

**BEYAZ ÇÜRÜKLÜK MANTARI (*Ceriporiopsis subvermispora*) İLE MUAMELE
EDİLEN *Pinus nigra* Arnold.'DAN NaBH₄ İLAVELİ BİYOLOJİK-KRAFT KAĞIT
HAMURU ÜRETİMİ**

Sezgin Koray GÜLSOY

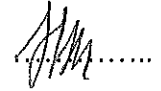
**Bartın Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

**BARTIN
Haziran 2009**

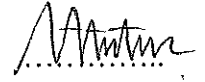
KABUL:

Sezgin Koray GÜLSOY tarafından hazırlanan "BEYAZ ÇÜRÜKLÜK MANTARI (Ceriporiopsis subvermispora) İLE MUAMELE EDİLEN Pinus nigra Arnold.'DAN NABH4 İLAVELİ BİYOLOJİK-KRAFT KAĞIT HAMURU ÜRETİMİ " başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Bartın Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora Tezi olarak oybirliğiyle kabul edilmiştir.
25/06/2009

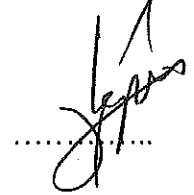
Başkan: Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU (BÜ)



Üye : Doç. Dr. Ahmet TUTUŞ (KSÜ)



Üye : Doç. Dr. Yalçın ÇÖPÜR (DÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Abdullah İSTEK (BÜ)



Üye : Yrd. Doç. Dr. Ayhan GENÇER (BÜ)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım. .../.../2009

Doç. Dr. Ali Naci TANKUT
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Sezgin Koray GÜLSOY

ÖZET

Doktora Tezi

BEYAZ ÇÜRÜKLÜK MANTARI (*Ceriporiopsis subvermispora*) İLE MUAMELE EDİLEN *Pinus nigra* Arnold.'DAN NaBH₄ İLAVELİ BİYOLOJİK-KRAFT KAĞIT HAMURU ÜRETİMİ

Sezgin Koray GÜLSOY

Bartın Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU

Haziran 2009, 143 sayfa

Bu çalışmada, beyaz çürüklük mantarı *Ceriporiopsis subvermispora* ile muamele edilen *Pinus nigra* Arnold. yongalarından pişirme koşulları sabit alınıp inkübasyon süreleri (20, 40, 60, 80 ve 100 gün) ve NaBH₄ oranları (%0.5, %1, %1.5 ve %2) değiştirilerek yapılan kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamur ve kağıtların özellikleri tespit edilmiştir. İlave olarak, *C. subvermispora* ile muamele edilen *P. nigra* odununun kimyasal bileşimindeki değişim belirlenmiştir. *C. subvermispora* ile muamele edilen *P. nigra* yongalarının ağırlık kaybı, holoselüloz oranı ve çözünürlük değerleri inkübasyon süresinin artmasıyla artarken, lignin oranı ve selüloz oranı azalmıştır. Kimyasal analiz sonuçlarına göre optimum inkübasyon süresi 100 gün olarak belirlenmiştir.

Biyo-kraft, kraft-NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerde hamurların kappa numarasının ve viskozitesinin mantar muamelesi ve NaBH₄ ilavesi ile azaldığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu pişirmelerden elde edilen kağıtların sağlamlık değerlerinin azaldığı, yüzey düz-

ÖZET (devam ediyor)

günlüğünün ve hava geçirgenliğinin arttığı tespit edilmiştir. Kraft-NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinde hamurların elenmiş veriminin arttığı, biyo-kraft pişirmelerinde ise mantar muamelesinin 40 ve 80. günlerinde artarken, 20, 60 ve 100. günlerinde azaldığı görülmüştür. Kraft-NaBH₄ ve biyo-kraft hamurlarının daha kolay dövüldüğü tespit edilmiştir. Kağıtlarının parlaklığı NaBH₄ ilavesi ile artarken, mantar muamelesi kağıtların parlaklık değerlerini düşürmüştür. Biyo-kraft ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinde elek artığı oranının azaldığı tespit edilmiştir. Kağıt hamurları ve deneme kağıtları üzerinde yapılan analiz ve test sonuçlarına göre, elenmiş verim bakımından M3B4, hamurların elek artığı oranı ve kappa numarası bakımından M4B3, hamurların dövme süresi bakımından M4B1, kağıtların sağlamlık özellikleri bakımından M1B1, kağıtların parlaklığı bakımından M4B4, kağıtların yüzey düzgünlüğü bakımından ise M5B2 optimum pişirme olarak seçilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Beyaz çürüklük mantarı, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Pinus nigra* Arnold., NaBH₄, kraft kağıt hamuru üretimi, biyolojik kağıt hamuru üretimi, hamur ve kağıt özellikleri.

Bilim Kodu : 502.06.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

**NaBH₄ ADDED BIO-KRAFT PULPING FROM *Pinus nigra* Arnold. TREATED WITH
WHITE-ROT FUNGUS (*Ceriporiopsis subvermispota*)**

Sezgin Koray GÜLSOY

**Bartın University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Forest Industrial Engineering**

Thesis Advisor : Professor Hüdaverdi EROĞLU

June 2009, 143 pages

In this study, kraft, kraft, bio-kraft, kraft- NaBH₄, and bio-kraft-NaBH₄ cooking were made using *Pinus nigra* Arnold. chips treated with white rot fungus *Ceriporiopsis subvermispota* under the constant cooking conditions and variable incubation times (20, 40, 60, 80 and 100 days) and NaBH₄ ratios (0.5%, 1%, 1.5%, 2%). Properties of pulp and papers obtained from these cooking were determined. Moreover, chemical composition of *P. nigra* chips treated with *C. subvermispota* was investigated. According to the chemical analysis results weight loss, holocellulose ratio, solubility values of *P. nigra* chips treated with *C. subvermispota* increased with longer incubation periods. However, α -cellulose ratio and lignin ratio were decreased. Moreover, optimum incubation time was determined as 100 days.

Kappa number and viscosity of pulp obtained from bio-kraft, kraft-NaBH₄, and bio-kraft-NaBH₄ cooking were decreased with fungus treatment with the addition of NaBH₄. Besides, strength properties of papers obtained from these cooking were decreased, surface roughness and air permeability of papers were increased. Also, screened yield of pulps obtained from

ABSTRACT (continued)

kraft-NaBH₄ and bio-kraft-NaBH₄ cooking increased. However screened yield value of bio-kraft pulps increased at 40th and 80th days and decreased at 20th, 60th and 100th days of incubation time. The beating time of kraft-NaBH₄ and bio-kraft pulps was shorter than those of control pulps. Paper brightness was increased with NaBH₄ adding, decreased with fungus treatment. Reject ratio of bio-kraft and bio-kraft-NaBH₄ pulps was decreased. According to results of pulp and paper analyses, M3B4 in terms of screened yield, M4B3 regarding reject ratio and kappa number of pulps, M4B1 with respect to beating time of pulps, M1B1 in terms of strength properties of papers, M4B4 regarding brightness of papers and M5B2 with respect to surface roughness of papers were chosen as optimum cooking conditions.

Key Words: White rot fungus, *Ceriporopsis subvermispora*, *Pinus nigra* Arnold., NaBH₄, kraft pulping, biopulping, pulp and paper properties.

Science Code: 502.06.01

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması yıllarca süren emeklerin bir ürünü olup, çeşitli insanların işbirliği ve yardımı olmaksızın tezin bitirilmesi mümkün değildi. Öncelikle, tez danışmanlığımı üstlenerek araştırma konusunun seçimi ve yürütülmesi sırasında değerli bilimsel uyarı ve önerilerinden yararlandığım ve akademisyen olmama vesile olan sayın hocam Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU'na içtenlikle teşekkür ederim.

Bu tezde jüri üyesi olma nezaketini gösteren, tezin incelenerek hataların düzeltilmesinde değerli vakitlerini harcayan ve laboratuvar çalışmalarında yardımlarını esirgemeyen sayın hocalarım Doç.Dr. Ahmet TUTUŞ'a, Doç.Dr. Yalçın ÇÖPÜR'e, Yrd.Doç.Dr. Abdullah İSTEK'e ve Yrd.Doç.Dr. Ayhan GENÇER'e şükranlarımı sunarım. Yongalara mantar aşılması işleminde değerli emeklerini esirgemeyen sayın hocam Doç.Dr. Ömer KARA'ya ve sevgili arkadaşım Arş.Gör. İlyas BOLAT'a teşekkür ederim. Deneme kağıtlarının fiziksel özelliklerinin belirlenmesinde yardımlarını esirgemeyen OYKA Kağıt Ambalaj Sanayi ve Tic. A.Ş İşletme Müdürü Gülşen CURA hanımefendiye, Laboratuvar Teknisyeni Mustafa KÜLAH beyefendiye ve tüm laboratuvar çalışanlarına teşekkür ederim.

Bu çalışma "Biyolojik-kraft kağıt hamuru üretiminde bor bileşiklerinin kullanımı" başlıklı ve 107M208 kod numaralı proje olarak TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir. Ayrıca, lisansüstü eğitimim boyunca TÜBİTAK-BİDEB tarafından maddi destek sağlanmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK'a teşekkür ederim. Bununla birlikte, çalışmalarım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme şükranlarımı sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
KABUL.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
TABLolar DİZİNİ.....	xxi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
BÖLÜM 1 GİRİŞ	1
1.1 GENEL BİLGİLER.....	3
1.1.1 Odunun Kimyasal Yapısı	3
1.1.2 Biyolojik Kağıt Hamuru Üretimi (Biopulping).....	6
1.1.3 Beyaz Çürüklük Mantarları	7
1.1.3.1 Mantar Gelişimini Etkileyen Faktörler	8
1.1.3.2 Beyaz Çürüklük Mantarlarının Odunun Kimyasal Ve Anatomik Yapısı Üzerine Etkisi.....	10
1.1.3.3 Biyolojik Kağıt Hamuru Üretimini Çevreye Olan Yararları ...	15
1.1.3.4 Beyaz Çürüklük Mantarlarının Kağıt Hamuru ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi.....	16
1.1.3.5 Pişirme Yöntemini Biyolojik Kağıt Hamuru Üretimi Üzerine Etkisi.....	17
1.2 KRAFT KAĞIT HAMURU ÜRETİM YÖNTEMİ	19

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
1.3 KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE VERİM KAYBINA NEDEN OLAN REAKSİYONLAR	21
1.3.1 Soyulma Reaksiyonları	22
1.3.2 Hidroliz Reaksiyonları	26
1.4 KAĞIT HAMURUNUN VERİMİNİ ARTIRMA ÇALIŞMALARI	28
1.5 ÇALIŞMANIN AMACI	31
BÖLÜM 2 MATERYAL VE YÖNTEM	33
2.1 MATERYAL	33
2.2 YÖNTEM	33
2.2.1 Yongaların Hazırlanması	33
2.2.2 İnokulum Hazırlama, İnokülasyon ve İnkübasyon	35
2.2.3 Kimyasal Analizler	39
2.2.4 Kraft Pişirme Koşulları	39
2.2.5 Kağıt Hamurlarında Yapılan Analizler	42
2.2.6 Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesi ve Kağıtların Sağlamlık ve Optik Testleri	42
2.2.7 Verilerin Değerlendirilmesi	42
BÖLÜM 3 BULGULAR VE İRDELEME	45
3.1 KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI	45
3.1.1 Ağırlık Kaybı	45
3.1.2 Lignin	47
3.1.3 Holoselüloz.....	48
3.1.4 α -Selüloz	50
3.1.5 %1 NaOH Çözünürlüğü	51

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1.6 Alkol Çözünürlüğü	53
3.1.7 Sıcak Su Çözünürlüğü	54
3.1.8 Soğuk Su Çözünürlüğü	55
3.2 HAMURLARIN KAPPA NUMARALARI, VİSKOZİTELERİ VE VERİMLERİ	56
3.2.1 Kappa Numarası	58
3.2.2 Viskozite	63
3.2.3 Elenmiş Verim	68
3.2.4 Elek Artığı	73
3.3 HAMURLARIN FARKLI SERBESTLİK DERECELERİNE ULAŞMA SÜRELERİ	77
3.4 KAĞITLARIN SAĞLAMLIK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ.....	85
3.4.1 Kağıtların Sağamlık Özellikleri.....	89
3.4.1.1 Yırtılma İndisi	89
3.4.1.2 Patlama İndisi	93
3.4.1.3 Kopma İndisi	98
3.4.2 Kağıtların Optik Özellikleri.....	102
3.4.2.1 Parlaklık	102
3.4.2.2 Opaklık	107
3.5 KAĞITLARIN HAVA GEÇİRGENLİĞİ VE YÜZEY DÜZGÜNLÜĞÜ ...	111
3.5.1 Hava Geçirgenliği.....	113
3.5.2 Yüzey Düzgünlüğü	117
BÖLÜM 4 SONUÇ VE ÖNERİLER.....	121
KAYNAKLAR	127
ÖZGEÇMİŞ	143

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Odun dokusunun yapısı	4
1.2	İğne yapraklı ağaç lignininin yapısı	11
1.3	Odun hücrelerine mantar hüfünün nüfuzu	12
1.4	Mantar hüflerinin odun hücre çeperindeki ilerlemesi	12
1.5	Odun yongalarının delignifikasyonundaki farklı evreler	21
1.6	Galaktoglukomannan molekülü	24
1.7	Soyulma reaksiyonunun birinci evresi	24
1.8	Soyulma reaksiyonunun ikinci evresi	24
1.9	Soyulma reaksiyonunun üçüncü evresi	25
1.10	Soyulma reaksiyonunun dördüncü evresi	25
1.11	Soyulma reaksiyonunun beşinci evresi	25
1.12	Soyulma reaksiyonunun altıncı evresi	25
1.13	Soyulma (peeling) reaksiyonunun bitişi	25
1.14	Alkalin hidrolizin birinci evresi	27
1.15	Alkalin hidrolizin ikinci evresi	27
1.16	Alkalin hidrolizin üçüncü evresi	27
1.17	Alkalin hidrolizin dördüncü evresi	27
1.18	Soyulma reaksiyonunun tekrar başlaması	28
1.19	Selülozun karbonil grubunun NaBH ₄ ile indirgenmesi	29
2.1	<i>P. nigra</i> tomrukları	33
2.2	<i>P. nigra</i> diskleri	34
2.3	Kabukları soyulmuş <i>P. nigra</i> diskleri	34
2.4	<i>P. nigra</i> yongaları	35
2.5	Mantarın besi ortamındaki keçesi	36
2.6	Buchner hunisindeki mantar keçesi	37
2.7	<i>C. subvermispora</i> mantarı ile inoküle edilmiş <i>P. nigra</i> yongalarının inkübasyon sürelerini tamamladıkları iklimlendirme dolabı	38

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.8	<i>C. subvermispora</i> mantarı ile 100 gün muamele edilmiş <i>P. nigra</i> yonga poşeti.	38
2.9	<i>C. subvermispora</i> mantarı ile 100 gün muamele edilmiş <i>P. nigra</i> yongaları	39
3.1	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongalarda meydana gelen ağırlık kayıpları	46
3.2	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların lignin oranlarındaki değişim	47
3.3	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların lignin oranları	47
3.4	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların holoselüloz oranlarındaki değişim	49
3.5	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların holoselüloz oranları	49
3.6	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların - selüloz oranlarındaki değişim	51
3.7	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların - selüloz oranları	51
3.8	. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların %1 NaOH çözünürlüğündeki değişim	52
3.9	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların %1 NaOH çözünürlüğü değerleri	52
3.10	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların ekstraktif oranlarındaki değişim	53
3.11	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların alkol çözünürlüğü değerleri	53
3.12	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların sıcak su çözünürlüğü değerleri	55
3.13	Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların soğuk su çözünürlüğü değerleri	55
3.14	NaBH ₄ ilavesiyle kraft hamurlarının kapa numaralarında meydana gelen değişim	58

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.15	Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının kappa numaralarında meydana gelen değişim	59
3.16	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim	61
3.17	%1 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim	61
3.18	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim	62
3.19	%2 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim	63
3.20	NaBH ₄ ilavesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim	64
3.21	Mantar muamele süresi ile hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim	65
3.22	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim	66
3.23	%1 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim	67
3.24	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim	67
3.25	%2 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim	68
3.26	NaBH ₄ ilavesiyle kraft hamurlarının elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim	69
3.27	Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim	70
3.28	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim	71
3.29	%1 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim	72
3.30	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim	72

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.31	%2 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim	73
3.32	NaBH ₄ ilavesiyle kraft hamurlarının elek artıklarında meydana gelen değişim	74
3.33	Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının elek artıklarında meydana gelen değişim	75
3.34	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim	75
3.35	%1 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim	76
3.36	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim	76
3.37	%2 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim	77
3.38	NaBH ₄ ilavesiyle kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri	80
3.39	NaBH ₄ ilavesiyle kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerinde meydana gelen azalma	80
3.40	Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri	81
3.41	Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerinde meydana gelen azalma	82
3.42	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri	83
3.43	%1 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri	83
3.44	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri	84
3.45	%2 NaBH ₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri	84
3.46	NaBH ₄ ilavesiyle kağıtların yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	89

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.47	Mantar muamele süresi ile kağıtların yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	90
3.48	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	91
3.49	%1 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	92
3.50	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	92
3.51	%2 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	93
3.52	NaBH ₄ ilavesiyle kağıtların patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim	94
3.53	Mantar muamele süresi ile kağıtların patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim	95
3.54	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim	96
3.55	%1 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim	96
3.56	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim	97
3.57	%2 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim	97
3.58	NaBH ₄ ilavesiyle kağıtların kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	98
3.59	Mantar muamele süresi ile kağıtların kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	99
3.60	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	100
3.61	%1 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	101

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.62	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	101
3.63	%2 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim	102
3.64	NaBH ₄ ilavesiyle kağıtların parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim	103
3.65	Mantar muamele süresi ile kağıtların parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim	104
3.66	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim	105
3.67	%1 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim	105
3.68	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim	106
3.69	%2 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim	107
3.70	NaBH ₄ ilavesiyle kağıtların opaklık değerlerinde meydana gelen değişim	108
3.71	Mantar muamele süresi ile kağıtların opaklık değerlerinde meydana gelen değişim	108
3.72	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim	109
3.73	%1 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim	110
3.74	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim	110
3.75	%2 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim	111
3.76	NaBH ₄ ilavesiyle kağıtların hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim	113
3.77	Mantar muamele süresi ile kağıtların hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim	114

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.78	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim	114
3.79	%1 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim	115
3.80	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim	116
3.81	%2 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim	116
3.82	NaBH ₄ ilavesiyle kağıtların yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim	117
3.83	Mantar muamele süresi ile kağıtların yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim	118
3.84	%0.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim	118
3.85	%1 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim	119
3.86	%1.5 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim	119
3.87	%2 NaBH ₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim	120

TABLULAR DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
2.1	<i>C. subvermispora</i> misellerinin tam kuru ağırlıkları ve rutubetleri	36
2.2	Kimyasal analizlerde kullanılan yöntemler.....	39
2.3	Mantar muameleli ve kontrol yongalarında kraft - kraft NaBH ₄ pişirme koşulları	41
3.1	Mantar muamelesinin 20., 40., 60., 80. ve 100. günlerinde yongalarda meydana gelen % ağırlık kayıpları ve kimyasal analiz sonuçları	45
3.2	Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH ₄ ve biyo-kraft-NaBH ₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların bazı özellikleri	57
3.3	Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH ₄ ve biyo-kraft-NaBH ₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların farklı serbestlik derecelerine ulaşma süreleri	79
3.4	Dövülmemiş hamurlardan elde edilen kağıtların sağlamlık ve optik özellikleri	86
3.5	35 °SR'e kadar dövülmüş hamurlardan elde edilen kağıtların sağlamlık ve optik özellikleri	87
3.6	50 °SR'e kadar dövülmüş hamurlardan elde edilen kağıtların sağlamlık ve optik özellikleri.....	88
3.7	Kağıtlarının hava geçirgenliği ve yüzey düzgünlüğü değerleri	112

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	:	alfa
β	:	beta

KISALTMALAR

AQ	:	Antrakinon
ASTM	:	American Society for Testing Materials
B1	:	%0.5 NaBH ₄ ilavesi
B2	:	%1 NaBH ₄ ilavesi
B3	:	%1.5 NaBH ₄ ilavesi
B4	:	%2 NaBH ₄ ilavesi
BOİ	:	Biyolojik Oksijen İsteği
CSL	:	Corn Steep Liquor
DP	:	Degree of Polimerization
FPL	:	Forest Products Laboratory
ISO	:	International Organization for Standardization
KOİ	:	Kimyasal Oksijen İsteği
M1	:	20 gün mantar muamelesi
M2	:	40 gün mantar muamelesi
M3	:	60 gün mantar muamelesi
M4	:	80 gün mantar muamelesi
M5	:	100 gün mantar muamelesi
PS	:	Polisülfür
SCAN	:	Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee
SPSS	:	Statistical Package for Social Sciences
°SR	:	Schopper Riegler

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Kağıt endüstrisindeki teknolojik gelişmeler, hammadde teminindeki zorluklar ve artan çevre bilinci, bu endüstri ile ilgili araştırmaları alternatif yöntemler geliştirmeye yönlendirmiştir. Kağıt endüstrisi, özellikle hamur ağartma işlemi, çevre kirliliğine neden olmaktadır (Casey 1980; Jurasek ve Paice 1990). Sanayide lignini degrade eden mantarlar kullanılarak biyoteknolojinin uygulanması, çevre kirliliğini azalması noktasında daha fazla kimyasal madde kullanılan yöntemlere önemli bir alternatiftir.

Kağıt ve kağıt hamuru endüstrisi, istenen özelliklerde hamur elde etmek için mekanik veya kimyasal hamur üretim metotlarını ya da bu iki metodun bir bileşimini kullanmaktadır. Günümüzde, Dünya'daki hamur üretiminin %25'i mekanik yöntemlerle elde edilmektedir (Scott vd. 1998a). Bu oran, hammadde temininde yaşanan zorluklar arttıkça daha da yükselecektir. Mekanik hamur üretiminde yüksek verim elde edilmesi bu metodu orman kaynaklarının daha verimli kullanılması açısından önemli kılmaktadır. Buna karşın, mekanik hamur üretiminde kimyasal hamur üretim işlemine oranla daha fazla elektrik enerjisi tüketilmektedir. Ayrıca, elde edilen kağıtlar düşük sağlamlık özelliklerine sahiptir. Bu dezavantajlar birçok kağıt çeşidinde mekanik hamurun kullanımını sınırlamaktadır.

Dünya'da üretilen kağıt hamurlarının yaklaşık %75'i ise kimyasal hamur üretim yöntemleriyle elde edilmektedir. Bu yöntemlerle elde edilen kağıt, mekanik yöntemlerle elde edilen kağıda göre daha sağlam olmasına rağmen, hava ve su kirliliğine neden olması ve düşük hamur verimine sahip olması gibi dezavantajlara sahiptir. Hamur üretimi öncesinde, lignin degrade eden mantarlar ile lignoselülozik materyallerin muamelesi olarak adlandırılan biyolojik hamur üretimi ile geleneksel yöntemlerde görülen bu gibi dezavantajlar kısmen ortadan kalkmaktadır. Biyolojik muamele sadece kağıt hamuru üretiminde enerji tüketimini azaltmakla kalmaz, aynı zamanda kağıdın sağlamlığını iyileştirebilmekte, odun

ekstraktiflerini uzaklaştırarak zift probleminin ve atık su zehirliliğinin azalmasını sağlamaktadır (Akhtar vd. 1998b).

Biyolojik kağıt hamuru üretimi ve biyolojik ağartma daha temiz ve daha etkili kağıt hamuru ve kağıt üretimi sağlayan teknolojilerdir. Biyolojik yöntemin amacı, odunda bulunan karbonhidratları degrade etmeksizin veya hamur veriminde kayıplar olmaksızın lignini seçici bir şekilde degrade ederek hamur üretmektir. Biyolojik hamur üretimi için uygun mantarların tespit edilmesini amaçlayan çalışmalar 1970'li yıllardan beri yapılmaktadır (Pere vd. 2000). Birçok bilim adamı tarafından yapılan çalışmalarda, %20-50'ye kadar ulaşan enerji tasarrufu ve kağıdın sağlamlık özelliklerinde önemli artışlar sağlayan *Phanerochaete chrysosporium*, *Ceriporiopsis subvermispora* ve *Trametes versicolor* gibi beyaz çürüklük mantarları ön plana çıkmaktadır. *Ceriporiopsis subvermispora* biyolojik kağıt hamuru üretimi için en uygun beyaz çürüklük mantarlarından biri olduğu bildirilmektedir (Akhtar vd. 1998a).

Biyolojik kağıt hamuru üretim teknolojisi son yıllarda hızlı bir şekilde gelişmekte olup, dünya çapında pilot fabrikalar kurularak bu teknolojinin ticarileştirilmesi için denemeler yapılmaktadır (Breen ve Singleton 1999; Scott vd. 2002). Scott vd. (1998b) tarafından 40 ton yonga üzerinde mantar aşılması denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde elde edilen kağıtların kopma ve patlama indislerinin arttığı ve %18.5 enerji tasarrufu sağlandığı belirlenmiştir. Swaney (2002) 50 ton yonga üzerinde mantar aşılması denemelerini yapmış ve başarılı sonuçlar elde etmiştir. Masarin vd. (2009) tarafından 10 ton yonga üzerinde mantar aşılması denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde elde edilen kağıtların kopma, yırtılma ve patlama indislerinin arttığı ve %30-38 enerji tasarrufu sağlandığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlar biyolojik kağıt hamuru üretiminde karbonhidratların korunduğunu göstermektedir. Ancak, biyolojik kağıt hamuru üretiminin ticarileşmesine engel olan bazı faktörler vardır. İnokülasyon, yonga yığınının havalandırılması ve oluşan ısının uzaklaştırılması mantar aktivitesini etkileyen en önemli faktörlerdir. Beyaz çürüklük mantarlarının yongalar üzerinde zayıf kolonizasyonu havadan gelen mikroorganizmalar ile beyaz çürüklük mantarının sürekli rekabet içinde olmasına ve odunun kimyasal bileşiminin mantar gelişimini engellemesine bağlanabilir (Malherbe ve Cloete 2002).

Son yıllarda çevre koruma büroları kimyasal hamur ve kağıt üreten fabrikalardan yayılarak kirliliğe sebep olan faktörleri sınırlayıcı tedbirler almaktadır. Kirleticilerin azalması kağıt endüstrisinin hamur üretimi, ağartma ve kağıt yapım kademelerinin tamamını etkiler. Hamur

Üretim sürecinde kalıntı ligninler, karbonhidrat degradasyon ürünleri ve ekstraktifler (lipofilik bileşikler) gibi renkli bileşikler ortaya çıkar. Kalıntı ligninin uzaklaştırılması ağartmada kullanılan kimyasalların miktarını önemli miktarda azaltır. Böylece, ağartma fabrikası atık suyunda oluşan tehlikeli bileşiklerin miktarı azalır. Hamurdaki kalıntı ligninler hamurun koyu kahverengi bir renk almasına neden olurlar ve çok kademeli ağartma ile hamurdan uzaklaştırılırlar. Ağartmada elementer (elemental) klorun kullanımı çevresel problemlere neden olur. Özellikle Avrupa'da elementer klorsuz (Elemental Chlorine-Free ECF) ağartmada, klordioksit kullanan kağıt fabrikalarının sayısı giderek azalmaktadır. Tamamen klorsuz (Totally Chlorine-Free TCF) ağartma toplam üretim %15'ini oluşturmakta ve bu oran giderek artmaktadır. Ağartma için oksijen, hidrojen peroksit ve ozon gibi alternatif kimyasallar da kullanılmaktadır. Bu kimyasalların bazı olumsuz yönleri olup, ağartma esnasında kağıdın kalitesini azaltırlar. Alternatif olarak çevreye dost teknolojiler gün geçtikçe gelişmektedir (Pérez vd. 2002). Kağıt fabrikası atık suyunun çevreye verdiği zarar sadece estetik bir zarar olmayıp, aynı zamanda kloroligninlerden kaynaklanan zehirleyici özellikleri vardır (Ali ve Srekrishnan 2001). Atık suyun koyu renginin giderilmesinde fiziksel ve kimyasal yöntemlerin kullanımı hem pahalı hem de kesin bir çözüm değildir. Çünkü, atık su içerisinde farklı bir formda da olsa lignin mevcuttur. Bu yüzden, kağıt hamuru ve kağıt fabrikaları koyu renkli atık suyunun giderilmesinde lignin degrade eden mikroorganizmaların kullanımı alternatif bir uygulamadır (Garg ve Modi 1999).

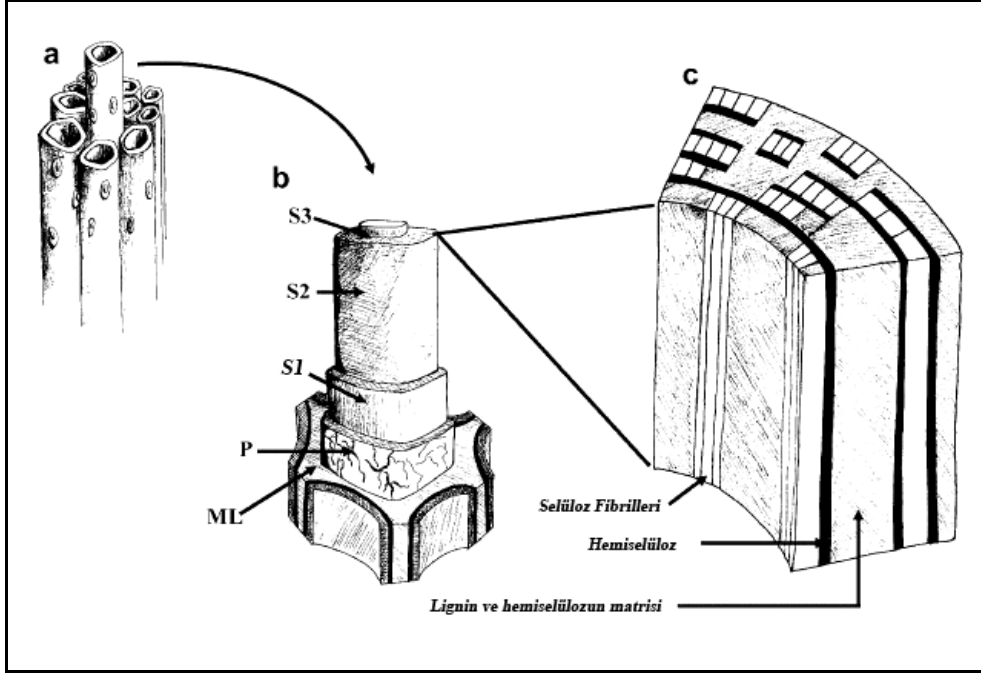
Orman kaynaklarının kağıt üretimi için hızla yok edilmesi odun hammaddesinin daha verimli kullanılmasını zorunlu kılmıştır. Bu amaçla üretim esnasında pişirme çözeltisine katılan çeşitli kimyasallar (NaBH₄, AQ, polisülfür vs.) ile selüloz ve hemiselülozun üretimde kullanılan kimyasallar tarafından degradasyonunu önleyerek hamur verimi artırılmaktadır (Ateş ve Kırıcı 2001). Böylece, pişirmede kullanılan odun miktarı sabit tutulduğunda NaBH₄, AQ veya polisülfür ilaveli pişirmelerde daha fazla hamur elde edilerek, orman kaynaklarının daha verimli ve ekonomik kullanılması amaçlanmaktadır.

1.1 GENEL BİLGİLER

1.1.1 Odunun Kimyasal Yapısı

Lignoselülozik maddelerin en önemli bileşenleri selüloz, lignin ve hemiselülozdur. Selüloz glukoz anhidrit birimlerinden, hemiselüloz farklı şekerlerden, lignin ise aromatik bir polimer

olup fenil propan birimlerinden oluşur. Bu polimerlerin bileşimi ve oranları türden türe değişmektedir. Üstelik tek bir tür içinde dahi polimerlerin bileşimi ağacın yaşı, büyümenin kademesi (İlkbahar odunu - yaz odunu) ve yetiştirme yeri koşullarına bağlı olarak değişmektedir (Jeffries 1994). Odun dokusunun yapısı Şekil 1.1’de görülmektedir.



Şekil 1.1 Odun dokusunun yapısı. a: bitişik hücreler, b: hücre duvarının tabakaları. S₁, S₂, S₃: sekonder çeperin tabakaları, P: primer çeper, ML: orta lamel, c: sekonder çeperdeki selüloz, lignin ve hemiselülozun dağılımı (Kirk ve Cullen 1998).

Selüloz odunun kuru ağırlığının yaklaşık %45’ini oluşturur. Doğrusal bir polimer olan selüloz sellobioz moleküllerini oluşturan β -1,4 glikozidik bağlar ile bağlanmış D-glukoz ünitelerinden oluşur. Bu moleküller hidrojen bağları ve Van Der Waals güçleri ile birbirine bağlı elementer fibril denilen uzun zincirleri oluşturur. Hemiselüloz ve lignin mikrofibrillerin etrafını çevirir. Mikrofibrillerin boyuna eksen ile yaptığı açılar hücre duvarının her bir tabakasından farklılık gösterir. Selüloz mikrofibrillerinin düzenli olarak dizildiği kısımlara kristalin selüloz, dağınık bir şekilde dizildiği kısımlara amorf selüloz denilmektedir. Amorf yapıdaki selüloz enzimatik degradasyona daha hassastır (Béguin ve Aubert 1994).

Hemiselüloz karmaşık bir karbonhidrat polimerdir ve odunun kuru ağırlığının yaklaşık %25-30’unu oluşturur. Selülozdan daha düşük molekül ağırlığa sahip bir polisakkarittir. D-ksiloz, D-mannoz, D-galaktoz, D-glukoz, L-arabinoz, 4-O-metil-glukuronik asit, D-galakturonik asit ve D-glukuronik asitten oluşur. Şekerler birbirlerine β -1,4- ve nadir olarak β -1,3-glikozidik

bağlar ile bağlanırlar. Yapraklı ağaç odunlarındaki hemiselülozlarının esas bileşeni glukuronoksilandır. Oysa, iğne yapraklı ağaç odunlardaki hakim şeker glukomannandır. Selüloz ile hemiselüloz arasındaki temel fark hemiselülozun farklı şekerlerden oluşan kısa yana doğru zincir şeklinde dallanmasıdır. Ayrıca, hemiselüloz selülozun tersine kolayca hidrolize edilebilen bir polimer olup 50-300'dür (Baeza ve Freer 2000).

Lignin (selüloz ile birlikte) doğada oldukça bol bulunan bir polimerdir. Lignin odun hücrelerine yapısal destek ve sızdırmazlık sağlar. Ayrıca, hücreye oksidatif stres ve mikrobik saldırılara karşı direnç sağlar. Farklı tipte bağlarla birleşmiş fenilpropan ünitelerinden oluşur. Odunun kuru ağırlığının yaklaşık %20-30'unu oluşturur. Lignin yapısal olarak amorf heteropolimerdir. Ligninde 3 farklı fenil propionik alkol vardır. Bunlar, koniferil alkol (guayasil propanol), kumaril alkol (*p*-hidroksifenil propanol) ve sinapil alkoldür (siringil propanol). Koniferil alkol iğne yapraklı ağaç odunu ligninlerinin asıl bileşenidir. Oysa, yapraklı ağaç odunu ligninlerinin esas bileşenleri guayasil ve siringil alkollerdir. Ligninin yapı taşı olan fenil propan birimleri birbirlerine C-C, eter bağları ve pinosinol tipi bağlanma ile bağlanırlar. Lignindeki bağların %40'ını β -aril eter oluşturur.

Ekstraktifler odunda bulunan düşük moleküler ağırlıklı trigliseritler, waksar, steril esterler, steroller, serbest uzun zincirli yağ asitleri ve reçine asitlerden oluşan lipofilik bileşenlerdir. Odun ekstraktifleri fizyolojik olarak üç gruba ayrılırlar. Bunlar, koruyucu reçineler, depo(lama) reçineleri ve bitki hormonlarıdır. Koruyucu reçineler; terpenler, reçine asitleri ve fenolik bileşiklerden oluşur ve ağacı biyolojik zararlara karşı korur. Yağlar, yağ asitleri ve waksar gibi depo reçineleri ağacın yedek besin kaynaklarıdır. Bitki hormonları fitosterollerdir. Odun ekstraktiflerinin bileşimi ve oranı türler arasında değiştiği gibi aynı ağaç türünde coğrafi konum, yılın mevsimi ve ağacın farklı bölgelerinde de (dal, gövde) değişiklik gösterir (Fengel ve Wegener 1989).

Lipofilik odun ekstraktifleri yağ asitleri, reçine asitleri, waksar, alkoller, terpenler, steroller, sterol esterler ve gliseritlerden oluşur (Sjöström 1993). Bu ekstraktiflerin her biri kağıt hamuru üretimi esnasında ve sonrasında farklı kimyasal davranışlara sahiptirler. Asidik yöntemlerde lipofilik ekstraktifleri uzaklaştırmak oldukça zordur. Buna karşın, kraft yöntemi gibi alkali yöntemlerde toplam ekstraktif miktarı ekstraktiflerin bileşimi kadar önemli olmayabilir (Dunlop-Jones vd. 1991). Kraft hamur üretimi esnasında gliserol esterler tamamen sabunlaşır, yağ asitleri ve reçine asitleri ise çözünür. Buna karşın, steroller, bazı

sterol esterler ve vakslar kraft yönteminde kullanılan alkali şartlar altında çözünebilen sabunlar oluşturmazlar. Bu yüzden, bu bileşikler birikinti oluşturmaya meyillidirler ve zift probleminde sebep olurlar (Swan 1967; Affleck ve Ryan 1969; Leone ve Breuil 1998). Sabunlaşabilen ekstraktiflere göre bu bileşiklerin daha yüksek oranda bulunması kavak ve okaliptüs gibi kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde yaygın bir şekilde kullanılan yapraklı ağaç odunlarından kraft kağıt hamuru üretiminde zift problemi oluşumunun ana sebebidir (Swan 1967; Allen 1988; Allen vd. 1991; Dunlop-Jones 1991; Sitholé vd. 1992; Chen vd. 1995; Leone ve Breuil 1998).

1.1.2 Biyolojik Kağıt Hamuru Üretimi (Biopulping)

Biyolojik kağıt hamuru üretimi, geleneksel kağıt hamuru üretim yöntemleri öncesinde yongaların beyaz çürüklük mantarlarından biri ile ön muamele yapılmasıdır. Odunun biyolojik delignifikasyonunda beyaz çürüklük mantarlarının kullanımı ciddi bir şekilde ilk olarak “West Virginia Pulp and Paper Company (Westvaco Corporation)” araştırma laboratuvarında Lawson ve Still (1957) tarafından düşünülmüştür. Bu araştırmacılar biyolojik delignifikasyon ile ilgili bir literatür incelemesini (lignin degrade eden 72 mantar) yayınladılar. Müteakip çalışma, çam odununun beyaz çürüklük mantarı ile doğal degradasyonunun süresindeki artış ile elde edilen kağıtların sağlamlık özelliklerinin arttığını gösterdi (Reis ve Libby 1960; Kawase 1962). 1972’de Kirk ve Kringstad *Rigidoporus ulmarius* ile ön muameleye uğratılmış kavaktan mekanik kağıt hamuru üretimi esnasında rafinördeki enerji tüketiminin mantar muamelesi ile azaldığını, elde edilen kağıtların kontrol örneğinden daha sağlam olduğunu tespit etmişlerdir (Young ve Akhtar 1998).

İsveç’te izole edilen *Phanerochaete chrysosporium*’un yüksek sıcaklıklarda (35-40 °C) hızla büyüdüğü ve huş odununda seçici delignifikasyona sebep olduğu tespit edilmiş ve bu mantar, hamur üretiminde yararlı bir “odun defibratörü” olarak önerilmiştir (Henningsson vd. 1972). Mekanik hamur üretimi öncesinde odunun *P. chrysosporium* ile muamele edilmesi çalışmaları bir patent ile sonuçlanmıştır (Eriksson vd. 1976). Ladin ve çam odunun kullanılan başka bir çalışmada 2 hafta inkübasyon sonrasında %23 enerji tasarrufu sağlandığı, kağıtların kopma indisinin artarken optik özelliklerinin azaldığı rapor edilmiştir (Eriksson vd. 1982). Bu başarı şeker kamışı kullanılarak yapılan büyük ölçekli denemelerde de elde edilirken (Johnsrud vd. 1987), odun yongaları kullanılarak yapılan çalışmalar şeker kamışı kadar cesaret verici görülmemiştir (Samuelsson vd. 1980). Mekanik hamur üretimi öncesinde çeşitli beyaz

çürüklük mantarları kullanılarak yapılan çalışmalarda enerji tasarrufu sağlandığı ve kağıtların çekme sağlamlığının arttığı farklı çalışmalarda rapor edilmiştir (Pilon vd. 1982; Bar-Lev ve Kirk 1982; Akamatsu vd. 1984).

Nisan-1987 ve Haziran-1996 tarihlerinde iki adet biyolojik kağıt hamuru birliği, Orman Ürünleri Laboratuvarı (Forest Products Laboratory, FPL), Wisconsin Üniversitesi, Minnesota Üniversitesi ve 22 kağıt ve kağıt hamuru ile ilgili firmanın katılımıyla kurulmuştur. Bu birlikler, kağıt hamuru üretiminde mantar ön muamelesinin teknik ve ekonomik yapılabilirliğini incelemektedir (Akhtar vd. 1998b). Lignini seçici olarak degrade eden uygun mantar seçildiğinde, mekanik kağıt hamuru üretiminde %30'a varan enerji tasarrufu elde edilmektedir. Ayrıca, elde edilen kağıdın sağlamlık özellikleri de iyileşmektedir (Scott ve Swaney 1998; Scott vd. 1998b).

1.1.3 Beyaz Çürüklük Mantarları

Doğadaki başlıca lignin degrade ediciler beyaz çürüklük mantarlarıdır. Beyaz çürüklüğe sebep olan bu mantarların binlerce türü vardır ve bunların çoğu Basidiomycotina, birkaçı ise Ascomycotina'dır. Basidiomycotina alt sınıfına ait beyaz çürüklük mantarları hem yapraklı ağaç odunlarını hem de iğne yapraklı ağaç odunlarını degrade ederken, Ascomycotina alt sınıfına ait beyaz çürüklük mantarları sadece yapraklı ağaç odunlarını degrade ederler (Kirk ve Farrell 1987). Beyaz çürüklük mantarlarının yapraklı ağaç odunlarında iğne yapraklı ağaç odunlarına göre daha etkili degradasyona neden olduğu belirtilmektedir (Otjen vd. 1987; Enoki vd. 1988). Beyaz çürüklük mantarının odundaki delignifikasyonu seçici ve seçici olmayan degradasyon olmak üzere ikiye ayrılır. Seçici delignifikasyonda lignin, selülozda herhangi bir kayıp olmaksızın uzaklaştırılır. Seçici olmayan delignifikasyonda ise, hücre çeperi bileşenlerinin tamamı degrade olur (Eriksson vd. 1990). *Ceriporiopsis subvermispora*, *Phanerochaete chrysosporium* ve *Phlebia radiata* lignini seçici olarak degrade eden beyaz çürüklük mantarlarıdır. *Trametes versicolor* ise seçici olmayan degradasyon yapan beyaz çürüklük mantarlarından (Hatakka 1994).

Beyaz çürüklük mantarları tarafından ligninin degradasyonu oksidatif bir süreç olup, bu süreçte fenol oksidazlar anahtar enzimlerdir (Kuhad vd. 1997; Leonowicz vd. 1999). Bu enzimler lignin peroksidazlar (LiP), mangan peroksidazlar (MnP) ve lakkazlardır.

Ligninin degradasyon sürecine katılan diğer enzimler hidrojen peroksit (H₂O₂) üreten enzimler ve oksidoredüktazlardır (Malherbe ve Cloete 2002). Beyaz çürüklük mantarlarının en çok çalışılan enzimleri lignin peroksidaz (LiP), manganez peroksidaz (MnP) ve lakkazdır. Farklı beyaz çürüklük mantarları farklı enzim kombinasyonlarını üretirler. LiP-MnP, MnP-lakkaz, LiP-lakkaz, sadece lakkaz kombinasyonlarında enzimler üreten mantar türleri vardır. *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata* ve *Trametes versicolor* LiP-MnP üreten beyaz çürüklük mantarlarıdır. LiP-MnP ve MnP-lakkaz üreten beyaz çürüklük mantarları etkili lignin degrade edicilerdir. LiP-lakkaz gurubuna ait mantarların lignin degrade etme yetenekleri çok düşüktür (Orth vd. 1993; Hatakka 1994).

Beyaz çürüklük mantarları tarafından salgılanan ve lignini degrade eden enzimler peroksidazlar ve lakkazlar olmak üzere iki ana grupta toplanır. Peroksidazlar lignin peroksidaz (LiP) ve manganez peroksidaz (MnP) olmak üzere ikiye ayrılırlar. LiP'in moleküler kütlesi 38–43 kDa'dır. LiP çok etkili bir peroksidaz olup fenolik ve fenolik olmayan bileşikler, aminler, aromatik eterler yükseltgeyebilir (Kirk ve Cullen 1998). LiP hücre içerisine girebilmek için çok geniş olduğu için degradasyonu sadece lümenin açık bölgelerinde yapar. Degradasyonun bu tipi eşzamanlı odun çürümesinde görülür. Buna karşın, seçici lignin biyolojik degradasyonunun mikroskobik çalışmaları beyaz çürüklük mantarının hücre duvarından polimeri uzaklaştırdığını ortaya çıkarmıştır (Kapich vd. 1999). MnP'in moleküler olarak LiP'a çok benzer ve moleküler kütlesi 45-60 kDa'dır. Lakkazlar mavi-bakır phenoloksidazlardır ve fenolik ve fenolik olmayan bileşikler yükseltgerler (Gianfreda vd. 1999). Fenolik öz bir elektron vererek yükseltgenir, fenoksil serbest radikal ürünler üretilir ve bu polimerin bölünmesi ile sonuçlanabilir (Leonowicz vd. 2001).

Oksidatif enzimler sekonder çepere nüfuz etmek için mantar muamelesinden 2 hafta sonra bile oldukça geniştir (Blanchette vd. 1997). Bu yüzden, doğrudan enzimatik muamele mümkün olamamaktadır. Alternatif olarak, hidroksil radikali gibi (Backa vd. 1993; Tanaka vd. 1999) düşük moleküler ağırlıklı difüz oksidantların (Goodell vd. 1997; Johannes ve Majcherczyk 2000; Hammel vd. 2002) üretimi önerilmektedir.

1.1.3.1 Mantar Gelişimini Etkileyen Faktörler

Biyolojik hamur üretimini birçok değişken etkilemektedir. Bunlar; mantar türü, aşılama şekli ve miktarı, ağaç türü, çevresel faktörler ve ilave edilen besleyici madde şeklinde

sıralanmaktadır (Akhtar vd. 1999). Ayrıca, mantar uygulanan yonganın büyüklüğü de biyolojik kağıt hamuru üretimini etkilemektedir (Sachs vd. 1991; Akhtar vd. 1999). Kullanılan mantarların odun üzerindeki etkisi ağaç türlerine göre farklılık göstermektedir. Örneğin *Phanerochaete chrysosporium* mantarının Gökmar yongalarında Kayın yongalarına göre daha etkili olduğu belirtilmektedir (İstek vd. 2005a). Buna paralel olarak *Ceriporiopsis subvermispora* mantarının sarıçam yongalarına nazaran akçaağaç yongaları üzerinde daha etkin olduğu gözlemlenmiştir (Çöpür vd. 2003). Mantar misellerinin yongalara aşılmasında iki yöntem kullanılmaktadır. Birincisi, bir miktar odun yongasına aşılana mantarın daha sonra büyük oranda yongalara karıştırılması şeklinde gerçekleştirilir. İkincisi ise, mantar uygun koşullarda bir besi ortamında geliştirildikten sonra ortamın yüzeyinde oluşan mantar keçesi ortamdaki uzaklaştırıp steril su ve ilave besin maddeleri ile karıştırılarak elde edilen süspansiyonun yongalara spreyle püskürtülmesi şeklindedir. İkinci yöntem ilk yöntemle göre bulaştırılan yongaların tümünün yüzeyinde mantar miseli bulunması ve misellerin yongalar üzerinde homojen bir dağılım sağlanması yönünden daha avantajlıdır.

Mantarların gelişmelerini sağlayan en önemli etkenlerden biri de rutubettir. 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 oranındadır (Yalınkılıç 1987). Sıcaklık da mantar gelişimini etkileyen en önemli faktörlerdendir (Tuomela vd. 2000). Mantarların çoğu mezofiliktir ve 5-37 °C arası sıcaklıkta (optimum 25-35 °C) gelişir. Diğer önemli faktörler karbon ve azot kaynağı ile pH'dır. (Dix ve Webster 1995).

Biyolojik kağıt hamuru üretiminde odun yongalarında mantar gelişiminin hızlandırmak için mısır masere suyu (Corn Steep Liquor-CSL) ve glukoz gibi besin maddeleri kullanılmaktadır. Eklenen bu besin maddeleri inkübasyon süresinde mantar biokütlesinin artmasına yardımcı olmaktadır. Ayrıca, mantarın odun yongalarının iç kısımlarına doğru ilerlemesine de yardımcı olmaktadır. İlave besin maddesi sayesinde mantar daha hızlı bir şekilde gelişmekte ve ortamda yeterli besin maddesi ve azot kalmayınca da hızlı bir şekilde yongalardaki lignini degrade etmeye başlamaktadır (Young ve Akhtar 1998). İnkübasyon süresinin mantar gelişiminde önemli diğer bir faktördür. Çünkü, her mantarın inoküle sonrasında gösterdiği etki inkübasyon süresine göre değişmektedir. Bu yüzden, optimum inkübasyon süresini tespit edebilmek için mantar inoküle edilen örneklerden inkübasyonun belirli zamanlarında örnekler alınarak gerekli testler yapılmalıdır.

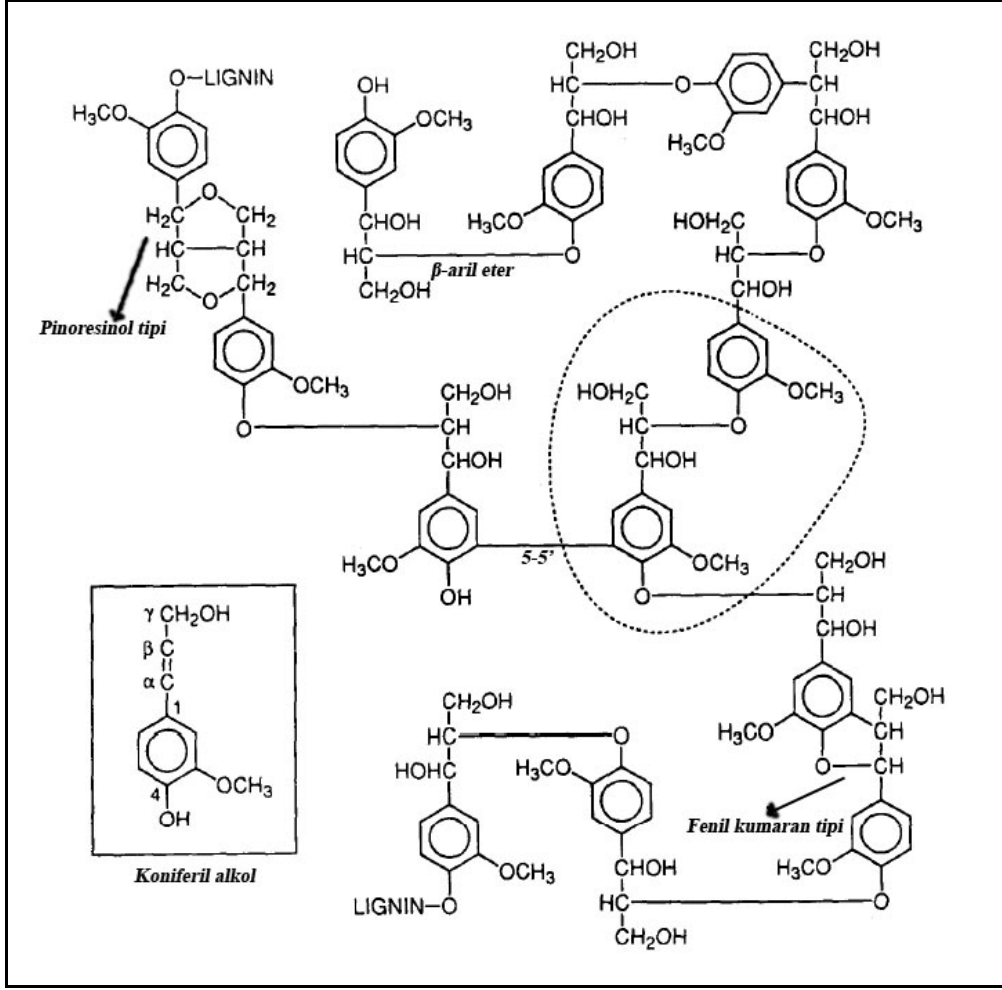
1.1.3.2 Beyaz Çürüklük Mantarlarının Odunun Kimyasal ve Anatomik Yapısı Üzerine Etkisi

Beyaz çürüklük mantarlarının odunun kimyasal ve anatomik yapısı üzerine etkisinin tespit edilmesini amaçlayan, farklı mantar türlerinin ve hammaddelerin kullanıldığı çok sayıda araştırma yapılmıştır.

Beyaz çürüklük mantar muamelesi odunun porozitesini belirgin bir şekilde artırmakta (Srebotnik ve Messner 1994) ayrıca lignin ve ekstraktiflerde ağırlık kaybına sebep olmaktadır (Guerra vd. 2003). Mantar muamelesinin ilk 30 gününde β -O-4 lignin bağlarında hızlı degradasyon meydana gelir (Guerra vd. 2002). Yapılan elektron mikroskobu çalışmaları (Akhtar vd. 1997, 1998a) mantar ön muamelesinin hücre çeper yapısının gevşemesi ve şişmesine sebep olduğunu ve böylece yongaların porozitesinin arttığını göstermektedir.

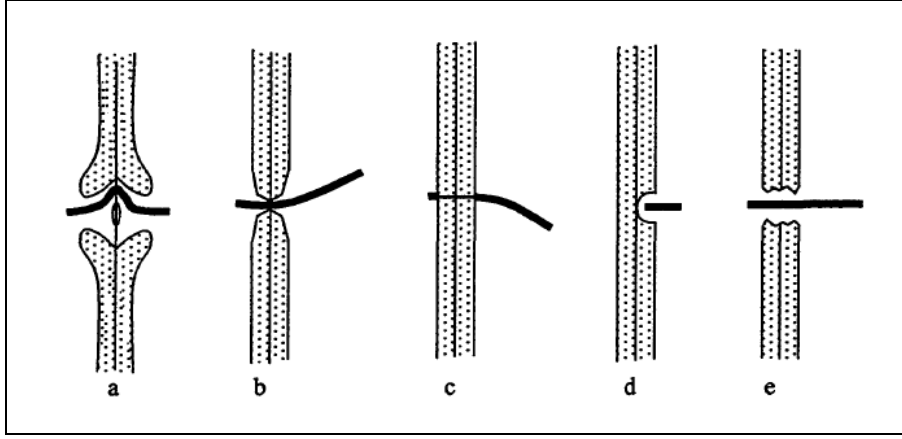
Yongalara uygulanan mantar muamelesinin lignindeki β -O-aril bağlarını biodegradasyona uğrattığı; ancak β - β , β -5, β -1 ve 4-O-5 bağlarının biyolojik atağa karşı dayanıklı oldukları belirlenmiştir (Guerra vd. 2004). Salgılanan enzimler aril eter bağlarını oksidatif olarak parçalamakta ve demetoksilasyon sonucu bu bağlar zayıflamakta ve/veya modifiye olmaktadır (Chen vd. 1982, 1983). *Ceriporiopsis subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 60 gün muamele edilen *Pinus teada* yongalarında aril eter oranının %10.6'dan %3.7'ye (klason lignin oranına bağlı olarak) düştüğü tespit edilmiştir (Ferraz vd. 2000d). *Ceriporiopsis subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ligninin aril eter bağlarını parçaladığı kanıtlamıştır (Srebotnik vd. 1997).

Ceriporiopsis subvermispora mantarı ile muamele edilen ladin yongalarında lif doygunluk noktasının %29'dan %42'ye arttığı tespit edilmiştir. Lif doygunluk noktasındaki artışın sebebi lignindeki β -O-4 bağlarının kopması sonucu liflerin şişmesine olanak sağlanmış olmasıdır. Odunun karbonhidratları üzerindeki asit grupları mantar muamelesi ile artar (Hunt vd. 2004). Asit gruplarında görülen bu artış, deneme kağıtlarının kopma sağlamlığını artırır ve liflerin dövülebilirliğinin daha iyi olmasını sağlar (Katz vd. 1981; Scallan 1983; Laine ve Stenius 1997). Hücre köşelerinin degradasyona dayanımı lignin miktarından ziyade lignin bileşimi ile ilgilidir. Öz ışını hücreleri diğer hücre tiplerinden daha fazla miktarda siringil tipi lignin içerir (Musha ve Goring 1975) ve siringil tipi ligninler beyaz çürüklüğe daha hassastır (Faix vd. 1985). Şekil 1.2'de iğne yapraklı ağaç lignininin yapısı görülmektedir.

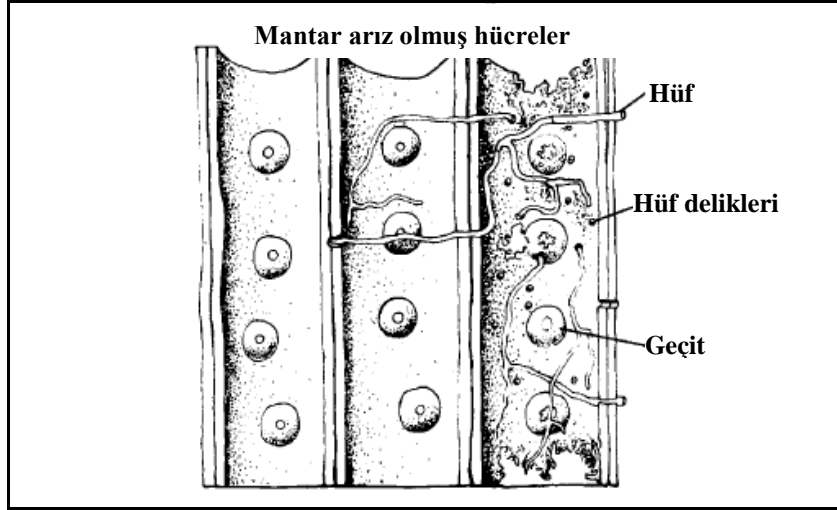


Şekil 1.2 İğne yapraklı ağaç lignininin yapısı (Hammel 1996).

Trahe hücreleri çürümeye karşı dikkate değer bir direnç göstermektedir (Blanchette vd. 1988b). Mantar miselleri hücre duvarına farklı yollarda saldırır. İlki, mantar aşılması sonrasında mantar miselleri hızlı bir şekilde öz ışını hücrelerine yerleşmesi ve öz ışını hücrelerini delignifikasyona uğratması şeklinde gerçekleşir. Bu tip saldırıda delignifikasyon öz ışını hücrelerinden başlar ve bitişik lifin S₂ tabakasına doğru devam eder. Diğer bir saldırı türü ise, hücre lümeninde büyüyen hüflerin sebep olduğu ve lümeden başlayarak hücre duvarına doğru ilerleyen delignifikasyondur (Srebotnik ve Messner 1994). Bu durum Şekil 1.3 ve Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Odun hüresine mantar hüfünün nüfuzu. a,b- geçit yoluyla, c- hüfün hücre duvarı içinden geçiş, d,e- penetrasyon öncesi enzimatik hidroliz (Villalba 2003).



Şekil 1.4 Mantar hüflerinin odun hücre çeperindeki ilerlemesi (Highley 1999).

Yongalara pişirme öncesinde uygulanan mantar muamelesi liflerin dövülmesini kolaylaştırmaktadır. Örneğin, hamur üretimi öncesinde *Ceriporiopsis subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen %85 *Pinus taeda* ve %15 *Pinus elliotti* yongalarından ASA (Alkali/Sülfit/Antrakinin) metoduyla elde edilen hamurun dövme esnasında lifler 36 dakikada 20 °SR'e ulaşırken, aynı hamurun kontrol örneği 20 °SR'e 56 dakikada ulaşmaktadır (Mendonça vd. 2004). Dövme sürelerindeki bu farklılık mantar muamelesinin dövme esnasında enerji tasarrufu sağladığını göstermektedir. Ayrıca, dövme süresinin artmasıyla lif kesilmesinin artacağı da düşünülürse, mantar muamelesi liflerin dövme esnasında kesilerek kısılmasını azaltır.

Ceriporiopsis subvermispora mantarı ile 1 hafta muamele edilen buğday saplarının selüloz oranı %44.6'dan %50.2'ye, hemiselüloz oranı %27.8'den %28.6'ya yükselirken, lignin oranı %20.1'den %16.8'e, ekstraktif oranı ise %6.1'den %3.4'e düştüğü tespit edilmiştir (Bajpai vd. 2004). *Ceriporiopsis subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen çam yongalarının glukoz oranının %3.2, hemiselüloz oranının %6.5 ve lignin oranının %8.9 azaldığını tespit edilmiştir (Mendonça vd. 2004).

Ferraz vd. (2000c) *Ceriporiopsis subvermispora* mantarı ile 90 gün muamele edilen *Eucalyptus globulus* yongalarında %12 ağırlık kaybı meydana geldiğini bildirmişlerdir. Ayrıca lignin oranının bu sürede %22.4'den %16.7'ye düştüğünü tespit etmişlerdir. Aynı mantar 90 gün *Pinus radiata* yongalarına muamele edildiğinde ise %17.2 ağırlık kaybı meydana geldiğini, lignin oranının ise %27.5'den %22.3'e düştüğünü bildirmişlerdir. Choi vd. (2006) *Ceriporiopsis subvermispora* SS-3 mantarı ile 6 hafta muamele edilen *Populus tremuloides* L. yongalarında %7.9 ağırlık kaybı meydana geldiğini bildirmişlerdir. Ayrıca lignin oranının bu sürede %19.6'dan %15.2'ye düştüğünü tespit etmişlerdir. Martínez-Iñigo vd. (2000a) *Ceriporiopsis subvermispora* ile 6 hafta muamele edilen *Pinus sylvestris* L. öz odunlarının ekstraktif oranının mantar muamelesi ile azaldığını tespit etmişlerdir. Benzer sonuçlar aynı ağaç türünde Dorado vd. (2000) tarafından beyaz çürüklük mantarı *Ophiostoma piliferum* kullanılarak, Dorado vd. (2001) tarafından *Trametes versicolor* kullanılarak elde edilmiştir.

Beyaz çürüklük mantarı *Ceriporiopsis subvermispora* FP-90031-sp mantarı ile 12 hafta muamele edilen *Betula papyrifera* yongalarında ağırlık kaybının %28.2, lignin kaybı %60.7, glukoz kaybı %7.9, ksiloz kaybı %48.1 ve mannoz kaybı %52.1 olarak tespit edilmiştir. *Ceriporiopsis subvermispora* FP-90031-sp mantarı ile 12 hafta muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında %22.7 ağırlık kaybı, %38.2 lignin kaybı, %14.1 glukoz kaybı, %30.0 ksiloz kaybı ve %15.9 mannoz kaybı olduğu tespit edilmiştir. Benzer bir çalışmada *Ceriporiopsis subvermispora* FP-90031-sp mantarı ile 12 hafta muamele edilen *Populus tremuloides* yongalarında ise ağırlık kaybının %26.5, lignin kaybının %50.1, glukoz kaybının %7.3, ksiloz kaybının %31.5 ve mannoz kaybının %31.3 olduğu tespit edilmiştir (Blanchette vd. 1992a). Flournoy vd. (1993) beyaz çürüklük mantarı *Phanerochaete chrysosporium* ile 4 hafta muamele edilen *Liquidambar styraciflua* L. yongalarında %40'a yakın ağırlık kaybı meydana geldiğini bildirmişlerdir. Blanchette vd. (1985) beyaz çürüklük mantarı *Coriolus versicolor* ile 12 hafta muamele edilen *Betula papyrifera* Marsh. yongalarında %82.5 ağırlık kaybı meydana

geldiğini tespit etmişlerdir. Blanchette vd. (1988a) beyaz çürüklük mantarı *Phanerochaete chrysosporium* BKM-F-1767 ile 12 hafta muamele edilen *Betula papyrifera* yongalarında ağırlık kaybının %38, lignin kaybının %73 olduğunu bildirmişlerdir.

Ceriporiopsis subvermispora mantarı ile muamele edilen *Pinus teada* yongalarında mantar muamelesinin 15, 30, 60 ve 90. günlerinde ağırlık kaybı sırayla %2.3, %3.0, %9.0, %13.8, lignin kaybı %9.6, %10.7, %16.6, %22, glukan kaybı %0.9, %2, %1, %2 ve ekstraktif kaybı %28, %32, %48 ve %65 olarak tespit edilmiştir (Mendonça vd. 2002). Diğer bir çalışmada *Ceriporiopsis subvermispora* mantarı ile 90 gün muamele edilen *Pinus radiata* yongalarının hemiselüloz oranının %22 ve lignin oranının %31.1 azaldığı tespit edilmiştir (Ferraz vd. 2001). *Ceriporiopsis subvermispora* mantarı ile muamele edilen *Pinus radiata* yongalarında mantar muamelesinin 90 ve 200. günlerinde ağırlık kaybı sırayla %17.2 ve %36, lignin kaybı %31.1 ve %46 olarak tespit edilmiştir (Ferraz vd. 2000e). Yalınkılıç (1987), Ünyayar (1988), Oriaran vd. (1990), Oriaran vd. (1991), Blanchette vd. (1991), Dawson-Andoh vd. (1991), Villalba vd. (2000), Molina vd. (2002) ve İstek vd. (2005a) mantar ön muamelesi ile yongaların lignin oranındaki azalmayı farklı mantar ve ağaç türlerinde tespit etmişlerdir. Pamuk saplarının *Phanerochaete chrysosporium* beyaz çürüklük mantarı ile delignifikasyonunda optimum koşulları belirlemesine yönelik araştırmalar ise Urgun (1996) tarafından yapılmıştır.

Zift, odun yongalarından nötr, polar olmayan (nonpolar) ve organik çözücüler ile ekstrakte edilen düşük molekül ağırlıklı oleofilik maddelere verilen isimdir. Zift; trigliseritler, yağ asitleri, diterpenoid reçine asitleri, steroller, waksar ve diğer bileşiklerden oluşur (Rydholm 1965). Odun ekstraktifleri odunun kuru ağırlığının %2-8'ini oluştururlar. Fakat ekstraktiflerin tamamı zift oluşumuna sebep olmaz. Çözünebilen karbonhidratlar ve fenolik bileşikler gibi suda çözünebilen ekstraktifler problemlidir değildir (Brush vd. 1994). Trigliseritler, waksar ve uzun zincirli yağ asitleri zift birikintilerinin oluşumuna büyük ölçüde katkıda bulunurlar (Allen 1988; Fischer ve Messner 1992). Kağıt makinesi üzerinde zift birikintilerinin oluşması, kağıt üzerinde beneklerin oluşması, kağıt makinesinin akıcılığının bozulması, kağıdın ıslak sağlamlığının azalması, kağıt sağlamlığının ve parlaklığının azalması gibi problemlere odun içerisinde bulunan lipofilik ekstraktifler sebep olmaktadır (Lindström vd. 1977; Allen 1980; Örså ve Holmbom 1994). Mantar ön muamelesi ile problem oluşturan bu bileşiklerin oranları azalmaktadır (Blanchette vd. 1992b; Farrell vd. 1993; Fischer vd. 1994; Brush vd. 1994;

Wang vd. 1995; Behrendt ve Blanchette 1997; Rocheleau vd. 1998; Martínez-Iñigo vd. 1999; Gutierrez vd. 1999, 2000a; Martínez-Iñigo vd. 2000b; Karlsson vd. 2001).

Ceriporiopsis subvermispora, *Phanerochaete chrysosporium* (Fischer vd. 1994) ve *Phlebiopsis gigantea* (Behrendt ve Blanchette 1997) beyaz çürüklük mantarları odun yongalarındaki ekstraktif oranını azaltmaktadır. *Trametes versicolor* beyaz çürüklük mantarı ile muamele edilen *Picea alpestris* yongalarının reçine asitlerinin ve trigliseritlerinin oranının azaldığını tespit etmiştir (Van Beek vd. 2007). Mantar diri odunda öz odundan daha fazla etki göstermekte ve daha fazla ekstraktif madde uzaklaştırmaktadır. Bunun sebebi, öz odunun diri odundan daha fazla reçine asidi içermesidir (Martínez-Iñigo vd. 1999). Reçine asitleri mantar gelişimini engelleyici bir etkiye sahiptir (Micales ve Hans 1994; Eberhardt vd. 1994). Mantar oduna arız olduktan sonra paransim hücrelerindeki basit şekerler, yağlar ve nişastalar gibi besin maddelerini hızlı bir şekilde kullanır (Brush vd. 1994).

Hücre köşelerinin degradasyona dayanımı lignin miktarından ziyade lignin bileşimi ile ilgilidir. Öz ışını hücreleri diğer hücre tiplerinden daha fazla miktarda siringil tipi lignin içerir (Musha ve Goring 1975) ve siringil tipi ligninler beyaz çürüklüğe daha hassastır (Faix vd. 1985).

1.1.3.3 Biyolojik Kağıt Hamuru Üretiminin Çevreye Olan Yararları

Biyolojik Oksijen İsteği (BOİ) mikroorganizmaların atık sudaki organik maddeleri özümleyerek oksitleyebilmeleri için gerekli oksijen miktarıdır. Kimyasal Oksijen İsteği (KOİ) ise atık sudaki organik maddelerin kuvvetli bir kimyasal oksitleyici tarafından oksitlenmesi için harcanan oksijen miktarıdır (Eroğlu 1990). Hammaddeye uygulanan mantar muamelesi kağıt hamuru üretimi atık çözeltilisinin KOİ değerini düşürmektedir. Örneğin, mantar ön muamelesine uğramış buğday saplarından soda yöntemi ile kağıt hamuru üretiminden elde edilen atık çözeltilinin KOİ'si mantar muamelesi yapılmamış örnekten daha düşüktür (Bajpai vd. 2004). KOİ'de meydana gelen azalma atık çözelti yükünde önemli bir azalma anlamına gelir. Beyaz çürüklük mantarları aromatik hidrokarbonlar, klorofenoller, boyalar ve nitrotoluenler gibi birçok zehirli maddeyi degrade edebilir (Reddy 1995). Akhtar vd. (1998a) mantar ön muameleli kavak yongalarından kağıt hamuru elde edilirken oluşan atık suyun BOİ ve zehirliliğinin kontrol örneğinden düşük olduğunu, Sykes (1994) mantar ön muamelesi ile kağıt hamuru atık suyunun zehirliliğinin azaldığını tespit etmiştir. Van Beek vd. (2007)

Trametes versicolor beyaz çürüklük mantarı ile muamele edilen *Picea alpestris* yongalarından elde edilen kağıt hamurunun atık çözeltisinin zehirliliğinin kontrol örneğine oranla daha az olduğunu tespit etmiştir.

İğne yapraklı ağaç türleri kullanan kağıt ve kağıt hamuru fabrikalarının atık suları balıklar için zehirli olabilir. Zehirlilik esas olarak reçine asitlerine dayandırılmaktadır (Leach ve Thakore 1976; Walden ve Howard 1981). Siyah çözeltinin BOİ soda pişirmesinde 11320 mg/l, soda-AQ'da 10725 mg/l, soda-AQ- NaBO₂'de 10620 mg/l olarak tespit edilmiştir (Zanella vd. 1979).

1.1.3.4 Beyaz Çürüklük Mantarlarının Kağıt Hamuru ve Kağıt Özellikleri Üzerine Etkisi

Kağıt hamuru üretimi öncesinde yongalara uygulanan mantar ön muamelesinin kağıt hamuru ve kağıdın bazı özellikleri üzerine etkisi aşağıda sıralanmıştır.

- Kağıt hamurunun verimini artırır (Orieran vd. 1990, 1991).
- Kağıt hamurunun verimini azaltır (Mendonça vd. 2002).
- Kağıt hamurunun kappa numarasını azaltır (Orieran vd. 1990; Mendonça vd. 2002; Kang vd. 2003).
- Kağıt hamuru üretiminde kimyasal madde kullanım oranını azaltır (Bajpai vd. 2001; Mendonça vd. 2002).
- Mantar ön muamelesine uğrayan yongalara pişirme çözeltisinin penetrasyonu daha kolaydır (Srebotnik ve Messner 1994; Akhtar vd. 1997, 1998a).
- Toplam pişirme süresini kısaltır (Bajpai vd. 2001).
- Liflerin su tutma kapasitesini artırır (Orieran vd. 1990; Kang vd. 2003).
- Dövme süresini kısaltarak dövme esnasındaki enerji tüketimini azaltır (Orieran vd. 1990, 1991; Leatham ve Myers 1990c; Sabharwal vd. 1995; Behrendt vd. 2000; Bajpai vd. 2001; Kang vd. 2003; Mendonça vd. 2004; Guerra vd. 2005; Franco vd. 2006).
- Kağıdın sağlamlık özelliklerini artırır (Orieran vd. 1990, 1991; Dawson-Andoh vd. 1991; Fischer vd. 1994; Behrendt ve Blanchette 1997; Akhtar vd. 1998a; Bajpai vd. 2001, 2004).
- Kağıdın sağlamlık özelliklerini azaltır (Jong vd. 1997; Villalba 2003; Mendonça vd. 2004; Çöpür ve Tozluoğlu 2007b).

- Kağıdın parlaklığını azaltır (Setliff vd. 1990; Akhtar vd. 1992, 1993; Kashino vd. 1993; Jong vd. 1997; Bustamante vd. 1999; Behrendt vd. 2000).
- Kağıdın parlaklığını artırır (Scott ve Akhtar 1999; Molina vd. 2002; Mendonça vd. 2004, 2006; Atik vd. 2006; Çöpür ve Tozluoğlu 2007b).

1.1.3.5 Pişirme Yönteminin Biyolojik Kağıt Hamuru Üretimi Üzerine Etkisi

Yapılan literatür incelemelerinde biyolojik kağıt hamuru üretiminin en fazla geleneksel kağıt hamuru üretim yöntemlerinden mekanik yöntemle birlikte farklı hammaddeler ve mantar türleri ile çalışıldığı görülmüştür (Sachs vd. 1990; Setliff vd. 1990; Leatham vd. 1990a, b; Akhtar vd. 1992, 1993, 1999; Kashino vd. 1993; Sabharwal vd. 1994, 1995; Sykes 1994; Jong vd. 1997; Bustamante vd. 1999; Behrendt vd. 2000; Pere vd. 2000; Idárraga vd. 2001). Mantar ön muamelesinin kimyasal yöntemlerden organosolv yöntem üzerine etkisi Ferraz vd. (2000a, b) tarafından, alkali/sülfite/antrakinon yöntem üzerine etkisi Mendonça vd. (2004) tarafından, sülfite yöntemi üzerine etkisi Messner vd. (1992), Scott vd. (1995a, b), Scott vd. (1996), Christov vd. (1998), Mosai vd. (1999) tarafından soda yöntemi üzerine etkisi Costa vd. (2005) tarafından incelenmiştir. Kraft yöntemi Dünya’da kağıt fabrikaları tarafından en çok tercih edilen kimyasal hamur üretim yöntemi olmasına rağmen kraft yöntemi ile biyolojik kağıt hamuru üretiminin kombinasyonunu içeren çalışmalar sınırlı kalmıştır.

Yıllık bitkilerden buğday sapı *Ceriporiopsis subvermispora* mantarı ile muamele edildikten sonra soda yöntemi ile kağıt hamuru üretilmiştir (Bajpai vd. 2004). Dorado vd. (1999) beyaz çürüklük mantarlarının buğday sapı üzerine etkisini incelemiştir. Ahmed vd. (1998) kenaf’ın biyolojik kraft kağıt hamuru üretim olanaklarını araştırmışlardır.

Wolfaardt vd. (2004) çok sayıda beyaz çürüklük mantarı ile muamele edilen *Pinus patula* (%40), *Pinus elliotti* (%40) ve *Pinus taeda* (%20) karışımından oluşan yongalarda kraft pişirmeleri yaparak mantar ön muamelesinin kağıt özelliklerine etkisini incelemiştir. Bajpai vd. (2001) *Eucalyptus teretecornis* yongalarına *Ceriporiopsis subvermispora* mantarını aşıladıktan sonra bu yongalardan kraft pişirmeleri yaptığında, mantar ön muamelesinin pişirme için gerekli aktif alkali oranını %18, pişirme süresini %33 azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, mantar ön muamelesi ile yongalardaki ekstraktif oranının azaldığını ve liflerin daha kolay dövüldüğünü belirtmişlerdir.

Oriaran vd. (1990) *Populus tremuloides* yongalarına *Phanerochaete chrysosporium* mantarı aşılayarak kraft pişirmeleri yaptıklarında, mantar muamelesinin hamurun verimini %3-6 artırdığını, kappa numarasının 20 günlük mantar muamelesiyle %3, 30 günlük mantar muamelesiyle %9 oranında azaldığını, liflerin daha kolay dövüldüğünü ve deneme kağıtlarının çift katlama patlama, kopma sağlamlıklarının arttığını yırtılma indisinin azaldığını tespit etmişlerdir. Ayrıca, liflerin su tutma kapasitesinin 30 günlük mantar muamelesi ile %102'den %137'ye yükseldiğini belirtmişlerdir. Oriaran vd. (1991) *Quercus rubra* yongaları üzerine *Phanerochaete chrysosporium* mantarı aşılayarak mantarın kraft hamuru ve kağıdı üzerine etkisini incelemişlerdir. 30 günlük mantar muamelesi sonrasında hamur veriminin %3-5 arttığını, mantar muameleli liflerin daha kolay dövüldüğünü, elde edilen kağıtların kopma, patlama ve çift katlama sağlamlıklarının kontrol örneğinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Blanchette vd. (1998) *Phlebiopsis gigantea* beyaz çürüklük mantarı ile 22 hafta muamele edilen *Pinus taeda* L. tomruklarından elde edilen mekanik hamur kağıtlarının direnç özelliklerini incelemişlerdir. Mantar muamelesi ile rafinördeki enerji tüketiminin azaldığını, kağıtların yırtılma, patlama ve kopma indisinin arttığını tespit etmişlerdir.

Kang vd. (2003) *Phanerochaete chrysosporium* mantarını melez kavak yongaları üzerinde denemiş ve kraft pişirmesi ile elde ettiği hamurların kappa numaralarının kontrol örneğine oranla daha düşük olduğunu ve liflerin daha kolay dövüldüğünü tespit etmişlerdir. Dawson-Andoh vd. (1991) *Pseudotsuga menziesii* ve *Alnus rubra*'dan elde edilen kraft hamurları üzerine *Phanerochaete chrysosporium* mantarını aşılayarak farklı azot seviyeleri içeren ortamda 14 günlük inkübasyon süresi uygulamış, bu sürenin sonunda mantarın hamur ve kağıt özellikleri üzerine etkisini incelemişlerdir. *Pseudotsuga menziesii*'nin düşük azot seviyesinde, *Alnus rubra*'nın ise yüksek azot seviyesinde kağıdın sağlamlık özellikleri bakımından kontrol örneğine oranla iyi sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, mantar muamelesinin kağıdın optik özelliklerini etkilemediğini belirtmişlerdir.

Mendonça vd. (2002) *Ceriporiopsis subvermispora* muameleli *Pinus taeda* yongalarıyla kraft pişirmesi yaparak mantar muamelesinin kağıt hamuru ve kağıt özelliklerine etkisini incelemişlerdir. Pişirme sonrasında kontrol örneğine oranla muameleli hamurun kappa numarasının azaldığını ve aynı özelliklerde hamur elde etmek için mantar muamelesi sonrasında daha az kimyasal kullanılacağını tespit etmişlerdir. Ayrıca, mantar muamelesinin

hamur verimini azalttığını belirtmişlerdir. Mohiuddin vd. (2005) hint kenevirinin biyolojik kağıt hamuru üretiminde Soda-AQ ve kraft yöntemleri ile birlikte kullanım olanaklarını araştırmışlar. Hint keneviri ile biyolojik kağıt hamuru üretiminde hem Soda-AQ yönteminin hem de kraft yönteminin olumlu sonuçlar verdiğini tespit etmişlerdir.

1.2 KRAFT KAĞIT HAMURU ÜRETİM YÖNTEMİ

Kimyasal hamur üretiminde amaç odundaki lifleri bir arada tutan ve çoğunlukla ligninden oluşan orta lameli kimyasal yolla çözerek (delignifikasyon = lignin giderme) lifleri bireysel hale getirmektir. Bu işlem sırasında hücre çeperi içerisindeki lignin ve hemiselülozların büyük bir kısmı da çözüldüğünden bireysel hale geçen liflerin esnekliği de artar. Lifleri serbest hale getirmek için mekanik enerji kullanılmadığından, lifler üzerinde mekanik hasar bulunmaz. Dolayısıyla, mekanik ve yarı kimyasal hamurlara göre, kimyasal hamurdan yapılan kâğıtlar daha sağlam lifler arası bağ yapar ve kâğıdın direnç özellikleri yüksek olur (Kırcı 2003).

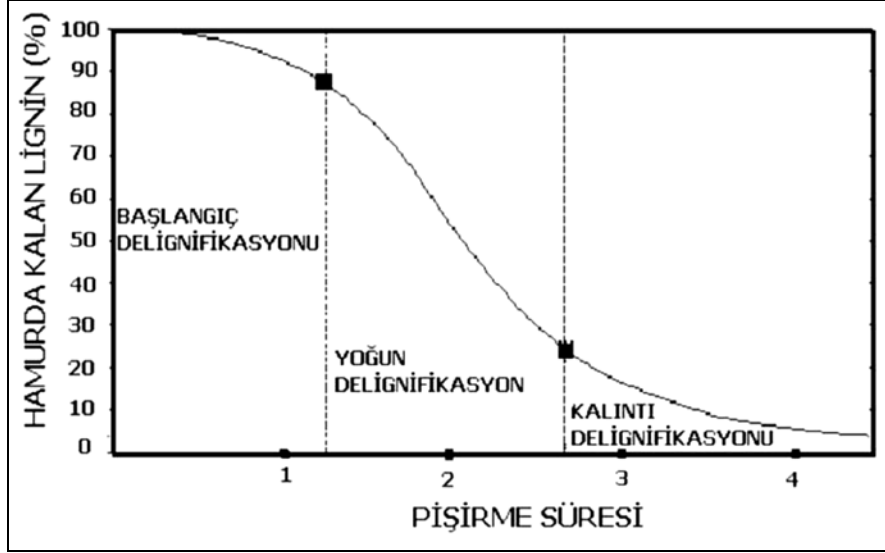
Kraft yöntemine sülfat yöntemi de denilmektedir. Sülfat denmesinin sebebi de pişirme çözeltisinin geri kazanılması esnasında sodyum sülfatın, sodyum sülfüre indirgenmesindedir. Kraft yöntemi, sülfat yönteminin bir değişik şekli olup elde edilen kâğıt hamuru koyu renkli ve son derece dayanıklıdır. Bu yöntemde yongalar tam pişirilmeyerek rafinörlerden geçirilir ve verim yüksek tutulmaya çalışılır (Casey 1980).

Kraft yönteminde kullanılan kimyasallar sodyum sülfür (Na_2S) sodyum hidroksit (NaOH)'tir. Sülfür, ligninin uzaklaştırılmasını kolaylaştırmaktadır. Böylece, yongalar soda yönteminkinden daha kısa bir süre sıcak alkaliye maruz kalırlar. Bunun sonucunda, soda yönteminden elde edilen kâğıttan daha normal kâğıtlar elde edilir. Odundan kâğıt hamuru elde etmek için sülfürlerin kullanımı ile ilgili ilk patent ise 1870–1871 yılında A.B.D.'de Eaton tarafından alınmıştır (Kocurek 1989). Alman F. Dahl 1879 yılında sülfat yönteminin geliştirilmesi üzerine çalışmıştır. Dahl çalışmalarını yöntemin ekonomisi üzerinde yoğunlaştırarak kraft yönteminde kaybolan sülfürün sodyum sülfat, alkalinin ise sodyum karbonat ile telafi edilebileceğini keşfetmiş ve konu ile ilgili patentini 1884'de almıştır (Dahl 1884; Kırcı 2003).

Çalışmaları Almanya’da fazla ilgi görmeyen Dahl İsveç’e giderek 1885’de Jonkoping’de iğne yapraklı ağaç odunu yongalarıyla kağıt hamuru üreten ilk sülfat hamuru fabrikasının kurulmasında öncülük etti. Elde edilen kâğıt koyu renkli olmasına rağmen, o zamana kadar bilinen tüm kâğıtlardan daha sağlamdı. Bu yüzden, metoda İsveç’çe ve Almancada “sağlam” anlamına gelen kraft anlamı verilmiştir (Kocurek 1989).

Kimyasal yöntemle kâğıt hamuru üretiminde odun yongasından ligninin uzaklaştırılması (delignifikasyon) üç aşamada meydana gelir (Şekil 1.5). İlk aşama olan başlangıç delignifikasyonu fazında, lignini çözmek için gerekli kimyasal maddeler yonga içerisine girerek lignini parçalamaya başlar. Bu evrede odundan uzaklaştırılan lignin miktarı oldukça azdır. İkinci aşama, delignifikasyon reaksiyonlarının arttığı ve odun yongasından aşırı derecede ligninin ayrıldığı faz olup yoğun delignifikasyon olarak adlandırılmaktadır. Yoğun delignifikasyon aşamasının başında lifler birbirine yapıştırıcı rol oynayan ve çoğunlukla orta lamelde bulunan ligninin yoğun olarak uzaklaştığı, liflerin birbirinden ayrılmaya meylettığı elektron mikroskopisi yöntemleriyle de kanıtlanmıştır. Yoğun delignifikasyonun sonuna doğru orta lameldeki lignin tükendiğinden lifler hiçbir mekanik güce ihtiyaç duyulmadan serbest hale gelmeye başlar (Lindholm 1993; Kırıcı 2003). Bir süre sonra odundan lignin uzaklaşmasının hızı giderek azalır ve delignifikasyon eğrisi yatayla paralel bir eğim göstermeye başlar. Bu evrede yalnızca hücre çeperi içersindeki kalıntı lignin çözeltiye geçmeye başlar. Kalıntı delignifikasyonu denilen bu aşamada karbonhidrat bozunma reaksiyonları da hızlanmaya başlar (Kırıcı 2003).

Bir odun yongasında, orta lamelden ligninin uzaklaşmasına bağlı olarak liflerin serbest hale gelmesi dış taraftan içe doğru devam eder. Bu nedenle, yongaların çözeltiye temasta olan dış kısımları daha erken liflere ayrılırken; yonganın merkezine doğru gidildikçe lignin moleküllerinin pişirme çözeltisi içersine doğru taşınmasının (kütle transferi) zorlaşması nedeniyle delignifikasyon yavaşlamaya başlar. Sonuçta pişirme tamamlandığında, özellikle kalın yongaların merkezinde pişerek hamura dönüşmemiş odun kıymıkları kalabilir. Bu kısımlar hamurun elenmesi sırasında hamur içersinden ayrılabilir ve elek artığı olarak adlandırılır.



Şekil 1.5 Odun yongalarının delignifikasyonundaki farklı evreler.

Piştirme işleminin uzatılmasıyla 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 pişirmeler yapılmaz (Kırcı 2003).

1.3 KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE VERİM KAYBINA NEDEN OLAN REAKSİYONLAR

Kraft (sülfat) pişirmesinin temel amacı; ligninin odun veya yıllık bitkiden çözünerek uzaklaştırılmasıdır (delignifikasyon). Ancak, sülfat piştirme çözeltisi ile karbonhidrat kısmından kayıp vermeden kağıt hamuru üretmek mümkün değildir. Özellikle düşük molekül ağırlığına sahip alkaliye dayanıksız hemiselüloz fraksiyonları pişirmenin henüz başlarında piştirme çözeltisi içersine geçer (Kırcı 2003). Odunun yapısında ortalama lignin oranını % 25–30 olarak kabul edersek ve kraft yönteminde hamur verimini %45–55 olarak düşünürsek aradaki verim kaybının nasıl oluştuğu sorusu akla gelmektedir. Bu soruya soyulma (peeling) ve alkali hidroliz reaksiyonlarıyla cevap bulabiliriz. Kraft pişirmesi esnasındaki verim kaybının esas nedeni karbonhidratların (hemiselüloz ve selüloz) degradasyona uğramasıdır. Kraft pişirmesi esnasında karbonhidratlara zarar veren iki mekanizma vardır. Bunlardan biri soyulma (peeling), diğeri ise alkali hidrolizdir. Soyulma reaksiyonu 100 °C’de başlarken, alkali hidroliz ise 140 °C’de başlar (Lachenal 2003).

Hemiselülozların büyük bir kısmı delignifikasyon reaksiyonları başlamadan önce odundan uzaklaşır. İğne yapraklı ağaç odunundaki galaktoglukomannan en erken pişirme çözünmeye başlayan hemiselülozlardandır. Sıcaklık 130 °C'ye ulaştığında galaktoglukomannan'ın önemli bir kısmı çözeltiliye geçerken, çok az bir kısmı kararlı hale gelerek hamur içerisinde kalır.

Ksilan türü hemiselülozların 140 °C'nin altında çözünmesi yavaştır. Sıcaklık ve alkali konsantrasyonu artırıldıkça ksilanların çözünmesi hızlanır. Çünkü ksilanlar parçalanmamış polimer zinciri olarak ayrılmaya meyillidir. Pişirme sıcaklığının artışı ve alkali konsantrasyonunun düşmeye başlamasıyla ksilan ayrılması yavaşlar. Pişirmenin ileri evrelerinde (pH'nın 12,5'in altına düşmesi) çözeltili fazına geçen ksilanların tekrar lif üzerine çökmesi (reabsorpsiyon reaksiyonu) meydana gelir. Çökelen ksilanların %20'sinin alkalide tekrar çözünmediği tesbit edilmiştir (Fengel ve Wegener 1989).

Selüloz alkali atağına karşı en dayanıklı polimer olmasına karşın kraft pişirmesi sırasında odundaki selülozun yaklaşık olarak %5'i çözünüp pişirme çözeltilisine geçmektedir. Selülozun parçalanma reaksiyonları 120-130 °C sıcaklıkta başlar ve sıcaklığın yükselmesi ile artar. Maksimum pişirme sıcaklığına (170 °C) çıkıldığında selülozdaki bozunma tedrici olarak yavaşlar. Kalıntı delignifikasyon fazında selülozun bozunma reaksiyonu oldukça yüksek bir seviyeye ulaşır. Öyle ki bu evrede selüloz, yüzeyine tutunan ligninle birlikte çözünür (Fengel ve Wegener 1989). Böylece sülfat pişirmesinin kuvvetli alkalin ortamında ve maksimum pişirme sıcaklığına erişildiği ve delignifikasyon reaksiyonlarının çok sınırlı geliştiği "başlangıç delignifikasyonu fazında" hammadde ağırlığının %20'sine yaklaşan ve çoğunlukla hemiselülozlardan kaynaklanan önemli verim kaybı söz konusudur.

Kraft pişirmesi sırasında meydana gelen karbonhidrat bozunma reaksiyonlarını üç grup altında toplamak mümkündür. Bunlar, soyulma reaksiyonları, hidroliz reaksiyonları ve oksidasyon reaksiyonlarıdır.

1.3.1 Soyulma Reaksiyonları

Alkalilerin etkisiyle 80-100 °C sıcaklıkta meydana gelen reaksiyonlara soyulma reaksiyonları denir. Alkalin koşullarda polisakkarit zincirinin indirgen ucundan başlayan soyulma reaksiyonu ile monomerler ana zincirden birer birer ayrılır. Birincil soyulma denilen bu reaksiyon sonucunda verim kaybı ve polimerleşme derecesinde (DP) düşüş meydana gelir.

Soyulma reaksiyonu polisakkarit zincirinin indirgen ucunda meta-sakkarinik asit uç grubu oluşuncaya kadar (durdurma reaksiyonu) devam eder ve sonuçta zincir kararlı hale gelir. Alkalen koşullarda polisakkaritlerin en belirgin reaksiyonu indirgen uç gruptan başlayan soyulma reaksiyonudur. Bu reaksiyon daha düşük sıcaklıklarda da meydana gelmektedir, fakat reaksiyon hızları ancak 80–100 °C’de belirli bir düzeye ulaşmaktadır (Hafizoğlu 1982).

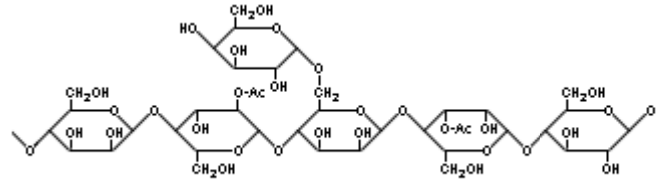
Şekil 1.6-13’de görüldüğü gibi soyulma reaksiyonunda uçtaki glukoz birimi alkalen koşullarda fruktoz tipine izomerize olur. Bu β -alfoksi eliminasyonu ile koparak ayrılır. Aynı zamanda indirgen bir yeni uç gruba deoksi bir bileşik meydana gelir. Alkalen koşullarda bu deoksi bileşik izomerizasyon yoluyla izosakkarinik aside dönüşür, fakat önemli bir kısmı da fragmentasyonla özellikle yüksek sıcaklıkta gliseraldehidi verecektir. Gliseraldehit de çeşitli reaksiyon evreleri sonucu süt asidine dönüşmektedir (Hafizoğlu, 1982, Lachenal 2003).

Zincirin stabilizasyonundan önce selülozun soyulma reaksiyonunda 45–65 zincir ünitesinin koparak ayrıldığı birçok araştırmada ortaya konulmuştur. Genellikle bunun soyulma ve stabilizasyon reaksiyonları arasındaki reaksiyon hızı farkından kaynaklandığı kabul edilmektedir (Hafizoğlu 1982).

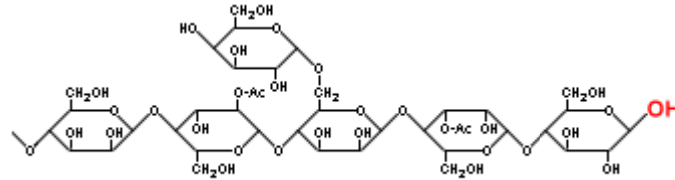
Alkalen şartlarda, soyulma (peeling) mekanizması nedeniyle, 30–100 ünite şeker ayrılır. Bu noktadan sonra ikinci bir mekanizma soyulma (peeling) mekanizmasını durdurur. Sonuç olarak soyulma (peeling) süreci er geç durur. Soyulma reaksiyonunu sona erdiren durdurma reaksiyonu soyulma reaksiyonu ile yarış halindedir. Durdurma reaksiyonun β -alfoksi eliminasyonu yerine β -hidroksi eliminasyonu meydana gelir. Meydana gelen 3-deoksioson strüktürü metasakkarinik asit strüktürüne değişir. Reaksiyon koşullarının soyulma reaksiyonuna etkisi fazladır. Düşük sıcaklık ve düşük alkali konsantrasyonu izosakkarinik asit oluşumunu kolaylaştırmaktadır. Sübstitüentlerin ve farklı bağların soyulma reaksiyonu üzerindeki etkisi oldukça fazladır. Örneğin 2–3 bağlı polisakkaritlerin β -eliminasyonu doğrudan doğruya olur ve metasakkarinik asit uç grubunun oluşumu olanaksızdır (metasakkarinik asit, kopup ayrılan birimlerden oluşur). Benzer olarak iğne yapraklı odunlardaki arabinoglukuronoksilanın stabilizasyonu da bununla olur. Arabinoz birimi ksilan zincirine 1–3 biçiminde bağlanmış olup β -eliminasyonu ile kolayca kopar ve ksilan zincirinin uç birimi böylece 3-deoksipentonik asit (ksilometasakkarinik asit) halinde stabilize olur. Bu reaksiyon iğne yapraklı ağaçlardaki ksilanın yüksek alkali stabilizasyonunu açıklamaktadır.

Hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağaç ksilanı 1–2 bağıyla ksilan zincirine bağlanmış 4-O-metilglukuronik asit grubunu taşımaktadır. Ayrıca C2'ye bağlanmış olan süstitüent zincirin soyulmasını 100 °C'nin altında frenlemektedir. Fakat ksilanın üronik asit birimleri pişirme sırasında parçalanmaktadır. C6'daki süstitüent (örneğin galaktoglukomannandaki galaktoz) soyulmayı etkilemez (Hafizoğlu 1982).

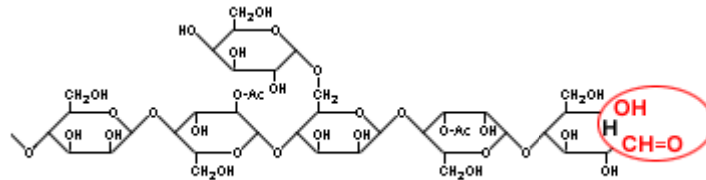
Sülfat pişirmesinde soyulma reaksiyonunun önemi daha fazladır. Selüloz için belirli bir verim kaybı söz konusudur. Kısa zincir uzunluğu ve amorf bir yapı nedeniyle glukomannan açısından bu kayıp daha büyüktür. Ksilan, glukomannana göre daha stabildir. Özellikle yapraklı ağaç ksilanının yüksek verimi onun tekrar lifler üzerinde yeniden adsorpsiyonundan kaynaklanır (Hafizoğlu 1982).



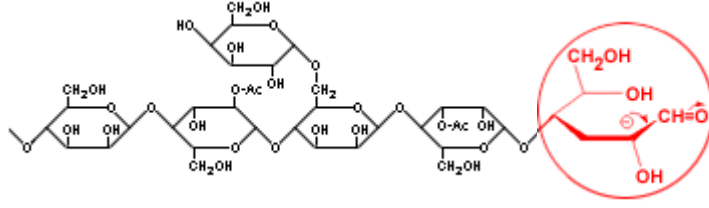
Şekil 1.6 Galaktoglukomannan molekülü.



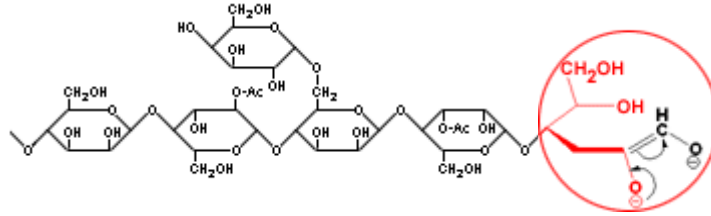
Şekil 1.7 Soyulma reaksiyonunun birinci evresi.



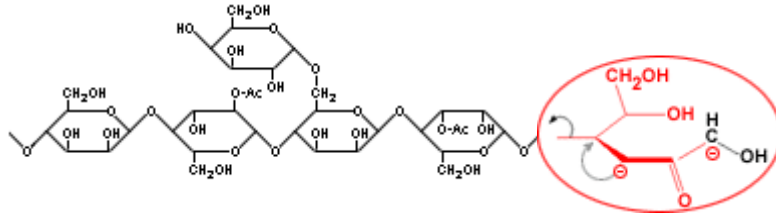
Şekil 1.8 Soyulma reaksiyonunun ikinci evresi.



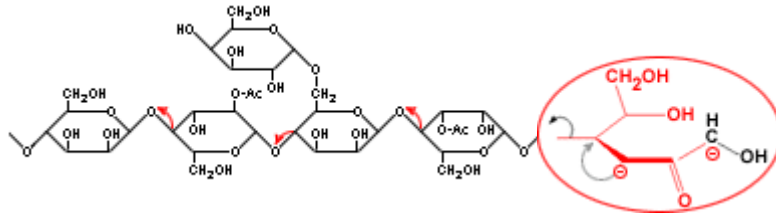
Şekil 1.9 Soyulma reaksiyonunun üçüncü evresi.



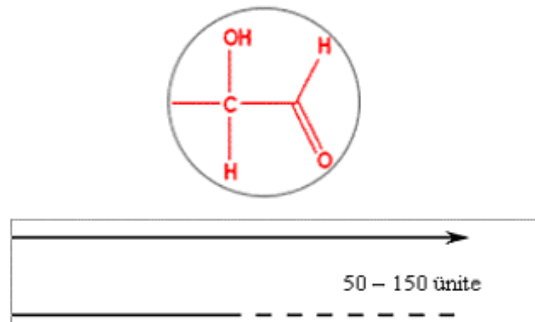
Şekil 1.10 Soyulma reaksiyonunun dördüncü evresi.



Şekil 1.11 Soyulma reaksiyonunun beşinci evresi.



Şekil 1.12 Soyulma reaksiyonunun altıncı evresi.



Şekil 1.13 Soyulma (peeling) reaksiyonunun bitişi.

Soyulma mekanizma hem hemiselülozu hem de selülozu etkiler. Ama hemiselüloz selülozdan daha fazla etkilenir, çünkü onların şeker ünitesi (50–100 ünite) daha kısa ve daha zayıftır. Hemiselülozların yapısındaki gulukomannazlar sıcaklık 100 °C'ye gelmeden hemen hemen tümüyle degrade olurlar. Bunun aksine, ksilanlar gulukomannazlardan daha dirençlidirler, çünkü daha farklı ve karmaşık bir yapıları vardır (Lachenal 2003).

Selüloz alkali atağına karşı en dayanıklı polimer olmasına karşın kraft pişirmesi sırasında odundaki selülozun yaklaşık olarak %5'i çözünüp pişirme çözeltisine geçmektedir. Selülozun parçalanma reaksiyonları 120–130 °C sıcaklıkta başlar ve sıcaklığın yükselmesiyle artar. Maksimum pişirme sıcaklığına (170 °C) çıktığında selülozdaki bozulma tedrici olarak yavaşlar. Kalıntı delignifikasyon bazında selülozun bozunma reaksiyonu oldukça yüksek bir seviyeye ulaşır. Öyle ki bu evrede selüloz, yüzeyine tutunan ligninle birlikte çözünür (Fengel ve Wegener 1989; Kırıcı 2003).

Soyulma reaksiyonları gerek hemiselüloz gerekse selüloz zincirinde gerçekleşmekle birlikte hemiselüloz zinciri selüloz zincirine göre daha kolay çözünür. Soyulma hızlarını hemiselülozların molekül yapıları ve bu yapıyı oluşturan monomer türü önemli ölçüde etkiler (Fengel ve Wegener 1989; Kırıcı 2003).

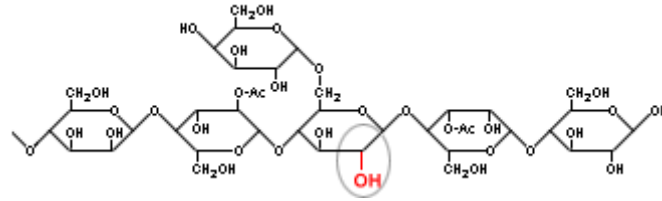
1.3.2 Hidroliz Reaksiyonları

Selüloza zarar veren asıl reaksiyon alkalin reaksiyondur. Kraft pişirmesi esnasında karbonhidratlara zarar veren mekanizmalardan ikincisi alkalin hidrolizdir. Pişirme sıcaklığının 150 °C'nin üzerine çıkmasıyla alkalin hidroliz reaksiyonları da başlar. Alkalin hidroliz polisakkarit zincirini koparıp DP'de azalma meydana getirmenin yanında, molekül zincirinde soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uç gruplarının oluşmasına sebep olur. Dolayısıyla alkalin hidroliz reaksiyonlarını çoğu kere ikincil soyulma reaksiyonları takip eder (Kırıcı 2003).

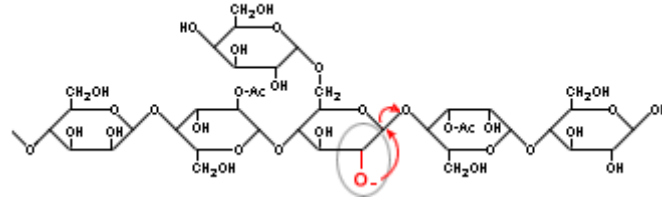
Asidik hidrolize göre polisakkaritlerin alkalin hidrolizi çok yavaş olmaktadır. Selülozun alkalin hidrolizinde önemli ölçüdeki zararlı etkileri kraft pişirme koşullarında 150 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda görülür. Bu hidroliz hızı örneğin soyulma reaksiyonuna kıyaslandığında çok küçük olarak saptanmıştır (Hafizoğlu 1982).

Piştirme sıcaklığının 150 °C'nin üzerine çıkmasıyla alkalen hidroliz reaksiyonları da başlar. Alkale hidroliz polisakkarit zincirini koparıp DP'de azalma meydana getirmesinin yanında, molekül zincirinde soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uç gruplarının oluşmasına da sebep olur. Dolayısıyla alkale hidroliz reaksiyonlarını çoğu kere ikincil soyulma reaksiyonları takip eder. Selüloz molekülünde hidroliz olursa molekülün zincir uzunluğu kısalmır ve boyutu azalmır. Bu durum tabii olarak selülozun çözünürlüğünü artırır.

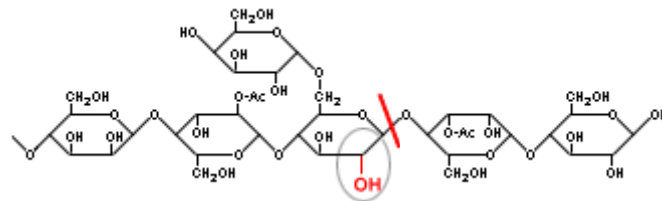
Yüksek karbonhidrat kaybı yalnızca soyulma (peeling) reaksiyonu (ilk soyulma) ile izah edilemez. Alkale hidroliz mekanizmasının karbonhidratlarda yüksek sıcaklıkta (130 °C ve üstü) meydana getirdiği etki Şekil 1. 14-18' de gösterilmiştir.



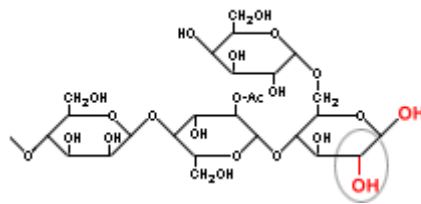
Şekil 1.14 Alkale hidrolizin birinci evresi.



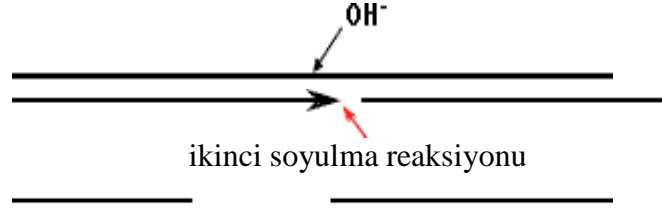
Şekil 1.15 Alkale hidrolizin ikinci evresi.



Şekil 1.16 Alkale hidrolizin üçüncü evresi.



Şekil 1.17 Alkale hidrolizin dördüncü evresi.



Şekil 1.18 Soyulma reaksiyonunun tekrar başlaması.

Soyulma reaksiyonları gerek hemiselüloz gerekse selüloz zincirinde gerçekleşmekle birlikte hemiselüloz zinciri selüloz zincirinden daha kolay soyulur. Soyulma hızını hemiselülozların molekül yapıları ve bu yapıyı oluşturan monomer türü önemli ölçüde etkiler. Örneğin huş odunu ksilanlarında bulunan galakturonik asit yan grupları zinciri stabilize ederek soyulmaya karşı korumaktadır (Fengel ve Wegener 1989).

Piştirme ortamında hava ve oksijen bulunuyorsa oksitleme reaksiyonlarının oluşması da kaçınılmazdır. Monosakkarit birimindeki 2 ve/veya 3 nolu karbon atomunun karbonil grubuna dönüşmesi ile başlayan oksidasyon reaksiyonu; zincir kopması (oksidatif depolimerizasyon) ve ardından soyulma reaksiyonuna karşı hassas yeni indirgen uçların meydana gelmesi ile sonuçlanabilir. Bazı durumlarda oksidatif ortamda aldonik asitler meydana gelerek, polisakkarit zincirini kararlı hale de getirebilir (Fengel ve Wegener 1989).

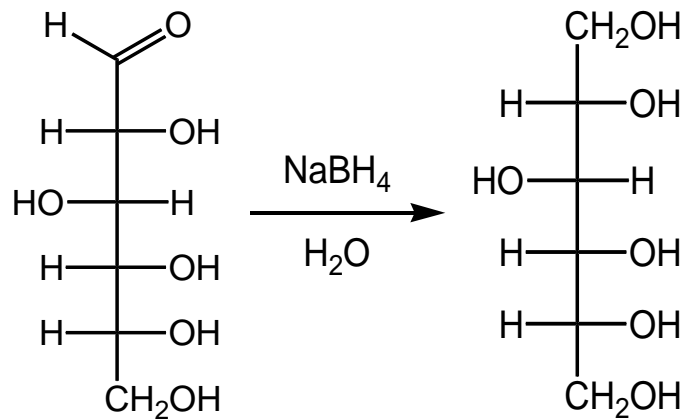
Kraft piştirme çözeltisi, ligninin α - ve β -aril eter bağları ile metoksil grubu içeren alkil-arileter bağlarının büyük çoğunluğunu koparır. Meydana gelen lignin fragmentleri zayıf asidik bir yapı gösterir ve alkali çözelti içerisinde çözünebilir. $-SH-$ grupları ayrıca nükleofilik özelliği sebebiyle α -karbonu ile reaksiyona girerek lignin fragmentlerinin kondensasyon (tekrar birleşme) reaksiyonlarına girmesini engellerler (Christensen 1981).

1.4 KAĞIT HAMURUNUN VERİMİNİ ARTIRMA ÇALIŞMALARI

Alkali kağıt hamuru üretiminin 1851 yılında Watt ve Burgess tarafından keşfedilmesinden bu yana araştırmacılar lif sağlamlığını ve hamur verimini artırmak için karbonhidrat kayıplarını azaltmayı denemektedirler (Courchene 1998). Kraft yönteminde, piştirme esnasındaki hamur verimi değişimini anlayabilmek için alkali çözeltinin sebep olduğu odun polisakkaritlerindeki kayıpların ve degradasyonun mekanizmasının iyi bilinmesi gerekir. Piştirme esnasında alkaliye maruz kalan polisakkaritlerin polimerizasyon dereceleri peeling (soyulma) reaksiyonu ve alkali hidroliz yoluyla azalmaktadır. Polisakkaritlerin polimerizasyon

derecelerinde meydana gelen bu azalma hamur veriminde azalma ile doğru orantılı bir şekilde seyretmektedir. Verim kaybına sebep olan bu reaksiyonlar polisakkaritin uç grubunda bulunan karbonil grubunun NaBH_4 gibi bir indirgen ile hidroksil grubuna indirgenmesiyle veya polisülfür (PS) ve antrakınon (AQ) gibi bir yükseltgen ile karboksil grubuna yükseltgenmesiyle önlenabilir. NaBH_4 aşağıdaki reaksiyonda görüldüğü gibi pişirme sırasında selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek olası soyulma reaksiyonunu durdurur (Şekil 1.19). Böylece, pişirme esnasında verimde meydana gelen azalma önlenmiş olur. Bu reaksiyon sadece selülozda değil hemiselülozda da meydana gelir. Soyulma reaksiyonu pişirme esnasında sıcaklığın 80-100 °C'ye ulaşmasıyla başlar. Sıcaklığın 150°C'yi geçmesiyle bu kez zincir alkali hidrolize maruz kalır (Hafizoğlu 1982). Soyulma reaksiyonunda monomerler indirgen uçtan birer birer koparken, alkali hidrolizde ise zincirin ortasından soyulma reaksiyonuna göre daha büyük kopmalar meydana gelir.

Pettersson ve Rydholm (1961) huş yongalarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltisine %2 NaBH_4 ilave edildiğinde toplam hamur veriminin % 52.6'dan %59.2'ye yükseldiğini tespit etmişlerdir. Tutuş (2005) buğday saplarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi sırasında pişirme çözeltisine %0.5 ve %1 oranında NaBH_4 ilave edildiğinde hamur veriminin sırasıyla %2.95 ve %3.83 oranında arttığını tespit etmiştir. İstek vd. (2005b) *Populus tremula* yongalarından NaBH_4 ilaveli kraft kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltisine %3 NaBH_4 ilavesinin hamurun elenmiş verimini %3.7 oranında artırdığını bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada İstek ve Gönteki (2009) *Pinus pinaster* yongalarından NaBH_4 ilaveli kraft kağıt hamuru üretiminde pişirme çözeltisine %3 NaBH_4 ilavesinin hamurun elenmiş verimini %4.4 oranında artırdığını tespit etmişlerdir.



Şekil 1.19 Selülozun karbonil grubunun NaBH₄ ile indirgenmesi.

Diaconescu ve Petrovan (1976) kraft hamuru üretiminde NaBH₄ ilavesinin hamur verimini artırdığını belirtmişlerdir. Gabir ve Khristov (1973) papirus saplaryla kraft hamuru elde edilirken pişirme çözeltilisine %1.5 NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin yaklaşık %5 oranında arttığını tespit etmişlerdir. Khaustova vd. (1971) *Larix gmelinii* yongaları ile kraft pişirmesi esnasında NaBH₄ ilavesinin hamur verimini yaklaşık %4 artırdığını bildirmişlerdir. Bujanovic vd. (2003) *Picea mariana*'da sodyum metaborat (NaBO₂) ilaveli kraft pişirmeleri yaparak verim üzerine etkisini incelemiş, NaBO₂'ın verimi %1.8 artırdığını tespit etmiştir. Bujanovic vd. (2004) ise NaBO₂'nin *Acer saccharum* ve *Betula papyrifera*'dan yapılan kraft pişirmelerinde verim üzerinde önemli bir artış sağlamadığını tespit etmiştir.

Akgül vd. (2007) kızılçam yongalarından kraft metodu ile kağıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltilisine %3 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde toplam hamur veriminin %45.2'den %47.7'ye arttığı, kappa numarasının ise 29.6'dan 27.2'ye azaldığını tespit etmiştir. Benzer sonuçlar İstek ve Özkan (2008) tarafından *Populus tremula* yongalarının NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde, İstek ve Gönteki (2009) tarafından *Pinus pinaster* yongalarının NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde tespit edilmiştir. Bununla birlikte, %3 NaBH₄ ilavesi ile rejekt oranının %1.26'dan %0.07'ye düştüğünü ve hamur viskozitesinin 932 g/cm³'den 1016 g/cm³'e çıktığını belirtmiştir. Ayrıca, borhidrür ilavesi kağıdın yırtılma ve patlama sağlamlığı ile kopma uzunluğunu olumsuz yönde etkilediğini tespit etmişlerdir.

Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) kızılçam yongalarından kraft metodu ile kağıt hamuru üretimi esnasında pişirme çözeltilisine %4 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde toplam hamur veriminin %45.6'dan %48.2'ye arttığı, kappa numarasının ise 31.8'den 27.2'ye azaldığını tespit etmiştir. Bununla birlikte, %4 NaBH₄ ilavesi ile elek artığı oranının %2.79'dan %0.10'a düştüğünü ve hamur viskozitesinin 1404 g/cm³'den 1277 g/cm³'e düştüğünü belirtmiştir. ISO parlaklığı %16.6'dan %27.6'ya çıkmıştır. Ayrıca, sodyum borhidrür ilavesi kağıdın yırtılma, patlama ve kopma indisini olumsuz yönde etkilemektedir.

NaBH₄'ün pişirmedeki pozitif etkisi sadece selüloz zincirlerindeki bazı indirgen karbonil gruplarını indirgemesine bağlanamaz (Cardona-Barrau ve Lachenal 2001). Diğer muhtemel sebepler araştırılmalıdır.

Kâğıt hamurunda verimin artması, kâğıdın sağlamlık özelliklerini etkiler. Genellikle verim artışı, kâğıdın yırtılma kuvveti ve çekme sağlamlığı üzerine olumsuz etki yapar. Bunun nedenlerinden biri, kâğıdın birim ağırlığındaki lif sayısındaki azalma, diğeri ise selülozun hemiselüloza oranındaki düşüş ve daha kırılğan (gevrek) ve sert liflerdir (Lachenal 2003).

1.5 ÇALIŞMANIN AMACI

Bu çalışmada beyaz çürüklük mantarı *Ceriporiopsis subvermispora* ile muamele edilen *Pinus nigra* Arnold yongalarından pişirme koşulları sabit alınıp inkübasyon süreleri 20, 40, 60, 80 ve 100 gün, NaBH₄ oranları %0.5, %1, %1.5 ve %2 şeklinde değiştirilerek yapılan kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamur ve kağıtların özelliklerini tespit etmektir. İlave olarak, *C. subvermispora* ile farklı inokülasyon sürelerinde muamele edilen *P. nigra* odunun kimyasal bileşimi üzerine mantar muamelesinin etkilerini belirlemektir.

BÖLÜM 2

MATERYAL VE YÖNTEM

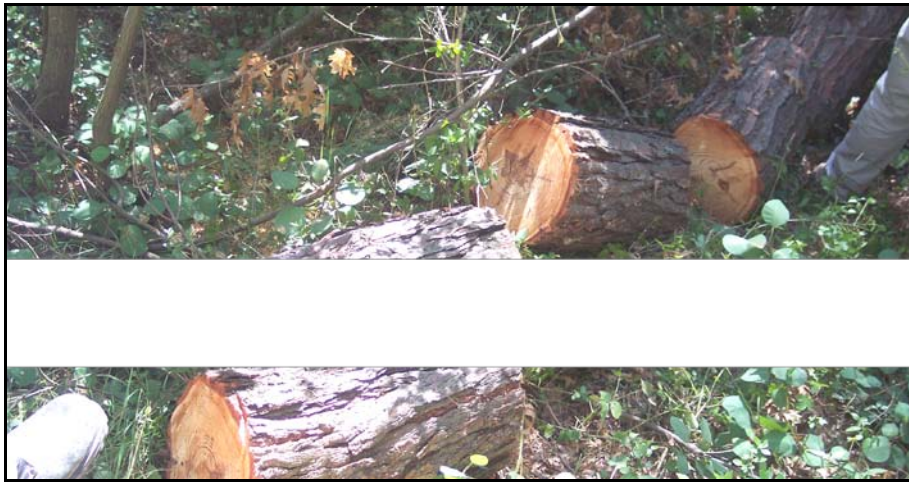
2.1 MATERYAL

Çalışmada kullanılan karaçam (*Pinus nigra* Arnold) odunu Zonguldak Orman Bölge Müdürlüğü'ne bağlı Ovacuma Orman İşletme Şefliği'nden temin edilmiştir. Ağacın yaşı 102, göğüs yüksekliğindeki çapı 36 cm'dir. Ağacın enine kesitindeki öz ve diri odun oranları sırasıyla %81.75 ve %19.25'dir. Araştırmada kullanılan *Ceriporiopsis subvermispora* (Pilát) Gilb. & Ryvarden FP-90031-sp mantarının miselleri United States Department of Agriculture, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI. U.S.A 'den temin edilmiştir.

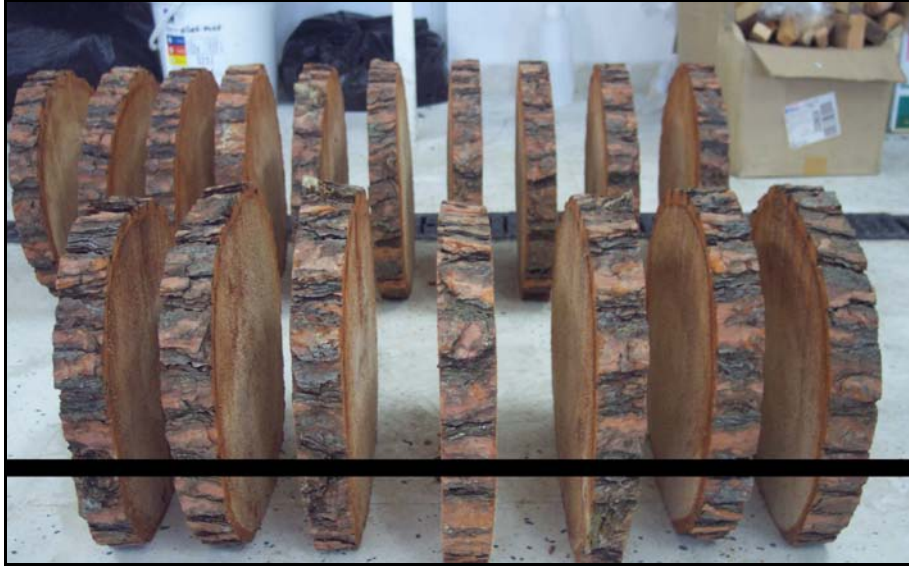
2.2 YÖNTEM

2.2.1 Yongaların Hazırlanması

Ormandan alandaki diğer ağaçları da temsil edecek şekilde alınan tomruklar (Şekil 2.1) 3.5 cm kalınlığındaki disklere ayrılarak (Şekil 2.2) kabukları el ile soyulmuştur (Şekil 2.3).



Şekil 2.1 *P. nigra* tomrukları (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).



Şekil 2.2 *P. nigra* diskleri (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).



Şekil 2.3 Kabukları soyulmuş *P. nigra* diskleri (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).

Disklerde bulunan budaklar kimyasal yapılarının farklılığından dolayı çalışmadan elde edilecek sonuçları etkilememesi için disklerden uzaklaştırılmıştır. Bu disklerden 0.3x1.5x3.5 cm ebatlarında yongalar elde edilmiştir (Şekil 2.4). Denge rutubetine gelen yongaların rutubeti belirlenerek 325 g tam kuru ağırlıkta tartılarak poşetlenmiştir. Polietilen poşetlerde muhafaza altına alınan yongalar mantar aşılması için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 2.4 *P. nigra* yongaları (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).

2.2.2 İnokulum Hazırlama, İnokülasyon ve İnkübasyon

İlk olarak, inokülasyonda alınması gereken yaş misel ağırlığını tespit etmek için inokülasyon ön denemeleri yapılmıştır. Bu denemelerde, beyaz çürüklük mantarı *C. subvermispora*'nın çoğaltılması ve *P. nigra* yongalarına aşılmasında Bajpai vd. (2001) tarafından yapılan çalışmada belirtilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemle göre, 36 g potato dextrose broth ve 10.91 g yeast extract 1500 ml steril su içinde çözündürüldükten sonra elde edilen çözeltiden 100 ml alınarak 1 lt'lik erlene konulmuştur. Bu çözeltiliye +4 °C'de muhafaza edilen *C. subvermispora* mantar miselinden aşılama yapılmıştır. Erlen içindeki çözelti karıştırılmaksızın 27 °C ve 70-90% nispi rutubetteki inkübatöre konularak miseller gelişmeye bırakılmıştır. 10 gün sonra mantar misellerinin besi ortamı üzerinde keçe oluşturduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.5). Oluşan keçe ortamdan alınarak steril Buchner hunisinde steril su ile yıkanmıştır (Şekil 2.6). Mantar keçesi etüvde tam kuru hale getirildikten sonra, 10 gün içerisinde ağırlık olarak ne kadar misel oluştuğu ve bu misellerin ortalama rutubetleri belirlenmiştir (Tablo 2.1). Misel rutubetinin bilinmesi daha sonra hazırlanacak sıvı inokulumda kullanılması gereken misel miktarının belirlenmesi için önemlidir.

Tablo 2.1 *C. subvermispora* misellerinin tam kuru ağırlıkları ve rutubetleri.

10 gün sonundaki tam kuru misel ağırlığı (g)	Misel rutubeti (%)	Tam kuru madde (%)
0.388	95.53	4.47
0.455	95.73	4.27
0.292	95.43	4.57
Ortalama		4.436



Şekil 2.5 Mantarın besi ortamındaki keçesi (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).

Ön denemelerde olduğu gibi mantar kültürü besi ortamında yongalara aşılama kullanılmak üzere tekrar aynı yöntemle (Bajpai vd. 2001) çoğaltılmıştır. Elde edilen mantar keçesi erlenden alındıktan sonra steril Buchner hunisinde steril su ile yıkanmıştır. Tam kuru 325 g yonga için gerekli olan 1.625 mg mantar keçesi (1 ton tam kuru yongaya 5 g tam kuru mantar) steril cımbız ile Waring blender'e alınmış ve üzerine 50 ml steril su ilave edilerek 15 saniye karıştırılmıştır. Bu işlemin ardından tam kuru yonga ağırlığına oranla %0.5 oranında Corn Steep Liquor (CSL) mantar süspansiyonuna ilave edilmiştir. Böylece sıvı inokulum yongalara inoküle etmek için hazır hale getirilmiştir.



Şekil 2.6 Buchner hunisindeki mantar keçesi (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).

75 adet tam kuru ağırlığı 325 g olan yonga ısıya dayanıklı otoklav poşetine konulmuştur. Poşetler otoklavda 121 °C sıcaklıkta 1 saat süre ile steril edilmiştir. Yukarıda belirtilen şekilde hazırlanan sıvı inokulum yongalara inoküle edilmiştir. İnokülasyon sonrası poşet içindeki yonga rutubetinin %75 olması için yeterince steril su ilave edilerek iklimlendirme dolabına yerleştirilmiştir (Şekil 2.7). Dolap içindeki sıcaklık 27 °C, bağıl nem %75'e ayarlanarak inkübasyon süresi başlatılmıştır. 15. günün sonunda mantar misellerinin odun yongalarının yüzeyini sarmaya başladığı görülmüştür. 20. günün sonunda 15 poşet yonga iklimlendirme dolabından alınarak yonga yüzeylerindeki mantar miselleri yıkanmıştır. Yıkanan yongalar denge rutubetine ulaşmaları için 3 gün bekletilmiştir. Daha sonra yongaların rutubeti tespit edilerek mantar muamelesi sonrasında meydana gelen ağırlık kayıpları belirlenmiştir. Bu işlem 15 poşet yonga için ayrı ayrı yapılmıştır. Daha sonra 15 poşet yonga karıştırılarak pişirmelerde kullanmak için tam kuru ağırlığı 600 g olan 5 adet (kontrol, %0.5 - %1 - %1.5 - %2 NaBH₄ ilaveli) yonga poşeti hazırlanmıştır. Kalan yongalar TAPPI T 257 cm-02 standardına göre kimyasal analizler için hazırlanmıştır. 20 gün mantar muameleli yongalar için yapılan işlemler 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muameleli örnekler için de gerçekleştirilmiştir. *C. subvermispora* mantarı ile 100 gün muamele edilmiş *P. nigra* yongalarının poşetli ve poşetsiz şekli Şekil 2.8-9'de görülmektedir.



Şekil 2.7 *C. subvermispora* mantarı ile inoküle edilmiş *P. nigra* yongalarının inkübasyon sürelerini tamamladıkları iklimlendirme dolabı (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).



Şekil 2.8 *C. subvermispora* mantarı ile 100 gün muamele edilmiş *P. nigra* yonga poşeti (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).



Şekil 2.9 *C. subvermispora* mantarı ile 100 gün muamele edilmiş *P. nigra* yongaları (Fotoğraf: Sezgin Koray Gülsoy 2008).

2.2.3 Kimyasal Analizler

C. subvermispora mantar muamelesinin *P. nigra* yongalarının kimyasal yapısı üzerine etkisini tespit etmek için lignin, holoselüloz, α -selüloz ve ekstraktif oranları ile %1 NaOH, sıcak su ve soğuk su çözünürlüğü deneyleri yapılmıştır. Kimyasal analizler Tablo 2.2’de belirtilen standart yöntemlere göre yapılmıştır.

Tablo 2.2. Kimyasal analizlerde kullanılan yöntemler.

Deney	Kullanılan Yöntem
Holoselüloz oranı	Klorit (Wise ve Jahn 1952)
Alfa selüloz	Han ve Rowell (1997)
Lignin oranı	TAPPI T 222 om-02
%1 NaOH çözünürlüğü	TAPPI T 212 om-02
Sıcak ve soğuk su çözünürlüğü	TAPPI T 207 cm-99
Ekstraktif oranı	TAPPI T 204 cm-97
Kimyasal analizler için örneklerin hazırlanması	TAPPI T 257 cm-02

2.2.4 Kraft Pişirme Koşulları

P. nigra yongaları kullanılarak yapılan kraft, biyo-kraft, kraft-NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerindeki pişirme koşulları Tablo 2.3’de verilmiştir. Söz konusu tabloda görüldüğü

gibi çalışmada toplam 30 pişirme yapılmıştır. Bu pişirmelerde aktif alkali oranı %18, slfidite oranı %35, maksimum sıcaklığa ulaşma süresi 90 dak., maksimum sıcaklıkta pişirme süresi 90 dak., pişirme sıcaklığı 170  C ve ozelti/yonga oranı 4/1 olarak sabit alınmıştır. İnkübasyon süreleri 20, 40, 60, 80 ve 100 gün, NaBH₄ oranı %0.5, 1, 1.5, 2 olarak değiştirilmiştir.

Tablo 2.3 Mantar muameleli ve kontrol yongalarında kraft - kraft NaBH₄ pişirme koşulları.

Pişirme	Aktif Alkali (%Na ₂ O)	Sülfidite (%Na ₂ O)	İnkübasyon süresi (gün)	NaBH ₄ oranı (%)	Max sıcaklığa ulaşma süresi (dak.)	Max sıcaklıkta pişirme süresi (dak.)	Sıcaklık (°C)	Çözelti/yonga oranı
K	18	35	-	-	90	90	170	4/1
B1	18	35	-	0.5	90	90	170	4/1
B2	18	35	-	1	90	90	170	4/1
B3	18	35	-	1.5	90	90	170	4/1
B4	18	35	-	2	90	90	170	4/1
M1	18	35	20	-	90	90	170	4/1
M1B1	18	35	20	0.5	90	90	170	4/1
M1B2	18	35	20	1	90	90	170	4/1
M1B3	18	35	20	1.5	90	90	170	4/1
M1B4	18	35	20	2	90	90	170	4/1
M2	18	35	40	-	90	90	170	4/1
M2B1	18	35	40	0.5	90	90	170	4/1
M2B2	18	35	40	1	90	90	170	4/1
M2B3	18	35	40	1.5	90	90	170	4/1
M2B4	18	35	40	2	90	90	170	4/1
M3	18	35	60	-	90	90	170	4/1
M3B1	18	35	60	0.5	90	90	170	4/1
M3B2	18	35	60	1	90	90	170	4/1
M3B3	18	35	60	1.5	90	90	170	4/1
M3B4	18	35	60	2	90	90	170	4/1
M4	18	35	80	-	90	90	170	4/1
M4B1	18	35	80	0.5	90	90	170	4/1
M4B2	18	35	80	1	90	90	170	4/1
M4B3	18	35	80	1.5	90	90	170	4/1
M4B4	18	35	80	2	90	90	170	4/1
M5	18	35	100	-	90	90	170	4/1
M5B1	18	35	100	0.5	90	90	170	4/1
M5B2	18	35	100	1	90	90	170	4/1
M5B3	18	35	100	1.5	90	90	170	4/1
M5B4	18	35	100	2	90	90	170	4/1

K: Kontrol pişirmesi **B1:** %0.5 NaBH₄ **B2:** %1 NaBH₄ **B3:** %1.5 NaBH₄ **B4:** %2 NaBH₄ **M1:** 20 gün mantar muamelesi **M2:** 40 gün mantar muamelesi **M3:** 60 gün mantar muamelesi **M4:** 80 gün mantar muamelesi **M5:** 100 gün mantar muamelesi

Her pişirmede 600 g tam kuru yonga kullanılmıştır. Pişirmeler tabloda belirtilen deney planına bağlı kalarak 15 lt kapasiteli, elektrikle ısıtılan, 25 kg/cm² basınca dayanıklı, dakikada 2 devir yapabilen ve otomatik kontrol tablosuyla sıcaklığı termostatlı olarak kontrol edilebilen laboratuvar tipi döner pişirme kazanında yapılmıştır.

2.2.5 Kağıt Hamurlarında Yapılan Analizler

Elde edilen kağıt hamurlarının kapa numarası TAPPI T 236 om-99, viskoziteleri ise SCAN-CM 15-62 standardına göre tespit edilmiştir. Elenmiş verim ve elek artığı oranları laboratuvar ortamında gravimetrik ölçümler ile TAPPI T 210 cm-03 standardına göre belirlenmiştir. Pişirme süresinin sonunda hamurlar kazandan çıkartılıp yıkandıktan sonra her hamur 10'ar dakika lif açıcıda açılmıştır. Açılan lifler TAPPI T 275 sp-02 standardına göre Somerville tipi elekte elenerek elek artığı % olarak tespit edilmiştir. Elenen lifler TAPPI T 200 sp-01 standardına göre Holander'de 35 ve 50 °SR'e kadar dövülmüştür. Hamurların serbestlik derecesi Schopper Riegler cihazında ISO 5267-1 standardına göre belirlenmiştir.

2.2.6 Deneme Kağıtlarının Elde Edilmesi ve Kağıtların Sağlık ve Optik Testleri

Dövülmemiş, 35 ve 50 °SR'e kadar dövülmüş hamurlardan ISO 5269-2 standardına göre 75±2 g/m² gramajlı 10'ar adet deneme kağıtları yapılmıştır. Dövme esnasında hamurların 35 ve 50 SR'e ulaşma süreleri kaydedilmiştir.

Deneme kağıtları TAPPI T 402 sp-03 standardına göre (23±2 °C sıcaklık ve %50±2 bağıl nem) 24 saat kondisyonlandıktan sonra kalınlığı TAPPI T 411om-97, kopma indisi TAPPI T 494 om-01, patlama indisi TAPPI T 403 om-02, yırtılma indisi ise TAPPI T 414 om-98 standartlarına göre tespit edilmiştir. Kağıtların opaklığı TAPPI T 519 om-02, parlaklığı TAPPI T 525 om-02, yüzey düzgünlüğü ISO 8791-2, hava geçirgenliği ise ISO 5636-3 standardına göre belirlenmiştir.

2.2.7 Verilerin Değerlendirilmesi

Bu çalışmada elde edilen verilerin değerlendirilmesinde SPSS 16.0 paket programı kullanılmıştır. Mantar muamelesinin ve NaBH₄ ilavesinin hamur ve kağıt özellikleri üzerine etkisini tespit etmek için elde edilen verilerde tek yönlü varyans analizi (One-Way ANOVA)

uygulanmıştır. Gruplar arasında farklılık olduğu durumda bu farkın %95 güven aralığında anlamlı olup olmadığı Duncan testiyle belirlenmiştir.

BÖLÜM 3

BULGULAR VE İRDELEME

3.1 KİMYASAL ANALİZ SONUÇLARI

C. subvermispora beyaz çürüklük mantarı ile farklı inkübasyon sürelerinde (20-40-60-80-100 gün) muamele edilen *P. nigra* yongalarına ait kimyasal analiz sonuçları ve mantar muamelesi ile yongalarda meydana gelen ağırlık kayıpları Tablo 3.1’de verilmiştir.

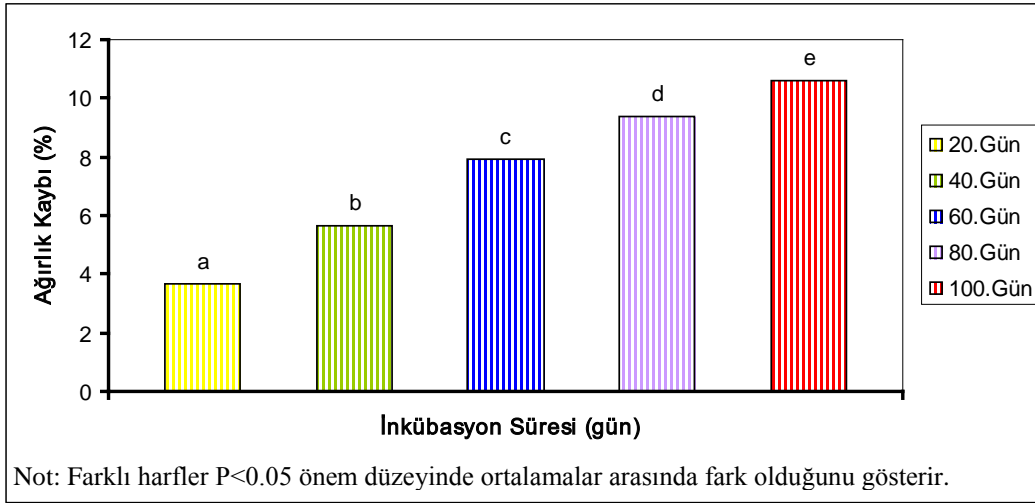
Tablo 3.1 Mantar muamelesinin 20., 40., 60., 80. ve 100. günlerinde yongalarda meydana gelen % ağırlık kayıpları ve kimyasal analiz sonuçları.

Deneyler	Mantar Muamelesi					
	Kontrol	20.Gün	40. Gün	60. Gün	80. Gün	100. Gün
Ağırlık kaybı (%)*	-	3.67±0.37	5.62±0.42	7.92±0.43	9.38±0.35	10.57±0.41
Lignin (%)	27.84±0.07	27.05±0.27	26.15±0.05	25.33±0.23	24.97±0.10	24.46±0.18
Holoselüloz (%)	69.01±0.22	69.63±0.77	70.45±0.87	70.44±0.71	70.85±0.63	71.18±0.22
Holoselüloz/Lignin Oranı	2.48	2.57	2.69	2.78	2.84	2.91
α -selüloz (%)	50.99±0.04	49.96±0.49	48.06±0.13	47.36±0.16	47.59±0.06	48.06±0.05
%1 NaOH çözünürlüğü (%)	12.35±0.67	17.57±0.26	18.04±0.18	19.01±0.21	19.66±0.28	20.73±0.14
Sıcak su çözünürlüğü (%)	1.53±0.12	2.88±0.16	3.14±0.11	3.58±0.08	5.72±0.15	7.87±0.51
Soğuk su çözünürlüğü (%)	0.98±0.06	1.18±0.04	1.48±0.09	1.74±0.07	1.90±0.08	3.50±0.07
Alkol çözünürlüğü (%)	4.52±0.12	3.82±0.10	3.05±0.16	2.39±0.12	2.07±0.09	2.03±0.16

*Ağırlık kaybı 15, kimyasal analizler 3 değerın ortalamasıdır.

3.1.1 Ağırlık Kaybı

20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla ağırlık kayıpları sırasıyla %3.67, %5.62, %7.92, %9.38 ve %10.57 olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.1). İnkübasyon süresi arttıkça yongalarda meydana gelen ağırlık kaybı da artmaktadır (Şekil 3.1). Farklı inkübasyon sürelerindeki ağırlık kayıplarında meydana gelen değişim istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür. Buna göre inkübasyon süresi yongalarda meydana gelen ağırlık kaybını önemli derecede etkilemektedir.



Şekil 3.1 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongalarda meydana gelen ağırlık kayıpları.

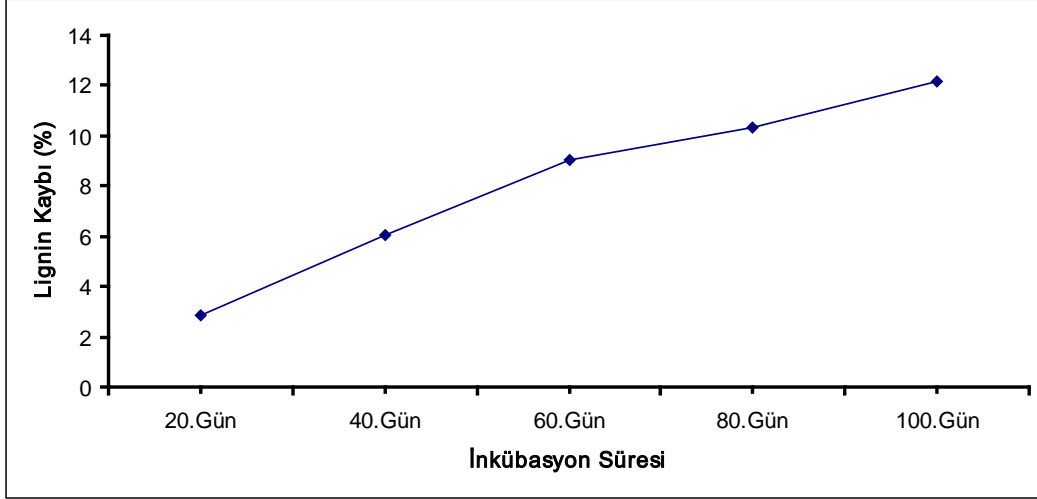
Bu çalışmada elde edilen ağırlık kaybı sonuçlarına benzer sonuçlar çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Ferraz vd. (2000c) *C. subvermispora* mantarı ile 90 gün muamele edilen *Eucalyptus globulus* ve *Pinus radiata* yongalarında ağırlık kayıplarını sırasıyla %12 ve %17.2 olarak tespit etmişlerdir. Blanchette vd. (1992a) *C. subvermispora* FP-90031-sp mantarı ile 12 hafta muamele edilen *Betula papyrifera*, *Pinus taeda* ve *Populus tremuloides* yongalarında ağırlık kayıpları sırasıyla %28.2, %22.7 ve %26.5 olarak belirlemişlerdir.

Diğer bir çalışmada, Mendonça vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı ile muamele edilen *Pinus teada* yongalarında mantar muamelesinin 15, 30, 60 ve 90. günlerinde ağırlık kaybını sırayla %2.3, %3.0, %9.0, %13.8, olarak tespit etmişlerdir. Villalba (2003) ise *C. subvermispora* L14807 SS-3 mantarı ile muamele edilen *Pinus teada* yongalarında mantar muamelesinin 2. ve 4. haftalarında ağırlık kaybını sırayla %5.1 ve %5.9 olarak tespit etmiştir. Benzer bir çalışmada Tozluoğlu (2007) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarında ağırlık kaybının %7.05 olduğunu bildirmiştir. Costa vd. (2005) ise *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen şeker kamışlarında %8.4 ağırlık kaybı meydana geldiğini bildirmişlerdir.

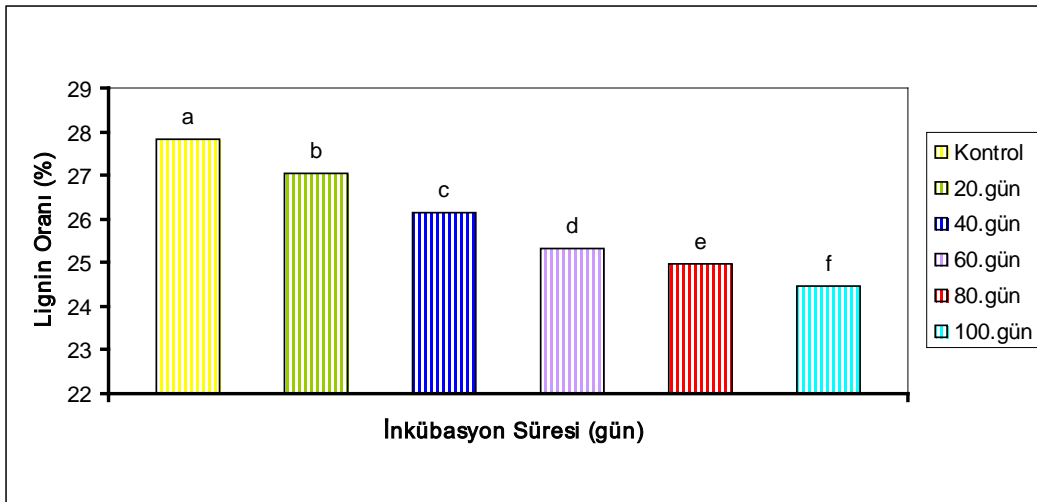
Ağırlık kaybının sebebi, besince zengin özışını hücrelerinin (Villalba vd. 2006a) ve hücre çeperi bileşenlerinin mantar tarafından degradasyona uğramasıdır. Ayrıca, mantarın oduna arız olmasının ardından paranzim hücrelerindeki basit şekerler, yağlar ve nişastalar gibi besin maddelerini hızlı bir şekilde kullanmasıdır (Brush vd. 1994).

3.1.2 Lignin

20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla lignin kayıpları sırasıyla %2.84, %6.07, %9.02, %10.31 ve %12.14 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.2). İnkübasyon süresi arttıkça yongaların lignin oranı azalmaktadır (Tablo 3.1, Şekil 3.3). Farklı inkübasyon sürelerindeki lignin kayıplarının değişimi istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.2 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların lignin oranlarındaki değişim.



Şekil 3.3 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların lignin oranları.

Bajpai vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 1 hafta muamele edilen buğday saplarında lignin oranının %20.1'den %16.8'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Mendonça vd. (2004) *C.*

subvermispora mantarı ile 30 gün muamele edilen çam yongalarının lignin oranının %8.9 azaldığını belirtmişlerdir. Benzer bir çalışmada, Ferraz vd. (2000c) *C. subvermispora* mantarı ile 90 gün muamele edilen *Eucalyptus globulus* yongalarında lignin oranının %22.4'den %16.7'ye indiğini, aynı mantar 90 gün *Pinus radiata* yongalarına muamele edildiğinde ise lignin oranının %27.5'den %22.3'e indiğini tespit etmişlerdir.

Diğer bir çalışmada, Blanchette vd. (1992a) *C. subvermispora* FP-90031-sp mantarı ile 12 hafta muamele edilen *Betula papyrifera*, *Pinus taeda* ve *Populus tremuloides* yongalarında lignin kaybını sırasıyla %60.7, %38.2 ve %50.15 olarak etmişlerdir. Mendonça vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı ile muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında mantar muamelesinin 15, 30, 60 ve 90. günlerinde lignin kaybı sırayla %9.6, %10.7, %16.6, %22 olarak belirlemişlerdir. Ferraz vd. (2001) *C. subvermispora* mantarı ile 90 gün muamele edilen *Pinus radiata* yongalarının lignin oranının %31.1 azaldığını tespit etmişlerdir.

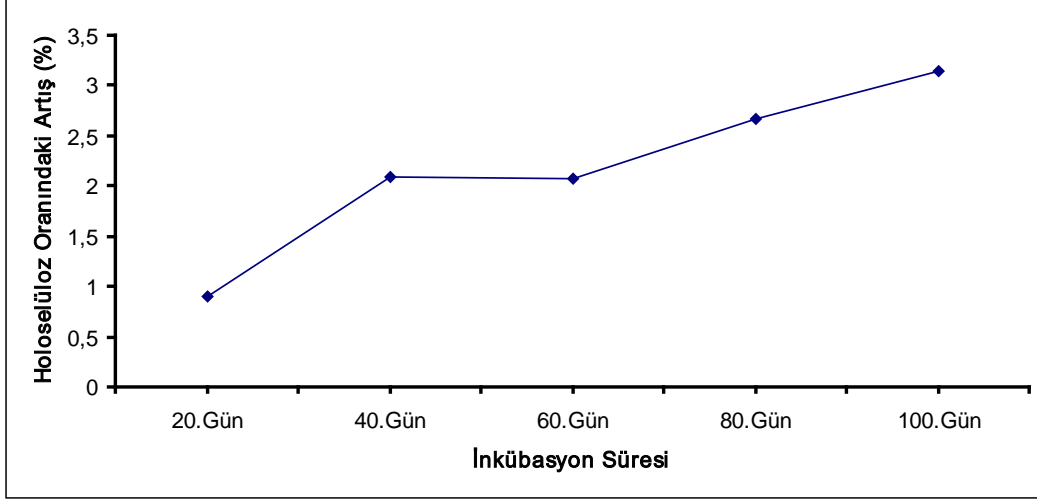
Bajpai vd. (2001) *C. subvermispora* L-14807 SS-3 mantarı ile 2 hafta muamele edilen *Eucalyptus teretecornis* yongalarında lignin oranının %28'den %27'ye azaldığını belirtmişlerdir. Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında lignin oranının %26'dan %23.9'a azaldığını belirtmişlerdir. Benzer bir çalışmada, Tozluoğlu (2007) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarında lignin oranının %25.1'den %22.6'ya düştüğünü bildirmiştir. Molina vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı ile 85 gün muamele edilen *Pinus radiata* kütüklerinde lignin oranının %28.3'den %25.1'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Costa vd. (2005) ise *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen şeker kamışlarında %19 lignin kaybı meydana geldiğini bildirmişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen lignin kaybı sonuçları literatür ile paralellik göstermektedir. Yongalara uygulanan mantar muamelesinin lignindeki β -O-aril bağlarını biodegradasyona uğratması (Guerra vd. 2004) ve parçalaması (Srebotnik vd. 1997) sonucu mantar muamelesi ile lignin miktarının azaldığı belirtilmektedir.

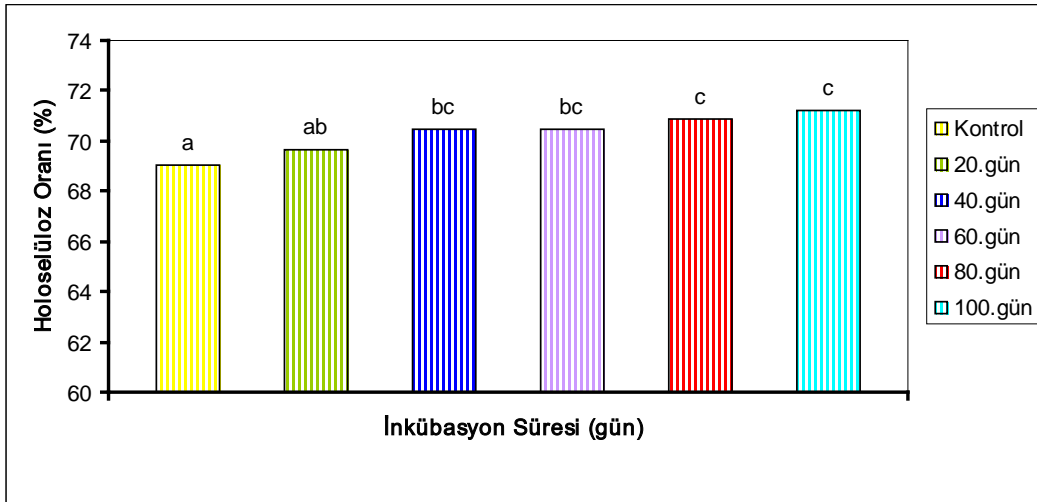
3.1.3 Holoselüloz

20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla holoselüloz oranlarındaki artış sırasıyla %0.90, %2.09, %2.07, %2.67 ve %3.14 olarak tespit

edilmiştir (Şekil 3.4). İnkübasyon süresi arttıkça yongaların holoselüloz oranı da artmaktadır (Tablo 3.1, Şekil 3.5). Farklı inkübasyon sürelerindeki yongaların holoselüloz oranlarındaki değişim istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.4 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların holoselüloz oranlarındaki değişim.



Şekil 3.5 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların holoselüloz oranları.

Bajpai vd. (2001) *C. subvermispora* L-14807 SS-3 mantarı ile 2 hafta muamele edilen *Eucalyptus teretecornis* yongalarında holoselüloz oranının %68.6'dan %69.8'e yükseldiğini tespit etmişlerdir. Molina vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı ile 85 gün muamele edilen *Pinus radiata* kütüklerinde holoselüloz oranının %67.5'den %69.8'e yükseldiğini tespit etmişlerdir. Benzer bir çalışmada, Ferraz vd. (2003) *C. subvermispora* mantarı ile 90 gün

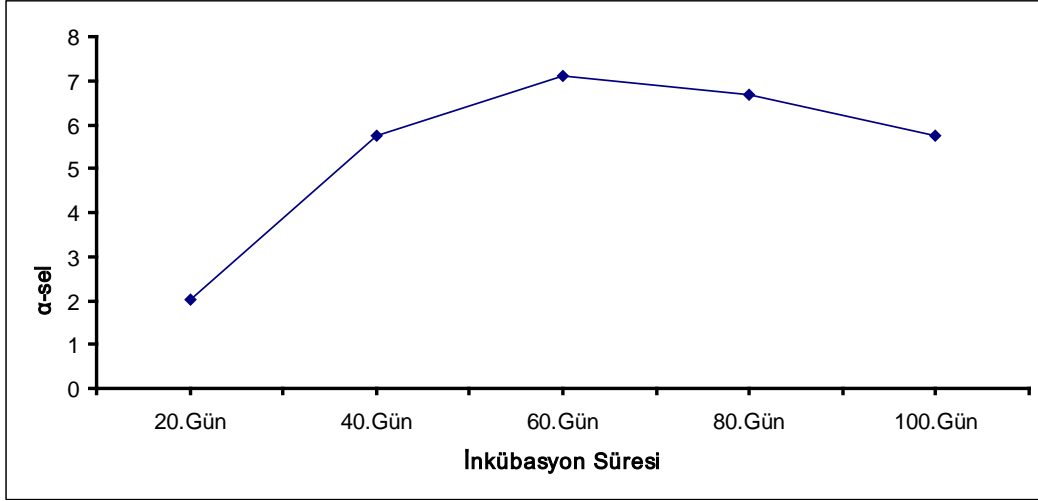
muamele edilen *Eucalyptus grandis* yongalarında holoselüloz oranının %72'den %73.7'ye yükseldiğini belirtmişlerdir. Tozluoğlu (2007) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarının holoselüloz oranının %72.5'den %75.4'e yükseldiğini bildirmiştir. Bu çalışmada elde edilen holoselüloz oranlarındaki artış literatür ile paralellik göstermektedir.

Mantar muamelesine uğramamış ve 20, 40, 60, 80, 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların holoselüloz/lignin oranları sırasıyla 2.48, 2.57, 2.69, 2.78, 2.84 ve 2.91 olarak tespit edilmiştir (Tablo 3.1). Bu sonuçlar *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarının lignini seçici bir şekilde degrade ettiği göstermektedir.

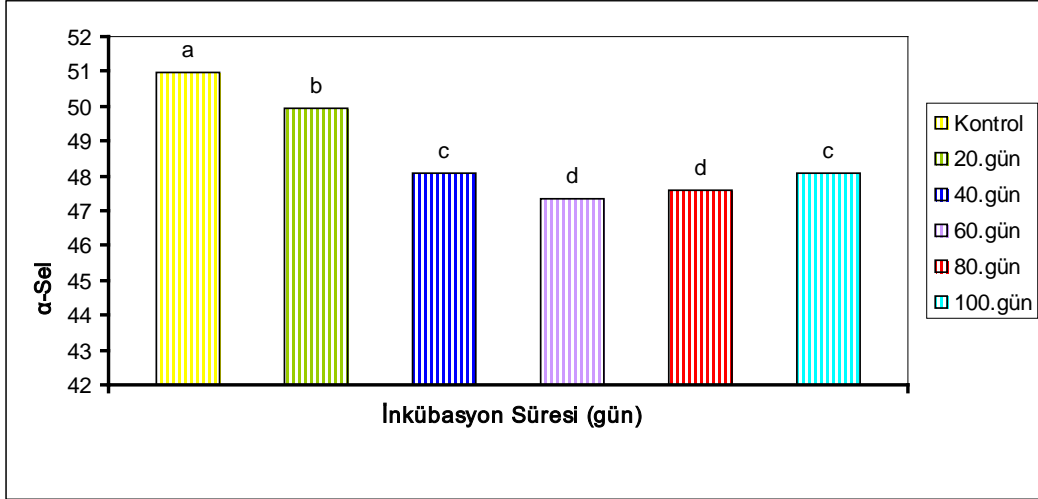
3.1.4 α -Selüloz

Farklı inkübasyon sürelerinde (20-40-60-80-100 gün) mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla α -selüloz oranlarındaki azalma sırasıyla %2.02, %5.74, %7.11, %6.67 ve %5.74 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.6). İnkübasyon süresi arttıkça yongaların α -selüloz oranı mantar muamelesinin 60. gününe kadar azalmakta, 80. ve 100. günde az miktarda bir artış göstermektedir (Tablo 3.1, Şekil 3.7). Farklı inkübasyon sürelerindeki yongaların α -selüloz oranlarındaki değişimin istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.

Ferraz vd. (2003) *C. subvermispora* mantarı ile 90 gün muamele edilen *Eucalyptus grandis* yongalarında α -selüloz oranının %43.6'dan %37.6'ya düştüğünü tespit etmişlerdir. Guerra vd. (2003) *C. subvermispora* mantarı ile 90 gün muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında α -selüloz oranının %47.8'den %34.2'ye düştüğünü tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen yongaların α -selüloz oranındaki azalma literatür ile paralellik göstermektedir. α -selüloz oranındaki azalmanın sebebinin mantar muamelesi ile selülozda meydana gelen depolimerizasyon olduğu düşünülmektedir.



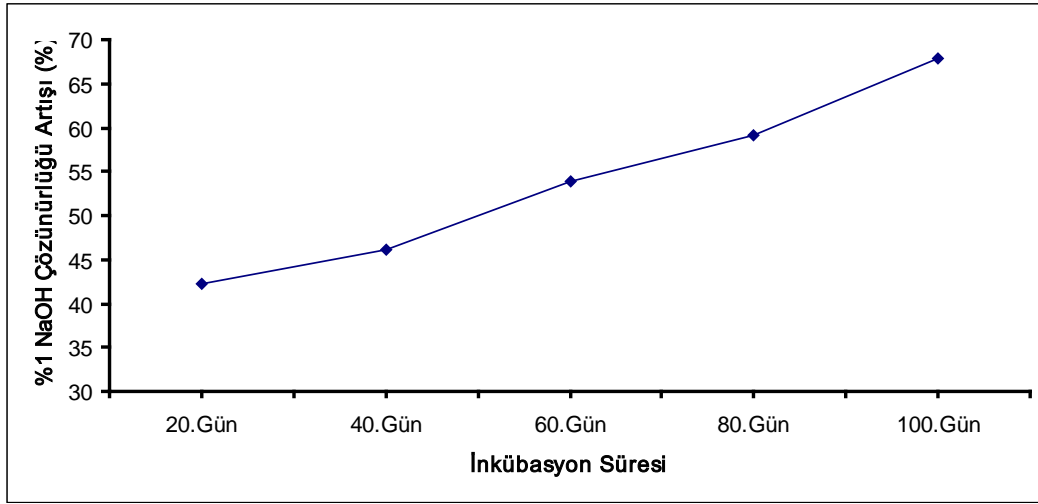
Şekil 3.6 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların α -selüloz oranlarındaki değişim.



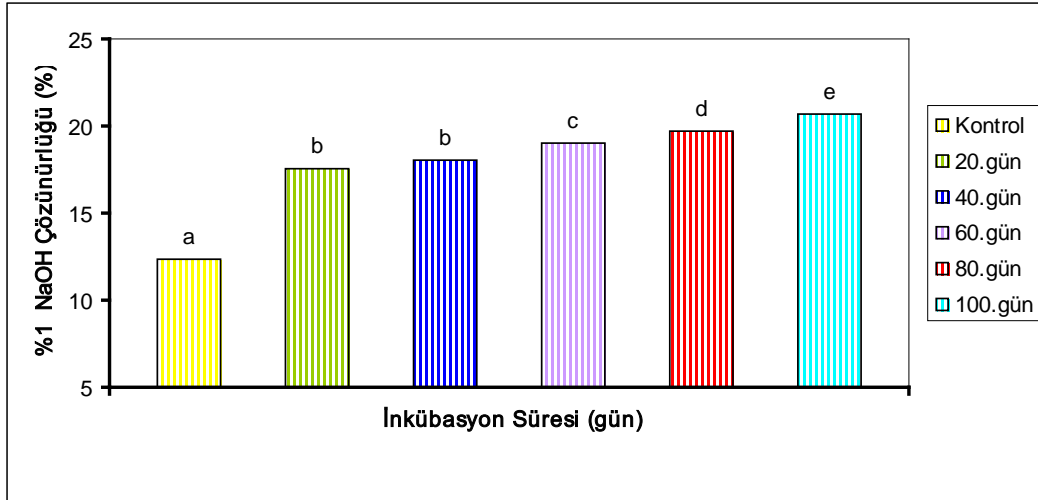
Şekil 3.7 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların α -selüloz oranları.

3.1.5 %1 NaOH Çözünürlüğü

20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla %1 NaOH çözünürlüğü değerlerindeki artış sırasıyla %42.26, %46.07, %53.93, %59.19 ve %67.85 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.8). İnkübasyon süresi arttıkça yongaların %1 NaOH çözünürlüğü değerleri de artmaktadır (Tablo 3.1, Şekil 3.9). Farklı inkübasyon sürelerindeki yongaların %1 NaOH çözünürlüğü değerlerindeki değişim istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.8 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların %1 NaOH çözünürlüğündeki değişim.

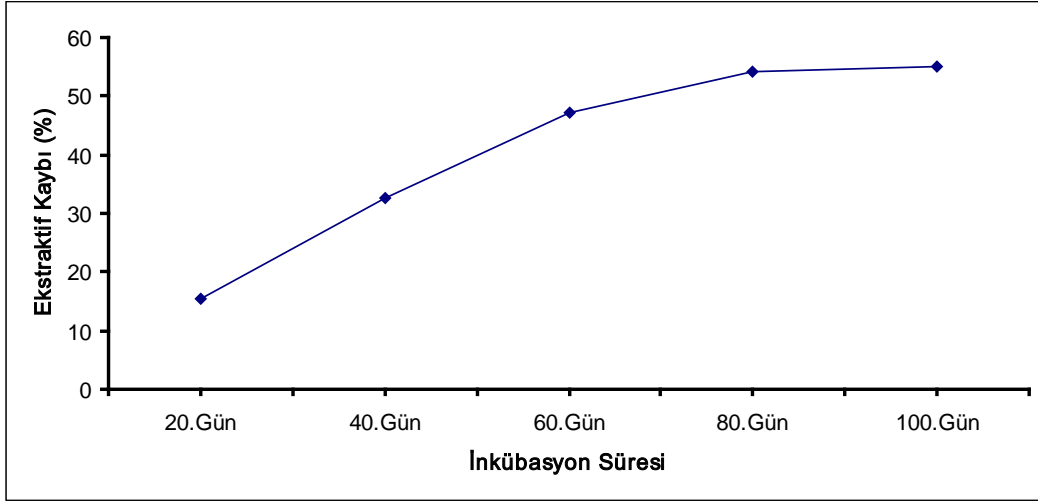


Şekil 3.9 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların %1 NaOH çözünürlüğü değerleri.

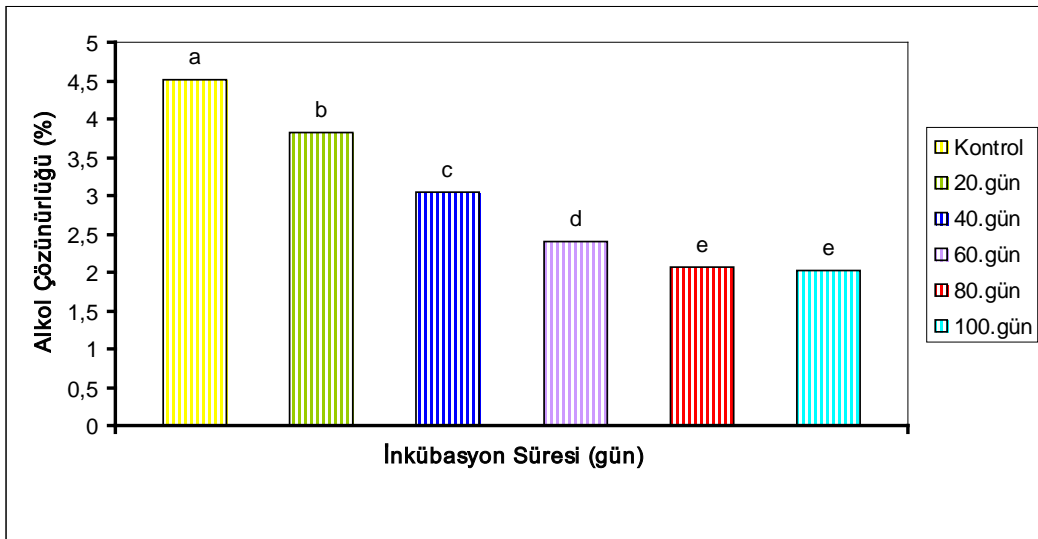
Bu çalışmada elde edilen %1 NaOH çözünürlüğü sonuçlarına benzer sonuçlar çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir. Villalba vd. (2006a) *C. subvermispora* mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında %1 NaOH çözünürlüğü oranının %11.5'den %18.8'e yükseldiğini tespit etmişlerdir. Tozluoğlu (2007) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarında %1 NaOH çözünürlüğü oranının %13.1'den %21.6'ya yükseldiğini bildirmiştir. %1 NaOH çözünürlüğü değerlerindeki artış, NaOH'm hemiselüloz ve degrade olmuş selülozu ekstrakte etmesinden kaynaklanmaktadır (Villalba vd. 2000).

3.1.6 Alkol Çözünürlüğü

Farklı inkübasyon sürelerinde (20-40-60-80-100 gün) mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla alkol çözünürlüğü değerlerindeki azalma sırasıyla %15.49, %32.52, %47.12, %54.20 ve %55.09 olarak tespit edilmiştir (Şekil 3.10). İnkübasyon süresi arttıkça yongaların alkol çözünürlüğü değerleri azalmaktadır (Tablo 3.1, Şekil 3.11). Farklı inkübasyon sürelerindeki yongaların alkol çözünürlüğü değerlerindeki değişim istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.10 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların ekstraktif oranlarındaki değişim.



Şekil 3.11 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların alkol çözünürlüğü değerleri.

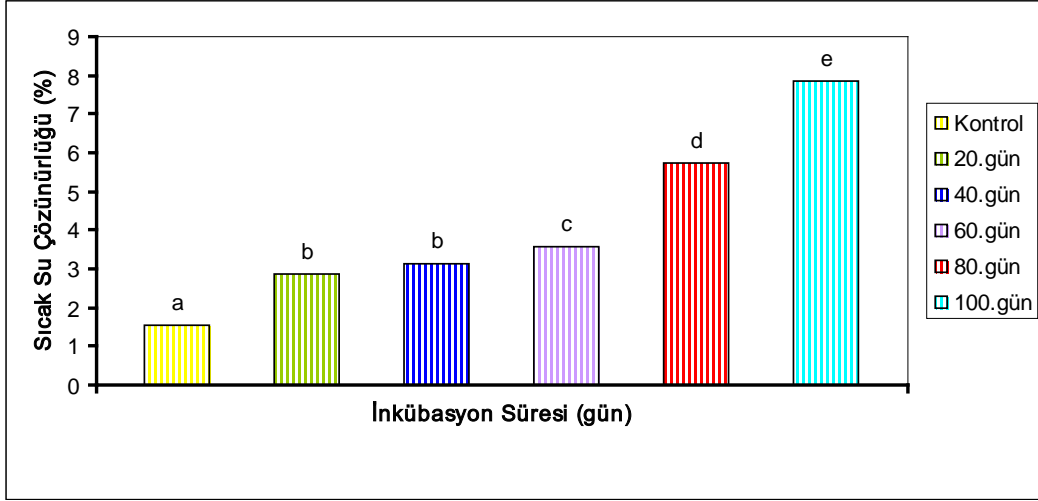
Bajpai vd. (2001) *C. subvermispora* L-14807 SS-3 mantarı ile 2 hafta muamele edilen *Eucalyptus teretecornis* yongalarında ekstraktif oranının %3.01'den %1.85'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Mendonça vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı ile muamele edilen *Pinus teada* yongalarında mantar muamelesinin 15, 30, 60 ve 90. günlerinde ekstraktif kaybını sırayla %28, %32, %48 ve %65 olarak tespit etmişlerdir. Diğer bir çalışmada Bajpai vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 1 hafta muamele edilen buğday saplarının ekstraktif oranının %6.1'den %3.4'e düştüğünü belirtmişlerdir.

Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında ekstraktif oranının %2.06'dan %1.90'a azaldığını belirtmişlerdir. Villalba vd. (2006a) *C. subvermispora* mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus taeda* yongalarında ekstraktif oranının %2.61'den %1.78'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Benzer bir çalışmada, Tozluoğlu (2007) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarında ekstraktif oranının %1.86'dan %1.06'ya düştüğünü bildirmiştir.

Bu çalışmada elde edilen ekstraktif kaybı sonuçları çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlara benzemektedir. Mantarın ekstraktifleri de bir besin kaynağı olarak görmesi, artan inkübasyon süresiyle yongaların ekstraktif oranının azalmasına yol açmıştır (Villalba vd. 2000).

3.1.7 Sıcak Su Çözünürlüğü

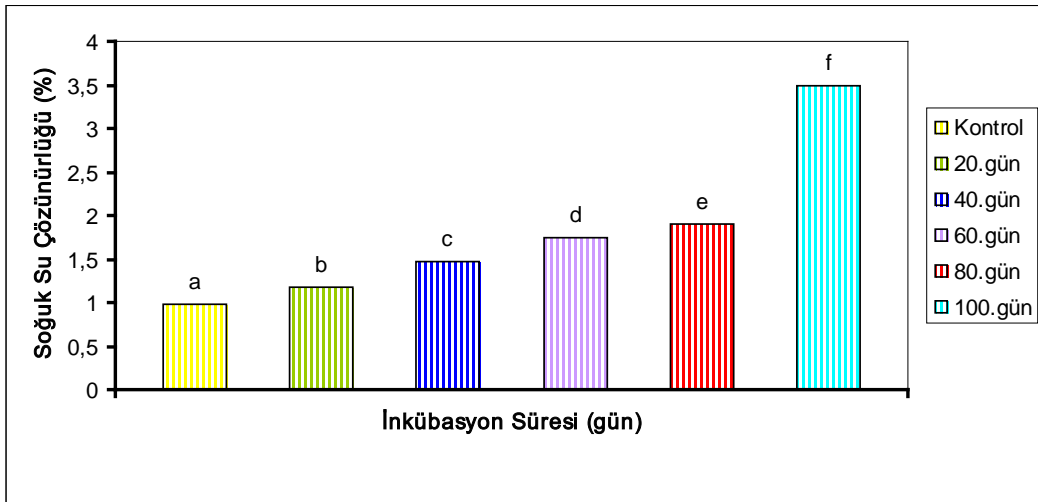
20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongalarda inkübasyon süresinin artmasıyla yongaların sıcak su çözünürlüğü değerlerinin arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.1, Şekil 3.12). Farklı inkübasyon sürelerindeki yongaların sıcak su çözünürlüğü değerlerindeki değişim istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı görülmüştür.



Şekil 3.12 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların sıcak su çözünürlüğü değerleri.

3.1.8 Soğuk Su Çözünürlüğü

Farklı inkübasyon sürelerinde (20-40-60-80-100 gün) mantar muamelesine uğramış yongalarda inkübasyon süresinin artmasıyla yongaların soğuk su çözünürlüğü değerlerinin arttığı görülmüştür (Tablo 3.1, Şekil 3.13). En hızlı artış 100 gün mantar muamelesine uğramış yongalarda görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerindeki yongaların soğuk su çözünürlüğü değerlerindeki değişim istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.13 Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğramış yongaların soğuk su çözünürlüğü değerleri.

3.2 HAMURLARIN KAPPA NUMARALARI, VİSKOZİTELERİ VE VERİMLERİ

Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların kappa numaraları, viskoziteleri, elenmiş verimleri, elek artıkları ve toplam verimleri Tablo 3.2’de verilmiştir.

Tablo 3.2 Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların bazı özellikleri.

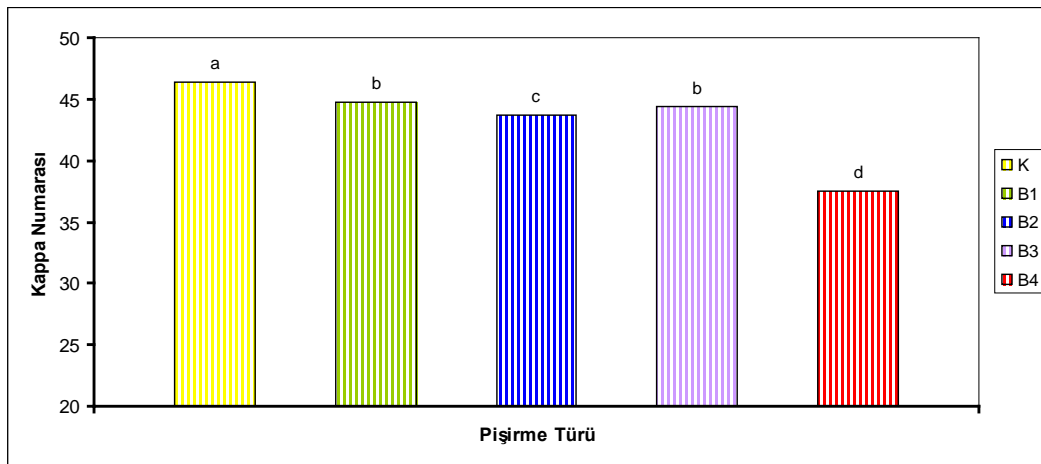
Piştirme	Kappa Numarası	Viskozite (cm ³ /g)	Elenmiş Verim (%)	Elek Artığı (%)	Toplam Verim (%)
K	46.39±0.09	1120.61±21.73	46.42	2.46	48.88
B1	44.70±0.12	1046.26±10.19	49.02	2.63	51.65
B2	43.74±0.13	1071.76±1.92	49.47	2.73	52.20
B3	44.40±0.29	1076.38±32.82	50.13	3.02	53.15
B4	37.47±0.51	959.92±1.60	50.80	1.75	52.55
M1	43.91±0.22	972.99±0.49	46.41	1.62	48.03
M1B1	42.37±0.23	970.44±1.15	48.91	1.65	50.56
M1B2	43.32±0.13	939.98±4.28	50.06	0.98	51.04
M1B3	44.32±0.15	944.41±27.41	51.78	1.23	53.01
M1B4	43.83±0.56	968.77±14.73	52.52	1.42	53.94
M2	46.74±0.27	1078.59±21.58	46.98	1.98	48.96
M2B1	39.72±0.06	1043.05±27.67	48.86	0.99	49.85
M2B2	39.28±0.17	1000.62±18.02	49.93	0.87	50.83
M2B3	40.52±0.86	1050.16±12.46	50.86	0.99	51.85
M2B4	41.37±0.35	1084.95±18.02	52.89	0.75	53.64
M3	43.94±0.43	1099.17±20.69	46.24	1.45	47.69
M3B1	41.96±0.10	1021.73±16.08	49.6	0.8	50.40
M3B2	41.86±0.20	1023.10±9.55	52.01	0.65	52.66
M3B3	37.42±0.23	962.95±11.66	52.67	0.67	53.34
M3B4	39.44±0.32	936.72±12.18	54.84	0.6	55.44
M4	47.91±0.46	1038.87±21.56	47.33	1.52	48.85
M4B1	40.51±0.01	1000.84±16.55	47.82	1.08	48.9
M4B2	41.73±0.06	1059.69±16.08	50	0.59	50.59
M4B3	37.16±0.26	962.92±1.04	52.38	0.36	52.74
M4B4	39.16±0.09	994.64±2.68	53.38	0.41	53.79
M5	43.06±0.27	1096.43±14.87	45.88	1.14	47.02
M5B1	38.3±0.44	976.64±8.80	48.58	0.59	49.17
M5B2	37.35±0.12	976.53±26.39	50.94	0.67	51.61
M5B3	43.70±0.17	1018.94±7.85	53.88	0.57	54.45
M5B4	38.91±0.29	1073.81±24.98	53.81	0.57	54.38

K: Kontrol pişirmesi **B1:** %0.5 NaBH₄ **B2:** %1 NaBH₄ **B3:** %1.5 NaBH₄ **B4:** %2 NaBH₄ **M1:** 20 gün mantar muamelesi **M2:** 40 gün mantar muamelesi **M3:** 60 gün mantar muamelesi **M4:** 80 gün mantar muamelesi **M5:** 100 gün mantar muamelesi

3.2.1 Kappa Numarası

Hamurun kappa numarası pişirmenin etkinliği, hamurdaki kalıntı lignin miktarı ve delignifikasyon derecesi hakkında bilgi verir. Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft- NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurların kappa numaraları tespit edilmiştir.

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların kappa numarası azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.14). En yüksek düşüş %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde görülmüştür. Kappa numarasının NaBH₄ ilavesi ile azalması pişirmelerde istenen kappa numarasına daha erken ulaşılabileceğini ve enerji tasarrufu sağlanabileceğini gösterir. Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen hamurların kappa numaraları arasındaki farkın istatistiksel açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.



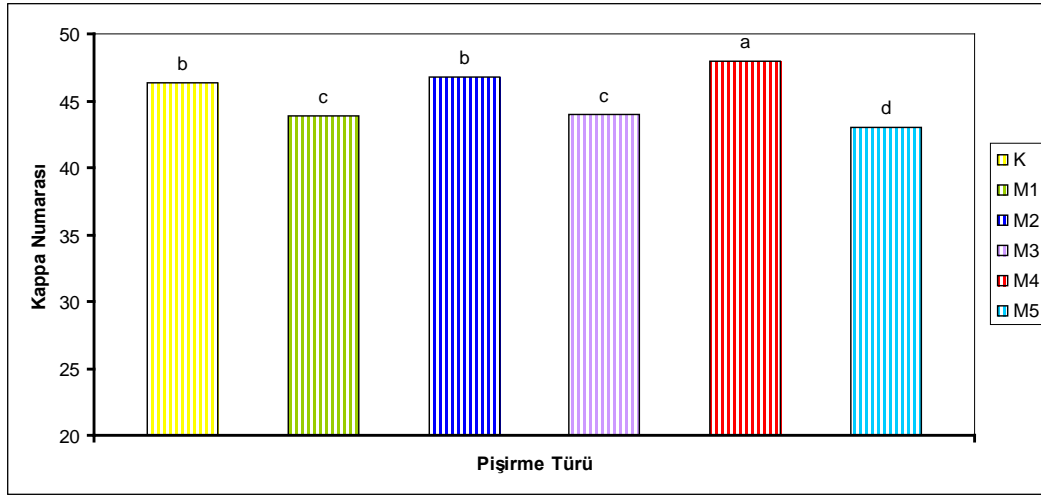
Şekil 3.14 NaBH₄ ilavesiyle kraft hamurlarının kappa numaralarında meydana gelen değişim.

İstek ve Gönteki (2009) *Pinus pinaster* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda, kappa numarasının 31.7'den sırasıyla 31.4'e, 30.1'e ve 28.8'e azaldığını belirtmişlerdir. İstek vd. (2005b) *Populus tremula* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda, kappa numarasının 15.9'dan sırasıyla 15.6'ya, 15.1'e ve 14.7'ye azaldığını bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettiği hamurlarda kappa numarasının %2 NaBH₄ ilaveli hamurda 31.8'den 27.8'e düştüğünü, %4 NaBH₄ ilaveli hamurda ise kappa numarasının 27.2'ye düştüğünü tespit etmiştir. Akgül vd. (2007) *Pinus brutia* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli

kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda, kapa numarasının 29.6'dan sırasıyla 28.9'a, 27.4'e ve 27.2'ye azaldığını belirtmişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen NaBH_4 ilavesi ile hamurların kapa numaralarındaki değişim sonuçları çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilen sonuçlar ile benzerlik göstermektedir. Hamurların kapa numaralarında meydana gelen azalmanın sebebi, NaBH_4 'ün pişirme esnasında karbonhidratları koruyarak delignifikasyonu hızlandırmasıdır.

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurları kapa numaraları mantar muamelesinin 20, 60 ve 100. günlerinde azalırken, 80 gününde artmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.15). Kapa numarasının mantar muamelesi ile azalması pişirmelerde istenen kapa numarasına daha erken ulaşılacağı ve enerji tasarrufu sağlanacağı anlamına gelir. 40. günde meydana gelen değişim istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olmadığı, diğer değişimlerin ise %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür.



Şekil 3.15 Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının kapa numaralarında meydana gelen değişim.

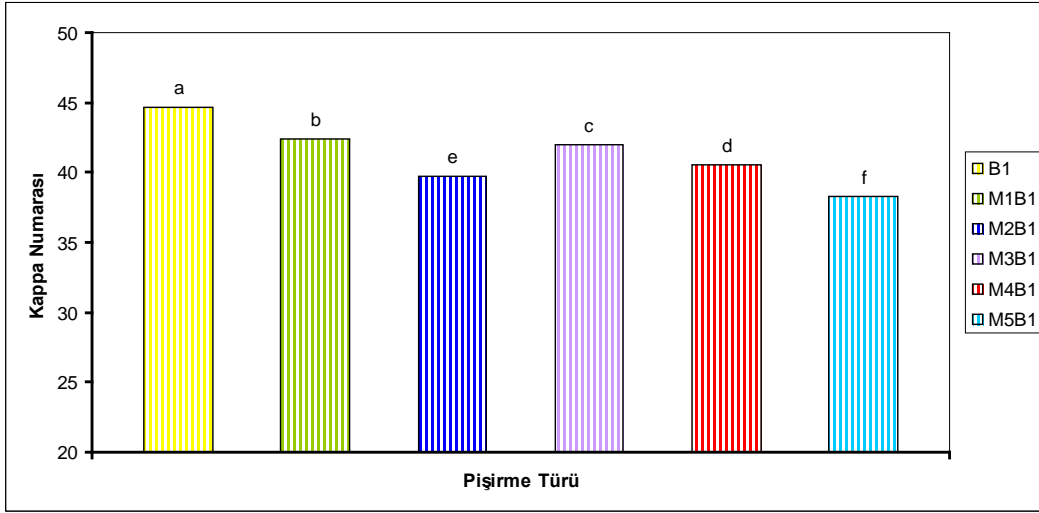
Costa vd. (2005) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen şeker kamışlarından elde ettikleri soda-AQ hamurlarında mantar muamelesi ile kapa numarasının 22.9'dan 19.7'ye düştüğünü bildirmişlerdir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarından kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile kapa numarasının 31.8'den 29.7'ye düştüğünü. İslam vd. (2008) *C. subvermispora* mantarı ile 16 gün muamele edilen *Acacia*

mangium ve *Eucalyptus camaldulensis* yongalarından elde ettikleri kraft hamurlarında mantar muamelesi ile kappa numaralarının sırayla 23.6'dan 17.1'e, 21.5'den 16.3'e düştüğünü belirtmişlerdir. Benzer bir çalışmada, Villalba vd. (2006b) ise *C. subvermispora* L14807 SS-3 mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus teada* yongalarından elde ettiği kraft hamurlarında mantar muamelesi ile kappa numarasının azaldığını belirtmişlerdir.

Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarında mantar muamelesi ile kappa numarasının azaldığını tespit etmişlerdir. Molina vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı 85 gün muamele edilen *Pinus radiata* tomruklarından elde ettikleri kraft hamurlarda mantar muamelesi ile kappa numarasının 31.7'den 29.2'ye düştüğünü belirtmişlerdir. Mendonça vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen *Pinus taeda* (%85) ve *Pinus elliotti* (%15) yonga karışımından ASA pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile kappa numarasının 83'den 71'e düştüğünü tespit etmişlerdir.

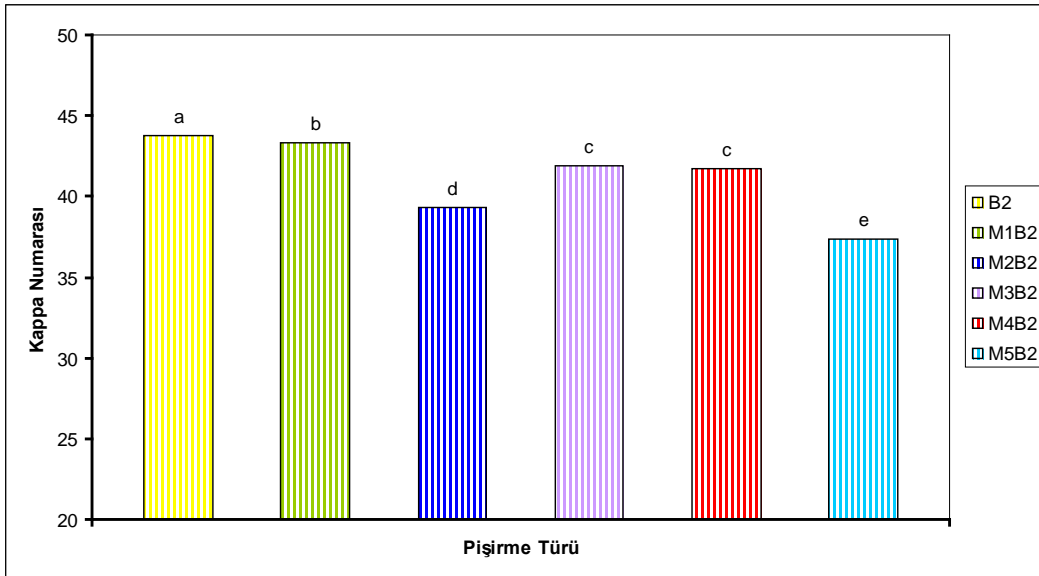
Bu çalışmada elde edilen mantar muamelesi ile hamurların kappa numaralarındaki değişim sonuçları çeşitli araştırmacılar tarafından elde edilen sonuçlara benzemektedir. Hamurların kappa numaralarında meydana gelen azalmanın sebebi, mantar muamelesi ile yonga porozitesinin artması sonucu pişirme esnasında çözeltinin yongalara daha iyi nüfuz etmesi olarak düşünülmektedir.

Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların kappa numaraları azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.16). Ancak bu azalış doğrusal olmayıp, en yüksek düşüş 100 gün mantar muameleli M5B1 pişirmesinde görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların kappa numaraları arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



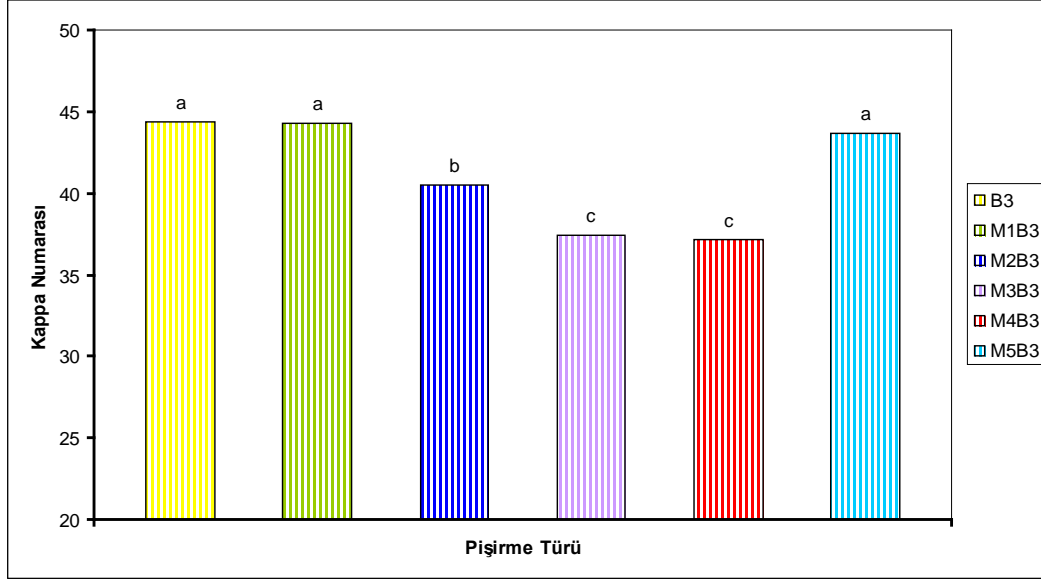
Şekil 3.16 %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların kappa numaraları azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.17). Ancak bu azalış doğrusal olmayıp, en yüksek düşüş 100 gün mantar muameleli M5B2 pişirmesinde görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların kappa numaraları arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı bulunmuştur.



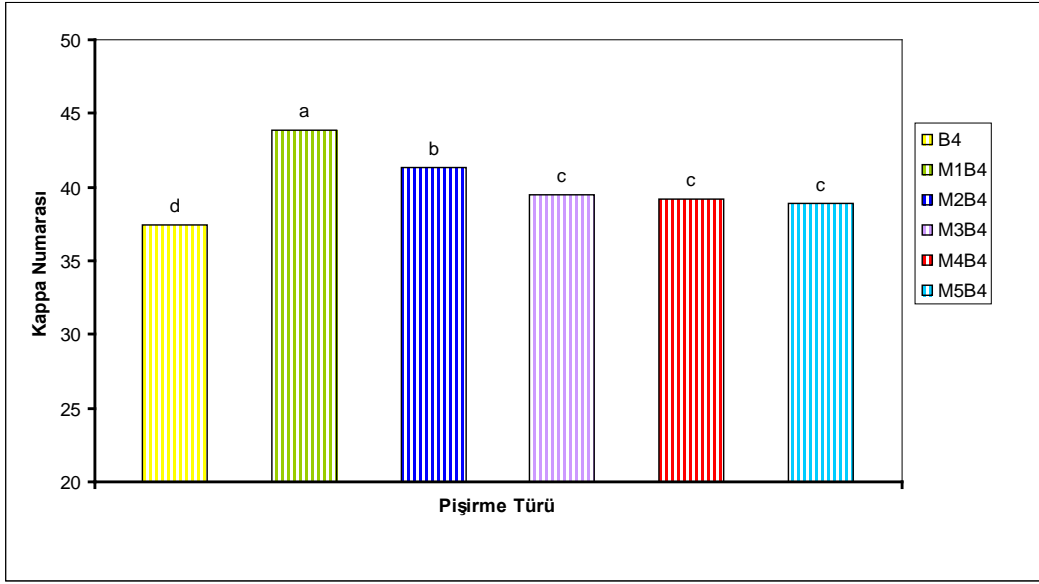
Şekil 3.17 %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların kappa numaraları mantar muamelesinin 40, 60 ve 80. günlerinde azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.2, Şekil 3.18). 20. ve 100. günlerde meydana gelen değişimin istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olmadığı, diğer değişimlerin ise %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür. En yüksek düşüş 80 gün mantar muameleli M4B3 pişirmesinde görülmüştür.



Şekil 3.18 %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların kappa numaralarının arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.2, Şekil 3.19). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların kappa numaraları arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır. En yüksek artış 20 gün mantar muameleli M1B4 pişirmesinde görülmüştür.



Şekil 3.19 %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların kappa numaralarında meydana gelen değişim.

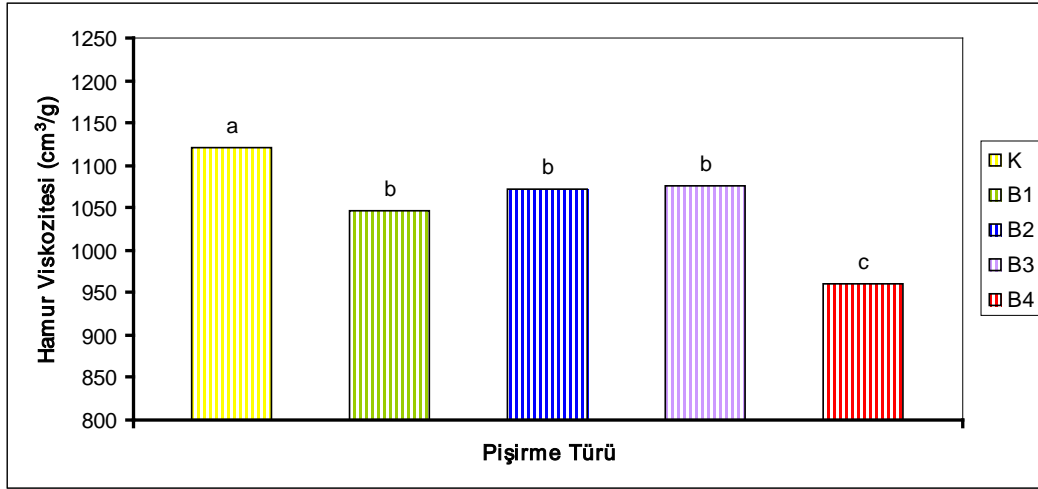
Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği hamurlarda hamur viskozitesinin *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile sırasıyla 27.8'den 26.4'e, 27.2'den 25.0'a düştüğünü tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile kappa numaralarında meydana gelen değişim sonuçları literatür ile paralellik göstermektedir.

3.2.2 Viskozite

Beyaz çürüklük mantarının biyolojik kağıt hamuru üretimine elverişli olması için öncelikle odundan lignini uzaklaştırma yeteneğine sahip olması gerekir. Buna karşın, mantar delignifikasyonu esnasında veya müteakip kimyasal hamur üretimi esnasında odun polisakkaritlerinde bozunma meydana gelebilir. Hamur viskozitesi odun polisakkaritlerinin, özellikle selülozun ortalama polimerizasyon derecesi ile ilgilidir. Bu yüzden hamur viskozitesindeki düşüş odun polisakkaritlerinde meydana gelen bozunmanın bir göstergesidir (Villalba vd. 2006b).

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamur viskozitesi azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.20). En yüksek düşüş %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde görülmüştür. Farklı oranlarda NaBH₄ ilave

edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen hamurların viskozite değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



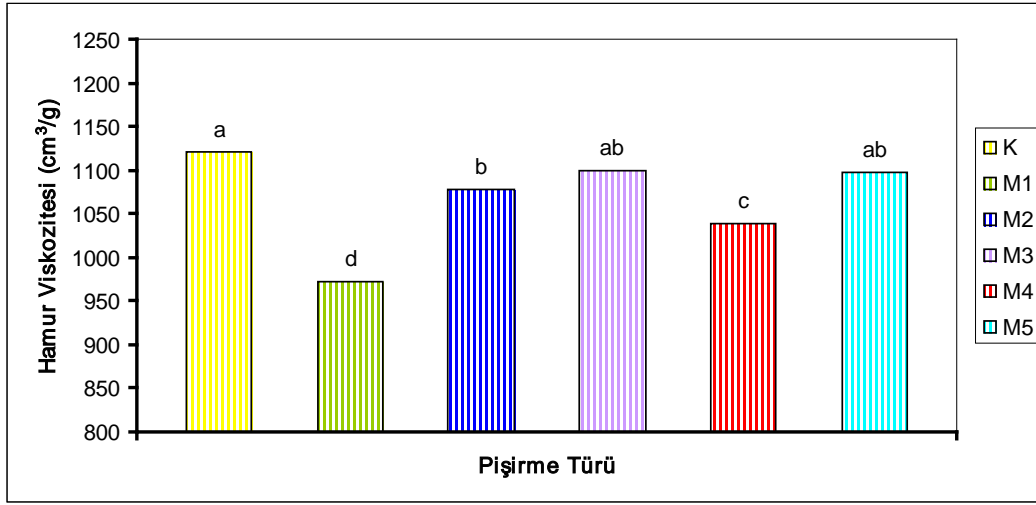
Şekil 3.20 NaBH₄ ilavesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim.

Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettiği hamurlarda, hamur viskozitesinin %2 NaBH₄ ilaveli hamurda 1404 cm³/g'dan 1232 cm³/g'a düştüğünü, %4 NaBH₄ ilaveli hamurda ise viskozitenin 1277 cm³/g'a düştüğünü tespit etmiştir. Buna karşın, Akgül vd. (2007) *Pinus brutia* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda, hamur viskozitesinin 932 cm³/g'dan sırasıyla 982 cm³/g'a, 1014 cm³/g'a ve 1016 cm³/g'a arttığını belirtmişlerdir. İstek ve Özkan (2008) *Populus tremula* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda hamur viskozitesinin 1027 cm³/g'dan sırasıyla 1071 cm³/g'a, 1094 cm³/g'a ve 1115 cm³/g'a arttığını belirtmişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli hamurların viskozitesindeki değişim Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) tarafından rapor edilen sonuçlara benzemektedir. Hamur viskozitesinde meydana gelen azalmanın sebebi, NaBH₄ ilaveli hamurlarda daha fazla hemiselülozun tutunmasıdır. Hemiselülozların DP değeri selüloza göre daha düşük olduğu için hamur viskozitesi azalmaktadır.

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamur viskozitesi azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.21). Ancak bu azalış doğrusal olmayıp, en yüksek düşüş 20 gün mantar muameleli M1 pişirmesinde görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde

mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların viskozite değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.21 Mantar muamele süresi ile hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim.

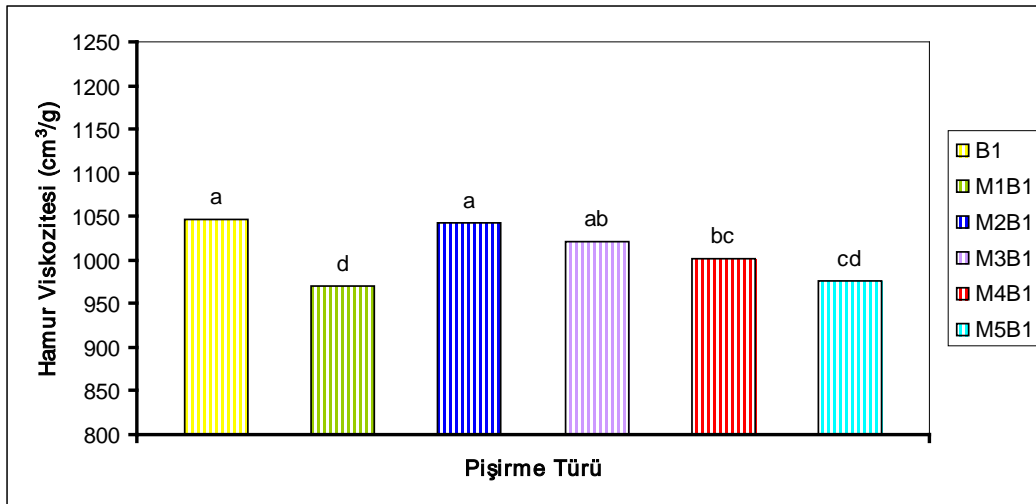
Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarından kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile hamur viskozitesinin 1404 cm³/g'dan 1566 cm³/g'a arttığını tespit etmişlerdir. Costa vd. (2005) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen şeker kamışlarından elde ettikleri soda-AQ hamurlarında mantar muamelesi ile hamur viskozitelerinin 9.8 cp'dan 6.6 cp'a düştüğünü bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada İslam vd. (2008) *C. subvermispora* mantarı ile 16 gün muamele edilen *Acacia mangium* ve *Eucalyptus camaldulensis* yongalarından elde ettikleri kraft hamurlarında mantar muamelesi ile hamur viskozitelerinin sırayla 729 ml/g'dan 708 ml/g'a, 672 ml/g'dan 651 ml/g'a düştüğünü belirtmişlerdir. Villalba (2003) ise *C. subvermispora* L14807 SS-3 mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus teada* yongalarından elde ettiği kraft hamurlarında mantar muamelesi ile hamur viskozitelerinin azaldığını belirtmiştir.

Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarında mantar muamelesi ile hamur viskozitesinin 38 cp'dan 59 cp'a yükseldiğini tespit etmişlerdir. Molina vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı 85 gün muamele edilen *Pinus radiata* tomruklarından elde ettikleri kraft hamurlarda mantar muamelesi ile hamur viskozitelerinin 8.78 cp'dan 11.93 cp'a arttığını belirtmişlerdir. Diğer bir çalışmada, Mendonça vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 30

gün muamele edilen *Pinus taeda* (%85) ve *Pinus elliotti* (%15) yonga karışımından ASA pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile hamur viskozitelerinin 1170 cm³/g'dan 1190 cm³/g'a yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Literatürden de görüldüğü gibi bazı çalışmalarda mantar muamelesinin viskozitede artışa, bazı çalışmalarda ise azalmaya sebep olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada mantar muamelesinin hamurun viskozite değerini azalttığı tespit edilmiştir. Mantar muameleli hamurlarda hemiselülozun daha fazla tutunmasının bu azalmaya sebep olduğu düşünülmektedir. Hemiselülozların DP değeri selüloza göre daha düşük olduğu için hamur viskozitesi azalmaktadır.

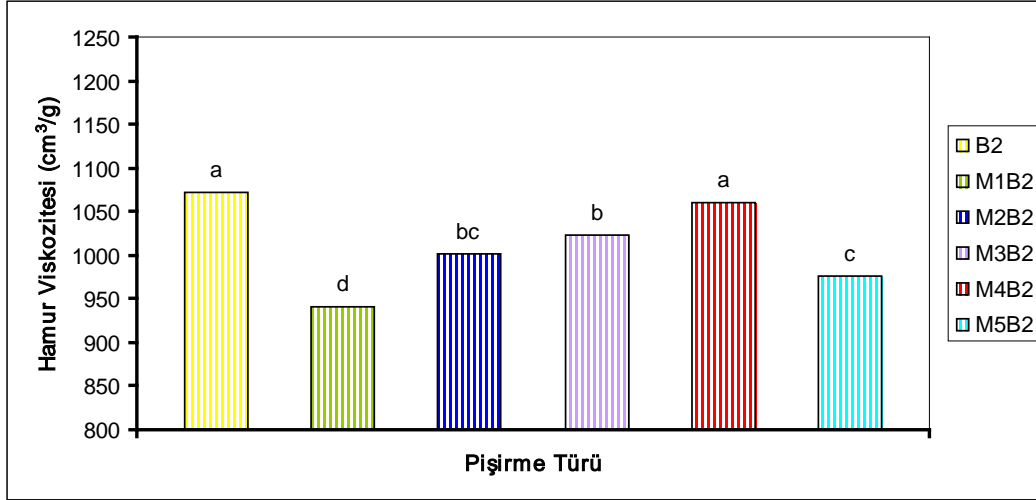
Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamur viskozitesi azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.22). Ancak bu azalış doğrusal olmayıp, en yüksek düşüş 20 gün mantar muameleli M1B1 pişirmesinde görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların viskozite değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.22 %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim.

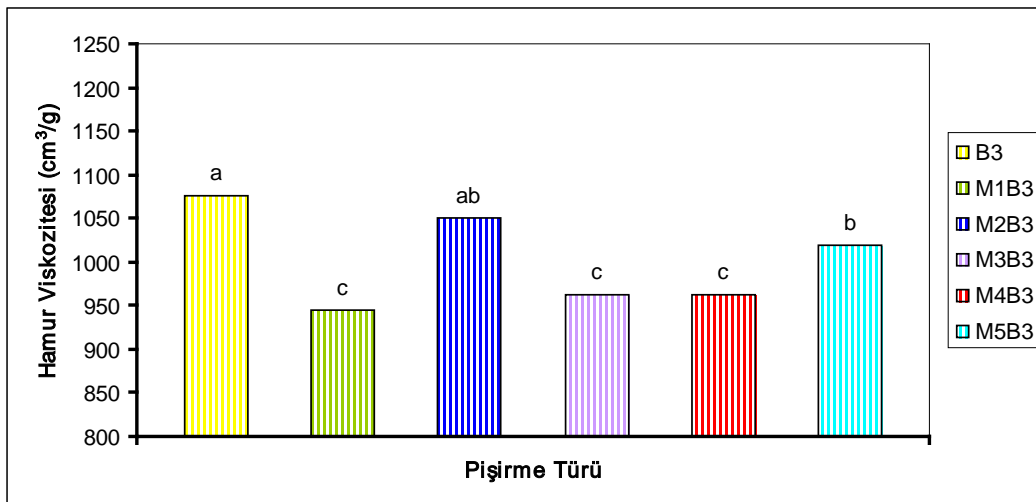
Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamur viskozitesi azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.23). Ancak bu azalış doğrusal olmayıp, en yüksek düşüş 20 gün mantar muameleli M1B2 pişirmesinde görülmüştür. Farklı inkübasyon

sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların viskozite değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı görülmüştür.



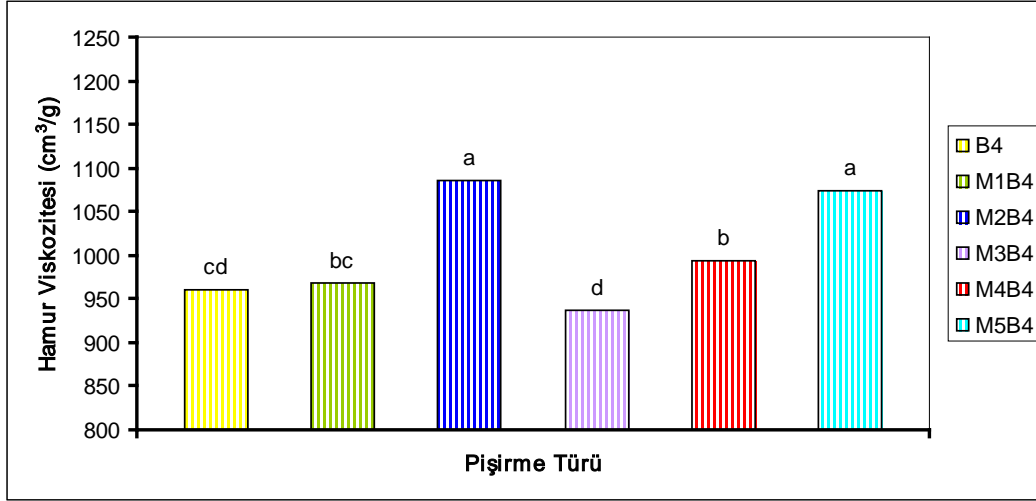
Şekil 3.23 %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamur viskozitesi azalmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.24). Ancak bu azalış doğrusal olmayıp, en yüksek düşüş 20 gün mantar muameleli M1B3 pişirmesinde görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların viskozite değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.24 %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamur viskozitesi artmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.25). Ancak bu artış doğrusal olmayıp, en yüksek artış 40 gün mantar muameleli M2B4 pişirmesinde görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurların viskozite değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



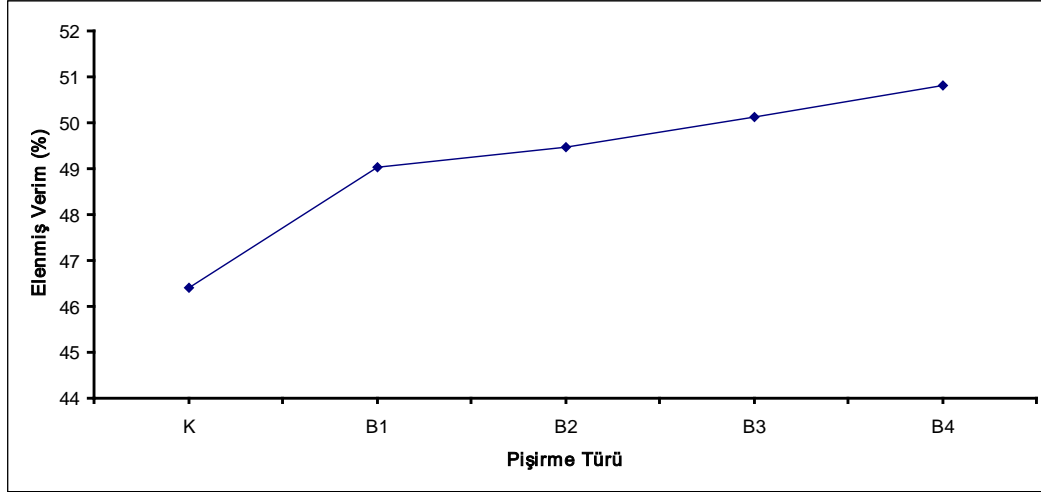
Şekil 3.25 %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların viskozitelerinde meydana gelen değişim.

Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği hamurlarda hamur viskozitesinin *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile sırasıyla 1232 cm³/g'dan 1436 cm³/g'a, 1277 cm³/g'dan 1380 cm³/g'a arttığını tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile hamur viskozitesinde meydana gelen değişim sonuçları literatür ile paralellik göstermektedir.

3.2.3 Elenmiş Verim

Kraft hamurları nispeten düşük bir verime sahip oldukları için geleneksel metodun modifikasyonu verim artışı sağlamalıdır. Mantar muamelesi ve NaBH₄ ilavesiyle yapılan pişirmeler lignin uzaklaştırma ve karbonhidratların tutunmasıyla ilgili olduğu için hamur verimini etkiler.

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların elenmiş verimleri artmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.26). Kontrol örneğinde elenmiş verim %46.42 iken %0.5, %1, %1.5 ve %2 NaBH₄ muamelesi ile elenmiş verim sırasıyla %49.02, %49.47, %50.13 v3 %50.80'e yükselmiştir. En yüksek artış %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde görülmüştür.



Şekil 3.26 NaBH₄ ilavesiyle kraft hamurlarının elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim.

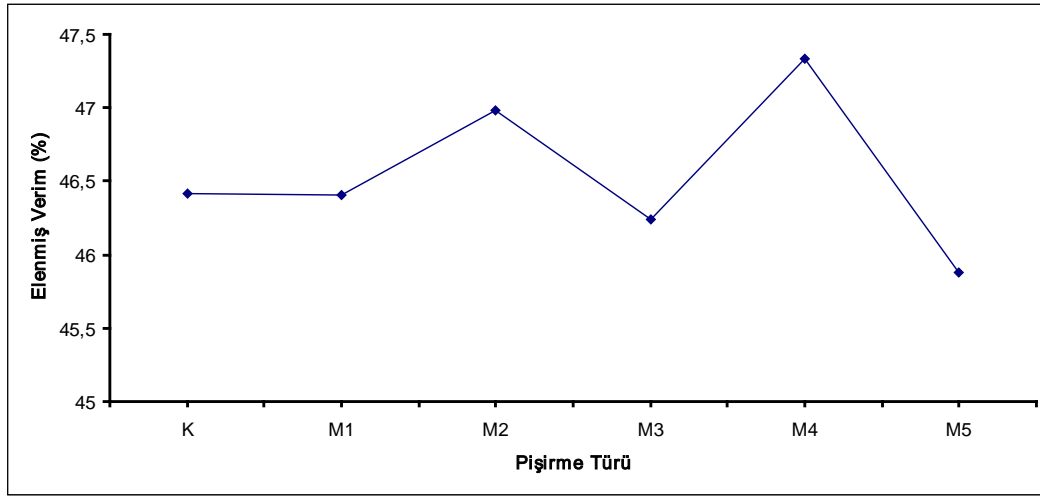
Pettersson ve Rydholm (1961) huş yongalarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi esnasında piştirme çözeltisine %2 NaBH₄ ilave edildiğinde toplam hamur veriminin % 52.6'dan %59.2'ye yükseldiğini tespit etmişlerdir. Tutuş (2005) buğday saplarından kraft yöntemi ile kağıt hamuru üretimi sırasında piştirme çözeltisine %0.5 ve %1 oranında NaBH₄ ilave edildiğinde hamur veriminin sırasıyla %2.95 ve %3.83 oranında arttığını tespit etmiştir. Benzer bir çalışmada İstek ve Özkan (2008) *Populus tremula* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda, elenmiş verimin %54.30'dan sırasıyla %55.34'e, %56.45'e ve %58'e yükseldiğini bildirmişlerdir. İstek ve Gönteki (2009) *Pinus pinaster* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda elenmiş verimin %43.55'den sırasıyla %45.74'e, %47.75'e ve %47'60'a yükseldiğini belirtmişlerdir.

Akgül vd. (2007) *Pinus brutia* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurların elenmiş verimlerinin %43.94'den sırasıyla %46.48'e, %47.06'ya ve %47.63'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği hamurların elenmiş verimlerinin

%42.81'den sırasıyla %46.62'ye, %48.1'e yükseldiğini tespit etmiştir. Diğer taraftan, Diaconescu ve Petrovan (1976), Gabir ve Khristov (1973) ve Khaustova vd. (1971) kraft pişirmesi esnasında NaBH₄ ilavesinin hamur verimini artırdığını bildirmişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen artış literatür ile paralellik göstermektedir. Hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen artışın sebebi, pişirme esnasında NaBH₄'ün selüloz zincirinin indirgen ucundaki karbonil grubunu hidroksil grubuna indirgeyerek muhtemel soyulma reaksiyonunu durdurmasıdır.

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elenmiş verimleri mantar muamelesinin 40 ve 80. günlerinde artarken, 20, 60 ve 100. günlerinde azalmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.27). En yüksek elenmiş verim oranı 80 gün mantar muameleli M4 pişirmesinde görülmüştür.



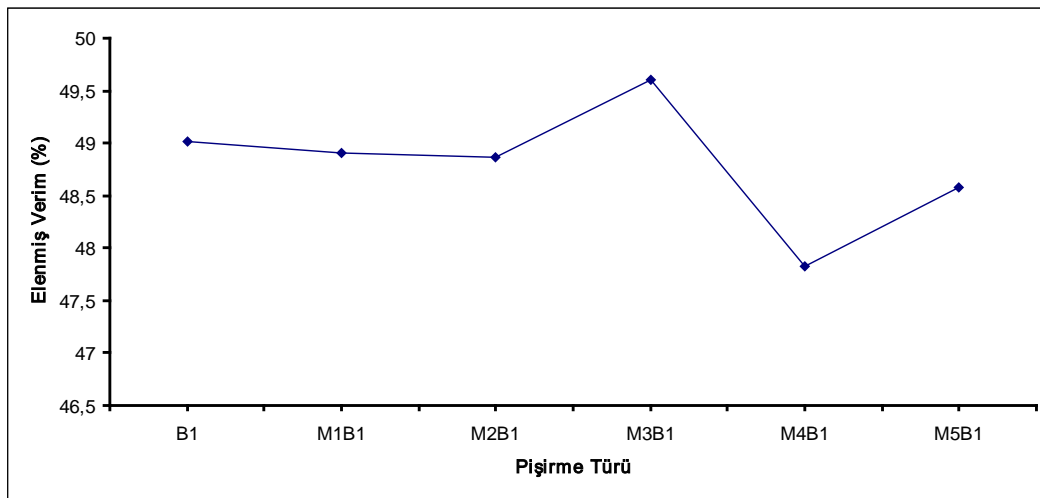
Şekil 3.27 Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim.

Costa vd. (2005) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen şeker kamışlarından elde ettikleri soda-AQ hamurlarında mantar muamelesi ile hamur veriminin %46'dan %44'e düştüğünü bildirmişlerdir. İslam vd. (2008) *C. subvermispora* mantarı ile 16 gün muamele edilen *Acacia mangium* ve *Eucalyptus camaldulensis* yongalarından elde ettikleri kraft hamurlarında mantar muamelesi ile hamur verimlerinin sırayla %56.6'dan %55'e, %47'den %45.1'e düştüğünü belirtmişlerdir. Villalba (2003) *C. subvermispora* L14807 SS-3 mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus teada* yongalarından elde ettiği kraft hamurlarında mantar

muamelesi ile hamur verimlerinin azaldığını belirtmiştir. Mendonça vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen *Pinus taeda* (%85) ve *Pinus elliotti* (%15) yonga karışımından ASA pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda hamur veriminin mantar muamelesi ile %60.5'den %57.1'e düştüğünü tespit etmişlerdir.

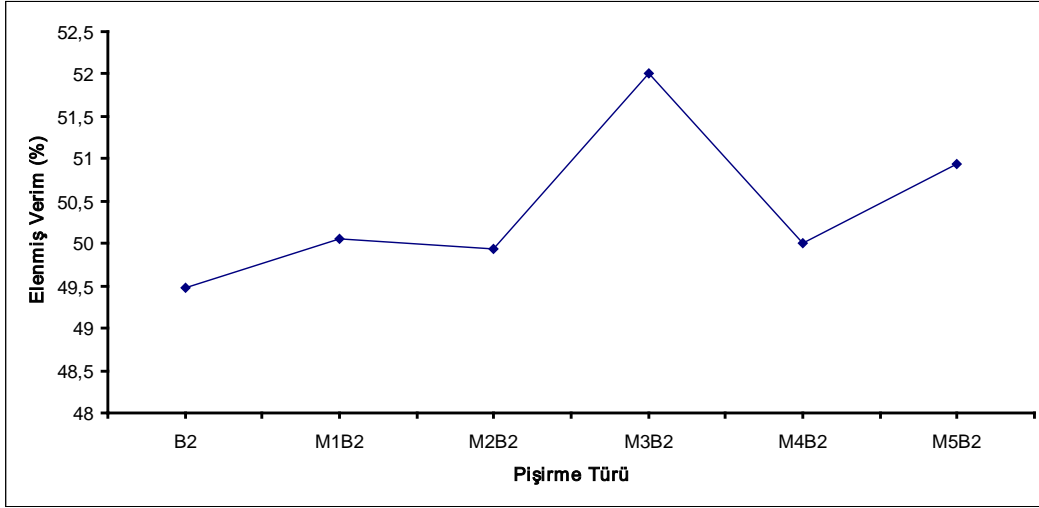
Yukarıda belirtilen çalışmalarda mantar muamelesinin hamurların elenmiş verimlerini azalttığı belirtilmesine rağmen, Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarından kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile hamur veriminin %45.6'dan %46.2'ye arttığını tespit etmişlerdir. Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile hamur veriminin arttığını tespit etmişlerdir. Molina vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı 85 gün muamele edilen *Pinus radiata* tomruklarından elde ettikleri kraft hamurlarında mantar muamelesi ile hamur veriminin %47.3'den %49.8'e yükseldiğini belirtmişlerdir. Literatürden de görüldüğü gibi bazı çalışmalarda mantar muamelesinin hamur verimini artırdığı, bazılarında ise azalttığı belirtilmiştir.

Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elenmiş verimleri azalmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.28). Ancak, 60 gün mantar muameleli M3B1 pişirmesinin elenmiş verimi kontrol oranına oranla daha yüksek tespit edilmiştir.



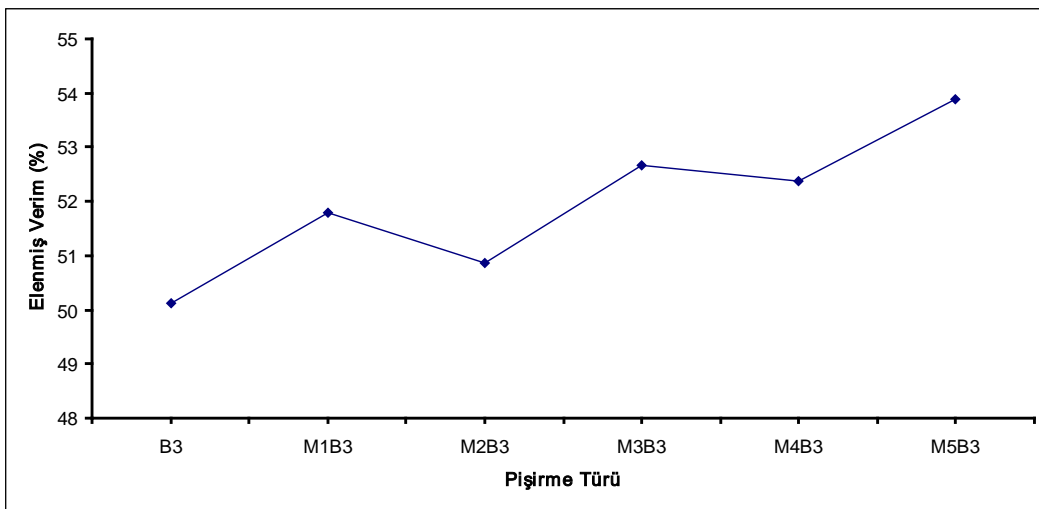
Şekil 3.28 %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elenmiş verimleri artmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.29). En yüksek elenmiş verim artışı 60 gün mantar muameleli M3B2 pişirmesinde tespit edilmiştir.



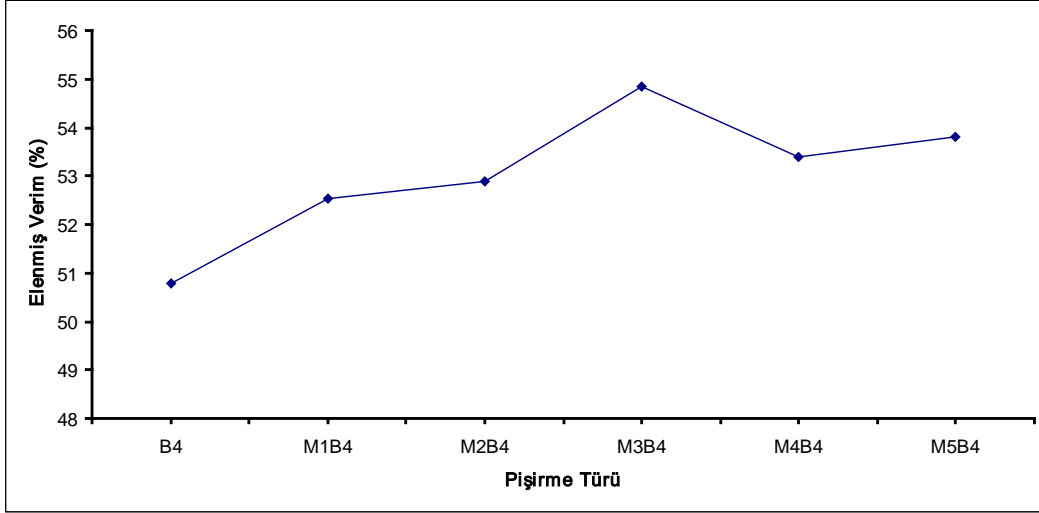
Şekil 3.29 %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elenmiş verimleri artmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.30). En yüksek elenmiş verim artışı 100 gün mantar muameleli M5B3 pişirmesinde bulunmuştur.



Şekil 3.30 %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim.

Biyokraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elenmiş verimleri artmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.31). En yüksek elenmiş verim artışı 60 gün mantar muameleli M3B4 pişirmesinde tespit edilmiştir.

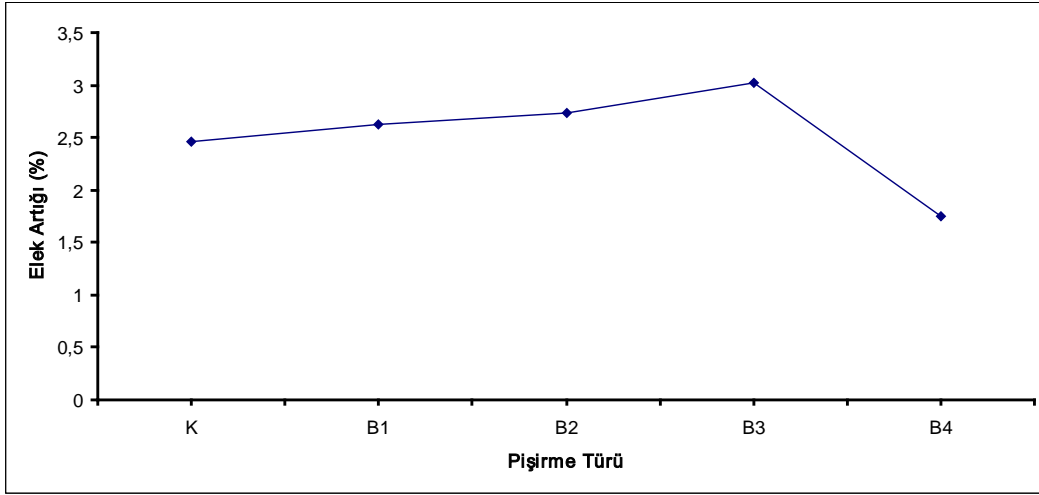


Şekil 3.31 %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim.

Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği hamurların elenmiş verimlerinin *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile sırasıyla % 46.62'den %48.74'e, %48.1'den %49.65'e arttığını tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile hamurların elenmiş verimlerinde meydana gelen değişim sonuçları Tozluoğlu (2007) ile paralellik göstermektedir.

3.2.4 Elek Artığı

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların elek artığı oranı artmaktadır (Tablo 3.2, Şekil 3.32). Ancak, %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde elde edilen elek artığı oranı kontrol örneğinden daha düşük bulunmuştur.

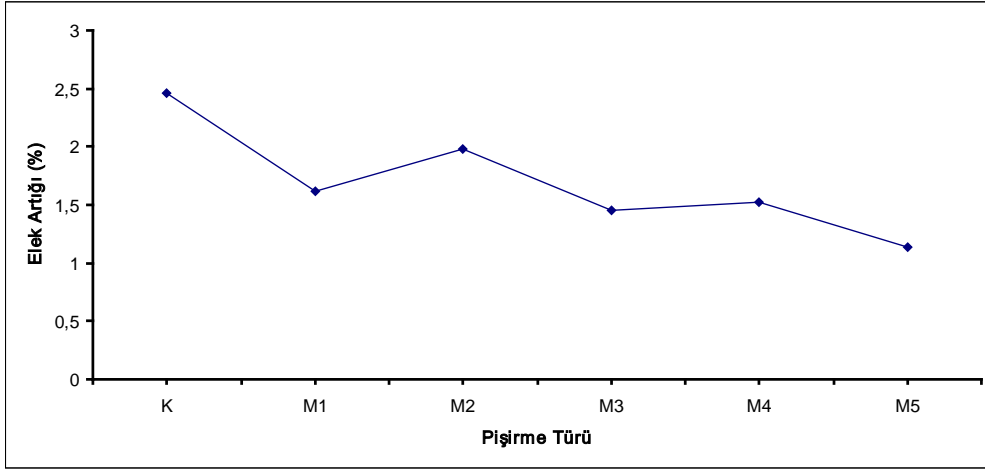


Şekil 3.32 NaBH₄ ilavesiyle kraft hamurlarının elek artıklarında meydana gelen değişim.

Akgül vd. (2007) *Pinus brutia* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurların elek artığı oranlarının %1.26'dan sırasıyla %0.22'ye, %0.14'e ve %0.07'ye düştüğünü belirtmişlerdir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği hamurların elek artığı oranlarının %2,79'dan sırasıyla %0.18'e, %0.10'a düştüğünü bildirmiştir. İstek ve Özkan (2008) *Populus tremula* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda elek artığı oranının %0.26'dan sırasıyla %0.05'e, %0.09'e ve %0.03'e düştüğünü bildirmişlerdir. Benzer bir çalışmada İstek ve Gönteki (2009) *Pinus pinaster* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda elek artığı oranının %0.26'dan sırasıyla %0.05'e, %0.09'e ve %0.03'e düştüğünü belirtmişlerdir.

Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinin elek artığı oranlarına ait sonuçlardan sadece %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesine ait sonuç yukarıda belirtilen çalışmaların sonuçlarına uyum sağlamaktadır.

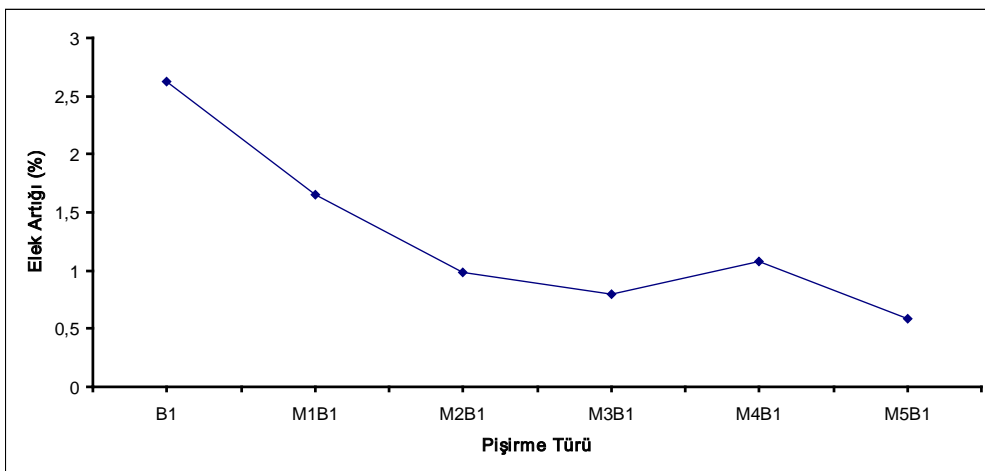
Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elek artığı oranlarının azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.2, Şekil 3.33). En düşük elek artığı %1.14 ile 100 gün mantar muameleli M5 pişirmesinde elde edilmiştir.



Şekil 3.33 Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının elek artıklarında meydana gelen değişim.

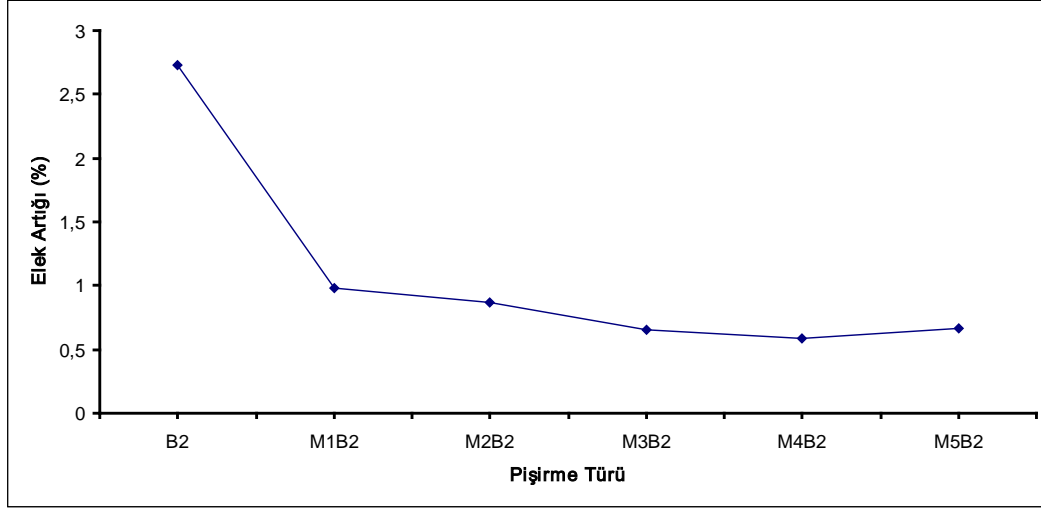
Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarından kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile hamurların elek artığının %2.79'dan %0.93'e düştüğünü tespit etmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen mantar muameleli hamurların elek artığı oranlarındaki değişim sonuçları elde edilen sonuçlar literatür ile benzerlik göstermektedir.) Mantar muamelesi ile yongaların porozitesi arttığı için (Srebotnik ve Messner 1994) pişirme esnasında çözeltinin yongalara nüfuzu daha iyi olduğundan elek artığı oranı azalmaktadır.

Biyo-kraft-%0.5 NaBH_4 pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elek artığı oranları azalmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.34). En düşük elek artığı %0.59 ile 100 gün mantar muameleli M5B1 pişirmesinde elde edilmiştir.



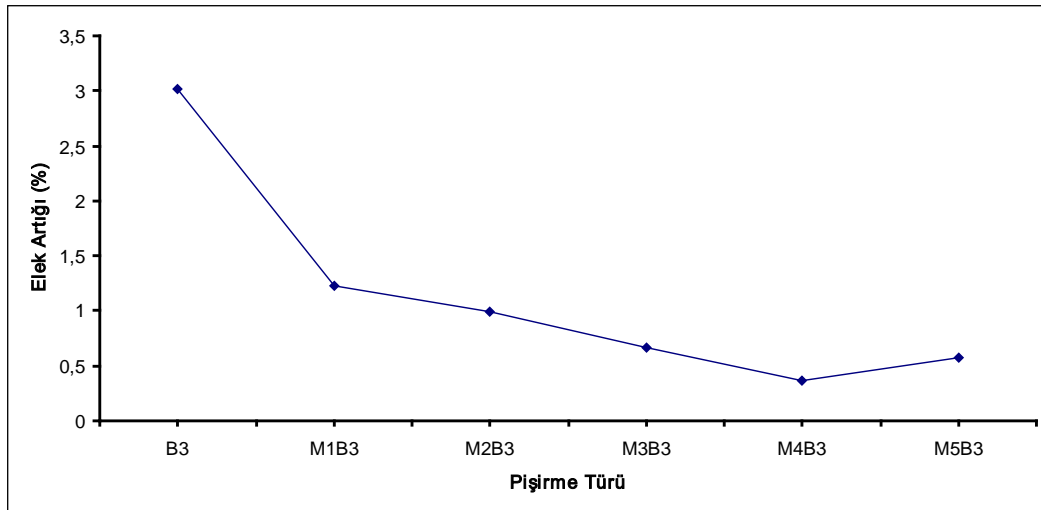
Şekil 3.34 %0.5 NaBH_4 ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elek artığı oranları azalmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.35). En düşük elek artığı %0.59 ile 80 gün mantar muameleli M4B2 pişirmesinde elde edilmiştir.



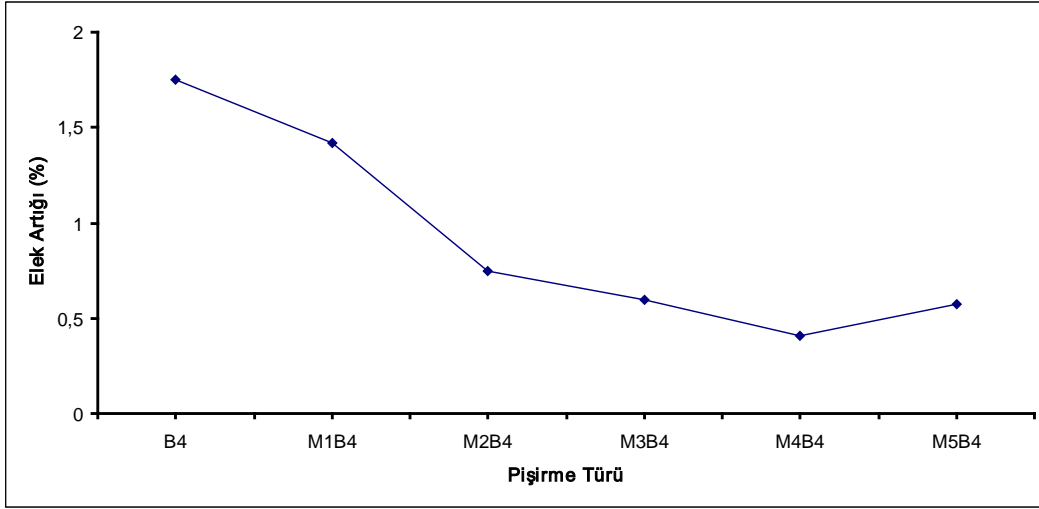
Şekil 3.35 %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elek artığı oranları azalmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.36). En düşük elek artığı %0.36 ile 80 gün mantar muameleli M4B3 pişirmesinde elde edilmiştir.



Şekil 3.36 %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elek artığı oranları azalmıştır (Tablo 3.2, Şekil 3.37). En düşük elek artığı oranı %0.41 ile 80 gün mantar muameleli M4B4 pişirmesinde elde edilmiştir.



Şekil 3.37 %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların elek artıklarında meydana gelen değişim.

Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği hamurların elek artığı oranlarının *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile sırasıyla %0.18'den %0.06'ya, %0.10'dan %0.05'e düştüğünü tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile hamurların elek artığında meydana gelen değişim sonuçları literatür ile paralellik göstermektedir.

3.3 HAMURLARIN FARKLI SERBESTLİK DERECELERİNE ULAŞMA SÜRELERİ

Kraft hamurlarına yongalara uygulanan mantar ön muamelesinin etkisini daha iyi anlamak için hamurlar 35 ve 50 °SR'e kadar hollanderde dövülerek bu °SR derecelerine ulaşma süreleri tespit edilmiştir. Mantar muamelesi rijit hücre duvarının yumuşaması, liflerin şişmesi gibi değişikliklere sebep olduğu için değişen lif yapısı dövme işlemine daha kolay cevap verecektir (Villalba 2003).

Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların Hollander'de dövülmesi esnasında farklı °SR derecelerine ulaşma süreleri ve hamurların başlangıç serbestlik dereceleri Tablo 3.3'de verilmiştir. Kullanılan sodyum borhidrür oranı ve

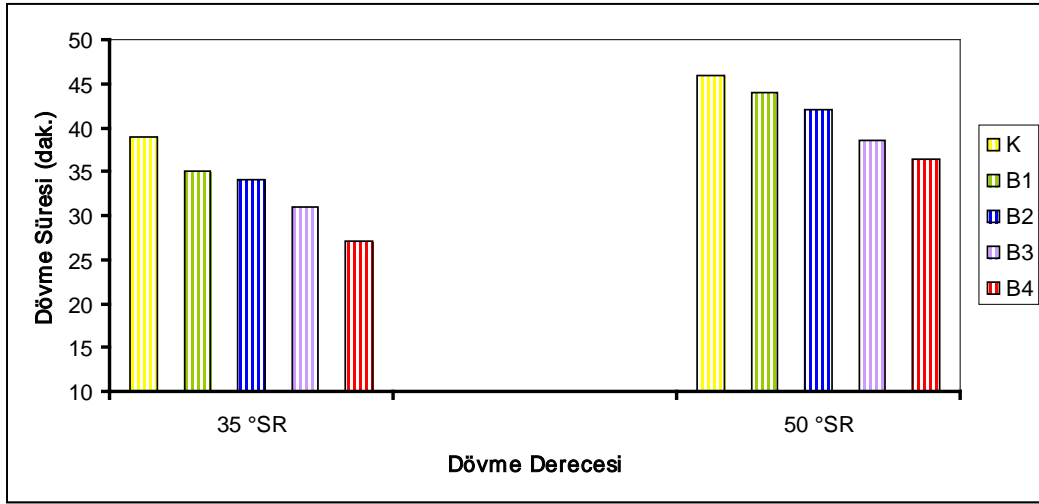
inkübasyon süresi arttıkça dövme süresinin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak bu azalma mantar muameleli ve borhidrür ilaveli pişirmelerden elde edilen hamurlarda değişim göstermektedir.

Tablo 3.3 Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların farklı serbestlik derecelerine ulaşma süreleri.

Hamur türü	Başlangıç °SR	35 °SR'e ulaşma süresi (dak.)	50 °SR'e ulaşma süresi (dak.)
K	15	39	46
B1	15	35	44
B2	14	34	42
B3	13	31	38.5
B4	14	27	36.5
M1	13	36	45
M1B1	14	33	41.5
M1B2	14	31.5	40
M1B3	14	38	48
M1B4	13	38	48
M2	13	36	44
M2B1	14.5	30	37.5
M2B2	12	31	37.5
M2B3	13	32	38.5
M2B4	12	33	42
M3	13	33	40.5
M3B1	13	29	35
M3B2	12	32	39
M3B3	13	28.5	35
M3B4	12	31.5	38.5
M4	14	27.5	35
M4B1	14	25	31
M4B2	15	25	32
M4B3	16	27	34
M4B4	12	30	38
M5	12	27	34
M5B1	12	25	31.5
M5B2	12	28	35
M5B3	11	31	40
M5B4	12	29	35

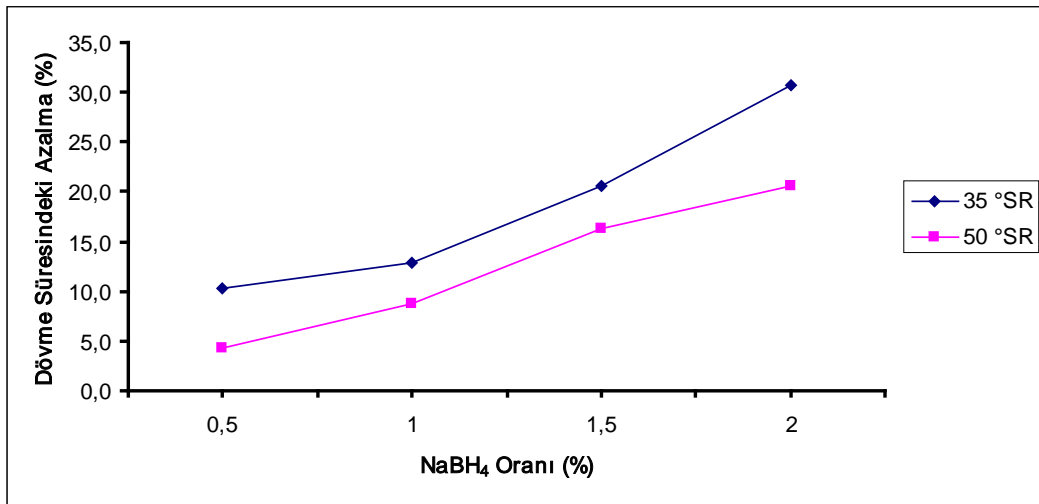
K: Kontrol pişirmesi **B1:** %0.5 NaBH₄ **B2:** %1 NaBH₄ **B3:** %1.5 NaBH₄ **B4:** %2 NaBH₄ **M1:** 20 gün mantar muamelesi **M2:** 40 gün mantar muamelesi **M3:** 60 gün mantar muamelesi **M4:** 80 gün mantar muamelesi **M5:** 100 gün mantar muamelesi

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri doğrusal olarak azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.3, Şekil 3.38).



Şekil 3.38 NaBH₄ ilavesiyle kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri.

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 3.39). %0.5, %1, %1.5 ve %2 NaBH₄ ilaveli kraft hamurlarının 35 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma sırasıyla %10.3, %12.8, %20.5 ve %30.8 olarak tespit edilmiştir. %0.5, %1, %1.5 ve %2 NaBH₄ ilaveli kraft hamurlarının 50 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma ise sırasıyla %4.35, %8.7, %16.3 ve %20.65 olarak belirlenmiştir.

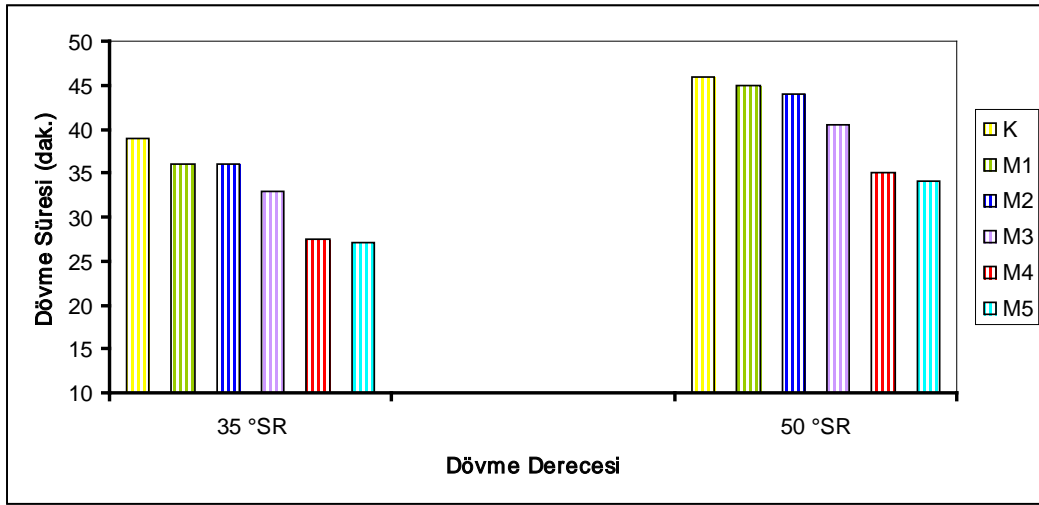


Şekil 3.39 NaBH₄ ilavesiyle kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerinde meydana gelen azalma.

NaBH₄ ilaveli hamurların daha yüksek oranda hemiselüloz içermesi bu hamurların istenen serbestlik derecesine daha hızlı ulaşmasına sebep olarak gösterilebilir. Ayrıca, yüksek

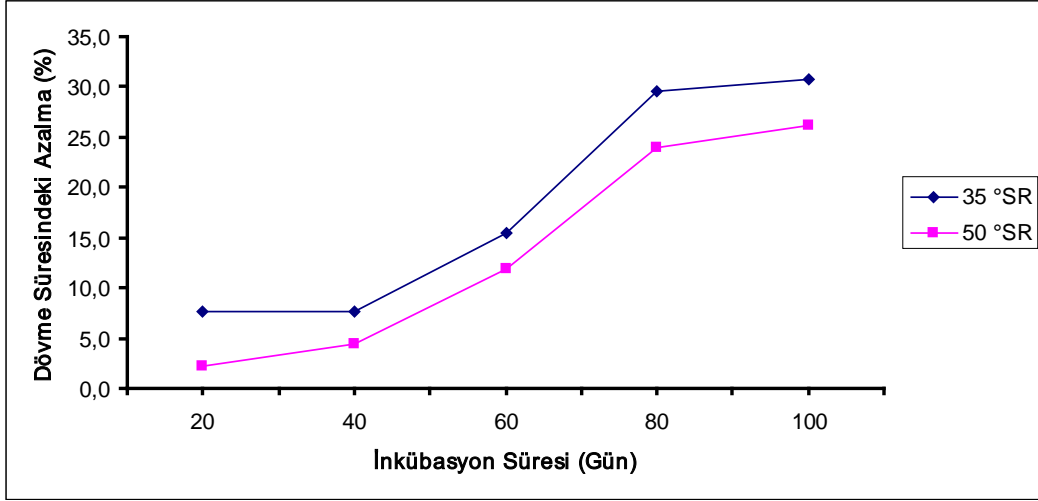
hemiselüloz oranına sahip hamur lifleri daha kolay şişer ve daha esnektir (Çöpür ve Tozluoğlu 2007). NaBH₄ ilaveli kraft hamurlarının kontrol örneğine oranla 35 °SR'e ve 50 °SR'e daha hızlı ulaşmaları dövme esnasında enerji tasarrufu sağlayacakları anlamına gelmektedir.

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerinin azaldığı görülmüştür (Tablo 3.3, Şekil 3.40).



Şekil 3.40 Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri.

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma doğrusal olarak artmaktadır (Şekil 3.41). 20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muameleli hamurlardan elde edilen kraft hamurlarının 35 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma sırasıyla %7.7, %7.7, %15.4, %29.5 ve %30.8 olarak tespit edilmiştir. 20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muameleli hamurlardan elde edilen kraft hamurlarının 50 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma sırasıyla %2.2, %4.3, %12.0, %23.9 ve %26.1 olarak belirlenmiştir.

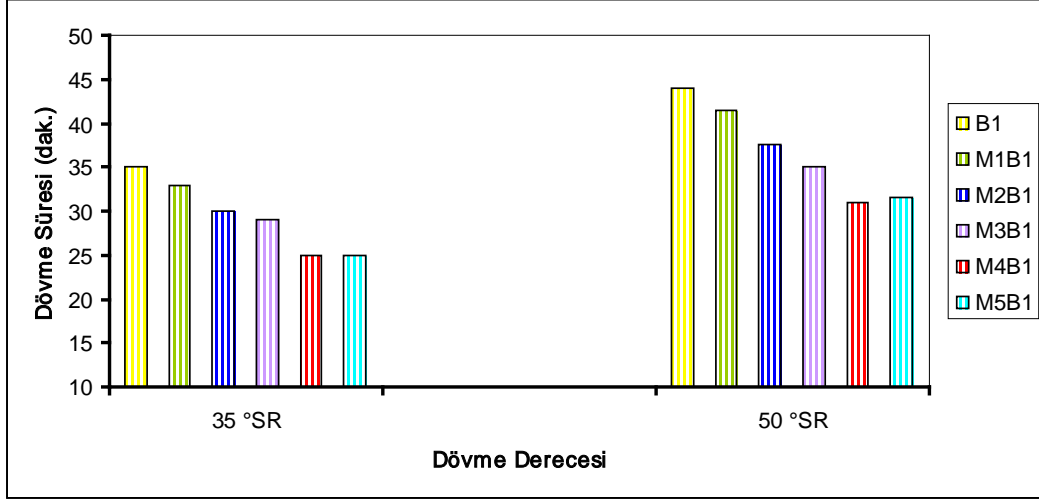


Şekil 3.41 Mantar muamele süresi ile kraft hamurlarının 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerinde meydana gelen azalma.

Bajpai vd. (2001) *C. subvermispora* mantarı ile 2 hafta muamele edilen *Eucalyptus teretecornis* yongalarından kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda hamurlarda dövme süresinin %18-33 oranında azaldığını tespit etmişlerdir. Mendonça vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen *Pinus taeda* (%85) ve *Pinus elliotti* (%15) yonga karışımından ASA pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda mantar muamelesi ile 20 °SR'e ulaşma süresinin 56 dakikadan 36 dakikaya düştüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen hamurların dövme sürelerindeki değişim

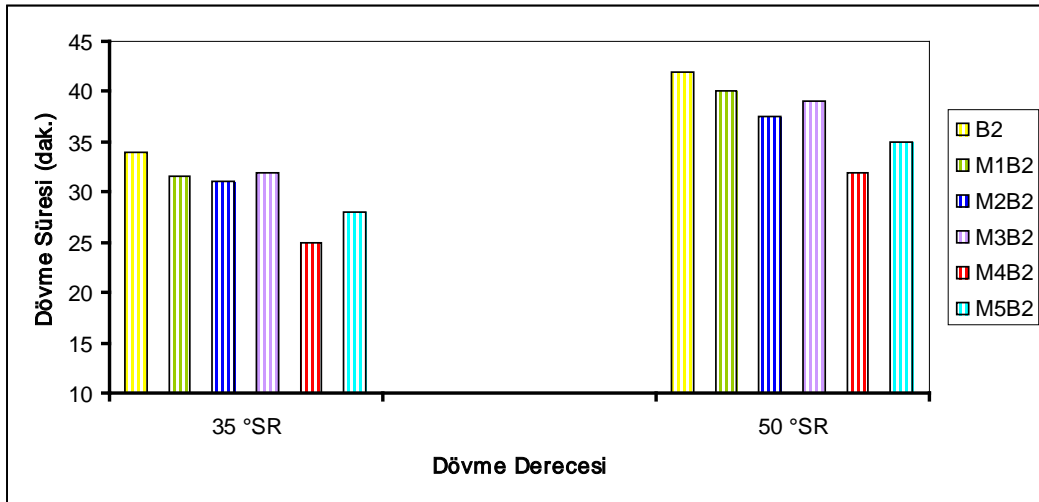
Bu çalışmada mantar muamelesiyle liflerin daha kolay dövüldüğü tespit edilmiştir. Bu sonuç literatürdeki çalışmaların sonuçları ile benzerlik göstermektedir. Mantar muameleli kraft hamurlarının kontrol örneğine oranla 35 °SR'e ve 50 °SR'e daha hızlı ulaşmaları dövme esnasında enerji tasarrufu sağlayacakları anlamına gelmektedir. Ayrıca, dövme süresinin artmasıyla lif kesilmesinin artacağı da düşünülürse, mantar muamelesi liflerin dövme esnasında kesilerek kısalma oranı azaltır. Mantar muamelesiyle liflerin daha kolay dövülmesinin sebebi odunun karbonhidratları üzerindeki asit gruplarının biyolojik kağıt hamuru üretimi esnasında artmasıdır. Bu artış ile liflerin doygunluk noktası ve hamurun sağlamlığı artarken rafinörde dövme esnasındaki tüketilen enerji miktarı azalır (Katz vd. 1981; Scallan 1983; Laine ve Stenius 1997).

Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerinin azaldığı görülmüştür (Tablo 3.3, Şekil 3.42).



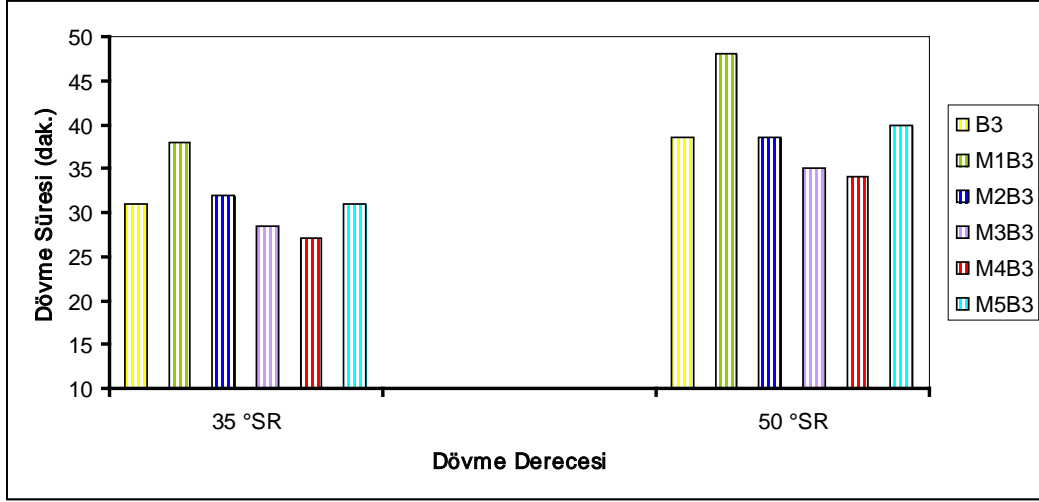
Şekil 3.42 %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak bu azalma doğrusal olmadığı görülmüştür (Tablo 3.3, Şekil 3.43).



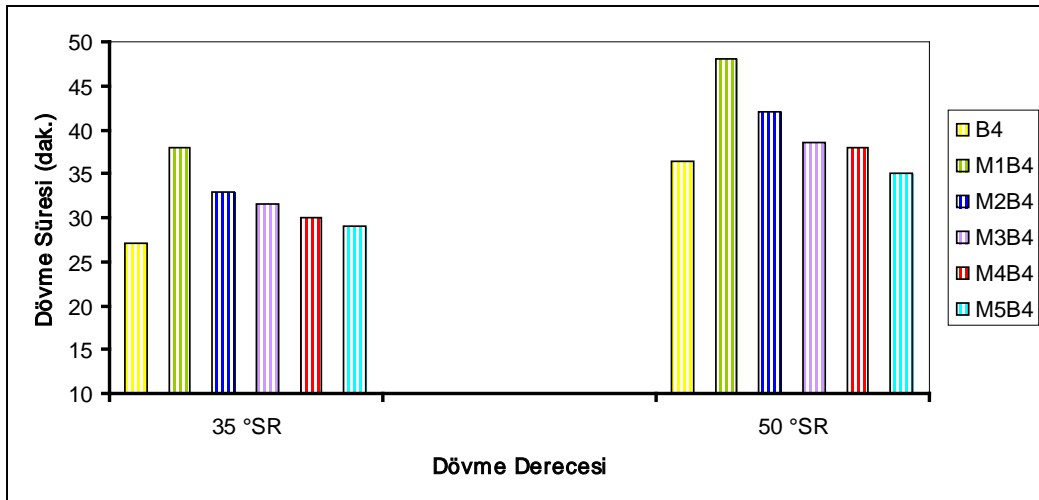
Şekil 3.43 %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla M3B3 ve M4B3 pişirmelerine ait hamurların 35 °SR'e ve 50 °SR'e daha kısa sürede ulaştığı görülmüştür (Tablo 3.3, Şekil 3.44). Fakat M1B3, M2B3 ve M5B3 pişirmelerine ait hamurların 35 °SR'e ve 50 °SR'e daha geç sürede ulaştıkları tespit edilmiştir.



Şekil 3.44 %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e daha geç ulaştıkları tespit edilmiştir (Tablo 3.3, Şekil 3.45). Mantar muameleli ve %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlardan dövmeye en geç cevap veren hamurun M1B4 pişirmesine ait hamur olduğu görülmüştür.



Şekil 3.45 %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesiyle hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri.

Hem *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı ile muamele edilmiş *P. nigra* yongalarından elde edilen kraft hamurları hem de NaBH₄ ilaveli pişirmelerden elde edilen hamurlar kontrol örneklerine oranla dövmeye daha kısa sürede cevap vermişlerdir. 35 °SR'e en kısa sürede ulaşan hamurun 25 dak. ile M4B1, M4B2 ve M5B1 pişirmeleri, 50 °SR'e en kısa sürede ulaşan hamurun ise 31 dak. ile M4B1 pişirmesi olduğu tespit edilmiştir.

3.4 KAĞITLARIN SAĞLAMLIK VE OPTİK ÖZELLİKLERİ

Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların deneme kağıtlarının yırtılma indisi, patlama indisi ve kopma indisi gibi sağlamlık değerleri ile opaklık ve parlaklığı tespit edilmiştir. Tablo 3.4'de dövülmemiş hamurlardan elde edilen kağıtların, Tablo 3.5'de 35 °SR'e kadar dövülmüş hamurlardan elde edilen kağıtların ve Tablo 3.6'da ise °50 SR kadar dövülmüş hamurlardan elde edilen kağıtların sağlamlık ve optik özellikleri verilmiştir.

Tablo 3.4 Dövülmemiş hamurlardan elde edilen kağıtların sağlamlık ve optik özellikleri.

	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Kopma İndisi (N.m/g)	Opaklık (%)	Parlaklık (%)
K	30.5±0.9	2.7±0.2	45.3±2.0	99.57	19.62
B1	29.5±1.6	2.7±0.1	47.6±1.9	99.50	20.00
B2	25.3±1.2	2.9±0.1	45.5±1.8	99.14	20.46
B3	24.0±1.2	2.6±0.1	45.2±2.2	99.51	20.39
B4	27.3±1.4	2.7±,1	44.9±2.5	99.36	21.29
M1	28.2±1.0	2.9±0.1	48.6±2.2	99.87	17.93
M1B1	27.1±1.3	2.9±0.1	50.5±2.5	99.71	19.28
M1B2	24.3±1.0	2.4±0.1	41.9±2.2	99.45	19.53
M1B3	25.9±1.1	2.4±0.1	42.9±1.2	99.40	19.45
M1B4	22.1±0.9	2.4±0.1	41.4±0.9	99.35	19.52
M2	18.7±0.6	2.6±0.1	41.3±1.0	99.63	17.49
M2B1	17.7±0.8	2.8±0.1	44.3±1.4	99.52	19.32
M2B2	16.5±0.6	2.6±0.1	43.9±1.7	99.41	19.61
M2B3	17.1±0.7	2.6±0.1	43.9±2.8	99.49	19.29
M2B4	17.5±0.7	2.6±0.1	43.0±1.3	99.49	20.13
M3	17.0±0.7	2.5±0.1	41.9±2.0	99.76	18.48
M3B1	16.8±0.7	2.5±0.1	42.9±1.6	99.64	18.67
M3B2	15.6±0.5	2.5±0.1	40.8±2.2	99.31	19.55
M3B3	15.4±0.6	2.6±0.1	43.4±1.9	99.45	20.00
M3B4	15.5±0.7	2.4±0.1	39.1±2.4	99.26	20.28
M4	13.3±0.6	2.5±0.1	39.9±2.2	99.54	17.89
M4B1	13.4±0.2	2.6±0.1	38.0±3.4	99.16	18.76
M4B2	13.2±0.6	2.5±0.1	43.2±1.6	99.44	19.29
M4B3	13.4±0.6	2.6±0.1	42.7±2.2	98.83	21.14
M4B4	13.2±0.6	2.4±0.1	44.2±1.1	99.26	21.30
M5	14.4±0.5	2.4±0.1	42.9±1.2	99.53	18.05
M5B1	13.1±0.5	2.6±0.1	43.8±2.1	99.53	19.64
M5B2	13.5±0.6	2.6±0.1	44.8±1.7	99.39	20.70
M5B3	13.6±0.5	2.7±0.1	46.2±1.5	99.33	20.14
M5B4	13.4±0.5	2.6±0.7	44.6±1.8	99.40	20.71

K: Kontrol pişirmesi **B1:** %0.5 NaBH₄ **B2:** %1 NaBH₄ **B3:** %1.5 NaBH₄ **B4:** %2 NaBH₄ **M1:** 20 gün mantar muamelesi **M2:** 40 gün mantar muamelesi **M3:** 60 gün mantar muamelesi **M4:** 80 gün mantar muamelesi **M5:** 100 gün mantar muamelesi.

Tablo 3.5 35 °SR'e kadar dövülmüş hamurlardan elde edilen kağıtların sağlamlık ve optik özellikleri.

Piştirme	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Kopma İndisi (N.m/g)	Opaklık (%)	Parlaklık (%)
K	14.4±0.5	6.9±0.3	103.7±4.0	98.87	17.29
B1	13.8±0.4	6.3±0.2	95.3±3.8	98.65	17.81
B2	12.6±0.5	6.1±0.2	95.3±3.9	98.46	18.27
B3	12.2±0.5	6.2±0.4	97.2±3.9	98.94	18.43
B4	13.2±0.4	5.7±0.2	93.5±3.1	98.83	19.35
M1	14.8±0.2	6.8±0.2	103.7±3.8	99.32	16.18
M1B1	14.8±0,6	6.4±0.3	102.8±3.5	99.18	17.22
M1B2	12.8±0.6	6.3±0.3	92.7±2.1	98.58	17.73
M1B3	12.6±0.6	6.1±0.3	97.9±3.8	98.88	18.10
M1B4	12.5±0.3	6.0±0.2	91.6±3.8	98.91	18.19
M2	11.2±0.3	5.9±0.2	91.9±3.5	99.02	15.98
M2B1	10.7±0.5	5.5±0.2	91.9±3.7	98.85	17.38
M2B2	10.8±0.5	5.5±0.2	91.9±3.8	98.79	17.84
M2B3	10.6±0.4	5.6±0.2	94.6±3.7	98.91	17.42
M2B4	10.6±0.7	5.6±0.1	92.2±3.3	98.75	18.41
M3	10.4±0.3	5.5±0.3	92.8±3.7	98.89	16.21
M3B1	10.9±0.4	5.4±0.2	89.6±3.5	98.96	16.81
M3B2	10.2±0.3	5.5±0.2	92.5±3.7	98.94	17.64
M3B3	9.9±0.5	5.1±0.2	88.9±3.9	98.61	18.42
M3B4	9.9±0.3	5.2±0.1	87.8±3.7	98.55	18.59
M4	9.4±0.3	5.0±0.2	88.6±3.2	99.24	16.09
M4B1	9.4±0.3	5.1±0.2	85.8±3.0	99.06	16.77
M4B2	9.6±0.3	5.2±0.2	84.8±3.0	99.04	17.37
M4B3	9.4±0.3	5.0±0.2	88.1±3.6	98.32	19.20
M4B4	9.1±0.4	5.2±0.2	90.5±3.0	98.46	19.46
M5	9.9±0.3	5.1±0.2	90.5±3.0	99.10	16.44
M5B1	9.3±0.8	5.1±0.2	85.8±3.6	98.80	17.63
M5B2	9.6±0.3	5.0±0.2	79.5±3.5	98.64	19.11
M5B3	9.5±0.3	5.1±0.2	82.4±2.6	98.76	18.60
M5B4	9.4±0.4	5.0±0.2	79.2±2.7	98.70	19.04

K: Kontrol pişirmesi **B1:** %0.5 NaBH₄ **B2:** %1 NaBH₄ **B3:** %1.5 NaBH₄ **B4:** %2 NaBH₄ **M1:** 20 gün mantar muamelesi **M2:** 40 gün mantar muamelesi **M3:** 60 gün mantar muamelesi **M4:** 80 gün mantar muamelesi **M5:** 100 gün mantar muamelesi.

Tablo 3.6 50 °SR'e kadar dövülmüş hamurlardan elde edilen kağıtların sağlamlık ve optik özellikleri.

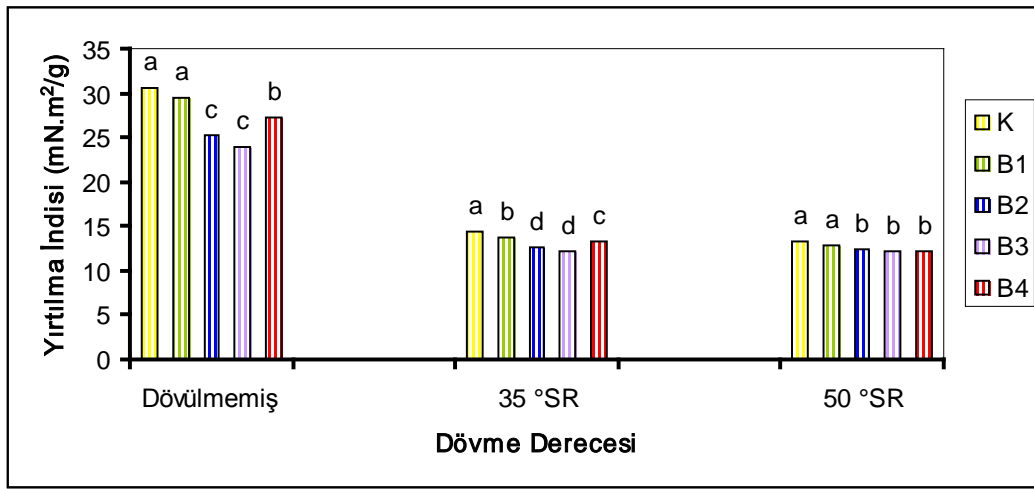
Piştirme	Yırtılma İndisi (mN.m ² /g)	Patlama İndisi (kPa.m ² /g)	Kopma İndisi (N.m/g)	Opaklık (%)	Parlaklık (%)
K	13.4±0.6	6.9±0.3	99.8±5.2	98.92	17.27
B1	13.0±0.5	6.6±0.4	94.6±4.1	98.28	17.28
B2	12.5±0.6	6.5±0.5	95.3±4.7	98.36	17.24
B3	12.3±0.6	6.3±0.3	87.9±5.9	98.67	17.84
B4	12.3±0.6	6.1±0.4	91.9±4.4	98.09	18.66
M1	14.1±0.6	6.7±0.8	95.2±7.1	99.20	15.46
M1B1	13.3±0.6	6.2±0.6	92.4±4.8	99.09	16.25
M1B2	12.0±0.5	6.3±0.5	89.5±3.7	98.29	17.06
M1B3	11.9±0.7	6.1±0.6	88.2±4.8	98.71	17.42
M1B4	11.6±0.6	6.0±0.5	88.6±4.8	98.82	17.18
M2	10.5±0.5	5.7±0.4	87.3±5.2	98.91	15.48
M2B1	10.8±0.5	5.6±0.3	86.8±4.3	98.63	16.69
M2B2	10.1±0.6	5.5±0.3	87.5±2.8	98.40	17.23
M2B3	10.7±0.3	5.4±0.3	86.0±2.8	98.54	17.30
M2B4	10.2±0.6	5.5±0.4	87.2±3.5	98.53	18.16
M3	10.8±0.7	5.4±0.5	84.3±2.6	98.69	15.99
M3B1	10.2±0.3	5.4±0.3	86.0±5.1	98.85	16.41
M3B2	9.9±0.4	5.5±0.3	83.2±2.1	98.41	17.32
M3B3	9.6±0.6	5.1±0.3	88.0±4.7	98.25	17.75
M3B4	9.8±0.6	5.3±0.4	88.3±4.0	98.09	18.02
M4	9.6±0.6	4.8±0.4	82.1±5.5	99.02	15.51
M4B1	9.2±0.2	4.9±0.4	83.9±3.8	98.88	16.37
M4B2	9.3±0.2	4.9±0.2	82.4±3.7	98.70	16.93
M4B3	9.2±0.6	4.7±0.2	84.9±4.0	98.27	18.77
M4B4	8.7±0.5	5.0±0.3	83.9±3.5	98.17	18.86
M5	8.9±0.3	5.2±0.3	82.3±4.1	98.95	15.97
M5B1	8.2±0.4	5.2±0.2	97.1±5.3	98.44	17.17
M5B2	8.4±0.5	5.2±0.3	95.2±4.6	98.23	18.44
M5B3	8.6±0.3	5.4±0.3	96.2±2.9	98.50	18.15
M5B4	8.4±0.3	5.1±0.4	89.7±5.3	98.40	18.49

K: Kontrol pişirmesi **B1:** %0.5 NaBH₄ **B2:** %1 NaBH₄ **B3:** %1.5 NaBH₄ **B4:** %2 NaBH₄ **M1:** 20 gün mantar muamelesi **M2:** 40 gün mantar muamelesi **M3:** 60 gün mantar muamelesi **M4:** 80 gün mantar muamelesi **M5:** 100 gün mantar muamelesi.

3.4.1 Kağıtların Sağlık Özellikleri

3.4.1.1 Yırtılma İndisi

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların yırtılma indisi hem dövülmemiş hem de dövülmüş hamurlarda NaBH₄ ilavesiyle azalmıştır (Tablo 3.4-6. Şekil 3.46). Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerleri arasındaki farkın istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.

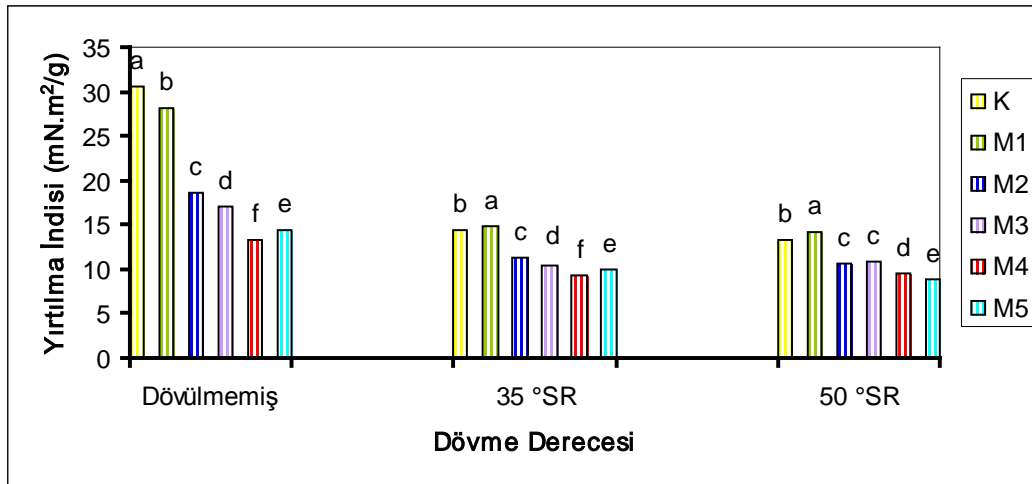


Şekil 3.46 NaBH₄ ilavesiyle kağıtların yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli hamurlardan elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerlerindeki değişim çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilen sonuçlara benzemektedir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettiği kağıtların yırtılma indisinin %2 NaBH₄ ilaveli hamurda 14.2 mNm²/g'den 10.8 mNm²/g'a düştüğünü, %4 NaBH₄ ilaveli hamurda ise yırtılma indisinin 9.0 mNm²/g'a düştüğünü tespit etmiştir. Bununla birlikte, Akgül vd. (2007) *Pinus brutia* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtlarda, İstek ve Özkan (2008) *Populus tremula* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtlarda, İstek ve Gönteki (2009) ise *Pinus pinaster* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda yırtılma indisinin NaBH₄ ilavesiyle azaldığını belirtmişlerdir. NaBH₄ ilaveli hamurlardan elde edilen kağıtların yırtılma indisinin kontrol örneğine oranla daha düşük olması NaBH₄

ilavesiyle hamur verimindeki meydana gelen artışa bağlanabilir. Genellikle verim artışı, kâğıdın yırtılma kuvveti ve çekme sağlamlığı üzerine olumsuz etki yapar. Bunun nedenlerinden biri, kâğıdın birim ağırlığındaki lif sayısındaki azalma, diğeri ise selülozun hemiselüloza oranındaki düşüş ve daha kırılğan (gevrek) ve sert liflerdir (Lachenal 2003).

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların yırtılma indisi hem dövülmemiş hem de dövülmüş hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla azalmıştır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.47). Ancak, 20 gün mantar muameleli M1 pişirmesinden elde edilen hamurların 35 ve 50 °SR kağıtlarında yırtılma indisi değerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtlarının yırtılma indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



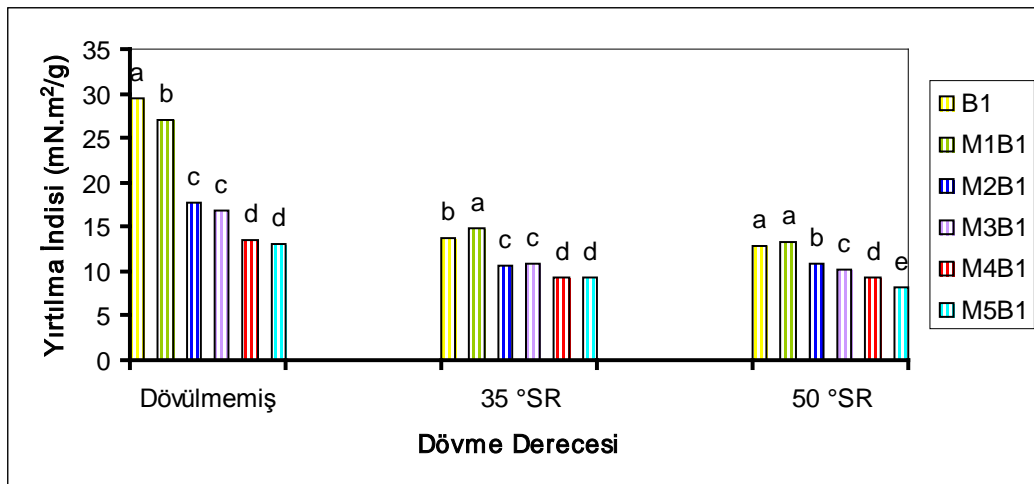
Şekil 3.47 Mantar muamele süresi ile kağıtların yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Villalba (2003) *C. subvermispora* L14807 SS-3 mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus taeda* yongalarından elde ettiği kraft kağıtlarının yırtılma indisinin mantar muamelesi ile azaldığını belirtmiştir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) *C. subvermispora* mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarından elde ettiği kraft kağıtlarının yırtılma indisinin mantar muamelesi ile 14.2 mNm²/g'dan 11.7 mNm²/g'a düştüğünü belirtmişlerdir. Mendonça vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen *Pinus taeda* (%85) ve *Pinus elliotti* (%15) yonga karışımından ASA pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtlarının yırtılma indisinin mantar muamelesi ile 10.0 mNm²/g'dan 8.7 mNm²/g'a düştüğünü tespit etmişlerdir.

Yukarıda belirtilen çalışmalarda mantar muamelesi ile kağıtların yırtılma indisini azalttığı belirtilmesine rağmen, Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında kraft pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtların yırtılma indisinin mantar muamelesi ile 6.6 mNm²/g'dan 7.1 mNm²/g'a arttığını bildirmişlerdir. Molina vd. (2002) *C. subvermispora* mantarı 85 gün muamele edilen *Pinus radiata* tomruklarından elde ettikleri kraft kağıtlarının yırtılma indisinin mantar muamelesi ile 6.85 mNm²/g'den 9.82 mNm²/g'a arttığını belirtmişlerdir.

Yukarıda belirtilen çalışmalardan anlaşılacağı gibi mantar muamelesi ile kağıtların yırtılma indisi bazı çalışmalarda azalırken, bazılarında artmaktadır. Bu çalışmada mantar muamelesi ile kağıtların yırtılma indisinin azaldığı tespit edilmiştir. Bu sonuç, mantar muamelesi ile liflerin az da olsa kısılmasına bağlanabilir (Gutierrez vd. 2000b).

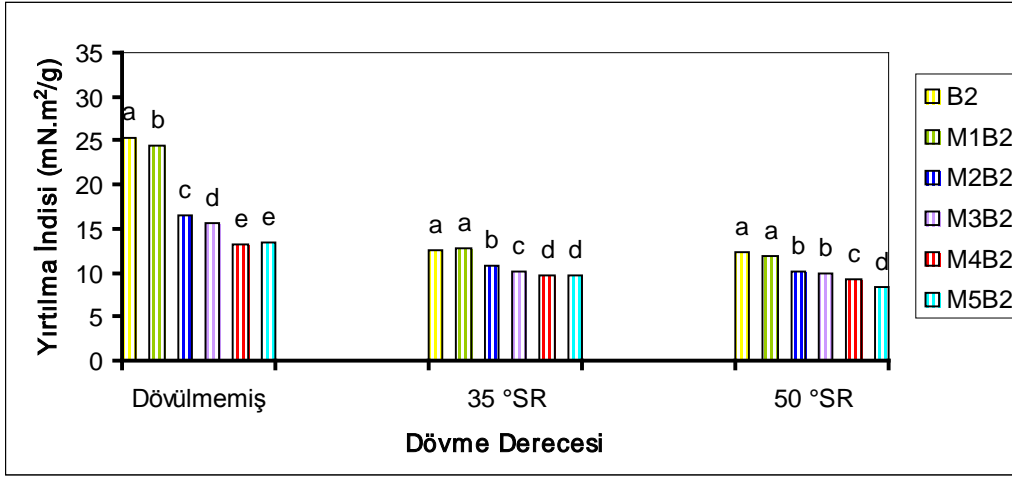
Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.48). Ancak, 20 gün mantar muameleli M1B1 pişirmesinden elde edilen hamurların 35°SR kağıtlarında yırtılma indisi değerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.48 %0.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

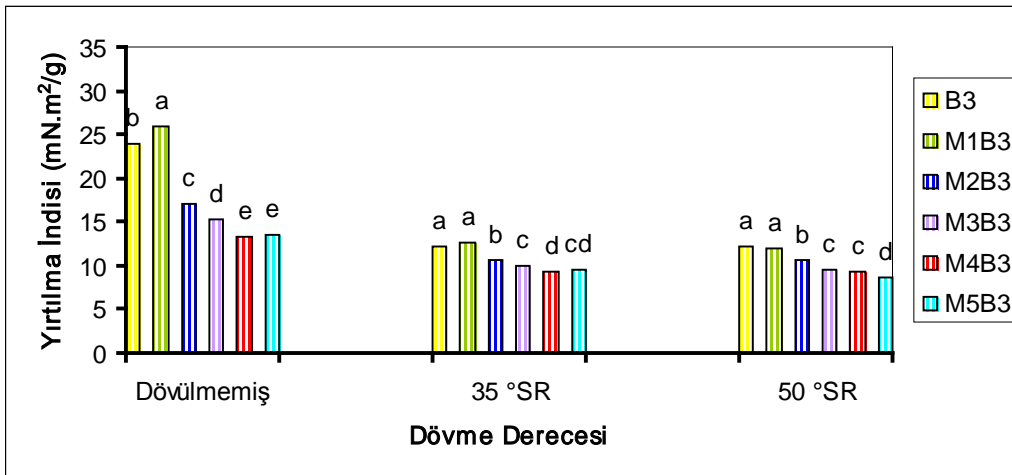
Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.49). Farklı inkübasyon sürelerinde

mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı bulunmuştur.



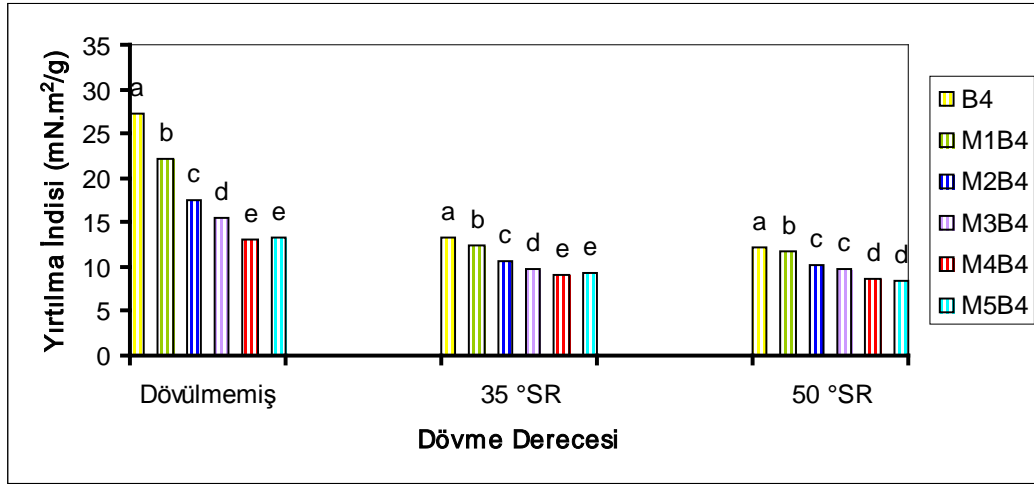
Şekil 3.49 %1 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyokraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.50). Ancak, 20 gün mantar muameleli M1B3 pişirmesinden elde edilen hamurların dövülmemiş kağıtlarında yırtılma indisi değerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan anlamlıdır (P<0.05).



Şekil 3.50 %1.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.51). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yırtılma indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



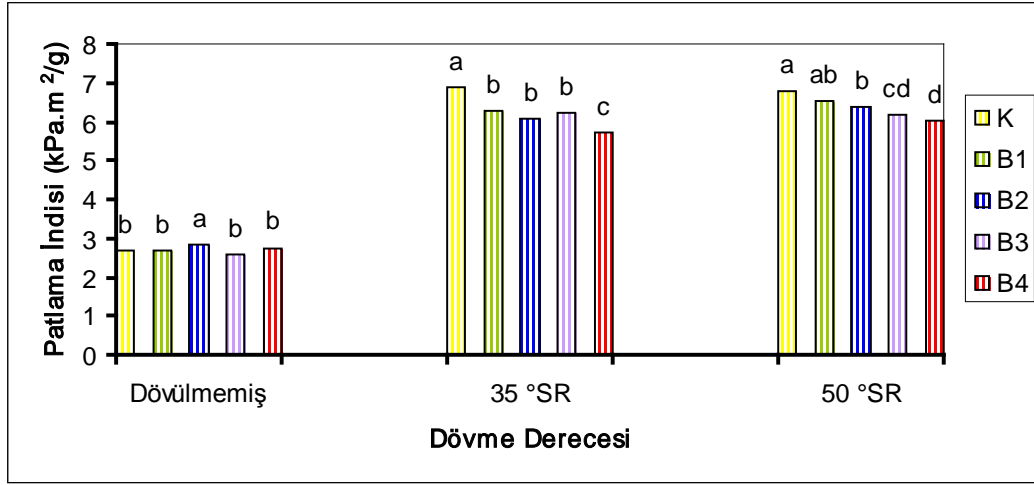
Şekil 3.51 %2 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yırtılma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği kağıtların yırtılma indisinin *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile %2 NaBH₄ ilaveli kağıtlarda 10.8 mNm²/g'den 10.1 mNm²/g'a düştüğünü, %4 NaBH₄ ilaveli kağıtlarda 9.0 mNm²/g'den 10.3 mNm²/g'a yükseldiğini tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile kağıtların yırtılma indisinde meydana gelen değişim sonuçları literatür ile paralellik göstermektedir.

3.4.1.2 Patlama İndisi

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların patlama indisinin dövülmemiş hamurlardan elde edilen kağıtlarda %1 NaBH₄ ilaveli B2 pişirmesinde kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür (Tablo 3.4, Şekil 3.52). 35 ve 50 °SR kağıtlarında NaBH₄ ilavesiyle kağıtların patlama indisinin azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.5-6, Şekil 3.52). En yüksek direnç kaybı %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde gerçekleşmiştir. Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde

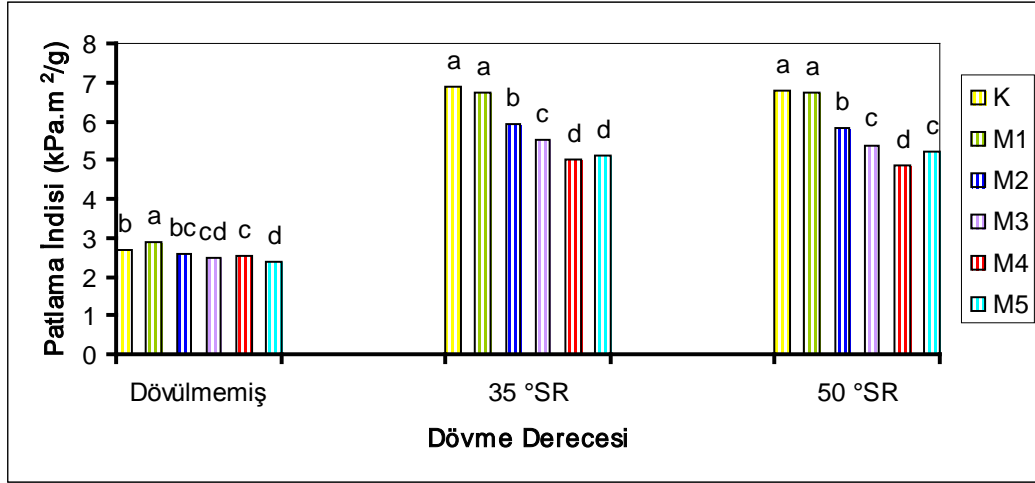
edilen kağıtların patlama indisi değerleri arasındaki farkın istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.52 NaBH₄ ilavesiyle kağıtların patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli hamurlardan elde edilen kağıtların patlama indisi değişimi çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilen sonuçlara benzemektedir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettiği kağıtların patlama indisinin 4.79 kPa.m²/g'dan sırasıyla 3.45 kPa.m²/g'a ve 3.33 kPa.m²/g'a düştüğünü tespit etmiştir. Benzer sonuçlar, Akgül vd. (2007), İstek ve Özkan (2008) ve İstek ve Gönteki (2009) tarafından bildirilmiştir. NaBH₄ ilaveli hamurlardan elde edilen kağıtların patlama indisinin kontrol örneğine oranla daha düşük olması NaBH₄ ilavesiyle hamur verimindeki meydana gelen artışa bağlanabilir. (Lachenal 2003).

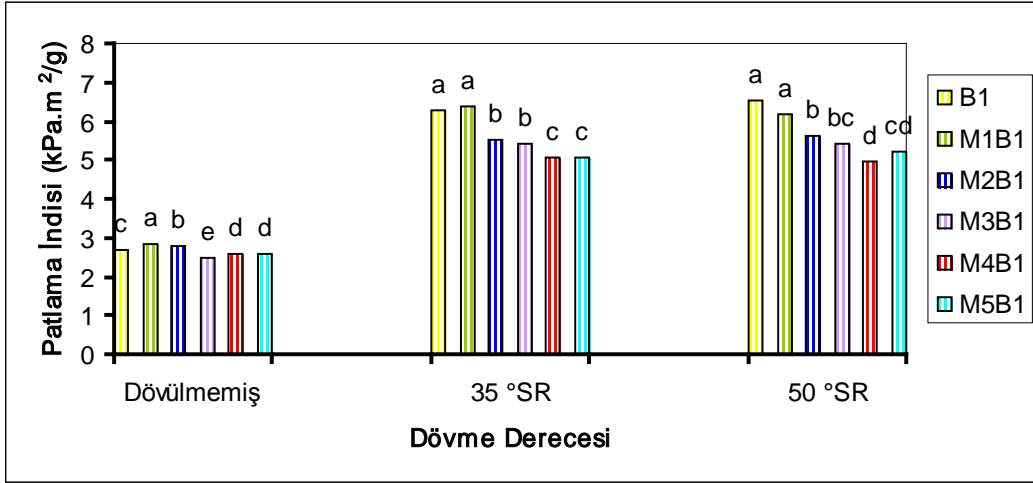
Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların patlama indisi hem dövülmemiş hem de dövülmüş hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla azalmıştır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.53). Ancak, 20 gün mantar muameleli M1 pişirmesinden elde edilen dövülmemiş hamurlarından elde edilen kağıtlarda patlama indisi değerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır. Mantar muamelesi ile patlama indisinde meydana gelen azalmanın sebebi, yüksek oranda hemiselüloz içeren kağıtların rijiditesinin yüksek olmasına bağlanabilir.



Şekil 3.53 Mantar muamele süresi ile kağıtların patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

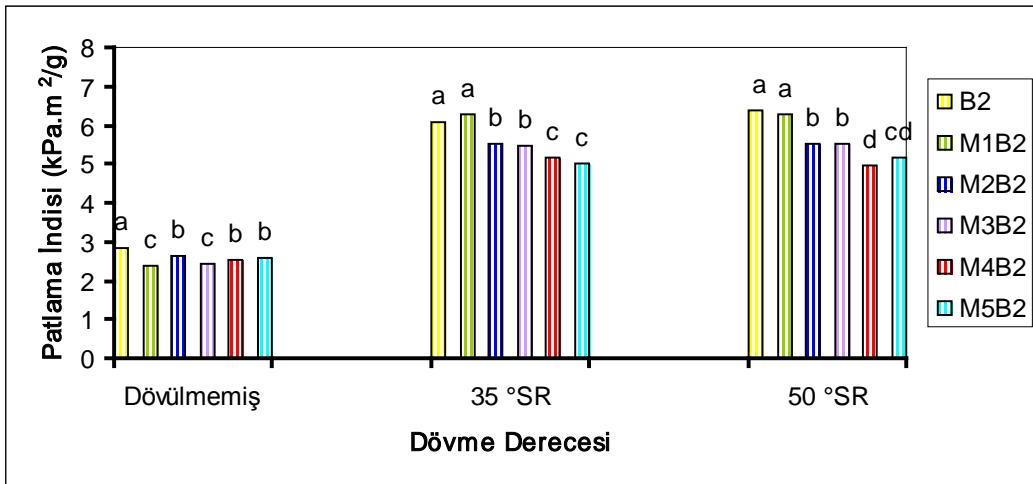
Villalba (2003) *C. subvermispora* L14807 SS-3 mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus taeda* yongalarından elde ettiği kraft kağıtlarının patlama indisinin mantar muamelesi ile azaldığını belirtmiştir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) *C. subvermispora* mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarından elde ettiği kraft kağıtlarının patlama indisinin mantar muamelesi ile 4.79 kPam²/g'dan 4.21 kPam²/g'a düştüğünü belirtmişlerdir. Mendonça vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen *Pinus taeda* (%85) ve *Pinus elliotti* (%15) yonga karışımından ASA pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtlarının patlama indisinin mantar muamelesi ile 5.8 kPam²/g'dan 5.6 kPam²/g'a düştüğünü tespit etmişlerdir. Buna karşın, Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında kraft pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtların patlama indisinin mantar muamelesi ile 5.9 kPam²/g'dan 6.2 kPam²/g'a arttığını bildirmişlerdir. Literatüre bakıldığında mantar muamelesi ile kağıtların patlama indisi bazı çalışmalarda azalırken, bazılarında artmaktadır.

Biyokraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.54). Ancak, 20 ve 40 gün mantar muameleli M1B1 ve M2B1 pişirmelerinin dövülmemiş hamurlarından elde edilen kağıtların patlama indisi değerlerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri arasındaki fark istatistiksel açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



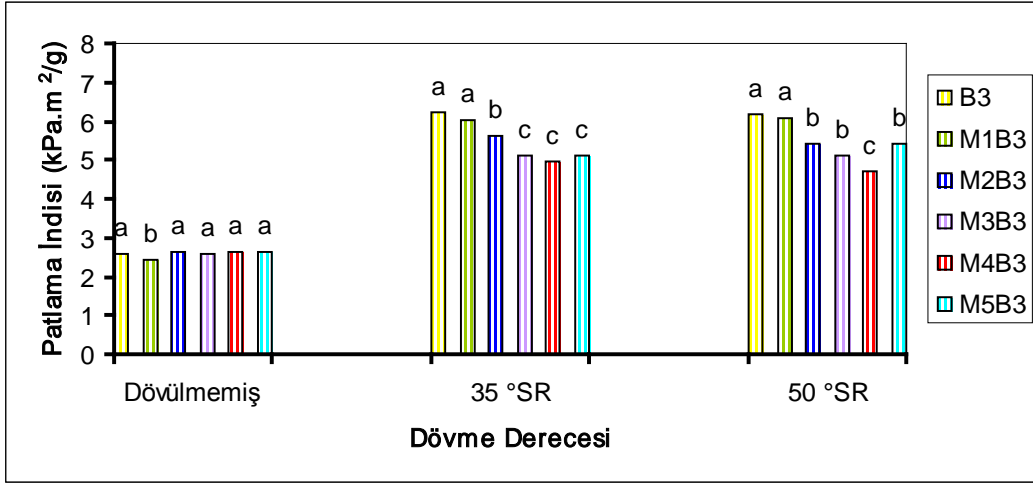
Şekil 3.54 %0.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.55). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı görülmüştür.



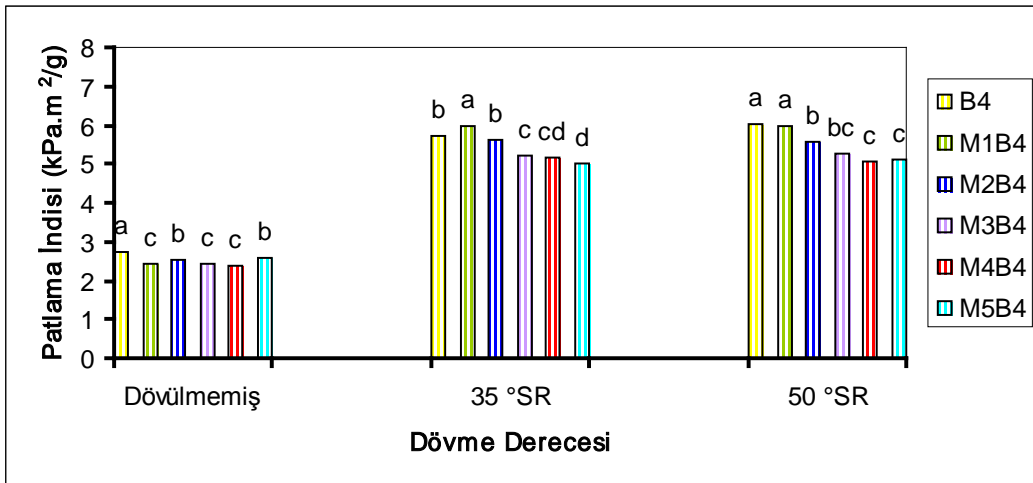
Şekil 3.55 %1 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.56). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan anlamlıdır (P<0.05).



Şekil 3.56 %1.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.57). Ancak, 20 gün mantar muameleli M1B4 pişirmesinin 35 °SR hamurlarından elde edilen kağıtların patlama indisi değerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların patlama indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı bulunmuştur.

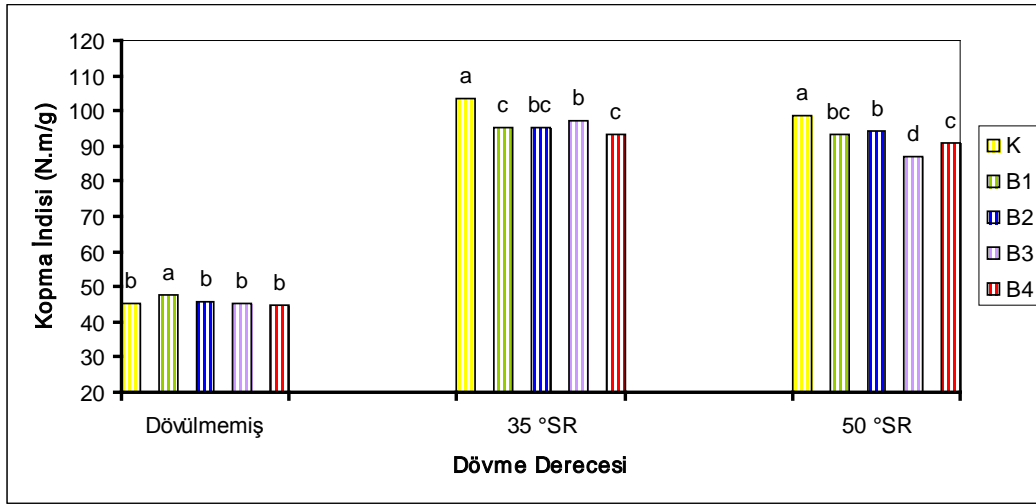


Şekil 3.57 %2 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile patlama indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği kağıtlarda *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile patlama indisinin 4.79 kPam²/g'dan sırasıyla 3.90 kPam²/g'a ve 3.63 kPam²/g'a düştüğünü tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile kağıtların patlama indisinde meydana gelen değişim sonuçları literatür ile paralellik göstermektedir.

3.4.1.3 Kopma İndisi

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların kopma indisinin dövülmemiş hamurlardan elde edilen kağıtlarda %1 NaBH₄ ilaveli B2 pişirmesinde kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür (Tablo 3.4, Şekil 3.58). 35 ve 50 °SR kağıtlarında NaBH₄ ilavesiyle kağıtların kopma indisinin azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.5-6, Şekil 3.58). En yüksek direnç kaybı %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde gerçekleşmiştir. Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen kağıtların kopma indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.

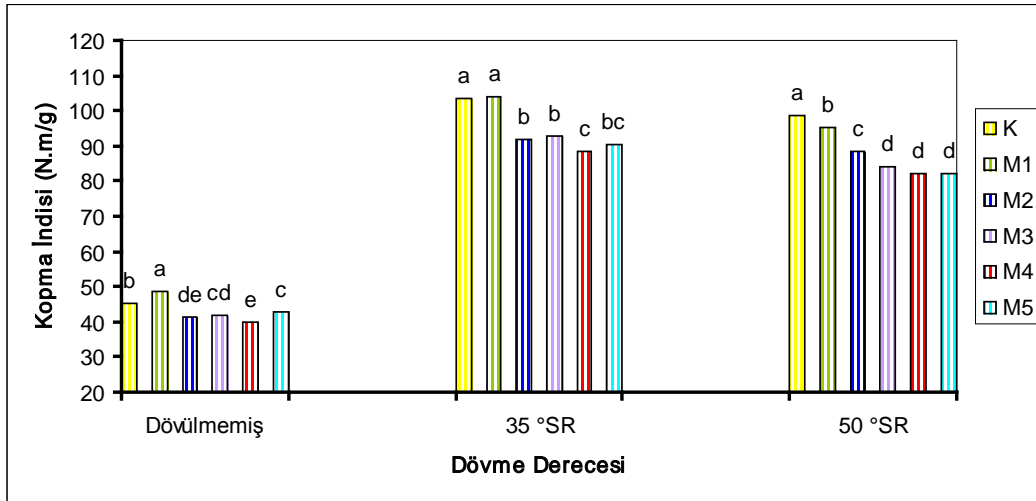


Şekil 3.58 NaBH₄ ilavesiyle kağıtların kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilaveli hamurlardan elde edilen kağıtların kopma indisi değişimi çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilen sonuçlara benzemektedir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettiği kağıtların kopma indisinin 63.1 Nm/g'dan sırasıyla 62.0 Nm/g'a ve 48.4 Nm/g'a düştüğünü tespit etmiştir. Diğer taraftan, Akgül vd. (2007) *Pinus brutia* yongalarında %1, %2

ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtların kopma indisinin NaBH₄ ilavesiyle azaldığını belirtmişlerdir. İstek ve Özkan (2008) *Populus tremula* yongalarında %1, %2 ve %3 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri hamurlarda kopma indisinin 96.66 Nm/g'dan sırasıyla 94.370 Nm/g'a, 92.68 Nm/g'a ve 48.4 Nm/g'a düştüğünü bildirmişlerdir. NaBH₄ ilaveli hamurlardan elde edilen kağıtların kopma indisinin kontrol örneğine oranla daha düşük olması NaBH₄ ilavesiyle hamur verimindeki meydana gelen artışa bağlanabilir. (Lachenal 2003).

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların kopma indisi hem dövülmemiş hem de dövülmüş hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla azalmıştır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.59). Ancak, 20 gün mantar muameleli M1 pişirmesinden elde edilen dövülmemiş hamurlarından elde edilen kağıtlarda kopma indisi değerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.

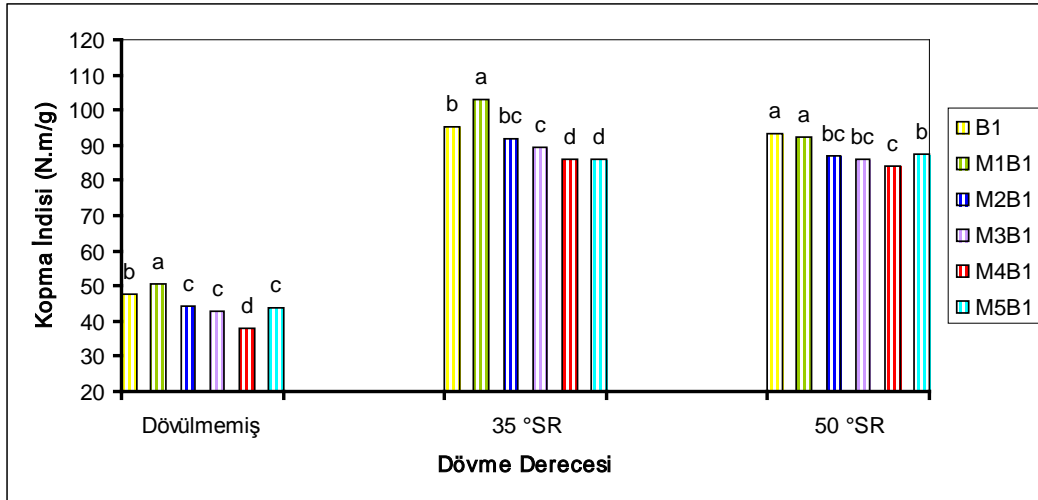


Şekil 3.59 Mantar muamele süresi ile kağıtların kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Mantar muamelesinin kağıtların kopma indisine etkisi üzerine farklı yazarlar tarafından rapor edilen sonuçlar farklılık göstermektedir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) *C. subvermispora* mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus brutia* yongalarından elde ettiği kraft kağıtlarının kopma indisinin mantar muamelesi ile 63.1 Nm/g'dan 60.1 Nm/g'a düştüğünü belirtmişlerdir. Mendonça vd. (2004) *C. subvermispora* mantarı ile 30 gün muamele edilen *Pinus taeda*

(%85) ve *Pinus elliotti* (%15) yonga karışımından ASA pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtlarının kopma indisinin mantar muamelesi ile 81.5 Nm/g'dan 79.6 Nm/g'a düştüğünü tespit etmişlerdir. Buna karşın, Villalba (2003) ise *C. subvermispora* L14807 SS-3 mantarı 4 hafta muamele edilen *Pinus teada* yongalarından elde ettiği kraft kağıtlarının kopma indisinin mantar muamelesi ile arttığını belirtmiştir. Mardones vd. (2006) *C. subvermispora* mantarı ile 15 gün muamele edilen *Eucalyptus nitens* yongalarında kraft pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtların kopma indisinin mantar muamelesi ile 110.2 Nm/g'dan 113.8 Nm/g'a arttığını bildirmişlerdir. Mantar muamelesi ile kopma indisinde meydana gelen azalma, yüksek oranda hemiselüloz içeren kağıtların rijiditesinin yüksek olmasına bağlanabilir (Çöpür ve Tozluoğlu 2007b).

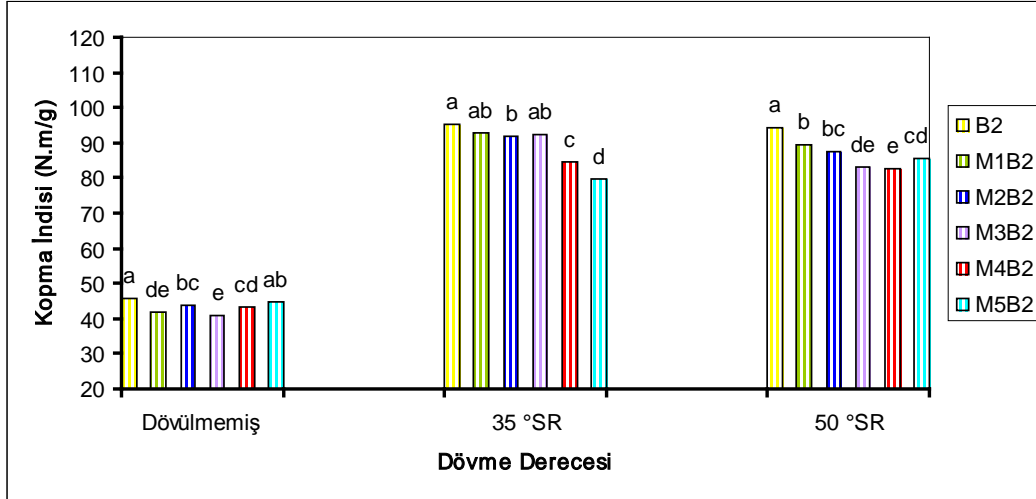
Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.60). Ancak, 20 gün mantar muameleli M1B1 pişirmesinin dövülmemiş ve 35 °SR hamurlarından elde edilen kağıtların kopma indisi değerlerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi değerleri arasındaki farkın istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.60 %0.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

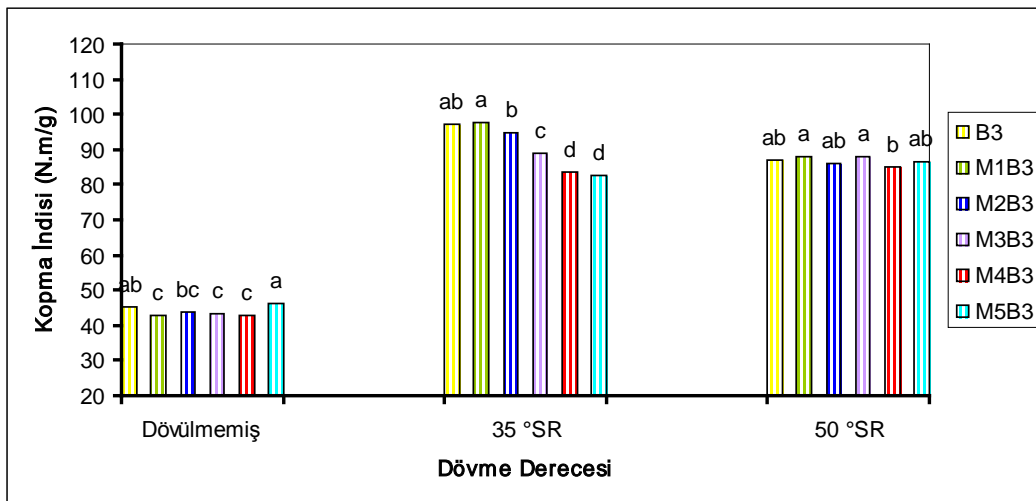
Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.61). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar

muamelesine uğrayan yongalardan %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



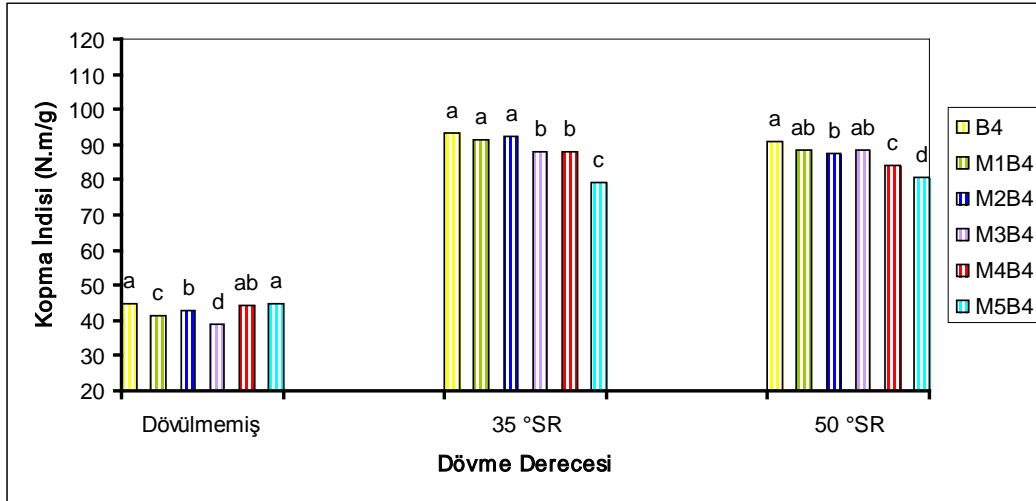
Şekil 3.61 %1 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.62). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.62 %1.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyokraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi inkübasyon süresinin artmasıyla azalmaktadır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.63). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların kopma indisi değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.63 %2 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile kopma indisi değerlerinde meydana gelen değişim.

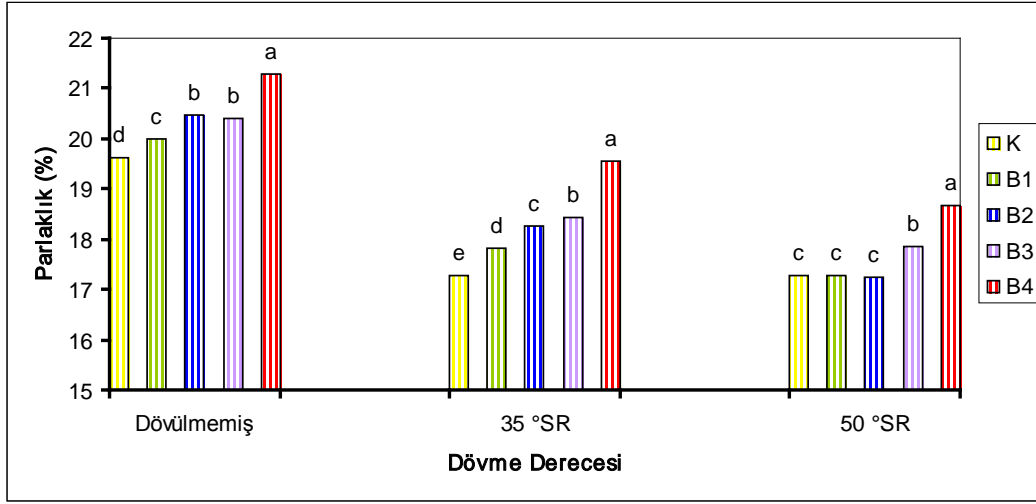
Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği kağıtların kopma indisinin *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile %2 NaBH₄ ilaveli kağıtlarda 62 Nm/g'dan 51.2 Nm/g'a düştüğünü, %4 NaBH₄ ilaveli kağıtlarda 48.4 Nm/g'dan 54 Nm/g'a yükseldiğini tespit etmiştir. Bu çalışmada elde edilen %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile kağıtların kopma indisinde meydana gelen değişim sonuçları literatür ile paralellik göstermektedir.

3.4.2 Kağıtların Optik Özellikleri

3.4.2.1 Parlaklık

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların parlaklığının NaBH₄ ilavesiyle doğrusal olarak arttığı görülmüştür (Tablo 3.4-6, Şekil 3.64). Dövülmemiş ve dövülmüş hamurlarda en yüksek parlaklık %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde elde edilmiştir. Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft

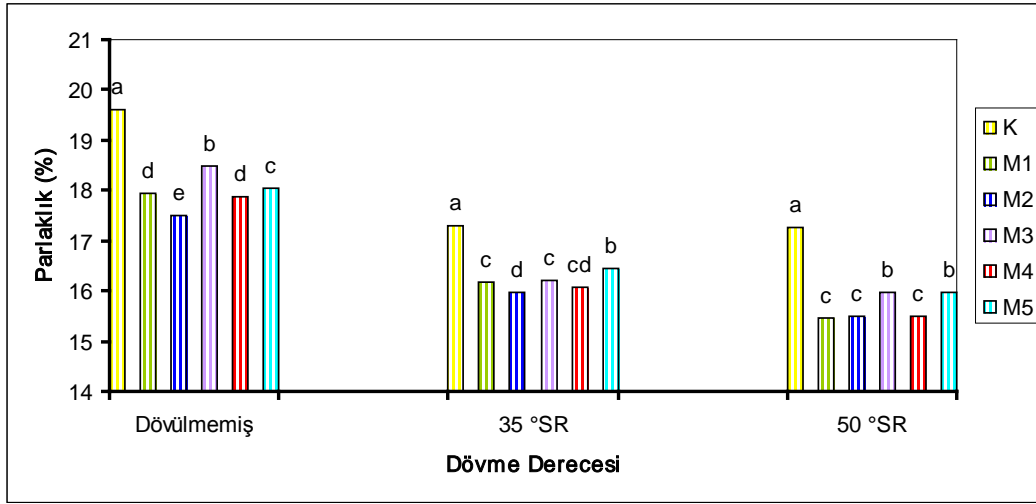
pişirmelerinden elde edilen kağıtların parlaklık değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.64 NaBH₄ ilavesiyle kağıtların parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Bu çalışmada elde edilen NaBH₄ ilavesiyle kağıtların parlaklığında meydana gelen değişim çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilen sonuçlara benzemektedir. Çöpür ve Tozluoğlu (2007a) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettiği kağıtların parlaklığının 16.6'dan sırasıyla 20.3'e ve 27.6'ya yükseldiğini tespit etmiştir. Diğer taraftan, Akgül vd. (2007), İstek ve Özkan (2008) ve İstek ve Gönteki (2009) NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde ettikleri kağıtların parlaklığının NaBH₄ ilavesiyle arttığını belirtmişlerdir.

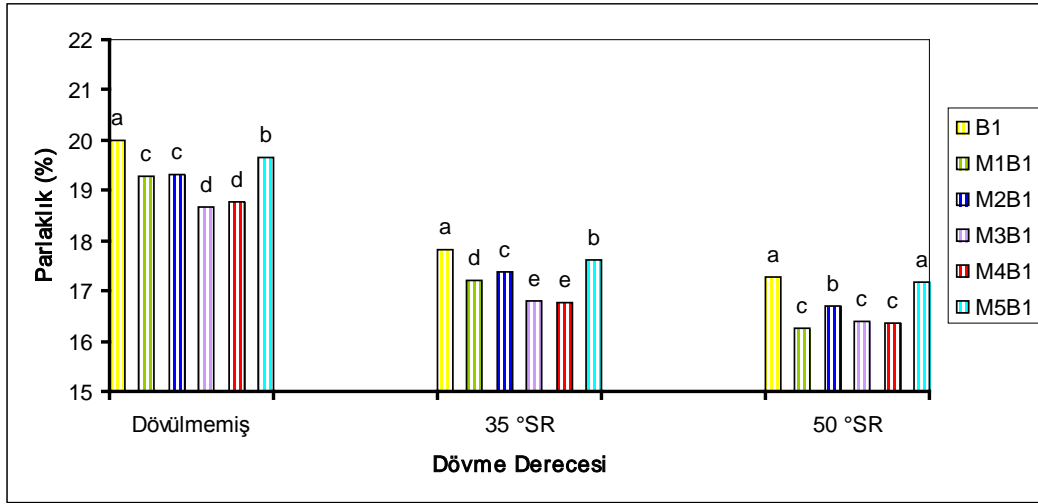
Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların parlaklığının inkübasyon süresinin artmasıyla azalmıştır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.65). En fazla azalma 40 gün mantar muameleli M2 pişirmesinden elde edilen hamurlarında tespit edilmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklık değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.65 Mantar muamele süresi ile kağıtların parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

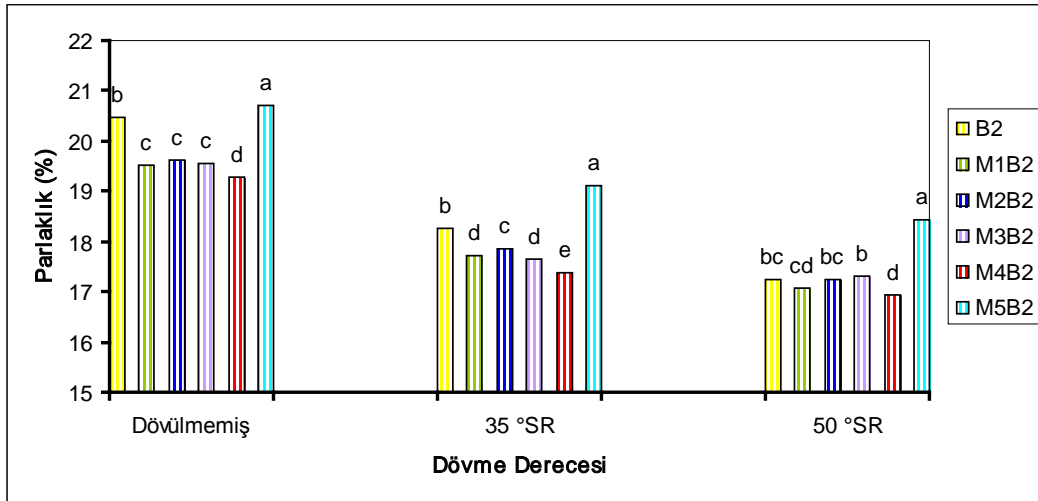
Mantar muamelesinin kağıtların parlaklığı üzerine etkisi tartışmalı bir konu olup, farklı yazarlar tarafından rapor edilen sonuçlar farklılık arz etmektedir. Örneğin, Scott ve Akhtar (1999), Molina vd. (2002), Mendonça vd. (2004), Mardones vd. (2006), Çöpür ve Tozluoğlu (2007b) yaptıkları çalışmalarda mantar muamelesinin kağıtların parlaklığını artırdığını belirtirken, Setliff vd. (1990), Oriaran vd. (1990), Dawson-Andoh vd. (1991), Akhtar vd. (1992, 1993), Kashino vd. (1993), Bustamante vd. (1999) ve Behrendt vd. (2000) mantar muamelesi ile kağıtların parlaklığın azaldığını rapor etmişlerdir.

Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklıklarının inkübasyon süresinin artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.4-6, Şekil 3.66). Bu azalmanın 100 gün mantar muameleli M5B1 hamurlarında daha az olduğu görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklık değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı bulunmuştur.



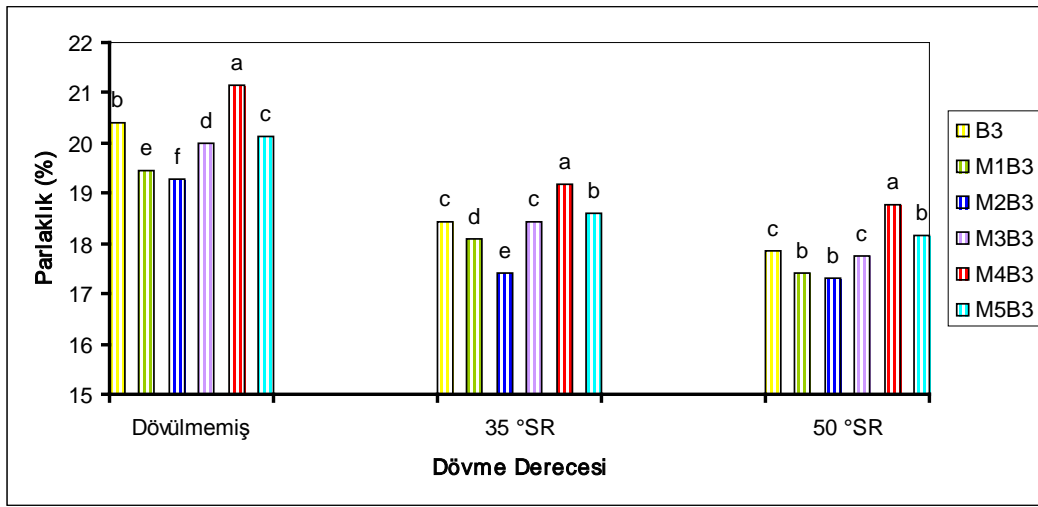
Şekil 3.66 %0.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklıklarının inkübasyon süresinin artmasıyla azalmıştır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.67). Ancak, 100 gün mantar muameleli M5B2 hamurlarının hem dövülmüş, hem de dövülmemiş hamurlarından elde edilen kağıtların parlaklığının kontrol örneğinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklık değerleri arasındaki farkın istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür.



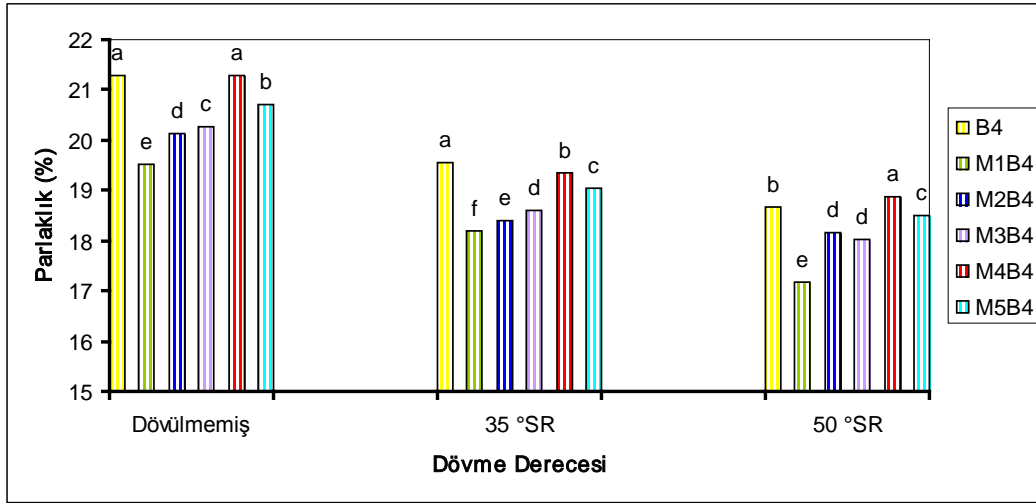
Şekil 3.67 %1 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklıklarının inkübasyon süresinin artmasıyla azaldığı tespit edilmiştir (Tablo 3.4-6, Şekil 3.68). Ancak, 80 gün mantar muameleli M4B3 hamurlarının hem dövülmüş, hem de dövülmemiş hamurlarından elde edilen kağıtların parlaklığının kontrol örneğinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. En düşük parlaklık değerleri 40 gün mantar muameleli M2B3 hamurlarında görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklık değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.68 %1.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklıklarının mantar muamelesi ile azaldığı görülmüştür (Tablo 3.4-6, Şekil 3.69). Ancak, 80 gün mantar muameleli M4B4 hamurlarının 50 °SR hamurlarından elde edilen kağıtların parlaklığının kontrol örneğinden yüksek olduğu tespit edilmiştir. En düşük parlaklık değerleri 20 gün mantar muameleli M1B4 hamurlarında görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların parlaklık değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.

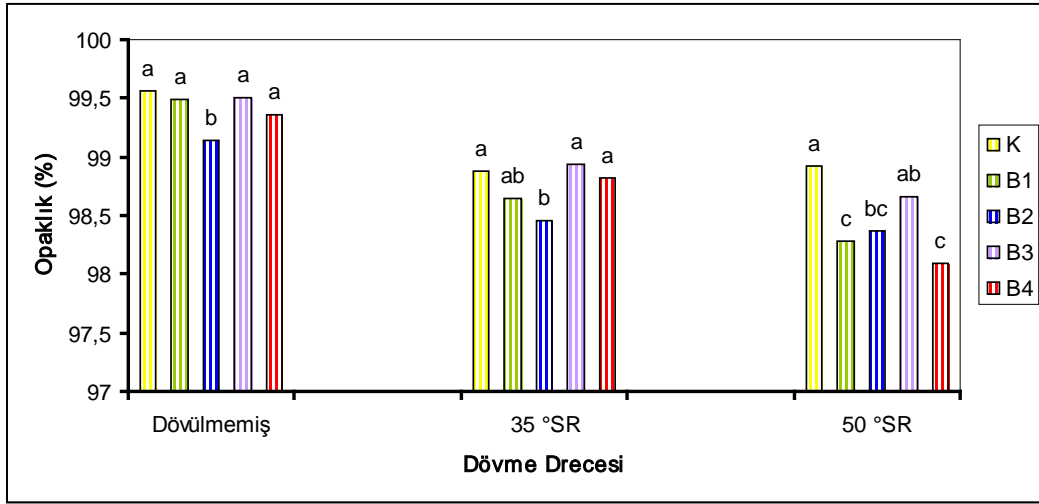


Şekil 3.69 %2 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile parlaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Tozluoğlu (2007) *Pinus brutia* yongalarında %2 ve %4 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmesi ile elde ettiği kağıtların parlaklığının *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarı muamelesi ile %2 NaBH₄ ilaveli kağıtlarda 20.3'den 25.6'ya yükseldiğini, %4 NaBH₄ ilaveli kağıtlarda 27.6'dan 24.6'ya düştüğünü tespit etmiştir. Ancak, bu çalışmada mantar muamelesi ile NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinden elde edilen kağıtların parlaklık değerlerinin azaldığı görülmüştür.

3.4.2.2 Opaklık

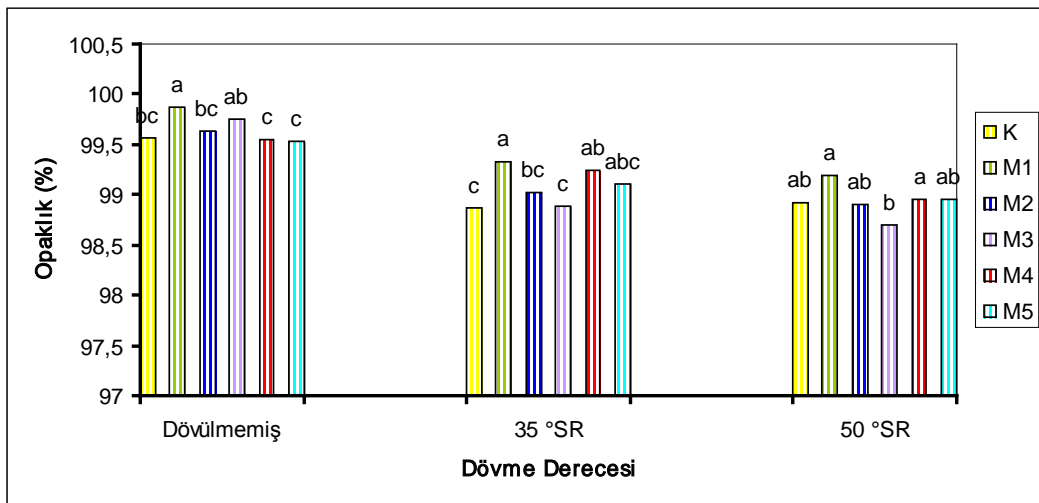
P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların opaklığında NaBH₄ ilavesiyle doğrusal olmayan bir azalma görülmüştür (Tablo 3.4-6, Şekil 3.70). Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen kağıtların opaklık değerleri arasındaki farkın istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.70 NaBH₄ ilavesiyle kağıtların opaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Bu çalışmada NaBH₄ ilavesiyle kağıtların opaklığının azaldığı görülmüştür. Çöpür ve Tozluoğlu (2007a), İstek ve Özkan (2008) ve İstek ve Gönteki (2009) tarafından benzer sonuçlar bildirilmiştir.

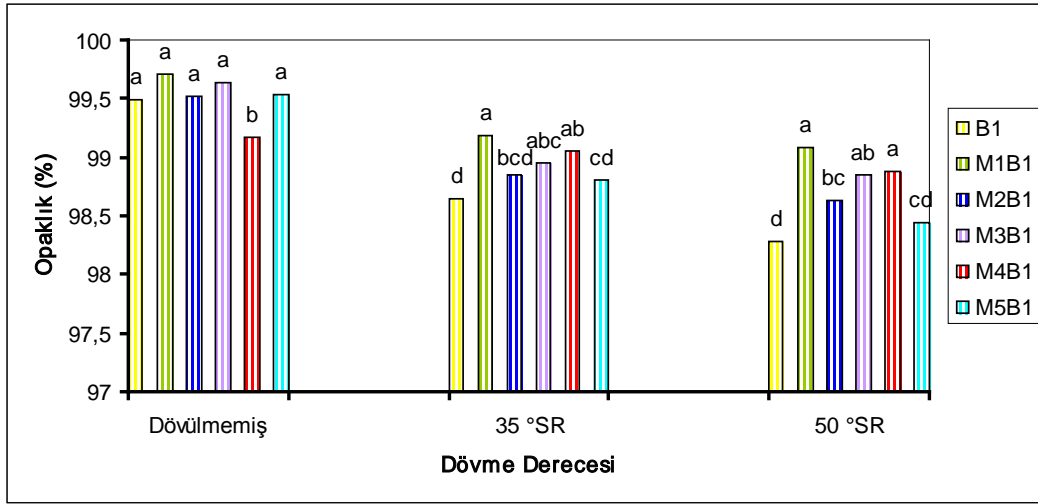
Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların opaklığının 20 ve 80 gün mantar muameleli M1 ve M4 pişirmelerinden elde edilen kağıtlarda arttığı, diğer inkübasyon sürelerinde ise değişmediği tespit edilmiştir (Tablo 3.4-6, Şekil 3.71). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklık değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.71 Mantar muamele süresi ile kağıtların opaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

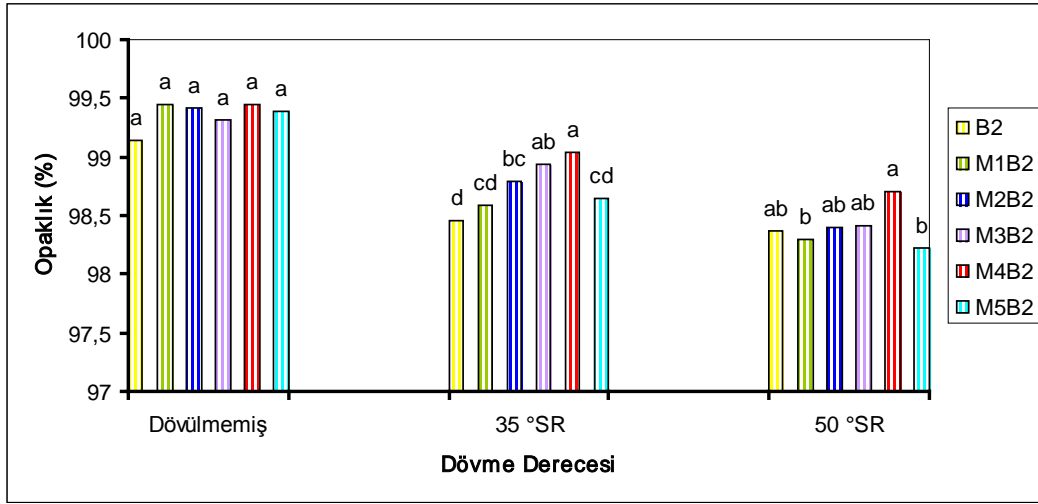
Bu çalışmada mantar muamelesinin kağıtların opaklığını azalttığı görülmüştür. Benzer sonuçlar Çöpür ve Tozluoğlu (2007b), Mardones vd. (2006) ve Dawson-Andoh vd. (1991) gibi araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir.

Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklıkları dövülmemiş hamurlarda 80 gün mantar muameleli M4B1 hamurunda görülen düşüş haricinde değişmezken, dövülmüş hamurlarda artmıştır (Tablo 3.4-6, Şekil 3.72). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklık değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



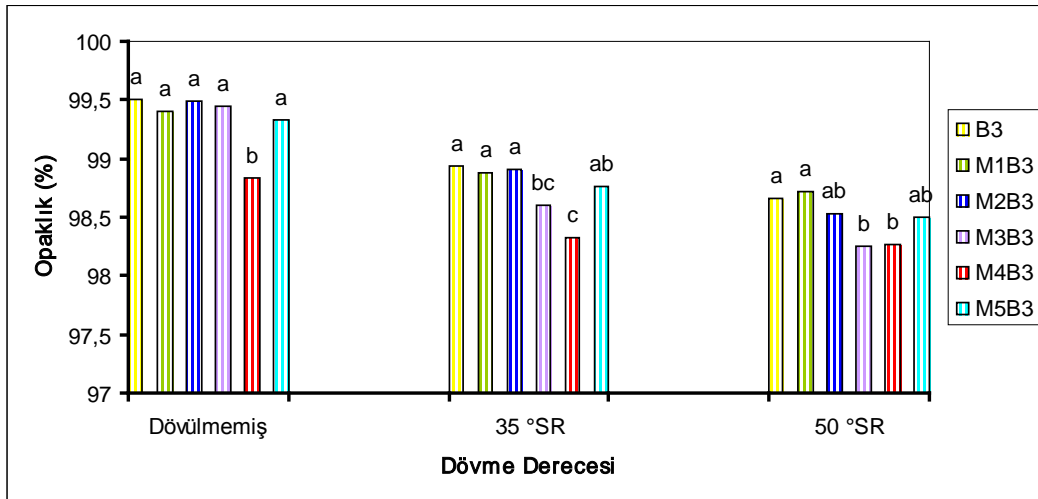
Şekil 3.72 %0.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklıkları dövülmemiş hamurlarda 80 gün mantar muameleli M4B1 hamurunda görülen düşüş haricinde değişmezken, dövülmüş hamurlarda arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.4-6, Şekil 3.73). En yüksek artış, 80 gün mantar muameleli M4B2 hamurunda tespit edilmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklık değerleri arasındaki farkın istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür.



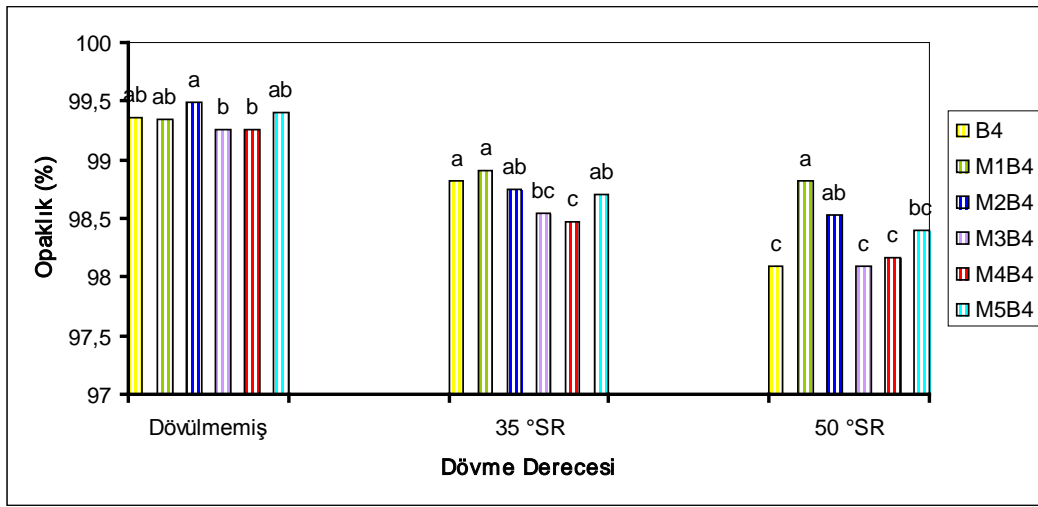
Şekil 3.73 %1 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklık değerlerinin dövülmemiş hamurlarda 80 gün mantar muameleli M4B3 hamurlarında azaldığı görülmüştür (Tablo 3.4-6, Şekil 3.74). Bununla birlikte dövülmüş hamurlarda 60 ve 80 gün mantar muameleli M3B3 ve M4B3 hamurlarında da opaklığın azaldığı tespit edilmiştir. Diğer hamurlarda opaklığın değişmediği görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklık değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.74 %1.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklıklarının dövülmemiş hamurlarda değişmediği tespit edilmiştir (Tablo 3.4-6, Şekil 3.75). Ancak, M3B4 ve M4B4 pişirmelerinin 35 °SR hamurlarda opaklık azalırken, M1B4 ve M2B4 pişirmelerinin 50 °SR hamurlarda opaklığın arttığı tespit edilmiştir. Sonuçlardan da görüldüğü gibi %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile kağıtların opaklığı dövme derecesine göre değişim göstermektedir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklık değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.75 %2 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile opaklık değerlerinde meydana gelen değişim.

3.5 KAĞITLARIN HAVA GEÇİRGENLİĞİ VE YÜZEY DÜZGÜNLÜĞÜ

Kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamurların deneme kağıtlarının hava geçirgenliği ve yüzey düzgünlüğü değerleri belirlenmiştir. Kağıtların hava geçirgenliği ve yüzey düzgünlüğü değerleri Tablo 3.7.'de verilmiştir.

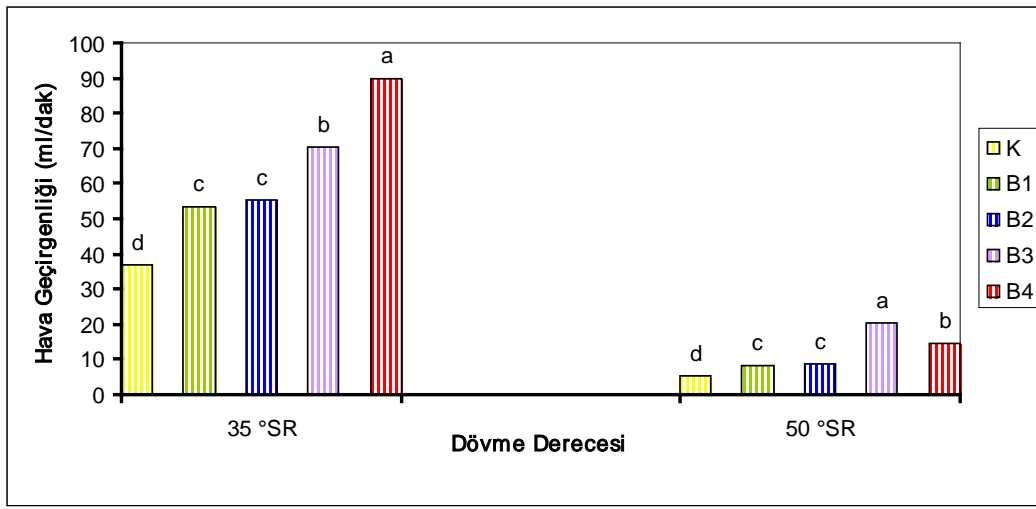
Tablo 3.7 Kağıtlarının hava geçirgenliği ve yüzey düzgünlüğü değerleri.

Örnek	Dövülmemiş	35 SR		50 SR	
	Yüzey Düzgünlüğü (ml/dak.)	Hava Geçirgenliği (ml/dak.)	Yüzey Düzgünlüğü (ml/dak.)	Hava Geçirgenliği (ml/dak.)	Yüzey Düzgünlüğü (ml/dak.)
K	1191.1	36.9	669.2	5.3	605.9
B1	1143.3	53.5	637	8.3	653.3
B2	1095.7	55.4	584.7	8.6	599.9
B3	1188.8	70.3	586.5	20.3	622.3
B4	1143	90	651.1	14.4	796
M1	1097.6	69.9	567.7	15.6	576.1
M1B1	1100.5	74.1	596	18.8	635.9
M1B2	1154.3	66.9	604.7	17.9	619.4
M1B3	1171.5	75.3	555.6	20.2	618.9
M1B4	1178.9	70.9	569.2	17.7	618.1
M2	1120.9	70.9	499.5	19.3	552.7
M2B1	1002.1	69	468.8	18.4	514.6
M2B2	1012.9	71.5	519.7	24	527.2
M2B3	970	66.7	526.2	23.4	576.2
M2B4	1048.4	67.4	538.9	17.9	549.7
M3	1036.8	40.8	498.6	19	542.9
M3B1	1014.8	70	470.4	22.7	525.5
M3B2	1032.8	80	474.8	25.5	489.4
M3B3	927.6	64.3	478.3	20.2	504.8
M3B4	982.1	75.3	469.9	24	543.6
M4	1033.3	93.2	439	28.4	518.2
M4B1	951	87.5	429.9	28.5	498.1
M4B2	879.3	94.3	435.2	26	481.1
M4B3	924.4	87.9	432.4	25.9	464
M4B4	1032.6	81.6	455.1	21.1	502.8
M5	1038.4	68.7	434.3	21.4	495
M5B1	890.3	81.1	423.6	20.4	477.5
M5B2	896.2	81.1	418.4	22	470.6
M5B3	956.8	86.8	432.6	21.8	455.2
M5B4	982.8	68.7	431.7	22.8	471.4

K: Kontrol pişirmesi **B1:** %0.5 NaBH₄ **B2:** %1 NaBH₄ **B3:** %1.5 NaBH₄ **B4:** %2 NaBH₄ **M1:** 20 gün mantar muamelesi **M2:** 40 gün mantar muamelesi **M3:** 60 gün mantar muamelesi **M4:** 80 gün mantar muamelesi **M5:** 100 gün mantar muamelesi.

3.5.1 Hava Geçirgenliği

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların hava geçirgenliğinin NaBH₄ ilavesiyle arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.7, Şekil 3.76). Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı bulunmuştur.

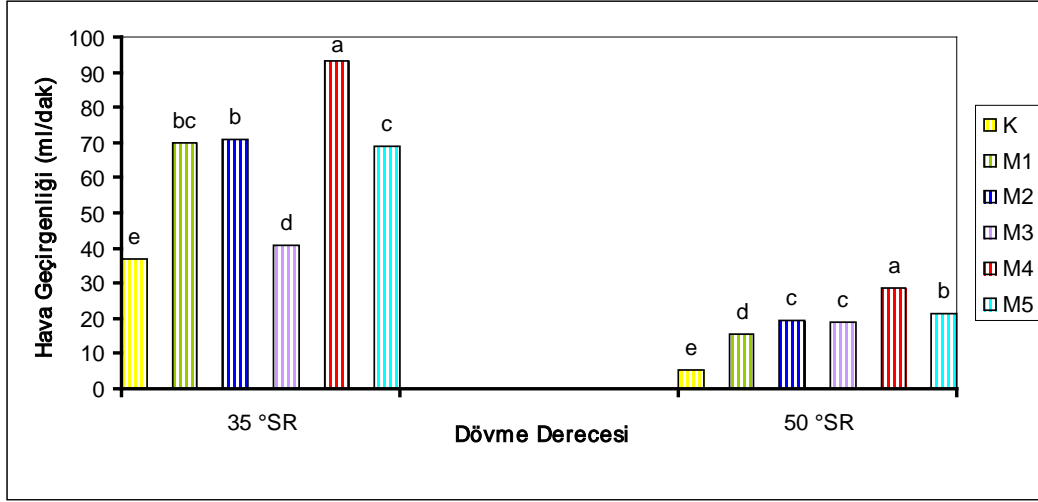


Şekil 3.76 NaBH₄ ilavesiyle kağıtların hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim.

İstek ve Özkan (2008) NaBH₄ ilavesiyle kağıtların hava geçirgenliğinin azaldığını tespit etmişlerdir. Yüksek oranda holoselüloz içeren hamurlarda, dövme esnasında lifler daha fazla saçaklanır ve elde edilen kağıtların hava geçirgenliğinin azalması beklenir. Ancak, bu çalışmada NaBH₄ ilavesi ile kağıtların hava geçirgenliğinin arttığı görülmüştür.

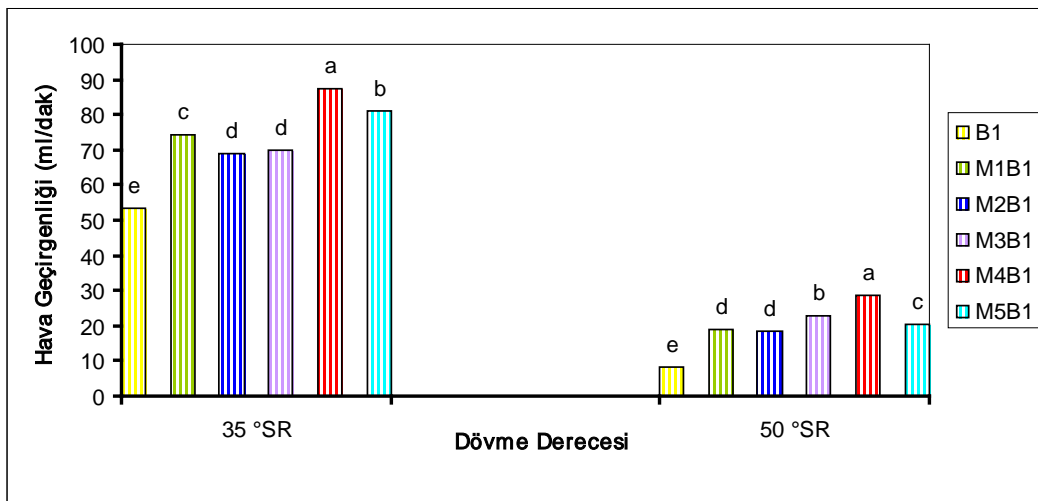
Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların hava geçirgenliği değerlerinin inkübasyon süresinin artmasıyla düzensiz bir şekilde artmıştır (Tablo 3.7, Şekil 3.77). En yüksek hava geçirgenliği değeri 80 gün mantar muameleli M4 hamurunda gerçekleşmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.

Bu çalışmada mantar muamelesi ile kağıtların hava geçirgenliğinin arttığı tespit edilmiştir. Buna karşın Gutierrez vd. (2000b) mantar muamelesi ile kağıtların hava geçirgenliğinin azaldığını tespit etmişlerdir.



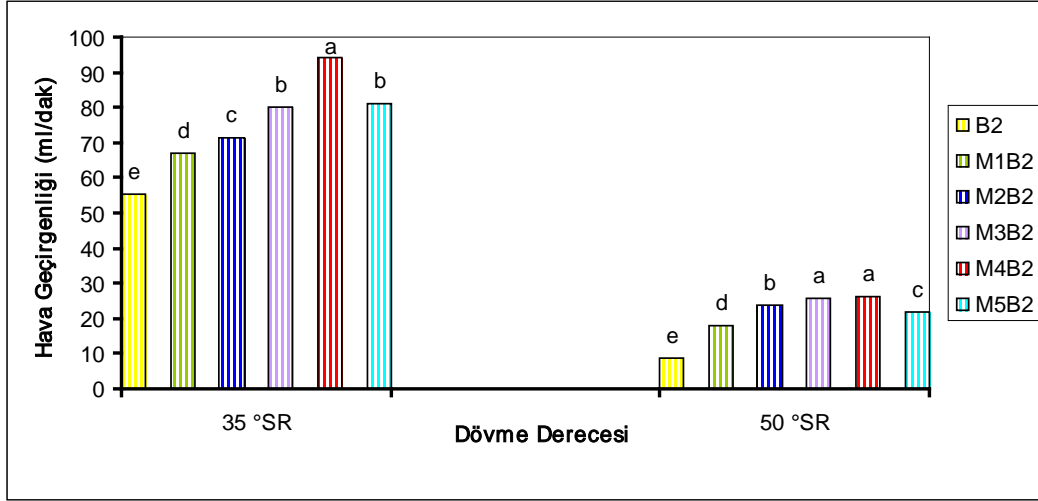
Şekil 3.77 Mantar muamele süresi ile kağıtların hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri inkübasyon süresinin artmasıyla düzensiz bir şekilde artmıştır (Tablo 3.7, Şekil 3.78). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri arasındaki fark istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



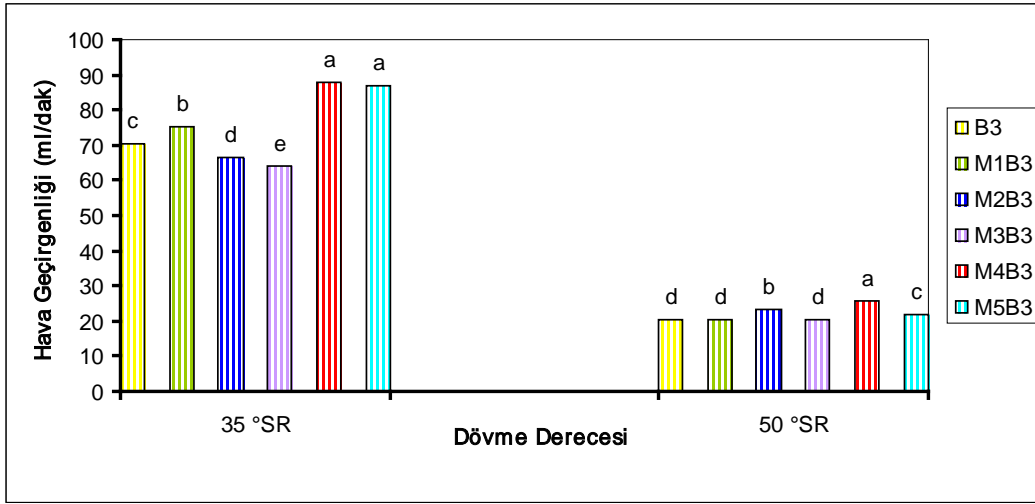
Şekil 3.78 %0.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri inkübasyon süresinin artmasıyla düzensiz bir şekilde artmıştır (Tablo 3.7, Şekil 3.79). En yüksek artış, 80 gün mantar muameleli M4B2 hamurunda tespit edilmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri arasındaki farkın istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür.



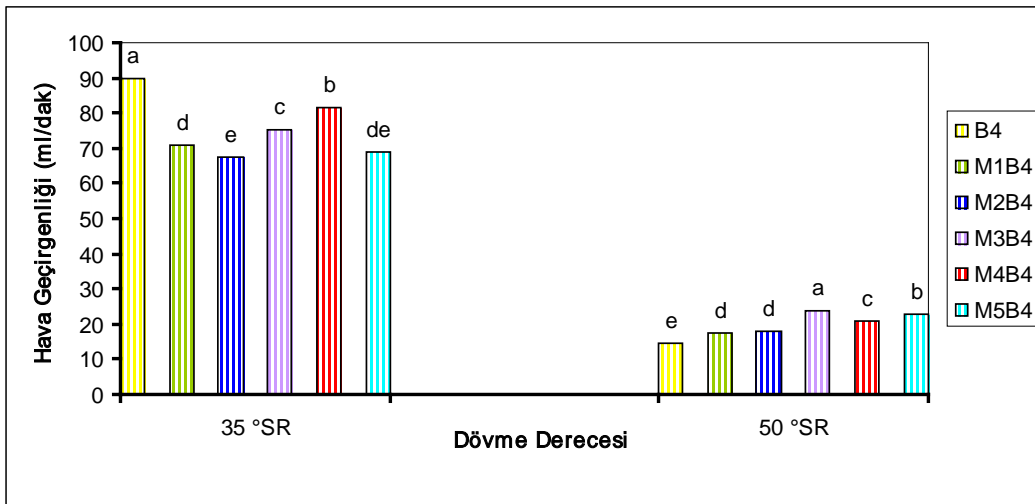
Şekil 3.79 %1 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerlerinin 35 °SR hamurlarda 40 ve 60 gün mantar muameleli M2B3 ve M3B3 hamurlarında azaldığı, diğer inkübasyon sürelerinde arttığı görülmüştür (Tablo 3.7, Şekil 3.80). 50 °SR hamurlarda ise hava geçirgenliği 40, 80 ve 100 gün mantar muameleli M2B3, M4B3 ve M5B3 hamurlarında arttığı, diğer inkübasyon sürelerinde ise değişmediği tespit edilmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların opaklık değerleri arasındaki farkın istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.80 %1.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliğinin 35 °SR hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla azaldığı, 50 °SR hamurlarda ise arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.7, Şekil 3.81). Sonuçlardan da görüldüğü gibi %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmelerinde mantar muamelesi ile kağıtların hava geçirgenliği dövme derecesine göre değişim göstermektedir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların hava geçirgenliği değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.

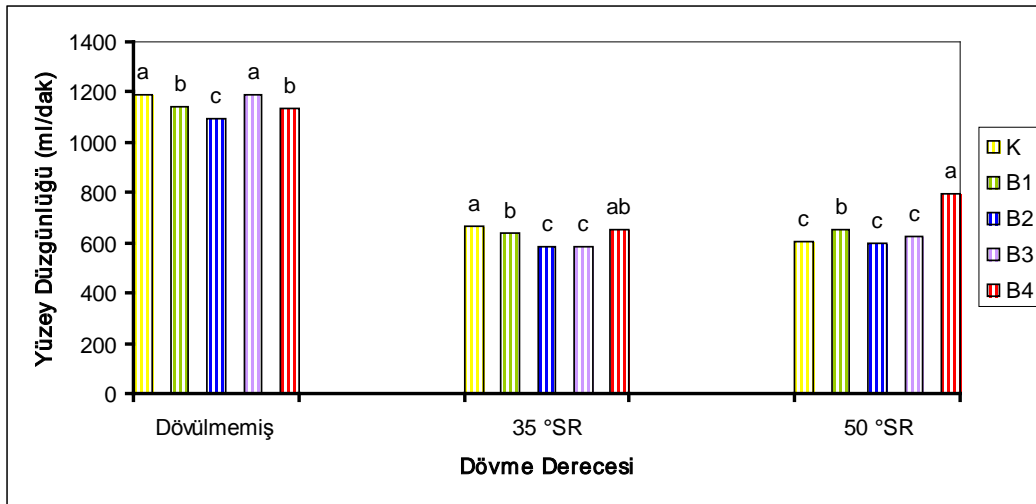


Şekil 3.81 %2 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile hava geçirgenliği değerlerinde meydana gelen değişim.

Bu çalışmada kağıtların hava geçirgenliği değerlerinin mantar muamelesi ve NaBH₄ ilavesinin ayrı ayrı ve birlikte kullanıldığı kraft pişirmelerde arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç kağıtların direnç özelliklerinin düştüğünü göstermektedir.

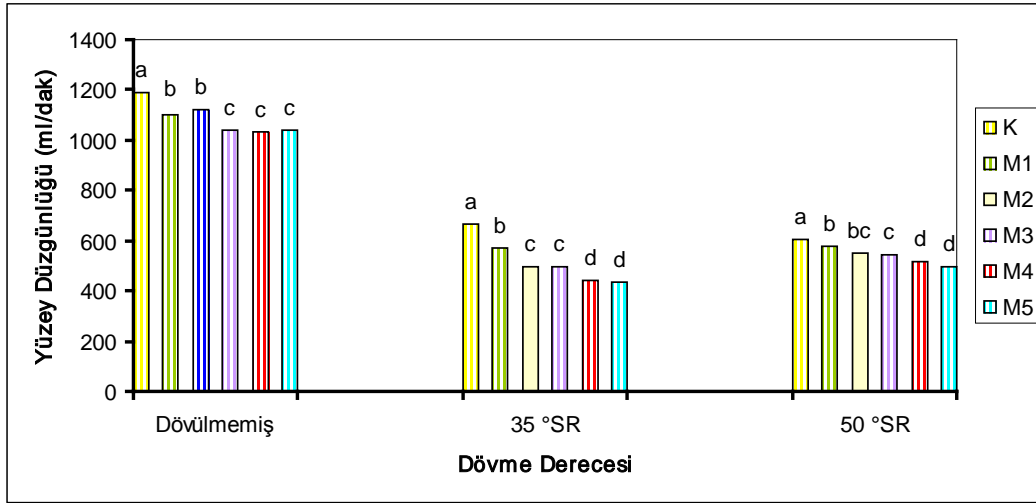
3.5.2 Yüzey Düzgünlüğü

P. nigra yongalarından kraft ve kraft-NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların yüzey düzgünlüğünün dövülmemiş ve 35 °SR hamurlardan elde edilen kağıtlarda arttığı tespit edilmiştir. Ancak, 50 °SR hamurlardan elde edilen kağıtlarda yüzey düzgünlüğünün azaldığı görülmüştür. Farklı oranlarda NaBH₄ ilave edilerek yapılan kraft pişirmelerinden elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğü değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



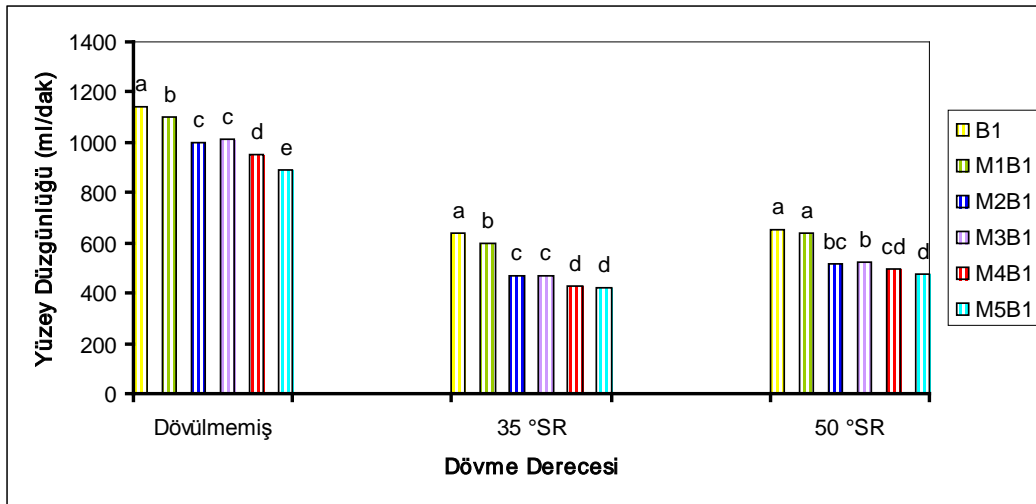
Şekil 3.82 NaBH₄ ilavesiyle kağıtların yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft pişirmeleriyle elde edilen hamurlara ait kağıtların yüzey düzgünlüğü ilerleyen inkübasyon süresiyle artmıştır (Tablo 3.7, Şekil 3.83). En yüksek yüzey düzgünlüğü 100 gün mantar muameleli M5 hamurlarından elde edilen kağıtlarda tespit edilmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğü değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.83 Mantar muamele süresi ile kağıtların yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim.

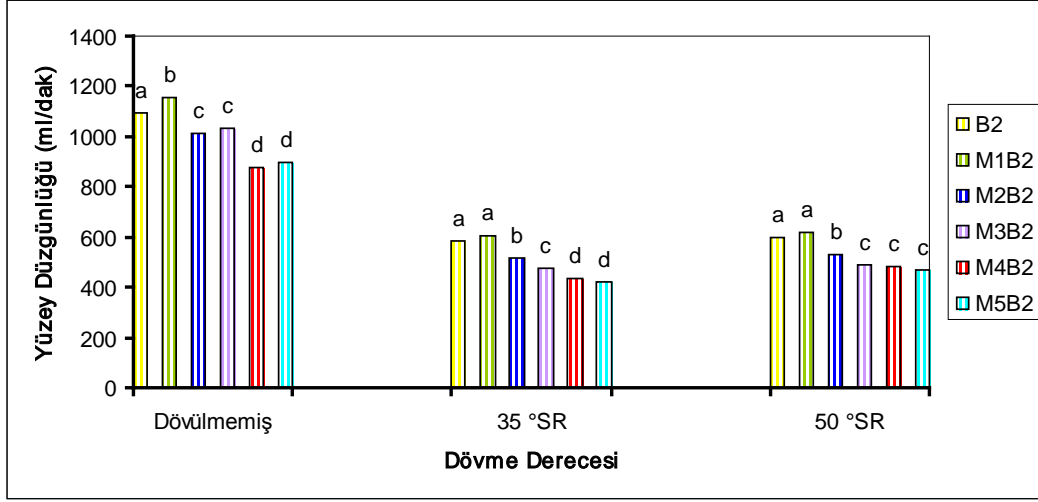
Biyo-kraft-%0.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğünün ilerleyen inkübasyon süresiyle arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.7, Şekil 3.84). En yüksek yüzey düzgünlüğü 100 gün mantar muameleli M5B1 hamurlarından elde edilen kağıtlarda görülmüştür. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %0.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğü değerleri arasındaki farkın istatistikî açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.84 %0.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim.

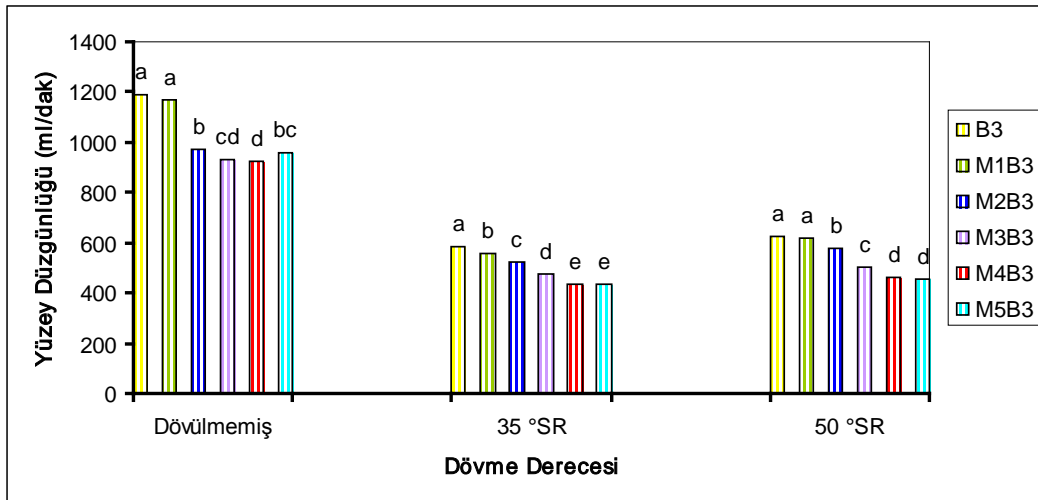
Biyo-kraft-%1 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğünün artan inkübasyon süresiyle arttığı görülmüştür (Tablo 3.7, Şekil 3.85). En yüksek yüzey

düzgünlüğü 100 gün mantar muameleli M5B1 hamurlarından elde edilen kağıtlarda tespit edilmiştir. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğü değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



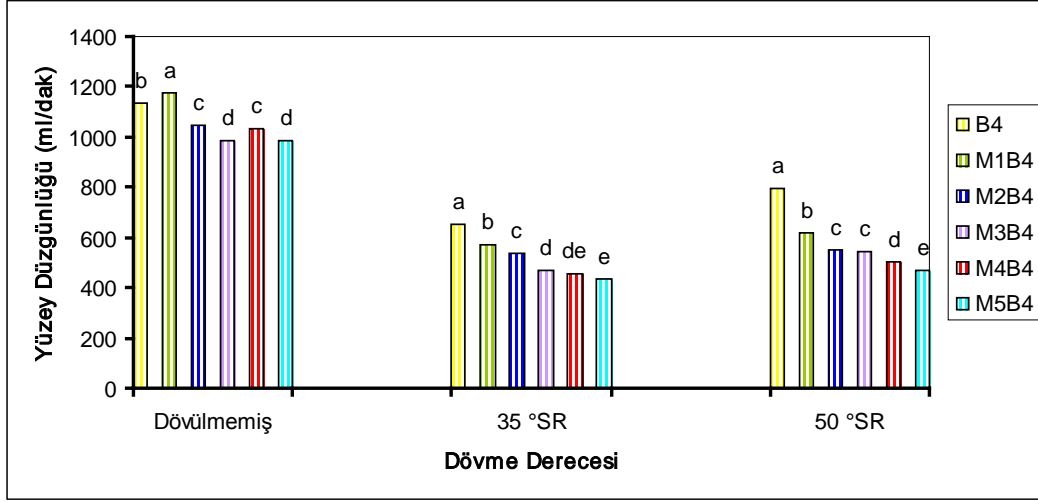
Şekil 3.85 %1 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%1.5 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğünün artan inkübasyon süresiyle arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.7, Şekil 3.86). Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %1.5 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğü değerleri arasındaki farkın istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlı olduğu görülmüştür.



Şekil 3.86 %1.5 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim.

Biyo-kraft-%2 NaBH₄ pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğünün ilerleyen inkübasyon süresiyle arttığı tespit edilmiştir (Tablo 3.7, Şekil 3.87). Ancak, M1B4 pişirmesinden elde edilen dövülmemiş hamurlarda yüzey düzgünlüğü azalmıştır. Farklı inkübasyon sürelerinde mantar muamelesine uğrayan yongalardan %2 NaBH₄ ilaveli kraft pişirmeleriyle elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğü değerleri arasındaki fark istatistiki açıdan %95 güven aralığında anlamlıdır.



Şekil 3.87 %2 NaBH₄ ilaveli kağıtların mantar muamelesi ile yüzey düzgünlüğü değerlerinde meydana gelen değişim.

Bu çalışmada kraft pişirmelerden elde edilen kağıtların yüzey düzgünlüğü değerlerinin mantar muameleli ve NaBH₄ ilaveli pişirmelerde arttığı tespit edilmiştir. Bu sonuç kağıtların baskı kalitesinin daha yüksek olacağını göstermektedir.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, beyaz çürüklük mantarı *Ceriporiopsis subvermispora* ile muamele edilen *Pinus nigra* Arnold yongalarından pişirme koşulları sabit alınıp inkübasyon süreleri 20, 40, 60, 80 ve 100 gün, NaBH₄ oranları %0.5, %1, %1.5 ve %2 şeklinde değiştirilerek yapılan kraft, biyo-kraft, kraft- NaBH₄ ve biyo-kraft-NaBH₄ pişirmelerinden elde edilen hamur ve kağıtların özelliklerini incelenmiştir. İlave olarak, *Ceriporiopsis subvermispora* ile farklı inokülasyon sürelerinde muamele edilen *P. nigra* odunun kimyasal bileşimi üzerine mantar muamelesinin etkileri tespit edilmiştir.

C. subvermispora beyaz çürüklük mantarı ile 20, 40, 60, 80 ve 100 gün muamele edilen *P. nigra* yongalarının ağırlık kayıpları sırasıyla %3.67, %5.62, %7.92, %9.38 ve %10.57 olarak tespit edilmiştir. Elde edilen kimyasal analiz sonuçlarına göre 20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla lignin kayıplarının sırasıyla %2.84, %6.07, %9.02, %10.31 ve %12.14, ekstraktif kaybının ise sırasıyla %15.49, %32.52, %47.12, %54.20 ve %55.09 olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan 20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla holoselüloz oranlarındaki artış sırasıyla %0.90, %2.09, %2.07, %2.67 ve %3.14 olarak tespit edilmiştir. Ayrıca 20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla α -selüloz oranlarındaki azalma sırasıyla %2.02, %5.74, %7.11, %6.67 ve %5.74 olarak belirlenmiştir. Mantar muamelesine uğramamış ve 20, 40, 60, 80, 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların holoselüloz/lignin oranları sırasıyla 2.48, 2.57, 2.69, 2.78, 2.84 ve 2.91 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarının lignini seçici bir şekilde degrade ettiğini göstermektedir.

20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muamelesine uğramış yongaların kontrol yongalarına oranla %1 NaOH çözünürlüğü değerlerindeki artış sırasıyla %42.26, %46.07, %53.93, %59.19 ve

%67.85 olarak tespit edilmiştir. Bununla birlikte inkübasyon süresinin artmasıyla yongalarının sıcak su ve soğuk su çözünürlüğü değerleri de artmıştır. Holoselüloz/lignin oranı ve ekstraktif oranındaki değişimler göz önüne alındığında optimum inkübasyon süresi 100 gün olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan *C. subvermispora* beyaz çürüklük mantarının *P. nigra* yongalarının kimyasal bileşimini önemli ölçüde etkilediği açık bir şekilde görülmektedir.

Kappa numaraları karşılaştırıldığında pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 oranı arttıkça hamurların kappa numarası azaldığı tespit edilmiştir. Mantar muameleli hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların kappa numaraları mantar muamelesinin 20, 60 ve 100. günlerinde azalırken, 80 gününde artmıştır. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH_4 ilaveli edilerek elde edilen hamurlarda ise inkübasyon süresinin artmasıyla kappa numarasının azaldığı görülmüştür. Ancak %2 NaBH_4 ilaveli hamurlarda kappa numarası kontrol örneğine oranla inkübasyon süresinin artmasıyla düzensiz bir şekilde artmıştır. Bu sonuçlara göre yongalara uygulanan mantar muamelesi ve pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 hamurların kappa numarasını olumlu yönde etkilemektedir. Böylece, pişirmelerde istenen kappa numarasına daha erken ulaşılabileceğinden enerji tasarrufu sağlanacaktır.

Hamurların viskozite değerleri incelendiğinde pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 oranı arttıkça hamurların viskozitesini düşürdüğü tespit edilmiştir. Mantar muameleli hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların viskozitesinin düzensiz bir azalma gösterdiği görülmüştür. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH_4 ilaveli edilerek elde edilen hamurlarda ise inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların viskozitelerinin azaldığı görülmüştür. Ancak %2 NaBH_4 ilaveli hamurlarda viskozitenin kontrol örneğine oranla inkübasyon süresinin artmasıyla düzensiz bir şekilde arttığı tespit edilmiştir. Yongalara uygulanan mantar muamelesi ve pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 hamurların viskozitesini olumsuz yönde etkilediği sonuçlardan anlaşılmaktadır.

Pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 oranı arttıkça hamurların elenmiş verimlerinin arttığı görülmüştür. Kontrol örneğinde elenmiş verim %46.42 iken %0.5, %1, %1.5 ve %2 NaBH_4 muamelesi ile elenmiş verim sırasıyla %49.02, %49.47, %50.13 ve %50.80'e yükselmiştir. Mantar muameleli hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elenmiş verimleri mantar muamelesinin 40 ve 80. günlerinde artarken, 20, 60 ve 100. günlerinde azalmıştır. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH_4 ilaveli edilerek elde edilen

hamurlarda ise inkübasyon süresinin artmasıyla elenmiş verimin arttığı tespit edilmiştir. Ancak %0.5 NaBH₄ ilaveli hamurlarda elenmiş verim 60 gün mantar muameleli M3B1 pişirmesi haricinde inkübasyon süresinin artmasıyla azalmıştır. Bu sonuçlara göre pişirme çözeltilisine ilave edilen NaBH₄ hamurların elenmiş verimini olumlu yönde etkilemektedir. Ancak yongalara uygulanan mantar muamelesi farklı inkübasyon sürelerinde farklı sonuçlar vermiştir. Buna karşın mantar muameleli yongalara ilave edilen NaBH₄ hamurların elenmiş verimini olumlu yönde etkilemektedir.

Hamurların elek artığı oranları incelendiğinde pişirme çözeltilisine ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların elek artığı oranı artmaktadır. Ancak, %2 NaBH₄ ilaveli B4 pişirmesinde elde edilen elek artığı oranı kontrol örneğinden daha düşük bulunmuştur. Mantar muameleli hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elek artığı oranlarının azaldığı tespit edilmiştir. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH₄ ilaveli edilerek elde edilen hamurlarda ise inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların elek artıklarının azaldığı görülmüştür. Mantar muamelelisinin yongaların porozitesini artırdığı bu sonuçlardan anlaşılmaktadır. Çünkü yüksek poroziteye sahip yongalara pişirme esnasında çözelti daha iyi nüfuz etmekte ve böylece elek artığı oranı azalmaktadır.

Hamurların belirli serbestlik derecelerine ulaşma süreleri karşılaştırıldığında pişirme çözeltilisine ilave edilen NaBH₄ oranı arttıkça hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma doğrusal olarak artmaktadır. %0.5, %1, %1.5 ve %2 NaBH₄ ilaveli kraft hamurlarının 35 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma sırasıyla %10.3, %12.8, %20.5 ve %30.8 olarak tespit edilmiştir. %0.5, %1, %1.5 ve %2 NaBH₄ ilaveli kraft hamurlarının ulaşma sürelerindeki azalma ise sırasıyla %4.35, %8.7, %16.3 ve %20.65 olarak belirlenmiştir.

Mantar muameleli hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma doğrusal olarak artmaktadır. 20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muameleli hamurlardan elde edilen kraft hamurlarının 35 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma sırasıyla %7.7, %7.7, %15.4, %29.5 ve %30.8 olarak tespit edilmiştir. 20, 40, 60, 80 ve 100 gün mantar muameleli hamurlardan elde edilen kraft hamurlarının 50 °SR'e ulaşma sürelerindeki azalma sırasıyla %2.2, %4.3, %12.0, %23.9 ve %26.1 olarak tespit edilmiştir. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH₄ ilaveli edilerek elde edilen hamurlarda ise hamurların 35 °SR ve 50 °SR'e ulaşma süreleri inkübasyon süresindeki değişim ile doğrusal olmayan bir farklılık göstermiştir. Bu sonuçlar yongalara uygulanan

mantar muamelesi ve pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 hamurların dövme sürelerini kısalttığı ve dövme esnasında enerji tasarrufu sağlanacağını göstermektedir.

Kağıtların sağlamlık özellikleri incelendiğinde pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 oranı arttıkça kağıtların yırtılma indisi, patlama indisi ve kopma indisi değerlerinin azaldığı görülmektedir. Mantar muameleli hamurlardan elde edilen kağıtlarda inkübasyon süresinin artmasıyla kağıtların yırtılma indisi, patlama indisi ve kopma indisi değerlerinin azaldığı tespit edilmiştir. Ancak, 20 gün mantar muameleli M1 pişirmesinden elde edilen dövülmemiş hamurlarından elde edilen kağıtlarda kopma indisi, aynı pişirmeden elde edilen 35 °SR ve 50 °SR kağıtlarda yırtılma ve patlama indisi değerlerinin kontrol örneğine oranla arttığı görülmüştür. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH_4 ilaveli edilerek elde edilen hamurlarda ise kağıtların sağlamlık özelliklerinin inkübasyon süresindeki değişim ile doğrusal olmayan bir farklılık göstermiştir. Bu sonuçlar yongalara uygulanan mantar muamelesi ve pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 'ün kağıtların sağlamlığını olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir.

Kağıtların parlaklık değerleri karşılaştırıldığında pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 oranı arttıkça kağıtların parlaklığının doğrusal olarak arttığı görülmüştür. Dövülmemiş ve dövülmüş hamurlarda en yüksek parlaklık %2 NaBH_4 ilaveli B4 pişirmesinde elde edilmiştir. Mantar muameleli hamurlarda inkübasyon süresinin artmasıyla kağıtların parlaklığının azaldığı tespit edilmiştir. En fazla azalma 40 gün mantar muameleli M2 pişirmesinden elde edilen hamurlarda tespit edilmiştir. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH_4 ilave edilerek elde edilen hamurlarda ise kağıtların parlaklığının inkübasyon süresinde ve dövme derecesindeki değişim ile doğrusal olmayan bir farklılık göstermiştir. Bu sonuçlar yongalara uygulanan mantar muamelesi parlaklığı olumsuz yönde etkilediğini, NaBH_4 'ün ise kağıtların parlaklığını olumlu yönde etkilediğini göstermektedir.

Kağıtların opaklığı pişirme çözeltisine ilave edilen NaBH_4 oranı arttıkça doğrusal olmayan bir azalma göstermiştir. Mantar muameleli hamurlardan elde edilen kağıtlarda inkübasyon süresinin artmasıyla kağıtların opaklığının doğrusal olmayan bir değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH_4 ilave edilerek elde edilen hamurlarda ise kağıtların sağlamlık özelliklerinin inkübasyon süresi ve dövme derecesindeki değişim ile doğrusal olmayan bir farklılık göstermiştir.

Piştirme çözeltilisine ilave edilen NaBH_4 oranı arttıkça kağıtların hava geçirgenliğinin arttığı tespit edilmiştir. Yüzey düzgünlüğünün ise dövülmemiş ve 35 °SR hamurlardan elde edilen kağıtlarda arttığı, 50 °SR hamurlardan elde edilen kağıtlarda azaldığı görülmüştür. Mantar muameleli hamurlardan elde edilen kağıtlarda inkübasyon süresinin artmasıyla kağıtların hava geçirgenliğinin ve yüzey düzgünlüğünün arttığı görülmüştür. Mantar muameleli yongalardan farklı oranlarda NaBH_4 ilaveli edilerek elde edilen hamurlarda ise kağıtların hava geçirgenliğinin ve yüzey düzgünlüğünün arttığı görülmüştür. Bu sonuçlar yongalara uygulanan mantar muamelesi ve piştirme çözeltilisine ilave edilen NaBH_4 'ün kağıtların yüzey düzgünlüğünü olumlu yönde etkilerken, hava geçirgenliğini olumsuz yönde etkilediğini göstermektedir. Yüzey düzgünlüğü artan kağıtların baskı kalitesi daha iyi olacaktır.

Kağıt hamurları ve deneme kağıtları üzerinde yapılan analiz ve test sonuçlarına göre, elenmiş verim bakımından M3B4, hamurların elek artığı oranı ve kapa numarası bakımından M4B3, hamurların dövülebilirliği bakımından M4B1, kağıtların sağlamlık özellikleri bakımından M1B1, kağıtların parlaklığı bakımından M4B4, kağıtların yüzey düzgünlüğü bakımından M5B2 optimum piştirme olarak seçilmiştir.

Biyolojik kağıt hamuru üretiminin ticarileşmesindeki en büyük engel yongalarda inkübasyon süresinde görülen kontaminasyon ve hammaddenin üretime alınabilmesi için geçen sürenin fazla olmasıdır. Bu eksikliklerin giderilebilmesi için daha fazla araştırma yapılmalıdır.

Mantar muamelesi ile hammaddenin karbonhidratlarında meydana gelen azalma son ürünlerdeki direnç kaybına neden olmaktadır. Ancak yongaların ekstraktif oranını azalttığı için hem üretimdeki zift problemini hem de atık su zehirliliğini azalttığı göz önünde bulundurulmalıdır. Daha seçici delignifikasyon sağlayan mantarların tespit edilmesi için bu konuda daha fazla araştırma yapılmalıdır. Ayrıca, enzimler kullanılarak biyolojik kağıt hamuru üretiminin etkinliğinin artırılmasına yönelik yapılan çalışmaların sayısı artırılmalıdır.

Sonuç olarak, mantar muameleli ve muamelesiz hammaddelerde NaBH_4 'ün hamur verimini artırması, rafinörde ve piştirme esnasında harcanan süreyi kısaltarak enerji tasarruf sağlaması gibi avantajları nedeniyle NaBH_4 yüksek sağlamlık özellikleri gerektirmeyen ürünlerde kullanılabilir. Ancak, bu pişirmelerin siyah çözeltilerinin geri kazanılmasının kolaylaştırılması gerekmektedir. Buna ilave olarak, ülkemizin zengin bor rezervleri göz önünde bulundurulduğunda ve NaBH_4 'ün daha ucuza üretilmesi durumunda, borlu bileşiklerin hem

kağıt hamuru üretiminde hem de kağıt hamuru ağartma endüstrisinde daha fazla kullanılacaktır.

KAYNAKLAR

- Affleck R R ve Ryan R G** (1969) Pitch control in a kraft pulp mill. *Pulp and Paper Magazine Canada*, 70 (12): 563-567.
- Ahmed A, Scott G M, Akhtar M ve Myers G C** (1998) Biokraft pulping of kenaf and its bleachability. *Tappi Proceedings North American Nonwood Fiber Symposium*, Atlanta, Georgia, 231-238.
- Akamatsu I, Yoshihara K, Kamishima H ve Fuji T** (1984) Influence of white-rot fungi on poplar chips and thermo-mechanical pulping of fungi-treated chips. *Mokuzai Gakkaishi*, 30: 697-702.
- Akgül M, Çöpür Y ve Temiz S** (2007) A comparison of kraft and kraft-sodium borohydrate brutia pine pulps. *Building and Environment*, 42: 2586-2590.
- Akhtar M, Attridge M C, Myers G C, Kirk T K ve Blanchette R A** (1992) Biomechanical pulping of loblolly pine with different strains of the white-rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora*. *Tappi Journal*, 75 (2): 105-109.
- Akhtar M, Attridge M C, Myers G C ve Blanchette R A** (1993) Biomechanical pulping of loblolly pine chips with selected white-rot fungi. *Holzforschung*, 47: 36-40.
- Akhtar M, Lentz M J, Blanchette R A ve Kirk T K** (1997) Corn steep liquor lowers the amount of inoculum for biopulping. *Tappi Journal*, 80 (6): 161-164.
- Akhtar M, Blanchette R A, Myers G ve Kirk K** (1998a) An overview of biomechanical pulping research. *Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry*, ed. Young R and Akhtar M, John Wiley and Sons, New York, 309-340.
- Akhtar M, Scott G M, Swaney R E ve Kirk T K** (1998b) Overview of biomechanical and biochemical pulping research. *Enzyme applications in fiber processing*. ed. Eriksson, K-EL, Cavaco-Paulo A, American Chemical Society, Washington, DC, 15-27.
- Akhtar M, Swaney R E, Horn E G, Myers G C, Scott G M, Lentz M J ve Skyes M S** (1999) Biomechanical Pulping: A Mill-Scale Evaluation. *International Mechanical Pulping Conference*.
- Ali M ve Sreekrishnan T R** (2001) Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review. *Advances in Environmental Research*, 5: 175-196.
- Allen L H** (1980) Mechanism and control of pitch deposition in newsprint mill. *Tappi Journal*, 63 (2): 81-87.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Allen L H** (1988) Pitch control during the production of aspen kraft pulp. *Pulp and Paper Canada*, 89: 87-91.
- Allen L H, Sitholé B B, MacLeod J M, Lapointe C L ve McPhee F J** (1991) The importance of seasoning and barking in the kraft pulping of aspen. *Journal of Pulp Paper Science*, 17 (3): 85-91.
- Ateş S v e Kırıcı H** (2001) Kraft pişirmelerinde verim ve delignifikasyonu iyileştirme çalışmaları. *Kastamonu Eğitim Dergisi*, 9 (1): 197-206.
- Atik C, İmamoğlu S ve Bermek H** (2006) Impact of xylanase pre-treatment on peroxide bleaching stage of biokraft pulp. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 58: 22-26.
- Backa S, Gierer J, Reitberger T ve Nilsson T** (1993) Hydroxyl radical activity associated with the growth of white-rot fungi. *Holzforschung*, 47: 181-187.
- Baeza J ve Freer J** (2000) Chemical characterization of wood and its components, Chapter 8. *Wood and cellulosic chemistry*. ed. David N.-S. Hon and Nobuo Shiraishi, CRC Press, 275-384.
- Bajpai P, Bajpai P K, Akhtar M ve 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 ve Singh S** (2004) Biochemical pulping of wheat straw. *Tappi Journal*, 3(8): 3-6.
- Bar-Lev S S ve Kirk T K** (1982) Fungal treatment can reduce energy requirements for secondary refining of TMP. *Tappi Journal*, 65 (10): 111-113.
- Béguin P ve Aubert J P** (1994) The biological degradation of cellulose. *FEMS Microbiology Reviews*, 13: 25-58
- Behrendt C J ve Blanchette R A** (1997) Biological processing of pine logs for pulp and paper production with *Phlebiopsis gigantea*. *Applied and Environmental Microbiology*, 63 (5): 1995-2000.
- Behrendt C J, Blanchette R A, Akhtar M, Scott A E, Iverson S ve Williams D P** (2000) Biomechanical pulping with *Phlebiopsis gigantea* reduced energy consumption and increased paper strength. *Tappi Journal Peer Reviewed Paper*.
- Blanchette R A, Otjen L, Effland M J ve Eslyn W E** (1985) Changes in structural and chemical components of wood delignified by fungi. *Wood Science and Technology*, 19: 35-46.
- Blanchette R A, Burnes T A, Leatham G F ve Effland M J** (1988a) Selection of white rot fungi for biopulping. *Biomass*, 15: 93-101.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Blanchette R A, Obst J R, Hedges J I ve Weliky K** (1988b) Resistance of hardwood vessels to degradation by white rot basidiomycetes. *Canadian Journal of Botany*, 66: 1841-1847.
- Blanchette R A, Leatham G F, Attridge, M C, Akhtar M ve Myers G C** (1991) Biomechanical pulping with *C. subvermispota*. U. S. Patent No. 5055159.
- Blanchette R A, Burnes T A, Eerdmans M M ve Akhtar M** (1992a) Evaluating isolates of *Phanerochaete chrysosporium* and *Ceriporiopsis subvermispota* for use in biological pulping processes. *Holzforschung*, 46: 109-115.
- Blanchette R A, Farrell R L, Burnes T A, Wendler P A, Zimmerman W, Brush T S ve Snyder R A** (1992b) Biological control of pitch in pulp and paper production by *Ophiostoma piliferum*. *Tappi Journal*, 75 (12): 102-106.
- Blanchette R, Krueger E, Haight J, Akhtar M ve Akin D** (1997) Cell wall alteration in loblolly pine wood decayed by the white-rot fungus, *Ceriporiopsis subvermispota*. *Journal of Biotechnology*, 53: 203-213.
- Blanchette R A, Behrendt C D, Williams D, Iverson S, Akhtar M ve Enebak S A** (1998) A new approach to effective biopulping: Treating logs with *Phlebiopsis gigantea*. 7th *International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*, June, 16-19. Oral Presentations Vancouver, BC Canada, Vol.A: 51-54.
- Breen A ve Singleton F L** (1999) Fungi in lignocellulose breakdown and biopulping. *Current Opinion in Biotechnology*, 10: 252-258.
- Brush T S, Farrell R L ve Ho C** (1994) Biodegradation of wood extractives from southern yellow pine by *Ophiostoma filiferum*. *Tappi Journal*, 77 (1): 155-159.
- Bujanovic B, Cameron J H ve Yılmaz N** (2003) Comparative studies of kraft and kraft-borate pulping of black spruce. *Journal of Pulp and Paper Science*, 29 (6): 190-196.
- Bujanovic B, Cameron J H ve Yılmaz N** (2004) Some properties of kraft and kraft-borate pulps of different wood species. *Tappi Journal*, 3 (6): 3-6.
- Bustamante P, Ramos J, Zuniga V, Sabharwal H S ve Young R A** (1999) Biomechanical pulping of bagasse with the white rot fungi *Ceriporiopsis subvermispota* and *Pleurotus ostreatus*. *Tappi Journal*, 82 (6): 123-128.
- Cardona-Barrau D ve Lachenal D** (2001) Action of oxygen on the carbohydrates of a kraft pulp. The influence of a sodium borohydride pre-treatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 21 (2): 169-179.
- Casey J P** (1980) *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*. Vol. 1. Third Edition, Wiley Interscience Publisher Inc, New York, 409.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Chen C L, Chang H M ve 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 ve Kirk T K** (1983) Carboxylic acids produced through oxidative cleavage of aromatic rings during degradation of lignin in spruce wood by *Phanerochaete chrysosporium*. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 3 (1): 35-37.
- Chen T, Wang Z, Zhou Y, Breuil C, Aschim O K, Yee E ve Nadeau L** (1995) Using solid-phase extraction to assess why aspen causes more pitch problems than softwoods in kraft pulping. *Tappi Journal*, 78 (10): 143-149.
- Choi J W, Choi D H, Ahn S H, Lee S S, Kim M K, Meier D, Faix O ve Scott G M** (2006) Characterization of trembling aspen wood (*Populus tremuloides* L.) degraded with the white rot fungus *Ceriporiopsis subvermispora* and MWLs isolated thereof. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 64: 415-422.
- Christensen P K** (1981) *Wood and Pulping Chemistry Lecture Notes*, Trondheim NTH, Institut for Treforedlingskjemi, Norway.
- Christov L P, Akhtar M ve Prior B A** (1998) The potential of biosulfite pulping in dissolving pulp production. *Enzyme and Microbial Technology*, 23: 70-74.
- Costa S M, Gonçaves A D ve Esposito E** (2005) *Ceriporiopsis subvermispora* used in delignification of sugarcane bagasse prior to soda/antraquinone pulping. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 121: 695-706.
- 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.
- Çöpür Y, Kiemle D, Stipanovic A, Koskinen J ve Makkonen H** (2003) ¹H-NMR spectroscopic determination of carbohydrates and yield in Pine and Maple pulps. *Paperi Ja Puu*, 85 (3): 158-162.
- Çöpür Y ve Tozluoğlu A** (2007a) A comparison of kraft, PS, kraft-AQ and kraft-NaBH₄ pulps of Brutia pine. *Bioresource Technology*, 99: 909-913.
- Çöpür Y ve Tozluoğlu A** (2007b) The effect of AQ and NaBH₄ on bio-kraft delignification (*Ceriporiopsis subvermispora*) of brutia pine chips. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 60: 126-131.
- Dahl C F** (1884) Process of manufacturing cellulose from wood, US patent 296,935.
- Dawson-Andoh B E, Morrell J J, Bierman C J ve 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.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Diaconescu V ve Petrovan S** (1976) Kinetics of sulfate pulping with addition of sodium borohydride. *Cellulose Chemistry and Technology*, 10 (3): 357-378.
- Dix N J ve Webster J** (1995) *Fungal Ecology*. Chapman & Hall, Cambridge, Great Britain, 549.
- Dorado J, Almendros G, Camarero S, Martinez A T, Vares T ve Hatakka A** (1999) Transformation of wheat straw in the course of solid-state fermentation by four ligninolytic basidiomycetes. *Enzyme Microbial Technology*, 25: 605-612.
- Dorado J, Claassen F W, Lenon G, Van Beek T A, Wijnberg J B P A, Sierra-Alvarez R** (2000) Degradation and detoxification of softwood extractives by sapstain fungi. *Bioresource Technology*, 71: 13-20.
- Dorado J, Van Beek T A, Claassen F W ve Sierra-Alvarez R** (2001) Degradation of lipophilic wood extractive constituents in *Pinus sylvestris* by the white-rot fungi *Bjerkandera* sp. and *Trametes versicolor*. *Wood Science and Technology*, 35: 117-125.
- Dunlop-Jones N, Jialing H ve Allen L H** (1991) An analysis of the acetone extractives of the wood and bark from fresh trembling aspen: Implications for deresination and pitch control. *Journal of Pulp and Paper Science*, 17 (2): 60-66.
- Eberhardt T L, Han J S, Micales J A ve Young R A** (1994) Decay resistance in conifer seed cones: role of resin acids as inhibitors of decomposition by white rot fungi. *Holzforschung*, 48: 278-284.
- Enoki A, Tanaka H ve Fuse G** (1988) Degradation of lignin related compounds, pure cellulose and wood components by white-rot and brown-rot fungi. *Holzforschung*, 42: 85-93.
- Eriksson K E, Ander P, Henningson B, Nilsson T ve Goodell B** (1976) Method for producing cellulose pulp. US Patent No. 3962033.
- Eriksson K E ve Vallander L** (1982) Properties of pulps from thermomechanical pulping of chips pretreated with fungi. *Svensk Papperstidning*, 6: R33-R38.
- Eriksson K E L, Blanchette R A ve Ander P** (1990) *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components*. Springer, Berlin, Germany, 416.
- Eroğlu H** (1990) *Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi*. KTÜ Orman Fakóltesi, Genel yayın No:149, Fakólte Yayın No. 44, 623 s.
- Faix O, Mozuch M D ve Kirk T K** (1985) Degradation of gymnosperm (guaiacyl) vs. angiosperm (syringyl/guaiacyl) lignins by *Phanerochaete chrysosporium*. *Holzforschung*, 39: 203-208.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Farrell R L, Blanchette R A, Brush T S, Hadar Y, Iverson S, Krisa K, Wendler P A ve Zimmerman W** (1993) CartapipTM: a biopulping product for control of pitch and resin acid problems in pulp mills. *Journal of Biotechnology*, 30: 115-122.
- Fengel D ve Wegener G** (1989) Extractives. *Wood chemistry, ultrastructure, reactions*, Walter de Gruyter, Berlin, 182-226.
- Ferraz A, Mendonca R ve Silva F T** (2000a) Organosolv delignification of white- and brown-rotted *Eucalyptus grandis* hardwood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75: 18-24.
- Ferraz A, Rodriguez J, Freer J ve Baeza J** (2000b) Formic acid/acetone-organosolv pulping of white-rotted *Pinus radiata* softwood. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 75: 1190-1196.
- Ferraz A, Rodriguez J, Freer J ve Baeza J** (2000c) Estimating chemical composition of biodegraded pine and eucalyptus by DRIFT spectroscopy and multivariate analysis. *Bioresource Technology*, 74: 201-212.
- Ferraz A, Guerra A ve Mendonça R** (2000d) Characterization of residual wood components in samples biotreated by the biopulping fungus *Ceriporiopsis subvermispora*. *TAPPI Pulping/Process & Product Quality Conference*, CD-ROM, Boston, USA.
- Ferraz A, Parra C, Freer J, Baeza J ve Rodriguez J** (2000e) Characterization of white zones produced on *Pinus radiata* wood chips by *Ganoderma australe* and *Ceriporiopsis subvermispora*. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16: 641-645.
- Ferraz A, Rodriguez J, Freer J ve Baeza J** (2001) Biodegradation of *Pinus radiata* softwood by white- and brown-rot fungi. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 17: 31-34.
- Ferraz A, Córdova A M ve Machuca A** (2003) Wood biodegradation and enzyme production by *Ceriporiopsis subvermispora* during solid-state fermentation of *Eucalyptus grandis*. *Enzyme and Microbial Technology*, 32: 59-65.
- Fischer K ve Messner K** (1992) Adsorption of lipase on pulp fibers during biological pitch control in paper industry. *Enzyme and Microbial Technology*, 14: 470-473.
- Fischer K, Akhtar M, Blanchette R A, Burnes T A, Messner K ve Kirk T K** (1994) Reduction of resin content in wood chips during experimental biological pulping processes. *Holzforschung*, 48: 285-290.
- Flournoy D S, Paul J A, Kirk T K ve Highley T L** (1993) Changes in the size and volume pores in sweetgum wood during simultaneous rot by *Phanerochaete chrysosporium* Burds. *Holzforschung*, 47: 297-301.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Franco H, Freer J, Rodriguez J, Baeza J, Elissetche J P ve Mendonça R** (2006) Kraft pulping of *Drimys winteri* wood chips biotreated with *Ganoderma australe*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 196-200.
- Gabir S ve Khristov T** (1973) Kraft cooks of papyrus (*Cyperus papyrus* L.) stalks in the presence of sodium borohydride. *Tseluloza Khartiya*, 4 (6): 12-18.
- Garg S K ve Modi D R** (1999) Decolorization of pulp-paper mill effluents by white-rot fungi. *Critical Reviews in Biotechnology*, 19: 85-112.
- Gianfreda L, Xu F ve Bollag J M** (1999) Laccases: A useful group of oxidoreductive enzymes. *Bioremediation*, 3 (1): 1-26.
- Goodell B, Jellison J, Liu J, Daniel G, Paszczynski A, Fekete F, Krishnamurthy, Jun L ve Xu G** (1997) Low molecular weight chelators and phenolic compounds isolated from wood decay fungi and their role in the fungal biodegradation of wood. *Journal of Biotechnology*, 53: 133-162.
- Guerra A, Mendonca R ve Ferraz A** (2002) Characterization of the residual lignins in *Pinus taeda* biodegraded by *Ceriporiopsis subvermispota* by using in situ CuO oxidation and DFRC methods. *Holzforschung*, 56: 157-160.
- Guerra A, Mendonca R ve Ferraz A** (2003) Molecular weight distribution of wood components extracted from *Pinus taeda* biotreated by *Ceriporiopsis subvermispota*. *Enzyme and Microbial Technology*, 33: 12-18.
- Guerra A, Mendonça R, Ferraz A, Lu F ve Ralph J** (2004) Structural Characterization of Lignin During *Pinus taeda* Wood Treatment with *Ceriporiopsis subvermispota*, *Appl. Environ. Microbiol.*, 70 (7): 4073-4078.
- Guerra A, Mendonça R ve Ferraz A** (2005) Bio-chemimechanical pulps from *Eucalyptus grandis*: strength properties, bleaching, and brightness. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 25: 203-216.
- Gutierrez A, Del Rio J, Martinez M J ve Martinez A T** (1999) Fungal degradation of lipophilic extractives in *Eucalyptus globulus* wood. *Applied and Environmental Microbiology*, 65 (4): 1367-1371.
- Gutierrez A, Martinez M, Del Rio J, Romero J ve Martinez A** (2000a) Biological removal of lipophilic extractives involved in pitch deposition during manufacturing of high quality pulp from Eucalipt wood. *Tappi Pulping/Process & Product Quality Conference*, Tappi Press, Boston, MA, Nov. 5-8,
- Gutierrez A, Martinez M J, Del Rio J C, Romero J, Canaval J, Lenon G ve Martinez A T** (2000b) Fungal pretreatment of Eucalyptus wood can strongly decrease the amount of lipophilic extractives during chlorine free kraft pulping. *Environmental Science and Technology*, 34: 3705-3709.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Hafizoğlu, H** (1982) *Orman Ürünleri Kimyası*. KTÜ. Orman Fakültesi, KTÜ Basımevi, Fakülte Yayın No. 52, Trabzon, s.245
- Hammel K E** (1996) Fungal degradation of lignin. *Driven by Nature: Plant Litter Quality and Decomposition*. eds. G. Cadisch and K. E. Giller, CABI, 33-45.
- Hammel K, Kapich A, Jensen ve Ryan Z** (2002) Reactive oxygen species as agents of wood decay by fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 30: 445-453.
- Han J S ve Rowell J S** (1997) Chemical composition of agro-based fibers, Chapter 5. *Paper and Composites from Agrobased Resources*. eds. R. M. Rowell, R. A. Young and J. K. Rowell, CRC Press, 83-134.
- Hatakka A** (1994) Lignin-modifying enzymes from selected white-rot fungi: production and role in lignin degradation. *FEMS Microbiology Reviews*, 13: 125-135.
- Henningsson B H, Henningsson M ve Nilsson T** (1972) Defibration of wood by the use of a white-rot fungus. Royal College of Forestry, Stockholm. *Research Notes*, 78 :1-26.
- Highley T L** (1999) Biodeterioration of wood (Chapter 13). *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*. Forest Products Laboratory, USDA Forest Service, Madison, Wisconsin, 1-16.
- Hunt C, William K, Horn E ve Houtman C** (2004) A biopulping mechanism: Creation of acid groups on fiber. *Holzforschung*, 58: 434-439.
- Idárraga G, Ramo J, Young R A, Denes F ve Zuñiga V** (2001) Biomechanical Pulping of *Agave sisalana*. *Holzforschung*, 55: 42-46.
- İslam M N, Karim M R ve Malinen R O** (2008) Beneficial effects of fungal treatment before pulping and bleaching of *Acacia mangium* and *Eucalyptus camaldulensis*. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 32: 331-338.
- İstek A, Sivrikaya H, Eroğlu H ve Gülsoy S K** (2005a) Biodegradation of *Abies bornmulleriana* (Mattf.) and *Fagus orientalis* (L.) by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 55: 63-67.
- İstek A, Eroğlu H, Özkan İ ve Gülsoy S K** (2005b) The effect of sodium borohydride on (NaBH₄) on *Populus tremula* L. kraft pulp yield. *First International Workshop, Novel Technology in Pulp and Paper Industry*, 28-29 Sep., Kahramanmaraş, 18-25.
- İstek A ve Özkan İ** (2008) Effect of sodium borohydride on *Populus tremula* L. kraft pulping. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 32: 131-136.
- İstek A ve Gönteki E** (2009) Utilization of sodium borohydride (NaBH₄) in kraft pulping process. *Journal of Environmental Biology*, 30: 5-6.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Jeffries T W** (1994) Biodegradation of lignin and hemicelluloses. *Biochemistry of microbial degradation*, ed. C. Ratledge, Kluwer, Dordrecht, 233-277.
- Johannes C ve Majcherczyk A** (2000) Natural mediators in the oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons by laccase mediator systems. *Applied and Environmental Microbiology*, 66: 524-528.
- Johnsrud S C, Fernandez N, Lopez P, Guitierrez, I, Saez A ve Eriksson K E** (1987) Properties of fungal pretreated high yield bagasse pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2: 47-52.
- Jong E D, Chandra R P ve Saddler J N** (1997) Effects of a fungal treatment on the brightness and strength properties of a mechanical pulp from douglas-fir. *Bioresource Technology*, 61: 61-68.
- Jurasek LC ve Paice M G** (1990) The Effect of inoculum on bleaching of hardwood kraft pulp with *Coriolus versicolor*. *Journal of Pulp and paper Science*, 16: 78-82.
- Kang K Y, Jo B M, Oh J S ve 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.
- Kapich A N, Jensen K A ve Hammel K E** (1999) Peroxyl radicals are potential agents of lignin biodegradation. *FEBS Letters*, 461: 115-119.
- Karlsson S, Holmbom B, Spetz P, Mustranta A ve Buchert J** (2001) Reactivity of *Trametes* laccases with fatty and resin acids. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 55: 317-320.
- Kashino Y, Nishida T, Tahhara Y, Fujita K, Kondo R ve Sakai K** (1993) Biomechanical pulping using white-rot fungus IZU-154. *Tappi Journal*, 76 (12): 167-171.
- Katz S, Liebergott N ve Scallan A M** (1981) A mechanism for the alkali strengthening of mechanical pulps. *Tappi Journal*, 64: 97-100.
- Kawase K** (1962) Chemical components of wood decayed under natural conditions and their properties. *Journal of Faculty of Agriculture Hokkaido University*, 52: 186-245.
- Khaustova L G, Ioffe G M, Pen R Z ve Ignat'eva N I** (1971) Pulp from larchwood: Kraft cooks of larchwood with liquors containing reducing agents and sulfur. *Lesnoi Zhurnal*, 14 (3): 101-106.
- Kırcı H** (2003) *Kâğıt Hamuru Endüstrisi Ders Notları*. 2. Baskı, K.T.Ü. Yayın No. 72, Trabzon, 291 s.
- Kirk T K ve Farrell R L** (1987) Enzymatic combustion: the microbial degradation of lignin. *Annual Review of Microbiology*, 41: 465-505.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Kirk K ve Cullen D** (1998) Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white rot fungi. *Environmental friendly technologies for pulp and paper industry*, eds. R. A. Young , M. Akhtar, Wiley, New York, 273-307.
- Kocurek M A** (1989) *Pulp and paper manufacture Alkaline Pulping*. Vol.5, Third Edition, Tappi Press, Atlanta, USA, 637.
- Kuhad R C, Singh A ve Eriksson K E L** (1997) Microorganisms and enzymes involved in the degradation of plant fiber cell walls. *Advances in Biochemical Engineering/ Biotechnology*, 57: 45-125
- Lachenal D** (2003) Reasons for yield loss in Kraft cooking. Possible strategies for yield increase, <http://cerig.efpg.inpg.fr/EFPG-days/2003> (21.06.2009).
- Laine J ve Stenius P** (1997) Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial kraft pulps. *Paperi Ja Puu*, 79: 257-266.
- Lawson L ve Still C** (1957) The Biological Decomposition of Lignin-Literature Survey, *Tappi Journal*, 40 (9): 56-80.
- Leach J M ve Thakore A N** (1976) Toxic constituents in mechanical pulping effluents. *Tappi Journal*, 59: 129-132.
- Leatham G, Myers G C, Wegner T H ve Blanchette R A** (1990a) Biomechanical pulping of aspen chips: Paper strength and optical properties resulting from different fungal treatments. *Tappi Journal*, 73 (3): 249-255.
- Leatham G, Myers G C ve Wegner T H** (1990b) Biomechanical pulping of aspen chips: energy saving resulting from different fungal treatments. *Tappi Journal*, 73 (5): 197-200.
- Leatham G ve Myers G C** (1990c) A PFI mill can be used to predict biomechanical pulp strength properties. *Tappi Journal*, 73 (4): 192-197.
- Leone R ve Breuil C** (1998) Filamentous fungi can degrade aspen steryl esters and waxes. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 41: 133-137.
- Leonowicz A, Matuszewska A, Luterek J, Ziegenhagen D, Wojtas- Wasilewska M, Cho N S, Hofrichter M ve Rogalski J** (1999) Biodegradation of lignin by white rot fungi. *Fungal Genet. Biol*, 27: 175-185.
- Leonowicz A, Cho NS, Luterek J, Wilkolazka A, Wojtas-Wasilewska M, Matuszewska A, Hofrichter M, Wesenberg D, Rogalski J** (2001) Fungal laccase: properties and activity on lignin. *Journal of Basic Microbiology*, 41: 185-227.
- Lindholm C A** (1993) *Pulping Technology Lecture Notes*, Vol: 2, Helsinki University, Otoniemi, Finland.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Lindström T, Söremark C ve Westman L** (1977) The influence on paper strength of dissolved and colloidal substances in white water. *Svensk Papperstiding*, 80: 341-345.
- Malherbe S ve Cloete T E** (2002) Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 1 (2): 105–114.
- Mardones L, Gomide J L, Freer J, Ferraz A ve Rodriguez J** (2006) Kraft pulping of *Eucalyptus nitens* wood chips biotreated by *Ceriporiopsis subvermispota*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81: 608-613.
- Martínez-Iñigo M J, Immerzeel P, Gutierrez A, del Río J C Sierra-Alvarez R** (1999) Biodegradability of extractives in sapwood and heartwood from scots pine by sapstain and white rot fungi. *Holzforschung*, 53: 247-252.
- Martínez-Iñigo M J, Claassen F W, Joseleau B, Van Beek T A, Lenon G ve Sierra-Alvarez R** (2000a) Evaluation of fungal capacity for detoxification of extractives in scots pine sapwood. *Environmental Technology*, 21: 569-575.
- Martínez-Iñigo M J, Gutierrez A, del Río J C, Martínez M J ve Martínez A T** (2000b) Time course of fungal removal of lipophilic extractives from *Eucalyptus globulus* wood. *Journal of Biotechnology*, 84: 119-126.
- Masarin F, Pavan P C, Vicentim M P, Souza-Cruz P B, Loguercio C ve Ferraz A** (2009). Laboratory and mill scale evaluation of biopulping of *Eucalyptus grandis* Hill ex Maiden with *Phanerochaete chrysosporium* RP-78 under non-aseptic conditions. *Holzforschung*, 63 (3): 259-263.
- Mendonça R, Guerra A ve Ferraz A** (2002) Delignification of Pinus teada wood chips treated with *Ceriporiopsis subvermispota* for preparing high-yield kraft pulps. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77: 411-418.
- Mendonça R, Ferraz A, Kordsachia O ve Patt R** (2004) Alkaline sulfite/anthraquinone pulping of pine wood chips biotreated with *Ceriporiopsis subvermispota*. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79: 584-589.
- Messner K, Masek S, Srebotnik E ve Techt G** (1992) Fungal pretreatment of wood chips for chemical pulping. *Biotechnology in Pulp and Paper Industry*, ed. A. Kuwahara and M. Shimada, UNI Publishers, Tokyo, 9-13.
- Micales J A ve Hans J S** (1994) Chemical composition and fungitoxic activities of pine cone extractives. *Biodeterioration Research 4*. eds. G. C. Llewellyn, W.V. Dashek, and C.E. O’Rear. Plenum Press. New York. 317-332.
- Mohiuddin G, Rashid M, Rahman M, Hasib S A ve Razzaque A** (2005) Biopulping of whole jute plant in soda-anthraquinone (AQ) and kraft processes. *Tappi Journal*, 4 (3): 23-27.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Molina J G, Allison B ve Valenzuela C** (2002) Characteristics and results of radiata pine kraft bleached biopulp. *Iberoamerican Congress on Pulp and Paper Research*.
- Mosai S, Wolfaardt J F, Prior B A ve Christov L P** (1999). Evaluation of selected white-rot fungi for biosulfite pulping. *Bioresource Technology*, 68: 89-93.
- Musha Y ve Goring D A I** (1975) Distribution of syringyl and guaiacyl moieties in hardwoods as indicated by ultraviolet microscopy. *Wood Science and Technology*, 9: 45-58.
- Oriaran T P, Labosky P Jr ve Blankenhorn P R** (1990) Kraft pulp and papermaking properties of *Phanerochaete chrysosporium* degraded aspen. *Tappi Journal*, 73 (7), 147-152.
- Oriaran T P, Labosky P Jr ve Blankenhorn P R** (1991) Kraft pulp and Papermaking properties of *Phanerochaete chrysosporium* degraded red oak. *Wood and Fiber Science*, 23 (3): 316-327.
- Orth A, Royse D ve Tien M** (1993) Ubiquity of lignin degrading peroxidase among various wood-degrading fungi. *Applied Environmental Microbiology*, 59: 4017-4023.
- Otjen L, Blanchette R, Effland M ve Leatham G** (1987) Assessment of 30 white rot basidiomycetes for selective lignin degradation. *Holzforschung*, 41: 343-349.
- Örså F ve Holmbom B** (1994) A convenient method for the determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. *Journal of Pulp and Paper Science*, 20 (12): 361-366.
- Pere J, Siika-Aho M ve Viikari L** (2000) Biomechanical pulping with enzymes: Response of coarse mechanical pulp to enzymatic modification and secondary refining. *Tappi Journal*, 83 (5): 1-8.
- Pérez J, Muñoz-Dorado J, Rubai T de la ve Martínez J** (2002) Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *International Microbiology*, 5: 53-63.
- Petterson S E ve Rydholm S A** (1961) Hemicelluloses and paper properties of birch pulps. Part 3. *Svensk Papperstidning*, 64 (1): 4-17.
- Pilon L, Bathe M C, Desrochers M ve Jurasek L** (1982) Fungal treatment of mechanical pulps, its effect on paper properties. *Biotechnology and Bioengineering*, 24: 2063-2076.
- Reddy C A** (1995) The potential for white-rot fungi in the treatment of pollutants. *Current Opinion in Biotechnology*, 6 (3): 320-328.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Reis C J ve Libby C E** (1960) An experimental study of the effect of *Fomes pini* (Thore) Lloyd on the pulping qualities of pond pine *Pinus serotina* (Michx) cooked by the sulfate process. *Tappi Journal*, 43: 489-499.
- Rocheleau M J, Sitholé B B, Allen L H, Iverson S, Farrell R ve Noël Y** (1998) Fungal treatment of aspen chips for resin reduction: A laboratory evaluation, *Journal of Pulp and Paper Science*, 24 (2): 37-42.
- Rydholm S A** (1965) *Pulping processes*. First Edition, Interscience Publishers, 1269.
- Sabharwal H S, Akhtar M, Blanchette R A ve Young R A** (1994) Biomechanical pulping of kenaf. *Tappi Journal*, 77 (12): 105-112.
- Sabharwal H S, Akhtar M, Blanchette R A ve Young R A** (1995) Refiner mechanical and biomechanical pulping of jute. *Holzforschung*, 49: 537-544.
- Sachs I B, Leatham G, Myers G C ve Wegner T H** (1990) Distinguishing characteristics of biomechanical pulp. *Tappi Journal*, 73 (9): 249-254.
- Sachs B I, Blanchette R A, Cease K R ve 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.
- Samuelsson L, Mjaberg P J, Hartler N, Vallander L ve Eriksson K E** (1980) Influence of fungal treatment on the strength versus energy relationship in mechanical pulping. *Svensk Papperstidning*, 8: 221-225.
- Scallan A M** (1983) The effect of acidic groups on the swelling of pulps: A review. *Tappi Journal*, 66: 73-75.
- Scott G M, Akhtar M, Lentz M, Sykes M ve Abubakr S** (1995a) Environmental Aspects of Biosulfite Pulping. *Proceedings of the 1995 Tappi Environmental Conference*, Tappi Press, Atlanta, GA, 1155-1161.
- Scott G M, Akhtar M ve Lentz M** (1995b) Fungal Pretreatment of Wood Chips for Sulfite Pulping. *Proceedings of the 1995 Tappi Pulping Conference*, Tappi Press, Atlanta GA, 355-361.
- Scott G M, Akhtar M, Lentz M, Sykes M ve Abubakr S** (1996) Biosulfite Pulping using *Ceriporiopsis subvermispota*. *Biotechnology in the Pulp & Paper Industry: Recent Advances in Applied and Fundamental Research*, eds. E. Srebotnik and K. Messner, Vienna, Austria, 217-220.
- Scott G M, Akhtar M, Lentz M J, Horn E, Swaney R E ve Kirk T K** (1998a) An overview of biopulping research: discovery and engineering. *Journal of Korea Tappi*, 30 (4): 18-27.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Scott G M, Akhtar M, Lentz M J, Kirk T K ve Swaney R** (1998b) New technology for papermaking: commercializing biopulping. *Tappi Journal*, 81 (11): 220-225.
- Scott G M ve Swaney R** (1998) New technology for papermaking: Biopulping economics. *Tappi Journal*, 81 (12): 153-157.
- Scott G M, Akhtar M, Swaney R E ve Houtman C J** (2002) Recent developments in biopulping technology at Madison, WI, *Progress in Biotechnology 21-Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: 8th ICBPPI*, eds. L Viikari and R Lantto. Elsevier, Amsterdam, 61-72.
- Setliff E C, Marton R, Granzow S G ve Eriksson K L** (1990) Biomechanical pulping with white-rot fungi. *Tappi Journal*, 73 (8): 141-147.
- Sitholé B B, Sullivan J L ve Allen L H** (1992) Identification and quantitation of acetone extractives of wood and bark by ion exchange and capillary GC with a spreadsheet program. *Holzforschung*, 46 (5): 409-416.
- Sjöström E** (1993) *Wood Chemistry. Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Academic Press Inc, San Diego, USA, 223.
- Srebotnik E ve Messner K** (1994) A simple method that uses differential staining and light microscopy to assess the selectivity of wood delignification by white rot fungi. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 60: 1383-1386.
- Srebotnik E, Jensen K, Kawai S ve Hammel K** (1997) Evidence that *Ceriporiopsis subvermispora* degrades nonphenolic lignins structures by a one-electron-oxidation mechanism. *Applied and Environmental Microbiology*, 63 (11): 4435-4440.
- Swan B** (1967) Extractives of unbleached and bleached prehydrolysis- kraft pulp from *Eucalyptus globulus*. *Svensk Papperstidning*, 70: 616-619.
- Swaney R** (2002) Biopulping: engineering scale-up and economics. *2002 TAPPI Fall Conference & Trade Fair*.
- Sykes M** (1994) Environmental compatibility of effluents of aspen biomechanical pulps. *Tappi Journal*, 77 (1): 160-166.
- Tanaka H, Itakura S ve Enoki A** (1999) Hydroxyl radical generation by an extracellular low-molecular-weight substance and phenol oxidase activity during wood degradation by the white-rot basidiomycete *Trametes versicolor*. *Journal of Biotechnology*, 75: 57-70.
- Tozluoğlu A** (2007) Kraft, biyo-kraft, biyo-kraft-AQ, biyo-polisülfür ve biyo-kraft-sodyum borhidrür metotları ile kızıl amdan (*Pinus brutia* Ten.) kağıt hamuru üretimi üzerine bir araştırma. Yüksek Lisans Tezi, Abant İzzet Baysal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Bolu, 154 s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Tuomela M, Vikman M, Hatakka A ve Iävaara M** (2000) Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource Technology*, 72: 169-183.
- Tutuş A** (2005) Borlu Bileşiklerin Kağıt Hamuru Üretimi ve Ağartmada Kullanılması, *I. Ulusal Bor Çalıştayı Bildiriler Kitabı*, 28-29 Nisan 2005, Ankara, s. 399-404.
- Ünyayar A** (1988) Bio-pulp üretiminde beyaz-çürükçül fungusların kullanılması. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 49 s.
- Urgun M** (1996) Biopulp üretiminde ortam şartlarının optimizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, M.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği A.B.D., Mersin, 94 s.
- Van Beek T A, Kuster B, Claassen F W, Tienvieri T, Bertaud F, Lenon G, Petit-Conil M ve Sierra-Alvarez R** (2007) Fungal bio-treatment of spruce wood with *Trametes versicolor* for pitch control: Influence on extractive contents, pulping process parameters, paper quality and toxicity. *Bioresource Technology*, 98: 302-311.
- Villalba L L, Scott G M ve Schroeder L R** (2000) An Update on Bio-kraft Pulping, ESPRA Research Report, 113, 21-28.
- Villalba L L** (2003) Biological modification of loblolly pine chips with *Ceriporiopsis subvermisporea* prior to kraft pulping, PhD Thesis, State University of New York, College of Environmental Science and Forestry, Syracuse, New York. 181p.
- Villalba L L, Scott G M ve Schroeder L R** (2006a) Modification of loblolly pine chips with *Ceriporiopsis subvermisporea* Part 1. Effect of fungal treatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26: 339-348.
- Villalba L L, Scott G M ve Schroeder L R** (2006b) Modification of loblolly pine chips with *Ceriporiopsis subvermisporea* Part 2. Kraft pulping of treated chips. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 26: 349-362.
- Walden C C ve Howard T E** (1981) Toxicity of pulp and paper mill effluents—a review. *Pulp and Paper Canada*, 82: 115-121.
- Wang Z, Chen T, Gao Y, Breuil C ve Hiratsuka Y** (1995) Biological degradation of resin acids in wood chips by wood-inhabiting fungi. *Applied and Environmental Microbiology*, 61 (1): 222-225.
- Wise L E ve Jahn E C** (1952) *Wood Chemistry*, 2nd Edition. Vol 1-2, Reinhold Publication Co, New York, U.S.A, 1330.
- Wolfaardt F, Taljaard J L, Jacobs A, Male J R ve Rabie C J** (2004) Assessment of wood-inhabiting Basidiomycetes for biokraft pulping of softwood chips. *Bioresource Technology*, 95: 25-30.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Yalınkılıç M K (1987) *Pleurotus ostreatus* mantarının bazı kağıtçılık hammaddelerinde biyolojik degradasyonu. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ. Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 137 s.

Young R A ve Akhtar M (1998) *Environmentally Friendly Technologies for The Pulp and Paper Industry*, John Wiley & Sons. Inc., New York, 577.

Zanella E F, Joyce T W ve McDonough T J (1979) Acute toxicity of simulated soda, soda-anthraquinone and soda-anthraquinone-borate pulping effluents. IPC Technical paper Series Number 82. The Institute of Paper Chemistry, Appleton, Wisconsin, 21.

ÖZGEÇMİŞ

Sezgin Koray GÜLSOY, 1979 yılında Sivas'ın Gürün ilçesinde doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gürün'de tamamladı. 1996 yılında kazandığı Z.K.Ü Bartın Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'nü 2000 yılında birincilikle tamamladı. 2000-2001 Eğitim-Öğretim yılında Z.K.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisansa başladı. 2002 yılında Z.K.Ü Bartın Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı'na Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2003 yılında Yüksek Lisansını bitirerek aynı yıl Z.K.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Orman Endüstri Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Doktora öğrenimine başladı. 2008 yılında Bartın Üniversitesi'nin kurulmasıyla Araştırma Görevlisi kadrosu ve öğrenci kaydı bu üniversiteye geçti. Yabancı dili İngilizce olup, evli ve bir çocuk babasıdır.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Bartın Üniversitesi, Orman Fakültesi

74100 BARTIN

Tel: (378) 223 5073

Faks: (378) 223 5042

E-posta: szngulsoy@yahoo.com