ettiği tespit edilmiştir.

3. OİS'nin tespitinde inkübasyon süresince, holoselüloz/lignin oranı esas alınmıştır. 4 haftalık inkübasyon süresi sonunda maksimum değere ulaşılmış olup, bu süre optimum olarak belirlenmiştir.

4. Kontrol yongalarından farklı pişirme metotları kullanılarak elde edilen kâğıt hamurları kendi aralarında karşılaştırıldığında, kraft metodunun %0.1 AQ ve

%2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilmesi hamur verimini sırasıyla %1.75, %2.46 ve %5.56 oranlarında artırırken, kappa numarasını ise %7.07, %12.6 ve %14.5 oranlarında düşürmüştür. Diğer taraftan, PS (%4 elementel sülfür modifikasyonu) hamurunda verim (%6.77) ve kappa numarasında (%23.6) artış olduğu bu çalışmada gözlemlenmiştir.

Mantar muamelesinin etkilerinin kontrolü amacıyla yapılan çalışmada kraft ve biyokraft hamurları karşılaştırıldığına, biyokraft hamuru %1.31 daha yüksek verim ve %7.07 daha düşük kappa numarası göstermiştir. Biyokraft metoduyla elde edilen daha yüksek verimin yanında, kraft metoduna nazaran belirli bir kappa numarasına daha kısa pişirme süresinde ulaşılabileceği ve böylece pişirme süresindeki kısalmaya bağlı olarak kullanılan enerjiden tasarruf sağlanabileceği düşünülmektedir.

Biyolojik işlem görmüş yongalardan farklı pişirme metotları kullanılarak elde edilen kâğıt hamurları kendi aralarında incelendiğinde, biyokraft metodunun %0.1 AQ ve %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda hamur veriminde sırasıyla %2.38, %5.63 ve %7.58 oranında artış ve kappa numarasında %17.4, %12.5 ve %18.8 oranlarında düşüş belirlenmiştir. Elde edilen veriler doğrultusunda, biyokraft metodunun %4 NaBH₄ ile modifiye edilmesi durumunda en yüksek verim ve en düşük kappa numarası tespit edilmiştir. Bu yönüyle bakıldığında, bor bazlı kimyasalların tek başına veya biyolojik ön işlem ile kombinasyonu ile artan hamur verimi yanında, arzu edilen kappa numarasına daha kısa pişirme süresinde ulaşılabilmesi neticesinde, azalan enerji tüketiminin kâğıt hamuru üreticileri açısından bir avantaj teşkil ettiği düşünülmektedir. Ancak kâğıt

hamuru üretimde önemli olan diğer bir nokta da hamur üretiminin maliyetidir. Bor bazlı kimyasallar hamur verimini artırmakta; ancak pahalı olmaları dolayısıyla hamur üretim maliyetinin de artmasına sebebiyet vermektedirler. Daha düşük oranlarda bor bazlı kimyasalların kağıt hamuru üretiminde kullanımı ve hamur özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması gerektiği düşünülmektedir.

5. AQ ve NaBH₄ ile kraft metodunun modifiye edilmesinin elek artığını azalttığı belirlenmiştir. Kontrol hamurları arasında elek artığındaki en belirgin azalma, NaBH₄ ile modifikasyon sonucunda gözlemlenmiştir. Diğer taraftan biyolojik ön işlemin pişirme öncesinde odun yongalarındaki poroziteyi artırmasına bağlı olarak pişirme sıvısının yongalara daha iyi nüfuz etmesi neticesinde biyo-hamurların kontrol hamurlarına nazaran daha düşük elek artığı sergilediği gözlemlenmiştir. Tüm hamurlar arasında ise en düşük elek artığı biyokraft-%4 NaBH₄ hamurunda tespit edilmiştir.

6. AQ ve PS'nin selüloz degradasyonunu önleyici etkilerine bağlı olarak hamur viskozite değerlerinde artış belirlenmiştir. Kraft metodunun NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda daha düşük viskozite değeri ise hamurlardaki yüksek hemiselüloz oranı ile açıklanmıştır. Diğer taraftan biyo-hamurların, kontrol hamurlarına nazaran daha yüksek viskozite değerlerine sahip oldukları belirlenmiştir. Biyokraft pişirmenin AQ ile modifiye edilmesi sonucunda en yüksek hamur viskozite değeri belirlenmiştir.

7. Üretilen hamurların optik özellikleri incelendiğinde ise kraft metodunun, AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesinin hamur parlaklığını artırdığı, PS ile modifiye edilmesinin ise hamurdaki yüksek lignin içeriğine bağlı olarak hamur parlaklığını

azalttığı gözlemlenmiştir. Kraft metodunun %4 NaBH₄ ile modifikasyonu sonucunda en yüksek hamur parlaklığı (%66.3 oranında artış) gözlemlenmiştir. Ayrıca kraft pişirmesinde yapılan modifikasyonların hamurun opaklığını etkilediği gözlemlenmiş olup, kontrol hamurları arasında en düşük opaklık değeri %2 NaBH₄ modifikasyonu ile elde edilmiştir.

Biyokraft hamurunun kraft hamuruna nazaran daha parlak olduğu fakat opaklık değerinin ise biyolojik ön muameleden etkilenmediği tespit edilmiştir. Biyokraft pişirmenin AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda hamur parlaklığında artış belirlenmiştir. Biyo-hamurlar arasında en yüksek parlaklık değeri biyokraft metodunun %2 NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda gözlemlenmiştir.

8. Kraft metodunun AQ ve PS ile modifiye edilmesi sonucunda elde edilen hamurlarların dövme işlemine daha fazla direnç gösterdiği, NaBH₄ ile modifiye edilmesi sonucunda ise yüksek hemiselüloz içeriğine bağlı olarak üretilen hamurların daha kolay dövüldüğü tespit edilmiştir. Diğer taraftan biyo-hamurların kontrol hamurlarına nazaran dövme işlemine karşı daha yüksek direnç gösterdikleri belirlenmiştir.

9. Kontrol hamurları kendi aralarında karşılaştırıldığında (0 devir) AQ, PS ve %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilen kraft hamurunun kopma indis değerleri sırasıyla %44.2, %38.0, %48.0 ve %30.8 oranında düşüş göstermiştir. Dövme işlemi ise tüm kontrol hamurlarının kopma indis değerlerini artırmış olup, dövme işlemine bağlı olarak kopma indis değerindeki en yüksek değer PS hamuru için belirlenmiştir.

Biyokraft hamurunun kraft hamuruna nazaran daha yüksek hemiselüloz içeriği nedeniyle kopma indis değerinde azalma belirlenmiştir (0, 6000 ve 12000 devir). Biyokraft pişirmenin AQ ve %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilmesi de kağıtların kopma indis değerlerini düşürmüştür (0 devir). Öte yandan PFI ile dövme işlemi tüm biyo-hamurların kopma indis değerlerinde artışa neden olup en yüksek kopma indis değeri biyokraft-AQ hamuru için bulunmuştur.

Kontrol hamurları (0 devir) yırtılma indis değeri bazında incelendiğinde kraft metodunun AQ, PS, ve NaBH₄ ile modifiye edilmesinin yırtılma indis değerini düşürdüğü tespit edilmiş olup, en büyük azalma kraft metodunun %4 NaBH₄ ile modifikasyonu sonucunda gözlemlenmiştir. PFI ile dövme işlemi ise tüm kontrol hamurlarının yırtılma indisini azalan lif uzunluğuna bağlı olarak düşürmüştür.

Kraft hamuruna (0, 6000 ve 12000 devir) nazaran biyokraft hamuru daha düşük yırtılma direnç değeri göstermiştir. Biyokraft metodunun AQ ve NaBH₄ ile modifiye edilmesi (0 devir) ve hamurların PFI ile dövme işlemine tabi tutulması (6000 ve 12000 devir) yırtılma indisini azaltmıştır.

Hamurların direnç özelliklerinin bir göstergesi olarak kabul edilen yırtılma-kopma eğrisi kontrol hamurları için incelendiğinde kraft metodu (0 dövme) ile daha kaliteli hamur elde edildiği görülmüştür.

Kontrol hamurlarının patlama indis değerleri (0 devir) incelendiğinde, AQ, PS ve %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilen kraft hamurunun patlama indis değerlerinde düşüş gözlemlenmiştir. Dövme işlemi ise tüm kontrol hamurlarının patlama indis değerlerini artırmıştır. Biyolojik ön muamele patlama indis değerini artırmıştır (0 devir). Ancak patlama direncindeki bu eğilim dövme işlemiyle

tersine dönmüş olup, dövme işlemi sonucuna biyokraft hamurunun kraft hamuruna nazaran daha düşük patlama indis değeri verdiği belirlenmiştir. Biyokraft pişirmenin AQ ve %2 ve %4 NaBH₄ ile modifiye edilmesi kağıtların patlama indis değerlerini düşürmüştür (0 devir). Öte yandan PFI ile dövme işlemi tüm biyo-hamurların patlama indisini artırmış olup, biyo-hamurlar arasında en yüksek patlama indis değeri biyokraft-AQ hamuru için bulunmuştur.

Farklı pişirme metotları kullanılarak üretilen kağıtların fiziksel özellikleriyle ilgili olarak elde edilen bu sonuçlar biyolojik ön muamelenin, farklı pişirme metotlarının veya bu değişkenlerin kombinasyonunun kağıdın direnç özellikleri üzerinde olumlu bir etki göstermediğini ortaya koymuştur. Özellikle NaBH₄ modifikasyonunun, kağıt hamurunun verim ve kappa numarası gibi özellikleri üzerinde gösterdiği olumlu etkiler, kağıdın direnç özellikleri noktasında gözlenememiştir. Bu noktada biyolojik ön muamelenin ve/veya NaBH₄ modifikasyonunun yüksek verim isteyen, daha düşük enerji kullanımıyla üretim maliyetlerini düşürmek isteyen ancak hamur kalitesinin çok önem arz etmediği kağıt hamuru işletmecileri tarafından kaçınılmaz bir yenilik olduğu düşünülmektedir.

Buraya kadar açıklanmaya çalışılan ve biyolojik ön muamelenin ve/veya farklı pişirme metotlarının kullanımıyla sağlanması düşünülen yararların yanında üzerinde dikkatle durulması gereken noktalar şu şekilde belirlenmiştir:

1. Gerek hamur verimi, gerekse hamurun kalitesi bakımından elde edilen sonuçlar NaBH₄'ün AQ yerine kullanılabilecek alternatif bir kimyasal olduğunu göstermiştir. Bu çalışmada NaBH₄ ile modifiye edilen kraft hamurunun, kraft-AQ

hamuru ile benzer özellikler gösterdiği tespit edilmiş olup, bu ise NaBH_4 ile kraft metodunun modifiye edilmesi konusunda çalışmaların devam etmesi gerektiği kanaatini oluşturmaktadır.

3. Biyolojik ön muameleye bağlı olarak lignin yanında bir kısım karbonhidratlarında degradasyona uğramasına bağlı olarak, hamurlarda ortaya çıkan fiziksel direnç kayıplarının en aza indirgenmesi amacıyla, mantarın karbonhidratlar üzerindeki etkisini azaltıcı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

4. Yapılan bu gibi bilimsel çalışmalardan elde edilen bulguların uygulamaya aktarılabilme olanaklarının araştırılması için, sanayi ile ortak teknik ve ekonomik içerikli projelerin gerçekleştirilmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

ABDULKHANI, A., MIRSHOKRAIE, S.A., LATIBARI, A.J., ENAYATI, A.A. 2005. Photostabilization of bagasse chemimechanical pulp through acetylation in liquid phase. Iranian Polymer Journal 14(9): 831-841.

AKGÜL, M., ÇÖPÜR, Y., TEMİZ, S. 2007. A comparison of kraft and kraft-sodium borohydrate brutia pine pulps. Building and Environment 42(7):2586–2590.

AKHTAR, M., ATTRIDGE, M.C., BLANCHETTE, R., MYERS, R., WALL, M., SYKES, M., KONING JR, J.W., BURGESS, T., WEGNER, T., KIRK, T.K. 1992. The white rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora* saves electrical energy and improves strength properties during biomechanical pulping of wood in Biotechnology in the pulp and paper industry, 3-8. Kuwahara, M. Shimada, M., eds., Tokyo: UNI Publishers Company, LTD.

AKHTAR, M. 1994. Method of enhancing biopulping efficacy, U. S. Patent No. 5,620,564 (Aug. 11, 1994).

AKHTAR, M., KIRK, T.K., BLANCHETTE, R. 1996. Biotechnology in the pulp and paper industry, recent advances in applied and fundamental research, sixth international conference, 187-192. Srebotnik, E. and Messner, KL eds. June 11-15 1995, Facultas-Universitätsverlag, Vienna.

AKHTAR, M., LENTZ, M.J., BLANCHETTE, A.A., KIRK, T.K. 1997. Corn steep liquor lowers the amount of inoculum for biopulping. *Tappi Journal* 80(6):161-164.

AKHTAR, M., BLANCHETTE, R., MYERS, G., KIRK, T.K. 1998. An overview of biomechanical pulping research. In *Environmentally Friendly Techniques for the Pulp and Paper Industry*, 309-340. R.A. Young and M. Akhtar eds. John Wiley and Sons, Inc. New York.

AKHTAR, M., SWANEY, R.E., HORN, E.G., MYERS, G.C., SCOTT, G.M., LENTZ, M.J., SKYES, M.S. 1999. Biomechanical pulping: A mill-scale evaluation, *Proceedings of the 1999 TAPPI International Mechanical Pulping Conference*: TAPPI Press: 1–10.

ALLEN, L. H. 1980. Mechanisms and control of pitch deposition in newsprint mills. *Tappi Journal* 63(2):82–87.

ALLEN, R. 1999. Structure and chemical composition of wood. In: *Forest Products Chemistry*, Book 3, (Gullichsen, J. and Paulapuro, H. Eds.) *Tappi Papermaking Science and Technology Series*, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, P. 12-54.

ANONIM, 2006a. <http://www.ftns.wau.nl/imb/research/wrf/biobl.html>.

ANONIM, 2006b. <http://www.fpl.fs.fed.us/FPPP/biopulp.htm>.

ANONIM, 2006c. http://cerig.efpg.inpg.fr/EFPG_days/2003/page38.htm

ATEŞ, S., KIRCI, H., 2001. Kraft pişirmelerinde verim ve delignifikasyonu iyileştirme çalışmaları. Gazi Üniversitesi, Kastamonu Orman Fakültesi, Kastamonu Eğitim Dergisi, Kastamonu, s.197–206.

BAJPAI, P., BAJPAI, P.K., AKHTAR, M., JAUHARI, M.B. 2001. Biokraft pulping of eucalyptus with selected lignin-degrading fungi. Journal of Pulp and Paper Science 27(7): 235-239.

BAJPAI, P., MISHRA, S.P., MISHRA, O.P., KUMAR, S., BAJPAI, P.K., SINGH, S. 2004. Biochemical pulping of wheat straw. Tappi Journal 3(8): 3-6.

BAR-LEV, S., KIRK, T.K., CHANG, H. 1982. Fungal treatment can reduce energy requirements for secondary refining on TMP. Tappi Journal 65(10): 111-113.

BEHRENDT, C., BLANCHETTE, R. 1997. Biological processing of pine logs of pulp and paper production with *Phlebiopsis gigantea*. Appl. Environ. Microbiol 63(5): 1995–2000.

BLANCHETTE, R.A., LEATHAM, G.F., ATTRIDGE, M.C., AKHTAR, M., MYERS, G.C., 1991. Biomechanical pulping with *C. subvermispora*, U. S. Patent No. 5,055,159 (Oct. 8, 1991).

BLANCHETTE, R.A., AKHTAR, M., FARRELL, R.L. 1992. Biological control of pitch in pulp and paper production of *Ophiostoma piliferum*. Tappi Journal 75(12): 102–106.

- BLANCHETTE, R.A., KRUEGER, E., HAIGHT, J., AKHTAR, M., AKIN, D. 1997. Cell wall alteration in loblolly pine decayed by the white-rot fungus. *Ceriporiopsis suvermispora*. J of Biotechnol 53:203-213.
- BOSTANCI, Ş. 1987. Kağıt hamuru üretimi ve ağartma teknolojisi, K. Ü. Yayın No: 114, Orm. Fak. Yayın No: 13, K. T. Ü. Basımevi, Trabzon, 516 s.
- BOZKURT, A.Y., ERDİN, N., ÜNLİĞİL, H. 1995. Odun patolojisi ders kitabı, İ.Ü. Yayın No: 3878, , Orm. Fak. Yayın No: 432, İ.Ü. Basımevi, İstanbul, 398 s.
- CAMPBELL, W.G. 1952. The biological decomposition of wood. In: Wood Chemistry, ed. Wise and E. C. Jahn, 2nd edn, Rheinhold Publisher Corp., NY.
- CHEN, C.L., CHANG, H.M., KIRK, T.K. 1982. Aromatic acids produced during the degradation of lignin in spruce wood by *Phanerochaete chrysosporium*. *Holsforschung* 36:3–9.
- CHEN, C.L., CHANG, H.M., KIRK, T.K. 1983. Carboxylic acids produced through oxidative cleavage of aromatic rings during degradation of lignin in spruce wood by *Phanerochaete chrysosporium*. *J.Wood Chem. Tech* 3(1): 35–37.
- CHEN, Y., SCHMIDT.E. 1995. Improving aspen kraft pulp by a novel, low technology fungal pretreatment. *Wood and Fib. Sci* 27 (2): 198–204.
- CHRISTENSEN, P.K. 1981. Wood and pulping chemistry lecture notes, Trondheim NTH, Institut for Trefoedlingskjemi, Norway.

COURCHENE, C. 1998. The tried, the true, and the new-getting more pulp from chips; modifications to the kraft process for increased yield, IPST, Technical Paper Series, 698 (Atlanta, GA): 10.

CROWLEY, T.R., RANGAMANNAR, G., REYNOSO, A. 2002. Case studies of applied new technologies: borohydride-based bleaching in us and latin american recycle mills, TAPPI Fall Technol. Trade Fair Proceedings of the 2002 TAPPI Fall Technical Conference and Trade Fair. 09/08-11/02, San Diego, CA, United States:615-621.

ÇÖPÜR, Y. 2002. Fiber properties as an indication of yield in chemical pulping of pine and maple. PhD. Thesis. SUNY-ESF.

ÇÖPÜR, Y. 2007. Refining of polysulfide pulps. Journal of Applied Science 2:280-284.

ÇÖPÜR, Y., MAKKONEN, H., AMIDON, T.E. 2005. The prediction of pulp yield using selected fiber properties. Holzforchung 59:477-480.

ÇÖPÜR, Y., KIEMLE, D., STIPANOVIC, A., KOSKINEN, J., MAKKONEN, H. 2003. ¹H-NMR spectroscopic determination of carbohydrates and yield in Pine and Maple pulps. Paperi Puu 85(3):158-162.

DAWSON-ANDOH, B.E., MORRELL, J.J., BIERMAN, C.J., HULL, J.L. 1991. Effect of fungal pretreatment on strength and optical properties of softwood and hardwood kraft pulps. Tappi Journal 74(10):187–189.

DILLEN, S., NOREUS, S. 1967. On the influence of sulphidity and alkali charge in kraft and polysulfide pulping of scots pine. *Svensk Papper Stidn* 70(4):122–134.

DU PLOOY, A., DUNN, C., GRIMBEEK, E., WINGFIELD, M. 1998. Biopulping of sugarcane bagasse: Improvement of the semi-alkaline sulphite-anthraquinone process, proceedings of the 1998 7th international conference on biotechnology in the pulp and paper industry. Part 2 (of 3):B53-B55.

ERIKSSON, K.E. 1985. Swedish development in biotechnology related to the pulp and paper industry. *Tappi Journal* 68(7):46–55.

ERIKSSON, E.K., KIRK, T.K. 1985. Biopulping, biobleaching and treatment of kraft bleaching effluents with white-rot fungi. In: *The Principles of Biotechnology; Engineering Considerations*. In: *Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, Agriculture and Medicine*, Pergamon Pres, New York, 271–294.

EROĞLU, H. 1986. Soda-oksijen-antrakinon yöntemiyle buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru üretimi ve soda-oksijen yöntemiyle elde edilen kağıt hamurlarının oksijen alkali yöntemiyle ağartılması, KTÜ Orman Fakültesi, Trabzon.

FENGEL, D., WEGENER, G. 1989. *Wood chemistry, Ultrastructure, Reactions*, Walter de Gruyter inc., Berlin, Germany.

FERRAZ, A., GUERRA, A., MENDONCA, R. 2000. Characterization of residual wood components in samples biotreated by the biopulping fungus

Ceriporiopsis subvermispora, 2000 Tappi Pulping/Process & Product Quality Conference. Boston, MA, Nov. 5-8, TAPPI Press.

FISHER, K., AKHTAR, M., BLANCHETTE, R., BURGESS, T., MESSNER, K., KIRK, K. 1994. Reduction of resin content in wood chips during experimental biological pulping processes. *Holzforschung* 48:285–290.

FOELKEL, C.E.B., MILANEZ, A.F. 1980. Use of sodium borohydride as an additive in kraft pulping, Journal Article, Paperchem Number: AB5209895., *Papel* 41: 69-72.

GABIR, S., KHRISTOV, T. 1973. Kraft cooks of papyrus (*Cyperus papyrus* L.) stalks in the presence of sodium borohydride. *Tseluloza Khartiya* 4, no. 6: 12-18pp.

GELLERSTEDT, G., LINDFORS, E-L. 1984. Structural changes in lignin during kraft pulping. Part 4 Phenolic Hydroxyl Groups in Wood and Kraft Pulps. *Svensk Papper Stidn* 87(15): 115.

GILBERTSON, R.L. 1980. Wood rotting fungi of North America, *Mycologia*, 72:1-49.

GLEN, J.K., MORGAN, M.A., MAYFIELD, M.B., KUWAHARA, M., GOLD, M.H. 1983. An extracellular H₂O₂-requiring enzyme preparation involved in lignin biodegradation by the white rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Biochem. Biophys. Res. Comm* 114: 1077–1083.

GLEN, J.K., GOLD, M.H. 1985. Purification and characterization of an extracellular Mn(II)-dependent peroxidase from the lignin-degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*, Arch Biochem. Biophys 242:329–341.

GLEN, J.K., AKILESWARAN, L., GOLD, M.H. 1986. Mn(II) oxidation is the principal function of the extracellular Mn-peroxidase from *Phanerochaete chrysosporium*. Arch. Biochem. Biophys 251 (2): 688–696.

GOLD, M.H., KUWAHARA, M., CHIU, A.A., GLEN, J.K. 1984. Purification and characterization of an extracellular H₂O₂-requiring diarylpropane oxygenase from the white-rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. Arch. Biochem. Biophys 234: 353–362.

GRIFFIN, C.W., KUMAR, K.R., GRATZL, J., JAMEEL, H. 1995, Effects of adding anthraquinone and polysulfide to the modified continuous cooking (MCC) Process. 1995 Pulping Conference, 19–23.

GUERRA, A., MENDONCA, R., FERRAZ, A., LU, F., RALPH, J. 2004. Structural characterization of lignin during *Pinus taeda* wood treatment with *Ceriporiopsis subvermispora*. Appl. Environ. Microbiol 70(7): 4073–4078.

GULLICHSEN, J. 1999. Fiber Line Operations. In: Chemical Pulping, Book 6A, (Gullichsen, J. and Fogelholm, C-J. eds.) Tappi Papermaking Science and Technology Series, Gummerus Printing, Jyväskylä, Finland, p. A19–60.

GUTIERREZ, A., DEL RIO, J.C., MARTINEZ, M.J., MARTINEZ, A.T. 1999. Fungal degradation of lipophilic extractives in eucalyptus globulus wood. Appl. Environ. Microbiol 65(4): 1367–1371.

GUTIERREZ, A., MARTINEZ, M., DEL RIO, J., ROMERO, J., MARTINEZ, A. 2000. Biological removal of lipophilic extractives involved in pitch deposition during manufacturing of high quality pulp from Eucalipt wood, 2000 Tappi Pulping/Process & Product Quality Conference. Boston, MA, Nov. 5-8, TAPPI Press.

HAFIZOĞLU, H. 1982. Orman ürünleri kimyası, KTÜ. Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Fakülte Yayın No. 52, Trabzon, s.245.

HAKANEN, A., TEDER, A. 1997. Modified kraft cooking with polysulfide: yield, viscosity, and physical properties. Tappi Journal 80(7):189-196.

HAMMEL, K. 1996. In driven by nature: Plant litter quality and decomposition, 3-6. Gadisch, G. and Giller, G., eds.CAB International.

HATAKKA, A., METTALA, A., MAIJALA, P., ELLMEN, J. 2000. Evaluation of fungi for bio-kraft pulping of softwood, 2000 Tappi Pulping/Process & Product Quality Conference, Nov. 5-8, Boston, MA.

HAYGREEN, J., BOWYER, J. 1996. Deterioration of wood products. In Forest products and wood science: an introduction. 3rd edition. Iowa State University Press, Ames, Iowa.

HE, Z., NI, Y., ZHANG, E. 2005. Further understanding of sodium borohydride assisted peroxide bleaching of mechanical pulps (the P_R process). *Appita Journal* 58(1): 72-76

HENNINGSON, B.H., HENNINGSON, M., NILSSON, T. 1972. Defibration of wood by the use of a white-rot fungus, Royal College Forestry, Stockholm, Research notes 78.

HIGHLEY, T.L., MURMANIS, L.L. 1987. Micromorphology of degradation in western hemlock and sweetgum by the white-rot fungus *Coriolus versicolor* *Holzforschung* 41/67-71.

HOLTON, H. H. 1997. Antraquinone addition to kraft pulping liquor, U. S. Patent No: 4, 012, 280 (March 1997).

HUNT, C., KENEALY, W., HOUTMAN, C. 2003. Understanding wood chemistry changes during biopulping., International symposium on wood and pulping chemistry, Madison, Wisconsin USA.

HUNT, C., KENEALY, W., HORN, E., HOUTMAN, C. 2004. A biopulping mechanism: Creation of acid groups on fiber. *Holzforschung* 58:434-439.

İMAMOĞLU, S., ATİK, C. 2007. Effects of biological pre-treatment of pine chips on the beating performance of kraft pulp. *Progress in Natural Science* 17(1):102-106.

IVANOVA, I.S., DOLINKO, V.V., ALEKSANDROVICH, A.N. 1974. Study of the kraft and polysulfide pulping processes, Sb. Tr. Vses. Nauch.-Issled. Inst. Tsellyul.-Bumazh. Prom. no. 64: 60–66.

İSTEK, A., EROĞLU, H., OZKAN, I., GULSOY, S.K. 2005. The effect of sodium borohydride (NaBH_4) on kraft pulp yield, Workshop, Novel Technologies in Pulp and Paper Industry, First International Workshop, Kahramanmaraş (in press).

İSTEK, A., SİVRİKAYA, H., EROĞLU, H., GÜLSOY, S.K. 2005. Biodegradation of *Abies bornmülleriana* (Mattf.) and *Fagus orientalis* (L.) by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. International Biodeterioration & Biodegradation 55(1): 63-67.

JAMEEL, H., GRATZL, J., PRASAD, D.Y., CHIVUKULA, S. 1995. Extended delignification with AQ/polysulfide. Tappi Journal 78(9):151-160.

KANG, K-Y., JO, B-M., OH, J-S., MANSFIELD, S.D. 2003. The effects of biopulping on chemical and energy consumption during kraft pulping of hybrid poplar. Wood and Fiber Science 35(4): 594–600.

JIANG, J.E. 1995. Extended delignification of southern pine with anthraquinone and polysulfide. Tappi Journal 78(2):126–132.

KEAYS, J.L., HATTON, J.V., CORTEZ, R.R. 1969. The precision of laboratory kraft pulp yield determinations. Tappi 52(5):904-912.

KIRCI, H., 2000. Kağıt hamuru endüstrisi ders notları, KTU Basımevi, Orman Fakültesi Yayını, No: 63, Trabzon.

KIRK, T.K. 1973. The chemistry and biochemistry of decay, In: wood deterioration and its prevention by preservative treatments, 148-181, Syracuse Wood Science Series 5, Vol:1, Syracuse University Press.

KIRK, T.K. 1987. Enzymatic “ combustion”: the microbial degradation of lignin by white-rot fungi, In: Lignin enzymic and microbial degradation (and. INRA), Paris, 51–56.

KIRK, T.K. 1989. Advances in biotechnology in pulp and paper manufacture overview of the 1989 International Conference. Tappi Journal 72(5): 33–43.

KIRK, T.K., JEFFRIES, T.W., LEATHAM, G. 1983. Biotechnology: applications and implications for the pulp and paper industry. Tappi Journal 66(5):45.

KIRK, T.K., AKHTAR, M., MYERS, G., BLANCHETTE, R., SYKES, M., WALL, M.B., CAMERON, D.C., LIGHTFOOT, E.N., KONİNG JR, J.W., BURGESS, R., CULLEN, D., SACHS, L. 1993. Biopulping- A glimpse of the Future, Res. Rep. FPL-RP-523, Madison, WI: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Forest Product Laboratory, Madison, WI.

KIRK, T.K., CULLEN, D. 1998. Wood degradation by white-rot fungi. In: Environmentally Friendly Techniques for the Pulp and Paper Industry, 273–307. R.A. Young and M. Akhtar eds. John Wiley and Sons, Inc. New York.

- KLEPPE, P. J. 1970. Kraft pulping. Tappi Journal 53(1): 35–47.
- LAWSON JR, L.R., STILL, C.N. 1957. The biological decomposition of lignin-literature survey. Tappi Journal 40(9): 56A-80A.
- LEARY, G., WONG, D. 1997, The bleaching of mechanical pulps with oxygen and borohydride, vol:51, Germany, pp: 445-451.
- LEATHAM, G., MYERS, G. 1990. A PFI mill can be used to predict biomechanical pulp strength properties. Tappi Journal 73 (4): 192-197.
- LINDHOLM, C.A. 1993. Pulping technology lecture notes, Vol: 1, Helsinki University, Otoniemi, Finland.
- MAKKONEN, H. 1967. Comparison of pulp yields and properties of Scots pine grown on different sites in Finland, unpublished data KCL Report 760.
- MARTON, R., SETLIFF, E., ERIKSSON, K., GRANZOW, S. 1988. Biomechanical pulping, ESPRI Research Report 89-VI: 171-187.
- MCDONOUGH, T.J. 1998. Kraft pulp yield basics. 1998 Tappi Proceedings: Breaking the Pulp Yield Barrier Symposium, Atlanta GA. P. 1-10.
- MENDONCA, R., GUERRA, A., FERRAZ, A. 2002. Delignification of Pinus taeda wood chips treated with *C. subvermispora* for preparing high-yield kraft pulps. J of Chem Tech and Biotechnology 77: 411-418.

MENDONCA, R., FERRAZ, A., KORDSACHIA, O., PATT, R. 2004. Alkaline sulfite/anthraquinone pulping of pine wood chips biotreated with *Ceriporiopsis subvermispora*. *J of Chem Tech and Biotechnology* 79:584-589.

MOLINA, J.G., ALLISON, B., VALENZUELA, C. 2002. Characteristics and results of radiata pine kraft bleached biopulp. *Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research*.

MOHIUDDIN, G., RASHID, M., RAHMAN, M., HASIB, S.A., RAZZAQUE, A. 2005. Biopulping of whole jute plant in soda-anthraquinone (AQ) and kraft processes. *Tappi Journal* 4(3).

MUHEIM, A., FIECHTER, A., HARVEY, P.J., SCHOEMAKER, H.E. 1992. On the mechanism of oxidation of non-phenolic lignin model compounds by the lacasse ABTS couple. *Holzforschung* 36:121-126.

NILSSON, T. 1985. Defining fungal decay types - a proposal for discussion. *Intern Res. Group on Wood Preserv. Document IRG/WP/1264*.

ORIARAN, T., LABOSKY, Jr., ROYSE, D. 1989. Lignin degradation capabilities of *Pleurotus ostreatus*, *Lentinula erodes* and *Phanerochaete chrysosporium*. *Wood and Fiber Science* 21 (2): 183–192.

ORIARAN, T.P., LABOSKY, P.J., BLANKENHORN, P.R. 1990. Kraft pulp and papermaking properties of *Phanerochaete chrysosporium* degraded aspen. *Tappi Journal* 147–152.

ORIARAN, T.P., LABOSKY, P., BLANKENHORN, P.R. 1991. Kraft pulp and paper properties of *Phanerochaete chrysosporium* degraded red oak. *Wood and Fiber Science* 23(3): 316–327.

OTJEN, L., BLACHETTE, R. 1987. Assessment of 30 white-rot basidiomycetes for selective lignin degradation. *Holzforshung* 41(6):343–349.

PARTHASARATHY, R.V., SMITH, G.C., GLEN, F.R., DETTY, A.E., STEFFY, J.J. 1995. Application of anthraquinone in extending the delignification of kraft and polysulfide pulps. Part 1. Pulping and bleaching of mixed hardwoods. *Tappi Journal* 78(2):113-125.

PEKKALA, O. 1986. Prolonged kraft cooking modified by anthraquinone and polysulphide. *Paperi Ja Puu* 68(5):385–400.

PETTERSSON, S.E., RYDHOLM, S.A. 1961. Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3. *Svensk Papperstiding* 64(1):4-17.

RAMOS, J., PAULINO, L., TURRADO, J., DAVALOS, F., RIVERA, J., YOUNG, R. 2003. Surface treatment of chemithermomechanical pulp (CTMP) to Prevent Brightness Reversion. *Cellul Chem Technol* 37(1-2): 95-115.

REESE, E.T. 1977. Degradation of polymeric carbohydrates by microbial enzymes. In *The structure, biosynthesis, and degradation of wood*, 311-367. Loewus, F. and Runeckles, V. eds. Plenum Press, New York.

ROCHELEAU, M.J., SITHOLE, B.B., ALLEN, L.H., IVERSON, S., FARRELL, R., NOEL, Y. 1998. Fungal treatment of aspen chips for wood resin reduction: a laboratory evaluation. JPPS 24(2): 37–42.

SACHS, I.B., LEATHAM, G.F., MYERS, G., WEGNER, T. 1990. Biomechanical pulping of aspen chips: fungal growth pattern and effects on cell wall fiber, and pulp morphology. In Biotechnology in pulp and paper manufacture: applications and fundamental investigations, 27-46. Kirk, T.K. and Chang, H-M. eds. Butterworth-Heinemann, Boston.

SACHS, I.B., BLANCHETTE, R.A., CEASE, K.R., LEATHAM, G.F. 1991. Effect of wood particle size on fungal growth in a model biomechanical pulping process. Wood and Paper Science 23(3): 363–375.

SANYER, N., LAUNDIRE, J. E. 1964. Factors affecting yield increase and fiber quality in polysulfide pulping of loblolly pine, other softwoods, and red oak. Tappi Journal 47(1):640–652.

SCOTT, G. M., AKHTAR, M., LENTZ, M. 1995. Fungal pretreatment of wood chips for sulfite pulping. In: Proceedings of the 1995 TAPPI Pulping Conference; 1995 October 1-5; Chicago, IL. Atlanta, GA: TAPPI PRESS: 355-361. Book 1.

SCOTT, G., AKHTAR, M., HORN, E., LENTZ, M., SWANEY, R., SHIPLEY, D. 1998. Incorporating biopulping technology into wood yard operations, 1998 Pulping Conference, 1313-1321. Montreal, Quebec, Canada, Oct.25-29, TAPPI Press.

SCOTT, G.M., AKHTAR, M. 1999. Some preliminary results for bio-kraft pulping. ESPRA Research Report 111: 39-49.

SETH, R.S., PAGE, D.H. 1988. Fiber properties and tearing resistance. Tappi Journal 71(2):103-107.

SJOSTROM, E. 1981. Wood chemistry: Fundamentals and Applications. Academic Press, Inc.

SJOSTROM, E. 1993. Wood polysaccharides, lignin, and pulping chemistry. In: Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, New York: Academic Press.

SMOOK, G.A. 1992. Handbook for pulp and paper technologists, 2nd ed. Angus Wilde, Vancouver, Canada.

SREBOTNIK, E., MESSNER, K. 1994. A simple method that uses differential staining and light microscopy to asses the selectivity of wood delignification by white rot fungi. Appl Microbiol Biotechnol 60:1383-1386.

TEDER, A., TORMUND, D. 1981. Low-kappa-number polysulfide pulps are easy to bleach. Tappi Journal 64(4): 138-139.

TELEFONCU, A. 1986. Temel uygulamalı enzimoloji, Ege Üni., Fen Fak., TÜBİTAK Ortak Yayını, Bornova, İzmir, 326 s.

TEMİZ, S. 2006. Kraft-Bor yöntemiyle göknar (*Abies bornmuelleriana* Mattf.) ve kızılçam (*Pinus brutia* Ten.) odun yongalarından kağıt hamuru üretim koşullarının

belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, AİBÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Anabilim Dalı, Düzce.

TUTUŞ, A. 2000. Buğday (*Triticum aestivum* L.) saplarından kağıt hamuru üretiminde kullanılan soda-oksijen, soda-antrakinon ve soda yöntemlerinin silis problemi ve diğer yönlerden karşılaştırılması, Doktora Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı, Bartın.

TUTUŞ, A. 2004. Buğday saplarından soda-oksijen-antrakinon (SOAQ) yöntemiyle elde edilen hamurların hidrojen peroksit ve sodyum borhidrür ile ağartılması, II. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 345-350.

TUTUŞ, A. 2006. Pamuk saplarından kraft-sodyum borhidrür (NaBH_4) yöntemiyle kağıt hamuru üretimi, III. Uluslar arası Bor Sempozyumu, 81-84.

TUTUŞ, A., ALMA, M.H. 2005. Borlu bileşiklerin kağıt hamuru üretimi ve ağartmada kullanılması, I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı, 399-404.

VENEMARK, E. 1964. Some ideas on polysulfide pulping. *Svensk Papper Stidn* 67:157-165.

VILLALBA, L. L. 2003. Biological modification of lobloly pine chips with *ceriporiopsis subvermispora* prior to kraft pulping, A thesis submitted in partial fulfillment of the requirements fort he Doctor of Philosophy Degree, State University of New York, College of Enviromental Science and Forestry, Syracuse, New York.

VILLALBA, L., SCOTT, G. M., SCHROEDER, L. R. 2000. An update on bio-kraft pulping. ESPRA Research Report # 113 p. 21-28.

WALL, M.B., BRECKER, J., FRITZ, A., IVERSON, S., NOEL, Y. 1994, Cartapip 97® treatment of wood chips to improve chemical pulping efficiency, 1994 Biological Sciences Symposium, 67-76. Minneapolis, MN, Oct 3-6, Tappi Pres.

WANG, S., LI, Z., NI, Y., ZHANG, E. 2004. Sodium borohydride assisted hydrogen peroxide bleaching process for mechanical pulps. Appita Journal 57(5): 377-380.

WISE, L. E. 1952. Wood Chemistry, Vol.: 1-2, Reinhold Publishing Corporation, New York, 36 N. Y.

YALINKILIÇ, M.K. 1987. *Pleurotus ostreatus* Jacq. mantarının bazı kağıtlık maddelerde yaptığı biyolojik degradasyon, K. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Y. L. Tezi (Yayınlanmamıştır), Trabzon, 127 s.

YALINKILIÇ, M.K. 1990. Biyolojik degradasyondan kağıt hamuru endüstrisinde yararlanma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınlanmamış Doktora Tezi, Trabzon, 217 s.

YOUNG, R.A., AKHTAR, M. 1998. Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry, John Wiley & Sons. Inc., New York, pp 577.

YU, H., ERIKSSON, K. 1985. Influence of oxygen on the degradation of wood and straw by white-rot fungi. *Svensk Papperstid* 88 (6): R57-R60.

YU, H., CAI, Z., HUANG, X., XU, H. 1990. Biological degradation and delignification of rice straw. In *Biotechnology in pulp and paper manufacture: applications and fundamental investigations*, 59–68. Kirk, T.K. and Chang, H-M eds. Butterworth-Heinemann, Boston.

ZABEL, R. A., MORRELL, J. 1992. Introduction to wood microbiology. In *Wood microbiology, Decay and its prevention*, 3-17. Academy Press, Inc.

EKLER

EK A

Çizelge 10. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında meydana gelen ağırlık kaybına ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	32.343	3	10.781	2263.758	0.000
Gruplar içi	0.019	4	0.005		
Toplam	32.362	7			

Çizelge 11. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarında meydana gelen ağırlık kaybına ilişkin Duncan testi sonuçları.

İnkübasyon süresi, hafta	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	4
2	2.10			
4		6.13		
6			6.85	
8				7.05

EK B

Çizelge 12. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının lignin içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	8.510	4	2.128	36.681	0.001
Gruplar içi	0.290	5	0.058		
Toplam	8.800	9			

Çizelge 13. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının lignin içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.

İnkübasyon süresi, hafta	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	4
8	22.6			
6		23.3		
4			24.3	
2			24.8	24.8
0				25.1

EK C

Çizelge 14. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının holoselüloz içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	12.206	4	3.052	48.437	0.000
Gruplar içi	0.315	5	0.063		
Toplam	12.521	9			

Çizelge 15. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının holoselüloz içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.

İnkübasyon süresi, hafta	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	4
0	72.5			
2	72.8			
4		73.9		
6			74.7	
8				75.4

EK D

Çizelge 16. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının ekstraktif içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.831	4	0.208	284.658	0.000
Gruplar içi	0.004	5	0.001		
Toplam	0.835	9			

Çizelge 17. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının ekstraktif içeriğinde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.

İnkübasyon süresi, hafta	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	4
8	1.06			
6		1.13		
4		1.18		
2			1.30	
0				1.86

EK E

Çizelge 18. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının sıcak alkali çözünürlüğünde meydana gelen değişimlere ilişkin varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	92.686	4	23.172	94.193	0.000
Gruplar içi	1.230	5	0.246		
Toplam	93.916	9			

Çizelge 19. Farklı inkübasyon sürelerinde odun yongalarının sıcak alkali çözünürlüğünde meydana gelen değişimlere ilişkin Duncan Testi sonuçları.

İnkübasyon süresi, hafta	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	4
0	13.1			
2		16.7		
4			19.1	
6				20.5
8				21.6

EK F

Çizelge 20. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların hamurun toplam verimi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	13.900	4	3.475	47.603	0.000
Gruplar içi	0.365	5	0.073		
Toplam	14.265	9			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	14.884	3	4.961	27.372	0.004
Gruplar içi	0.725	4	0.181		
Toplam	15.609	7			

Çizelge 21. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, hamurun toplam verimi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol			
Metot	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
Kraft	45.6		
Kraft-AQ		46.4	
Kraft-%2 NaBH ₄		46.8	
Kraft-%4 NaBH ₄			48.2
PS			48.8
Biyolojik işlem görmemiş			
Metot	Güven aralığı=%95		
	1	2	
Biyokraft	46.2		
Biyokraft-AQ	47.3		
Biyokraft-%2 NaBH ₄		48.8	
Biyokraft-%4 NaBH ₄		49.7	

Çizelge 22. Biyolojik işlemin hamurun toplam verimi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.303	1	0.303	24.200	0.039
Gruplar içi	0.025	2	0.013		
Toplam	0.328	3			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.810	1	0.810	4.050	0.182
Gruplar içi	0.400	2	0.200		
Toplam	1.210	3			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	4.203	1	4.203	98.882	0.010
Gruplar içi	0.085	2	0.043		
Toplam	4.288	3			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	2.250	1	2.250	11.250	0.079
Gruplar içi	0.400	2	0.200		
Toplam	2.650	3			

EK G

Çizelge 23. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kapa üzerinde etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	190.594	4	47.649	84.784	0.000
Gruplar içi	2.810	5	0.562		
Toplam	193.404	9			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	28.064	3	9.355	50.226	0.001
Gruplar içi	0.745	4	0.186		
Toplam	28.809	7			

Çizelge 24. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kapa üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol				
Metot	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	4
Kraft-%4 NaBH ₄	27.2			
Kraft-%2 NaBH ₄	27.8			
Kraft-AQ		29.7		
Kraft			31.8	
PS				39.3
Biyolojik işlem görmüş				
Metot	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	
Biyokraft-%4 NaBH ₄	25.0			
Biyokraft-AQ	25.3	25.3		
Biyokraft-%2 NaBH ₄		26.4		
Biyokraft				29.7

Çizelge 25. Biyolojik işlemin kappa üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	4.410	1	4.410	15.207	0.060
Gruplar içi	0.580	2	0.290		
Toplam	4.990	3			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	19.803	1	19.803	93.188	0.011
Gruplar içi	0.425	2	0.213		
Toplam	20.228	3			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	1.823	1	1.823	3.941	0.186
Gruplar içi	0.925	2	0.463		
Toplam	2.748	3			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	4.840	1	4.840	19.360	0.048
Gruplar içi	0.500	2	0.250		
Toplam	5.340	3			

EK H

Çizelge 26. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, viskozite üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	330342.4	4	82585.6	1588.185	0.000
Gruplar içi	260	5	52.0		
Toplam	330602.4	9			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	68104	3	22701.333	782.805	0.000
Gruplar içi	116	4	29.000		
Toplam	6822	7			

Çizelge 27. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, viskozite üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol					
Metot	Güven aralığı=%95				
	1	2	3	4	5
Kraft-%2 NaBH ₄	1232				
Kraft-%4 NaBH ₄		1277			
Kraft			1404		
Kraft-AQ				1540	
PS					1730
Biyolojik işlem görmüş					
Metot	Güven aralığı=%95				
	1	2	3	4	
Biyokraft-%4 NaBH ₄	1380				
Biyokraft-%2 NaBH ₄		1436			
Biyokraft			1566		
Biyokraft-AQ					1606

Çizelge 28. Biyolojik işlemin viskozite üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	26244.000	1	26244.000	820.125	0.001
Gruplar içi	64.000	2	32.000		
Toplam	26308.000	3			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	4356.000	1	4356.000	167.538	0.006
Gruplar içi	52.000	2	26.000		
Toplam	4408.000	3			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	41616.000	1	41616.000	682.230	0.001
Gruplar içi	122.000	2	61.000		
Toplam	41738.000	3			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	10609.000	1	10609.000	530.450	0.002
Gruplar içi	40.000	2	20.000		
Toplam	10649.000	3			

EK I

Çizelge 29. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, parlaklık üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	237.010	4	59.253	1288.098	0.000
Gruplar içi	0.230	5	0.046		
Toplam	237.240	9			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	28.294	3	9.431	580.385	0.000
Gruplar içi	0.065	4	0.016		
Toplam	28.359	7			

Çizelge 30. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, parlaklık üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol					
Metot	Güven aralığı=%95				
	1	2	3	4	5
PS	14.3				
Kraft		16.6			
Kraft-%2NaBH ₄			20.3		
Kraft-AQ				24.3	
Kraft-%4 NaBH ₄					27.6
Biyolojik işlem görmüş					
Metot	Güven aralığı=%95				
	1	2	3	4	
Biyokraft	20.7				
Biyokraft-AQ		22.5			
Biyokraft-%4 NaBH ₄			24.6		
Biyokraft-%2 NaBH ₄					25.6

Çizelge 31. Biyolojik işlemin parlaklık üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	17.223	1	17.223	529.923	0.002
Gruplar içi	0.065	2	0.033		
Toplam	17.288	3			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	3.063	1	3.063	245.000	0.004
Gruplar içi	0.025	2	0.013		
Toplam	3.088	3			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	27.563	1	27.563	648.529	0.002
Gruplar içi	0.085	2	0.043		
Toplam	27.648	3			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	9.000	1	9.000	450.000	0.002
Gruplar içi	0.040	2	0.020		
Toplam	9.040	3			

EK J

Çizelge 32. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, opaklık üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.206	4	0.051	16.075	0.005
Gruplar içi	0.016	5	0.003		
Toplam	0.222	9			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	1.136	3	0.379	1.029	0.469
Gruplar içi	1.471	4	0.368		
Toplam	2.606	7			

Çizelge 33. Biyolojik işlem görmemiş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, opaklık üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Biyolojik işlem görmemiş			
Metot	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
Kraft-%2NaBH ₄	99.6		
Kraft-AQ		99.7	
Kraft-%4 NaBH ₄		99.8	
PS		99.9	99.9
Kraft			100

Çizelge 34. Biyolojik işlemin opaklık üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.281	1	0.281	96.862	0.010
Gruplar içi	0.006	2	0.003		
Toplam	0.287	3			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.008	1	0.008	0.802	0.465
Gruplar içi	0.020	2	0.010		
Toplam	0.028	3			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.137	1	0.137	47.207	0.021
Gruplar içi	0.006	2	0.003		
Toplam	0.143	3			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.640	1	0.640	0.883	0.447
Gruplar içi	1.450	2	0.725		
Toplam	2.090	3			

EK K

Çizelge 35. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	354.701	4	88.675	29.730	0.000
Gruplar içi	134.222	45	2.983		
Toplam	488.923	49			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	232.395	3	77.465	36.372	0.000
Gruplar içi	76.673	36	2.130		
Toplam	309.068	39			

Çizelge 36. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol			
Metot	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
Kraft-%2 NaBH ₄	15.2		
Kraft-AQ	15.6	15.6	
PS	16.3	16.3	
Kraft-%4 NaBH ₄		17.2	
Kraft			22.5
Biyolojik işlem görmüş			
Metot	Güven aralığı=%95		
	1	2	
Biyokraft-AQ	16.0		
Biyokraft-%2 NaBH ₄	16.9		
Biyokraft-%4 NaBH ₄		20.7	
Biyokraft		21.6	

Çizelge 37. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	57252.365	2	28626.183	740.524	0.000
Gruplar içi	5682.528	147	38.657		
Toplam	62934.893	149			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	37474.222	2	18737.111	542.571	0.000
Gruplar içi	4040.471	117	34.534		
Toplam	41514.692	119			

Çizelge 38. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın kopma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol			
PFI dövücü (devir)	Güven aralığı=%95		
	1	2	
0	17.3		
6000		57.5	
12000		59.9	
Biyolojik işlem görmüş			
PFI dövücü (devir)	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
0	18.8		
6000		54.0	
12000			58.2

Çizelge 39. Biyolojik işlemin kopma indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	3.872	1	3.872	0.792	0.385
Gruplar içi	88.036	18	4.891		
Toplam	91.908	19			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.648	1	0.648	0.313	0.583
Gruplar içi	37.292	18	2.072		
Toplam	37.940	19			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	14.965	1	14.965	12.310	0.003
Gruplar içi	21.881	18	1.216		
Toplam	36.846	19			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	63.725	1	63.725	24.507	0.000
Gruplar içi	46.805	18	2.600		
Toplam	110.530	19			

EK L

Çizelge 40. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	108.703	4	27.176	347.142	0.000
Gruplar içi	1.566	20	0.078		
Toplam	110.268	24			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	12.101	3	4.034	91.320	0.000
Gruplar içi	0.707	16	0.044		
Toplam	12.808	19			

Çizelge 41. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol				
Metot	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	4
Kraft-%4 NaBH ₄	9.00			
Kraft-AQ	9.30			
Kraft-%2 NaBH ₄		10.8		
PS			13.2	
Kraft				14.2
Biyolojik işlem görmüş				
Metot	Güven aralığı=%95			
	1	2	3	
Biyokraft-AQ	9.6			
Biyokraft-%2 NaBH ₄		10.1		
Biyokraft-%4 NaBH ₄		10.3		
Biyokraft			11.7	

Çizelge 42. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	75.195	2	37.597	9.485	0.000
Gruplar içi	285.388	72	3.964		
Toplam	360.582	74			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	43.690	2	21.845	28.380	0.000
Gruplar içi	43.875	57	0.770		
Toplam	87.565	59			

Çizelge 43. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın yırtılma indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol		
PFI dövücü (devir)	Güven aralığı=%95	
	1	2
12000	9.03	
6000	9.39	
0		11.3
Biyolojik işlem görmüş		
PFI dövücü (devir)	Güven aralığı=%95	
	1	2
12000	8.45	
6000	8.86	
0		10.4

Çizelge 44. Biyolojik işlemin yırtılma indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	15.876	1	15.876	296.748	0.000
Gruplar içi	0.428	8	0.054		
Toplam	16.304	9			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.228	1	0.228	19.597	0.002
Gruplar içi	0.093	8	0.012		
Toplam	0.321	9			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	1.282	1	1.282	7.766	0.024
Gruplar içi	1.320	8	0.165		
Toplam	2.602	9			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	4.356	1	4.356	123.138	0.000
Gruplar içi	0.283	8	0.035		
Toplam	4.639	9			

EK M

Çizelge 45. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.646	4	0.161	17.246	0.000
Gruplar içi	0.889	95	0.009		
Toplam	1.535	99			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	2.964	3	0.988	63.739	0.000
Gruplar içi	1.116	72	0.016		
Toplam	4.080	75			

Çizelge 46. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde eklenen farklı kimyasalların, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol			
Metot	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
Kraft-AQ	0.75		
Kraft-%2 NaBH ₄		0.88	
Kraft-%4 NaBH ₄		0.94	0.,94
PS		0.95	0.95
Kraft			0.98
Biyolojik işlem görmüş			
Metot	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
Biyokraft-AQ	0.82		
Biyokraft-%2 NaBH ₄	0.83		
Biyokraft-%4 NaBH ₄		1.07	
Biyokraft			1.30

Çizelge 47. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kontrol					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	693.778	2	346.889	749.053	0.000
Gruplar içi	137.542	297	0.463		
Toplam	831.320	299			
Biyolojik işlem görmüş					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	425.172	2	212.586	2012.623	0.000
Gruplar içi	23.766	225	0.106		
Toplam	448.938	227			

Çizelge 48. Kontrol ve biyolojik işlem görmüş yongalardan elde edilen pişirmelerde dövme işleminin, kağıdın patlama indisi üzerindeki etkilerini gösteren Duncan testi sonuçları.

Kontrol			
PFI dövücü (devir)	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
0	0.90		
6000		4.00	
12000			4.24
Biyolojik işlem görmüş			
PFI dövücü (devir)	Güven aralığı=%95		
	1	2	3
0	1.01		
6000		3.73	
12000			4.05

Çizelge 49. Biyolojik işlemin patlama indisi üzerindeki etkisini gösteren varyans analizi (ANOVA) sonuçları.

Kraft-biyokraft					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.982	1	0.982	43.160	0.000
Gruplar içi	0.819	36	0.023		
Toplam	1.802	37			
KraftAQ-biyokraftAQ					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.042	1	0.042	9.948	0.003
Gruplar içi	0.155	37	0.004		
Toplam	0.197	38			
Kraft%2NaBH ₄ -Biyokraft%2NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.023	1	0.023	2.135	0.152
Gruplar içi	0.395	37	0.011		
Toplam	0.417	38			
Kraft%4NaBH ₄ -Biyokraft%4NaBH ₄					
Varyasyon kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik derecesi	Kareler ortalaması	F değeri	Önem düzeyi
Gruplar arası	0.147	1	0.147	10.901	0.002
Gruplar içi	0.499	37	0.013		
Toplam	0.646	38			