

10417

KARADENİZ TEKNİK UNIVERSİTESİ *** FEN BİLİMLERİ ENSTİTUSU

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ORMAN ENDÜSTRİ MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

BİYOLOJİK DEGRADASYONDAN KÂĞIT HAMURU

ENDÜSTRİSİNDE YARARLANMA

Orm. End. Yük. Müh. M. Kemal YALINKILIÇ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

"Doktor"

Unvanının Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 6.8.1990

Tezin Sözlü Savunma Tarihi : 5.10.1990

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şahin BOSTANCI

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Turan TANK

Jüri Üyesi : Prof. Dr. Hüdaverdi EROĞLU

Enstitü Müdürü : Doç. Dr. Temel SAVAŞKAN

T. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi

Ağustos - 1990

TRABZON

ÖNSÖZ

Yakın bir geçmişe değin mikroorganizmaların neden oldukları renklenme ve çürüklüklerin hammaddelerde % 10'luk bir kayba neden oldukları, ayrıca kâğıt hamuru üretimi sırasında çeşitli sorunlar yarattıklarından istenmedikleri yönünde görüşler bulunmaktaydı (Ross ve Hollis, 1976). Bu görüşler bugün içinde bir istisna dışında doğru bulunmaktadır. Bu istisna beyaz çürüklük yapan bir grup mantarın lignin üzerindeki degradasyonundan yararlanma düşüncesidir.

Şunu hemen belirtmek gerekir ki, tümüyle lignin üzerinde etkili bir mantar türü bugüne değin bulunamamışsa da, lignin üzerinde daha yoğun bir degradasyon etkisi göstererek "selektif (seçici) delignifikasyon"u gerçekleştirecek bir mikroorganizma veya tümüyle lignini metabolize ya da modifiye eden bir enzim bulma ümidi gün geçtikçe güçlenmektedir (Tappi- Biopulping Report, 1989).

Kâğıt hamuru endüstrisinde biyolojik degradasyondan hamur üretim kademesinde (Biopulping) ve ağartma kademesinde (Biobleaching) olmak üzere iki değişik aşamada yararlanılabileceği bildirilmekte ve her iki aşamada da biyolojik degradasyondan beklenen yararlar;

1. Enerji ve kimyasal madde tüketiminden tasarruf etmek,
2. Kâğıt hamurunun fiziksel niteliklerini zayıflatmadan hamurun rengini beyazlatmak (ağartmak),
3. Çevre kirliliğini azaltmak, şeklinde sıralanmaktadır (Griffin, 1985).

Sözü edilen bu yararların ne ölçüde gerçekleşeceğinin belirlenmesi amacıyla konuyla ilgili birçok araştırma merkezinde değişik beyaz çürüklük mantarlarıyla denemeler yapılmaktadır (Tappi- Biopulping Report, 1989).

Dünyada yakın bir geçmişte başlatılan çalışmalara paralel olarak, ülkemizde de biyodegradasyondan kâğıt hamuru endüstrisinde yararlanmaya yönelik yapılan bu çalışmada, lignini degrade edici enzim sistemine sahip olduğu bildirilen (Archibald, et.al., 1989), Pleurotus türlerinden Pleurotus ostreatus mantarının biyolojik kâğıt hamuru üretiminde kullanılma olanakları belirlenmeye çalışılmıştır.

Arastırmanın yürütülmesinde Proje yöneticisi ve danışmanım olarak gerekli yönlendirme ve yararlı tartışmalar için zamanını esirgemeyen Sayın Hocam Prof. Dr. Şahin BOSTANCI'ya, değerli fikirlerinden her zaman istifade ettiğim Sayın Hocalarım Prof. Dr. Hüdaverdi EROGLU ve Doç. Dr. Harzemsah HAFIZOGLU'na, ayrıca eserlerinden yararlandığım ve teşviklerini görüp tavsiyelerini aldığım Sayın Hocam Prof. Dr. Turan TANK'a teşekkürlerimi ayrı ayrı sunmayı zevkli bir görev bilirim.

Doktora Tezi olarak gerçekleştirdiğim bu çalışmada yardımlarını gördüğüm diğer tüm hocalarıma ve çalışma arkadaşlarıma, ayrıca çalışmalarımı her zaman büyük bir fedakârlıkla destekleyen sevgili eşim ve aileme sonsuz teşekkürlerimi zevkle sunarım.

Bu araştırma, ülkemiz kâğıt endüstrisinde ligninin biyodegradasyonu ile ilgili yapılacak çalışmalara yararlı olduğu ve ekonomik analizleri de içerecek daha detaylı çalışmaların gerçekleştirilmesine katkıda bulunduğu ölçüde amacına hizmet etmiş olacaktır.

Trabzon, Ağustos 1990

M. Kemal YALINKILIC

| | |
|--|----|
| ÖZET..... | VI |
| SUMMARY..... | XI |
| 1.GİRİŞ..... | 1 |
| 2.LİTERATÜR ÖZETLERİ..... | 4 |
| 2.1.Biyolojik Degradasyon (BIODEGRADATION)..... | 4 |
| 2.1.1.Biyodegradasyonla Lignoselülozik Maddelerde Oluşturulan Çürüklükler..... | 5 |
| 2.1.2.Beyaz Çürüklüğün Mikroskopik Yönü..... | 9 |
| 2.1.3.Beyaz Çürüklüğün Biyokimyası..... | 9 |
| 2.1.3.1.Beyaz Çürüklük Mantarlarınca Selülozun Degradasyonu... 9 | |
| 2.1.3.2.Beyaz Çür.Mantarlarınca Hemiselülozların Degradasyonu.12 | |
| 2.1.3.3.Beyaz Çürüklük Mantarlarınca Ligninin Degradasyonu... 13 | |
| 2.2.Biyolojik Yöntemle Kâğıt Hamuru Üretimi (BIOPULPING) ve Ağartılması (BIOBLEACHING)..... | 19 |
| 3.MATERYAL VE YÖNTEM..... | 23 |
| 3.1.Materyal..... | 23 |
| 3.1.1.Biyodegradasyonda Kull.Mantar <u>Pleurotus ostreatus</u> Jacq. 23 | |
| 3.1.1.1. <u>P.ostreatus</u> 'un Morfolojisi..... | 24 |
| 3.1.1.2. <u>P.ostreatus</u> 'un Biyolojisi..... | 25 |
| 3.1.1.3. <u>P.ostreatus</u> 'un Fizyolojisi..... | 26 |
| 3.1.1.4. <u>P.ostreatus</u> 'un Bileşimi ve Besin Değeri..... | 26 |
| 3.1.2.Biyodegradasyona Ugratılarak Kâğıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Hammaddeler..... | 27 |
| 3.1.2.1.Kızılçam'ın özellikleri ve Araştırmada Kullanılan örneklerin Seçilmesi..... | 28 |
| 3.1.2.2.Bugday Saplarının özellikleri ve örneklerin Alınması. 30 | |
| 3.2.Yöntem..... | 32 |
| 3.2.1. <u>P.ostreatus</u> 'un Yetiştirme Teknikleri..... | 32 |
| 3.2.1.1. <u>P.ostreatus</u> 'un Misellerinin Üretilmesi..... | 32 |
| 3.2.1.1.1.Original Misellerin Alt Kültüre Edilmesi..... | 32 |
| 3.2.1.1.2.Mantar Sapkalarından Doku Kültürü Yoluyla Misel Üretimi..... | 33 |
| 3.2.1.2. <u>P.ostreatus</u> 'un Entansif Yetiştirme Tekn.Uygulanması.. 33 | |
| 3.2.2.Biyodegradasyona Ugratılan Hammaddelerde Meydana Getirilen Ağırlık Kayıplarının ölçüm ve Değerlendirme Yöntemleri. 35 | |
| 3.2.3.Optimal İnkübasyon Süresi (OİS)'ni Belirlemek Amacıyla Uygulanan Kimyasal Analiz Yöntemleri..... | 35 |
| 3.2.4.Kâğıt Hamuru Üretim Yöntemleri..... | 36 |
| 3.2.4.1.Hammaddelerin Hazırlanması ve Pişirmenin Uygulanması işlemleri..... | 36 |

| | |
|--|-----|
| 3.2.4.2.Kızılçam Yongalarından Sülfat Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı..... | 37 |
| 3.2.4.3.Buğday Saplarından NaOH-O ₂ Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Elde Edilmesi ve Uygulanan Deney Planı..... | 40 |
| 3.2.5.Piştirme Sonrasında Yapılan İşlem ve Analizler ile Deney Kâğıtlarının Yapımında Uygulanan Yöntemler..... | 42 |
| 3.2.6.Deneme Kâğıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler. | 43 |
| 3.2.7.Kâğıt Hamurlarının Viskozitelerinin Tayini..... | 44 |
| 3.2.8.Hesaplama ve Değerlendirmelerde Kullanılan İstatistiksel Yöntemler..... | 45 |
| 4.BULGULAR..... | 46 |
| 4.1.P. <u>ostreatus</u> 'a ilişkin Bulgular..... | 46 |
| 4.1.1.P. <u>ostreatus</u> 'un Misellerinin Üretimi, Aşılacak Örnekli Hazırlanması ve Ön Gelişme Devresine İlişkin Bulgular. | 46 |
| 4.1.2.Yetişirme Devresinde Mantarın Fizyolojik ve Morfolojik Özelliklerine İlişkin Elde Edilen Bulgular..... | 50 |
| 4.1.3.Mantar Verimine İlişkin Bulgular..... | 57 |
| 4.2.Biyolojik Degradasyona Ugratılan Hammaddelerde Meydana Getirilen Ağırlık Kayıpları..... | 60 |
| 4.3.Biyolojik Degradasyona Ugratılan Materyallerin Kimyasal Analiz Sonuçları ve Bu Sonuçlara Göre Hammaddeler İçin Optimal İnkübasyon Süreleri (OİS)'nin Tayini..... | 64 |
| 4.3.1.Holoselüloz Oranları..... | 64 |
| 4.3.2.Lignin Oranları..... | 69 |
| 4.3.3.Selüloz Oranları..... | 74 |
| 4.3.4. % 1'lik NaOH'de Çözünürlük Sonuçları..... | 79 |
| 4.3.5.Hammaddeler İçin OİS'nin Belirlenmesi..... | 84 |
| 4.3.5.1.Kızılçam Endüstriyel Yong.da OİS'nin Belirlenmesi... | 84 |
| 4.3.5.2.Buğday Sapları İçin OİS'nin Belirlenmesi..... | 91 |
| 4.4.Hammaddelerden Kâğıt Hamuru Elde Edilm.İlişkin Bulgular. | 91 |
| 4.4.1.Kızılçam Yongalarından Sülfat Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Elde Edilmesiyle İlgili Bulgular..... | 91 |
| 4.4.1.1.Biyodegrade Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Sülfat Hamurlarının Verim ve Kimyasal Özelliklerinin Piştirme Koşullarına Bağlı Olarak Değişimi..... | 95 |
| 4.4.1.2.Biyodegrade Kızılçam Yongaları Sülfat Hamurlarında Hamurların Verim ve Kimyasal Özelliklerine Göre En Uygun Piştirme Koşullarının Belirlenmesi..... | 105 |
| 4.4.1.3.Biyodegrade Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Sülfat Hamurlarının Dövme Sürelerine Göre Kazandıkları Serbestlik Dereceleri..... | 106 |

| | |
|---|-----|
| 4.4.1.4.Sülfat Yöntemiyle Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Fiziksel özellikleri..... | 109 |
| 4.4.1.5.Biyodegrade Kızılçam Yongaları Sülfat Hamurlarının 50 SR°'ndeki Fiziksel Nitelikleri ve Kontrol Hamuruyla Karşılaştırılması..... | 115 |
| 4.4.1.6.Degıştirilen Pişirme Koşullarının Biyodegrade Kızılçam Sülfat Hamurlarının Fiziksel özellikleri Üzerine Olan Etkileri..... | 119 |
| 4.4.1.7.Biyodegrade Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Sülfat Hamurlarının Fiziksel Niteliklerine Göre Belirlenen En Uygun Pişirme Koşulları..... | 129 |
| 4.4.2.Buğday Saplarından NaOH-O ₂ Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Elde Edilmesiyle İlgili Bulgular..... | 136 |
| 4.4.2.1.Biyodegrade Edilmiş Buğday Saplarından Elde Edilen NaOH-O ₂ Hamurlarının Verim ve Kimyasal özelliklerinin Pişirme Koşullarıyla Değişimi..... | 140 |
| 4.4.2.2.Pişirme Koşullarına Bağlı Olarak Alkali Tüketimi ve Tüketilen Alkali Miktarı İle Hamurların Bazı Kimyasal özellikleri Arasındaki İlişkiler..... | 148 |
| 4.4.2.3.Biyodegrade Buğday Sapı Soda-Oksijen Hamurlarında Hamurların Verim ve Kimyasal özelliklerine Göre En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi..... | 152 |
| 4.4.2.4.Biyodegrade Buğday Saplarından Elde Edilen NaOH-O ₂ Hamurlarının Dövme Sürelerine Göre Kazandıkları Serbestlik Dereceleri..... | 153 |
| 4.4.2.5. NaOH-O ₂ Yöntemiyle Buğday Saplarından Elde Edilen Kâğıtların Fiziksel özellikleri..... | 157 |
| 4.4.2.6.Biyodegrade Buğday Sapı Hamurlarının 50 SR°'ndeki Fiziksel Nitelikleri ve Kontrol Hamuruyla Karşılaştırılması..... | 163 |
| 4.4.2.7.Degıştirilen Pişirme Koşullarının Kâğıtların Fiziksel özellikleri Üzerine Olan Etkisi..... | 167 |
| 4.4.2.8.Üretilen Hamurların Fiziksel Nitelikleri Göz Önüne Alınarak Biyodegrade Buğday Sapı Hamurlarının Üretilmesinde En Uygun Bulunan Pişirme Koşulları..... | 180 |
| 5.SONUÇ VE ÖNERİLER..... | 191 |
| KAYNAKLAR..... | 206 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 217 |

ÖZET

====

Biyoteknolojinin kullanılabileceği büyük endüstrilerden birisi de kâğıt endüstrisidir. Biyoteknolojinin kâğıt hamuru üretimi endüstrisinde kullanılmasında, beyaz çürüklük yapan bir gurup mantarın; diğer çürüklük mantarlarının aksine, hücre çeperi bileşenlerinden lignini de degrade edebilme yeteneğinden yararlanılması amaçlanmaktadır.

Biyolojik kâğıt hamuru üretimi (BIOPULP) denen bu alternatif modifiye yöntemde, ligninin bir kısmını beyaz çürüklük mantarlarının biyolojik degradasyonu ile doğal yoldan hammaddeden ayırmak, geri kalanı için de daha az kimyasal madde ve enerji kullanarak kâğıt hamuru elde edilmesi düşünülmektedir (Kirk, 1989).

Biyolojik degradasyondan sağlanması düşünülen yararların hangi ölçülerde gerçekleşeceğinin belirlenmesi amacıyla, çalışmamızda beyaz çürüklük mantarlarından lignin degrade edici enzim sistemine sahip olduğu bildirilen (Kirk, 1987; Kirk, 1988; Fıskın ve ark., 1989) Pleurotus ostreatus Jacq. seçilerek, kızılçam yongaları ve buğday saplarına aşılacaktır. Aşılamaı takiben, mantarın gelişme evreleri boyunca 10 haftalık bir inkübasyon süresi içerisinde birer haftalık periyotlarla alınan örnekler üzerinde yapılan kimyasal analizler yardımıyla, biyolojik degradasyonun seyri belirlenmiş ve kimyasal analiz sonuçlarının değerlendirilmesi suretiyle, ligninin en çok degrade edilirken selülozun en az etkilendiği inkübasyon süreleri (OIS) hammaddelere göre tesbit edilmiştir.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre; P. ostreatus, 10 haftalık bir inkübasyonla, kızılçam yongalarında; % 10.29 holoselüloz, % 8.40 selüloz ve % 12.46 oranında da lignin degradasyonuna neden olmuştur. Mantarın buğday saplarında neden olduğu degradasyon oranları ise; holoselülozda % 11.16, selülozda % 7.83, ligninde de % 24.59'dur.

Toplam inkübasyon süresi sonunda, kızılçam yongalarının % 1'lik NaOH'de çözünürlüğü % 7.16'dan % 16.26'ya yükselerek orijinal örneğe oranla % 127.04 oranında artarken, bu artış buğday saplarında çözünürlüğün % 36.93'ten % 46.36'ya çıkmasıyla % 25.55 olarak gerçekleşmiştir.

OİS; kızılçam yongaları için inkübasyonun 3.haftasının sonu(21.gün) olarak tesbit edilirken; buğday saplarında lignin/selüloz degradasyon oranının 6.hafta sonunda(42.gün) tüm inkübasyon süresince gerçekleşen en yüksek değeri olan 5.5'a ulaşması nedeniyle bu süre buğday sapları için OİS kabul edilmiştir.

Diğer yandan, 10 haftalık inkübasyon süresi sonunda mantarın kızılçam yongalarında % 3.63; buğday saplarında da % 3.22 oranında bir ağırlık kaybına neden olduğu ortaya çıkarılmıştır.

Kimyasal analiz sonuçlarına göre belirlenen OİS'leri itibariyle hammaddelerde meydana getirilen değişiklikler aşağıda verilen oranlarda gerçekleşmiştir:

| OİS Sonunda Orijinal Örneğe Oranla Meydana Gelen Değişim | Kızılçam yongalarında | Buğday saplarında |
|--|-----------------------|-------------------|
| Lignindeki Azalma..... % | 7.14.....% | 13.73 |
| Selülozdaki Azalma..... % | 3.67.....% | 2.55 |
| Lignin/Selüloz Degradasyon Oranı..... | 1.94..... | 5.38 |
| Holoselülozdaki Azalma.....% | 5.02.....% | 9.54 |
| % 1'lik NaOH'deki Çöz. Artışı.% | 68.28.....% | 20.45 |
| Ağırlık Kaybı.....% | 1.52.....% | 1.98 |

Aynı zamanda önemli bir yenebilir tür olan P. ostreatus'un, tam kuru materyal ağırlığına oranla haftalık verim ortalaması; kızılçam yongalarında % 2.63, buğday saplarında ise % 2.85 olarak gerçekleşmiş olup; yenebilir mantar üretimi, P. ostreatus'un biyolojik kâğıt hamuru üretiminde kullanılmasında bir amaç olmayıp, ancak ek bir kazanç olarak dikkate alınabilir.

DİS'ne göre aşılanarak biyodegradasyona uğratılan kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle; buğday saplarından da NaOH-O₂ yöntemiyle kâğıt hamurları üretilerek, elde edilen hamurların verim değerleri ile kimyasal ve fiziksel özellikleri; yöntemler için verilen optimum koşullar esas alınmak suretiyle sağlam örneklerden üretilen kontrol hamurlarının sonuçlarıyla karşılaştırılmış ve böylece biyolojik ön işleme sağlanabilecek yararların belirlenmesine çalışılmıştır.

Yapılan değerlendirme sonuçlarına göre, biyodegrade kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üretilmesinde; % 16-22 sülfidite ve % 14-16 arasında aktif alkali oranlarının uygun olduğu ve 30-45 dk.lık kısa süreli pişirmelerin ise yongalarda yeterli pişmenin sağlanması için uygun olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra, kontrol hamuruyla eşdeğer elek verimine % 2.4 oranında daha az Na₂S'in kullanıldığı % 16 sülfidite'de erişilirken, aynı sülfidite oranında kappa numarasında da 21 birimlik bir iyileşme sağlandığı saptanmıştır.

Ayrıca % 14 aktif alkali oranında da, kontrol hamuruyla eşdeğer elek veriminde, % 0.7 daha az Na₂S ve % 1.9 daha az NaOH kullanımının yanında kappa numarasında 10-11 birimlik iyileşme sağlandığı ve elek artığının kontrol hamuruna göre % 67 oranında azaldığı görülmüştür.

Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının üretiminde, pişirme süresinin kısaltılmasına paralel olarak sağlanacağı hesaplanan % 33-42 oranında enerji tasarrufunun yanı sıra sürenin kısaltılmasının üretim kapasitesine de olumlu yönde yansıtacağı düşünülmüştür.

Biyodegrade sülfat hamurlarının dövülmesinde de, kontrol hamuruna oranla % 2.2-16.4 arasında daha az enerjiye gerek duyulacağı hesaplanmıştır. Biyodegrade hamurların kappa numaralarının düşük olmasına da bağlı olarak parlaklık değerlerinde % 15-20'lere varan artışlar saptanmıştır.

Tüm bu iyileşmelere karşılık, hamurların fiziksel direnc değerlerinde pişirme koşullarına bağlı olmak üzere, kopma uzunluğunda % 3-20; patlama indisinde % 8-32 ve yırtılma indisinde % 4-18 oranlarında kayıplarla karşılaşılırsa da; meydana gelen direnc kayıplarının pişirme koşullarının ayarlanmasıyla bir ölçüde giderilebileceği izlenimi edinilmiştir. Ayrıca, elde edilen direnc değerlerinin sülfat, soda ve birçok yapraklı sülfat hamurundan daha üstün olduğu da dikkate alınarak, aşırı dayanım özellikleri istenmeyen kullanım yerlerinde bu hamurların başarıyla kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

Biyodegrade buğday saplarından NaOH-O₂ yöntemiyle kâğıt hamuru elde edilmesinde; % 14 NaOH oranı, 100-110°C maksimum pişirme sıcaklığı ve 30 dk. maksimum pişirme süresi uygun bulunmuştur. Kontrol hamuruyla eşdeğer elek verimine % 3.0-3.3 daha az NaOH kullanımıyla, diğer pişirme koşulları sabit tutulduğunda kontrol pişirmesinden 10-20°C daha düşük pişirme sıcaklıklarında ve 10-20 dk.lık pişirmelerle erişilebileceği saptanmıştır. Böylece, NaOH'in daha az kullanılmasıyla üretim maliyeti ve çevre kirliliği yönlerinden sağlanacak kazançların yanı sıra, daha düşük sıcaklığın uygulanmasıyla % 8.3-17; kısaltılan pişirme süresine bağlı olarak da % 50-75 arasında bir enerji tasarrufu sağlanacağı hesaplanmıştır.

Diğer pişirme koşulları sabit tutulduğunda, 10 dk.lık bir pişirme süresinde bile kontrol hamuruyla eşdeğer elek verimi ve kappa numarasına sahip biyodegrade hamur elde edilebilmesi; fabrika üretim kapasitesinin biyodegrade buğday sapı kullanılması halinde % 300 artacağını göstermektedir. Biyodegrade hamurların parlaklık değerlerinde de kontrol hamuruna oranla % 4.8-17.9 arasında değişen artışlarla 50-57 % MgO parlaklık derecelerine ulaşılmıştır.

Biyodegrade buğday sapı hamurlarında yukarıda verilen olumlu gelişmelere karşılık, pişirme koşullarına bağlı olmak üzere fiziksel direnc değerlerinden kopma uzunluğunda % 5-25; patlama indisinde % 14-30; yırtılma indisinde % 20-37 oranlarında düşmeler saptanmıştır.

Fiziksel direnc değerlerinde saptanan düşmelerle birlikte, biyodegrade hamurların direnc değerlerinin yazı, baskı ve gazete kâğıtları için ticari alanda istenilen ortalama özellikleri sağladığından, yırtılma direncinin fazla önemli olmadığı yerlerde başarıyla kullanılabilceğı sonucuna varılmıştır.

SUMMARY

=====

The principal objective of pulping operations is the separation of lignocellulosic materials into single fibers. Lignin's role in wood, together with some other less important factors is to "cement" and protect the cellulosic components in cell walls both chemically and physically. The separation of cellulosic fibers from encasing lignin matrix must be carried out with specificity (i.e. selectivity) to minimize the damage to useful wood fibers (Farell, 1984).

Existing technics of pulping operations are energy and mostly chemicals consuming processes under pressure and high temperature conditions for delignification (Eriksson, 1985). The used chemicals and energy costs negatively affect the economical working limits as time proceeds. On the other hand waste liquors of these processes have been growing subject to environmental pollution.

Another way of delignification which has been the goal of several researches recently, is biological delignification, that is removal or modification of lignin in pulping and bleaching operations by microorganisms (Kirk, 1989). These microorganisms produce lignin-degrading and modifying enzymes under appropriate growth conditions (Farell, 1984). To evaluate the experimental concept of biopulping, studies are being carried out worldwide even with enzymatic and genetical details (Eriksson and Kirk, 1985; Kouris, 1987; Kirk, 1989).

Contrary to other rots fungi, the white-rot fungi have a common capacity to degrade lignin as well as other wood components. The relative amounts of lignin and polysaccharides degraded by these fungi vary and so does the order of preferential attack. The normal way of degradation by white-rot fungi is for the cellulose and lignin to be attacked simultaneously.

A totally specific attack on lignin by white-rot fungi probably does not occur. Evidence indicates that energy to degrade lignin must be derived from easily accessible energy sources, including polysaccharides and low molecular weight sugars depending on the incubation time, growth and substrate conditions (Eriksson, 1985; Eriksson and Kirk, 1985).

Thus the researches gain importance on the points of treatment conditions and incubation time in which the fungi degrade lignin mostly while other components have been less affected.

In order to determine the effect of Pleurotus ostreatus on cell wall components of pine (Pinus brutia Ten.) chips and wheat straw (Triticum aestivum L.), materials were inoculated with fungus mycelium by intensive growth technic. For intensive growth of P. ostreatus, samples were moistened at the humidity degree of 70-80 % and autoclaved for about 6-8 hours, then inoculated with mycelium at the ratio of 2 % based on moistened media weight (Anonymous, 1983). 1 kg. moistened materials based on oven dry weight were filled into plastic sacks prior to inoculation.

Fungal attack was investigated by chemical analyses on the weekly taken samples during 10 weeks total incubation time. According to the results of chemical analyses, the decomposition of major components were realized at different rates during incubation and it is concluded that lignin was removed faster than other major components in both materials.

At the end of total 10 weeks of incubation; reduction rates of lignin, cellulose and holocellulose contents of pine chips were measured as 12.46 % ; 8.40 % and 10.29 % respectively. On wheat straw; 24.59 % of lignin, 7.83 % of cellulose and 11.16 % of holocellulose were degraded by fungus during incubation.

The periods in which lignin was much more affected than cellulose were determined as 21st. day of incubation for pine chips and 42nd. day of incubation for wheat straw.

Determined degradation ratios for OIT of both materials were given below:

| Changes in comparison with original healthy samples | Raw Materials | |
|---|---------------|-------------|
| | Pine chips | Wheat straw |
| Reduction in lignin..... | 7.14 % | 13.73 % |
| Reduction in cellulose..... | 3.67 % | 2.55 % |
| Lignin/Cellulose Degradation Ratio..... | 1.94 | 5.38 |
| Reduction in holocellulose..... | 5.02 % | 9.54 % |
| Increment of solubility in 1 % NaOH.. | 68.28 % | 20.45 % |
| Weight loss..... | 1.52 % | 1.98 % |

Based on these OIT's, materials were incubated with fungus mycelium again aimed at producing biopulp. Then, biologically treated pine chips were cooked by sulphate method. Cooking conditions were arranged so as to be at the lower levels of control pulp's which has been chosen similar to the cooking parameters of SEKA-Silifke Mill as 28 % sulfidity, 16 % active alkali and 60 min. time at maximum temperature.

By the same way, biologically degraded wheat straw were cooked by the soda-oxygen method under the conditions determined in a previous study for healthy samples as 16 % NaOH(o.d.basis), 120°C maximum cooking temperature and 40 min. time at max. temperature(Eroglu, 1980).

Following results were obtained from biopulp cooks by examining the relationships between cooking parameters and pulp properties;

For sulphate pine chips biopulps:

1. As a result of evaluations made on the data obtained on yield values, chemical and and physical properties of biopulps, optimum cooking parameters were found as follows:

Sulfidity (%) : 16-22
Active alkali (as Na₂O %) : 14-16
Cooking time at max.temp. : 30-45 min.

Other cooking parameters; liquor to wood ratio 4/1, time to max. temperature 90 min. and cooking temperature 170°C were held constant throughout, according to commonly given and still used conditions of SEKA-Silifke Mill.

2. It is concluded that 0.7 % and 1.9 % less Na₂S and NaOH can be consumed and also 33-42 % energy saving is possible due to shorter cooking time of biologically pretreated samples. In addition, kappa number was 10-11 points lower and screen reject was found to be 67 % less than the control pulp at the same screen yield,

3. Sulphate biopulps needed 2.2-16.4 % less energy than control pulp during beating process,

4. Besides % MgO brightness of sulphate biopulps were found 15-20 % higher than control pulp.

5. After all, physical strength properties were reduced by biological pretreatment at the different ratios varying between 3-32 % depending on the cooking conditions. However, the obtained physical strength values were found better than sulfite, soda and many sulphate pulps of hardwoods,

For soda-oxygen wheat straw biopulps;

1. Optimization analyses of cooking parameters have given the following results for biologically pretreated samples:

| | |
|-----------------------------|-------------|
| NaOH (based on o.d. weight) | : 14 % |
| Max. cooking temperature | : 100-110°C |
| Time at max. temperature | : 30 min. |

Other cooking parameters; liquor to straw ratio 7/1, time to max. temperature 50 min., oxygen pressure 5 kg/cm² were kept constant for all cooks.

2. Equal screen yield with control pulp can be obtained by using 3 % less NaOH at 10-20°C lower cooking temperature than control pulp and shorter cooking times such as 10-20 min. Reducing of NaOH consumption will cause lower production costs and also prevent the environmental pollution of chemicals in waste water to some extent.

On the other hand, it is possible to make 8.3-17 % energy saving by cooking at lower temperature than control pulp. And also, 50-75 % energy savings will be possible due to 20-30 min. shortened cooking times to reach the same screened yield with control pulp. In other words, possibility of obtaining the equal screened yield in even 10 min. cookings of biodegraded samples will result to increment of the production capacity by 300 % in comparison to the control pulp which needs 40 min. cooking time at max. temperature.

Beyond those mentioned advantages, the % MgO brightness of straw pulps were found higher in between 4.8-17.9 % than control pulp.

On the contrary, physical strength values of soda-oxygen biopulps were found 5-37 % lower than control pulp. Nevertheless, measured physical strength values remain within the ranges of commercially given newsprint and similar paper properties (Caulfield and Gunderson, 1988).

1.GİRİŞ

Biyoteknoloji, kâğıt endüstrisinde oldukça yeni olmasına karşın, bu endüstri kolunun ana sorunlarına yaklaşımı nedeniyle son derece güncel bir duruma gelmiştir. Kâğıt endüstrisi, temelde geleneksel yöntem ve tekniklere sahip olmakla birlikte, sürekli gelişmekte, yöntemler değişikliğe uğratılmakta ve ürün kalitesinde iyileşmelerin sağlanmasına çalışılmaktadır (Kirk, 1989). Geleneksel üç ana yöntem olan Mekanik, Yarı Kimyasal ve Kimyasal yöntemler bulunuşlarından günümüze gelinceye kadar gelişen bilim ve teknolojiye bağlı olarak bazı değişikliklere uğratılmıştır. Ancak, gerek makina ve iş akışı, gerekse kimyasal maddelerde yapılan bu değişiklikler yöntemlerin temel prensiplerini bozacak nitelikte olmamıştır (Bostancı, 1987). Gerçekleştirilen birçok araştırma ise ekonomik ve teknolojik uygunluk koşullarını sağlamadığından uygulamaya aktarılamamaktadır. Bu yüzden tamamıyla yeni bir üretim yöntemi oldukça seyrek olarak gündeme gelmektedir.

Ancak, biyoteknolojinin kâğıt endüstrisinin ana sorunlarına yaklaşımı yönüyle biyoteknolojiye dayalı yeni bir üretim tekniği bulunması ümidi gün geçtikçe güçlenmekte olup, bu tekniğin kâğıt endüstrisinde uygulanabileceği başlıca alanlar da; kâğıt hamuru üretimi ve ağartılması (Biopulping ve Biobleaching), atık lignoselülozik maddelerin muamelesi ve yan ürünlerin işlenmesi olarak bildirilmektedir (Kirk, 1989).

Biyolojik kâğıt hamuru üretimi, kahverengi veya yumuşak çürüklük oluşturan mantarların aksine beyaz çürüklük yapan mantarların hücre çeperi ana bileşenlerinden lignini de tahrip edebilme özelliklerinden yararlanılması esasına dayanmaktadır.

Bilindiği gibi, kâğıt hamuru üretim yöntemlerinin ortak amacı, hammadde içerisinde bulunan lifsel hücreleri birbirinden ayırıp lifleri bireysel hale getirmektir. Lifleri bir arada tutan etmenlerin başında ise, hammadde içinde bulunan ve doğada selülozdan sonra en çok yenilenebilen aromatik bir bileşik olan lignin gelmektedir (Farell, 1984; Bostancı, 1987; Kirk, 1987).

Kâğıt hamuru üretiminde lifleri tamamen bireysel hale getirmenin yolu kompleks bir yapıya sahip olan ligninin yüksek sıcaklık ve basınç altında, uygun kimyasal maddeler kullanarak çözündürülmesi (delignifikasyon) ile olmaktadır (Bostancı, 1987). Bu işlem sırasında kullanılan kimyasal madde ve yüksek enerji tüketimi zaman içinde bir yandan ekonomiklik sınırını zorlarken, bir yandan da aşırı kimyasal madde tüketiminden dolayı çevre kirliliği problemine büyük boyutlar kazandırmaktadır. Aynı durum, kâğıt hamuru elde edildikten sonra uygulanan ağartma işlemi için de geçerlidir (Bostancı ve Yalınkılıç, 1987).

Sözü edilen bu olumsuzlukların azaltılması amacıyla BIOPULP denilen alternatif modifiye yöntemde, ligninin bir kısmını beyaz çürüklük mantarlarının biyolojik degradasyonu ile hammaddeden ayırma, geri kalanı için de daha az kimyasal madde ve enerji kullanılarak kâğıt hamuru üretilmesi düşünülmektedir (Kirk, 1989).

Bununla birlikte, beyaz çürüklük oluşturan mantarların lignoselülozik materyallerin hücre çeperi bileşenleri üzerindeki etkileri aynı oranlarda gerçekleşmemektedir. Bu mantarların bir bölümü, "selektif delignifikasyon" denilen lignin seçici degradasyonu gerçekleştirirken, bir bölümü de "simultan çürüklük" denilen selüloz ve ligninin birlikte etkilendiği bir çürüklüğe neden olmaktadır. Hatta bir kısım beyaz çürüklük mantarının aynı substratın bir bölgesinde selektif (seçici), diğer bir bölgesinde ise simultan degradasyona neden olduğu da verilen bilgiler arasındadır (Kirk, 1973).

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

Bu amaçla çalışmamızda, beyaz çürüklük yapan ve aynı zamanda yenilebilen bir mantar türü olan Pleurotus ostreatus mantarının usulüne uygun olarak üretilmiş miselleri kâğıtçılıkta kullanılan endüstriyel kızılçam yongalarına ve buğday saplarına aşılansın, bunu takiben araştırmanın aşağıda belirtilen 4 aşamada gerçekleştirilmesi planlanmıştır.

Birinci aşamada, P. ostreatus miselleriyle aşılansın materyaller üzerinde mantarın gelişme devreleri boyunca, belirli peryotlarda alınan örneklerin kimyasal analizleri yapılarak, biyolojik degradasyonun seyri belirlenmiş, böylece ligninin en çok etkilenirken diğer bileşenlerin en az zarar gördüğü optimal inkübasyon süreleri (OİS) tespit edilmiştir.

İkinci aşamada; pişirmelerde kullanılacak belirli miktarlarda hammaddelere yeniden mantar miseli aşılansın, 1. aşamada belirlenen OİS'ne kadar hammaddeler biyodegradasyona uğratıldıktan sonra kızılçam yongalarından Sülfat, buğday saplarından NaOH-O₂ yöntemleri ile, diğer çalışmalarda bu yöntem ve hammaddeler için önceden belirlenmiş ya da endüstriyel olarak uygulanmakta olan en uygun koşullara göre birer karşılaştırma (kontrol) pişirmesi yapılmıştır. Daha sonra biyodegradasyonun olumlu veya olumsuz etkisinin tespiti için pişirme koşullarından sıcaklık, süre ve kimyasal madde miktarları kademeli olarak değiştirilerek her yöntemden toplam 12'şer adet pişirme yapılmıştır.

Üçüncü aşamada; elde edilen hamurlardan laboratuvar koşullarında test kâğıtları yapılmış olup, bu kâğıtlar fiziksel ve optik testlere tabi tutularak gerekli değerler elde edilmiştir.

Araştırmanın 4. ve son aşamasında ise elde edilen verilerin istatistiksel değerlendirilmesi sonucu biyolojik ön işleme çalışma kapsamında uygulanan kimyasal üretim yöntemlerinin birleştirilmesinden oluşan biyokimyasal teknikle sağlanabilecek yararların belirlenmesine çalışılmıştır.

Ayrıca, yukarıda sözü edilen çalışmaların yanı sıra inkübasyon süresi boyunca mantarın gelişme aşamalarına ilişkin gözlemlerle birlikte mantarın morfolojik, fizyolojik özelliklerinin ve mantar veriminin belirlenmesine gayret sarfedilmiştir.

2. LİTERATÜR ÖZETLERİ

Yapılan çalışma ile ilgili literatür özetleri konularına göre guruplandırılarak aşağıda altbaşlıklar halinde verilmiştir.

2.1. Biyolojik Degradasyon (BIODEGRADATION)

Odunun ve diğer lignoselülozik maddelerin mikrobiyolojik yoldan cürütülmesine "Biyolojik Degradasyon" veya kısaca "Biodegradasyon" denilmektedir. Lignoselülozik maddelerde biyodegradasyona neden olan en önemli mikroorganizma gurubunu oluşturan mantarlar; başlangıcını bir spordan alan, parazit ve saprofit olarak yaşayan, bir veya çok hücreli, klorofil ve plastidlerden yoksun, sporla çoğalan heterotrop thallophyt bitkilerdir (Öner, 1980). Bir başka deyişle, kökü, gövdesi ve yaprakları olmayan çok sade yapıda bitkilerdir.

Yeşil bitkilerin aksine klorofilsiz olup "özümleme" yapamadıklarından, gerek duydukları besin maddelerini kendileri oluşturamamakta ve hazır olmak üzere canlı ve ölü diğer organik maddelerden sağlamaktadırlar. Böylece; bu organik maddelerin değişimleri sonucu çürüklükler, renklenmeler ve diğer bazı bozunmalar ortaya çıkmaktadır. Çürüklükler, mantarların hüflerince sentezlenen ve lifsel hücrelerin çeperlerini tahrip eden enzimlerle gerçekleştirilmektedir. Enzimler, metabolizasyon sırasında oluşan tüm reaksiyonların çok yumuşak koşullarda gerçekleşmesini sağlayan ve bu reaksiyonları koordine eden protein yapısındaki katalizörlerdir (Telefoncu, 1986).

2.1.1. Biyodegradasyonla Lignoselülozik Maddelerde Oluşturulan Çürüklükler

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

Esmer (kahverengi) çürüklükte; odundaki polisakkaritler önemli ölçüde tahrip edilirken, ligninde çok az bir kayba neden olunmaktadır. Kahverengi çürüklüğe uğratılmış odunların suda ve özellikle % 1'lik NaOH'de çözünürlükleri önemli derecede artmaktadır. Bu işe çürütme sırasında mantarların başlıca polisakkaritleri depolimerize ederek düşük molekül ağırlıklı çözünebilir moleküller haline dönüştürdüğü sonucunu vermektedir (Kirk, 1973).

Beyaz çürüklüğe uğratılan materyaller önce gri, daha sonra beyaz bir renk alırlar. Çürüklüğe uğratılan odunlar uzun süre strüktür ve hacmini korur ve uzun parçalar halinde koparılabilir. Odunda önceden mevcut veya sonradan oluşan çatlaklar içerisinde mantar misellerinin yığılma yaptığı görülür, böyle odunlarda çoğu kez koyu renkli ve düzensiz çizgiler de göze carpar (Boyce, 1961).

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

Tablo:1. Bazı beyaz çürüklük mantarlarının değişik odunların hücre çeperi bileşinlerinde yaptığı degradasyon oranları ve ağırlık kayıpları.

| Mantar Türü | Odun Türü | Süre (Hafta) | Ağırlık Kaybı (%) | Ana Bileşenlerd.Kayıplar (%) | | |
|--|-----------|--------------|-------------------|------------------------------|---------------|--------|
| | | | | Lignin | Glucose | Xylose |
| <u>Coriolus versicolor</u> * | Huş | 12 | 65 | 64 | 65 | 68 |
| | Ladin | 12 | 22 | 29 | 20 | 25 |
| | Çam | 12 | 15 | 10 | 17 | 13 |
| <u>Dichomitus squalens</u> * | Huş | 12 | 44 | 71 | 44 | 43 |
| <u>Phellinus pini</u> * | Huş | 12 | 17 | 54 | 5 | 13 |
| | Ladin | 12 | 21 | 26 | 24 | 30 |
| | Çam | 12 | 21 | 27 | 17 | 40 |
| <u>Phlebia tremellarus</u> * | Huş | 12 | 34 | 75 | 4 | 39 |
| | Ladin | 12 | 25 | 31 | 25 | 31 |
| | Çam | 12 | 20 | 43 | 8 | 27 |
| <u>Poria</u> * <u>medulla-panis</u> | Huş | 12 | 31 | 73 | 0 | 32 |
| <u>Scytinostroma galactinum</u> * | Huş | 12 | 37 | 89 | 8 | 44 |
| <u>Pleurotus ostreatus</u> ** | Ladin | 8 | 0.7 | | | |
| | Sigla | 8 | 7.1 | | BELİRLENMEMİS | |
| <u>Polyporus versicolor</u> ** | | | | Holoselüloz | | |
| | Sigla | 2 | 1.6 | 3 | | 0.8 |
| | | 25 | 45.5 | 45 | | 47.0 |
| | | 40 | 79.0 | 59 | | 70.0 |

*(Blanchette, Burnes, Leatham ve Efland, 1988)

** (Cowling, 1961).

BCM'nin odunun ana bileşenleri üzerine farklı oranlarda etki etmeleri, bu mantarların enzimatik aktivitelerinin de birbirinden farklı olduğu sonucunu vermektedir (Kirk, 1973).

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

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

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

2.1.2. Beyaz Çürüklüğün Mikroskopik Yönü

BCM'nin hüfleri hücre çeperinde S₃ tabakasından orta lamelle doğru aşamalı bir şekilde ilerlemektedir. Hüfler çoğunlukla hücre çeperine tutunmayı sağlayan jelatinimsi bir tabaka ile kaplanmış durumdadır. Bu tabaka ile hüfler arasında belirli bir mesafe bulunmakta ve hücre çeperleri bu jelatinimsi tabakanın altında bozuşuma uğratılmaktadır. Hücre çeperinin tümüyle tahrip edilmesine her ne kadar yüzeyden başlanmakta ise de, yapılan enzimatik çalışmalar BCM'nin polimer-degrade edici enzimlerinin hüfler hücre çeperine girmeden de difüze olabildiklerini göstermiştir. Yani, bu enzimler sentezlendikleri hüflerden bir miktar (3-4 nm.gibi) uzaklıklarda hücre çeperine girerek burada asal bileşenleri etkilemektedir. Highley ve Murmanis yaptıkları elektromikrografik çalışmalarla BCM'nin enzimlerinin hüflerden uzak bölgelerde ligninin polimer yapısını modifiye ederek geriye granül halde atıklar bıraktıklarını belirlemişlerdir (Highley ve Murmanis, 1987).

2.1.3. Beyaz Çürüklüğün Biyokimyası

2.1.3.1. Beyaz Çürüklük Mantarlarınca Selülozun Degradasyonu

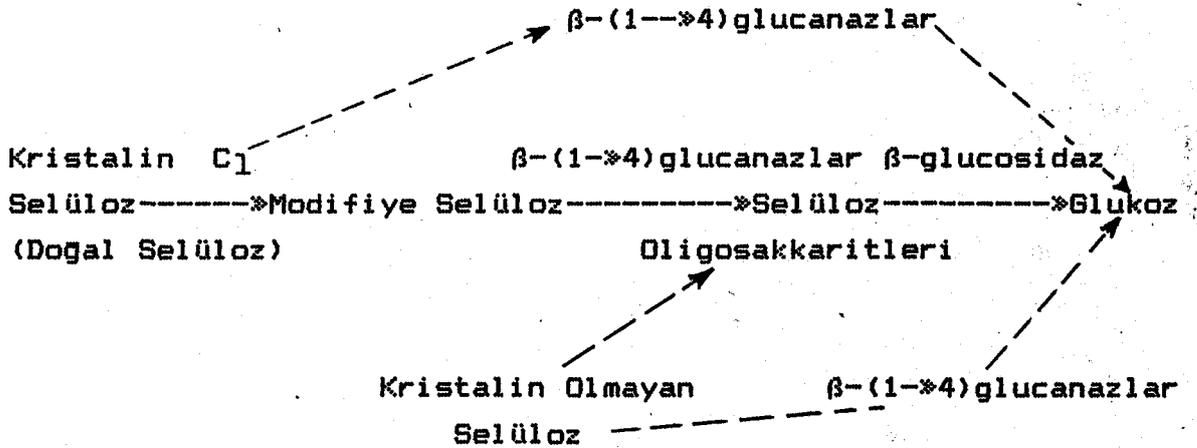
Selülozun degradasyonunda ortaya çıkan enzimatik reaksiyonlar günümüze değin birçok BCM için araştırılmışsa da, bu çalışmaların çoğu Basidiomycetes sınıfına ait gelişmiş bir mantar türü olan Phanerochaete chrysosporium üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu mantar türünün çalışmalarda çoklukla kullanılmasının nedenleri; atık organik maddelerin degradasyonunda diğer birçok çürükçül türün aksine 40°C gibi yüksek bir sıcaklık optimumu bulunması, bol miktarda eşeysiz spor üretirken diğer yandan eşeyli-

üreme formlarını laboratuvar koşullarında süratle geliştirebilmesi, lakkaz aktivitesinin olmayışı ve yüksek lignin degradasyon kapasitesine sahip bulunması nedeniyle biyolojik kâğıt hamuru üretiminde kullanılabileceği düşüncesidir (Kirk, 1987).

P. chrysosporium ve diğer BCM'ı ile yapılan çalışmalarda belirlenen selüloz degrade edici enzimlerin başlıcaları şunlardır:

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

Aşağıda selülozun glukoz'a indirgenmesinde izlenen enzimatik reaksiyonlar kabaca şematize edilmiştir.



Sekil:1. Beyaz çürüklük mantarlarının selüloz üzerindeki enzimatik degradasyonun mekanizması (Kirk, 1973).

C₁ komponenti her zaman gerekli olmayabilir. Bu komponent yüksek moleküllü bir glukoproteindir. Bilindiği gibi enzimlerin yapı taşı da aminoasitlerin değişik peptid bağlarıyla oluşturduğu proteinlerdir. C₁ komponentinin kristalin selülozda yaptığı değişikliğin ne olduğu tam olarak bilinmemekle birlikte, β -(1 \rightarrow 4) glucanaz'ların zincirdeki hidrolizi gerçekleştirebilmesi için lokal parçalanmalara neden olduğu sanılmaktadır (Kirk, 1973).

Ayrıca, bir veya daha fazla endo-1,4- β -glucanaz enziminin selüloz mikrofibrilleri yüzeyinde rasgele ortaya çıktığı gözlenmiştir. Ardından indirgenmemiş kısımlar exo-1,4- β -glucanazlar tarafından "Sellobioz"a indirgenmektedir. Sellobioz ise büyük olasılıkla β -glukosidaz enzimiyle Glukoz'a parçalanmaktadır. exoglukanaz ve belirli bir kısım endoglukanazlar böylece sinergistik (birbirlerinin katalizlediği reaksiyonları kolaylaştırıcı) bir etkileşime girmektedirler. Glukanazlar genellikle yüksek konsantrasyonlardaki basit şekerlerle baskı altında tutulabilmektedir. Molekül ağırlıkları 75.000 civarındadır. Ancak, β -Glukosidazlar daha fazla molekül ağırlığına sahiptir (Highley, 1987). Telefoncu'ya göre bu; enzimlerin, polipeptid oluşturan amino asitlerin sayısı, diziliş sırası (primer yapı), diziliş formu (sekunder yapı) ve yan zincirlerdeki atomların uzaydaki konumlarına (tersiyer yapı) da bağlı olarak aktif merkezlerinin affiniteleri ne kadar yüksek, molekül ağırlığı da ne kadar düşükse o derece daha fazla penetrasyon özelliğine sahip oldukları şeklinde açıklanabilir (Telefoncu, 1986).

BCM'nin selüloz üzerindeki degradasyonunda etkili olan enzimlerin bazıları da oksidatifdir. Bir hemoprotein olan Sellobioz oksidaz, oksijeni elektron alıcı olarak kullanarak Sellobioz'u Sellobionolacton'a oksitlemektedir. N₂'li ortamdan ziyade O₂'li ortamda selülozun çok daha süratli hidrolize olmasının ana nedeninin sellobioz oksidaz enzimi olduğu bildirilmektedir (Highley, 1987).

Sellobioz ayrıca, Sellobioz-quinone oxidoredüktaz enziminin ce quinon'lar elektron alıcı yapılarak Sellobionolacton'a okside edilmektedir. Bu reaksiyonların yanı sıra, glukozun glukoz oksidaz enziminin Gluconolacton'a oksitlendiği de saptanmıştır. Bu çok çeşitli oksidasyon aktivitelerinin; glukoz ile sellobioz'un ve sonuçta selülozun hidroliz ürünlerinin (end products) metabolizasyonda koordine edilebileceğini gösterdiği bildirilmektedir (Highley, 1987).

Eriksson, BCM'nin selülozun degradasyonunda, hidrolitik reaksiyonların bir oksidatif adımla birlikte gerçekleşmesi gerektiğini açıklamaktadır (Eriksson, 1981). Oksidatif reaksiyonları katalizleyen bu enzimlerin; kristalin haldeki selüloz üzerine başlangıçta degradasyona katılan Super oxide anyonu ($O_2^{\cdot-}$), tekil oksijen (1O_2) veya hidroksil radikali (OH^{\cdot}) gibi reaktantları üretebileceği ileri sürülmektedir. 1O_2 ve OH^{\cdot} özellikle reaktif radikallerdir. Bu reaktantlar, selülozun mikrostrüktürüne girebilecek kadar küçük boyutlu olup, selülozu, BCM'nin ürettiği endo- ve exo-glukanazlar için daha elverişli hale getirmektedir (Eriksson, 1981). BCM'nin selüloz üzerinde etkili olan bu tip reaktantları (1O_2 ve $O_2^{\cdot-}$ v.b.) üretebildiği de verilen bilgiler arasında olup, radikal üretici oksidazlar ve bu radikallerin selüloz üzerindeki etkilerinin ise halen araştırıldığı belirtilmektedir (Highley, 1987).

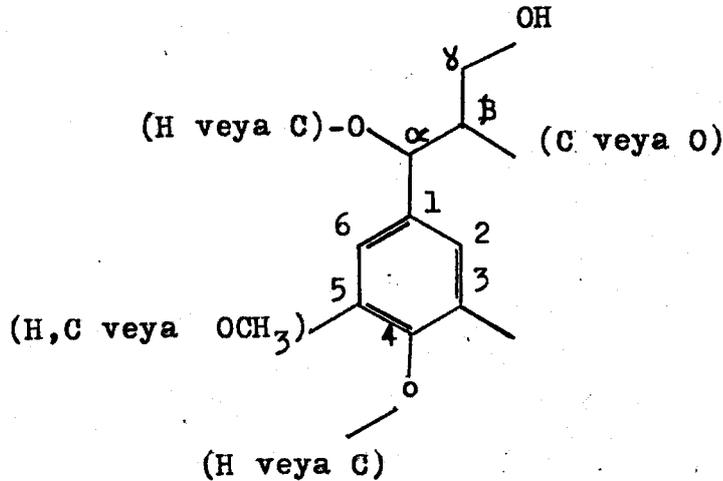
2.1.3.2. Beyaz Çürüklük Mantarlarının Hemiselülozların Degradasyonu

BCM'ca hemiselülozların degradasyonunda selülozdekine benzer bir sıra izlendiği, ancak degradasyon mekanizmasının detaylı olarak incelenmediği bildirilmektedir. İncelendiği kadarıyla, hemiselüloz zincirleri önce glikosidazlar (mannosidazlar, ksilozidazlar ve glukosidazlar) tarafından hidrolizlenen basit şekerlere dönüştürülmek üzere endo-enzimlerin saldırısına uğramaktadır. Degradasyona exo-enzimlerin katılıp katılmadıkları ise belli değildir.

Yan zincir sübstitüent guruplarının(Arabinoz, Uronik asitler ve Asetil gurupları) tahribine katılan enzimler hakkında ise günümüze değin herhangi bir çalışmanın yapılmadığı da verilen bilgiler arasındadır(Highley, 1987).

2.1.3.3. Beyaz Cürüklük Mantarlarınınca Ligninin Degradasyonu

Ligninin biyodegradasyonu, biyoteknolojinin kâğıt endüstrisinde potansiyel uygulamalarının temelini oluşturmaktadır. Bilindiği gibi lignin, birçok ağac türü odununda ana bileşenlerin % 20-30'unu, tarımsal artıkların da % 5-15 gibi bir kısmını oluşturan, kompleks yapıda; Şekil:2'de gösterildiği gibi 5-6 ana tipte C-C ve C-O-C bağlarıyla birbirine bağlanmış Fenil propan ünitelerinden oluşmuştur. Bu doğal polimerdeki aromatik halkaların substitüentleri metoksil gurupları olup, üniteler arası bağlar stereo-düzenlemeden yoksundur(Kirk, 1987).



Şekil:2. Ligninin genel bağ yapısının basitleştirilmiş görünümü.

Mikroorganizmalar tarafından kullanılması son derece güç olan ligninin, tek başına çürükçül organizmalar için yeterli bir enerji kaynağı oluşturmadığı kesinlik kazanmıştır. Ancak, karbonhidrat varlığında belirli bir kısım mikroorganizmanın lignini tahrip ettiği de bilinmektedir (Kirk, 1987). Yine de 80 yılı aşkın süredir üzerinde çalışılan biyolojik yoldan ligninin degradasyon mekanizmasının ne olduğu henüz tam anlamıyla açıklığa kavuşturulamamıştır. Bunun başlıca nedenleri; polimerik yapısının anlamlı biyokimyasal çalışmalara engel olacak derecede karmaşık oluşu ve denemelerde kullanılan yapay lignin modellerinin, ligninin doğal halde selüloz ve hemiselülozlarla iç içe bulunduğu substrat ortamından farklı durumlarda bulunması olarak gösterilmektedir (Jeffries, 1987).

Bununla beraber günümüze değin yapılan çalışmalarla ligninin biyokimyası hakkında elde edilen bilgiler küçümsenemeyecek kadar önemlidir. Bunların başlıcaları aşağıdaki gibi özetlenebilir:

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

2. Degradasyon ortamında bulunan O_2 miktarının artması ile birlikte;

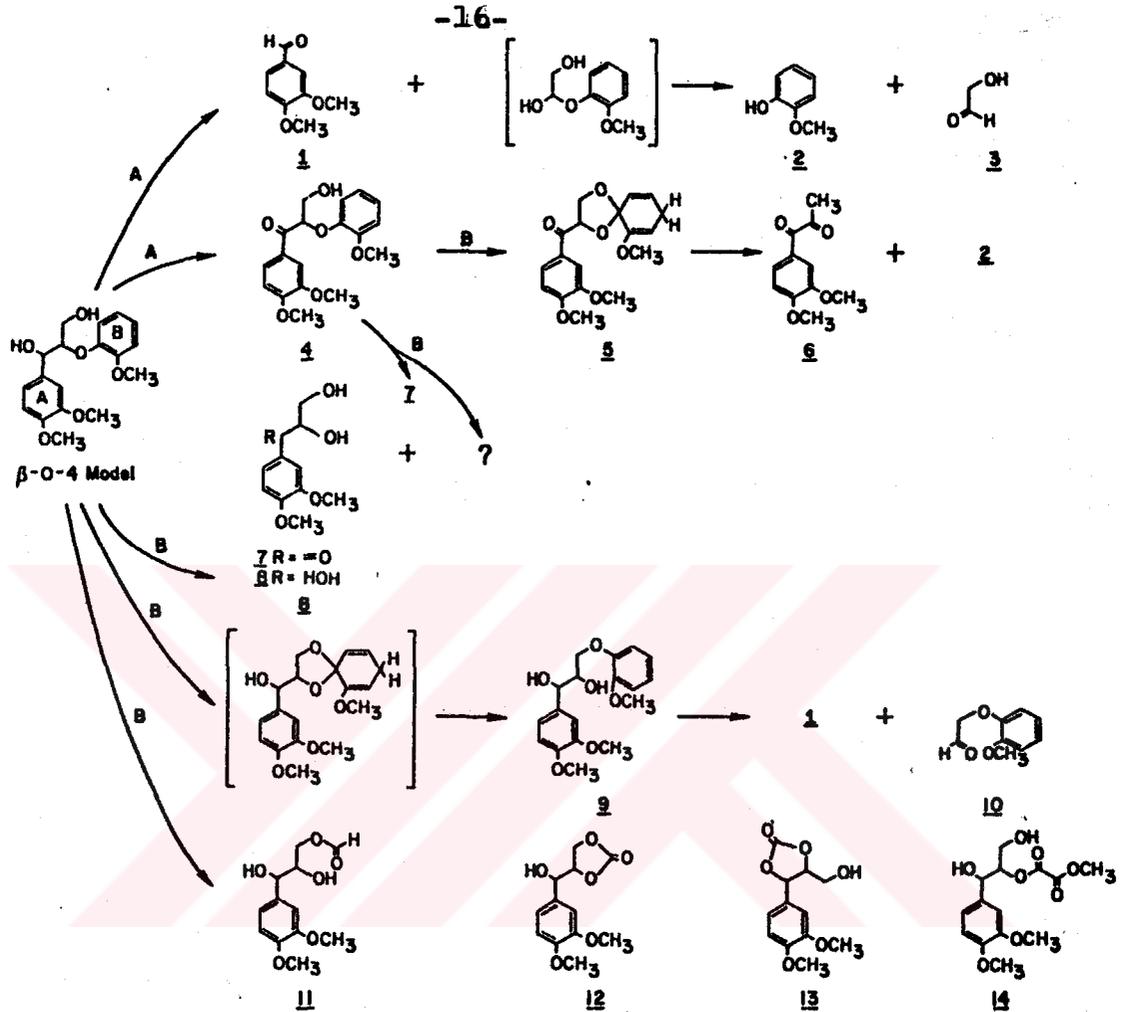
- a. Ligninolitik sistemin aktivitesi artmakta,
- b. H_2O_2 üretici sistemler çoğalmakta*,
- c. ligninaz ve diğer lignin degrade edici enzimlerin sentezlenmeleri artmaktadır (Kirk, 1987).

*Mantarlar buldukları ortam ve substrat (besin ortamı) koşullarına bağlı olarak; değişik asitler (Oksalik asit, Sitrik asit v.b.), alkoller ve H_2O_2 gibi maddeler salgılayabilmektedirler (Köşker ve Çakmakçı, 1981).

3. BCM'nca ligninin degradasyonu, öncelikle bir kısım karbonhidratların besin maddesi olarak kullanılmasının ardından, "ikincil metabolizma (secondary metabolism)" olarak gerçekleştirilmektedir. İkincil metabolizmayı başlatıcı görevini ise özellikle N ve C, daha az olarak da S oranları üstlenmiştir. Doğal halde de, BCM'nın odunu degrade etmesinin hemen ardından azot tüketilmekte ve azot miktarı belli bir oranın altına düşünce "ikincil metabolizma" reaksiyonları başlamaktadır (Highley, 1987). Diğer yandan, ikincil metabolizma, Glutamat ve belirli bir kısım diğer amino asitlerle son derece baskı altına alınmaktadır (Eriksson ve Kirk, 1985).

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

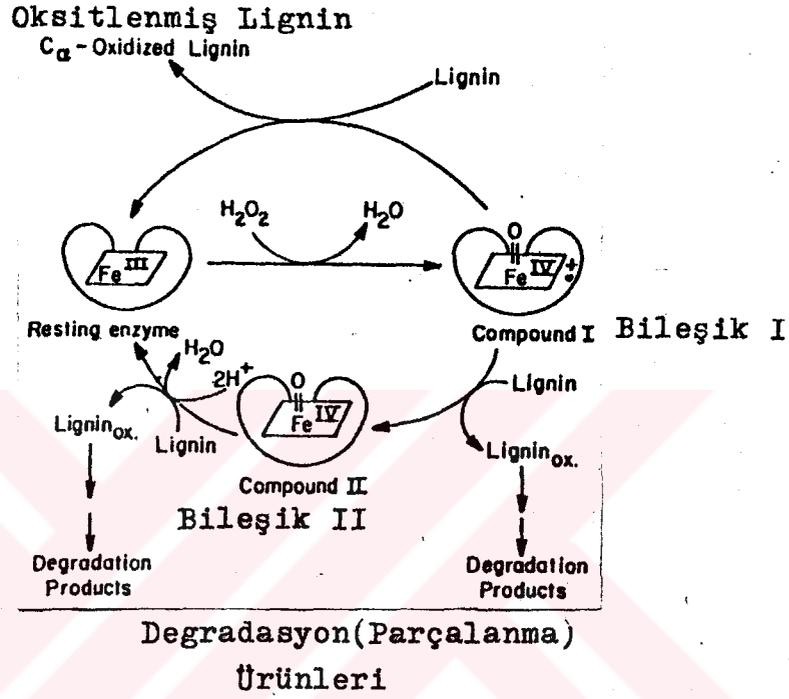
5. Ligninin degrade edildiği biyokimyasal sistem extraselüler (hücre dışı), oksidatif ve diğer bileşenlerdekine oranla spesifik olmayan bir yapıya sahiptir. BCM'ı metoksil guruplarını da hidroksilat aromatik halkalardaki kadar metil guruplarından arındırmakta ve lignin polimerinde bulunan fenolik ve fenolik olmayan guruplara dönüştürmektedir (Şekil:3). Ligninin mantarlarca tüketilmesi ise, eter ve C-C bağları aracılığıyla ligninin hücre dışından depolimerize edilebilme kapasitesine ve parçalanmış ünitelerin yeniden polimerleşmesinin önlenmesine bağlı bulunmaktadır (Highley, 1987).



Sekil:3. Ligninaz enzimi tarafından ligninin parçalanması sonucu ortaya çıkan ürünlerin model bileşik üzerinde gösterilmesi.

6. Ligninin degradasyonunu sağlayan ve bugüne kadar belirlenmiş olan enzimler:

a. ligninaz veya lignin peroksidaz: 1983'te bulunan monomeric, 42.000 molekül ağırlığına sahip olan bu enzimin reaksiyonlarının mantarlarca besin ortamlarında oluşturulan H_2O_2 varlığında (Eriksson,1985) oksidatif olduğu, Şekil:4'te verilen katalitik reaksiyon mekanizmasında da görüldüğü gibi; başlangıç enziminin önce H_2O_2 'nin iki elektronuyla oksitlenerek Bileşik I'i oluşturduğu, Bileşik I'in lignini iki adımlı tek-elektron oksidasyonu ile Bileşik II'ye dönüştürdüğü veya α -gruplarının çift-elektron oksidasyonu ile Bileşik II oluşturulmadan ligninin degrade edildiği bildirilmektedir (Kirk, 1987).



Sekil:4. Lignin peroksidaz enziminin katalitik çevrimi.

Ortamda H₂O₂ varlığı devam ettiği sürece ligninin oksidasyonu da sürmektedir. Yalnız ligninaz yüksek molekül. ağırlığına sahip olduğundan hücrelerin içine fazla difüze olamamakta ve yüzeysel olarak lignindeki aromatik halkaları çoğunlukla tek-elektron oksidasyonu yoluyla aryl katyon radikalleri verecek şekilde oksitlemektedir (Kirk, 1989).

Diğer bir görüşe göre, yine H₂O₂ varlığında ortamı ayarlayan öge Veratryl alkol olmaktadır. Ligninaz veratryl alkolü radikal katyonlara oksitleyerek, bu katyonları enzimden uzakta ligninin kenar zincirlerini oksitleyen tek-elektron oksidantı haline getirmektedir (Highley, 1987).

Çalışmamızda kullanılan mantar türü P. ostreatus'un da ligninaz aktivitesine sahip olduğu bildirilmektedir (Kirk, 1987; - Kirk, 1988).

b. H_2O_2 -Üretici Enzimler: H_2O_2 üretici enzimlerden günümüze kadar tanıları yapılanlar:

Mantar hücresi içinde sentezlenenler: 1. glukoz-1-oksidaz
(Intracellular) 2. glukoz-2-oksidaz
3. fatty acyl koenzimi

A oksidaz

4. methanol oksidaz

Mantar hücresi dış kısmından sentezlenenler (Extracellular)

: 1. mn - peroksidaz

2. glioksal oksidaz

c. manganez peroksidaz: 1984' te keşfedilen bu enzim bir glikoprotein olup, ligninaz gibi, aktivite gösterebilmek için H_2O_2 'ye gerek duyar. Katalitik çevrimi ligninaz'a benzemekteyse de ligninin degradasyonundaki rolü tam olarak açıklığa kavuşturulamamıştır. Ancak lignin polimerindeki fenolleri; a. Durgun Faz, b. Bileşik I Oluşum Fazı ve c. Bileşik II Oluşturma Fazı olmak üzere 3 adımda fenoksi radikallerine oksitledikleri bilinmektedir (Kirk, 1988).

P. ostreatus'un da peroksidaz aktivitesine sahip olduğu, bu aktivitenin inkübasyonun başlangıcından itibaren bir artış gösterdiği ve kültür ortamı koşullarına göre belirli bir optimumdan sonra aktivitenin düşme gösterdiği bildirilmektedir (Fışkın ve ark., 1989).

Yukarıda sözü edilen ve birçok değişik model bileşiklerle açıklanmaya çalışılan ligninin biyodegradasyonu konusunda şu noktalar üzerinde görüş birliği sağlandığı belirtilmektedir:

- a. Lignin polimerindeki metoksil, fenolik ve alifatik hid-roksil gurupları azaltılmakta,
- b. Aromatik halka, alifatik karboksil içeren guruplara indirgenmekte,
- c. Yeni Cx - karbonil ve karboksil gurupları ile,
- d. Alkoksiasetik asit, fenoksi asetik asit ve fenoksi eta-nol oluşturulmaktadır(Kirk, 1987).

2.2. Biyolojik Yöntemle Kâğıt Hamuru Üretimi (BIOPULPING) ve Ağartılması (BIOBLEACHING)

Biyolojik kâğıt hamuru üretimi ve ağartılması konusunda henüz çok yönlü ve detaylı araştırmalar bulunmamaktadır. Yapılan çalışmaların çoğunluğu, mekanik hamur üretim yöntemlerinde bir ön biyolojik işlem kademesi olarak düşünülmüş ve uygulanmıştır. Biyolojik ağartma ise daha çok Sülfat hamurlarının ağartılması araştırmalarıyla sınırlıdır.

Biyolojik hamur üretimi çalışmalarının öncelikle mekanik yöntemlerle birleştirilerek uygulanması üzerine yoğunlaşmasının ana nedeninin; mekanik yöntemlerin yüksek enerji tüketimi, az sayıda ağac türüne uygulanabilirliği, kâğıtlarının düşük direnç nitelikleri göstermesi gibi sakıncalarının ortadan kaldırılmasında şimdiye kadar uygulanan kimyasal ön işlem kademelerinin kâğıdın direnç niteliklerinin iyileştirilmesi yanında atık sularında bulunan düşük konsantrasyonda kimyasal maddelerin geri kazanılmasının ekonomik olmaması ve çevre kirliliğine yol açması gibi sorunların biyolojik ön işlem uygulamasıyla giderilebileceği düşüncesi olduğu belirtilmektedir(Chang, et.al.,- 1981).

Eriksson ve Kirk yaptıkları bir araştırmada, Sporotrichum pulverulentum ve Phlebia gigantea'nın selüloz aktivitesi baskı altına alınmış mutantlarını (Cell⁻ - mutants)* Ladin yongalarını 14 gün süreyle inkübe etmişler ve bir kısım yongayı da inkübasyon öncesi glukozla emprenye ederek, selüloz ve hemiselülozların degradasyonunun önlenmesini ve mantarın hazır C-kaynağı olarak glukozdan yararlanarak hızlı bir gelişme göstermesini amaçlamışlardır. Araştırma sonunda, glukozla emprenye edilen yongalarda 14 gün sonra % 3 ağırlık kaybına karşılık bu yongalardan Rafinör Mekanik Hamuru elde edilmesi sırasında kontrol örneklerine göre % 23 oranında daha az enerji tüketildiği, glukozla emprenye edilmeyen örneklerde inkübasyon sırasında ağırlık kayıplarının fazla olmasıyla birlikte Rafinör Mekanik Hamuru üretiminde aynı oranlarda enerji tüketildiği, ancak liflerin zarar gördüğü bunun sonucunda da emprenye edilmeyen yongalardan elde edilen kâğıtların fiziksel direnç niteliklerinin düştüğü saptanmıştır. Ayrıca, glukozla emprenye edilen yongalardan üretilen liflerin, hemiselülozca zengin olmasından dolayı birbirine daha sıkı bağlandıkları ve direnç nitelikleri yüksek kâğıt verdikleri belirlenmiştir. Her iki muamele sonucunda hamurların ISO parlaklık değerlerinde 4-10 derecelik düşmeler kaydedilmiştir (Eriksson ve Kirk, 1985).

Rafinör Mekanik Hamuru ile ilgili yapılan diğer bir çalışmada, Populus tremuloides yongaları 50 gün süreyle P. chrysosporium ve Dichomitus squalens mantarları ile bioreaktörde inkübasyona tabi tutulmuştur. Inkübasyon süresi sonunda % 2 oranında hamur verimi kaybına karşılık P. chrysosporium ve D. squalens için sırasıyla patlama indisi 2.1-3.5; yırtılma indisi 1.3-2.5; çekme indisi 1.4-1.7 ve Z-span çekme indisinin de her iki mantarla muamelede 1.2 birim arttığı tesbit edilmiştir (Gary, Gary ve Wegner, 1988).

*Cell⁻ -mutantlar: Mantar sporlarının UV-radyasyonu, pH-ayarlaması, katkı maddelerinin inhibe edici etkisinden yararlanılması v.b. yöntemlerle selülozu degrade edici enzimleri üretme yeteneklerinin yok edilmesi yoluyla elde edilen sporlar veya hücreler.

Minnesota Üniversitesi'nde gerçekleştirilen bir araştırmada Kavak yongalarına mekanik işlem kademesinden önce biyolojik işlem uygulanmasıyla, patlama indisinin kontrol örneklerine göre 3 kat artış gösterdiği bildirilmekte, enerji tüketiminin azaltılmasıyla sağlanacak kazancın 300 ton/gün kapasiteli bir model fabrikada her % 1'lik enerji tasarrufuna karşılık 250.000 \$ kadar olduğu hesaplanmış bulunmaktadır (Kirk, 1989).

Cin'de bulunan Guangzou Enstitüsü'nde princ saplarının biyolojik delignifikasyonu ve bu yolla biyolojik hamur üretilmesi üzerinde çalışmaların yürütüldüğü bildirilmektedir (Kirk, 1989).

Amerika'da konuyla ilgili yoğun çalışmaların yürütüldüğü Forest Product Laboratory'de yürütülen bir araştırmada ise, BCM'nca kısmen delignifiye edilmiş yongalardan Mekanik Odun Hamuru elde edilmesi sırasında enerji tüketiminin % 30-50 oranında azaldığı, ayrıca hem iğne yapraklı hem de yapraklı ağac türü odunlarından kontrol örneklerine oranla fiziksel direnc nitelikleri daha üstün kâğıtların elde edildiği kaydedilmektedir (Tappi- Biopulping Report, 1989).

Benzeri bulgular bir başka araştırmada, 4 haftalık bir inkübasyonla Kavak, Ladin ve Çam yongalarından biyolojik ön işlemlili mekanik hamur üretilmesi sırasında da elde edilmiştir. Bu araştırmada ön delignifikasyonla lignin miktarında % 3-37 oranında bir azalma sağlanmış, bunun sonucunda Rafinör Mekanik Hamur üretim kademesinde % 50 oranında enerji tasarrufu gerçekleştirilmiştir (Kirk, 1989).

Biyolojik degradasyonda Lentinus edodes ve Pleurotus ostreatus'un kullanılmalarında daha üstün bir delignifikasyon yeteneği kazandırılması için bu mantarların protoplast elektrofüzyon yoluyla interspesifik hibridlerinin elde edilmesi amacıyla genetiksel çalışmaların sürdürüldüğü ise verilen son bilgiler arasındadır (Kirk, 1989).

Biyolojik hamur üretimi konusunda son derece önemli ve ümit verici bu çalışmalar, biyoteknolojinin kâğıt endüstrisinde büyük bir kullanım potansiyeli oluşturduğunu göstermektedir. Ancak henüz uygulamaya aktarılmış tek bir araştırmanın bulunmadığı belirtilmekte ve gerek hamur üretimi, gerekse ağartılması konularında çözümü gereken teknik sorunlar aşağıdaki gibi özetlenmektedir:

1. Biyolojik işlem kademelerinin yürütülmesinde gereken ortam ve çevre koşullarının kontrollü ve sürekli olarak sağlanması,
2. Selüloz ve aşırı hemiselüloz degradasyonunun önlenmesi,
3. İşlemler sırasında üreyen istenmeyen mikroorganizmaların önüne geçilmesi,
4. Yavaş seyreden lignin degradasyonunun hızlandırılarak, biyolojik ön işlem kademesinin günlerden, saatlere indirgenmesi yollarının bulunması (Chang, Joyce ve Kirk, 1981).

Diğer yandan, biyolojik ağartma işlemlerinde izole enzimlerin saf halde kullanılması henüz başarılı olamamıştır. Ancak Finlandiya'da yapılan çalışmalarda selülozu degrade edici aktiviteden yoksun, buna karşın hemiselülozları tahrip edici enzimlerin biyolojik ağartmada kullanılması halinde alkali ekstraksiyonuna gerek duyulmadan bir kappa numarası düşüşüne karşılık parlaklık değerinde 5 derecelik bir artış ve kâğıdın fiziksel direnc niteliklerinde de iyileşmelerin sağlandığı belirlenmiş bulunmaktadır (Kirk, 1989).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Arastırma kapsamında farklı iki materyal kullanılmıştır. Bunlardan birincisi biyodegradasyona uğratılarak kâğıt hamuru üretiminde kullanılan:

- a. Buğday (Triticum aestivum L. ssp. vulgare Vill. erythroleucon Körn.) sapları,
- b. Endüstriyel olarak hazırlanmış Kızılçam (Pinus brutia Ten.) yongaları,

ikincisi ise biyolojik degradasyonun gerçekleştirilmesinde kullanılan beyaz çürüklük mantarı Pleurotus ostreatus Jacq.'dur.

Materyallerin özelliklerine ilişkin bilgiler ileride verilmistir.

3.1.1. Biyodegradasyonda Kullanılan Mantar Pleurotus ostreatus Jacq. (Ing. Oyster mushroom, Alm. Austern pilz)

P. ostreatus, halk arasında biçiminden ötürü "Istiridye Mantarı" (Sümer, 1987), veya yapraklı ağaçlarda ve özellikle Kayın üzerinde görülmesi nedeniyle "Kayın Mantarı" (Kocyigit, 1980) olarak bilinir. Sistematikteki yeri,

| | |
|-----------|---|
| Alem | : Bitkiler Alemi |
| Bölüm | : Mycota (Mantarlar) |
| Alt Bölüm | : Eumycota |
| Sınıf | : Basidiomycetes (Basidili veya To- puzlu Mantarlar) |
| Alt Sınıf | : Hymenomycetidae |
| Takım | : Aphylliphorales |
| Familya | : Polyporaceae |
| Cins | : Pleurotus |
| Tür | : <u>Pleurotus ostreatus Jacq.</u> |

olarak verilen(Jahn, 1979) mantar, dünyanın hemen her yerinde çok geniş bir yayılma alanına sahip olup, kümeler halinde ve yapraklı ağac gövdeleri, kütükleri ve tomrukları üzerinde yaygın halde bulunan(Kocyiğit, 1980; Sümer, 1987), bir saprofittir (Zadrazil, 1988).

Mantar doğada soğuk iklim koşullarını tercih eder ve sonbahar sonlarında, kış ve ilkbahar başında Ekim-Aralık ayları arasında görülür. Ancak ılık geçen kışlarda Nisan'a kadar bulunabilir(Sümer, 1987). Odunlarda, kendine özgü lifli ve yoğun bir beyaz çürüklük oluşturmakta; çürüklüğün ilk aşamasında görülen kahverengi zonlar, ilerleyen aşamalarda beyaz-açık renkli çürütülen bölgeleri çevrelemektedir(Boyce, 1961).

Dünyadaki üretim miktarı 160.000 ton/yıl'a ulaşan(Zadrazil, 1988) bu yenebilir tür, ülkemizde henüz yeni bir tür olarak tanınmaktadır. Ancak yetiştiricilik açısından diğer türlere göre toleranslı yetiştirme koşullarına sahip olması, fazla bir yatırım ve masraf gerektirmemesi ile tad ve besleyici değerinin kayda değer oranda yüksek olması gibi avantajlarıyla her geçen gün daha fazla bir üretim potansiyeli kazanmaktadır(Kocyiğit, 1980; Yalınkılıç, 1987; Sağkaya, 1987; Güler, 1988).

3.1.1.1. Pleurotus ostreatus'un Morfolojisi

P. ostreatus'un üreme organı, saplı veya sapsiz sapkalar halinde, yelpaze veya istiridye şeklinde yayvan kavisli, kenarları içeriye kıvrık, tek tek veya raf gibi üst üste sıralanmış olarak 5-15 cm. arasında değişken çaplardadır. Yetiştigi yerdeki ışık miktarına bağlı olarak sapka rengi mavimsi-griden, soluk beyaz ve esmere kadar değişebilir.

Sapkanın alt tarafında yer alan spor yatakları (lameller) beyaz, yumuşak ve elastik olup, yaşlanınca kirli sarı bir renk tonu alır. Mantarın dip kısmında veya varsa sap üzerinde belirgin olarak devam edip bir ağ gibi birleşir ve sona erer. Sap, - 2-4 cm. uzunlukta ve değişken çaplıdır, bazen yoktur veya çok kısa ve kalındır. Rengi sarımsak beyaz olup dip tarafında sert tüylü, içi dolgun ve beyazdır (Boyce, 1961; Jahn, 1979; Anonymous, 1983).

3.1.1.2. Pleurotus ostreatus'un Biyolojisi

P. ostreatus'un yaşam çevrimi aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Anonymous, 1983).



Sekil:5. Pleurotus ostreatus'un yaşam çevrimi.

Yaşam çevrimine göre, gelişmiş mantar sapkalarının(1) lamellerinden çevreye dökülen sporlar(2), rüzgar v.b. aracılığıyla taşınmakta, bu sporlar uygun ortam bulduklarında çimlenerek tek çekirdekli primer miseli(3) oluşturmaktadır. Primer misel gelişimini sürdürerek çapraz birleşme(anastomosis) yoluyla veya aynı primer miselin iki tek çekirdekli hücrelerinin füzyon yoluyla birleşmesi sonucu sekonder miseli(4) oluşturur. Sekonder misel substrat üzerindeki gelişimini hızla sürdürerek primer miselin yerini alır(5). Daha sonra sekonder miseller besin depolayarak primordium oluşturmaya başlar(6). Mantarın primordiumları sekonder misellerin hüfleri arasında gerçekleşen füzyon ile meydana getirilmektedir.

3.1.1.3. Pleurotus ostreatus'un Fizyolojisi

P. ostreatus'un misel gelişme ve yetiştirme aşamalarındaki fizyolojik istekleri farklıdır. Misel gelişimi sırasında; 23-28°C sıcaklık(Anonymous, 1983; Schmidt, 1986), % 75 bağıl nem(Kocayigit, 1980), ve % 20-25 CO₂'ye(Zadrazil, 1988) gerek duyulur. Primordium oluşumundan sonra ise iyi bir vantilasyon ve aydınlatma(40-60 lux) ile birlikte kontrollü olarak sağlanan % 80-90 oranında yüksek bağıl nem ve 15-17°C sıcaklık gerekmektedir(Kocayigit, 1980; Yalınkılıç, 1987; Güler, 1988).

3.1.1.4. Pleurotus ostreatus'un Bileşimi ve Besin Değeri

P. ostreatus, çok hoş kokulu iyi bir yemeklik mantardır (Sümer, 1987). Bileşiminde % olarak; 90.14 su, 9.86 kuru madde, 0.55 kül, 2.18 protein, 0.66 yağ, 0.98 selüloz(Akgün, 1976) ve 3.0-6.8 oranında karbonhidrat bulunduğu(Ekşi, 1976) bildirilmektedir.

100 gr. mantar 45.65 kalori içermekte ve 8.9 mg. Ca, 1.9 mg.Fe, 17.0 mg. P, 0.15 mg. Vitamin B₁, 0.75 mg.Vitamin B₁₂ ve 12.40 mg.Vitamin C'ye sahip bulunmaktadır. Protein içeriği baklagillerden sonra gelmektedir. İnsan vücudu için gerekli olan kalsiyum, fosfor ve demir gibi tüm mineral tuzları sığır ve tavuk etlerinde bulunan miktarın iki katıdır. P. ostreatus tüm yemeklik türler içinde Vitamin B₁ ve B₂ içeriği en yüksek olanıdır. Diğer sebzelere oranla 5-10 kez daha fazla Niasin içerir. Karaciğer dışında diğer tüm et ve sebzelerden daha fazla miktarda Folik asit(anemiye durdurup tedavi edici) ihtiva eder. Düşük nişasta, yağ ve kalori içeriğinden dolayı nefrit, kalp rahatsızlığı ve hipertansiyona karşı önerilmektedir. Tokyo ve Michigan Üniversitelerinde yapılan araştırmalarda devamlı olarak tüketilen mantarın kansere karşı koruyucu etkisi olduğu ve sporlarından elde edilen saf ekstrakte ürünlerin vücuttaki viral enfeksiyonlarla mücadelede ilk savunma mekanizması olan interferon oluşumunu teşvik ettiği belirlenmiştir(Güler, 1988).

3.1.2. Biyodegradasyona Ugratılarak Kâğıt Hamuru Üretiminde Kullanılan Hammaddeler

Araştırmada Kızılçam endüstriyel yongaları ve buğday sapları olmak üzere değişik iki hammadde kullanılmıştır.Kızılçam'ın seçiminde ülkemiz ormanları içinde geniş yayılım alanları göstermesi(öktem,1987) ile ülkemiz kâğıt endüstrisinde büyük bir potansiyele sahip olması kriteri göz önüne alınırken; buğday sapları da ülkemizde yetiştirilen yıllık bitkiler içinde 9.350.000 ha'lık ekili alanla % 67.2'lik bir paya sahip olmasının(DİE, 1987; Kün, 1988) yanı sıra, kâğıt hamuru üretiminde karşılaşılan hammadde sorunlarının çözümünde en uygun alternatif kaynak olarak gösterildiği(Eroglu, 1985) ve NaOH- O₂ yöntemi de dahil olmak üzere her türlü yöntem için uygun bir hammadde niteliği taşıdığı bildirildiğinden(Eroglu, 1980) tercih edilmiştir.

Her iki hammaddeye ilişkin ayrıntılı bilgiler ileride verilmiştir.

3.1.2.1. Kızılçamın özellikleri ve Araştırmada Kullanılan Örneklerin Seçilmesi

Pinaceaceae familyasına giren kızılçam (Pinus brutia Ten; Syn: P. pityusa Stev.) 20-25 m. boy ve 60 cm.'ye kadar çap yapabilen, genel görünümü ile Halep çamına benzeyen, kalın dallı, boylu ve düzgün gövdeli ağaçlardan oluşan meşcerelerin yanı sıra düzgün olmayan gövdeler de oluşturan bir orman ağacıdır. 3 milyon hektarı aşan yayılışı ile ülkemiz ormanlarında en geniş yeri kaplayan kızılçam, bu yayılış alanı içerisinde 161 milyon m³'ü aşan serveti, 5 milyon m³'den fazla artımı ve 4 milyon m³'e yaklaşan etası ile ormancılığımızda ayrı bir yere ve öneme sahiptir (Öktem, 1987).

Kızılçam odununun makroskopik yapısında, diri odun doğal halde kırmızimsı beyaz renkte, öz odun kırmızımtrak kahverengidir. Yıllık halka sınırları belirgindir. Gövdenin alt kısımları genellikle oluklu bir yapıdadır. Kabuğu kalın ve derin yarıntılı, kırmızimsı kahverengi rengindedir.

Mikroskopik yapısında, enine kesitte yaz odunu tabakası yıllık halka içerisinde çok az bir yer kaplar. reçine kanalları yıllık halkaların içerisinde dağınık durumda noktalar halinde görülürler. Odunun lif uzunluğu 4.27-4.70 mm., lif genişliği 47.85-48.17 mikron, ceper kalınlığı 8.99-9.77 mikron ve lümen genişliği 28.14-30.34 mikrondur (Öktem, 1987).

Kızılçam ülkemizde yayılış gösteren çam türleri içerisinde odunu en ağır olanıdır. özgül ağırlığı tam kuru halde 0.53 gr/cm³, hava kurusu halde (%12 rutubet) 0.57 gr/cm³ ve hacim-yoğunluk değeri 478 kg/m³'tür. Kızılçamın diri odunu % 79-126 oranında rutubet içerir (Öktem, 1987).

Kızılçam odununun kimyasal bileşiminde; % 65 holoselüloz, % 27.5 lignin, % 10 pentozan ve % 0.5 kül bulunduğu; eterde % 4.59-5.46, alkol-benzende % 5.04-9.27, sıcak suda % 2.10-3.65 ve % 1'lik NaOH'de % 8.40-17.04 oranında çözündüğü bildirilmektedir (Öktem, 1987).

Yapılan bir araştırmada, kızılçam odunlarının Sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru elde edilmesinde lif morfolojisi, kimyasal bileşim, üretilen kâğıt hamurlarının kimyasal özellikleri ve bu hamurlardan yapılan kâğıtların gösterdiği fiziksel direnç nitelikleri bakımından elverişli bir hammadde olduğu saptanmış bulunmaktadır (Göksel, 1979).

Araştırmada kullanılan kızılçam örnekleri, kızılçamın en fazla kullanıldığı SEKA-Akdeniz Müessesesi - Silifke Fabrikasında pişirme kazanına gönderilmekte olan elenmiş kızılçam yongalarından 10 gün süreyle değişik saatlerde ve eşit miktarlarda rasgele alınmak suretiyle temin edilmiştir. Laboratuvara getirilen yongalar homojen bir şekilde karıştırılmış, çalışmanın endüstriyel uygulanabilirliğini bozmamak amacıyla sadece yabancı cisimleri ayıklanmış olup, fazlaca bir seçim işlemine tabi tutulmamıştır.

3.1.2.2. Buğday Saplarının Özellikleri

Biyodegradasyonda kullanılan buğday sapsarı en çok buğday üreten 2. ilimiz olan Ankara ili (DiE- Tarımsal Yapı ve Üretim, 1985) sınırları dahilinde, yer ve çevre koşulları bakımından ekstrem özellikler göstermeyen hafif meyilli tek bir tarladan alınmıştır. Gerek ülkemizde gerekse dünyada en çok yetiştirilen buğday türünün Triticum aestivum L. olduğu belirtildiğinden (Kün, 1988) örneklerin alınmasında bu tür tercih edilmiştir. Ancak üreticilerin T.O.K. Bakanlığında tohumları aldıktan sonra 1-2 yıl el değıştirdikten sonra ekmeleri sonucu tarlalarda aynı türü saf halde bulmanın mümkün olmayacağı bilindiğinden tarla seçilirken bu türün özelliklerini taşıyan buğdayların sapsarının alınmasına dikkat edilmiş, ayrıca örnekler alındıktan sonra Ankara ve Atatürk Üniversitesi Ziraat Fakültesi Tarla Bitkileri Bölümünde analizleri yaptırılmış ve örneklerin % 90-95 oranında Triticum aestivum L.ssp.vulgare Vill. erythroleucon Körn. olduğu tesbit edilmiştir.

T. aest.sp.vulgare ekmeklik buğdayı hekzaploid (kromozom sayısı $2n=42$) gurubun çıplak daneli formlarının ekonomik önemi en çok olan türlerindedir. Başakları sırttan basıktır. Başak eksenine başakçıklar seyrek olarak dizilmiştir. Kılçıklı, kılçiksız ya da kısa kılçıklı çeşitleri vardır. Dane rengi beyaz, kırmızı, kehribar; dane yapısı sıkı ve sert ya da gevşek ve unlu olabilir. Kavuzları beyaz, siyah, kahverengi olan çeşitleri vardır (Kün, 1988).

Türlere göre değışmekle birlikte genel olarak buğday sapsarının bileşiminde, % 92-93 kuru madde, % 3.5-5 protein, % 1.5-2 yağ, % 39-41 selüloz, % 35.4-40 azotsuz öz, % 9-10 kül, % 0.6 hazmonulur protein bulunduğu, nişasta değerininde de % 20 olduğu bildirilmektedir (Akyıldız, 1967).

Wehmer, buğday sapında % 22-24 pentozan bulunduğunu, küldenki SiO_2 oranının % 60-70 kadar olduğunu bildirmektedir. Aynı araştırmacıya göre, kuru yaprakta % 3-5 oranında bulunan mineral maddenin; % 50-60'ı SiO_2 , % 10-20'si K_2O , % 3-4'ü CaO , % 1-2'si Na_2O , % 6-8'i P_2O_5 , % 2-3'ü MgO , % 1-2'si SO_3 , % 1'i Fe_2O_3 ve % 1-2'si Cl 'dir (Wehmer, 1929).

Eroglu ise, T. aestivum'un % 51.2 selüloz, % 76.25 holose-lüloz, % 18.03 lignin, % 4.44 kül, % 2.64 silis ve silikatlar ve % 30.67 oranında pentozan içerdiğini belirlemiştir (Eroglu, 1980).

Araştırmada kullanılan buğday sapsarı, laboratuvarında başak, kök, yabancı cisim ve tozlardan temizlenmiş, ve 8-10 cm. boyutlarda kesilmiştir.

3.2. Yöntem

Araştırma kapsamında uygulanan deneyler, ölçüm ve değerlendirmelerle ilgili yöntemler aşağıda sırasıyla verilmektedir.

3.2.1. Pleurotus ostreatus'un Yetiştirme Teknikleri

BCM'ından P. ostreatus'un yetiştirilmesi, dış hava koşullarında odunlara aşılacak suretiyle (Ekstansif Üretim) (Juan, et.al., 1973), ve mantarın fizyolojik isteklerin göre iklimik koşulların düzenlendiği odalarda lignoselülozik materyaller üzerinde (Entansif Üretim) (Kocyigit, 1980; Anonymous, 1983; Schmidt, 1986; Yalınkılıç, 1987; Güler, 1988) olmak üzere iki yolla gerçekleştirilmektedir.

Çalışmamızda Entansif Üretim Tekniği uygulanmıştır. Bu amaçla P. ostreatus'un miselleri ticari olarak üretildiği Atatürk Bahçe Kùltürleri Araştırma Enstitüsü- Yalova'dan temin edilmiş, bu miseller aşağıda açıklanan yöntemle laboratuvar koşullarında 3 ayda bir alt kültüre edilmiştir. Diğer yandan, yetiştirilen mantar şapkalarından doku kültürü yoluyla besin ortamlarına aşılacak ve üretilen misellerden en hızlı gelişmeyi gösteren miseller biyodegradasyonda kullanılmak üzere ara materyallere nakledilmişlerdir.

3.2.1.1. Pleurotus ostreatus'un Misellerinin Üretilmesi

3.2.1.1.1. Orijinal Misellerin Alt Kültüre Edilmeleri

Misellerin alt kültüre edileceği buğday taneleri 1:1 oranında musluk suyu ile 1 saat süreyle kaynatılmış, 30 dk. bekletilip soğutulmuş, tanelerin protein ve vitaminleri absorbe etmeleri sağlanmıştır.

Daha sonra % 1.3 CaSO₄ ve % 0.3 CaCO₃ ilave edilen taneler 500 cc.lik şişelere doldurulup 121°C'de otoklavda sterilize edilmiş (Schmidt, 1986), sterilize edilen şişeler steril ortamlarda Atatürk Bahçe Kültürleri Araştırma Enstitüsü'nden sağlanan orijinal misellerle aşılansmış ve 25-28°C'da inkübasyon dolabında misel gelişmesi gerçekleştirilmiştir.

3.2.1.1.2. Mantar Şapkalarından Doku Kültürü Yoluyla Misel Üretimi

Bu amaçla taze mantar şapkaları seçilerek alkolle temizlenmiş ve hazırlanan buğday ekstrakt-agar (Günay ve Kocyigit, 1984) veya patates-dekstroz-agar (Alan, 1977) ortamına aşılansmıştır. Bunlardan 25-28°C'da en hızlı gelişmeyi gösteren miseller denemelerde kullanılmak üzere + 4-5°C'de depolanmıştır.

3.2.1.2. Pleurotus ostreatus'un Entansif Yetistirme Tekniginin Uygulanması

P. ostreatus'un entansif yetistiriciliğine uygun olarak, buğday sapları ve yongaların ön rutubet tayinleri yapılmış ve misel gelişimi için materyallerde bulunması gereken % 70-80 rutubet miktarına kadar ıslatmak suretiyle nemlendirildikten sonra kimyasal analizlerde ve kâğıt hamuru üretim denemelerinde kullanılan örnekler 1'er kg.lık miktarlarda ısıya dayanıklı polietilen torbalara, mantar verimi ve mantarın morfolojik ve fizyolojik özelliklerine ilişkin gözlemlerin yapıldığı örnekler ise 500 gr.lık miktarlarda cam kavanozlara ve 1-3 kg.lık miktarlar halinde plastik leğenlere alınarak materyaller için ön denemelerle saptanan yeterli sterilizasyon sürelerine göre 6-8 saat sürelerle direkt buharla pastörizasyona tabi tutulmuştur.

Pastörize edilen materyallerde pH ayarlaması yapılarak mantarın gerek duyduğu nötre yakın asitlik derecesi temin edilmiş ve materyal steril ortamda yaş ağırlığına oranla % 2 oranında (Zadrazil, 1977) mantar miselleriyle aşılanmıştır. Aşılamayı takiben, materyaller ön gelişme odasına alınarak Bölüm 3.1.1.3'te açıklanan koşulların sağlanmasıyla misel gelişmesi tamamlattırılmıştır.

Misel gelişmesini tamamlayan örnekler sıcaklığın birdenbire + 4-5°C'ne düşürüldüğü ortamda 48 saat süreyle tutularak, mantarın primordium oluşumunun hızlandırılması amaçlanmıştır (Kocyigit, 1980). Daha sonra yetiştirme odasına alınan mantar miselleriyle sarılmış materyal üzerinde, 15-17°C sıcaklık, % 80-90 oranında bağıl nem, yeterli hava sirkülasyonu ve 40-60 lux miktarında ışığın sağlanmasıyla mantar şapkaları üretilmiştir.

Yukarıda açıklandığı şekilde yetiştirilen mantarlar toplanma olgunluklarına eriştiğinde toplanarak tartılmış ve mantar verimi tam kuru materyal ağırlığına oranla % olarak aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır:

$$\text{Mantar Verimi (\%)} = \frac{\text{Taze Haldeki Mantarın Ağırlığı (gr)}}{\text{Mantarın Üzerinden Toplandığı Materyalin Tam Kuru Ağırlığı (gr)}} \times 100$$

Diğer yandan mantarların yetişmesi sırasında değişken çevre koşullarıyla etkileşimleri, fizyolojik ve morfolojik özellikleri ile zararlıları ve yetiştirme sorunlarıyla nedenlerinin araştırılmasına gayret sarfedilmiştir.

3.2.2. Biyodegradasyona Ugratılan Hammaddelerde Meydana Getirilen Ağırlık Kayıplarının Ölçüm ve Değerlendirme Yöntemleri

Mantarın gelişimi sırasında hammaddelerde neden olduğu ağırlık kayıplarını birer haftalık periyotlarla belirlemek amacıyla buğday sapları ve kızılçam yongaları için sırasıyla tam kuru 100 gr. ve 250'şer gr.lık 10'ar örnek 1 lt.lik erlenmayerlere konmuş ve entansif yetiştirme tekniğine göre aşılansarak 10 hafta süreyle 0.01 hassaslıkta tartımları yapılmıştır. Tartım sonuçlarından aşağıdaki formül yardımıyla ağırlık kayıpları belirlenerek kaydedilmiştir (Nagieb, et.al., 1988).

$$Wl = \frac{Wi - Wf}{Wi} \times 100$$

Burada; Wl : Ağırlık kaybı (%)

Wi : İlk Ağırlık (gr)

Wf : Son Ağırlık (gr)'tir.

3.2.3. Optimal İnkübasyon Süresi (OİS)'ni Belirlemek Amacıyla Uygulanan Kimyasal Analiz Yöntemleri

Bölüm 3.2.1.2.'de anlatıldığı şekilde işlem gören kompost bloklarında biyolojik degradasyonun seyrini belirleyip, OİS'ni saptamak amacıyla yapılan kimyasal analizler için inkübasyonun başlangıcından itibaren birer haftalık periyotlarla 10 hafta süreyle analiz örnekleri alınmıştır.

Analizler için örnek hazırlama TAPPI T 11 m-45'e, holoselüloz tayini Wise ve arkadaşlarının geliştirdiği "Klorit Yöntemi"ne (Wise ve John, 1952), selüloz tayini Kurschner-Hoffmer'in "Nitrik asit Yöntemi" ne (Browning, 1967), lignin tayini TAPPI T 4 m-59 Std.na göre belirlenmiştir.

3.2.4. Kâğıt Hamuru Üretim Yöntemleri

3.2.4.1. Hammaddelerin Hazırlanması ve Pişirmenin Uygulanması İşlemleri

DIS'ne kadar inkübasyona tabi tutulan örnekler 45-60 dk. süreyle 50-60°C'deki direkt buharla muamele edilerek mantar misellerinin aktiviteleri yok edilmiştir. Misel aktivitesinin 33°C ve daha yüksek sıcaklık derecelerinde durduğu bildirilmektedir (Cartwright ve Findlay, 1950). Buharlamanın ardından örnekler ılık suyla yıkanarak misellerinden temizlenmeye çalışılmış ve rutubet tayinleri yapılarak tam kuru 800 gr.lık pişirme örnekleri ayrılmış ve + 4°C'de depolanmıştır.

Kâğıt hamuru elde etmede kullanılan pişirme kazanı, elle doldurulan 15 lt. kapasitede, maksimum 16 kg/cm² basınca dayanıklı, elektrikle ısıtılan, döner tip (2 devir/dk.) laboratuvar pişirme kazanıdır. Kazanın sıcaklık ayarı, ısıtıcı şalterinin açılıp kapatılması yoluyla + 2°C hassasiyette ayarlanabilmektedir.

3.2.4.2.1. Kızılçam Yongalarından Sülfat Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Üretiminde Uygulanan Deney Planı

Kızılçam yongalarından kâğıt hamuru üretiminde Sülfat yönteminin seçilmesinde, kızılçamın gerek lif morfolojisi, gerekse kimyasal bileşim ve üretilen kâğıtların fiziksel direnç özellikleri bakımından bu yöntemle kâğıt hamuru elde edilmesine elverişli olması (Göksel, 1979) ve ülkemizde SEKA-Silifke ve Dalaman Kâğıt Fabrikalarında bu yöntemin kullanılması göz önünde tutulmuştur.

Pişirmelerde uygulanan deney planı, çalışmanın endüstride uygulanabilirliğinin araştırılması amacıyla SEKA-Silifke Fabrikası'nda halen kızılçam yongalarının pişirilmesinde uygulandığı bildirilen aşağıda verilmiş koşullar esas alınarak düzenlenmiştir.

SEKA-Akdeniz Müessesesi-Silifke Fabrikası'nda kızılçam yongalarından Sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üretiminde uygulanan pişirme koşulları (SEKA-Akdeniz Müessese Müdürlüğü özel Yazışma, 1989):

| | |
|---|-----------|
| Tam Kuru Oduna Oranla Sülfidite Yüzdesi..... | : % 28 |
| Tam Kuru Oduna Oranla Aktif Alkali Yüzdesi (Na ₂ O olarak)..... | : % 15-16 |
| Cözelti/Yonga Oranı..... | : 4/1 |
| Maksimum Pişirme Sıcaklığı..... | : 170°C |
| Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi..... | : 90 dk. |
| Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi..... | : 60 dk. |

Sülfat yönteminde, pişirme çözeltisi NaOH ve Na₂S kimyasal maddeleri kullanılarak hazırlanmaktadır. Pişirme çözeltisinin laboratuvar koşullarında hazırlanması, bu iki kimyasal maddenin pişirme koşullarında öngörülen miktarlarda alınıp suda çözündürülmesiyle; fabrikalarda ise geri kazanma ünitelerinde elde edilen yeşil çözeltinin kostikleştirilmesi yoluyla gerçekleştirilmektedir (Bostancı, 1987).

Sülfat yöntemi ile elde edilen hamurların kalitesi üzerinde etkili olan pişirme koşulları:

- Fişirme çözeltisi içindeki kimyasal maddelerin tam kuru oduna oranı,
- Sülfidite yüzdesi,
- Çözeltilinin yongaya oranı (çözelti konsantrasyonu),
- Pişirme sıcaklığı,
- Pişirme süresi,

olarak bildirilmektedir (Bostancı, 1985).

Çözeltilinin NaOH'in lignin molekülünün fenolik hidroksil gurupları ile reaksiyona girerek lignat oluşturduğu:



veya, asit ve ester guruplarıyla aşağıdaki formülde gösterilen reaksiyona girebileceği belirtilmektedir (Eroglu, 1981).



Ortamdaki sülfidite yüzdesini tayin eden, Na₂S (Sodyum sülfür)'ün ise pişirme sırasında selülozun degradasyonunu önlediği ve pişirmeyi süratlendirdiği yolunda görüşler vardır. Optimum bir sülfidite yüzdesinin; kullanılan odun türüne, pişirme koşullarına ve elde edilmesi istenilen hamurun niteliklerine bağlı olarak % 13-30 arasında değiştiği kaydedilmektedir (Bostancı, 1985; Bostancı, 1987).

Yöntemin biyolojik ön işleme kombinasyonunda ne gibi yararların sağlanabileceğini belirlemek amacıyla çalışmamızda endüstriyel fabrika koşulları esas alınarak düzenlenen deney planı Tablo:2'de verilmiştir. Buna göre, önce sağlam kontrol yongaları ve biyodegradasyona uğratılmış örnekler fabrika koşullarına göre pişirilmiştir, daha sonra sülfidite yüzdesi, aktif alkali yüzdesi ve maksimum sıcaklıkta pişirme süresi kademeli olarak azaltılarak değiştirilmek suretiyle toplam 12 pişirme yapılmıştır.

12 nolu pişirmenin koşulları, daha önce yapılan 11 pişirmenin hamurlarda kimyasal özellikler üzerine olan etkilerinin karşılaştırılmasıyla elde edilen bireysel en iyi pişirme koşulu esas alınarak belirlenmiştir. Pişirmelerde, birçok çam türü için literatürlerde optimum olduğu bildirilen ve uygulamada bu yöntem için genellikle kullanılan değerlere eşit olarak; maksimum sıcaklık 170°C, çözeltilinin yongaya oranı 4/1 ve maksimum sıcaklığa çıkış süresi 90 dk. alınıp sabit tutulmuştur (Britt, 1970; Reku-nen, 1979; Lunabba, 1980; Obst, 1985; Bostancı, 1987).

Tablo:2. Kızılçam yongalarının Sülfat yöntemi ile pişirilmesinde uygulanan pişirme koşulları

| Pişirme Koşulları | 1* | 2** | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Sülfidite % | 28 | 28 | 10 | 16 | 22 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| Aktif Kimyasal Madde (% Na ₂ O) | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 10 | 12 | 14 | 16 | 16 | 16 | 14 |
| Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi dk. | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 15 | 30 | 45 | 15 |
| NaOH% | 14.9 | 14.9 | 18.6 | 17.3 | 16.1 | 9.3 | 11.1 | 13.0 | 14.9 | 14.9 | 14.9 | 15.7 |
| Na ₂ S% | 5.6 | 5.6 | 2.0 | 3.2 | 4.4 | 3.5 | 4.2 | 4.9 | 5.6 | 5.6 | 5.6 | 5.0 |
| Maksimum Sıcaklık °C | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 | 170 |
| Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi dk. | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Çözel./Yonga Oranı | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 | 4/1 |
| Toplam Pişirme Süresi dk. | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 150 | 105 | 120 | 135 | 105 |
| Maksimum Basınç kg/cm ² | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.0 | 12.5 | 12.0 | 12.0 | 10.0 |

- * SEKA-Silifke Fabrikasında endüstriyel olarak uygulanan pişirme koşullarına göre sağlam yongayla yapılan kontrol pişirmesi
** Orijinal kontrol örneği ile karşılaştırmak amacıyla aynı koşullarda biyodegradasyona uğratılmış örneğe uygulanan pişirme
*** Yapılan 11 pişirmede bireysel olarak en uygun sonucu veren pişirme koşulları seçilerek uygulanan pişirme

3.2.4.2.2. Buğday Saplarından NaOH-O₂ Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Elde Edilmesi ve Uygulanan Deney Planı

Halen tahıl saplarından kâğıt hamuru elde etmek için kullanılan alkali yöntemlerde (Soda ve Sülfat) 165-170°C'de 1-2 saat süreli pişirme yapılmaktadır. NaOH-O₂ Yönteminde ise çok daha ılımlı koşullarda kolay ağartılabilir nitelikte hamur elde edilebildiği saptanmıştır. 120°C'de ve 40 dk. gibi bir sürede hamur üretilebilmesi, enerji tasarrufu sağlayacağı gibi, birim zamanda yapılan üretim miktarını da artırıcı yönde etki gösterecektir. Diğer yandan, NaOH-O₂ yönteminde kükürt kullanılmadığı için hava kirlenmesinin tümü ile ortadan kaldırılacağı bildirilmektedir (Eroglu, 1980).

Bu yüzden buğday saplarından kâğıt hamuru elde edilmesinde en başarılı yöntem olarak gösterilen NaOH-O₂ yöntemi ve yönteminde aşağıda verilen en uygun koşulları esas alınmıştır (Eroglu, 1980):

| | |
|------------------------------------|---------------------------|
| NaOH Miktarı | : % 16-20 |
| Maksimum Sıcaklık | : 105-120°C |
| Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi | : 40 dk. |
| Başlangıç O ₂ Basıncı | : 5-10 kg/cm ² |
| Cözelti/Sap Oranı | : 7/1 |

Çalışmamızda önceden tesbit edilmiş optimal koşullar esas alınarak düzenlenen deney planı Tablo:3'de verilmiştir. Buna göre, önce kontrol örneği olarak biyodegradasyona uğratılmamış sağlam örnek, daha sonra biyodegradasyona uğratılmış örnek optimal koşullara göre pişirilmiştir. Her iki pişirmenin sonuçları karşılaştırılarak, biyodegradasyona uğratılan örneklerin pişirilmesinde uygulanacak kimyasal madde oranları, süre ve sıcaklık kademeleri belirlenmiş, NaOH oranı, süre ve sıcaklık optimal koşulların altındaki değerlerde 3'er kademe değiştirilerek toplam 11 pişirme yapılmıştır.

Yapılan 11 pişirmede değiştirilen koşullardan bireysel olarak hamurun kimyasal özelliklerinde en çok iyileşme sağlayanlar alınarak 12 nolu pişirme gerçekleştirilmiştir. Tüm pişirmelerde, başlangıç O₂ Basıncı: 5 kg/cm²; çözelti/sap oranı:7/1 ve maksimum sıcaklığa çıkış süresi 50 dk. olarak sabit tutulmuştur.

Tablo:3. Bugday sapları kontrol ve biyodegrade edilmiş örneklerin NaOH-O₂ yöntemi ile pişirilmesinde uygulanan pişirme koşulları

| Piştirme Koşulları | 1* | 2** | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| NaOH % | 16 | 16 | 10 | 12 | 14 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 16 | 14 |
| Maksimum Sıcaklık°C | 120 | 120 | 120 | 120 | 120 | 90 | 100 | 110 | 120 | 120 | 120 | 110 |
| Maksimum Sıcaklıkta Piştirme Süresi dk. | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 10 | 20 | 30 | 20 |
| Maksimum Sıcaklığa Çıkış Süresi dk. | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Başlangıç O ₂ Basıncı kg/cm ² | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| Ulaşılan Maksimum Basıncı kg/cm ² | 9.0 | 9.0 | 7.5 | 8.0 | 8.5 | 6.5 | 7.0 | 8.5 | 9.0 | 9.0 | 9.0 | 8.0 |
| Son Basıncı kg/cm ² | 7.0 | 7.0 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 5.5 | 6.0 | 6.5 | 7.0 | 6.5 | 6.0 | 6.5 |
| Çözelti/Sap Oranı | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 | 7/1 |
| Toplam Piştirme Süresi dk. | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 90 | 60 | 70 | 80 | 70 |

* Kontrol pişirmesi

** Kontrol örneğiyle karşılaştırmak amacıyla aynı koşullarda biyodegrade örneklerle yapılan pişirme

*** Yapılan 11 pişirmede bireysel olarak kâğıt hamurunun kimyasal özelliklerinde en uygun sonucu veren pişirme koşullarının seçilerek biyodegrade örneklerle yapılan pişirme.

3.2.5. Pişirme Sonrasında Yapılan İşlem ve Analizler ile Deney Kâğıtlarının Yapımında Uygulanan Yöntemler

Pişirmenin tamamlanıp pişirme kazanının boşaltılmasından sonra, alınan siyah çözelti üzerinde 20°C'de pH tayini ve 0.1 N HCl ile nötralizasyon yapılarak pH-metre aracılığı ile tüketilen alkali miktarı belirlenmiştir. Kazandan alınan hamur siyah çözeltinin giderilmesi amacıyla 150 mesh'lik elek üzerinde bol suyla yıkanmıştır. Ardından, yarık açıklığı 0.15 mm. olan sar-sıntılı elekten elenerek pişmeyen kısımlar ayrılmıştır. Ayrılan bu kısımlar kurutulup tartılmış ve tam kuru örnek ağırlığına oranla elek artığı miktarı belirlenmiştir. Elenmiş kısmın mümkün olduğunca suyu alınmak amacıyla sıkılmış ve polietilen torbalara konularak rutubetin homojenleştirilerek dengelenmesi için 24 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda hamurların kuru madde %'leri TAPPI T 11 m-59 Std.na uygun olarak hesaplanmış ve elenmiş verim oranları belirlenmiştir.

Öte yandan kâğıt hamurlarının delignifikasyon oranı ve a-gartılabilirlik derecesi hakkında iyi bir gösterge olan KAPPA Numarası (Bostancı, 1987), her hamur örneği için iki adet olmak üzere SCAN-C 1:59 Std.na göre belirlenmiştir. Elde edilen değerlerden, hamurda kalan Klason Lignini = $0.15 \times \text{Kappa Numarası}$ formülüyle (Bublitz, 1981) hesaplanmıştır.

Lif ceperlerinin saçaklanmasını sağlayarak kâğıt yapımı sırasında liflerin birbirlerine daha iyi bağlanmalarını temin etmek ve fiziksel direnç niteliklerini yükseltmek amacıyla, her bir hamur TAPPI T 200 os-70 Std.na uygun olarak laboratuvar tipi Valley hollanderinde sıfır kademesi ile birlikte 4 kademede dövülmüş, her dövme kademesinden sonra hamurların serbestlik dereceleri SCAN-M3:65 Std.na göre "Schopper-Riegler" derecesi (SR°) cinsinden belirlenmiştir. Daha sonra "Zellcheming-Markblatt 108" standardına göre çalışan Frank'ın Rapid Köhten laboratuvar deneme kâğıdı makinesinde 10'ar adet deneme kâğıdı yapılmıştır.

3.2.6. Deneme Kâğıtlarına Uygulanan Fiziksel ve Optik Testler

Yapılan deney kâğıtları SCAN-P 2:61 Std.na göre 20+1°C ve % 65+2 bağıl nem koşullarının ayarlandığı klima odasında 24 saat süreyle kondisyonlanmıştır. Kondisyonlanan kâğıtların;

- * SCAN-M 8:69 Std.na göre metre kare ağırlıkları (gramajları),
- * TAPPI T 220 os-71 Std.na göre kalınlıkları μ cinsinden ölçülmüş olup bu ölçüm sonuçlarına göre;
- o SCAN-M 8:69 Std.na uygun olarak yoğunluk ve hacimlilik değerleri hesaplanmıştır.

Deney kâğıtlarının parlaklık (Reflektivite-R₀₀) ve Reflektans (R_o) değerleri Magnezyum oksit (MgO) parlaklığı standard olarak kullanılarak Universal-Messgerát Leukometer aletinde ölçülmüş ve kâğıtların parlaklıkları % MgO cinsinden verilmiştir. Daha sonra bu değerlerden baskı opaklıkları hesaplanmıştır.

Parlaklıkları ölçülen deney kâğıtları, TAPPI T 220 os-71 Std.nda belirtildiği şekilde kesilerek özel boyutlu parçalara ayrılmış ve bu parçalar üzerinde;

- * SCAN-P 16:65 Std.na göre Frank aleti ile kopma uzunlukları,
- * SCAN-P 24:68 Std.na göre Müllen cihazında patlama dirençleri,
- * TAPPI T 414 TS-65 Std.na göre Elmendorf cihazında yırtılma dirençleri,
- * TAPPI T 412:S-69 Std.na göre rutubet yüzdeleri,
- * SCAN-P19:66 Std.na göre Gurley cihazında hava geçirgenlikleri, belirlenmiştir.

3.2.7. Kâğıt Hamurlarının Viskozitelerinin Tayini

Kâğıt hamurlarında viskozite, hamurun direnciyle orantılı olarak değişmekte olup, hamurun direnç özellikleri üzerinde ayrı ayrı bir fikir vermese de dayanımının genel bir göstergesi sayılmaktadır. Bu nedenle viskozite, selülozun moleküler durumuna bağlı olan dayanım özelliklerini yansıtan bir değerdir (Grant, 1961). Diğer yandan, BCM'nin polisakkarit moleküllerinde yavaş seyreden bir depolimerizasyona yol açtıkları ve depolimerizasyon miktarının viskozite ölçüleriyle anlaşılacağı bildirilmektedir (Cowling, 1961).

Bu araştırmada, gerek orijinal sağlam kontrol örnekleri ile biyodegrade edilmiş örneklerin, gerekse hamurların değişik pişirme koşullarından nasıl etkilendiklerinin karşılaştırılması amacıyla yapılan viskozite ölçümleri SCAN-C 15:62 Std.na uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Yöntem, belirli miktarlarda hamurların Bakır etilen diamin (CED) çözeltisinde çözündürüldükten sonra uygun kapılar yarıçaplı pipet viskometrelerden akış süresinin belirlenmesi esasına dayanmaktadır. CED çözeltisinin hazırlanmasında kullanılan Bakır hidroksit $Cu(OH)_2$ TAPPI T 230 su-66 Std.na, CED çözeltisi ise SCAN-C16:62 Std.na uygun olarak elde edilmiş olup, viskometre sabiti ve viskometre faktörünün belirlenmesi amacıyla 10'ar ölçüm; kâğıt hamurlarının viskozitelerinin tesbitinde kullanılan akış sürelerinin ölçümü amacıyla da 10'ar deney gerçekleştirilmiş ve deney sonuçlarına göre hamurların sınır (intrinsic) viskoziteleri ile polimerizasyon dereceleri (DP) SCAN-C16:62 Std.na göre hesaplanmıştır.

3.2.8. Hesaplama ve Değerlendirmelerde Kullanılan İstatistiksel Yöntemler

Araştırma sonuçlarının istatistiksel yöntemlerle değerlendirilmesinde; t-testi, Scheffe' Yöntemi ve Duncan testi kullanılmıştır. Elde edilen verilerin ortalamaları, ortalamanın hatası, standard sapma, standart sapma hatası ve varyasyon yüzdelilerinin hesaplanmasında kullanılan formüller; Batu, 1978; Kalıpsız, 1981; Özçelik, 1981; Günel, 1986; Türkbâl, 1987'dan, varyans analizlerinde kullanılan "F" değerleri ile Duncan testinde kullanılan "q" değerleri Weber, 1967'den alınmış ve yanılma olasılığı sınırı % 1 olarak kabul edilmiştir.

Bu sınıra göre belirlenen önemli farklılıklar "1", önemsiz farklılıklar ise "0" ile ifade edilmiştir.

4. BULGULAR

=====

4.1. Pleurotus ostreatus'a İlişkin Bulgular

4.1.1. Pleurotus ostreatus'un Misellerinin Üretimi, Aşılacak Örneklerin Hazırlanması ve Ön Gelişme Devresine İlişkin Bulgular

Atatürk Bahçe Kùltürleri Araştırma Enstitüsü'nden sağlanan mantar miselleriyle aşılanan 500 cc.lik şişelerdeki buğday danelerinde misel gelişimi 10-15 günde tamamlanmıştır. Doku kültürü yöntemiyle mantar sapkalarından alınan parçaların steril ortamda aşılandığı buğday agar ve PDA besin ortamlarındaki gelişmeleri ise petri kaplarında 5-7 günde gerçekleşmiş, gerek orijinal misellerin aşılandığı materyallerden üretilen mantar sapkalarından doku kültürü yoluyla elde edilen misellerinden; gerekse buğday danelerine sardırılarak alt kültüre edilen misellerden en hızlı gelişmeyi gösterenleri alınarak biyodegradasyon denemelerinde kullanılmıştır.

Kâğıt hamuru üretimi ile ilgili yapılan aşılama denemelerine göre, aşılanan materyaldeki misellerin en az zarar göreceği bir kontrol ve taşıma zincirinin kurulması gerektiği anlaşılmış olup, kontrol ve taşıma işlemleri sırasında misellerin ezilmesi durumunda misellerin ön gelişme süresinin uzadığı gözlenmiştir. Bu nedenle plastik torbaların altları düzgün yüzeyin elde edilmesi amacıyla kıvrılmış ve torba ağızlarına misellerin gelişmeleri sırasında gerek duydukları oksijeni sağlamaları için pamuk tıkaçlı plastik hortum geçirilmiştir. Cam kavanozların ağız pad'la kapatılırken, üzeri naylonla kapatılan plastik legenlerde pamuk tıkaçlı ince hortumlarla sağlanan oksijenin yeterli olduğu gözlenmiştir.

Sterilizasyon amacıyla 1'er kg.lık ikişer blok üzerinden uygulanan buharlama denemelerinin ardından aşılana materyalde kontaminasyon görülüp görülmemesine göre biyodegradasyon çalışmalarında uygulanacak buharlama süresi ve buharlama sıcaklığı seçilmiştir. Bu amaçla uygulanan buharlama denemeleri sonuçları Tablo:4'de verilmiştir.

Tablo:4. Hammaddelerin Sterilizasyonunda Uygulanacak Buharlama Süre ve Sıcaklığı Deneme Sonuçları

| Buharlama | | Buharlama Süresi (saat) | | | | | | | | | |
|-----------|-------------|-------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| Sıcaklığı | Hammadde | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| (°C) | | | | | | | | | | | |
| 55-65 | Bugday Sapı | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | + | 0 | 0 | 0 |
| | Kızılçam | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | + | 0 |
| 65-75 | Bugday Sapı | 0 | 0 | 0 | 0 | - | + | + | 0 | 0 | 0 |
| | Kızılçam | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | + | 0 | 0 |
| 75-85 | Bugday Sapı | 0 | 0 | 0 | - | + | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Kızılçam | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | - | + | 0 | 0 | 0 |
| 85-95 | Bugday Sapı | 0 | - | + | + | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Kızılçam | 0 | 0 | - | + | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 95-105 | Bugday Sapı | + | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Kızılçam | + | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

- : Kontaminasyon

+ : Sterilizasyon sağlandı

0 : Bir ön kademede sterilizasyonun sağlanması nedeniyle uygulanmasına gerek görülmedi

Tablo 4'de (-), (+) ve (0) olarak gösterilen sonuçlar elde edilirken buharlamayı takiben aşılana materyalde 1 haftalık süre içinde küf mantarları veya bakteriler tarafından herhangi bir bulaşma olup olmadığına bakılmış; misel gelişimi herhangi bir bulaşma olmadan sürüyorsa sterilizasyonun yeterli olduğu,- aksi takdirde kontaminasyonla karşılaşıldığı sonucuna varılmıştır.

Tablonun incelenmesiyle buharlama denemeleri sonucunda materyallere göre belirlenen en uygun sterilizasyon sıcaklıkları ve süreleri aşağıda verilmiştir.

| Hammadde | Buharlama Sıcaklığı (°C) | Buharlama Süresi (saat) |
|--------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Kızılçam Yongaları | 55-65 | ≥ 9 |
| | 65-75 | ≥ 8 |
| | 75-85 | ≥ 7 |
| | 85-95 | ≥ 4 |
| | 95-105 | ≤ 1 |
| Buğday sapı | 55-65 | ≥ 7 |
| | 65-75 | ≥ 6 |
| | 75-85 | ≥ 5 |
| | 85-95 | ≥ 3 |
| | 95-105 | ≤ 1 |

İnce strüktürü ve kolay difüze olunabilir yapısı nedeniyle buğday saplarında kızılçam yongalarından yaklaşık 2 saat daha kısa sürelerde yeterli sterilizasyon sağlanmaktadır. Biyolojik hamur üretim denemelerinde materyalin en az zarar göreyerek yeterli sterilizasyonun sağlanacağı düşünülen 65-75°C'da 6-8 saat süreli buharlama tercih edilmiştir.

Sterilizasyonda 100°C'nin üzerine çıkılarak buharlama süresinin 25-30 dk.gibi kısa sürelerde gerçekleştirilmesi de mümkün gözükmektedir.

Sterilize edilerek Bölüm 3.2.1.2.de açıklandığı gibi aşılana materyaller üzerinde misel ön gelişmesi;

Kızılçam yongalarında : 18-19. günlerde,

Bugday saplarında : 14-15. günlerde, tamamlanmıştır.

Resim:1' de mantar miselleriyle aşılana üzere hazırlanan ve misel gelişmesini tamamlamış materyaller görülmektedir.

Resim:1. Mantar miselleriyle aşılana üzere hazırlanmış olan ve misel gelişmesini tamamlamış materyaller.

4.1.2. Yetiştirme Devresinde Mantarın Fizyolojik ve Morfolojik Özelliklerine İlişkin Elde Edilen Bulgular

Ön gelişmesini tamamlamış ve termik şok uygulanmış materyaller üzerinde P. ostreatus'un yetişmesi sırasında gösterdiği fizyolojik ve morfolojik özelliklere göre, mantarın gelişmesi için en önemli faktörler; sıcaklık, bağıl nem ve besin ortamının rutubet içeriği, havalandırma (O₂/CO₂ Dengesi) ve hijyenik önlemlerdir (Anonymous, 1983). Bu faktörlere ilişkin araştırma süresince elde edilen bulgular aşağıda açıklanmıştır.

1. Yetiştirme odasında, ortamın bağıl neminin ayarlanmasından başka kompost yüzeyinin nemli tutulması için sulama da gerekmektedir. Sulamada suyun ince zerrecikler halinde püskürtülmesi ve sulama aralıklarının ortamın bağıl nemiyle ilişkili olarak belirlenmesi gerektiği saptanmıştır. Bağıl nem düşükse sulama daha sık, % 80 ve daha fazla bağıl nemlerde ise seyrek sulama yapılmalıdır. Kompost yüzeyi kuru ise sulama yapılmalı, kompost yüzeyi nemli hale gelince sulamaya son verilmeli ve aşırı sulamadan bakteri üreme riski nedeniyle kaçınılmalıdır. Yapılan gözlemlerle en iyi sulamanın "az, fakat sık" yapılan sulama olduğu görülmüştür. Kompostun (mantar yetiştirilmesinde kullanılan materyal) dip taraflarında su birikmesi halinde bu birikintiler bakteri ve küf mantarlarının üremesine yol açmaktadır. Bakteri varlığı ortamda ekşi bir kokunun varlığından anlaşılmakta, küf mantarları ise çıplak gözle kolayca görülmektedir. Bu nedenle su birikintileri uygun bir şekilde drene edilmelidir.

2. Hemen her tür mantar şapka oluşumu sırasında oksijene gerek duyar (Moore-Landecker, 1972). Bu nedenle şapka oluşumu sırasında iyi bir havalandırma yapılmalıdır. Ortamın iyi havalandırılıp havalandırılmadığı oluşan mantar şapkalarının formundan anlaşılabilir. Bu nedenle şapka oluşumu sırasında ortamın iyi havalandırılması önemlidir.

Odanın havası koklandığında eger ağır hissediliyorsa veya Resim:2'de görüldüğü gibi uzun saplı, küçük ve huni gibi yukarıya kıvrık mantar şapkaları oluşuyorsa havalandırma yetersiz;- oda havası temiz kokuyorsa ve oluşan şapkalarda Resim:3'deki gibi herhangi bir buruşma yoksa havalandırma yeterlidir. Havalandırmada diğer bir önemli nokta, hava sirkülasyon yönü ve hızıdır(Günay, Abak ve Kocuyigit, 1984). Yapılan gözlemlerle hava sirkülasyonunun ağır CO₂'i oda tabanı ve kompost yüzeyinden uzaklaştırıcı yönde ve yeni oluşan primordiumları etkilemeyecek kadar düşük hızda olması gerektiği belirlenmiştir.

Resim:2. Havalandırılmanın yetersiz olduğu durumlarda elde edilen mantar şapkalarında ortaya çıkan form bozuklukları.



Resim:3. Havalandırmanın yeterli ve uygun hız ve yönde yapılmasıyla elde edilen düzgün formlu mantar şapkaları.

3. Yetiştirme odasının sıcaklığı 14-17°C'den az veya yüksek olması durumunda şapkalarda form bozuklukları görülmüş, 23°C ve daha yüksek sıcaklıklarda şapka oluşumunun tümüyle engellenmediği saptanmıştır. Ayrıca, mantar şapka oluşumu sırasında normal gün ışığı kadar bir ışık miktarına gerek duymaktadır. Işığın yetersiz olduğu durumlarda uzun saplı ve mat renkli küçük mantar şapkaları oluşmaktadır (Resim:4).

Resim:4. Yetiştirme odasında yeterli ışık bulunmadığı durumlarda elde edilen mantar şapkaları.

4. Uygun koşulların sağlandığı durumlarda yetiştirme odasına alındıktan sonraki 10 gün içinde primordiumlar oluşmaya başlamışsa da ön gelişme devresi kısa olan kompostlarda bu süre bir miktar daha uzamıştır. Primordium oluşum devresinin çevre koşulları dengesinin bozulmaması gereken çok hassas bir dönem olduğu görülmüştür.

5. Yapılan gözlem sonuçlarına göre misel ön gelişimi ve mantarın yetiştirme devresinde belirlenen olumsuzluklar ve bunların literatüre de dayanılarak (Zadrazil, 1977; Kocyigit, 1980; - Anonymous, 1983; Günay, Abak ve Kocyigit, 1984; Schmidt, 1986; - Yalınkılıç, 1987; Zadrazil, 1988) belirlenen nedenleri aşağıda verilmiştir;

a. Kompost içinde misel gelişiminin olmaması:

- * Kontaminasyon (bulaşma),
- * Misellerin mikroorganizmalar ve böcekler tarafından tüketilmesi,
- * Kompost içinde misel gelişimini engelleyen bazı maddeler veya gaz bulunması, nemlendirmede kullanılan suyun çok asidik veya bazik olması,
- * Kompostun yeterince sterilize edilememesi sonucu karşıt mikroorganizmaların üremesi,

b. Miselin kompostun her tarafına yayılmaması:

- * Kompostun aşırı nemlendirilmesi (> % 60-70),
- * Bakteri üremesi,

c. Yetiştirme odasına alındıktan sonra mantar şapkası oluşumunun gecikmesi:

- * Ön gelişim devresinin kısa tutulması,
- * Ortam sıcaklığının çok düşük veya yüksek olması,
- * Aşılama 3-5 kereden daha fazla alt kültüre edilmiş dejenere misel kullanılması,
- * Yetersiz bağıl nem, * Yetersiz havalandırma,
- * Termik şok (misel gelişimini tamamlamış kompost bloklarını ortam sıcaklığının + 4-5°C olduğu odada 48 saat süreyle tutmak) uygulanmaması,

d. Şapka oluşumunun olması, ancak şapkaların irileşmemesi:

- * Misellerin mutasyona uğraması veya dejenere olması, bu takdirde miseller taze ve iri şapkalardan yeniden üretilmelidir.
- * Torba ağızlarının aşırı derecede açılması, böylece besin ortamının çok fazla sayıda oluşan primordiumları besleyememesi,
- * Uzun süreli üretim, * Hava sıcaklığındaki dalgalanmalar,

e. Mantar primordiumlarının oluştuktan sonra kuruyarak ölmeleri:

- * Kompostun çeşitli hastalık ve böceklerin etkisinde kalması,
- * Aşırı sulama,

f. Çok az ürün elde edilmesi:

- * Ortamın besince zayıflaması,
- * Hijyenik koşullara dikkat edilmemesi nedeniyle hastalık bulaşması,
- * Böcekler ve mantar sinekleri,

g. Şapka oluşumunun görülmemesi:

- * Misellerin üreme yeteneklerini kaybetmeleri,

6. Araştırma sırasında belirlenen mantar zararlıları ve alınan önlemler:

* Nematodlar: Varlıkları, genç primordiumlarda ani ölümlerin görülmesi ile anlaşılakta olup, kompost yüzeyi nematod tahribatıyla küçük ölüm mantarlarla kısır bir görünüm almaktadır. Sıcaklığın yükselmesiyle zarar dereceleri artan nematodların kimi türlerinin özsu emerek direkt zarar verdikleri, diğer bir kısım türlerinin de mantar için gerekli besin maddelerin tüketerek veya mantar misellerinin gelişmesini engelleyici toksik madde salgılayarak zarar oluşturdukları belirtilmektedir (Toros ve Çobanoğlu, 1985). Çalışma kapsamında nematodlara karşı önerilen ve kalıcı özelliği az olan Diclörvas (DDVP)'in % 0.5'lik dozda solüsyonu kullanılmıştır (Toros ve Çobanoğlu, 1985).

* Sinekler: 2-3 mm. koyu siyah renkli kanatlara sahip, baş ve arka kısımları siyahtır. Larvalar mantar misellerini yiyerek beslenmekte ve sapı delerek şapkaya ulaşır zayıf, sap dibinden hemen kopabilen şapka oluşumuna neden olmaktadır. Diğer bir zarar şekilleri de hastalık etmenlerini taşıyarak küf mantarlarının üremesine neden olmalarıdır. Eğer aşılama ve ön gelişme devresinde bulaşırlarsa zararları çok büyük olmaktadır.

Çalışma sırasında gerek ortamın ve gerekse kullanılan aletlerin temizliğine dikkat edilmiş, sinek popülasyonunun arttığı yaz aylarında ön gelişme ve yetiştirme odalarına % 0.1'lik Malathion, oda hacmine göre 10 m³'e 1 cm DDVP buharlaştırılmış ya da % 0.1'lik solüsyonu püskürtülmüştür (Işık, Erkel, Erkal ve Çetin, 1983; Toros ve Çobanoğlu, 1985). Ancak yapılan bu ilaçlamalardan yetiştirme odasındaki kompost blokları, özellikle gelişmekte olan mantar şapkaları büyük zarar görmüş ve yaklaşık 1 ay kadar uzun bir süre mantar şapkası oluşumu gerçekleşmemiştir.

Yukarıda sayılan olumsuzluklar ve belirlenebilen nedenlerin yanı sıra, yapılan gözlemlerden elde edilen bulgulara göre mantarın primordium oluşturmasından başlayarak, toplanma olgunluğuna eriştiği ana kadar geçen süre içerisinde ortamda sağlanan optimal iklimik koşulların büyük değişikliklere uğratılmadan korunduğu, ayrıca hijyenik koşullara uyulduğu takdirde aşağıda görüldüğü gibi oldukça hacimli ve gösterişli mantar şapkaları elde edilebilmektedir (Resim:5 ve 6).

Resim:5. Optimal iklimik koşulların sağlandığı ve hijyenik koşullara dikkat edildiği durumlarda gelişen mantar şapkaları.



Resim:6. Optimal koşulların sağlandığı ortamda gelişen bir diğer mantar şapkası formu.

4.1.3. Mantar Verimine İlişkin Bulgular

Mantar verimi Pleurotus ostreatus'un biyolojik kâğıt hamuru üretiminde kullanılması halinde bir amaç olmayıp, ek bir kazanç olarak dikkate alınabilir. Araştırma kapsamında, kullanılan her iki materyal üzerinde de 3-4 ay süreyle mantar üretimi sağlanabilmektedir. Yongalarda bu süre bir miktar daha uzamışsa da her iki hammaddede de 3.aydan sonra verimde belirgin bir düşme gözlenmiştir.

Elde edilen mantarların ortalama şapka boyutları aşağıda verilen sınırlar içinde gerçekleşmiştir:

| Materyal | Sapka Boyutları (cm.) | | Büyüme Süreleri (gün) |
|-------------|-----------------------|----------|-----------------------|
| | Ortalama | Ortalama | |
| ===== | | | |
| Kızılçam | | | |
| Yongaları | 5-9 | 7-16 | 5-7 |
| ----- | | | |
| Bugday Sapı | 4-5 | 6-10 | 4-5 |
| ===== | | | |

Üretilen mantar şapkalarının taze haldeki ağırlıklarının tam kuru haldeki materyal ağırlığına oranlamak suretiyle hesaplanan mantar verimi değerleri hammaddelere ve üretim sürelerini bağlı olarak Tablo:5' te verilmiştir. Tablo'dan da görüleceği gibi üretim ön gelişmeyi takip eden ilk aydan sonra artmakta, 11 ve 12.haftadan başlayarak gittikçe azalan bir seyir izlemektedir. Diğer yandan kısmen kızılçamda, daha belirgin olarak da bugday saplarında, fazla sayıda oluşan mantarların toplanmasından sonra yeni mantar şapkalarının oluşmasına kadar geçen sürelerde verim düşmesi yüzünden üretim dalgalı bir yapı sergilemektedir (Grafik:1).

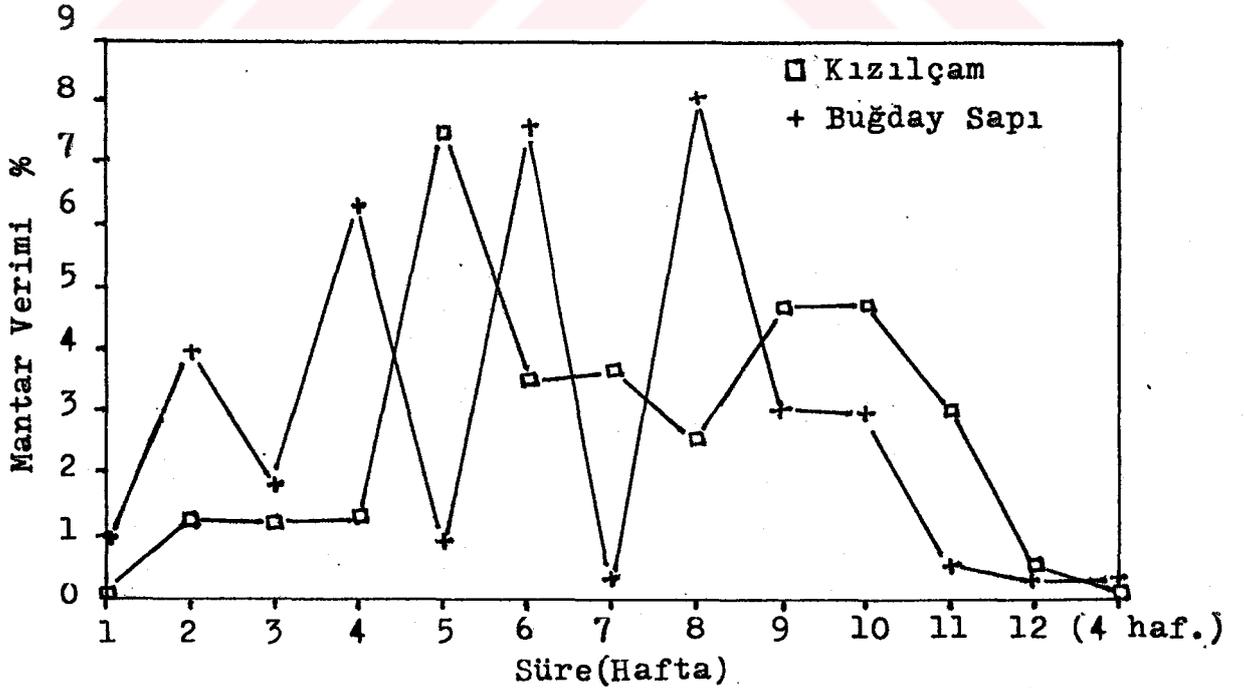
Elde edilen bulguların değerlendirilmesi sonucu; kızılçam yongalarının tam kuru 1000 gr.'ından 342 gr., bugday saplarının tam kuru 1000 gr.'ından 370 gr. taze halde mantar elde edildiği belirlenmiştir. *P. ostreatus*'un veriminin besin ortamlarına göre % 35-60 arasında değiştiği, diğer bir deyişle 1 kg.komposttan 350-600 gr. ürün alınabildiği bildirilmektedir (Anonymous, 1983). Buna göre çalışmamızda elde edilen değerler literatürle uygunluk göstermekle birlikte, hiçbir katkı maddesi kullanılmadığından yüksek bir verim değerine ulaşılamamıştır.

Hammaddelerden kızılçam yongaları elde edilen mantarların şekil ve boyutları, bugday sapları ise fazla ürün alınabilmesi yönleriyle uygunluk gösteren substrat niteliği göstermiştir.

Tablo:5. Pleurotus ostreatus'un araştırmada kullanılan hammadde ve uygulanan koşullara göre verimi.

| Hammaddeler | | | | |
|--|---------------|-------------------|---------------|-------------------|
| KIZILÇAM | | | BUĞDAY SAPI | |
| Süre* (Hafta) | Ortalama % | Standart Sapma | Ortalama % | Standart Sapma |
| 1 | 0.035 | 0.002 | 0.752 | 0.060 |
| 2 | 1.245 | 0.013 | 4.027 | 2.393 |
| 3 | 1.207 | 0.029 | 1.783 | 1.328 |
| 4 | 1.296 | 0.224 | 6.323 | 2.289 |
| 5 | 7.497 | 1.084 | 0.885 | 1.105 |
| 6 | 3.510 | 2.167 | 7.603 | 2.347 |
| 7 | 3.690 | 2.000 | 0.307 | 0.201 |
| 8 | 2.533 | 0.202 | 8.048 | 3.023 |
| 9 | 4.700 | 0.479 | 3.047 | 1.484 |
| 10 | 4.740 | 1.950 | 2.994 | 2.808 |
| 11 | 3.056 | 2.384 | 0.562 | 0.244 |
| 12 | 0.557 | 0.340 | 0.332 | 0.316 |
| Sonraki 4 Hafta | 0.146 | 0.057 | 0.389 | 0.115 |
| Haftalık Verim Ortalaması (%) | 2.632 | 2.188 | 2.850 | 2.837 |
| Toplam Verim (%) | 34.212 | - | 37.052 | - |

* n gelişmeyi tamamladıktan sonra hafta olarak gecen süre.



Grafik:1. Mantar veriminin hammadde ve süreye bağlı olarak değişimi.

4.2. Biyolojik Degradasyona Ugratılan Hammaddelerde Meydana Getirilen Ağırlık Kayıpları

Bölüm 3.2.2.de açıklandığı gibi belirlenen ağırlık kayıpları hammaddelere ve inkübasyon sürelerine göre Tablo:6 ve 7'de verilmiştir. Buna göre, *P. ostreatus* kızılçam yongalarında 10 haftalık bir sürede % 3.63'lük bir ağırlık kaybına neden olmuştur. Buğday saplarında bu değer % 3.22 olarak gerçekleşmiştir. Hammaddelerde görülen bu ağırlık kaybının mantar misellerince hücre çeperi bileşenlerinin metabolize veya modifiye edilmesi sonucunda meydana gelebileceği belirtilmektedir (Highley ve Murmanis, 1987).

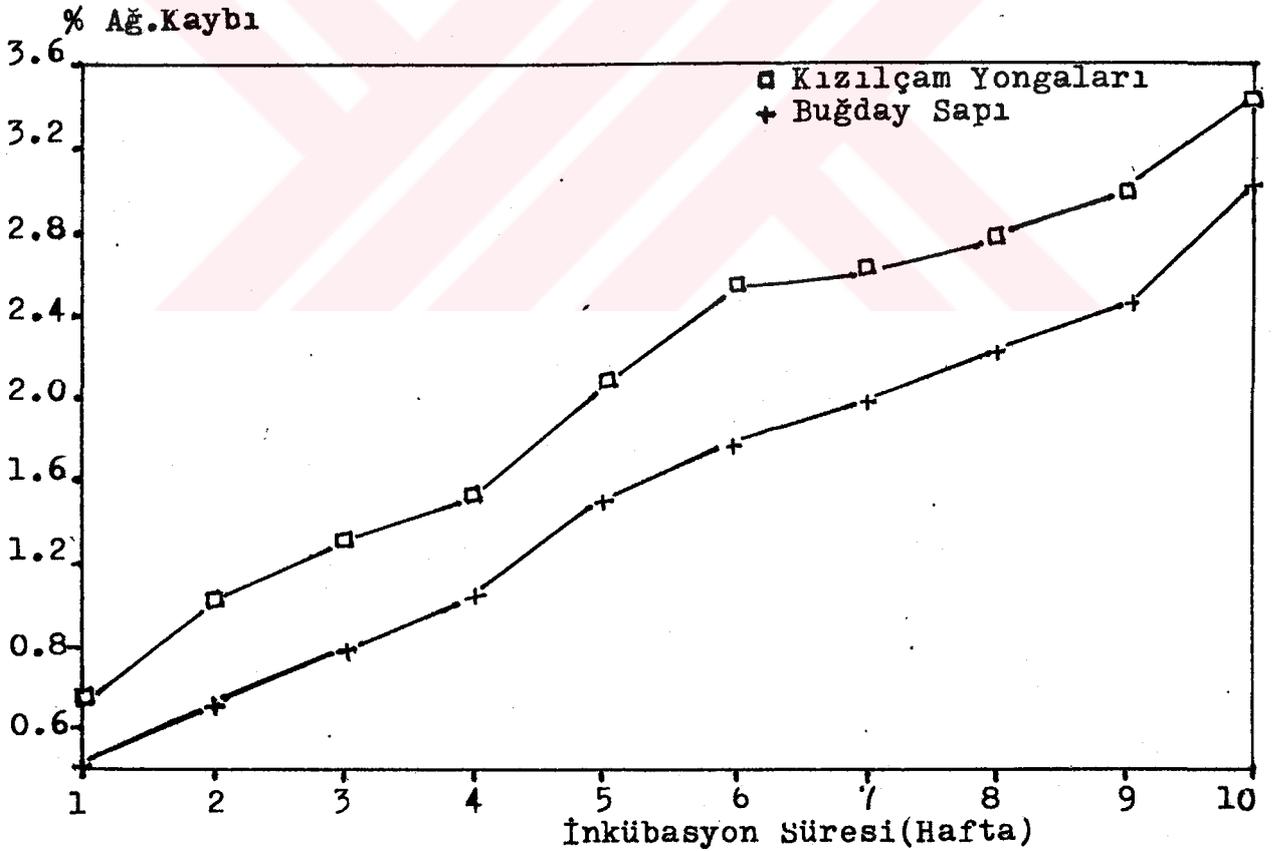
Tablo:6. Kızılçam endüstriyel yongalarında orijinal örneğe oranla biyodegradasyonla meydana gelen ağırlık kayıpları.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | AĞIRLIK KAYIPLARI | | | | | |
|---------------------------|-------------------|----------|----------------|----------|---------|----------|
| | Ortalama | | Standart Sapma | | Minimum | Maksimum |
| | % | ± Hatası | % | ± Hatası | % | % |
| 1 | 0.75 | 0.17 | 0.55 | 0.12 | 0.18 | 1.77 |
| 2 | 1.23 | 0.25 | 0.76 | 0.18 | 0.34 | 2.67 |
| 3 | 1.52 | 0.32 | 0.91 | 0.23 | 0.43 | 3.03 |
| 4 | 1.73 | 0.41 | 1.10 | 0.29 | 0.55 | 3.59 |
| 5 | 2.29 | 0.56 | 1.39 | 0.40 | 0.91 | 4.48 |
| 6 | 2.75 | 0.62 | 1.39 | 0.43 | 1.12 | 4.66 |
| 7 | 2.83 | 0.57 | 1.14 | 0.40 | 1.31 | 4.42 |
| 8 | 2.98 | 0.76 | 1.32 | 0.53 | 1.49 | 4.71 |
| 9 | 3.19 | 0.48 | 0.69 | 0.34 | 2.65 | 4.87 |
| 10 | 3.63 | 0.56 | 0.80 | 0.40 | 2.80 | 5.04 |

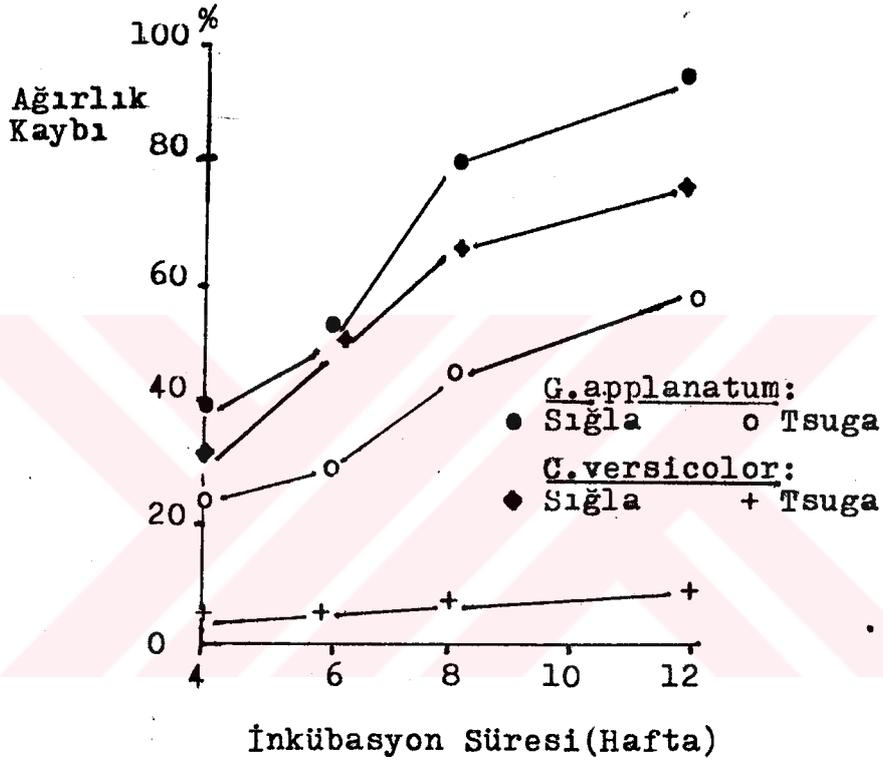
Tablo:7. Buğday saplarında *P. ostreatus*'un biyodegradasyonu sonucu görülen ağırlık kayıpları.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | AĞIRLIK KAYIPLARI | | | | | |
|---------------------------|-------------------|----------|----------------|----------|---------|----------|
| | Ortalama | | Standart Sapma | | Minimum | Maksimum |
| | % | ± Hatası | % | ± Hatası | % | % |
| 1 | 0.42 | 0.02 | 0.08 | 0.02 | 0.30 | 0.56 |
| 2 | 0.72 | 0.04 | 0.14 | 0.03 | 0.54 | 1.00 |
| 3 | 0.97 | 0.04 | 0.12 | 0.03 | 0.72 | 1.14 |
| 4 | 1.24 | 0.06 | 0.16 | 0.04 | 0.92 | 1.45 |
| 5 | 1.71 | 0.10 | 0.26 | 0.07 | 1.29 | 2.06 |
| 6 | 1.98 | 0.09 | 0.21 | 0.06 | 1.68 | 2.26 |
| 7 | 2.18 | 0.10 | 0.20 | 0.07 | 1.89 | 2.38 |
| 8 | 2.42 | 0.12 | 0.22 | 0.08 | 2.11 | 2.65 |
| 9 | 2.65 | 0.24 | 0.34 | 0.12 | 2.31 | 2.99 |
| 10 | 3.22 | 0.11 | 0.14 | 0.07 | 3.15 | 3.55 |

Grafik:2'de P.ostreatus'un hammaddelerde neden olduğu ağırlık kayıpları yüzdesinin inkübasyon süresine bağlı olarak değişimi görülmektedir. Karşılaştırma yapmak amacıyla Grafik:3'te de BCM'ndan Ganoderma applanatum ve Coriolus versicolor'ın 1.3 x 1.3 x 0.32 cm. boyutlarındaki Tsuga ve Sığla ağaçlarında neden oldukları ağırlık kaybı yüzdeleri inkübasyon süreleriyle bağıntılı olarak verilmiştir (Highley ve Murmanis, 1987). Şekiller incelendiğinde görülecektir ki, P.ostreatus bu iki BCM'na göre hammaddelerde çok daha az bir madde kaybına yol açmaktadır. Ancak değerlendirme yapılırken BCM'nın % 75 gibi yüksek bir oranda yapraklı türleri tercih ettiklerinin ve bu türlerde daha hızlı bir bozuşuma neden olduklarının (Cowling, 1961) göz önüne alınması gerekir.



Grafik:2. P.ostreatus'un kızılçam endüstriyel yongaları ve buğday sapları ile inkübasyonu sonucu süreye bağlı olarak meydana getirilen ağırlık kayıpları.



Grafik:3. *Ganoderma applanatum* ve *Coriolus versicolor*'un Sığla ve Tsuga'da inkübasyon süresine bağlı olarak oluşturdukları ağırlık kayıpları (Highley ve Murmanis,1987).

Biyolojik degradasyon sonucu hammaddelerde oluşturulan ağırlık kayıplarının inkübasyon sürelerine göre değişimlerinde görülen farklılıkların % 1 yanılma olasılığı sınırları içinde kızılçamda belirgin olmadığı, buğday saplarında farklılığın belirgin olduğu yapılan varyans analizleriyle saptanmıştır. Küflenme v.b.gibi kontaminasyon problemlerinden dolayı haftalara göre ölçüm sayılarının aynı olmaması nedeniyle yapılan varyans analizi sonucunda görülen belirgin farklılığın hangi haftalar arasında önemli olup olmadığı Scheffe testi uygulanarak araştırılmış olup test sonuçları Tablo:8'de verilmiştir.

4.3. Biyolojik Degradasyona Ugratılan Materyallerin Kimyasal Analiz Sonuçları ve Bu Sonuçlara Göre Hammaddeler İçin Optimal Inkübasyon Süreleri (OIS)'nin Tayini

Materyallere ait kimyasal analizler biyolojik degradasyona ugratılmamış(kontrol) örnek ve inkübe edilen örneklerden öngörülen sürelerde alınan numuneler üzerinde Bölüm: 3.2.3. te açıklanan standart yöntemlere uygun olarak gerçekleştirilmiş ve elde edilen sonuçlara göre; biyolojik degradasyonla hücre ceperi ana bileşenlerinden; holoselüloz, selüloz ve lignindeki değişim oranları ile örneklerin % 1'lik NaOH'de çözünürlük değerleri;

a. Orijinal(kontrol) örneğine oranla,

b. Bir önceki alınan örneğe oranla,

% olarak hesaplanarak tablo ve grafikler üzerinde gösterilmiştir. Ayrıca, tüm analiz sonuçları istatistiksel yöntemlerle birbirleriyle karşılaştırılarak değerlendirilmiş olup sonuçlar aşağıda ayrı ayrı açıklanmıştır.

4.3.1. Holoselüloz Oranları

Biyolojik degradasyona ugratılmamış kontrol örneği ve inkübasyona ugratılan örneklerden birer haftalık periyotlarla alınan numuneler üzerinde tayin edilen holoselüloz miktarları ile kontrol ve bir önceki alınan örneğe oranla holoselüloz miktarındaki azalma oranları Tablo:9 ve 10'da verilmiştir.

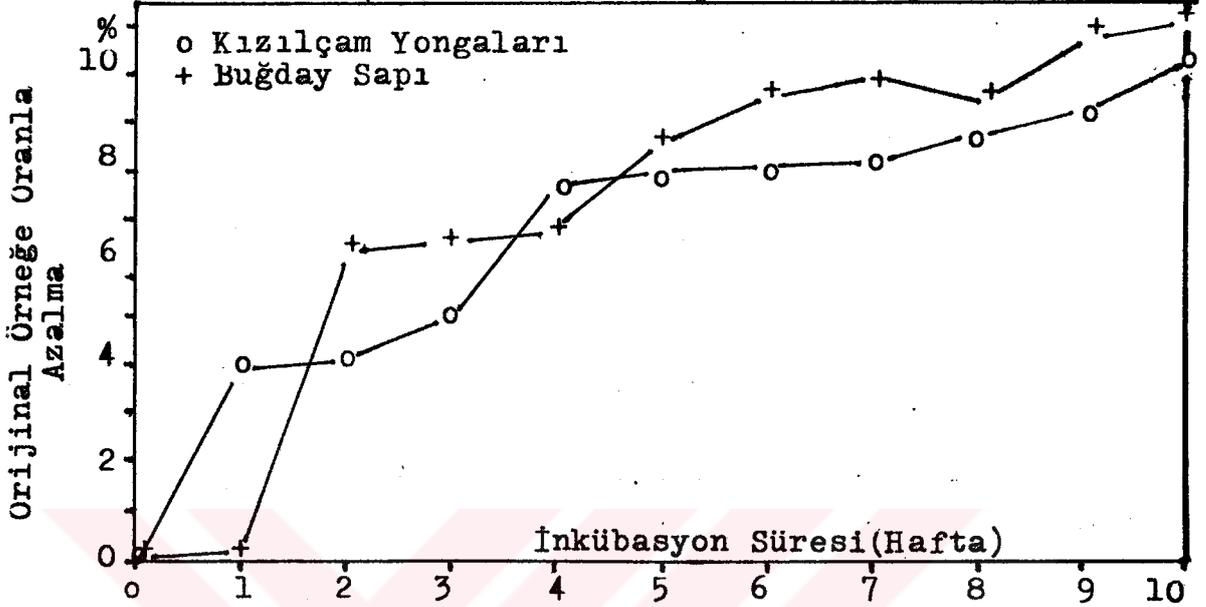
Tablo:9. Biyodegrade edilmiş kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak holoselüloz miktarları ile kontrol ve bir önceki periyotta alınan örneğe oranla holoselüloz miktarının değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | Holoselüloz Miktarları | | | | | Original örneğe Oranla Azalma (%) | Bir önceki Periyotta Alınan örneğe Oranla Azalma (%) | |
|---------------------------|------------------------|------------|---------------|----------|-----------|-----------------------------------|--|------|
| | Ortalama % | Std. ±Hata | Sapma % ±Hata | Min. (%) | Maks. (%) | | | |
| 0 (Kontrol) | 69.51 | 0.21 | 0.37 | 0.15 | 69.21 | 70.01 | - | - |
| 1 | 66.77 | 0.17 | 0.31 | 0.12 | 66.46 | 67.09 | 3.93 | 3.93 |
| 2 | 66.68 | 0.50 | 0.87 | 0.35 | 65.67 | 67.80 | 4.07 | 0.14 |
| 3 | 66.01 | 0.36 | 0.63 | 0.25 | 65.17 | 66.70 | 5.02 | 1.00 |
| 4 | 64.14 | 0.46 | 0.80 | 0.32 | 63.15 | 65.12 | 7.73 | 2.84 |
| 5 | 63.96 | 0.16 | 0.28 | 0.11 | 63.74 | 64.36 | 7.98 | 0.27 |
| 6 | 63.87 | 0.60 | 1.04 | 0.42 | 62.59 | 65.14 | 8.11 | 0.15 |
| 7 | 63.84 | 0.17 | 0.31 | 0.12 | 63.51 | 64.26 | 8.16 | 0.04 |
| 8 | 63.43 | 0.08 | 0.15 | 0.06 | 63.32 | 63.64 | 8.74 | 0.64 |
| 9 | 63.11 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 63.11 | 63.12 | 9.20 | 0.50 |
| 10 | 62.35 | 0.49 | 0.86 | 0.35 | 61.39 | 63.48 | 10.29 | 1.21 |

Tablo:10. Biyodegrade edilmiş buğday saplarında inkübasyon süresine bağlı olarak holoselüloz miktarları ile kontrol ve bir önceki periyotta alınan örneğe oranla holoselüloz miktarının değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | Holoselüloz Oranları | | | | | Original örneğe Oranla Azalma (%) | Bir önceki Periyotta Alınan örneğe Oranla Azalma (%) | |
|---------------------------|----------------------|------------|---------------|--------|---------|-----------------------------------|--|------|
| | Orta. % | Std. ±Hata | Sapma % ±Hata | Min. % | Maks. % | | | |
| 0 (Kontrol) | 73.86 | 0.14 | 0.25 | 0.10 | 70.74 | 73.98 | - | - |
| 1 | 73.76 | 0.01 | 0.03 | 0.01 | 73.72 | 73.79 | 0.13 | 0.10 |
| 2 | 69.14 | 0.23 | 0.41 | 0.16 | 68.59 | 69.61 | 6.39 | 6.30 |
| 3 | 69.11 | 0.06 | 0.12 | 0.04 | 69.01 | 69.29 | 6.53 | 0.04 |
| 4 | 68.88 | 0.22 | 0.39 | 0.15 | 68.49 | 69.41 | 6.74 | 0.23 |
| 5 | 67.56 | 0.17 | 0.30 | 0.12 | 67.33 | 67.98 | 8.53 | 1.91 |
| 6 | 66.81 | 0.12 | 0.21 | 0.08 | 66.51 | 66.99 | 9.54 | 1.11 |
| 7 | 66.53 | 0.08 | 0.14 | 0.05 | 66.35 | 66.70 | 9.93 | 0.43 |
| 8 | 66.51 | 0.24 | 0.42 | 0.17 | 65.92 | 66.94 | 9.46 | 0.02 |
| 9 | 65.93 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 65.86 | 66.05 | 10.73 | 0.87 |
| 10 | 65.62 | 0.32 | 0.57 | 0.23 | 65.16 | 66.42 | 11.16 | 0.48 |

Grafik:4'te ise holoselüloz miktarlarındaki değişim hammaddelere ve inkübasyon, sürelerine bağlı olarak gösterilmiştir.



Grafik:4. Kızılçam yongaları ve buğday saplarının biyolojik degradasyonu sonucu holoselüloz oranlarındaki değişim. Bu tablo ve grafiklerin incelenmesiyle aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

Kızılçam yongalarında;

1. P.ostreatus 10 hafta süreli inkübasyon ile holoselüloz miktarında orijinal örneğe oranla % 10.29'luk bir azalmaya neden olmuştur.

2. Holoselülozdaki degradasyon inkübasyonun ilk aşamalarında süratle arttıktan sonra, 4.haftadan itibaren 8.haftaya kadar çok az bir değişim göstermiş, 8.haftadan sonra yeniden hızlı bir artış eğilimine girmiştir. Böylece, holoselüloz degradasyonu önce artan, ardından duraklayan ve sonra yeniden hızlanan bir görünümle kademeli bir seyir izlemiştir.

3. Holoselüloz miktarında bir önceki periyotta alınan örneğe oranla en az azalma 6 ve 7.haftalar arasında gerçekleşmiştir.

4. Uygulanan varyans analizi sonucunda kontrol örneği ile biyodegradasyon boyunca alınan örnekler arasında % 1 yanlış olasılığı sınırları içinde belirgin farklılık bulunduğu tesbit edilmiş, bu farklılığın yine % 1 yanlış olasılığı sınırları i-

cinde hangi haftalar arasında olduğu Duncan testi ile ortaya çıkarılmıştır (Tablo:11). Test sonuçlarına göre, inkübasyon süresince holoselülozda izlenen degradasyon seyrine paralel olarak kontrol örneği ile tüm degrade edilmiş örnekler arasındaki farklar ve birbirini takip eden haftalar dışında degradasyon oranının yüksek olduğu ilk 3 haftanın örnekleri ile 4 ve daha sonraki haftalarda alınan örnekler arasındaki farkların önemli olduğu, degradasyon oranının düşük olarak gerçekleştiği 5. ve daha sonraki haftalarda alınan örneklerin holoselüloz oranları arasındaki farkın ise önemli olmadığı saptanmıştır.

Inkübasyonun başlangıç haftalarında holoselülozda görülen yüksek degradasyonun mantar misellerince öncelikle kolay metabolize edilebilir nitelikteki hemiselülozların parçalanması nedeniyle olabileceği, hemiselülozlarda meydana gelmesi muhtemel değişikliklerin ise kâğıt hamurlarının kalitesini belirleyen etkenlerden biri olduğu bildirildiğinden (Bostancı, 1987) ayrıca önem arzettiği düşünülmüştür.

Buğday sapslarında ise;

1. Toplam inkübasyon süresi sonunda holoselüloz % 11.16 oranında azaltılmıştır. Holoselüloz üzerindeki en yoğun degradasyon inkübasyonun 2.haftasında gerçekleşmiş, takip eden 2 hafta içerisinde pek fazla bir değişme gözlenmemiş, 4. haftadan itibaren degradasyonda yine bir artış meylî belirlenmiştir.

2. Bir önceki periyotta alınan örneğe oranla holoselüloz miktarında en fazla azalmanın inkübasyonun 2.haftasında % 6.30 olarak gerçekleştiği kaydedilmiştir.

3. Buğday sapslarında tesbit edilen holoselüloz degradasyonundaki farklılığın yapılan varyans analizi ile % 1 yanlış olasılığı sınırları içinde belirgin olduğu saptanmış olup, bu farklılığın hangi haftalar arasında önemli olup olmadığını yine aynı yanlış olasılığıyla belirlemek amacıyla uygulanan Duncan testi sonuçları Tablo:11'da verilmiştir.

Test sonuçlarına göre, kontrol örneği ile 2. ve daha sonraki haftalarda alınan örnekler arasındaki degradasyon farkları önemli bulunurken, 1. ve 2. hafta örnekleri dışında diğer birini takip eden tüm haftalar arasındaki degradasyon farkları önemli bulunmamıştır. Öte yandan, biyodegradasyonun ilk haftası sonunda alınan örnek ile takip eden hafta örnekleri arasındaki fark önemli olup, 2. ve 3. hafta örnekleri ile inkübasyonun son 4 haftasında alınan 7,8,9 ve 10.hafta örnekleri arasındaki farklarla, 4-9 ve 4-10. haftalar dışında diğer haftalarda alınan örneklerin holoselüloz degradasyonu yönüyle önemli farklılık göstermedikleri belirlenmiştir. Buğday saplarında da inkübasyon süresinin başlangıç haftalarında görülen degradasyonun yüksek oranlarda gerçekleşmesi, BCM'nin lignoselülozik maddelerde genel olarak öncelikle kolay metabolize edilebilir nitelikteki hemiselülozları (Kirk, 1973) degrade ettikleri görüşünü doğrular niteliktedir.

Tablo:11. Kızılçam yongaları ve buğday sapı holoselüloz oranlarının inkübasyon sürelerine göre kendi aralarında karşılaştırılmalarına ilişkin uygulanan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

| Ham- madde | VARYANS ANALİZİ SONUÇLARI | | | | | DUNCAN TESTİ SONUÇLARI | | | | | | | | | | | |
|----------------|---------------------------|-------------|------|-------------|-------|------------------------|---------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| | Değişim Kaynağı | Kare. Topl. | S.D. | Kare. Orta. | Fh | Ft | İnkübasyon Süresi (hafta) | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| Kızıl- çam | Guruplar Arası | 134.04 | 10 | 13.404 | | | 0 | 1 | | | | | | | | | |
| | Guruplar İçi | 13.51 | 22 | 0.614 | 21.83 | 3.26 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| | Genel | 147.55 | 32 | | | | 2 | 1 | 0 | | | | | | | | |
| | | | | | | | 3 | 1 | 0 | 0 | | | | | | | |
| | | | | | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | | | |
| Buğday Sapı | Guruplar Arası | 251.93 | 10 | 25.193 | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| | Guruplar İçi | 22.52 | 22 | 1.024 | 24.60 | 3.26 | 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | | |
| | Genel | 274.45 | 32 | | | | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | | | |
| | | | | | | | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | | | | | | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | | | | | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |

4.3.2. Lignin Oranları

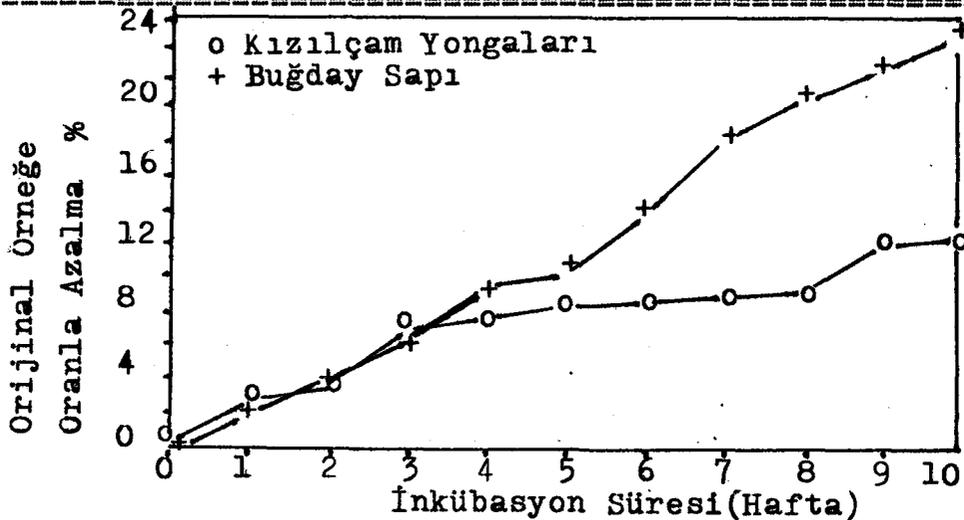
Materyallerin kontrol ve biyodegradasyona uğratılan örnekleri üzerinden belirlenen lignin miktarları ile kontrol ve bir önceki alınan örneğe oranla lignin miktarındaki azalma oranları Tablo:12 ve 13'de verilmiştir. Ayrıca, hammaddelerde görülen lignin degradasyonları orijinal örneğe oranla % olarak, inkübasyon sürelerine bağlantılı şekilde Grafik:5'te gösterilmiştir.

Tablo:12. Biyodegrade edilmiş kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak lignin miktarları ile kontrol ve bir önceki periyotta alınan örneğe oranla lignin miktarının değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | Lignin Miktarları | | | | Original Bir önceki örneğe Peryotta Alınan örneğe Oranla Azalma (%) | | | |
|---------------------------|-------------------|-------------------|--------|---------|---|-------------------|-------|------|
| | Ortalama % | Std. Sapma ± Hata | Min. % | Maks. % | Oranla Azalma (%) | Oranla Azalma (%) | | |
| 0 (Kontrol) | 28.38 | 0.25 | 0.45 | 0.18 | 27.63 | 29.18 | - | - |
| 1 | 27.56 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 26.55 | 28.48 | 2.89 | 2.89 |
| 2 | 27.28 | 0.45 | 0.79 | 0.32 | 26.72 | 27.83 | 3.88 | 1.02 |
| 3 | 26.35 | 0.13 | 0.24 | 0.09 | 26.26 | 26.41 | 7.14 | 3.39 |
| 4 | 26.19 | 0.36 | 0.63 | 0.25 | 26.11 | 26.27 | 7.69 | 0.60 |
| 5 | 26.01 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 25.95 | 26.06 | 8.35 | 0.72 |
| 6 | 25.93 | 0.07 | 0.13 | 0.05 | 25.77 | 26.10 | 8.61 | 0.27 |
| 7 | 25.88 | 0.03 | 0.06 | 0.02 | 25.55 | 26.12 | 8.81 | 0.22 |
| 8 | 25.73 | 0.09 | 0.16 | 0.06 | 25.58 | 25.95 | 9.33 | 0.58 |
| 9 | 25.00 | 0.02 | 0.04 | 0.01 | 24.92 | 25.07 | 11.88 | 0.81 |
| 10 | 24.84 | 0.48 | 0.84 | 0.34 | 23.65 | 25.48 | 12.46 | 0.66 |

Tablo:13. Biyodegrade edilmiş buğday saplarında inkübasyon süresine bağlı olarak lignin miktarları ile kontrol ve bir önceki alınan örneğe oranla lignin miktarının değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | Lignin Oranları | | | | Orijinal örneğe Oranla Azalma (%) | | Bir önceki Peryotta Alınan örneğe Oranla Azalma (%) | |
|---------------------------|-----------------|------------------|---------|---------|-----------------------------------|-------------------|---|-------------------|
| | Ortalama % | Std. Sapma ±Hata | Mini. % | Maks. % | Oranla Azalma (%) | Oranla Azalma (%) | Oranla Azalma (%) | Oranla Azalma (%) |
| 0 (Kontrol) | 21.21 | 0.17 | 0.30 | 0.12 | 20.90 | 21.62 | - | - |
| 1 | 20.82 | 0.005 | 0.01 | 0.004 | 20.81 | 20.83 | 1.82 | 1.82 |
| 2 | 20.31 | 0.21 | 0.38 | 0.15 | 19.90 | 20.82 | 4.24 | 2.46 |
| 3 | 19.85 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 19.75 | 19.96 | 6.44 | 2.30 |
| 4 | 19.23 | 0.10 | 0.18 | 0.07 | 19.01 | 19.45 | 9.31 | 3.06 |
| 5 | 19.07 | 0.29 | 0.51 | 0.20 | 18.45 | 19.71 | 10.08 | 0.85 |
| 6 | 18.29 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 18.18 | 18.40 | 13.73 | 4.06 |
| 7 | 17.33 | 0.28 | 0.50 | 0.20 | 16.62 | 17.72 | 18.27 | 5.25 |
| 8 | 16.79 | 0.06 | 0.12 | 0.04 | 16.64 | 16.94 | 20.81 | 3.11 |
| 9 | 16.45 | 0.48 | 0.84 | 0.34 | 15.26 | 17.13 | 22.44 | 2.07 |
| 10 | 15.99 | 0.19 | 0.33 | 0.13 | 15.52 | 16.28 | 24.59 | 2.77 |



Grafik:5. Kızılçam yoncaları ve buğday saplarının biyolojik degradasyonu sonucu lignin oranlarındaki değişim.

Bu tablo ve grafiklerin incelenmesiyle aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

Kızılçam yongalarında;

1. 10 haftalık bir inkübasyon sonunda lignin miktarı toplam % 12.46 oranında azalmıştır. Lignin üzerindeki degradasyon biyodegradasyonun başlangıcında selülozdekinden çok, holoselülozdeki azalmadan daha az oranda gerçekleşmiştir. Bu ise, mantarın öncelikle kolay metabolize edilebilir hemiselülozlardan gerekli enerjiyi sağladıktan sonra lignin üzerinde daha baskın olmaya başladığı düşüncesini (Eriksson ve Kirk, 1985) desteklemektedir. Takip eden haftalarda holoselülozdeki degradasyondan daha fazla oranlara ulaşan lignin degradasyonu "süratli faz-durgun faz" şeklinde kademeli bir seyir izlemiştir.

2. Lignin miktarında inkübasyon süresi boyunca bir önceki periyotta alınan örneğe oranla en fazla azalma 1.haftanın sonunda % 2.89 ve inkübasyonun 3.haftası sonunda % 3.39 olarak gerçekleşmiştir.

3. Uygulanan varyans analizi sonucunda inkübasyon süresi boyunca tesbit edilen lignin oranları arasında % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde belirgin farklılık bulunduğu tespit edilmiş, bu farklılığın yine % 1 yanılma olasılığıyla hangi haftalar arasında önemli olduğu Duncan testi ile ortaya çıkarılmıştır (Tablo:14). Test sonuçlarına göre kontrol örneği ile 3. ve daha sonraki haftalarda alınan örnekler arasındaki farkların önemli olduğu, ardışık haftalar arası örneklerin ise birbirinden önemli derecede farklı olmadığı saptanmıştır. Diğer yandan inkübasyonun 4.haftası ve daha sonraki haftaların örnekleri ile birinci haftanın sonunda alınan örnek arasında ve 6-7; 6-8; 6-9; 6-10 ve 3-10. haftalar arasında görülen önemli farklılığın diğer haftalar arasında belirgin bulunmadığı görülmüştür.

Bugday saplarında;

1. Lignin miktarı 10 haftalık bir inkübasyonla % 21.21'den % 15.99'a kadar azalarak, toplam % 24.59 oranında bir lignin degradasyonu gerçekleşmiştir. Lignindeki bu azalma inokülasyonla başlamış ve inkübasyon süresince sürekli olarak artış göstermiştir. Burada da yine holoselülozun ilk aşamada hızlı bir degradasyonu görülürken, bu hızlı degradasyonun 2.haftadan sonra oldukça yavaşlaması, buna karşın lignindeki degradasyonun artmaya devam etmesi, lignin üzerindeki mantarın etkisinin öncelikle karbonhidratların metabolizasyonu sonucu sağlanan enerji ile gerçekleştiği (Eriksson ve Kirk, 1985) görüşüne kuvvet kazandırmaktadır. Grafikten de izleneceği üzere, lignindeki degradasyon inkübasyon süresiyle birlikte sürekli olarak artan bir seyir takip etmiştir.

2. Bir önceki peryotta alınan örneğe oranla lignin miktarında en çok azalma % 5.25'lik oranla 7.hafta sonunda gözlenmiştir.

3. Inkübasyon süresi boyunca 1'er haftalık peryotlarla alınan analiz örnekleri üzerinde tayin edilen lignin oranları arasındaki farklılığın önemli olduğu yapılan varyans analiziyle tesbit edilmiş olup, farklılığın hangi haftalar arasında belirgin olduğunun belirlenmesi amacıyla Duncan testi uygulanmış ve varyans analizleri ile Duncan testi sonuçları Tablo:14'te verilmiştir. Test sonuçlarına göre, birbirin takip eden haftalar ve 0(kontrol)-2; 1-3; 2-4; 3-5; 4-6; 7-9 ve 8-10.haftalar dışında kalan diğer tüm haftalar arasındaki farkların belirgin olduğu görülmüştür.

Tablo:14. Kızılçam yongaları ve buğday sapı lignin oranlarının inkübasyon sürelerine göre kendi aralarında karşılaştırılmalarına ilişkin uygulanan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları

| VARYANS ANALİZİ SONUÇLARI | | | | | | DUNCAN TESTİ SONUÇLARI | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------|--------|------|-------|------|------------------------|-------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| Ham- | Değişim | Kare. | S.D. | Kare. | Fh | Ft | İnkübasyon Süresi | | | | | | | | | | |
| madde | Kaynağı | Topl. | | Orta. | | | (hafta) | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Guruplar | | | | | | 0 | | | | | | | | | | |
| | Arası | 33.70 | 10 | 3.37 | | 1 | 0 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 2 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| Kızıl- | Guruplar | | | 2.12 | 3.26 | 3 | 1 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| çam | İçi | 6.12 | 22 | 0.28 | | 4 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | | | | | |
| | | | | | | | 5 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | | | | | |
| | Genel | 39.83 | 32 | | | 6 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | |
| | | | | | | | 7 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| | | | | | | | 8 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | | | | | | 9 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | | | | | | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Guruplar | | | | | | 0 | | | | | | | | | | |
| | Arası | 100.30 | 10 | 10.03 | | 1 | 0 | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 2 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| Buğday | Guruplar | | | 44.58 | 3.26 | 3 | 1 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| Sapı | İçi | 4.95 | 22 | 0.22 | | 4 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | | | | | |
| | | | | | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | | | |
| | Genel | 105.25 | 32 | | | 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | | | |
| | | | | | | | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | |
| | | | | | | | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | |
| | | | | | | | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | | |
| | | | | | | | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | |

4.3.3. Selüloz Oranları

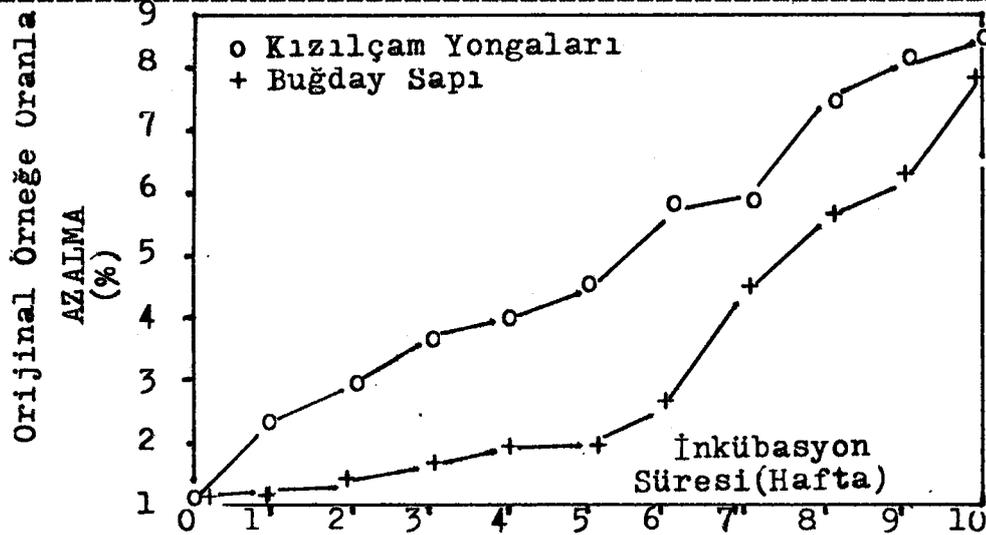
Her iki materyalin kontrol ve biyolojik işlem görmüş örnekleri üzerinden belirlenen selüloz oranları ile kontrol ve bir önceki alınan örneğe oranla selüloz miktarının değişimi Tablo: 15 ve 16'te verilmiştir. Hammaddelerde görülen selüloz degradasyonu miktarları ise Grafik: 6'da orijinal kontrol örneğine oranla inkübasyon sürelerine bağlı olarak gösterilmiştir.

Tablo:15. Biyodegrade edilmiş kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak selüloz miktarları ile kontrol ve bir önceki periyotta alınan örneğe oranla selüloz miktarının değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | Selüloz Oranları | | | | Orijinal Bir önceki örneğe Periyotta Alınan örneğe Oranla Azalma (%) | | | |
|---------------------------|------------------|-------|-------------|-------|--|---------|------------|------------|
| | Ortalama % | ±Hata | Std.Sapma % | ±Hata | Mini. % | Maks. % | Azalma (%) | Azalma (%) |
| 0 (Kontrol) | 56.51 | 0.89 | 1.55 | 0.63 | 54.72 | 58.49 | - | - |
| 1 | 55.18 | 0.15 | 0.26 | 0.10 | 54.83 | 55.45 | 2.34 | 2.34 |
| 2 | 54.87 | 0.06 | 0.11 | 0.04 | 54.74 | 55.00 | 2.90 | 0.57 |
| 3 | 54.44 | 0.50 | 0.87 | 0.35 | 53.25 | 55.31 | 3.67 | 0.79 |
| 4 | 54.25 | 0.54 | 0.94 | 0.38 | 52.97 | 55.19 | 4.00 | 0.35 |
| 5 | 53.98 | 0.33 | 0.57 | 0.23 | 53.28 | 54.68 | 4.48 | 0.50 |
| 6 | 53.31 | 1.01 | 1.75 | 0.71 | 50.84 | 54.72 | 5.66 | 1.23 |
| 7 | 53.12 | 0.34 | 0.60 | 0.24 | 52.33 | 53.80 | 5.99 | 0.36 |
| 8 | 52.24 | 0.13 | 0.23 | 0.09 | 51.95 | 52.53 | 7.55 | 1.66 |
| 9 | 51.93 | 0.004 | 0.008 | 0.003 | 51.92 | 51.94 | 8.10 | 0.59 |
| 10 | 51.76 | 0.06 | 0.11 | 0.04 | 51.63 | 51.89 | 8.40 | 0.33 |

Tablo:16. Biyodegrade edilmiş buğday saplarında inkübasyon süresine bağlı olarak selüloz miktarları ile kontrol ve bir önceki alınan örneği oranla selüloz miktarının değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | Selüloz Oranları | | | | Original Bir önceki örneğe Oranla | | Azalma (%) | Bir önceki Peryotta A- lınan örne- ge Oranla Azalma (%) |
|---------------------------|------------------|------------------|---------|---------|-----------------------------------|--------|------------|---|
| | Ortalama % | Std. Sapma ±Hata | Mini. % | Maks. % | Oranla | Oranla | | |
| 0 (Kontrol) | 53.00 | 0.24 | 0.43 | 0.17 | 52.60 | 53.59 | - | - |
| 1 | 52.35 | 0.21 | 0.36 | 0.14 | 52.07 | 52.86 | 1.24 | 1.24 |
| 2 | 52.29 | 0.02 | 0.05 | 0.02 | 52.22 | 52.35 | 1.34 | 0.11 |
| 3 | 52.15 | 0.005 | 0.008 | 0.003 | 52.14 | 52.16 | 1.60 | 0.26 |
| 4 | 52.00 | 0.27 | 0.47 | 0.19 | 51.67 | 52.66 | 1.89 | 0.30 |
| 5 | 51.95 | 0.15 | 0.26 | 0.11 | 51.63 | 52.28 | 1.98 | 0.09 |
| 6 | 51.65 | 0.20 | 0.35 | 0.14 | 51.18 | 52.04 | 2.55 | 0.58 |
| 7 | 50.67 | 0.36 | 0.63 | 0.25 | 49.92 | 51.47 | 4.39 | 1.89 |
| 8 | 50.03 | 0.30 | 0.52 | 0.21 | 49.34 | 50.61 | 5.60 | 1.26 |
| 9 | 49.77 | 0.14 | 0.25 | 0.10 | 49.55 | 50.13 | 6.09 | 0.52 |
| 10 | 48.85 | 0.18 | 0.32 | 0.13 | 48.53 | 49.29 | 7.83 | 1.85 |



Grafik:6. Kızılçam yongaları ve buğday saplarının biyolojik degradasyonu sonucu selüloz oranlarındaki değişim.

İlgili tablolar ve grafik incelenerek aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

Kızılçam yongalarında;

1. Biyodegradasyon boyunca selüloz degradasyonu, holoselüloz ve lignin degradasyonundan daha az oranlarda gerçekleşmiştir. 10 hafta içinde % 56.51'den % 51.76'ya düşürülen selüloz miktarında orijinal örneğe oranla toplam % 8.40'a kadar bir degradasyon görülmüştür. Selülozdaki en yoğun tahribat % 2.34'lük oranla inkübasyonun ilk haftası içerisinde görülürken, daha sonra tahribat bazı aralıklarla duraklayıp zaman zaman hızlanan bir seyir takip etmiş, ancak lignin ve holoselülozdaki degradasyondan fazla olmamıştır.

2. Toplam inkübasyon süresi içinde birer haftalık periyotlarla alınan örnekler üzerinde tespit edilen selüloz oranları arasında görülen farklılıkların % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde belirgin olduğu varyans analizi ile belirlenmiş olup, daha sonra uygulanan Duncan testi ile bu farklılıkların yine % 1 yanılma olasılığıyla; selüloz degradasyonu seyrine bağlı olarak inkübasyonun ilk ve son haftaları arasında önemli bulunurken, ardışık haftalar arasında önemli olmadığı gözlenmiştir (Tablo:17). Tablo'dan da izleneceği gibi kontrol örneği ile 6,7,8,9 ve 10.haftalar arasında, ayrıca 1-8; 1-9; 1-10; 2-8; 2-9; 2-10 ve 3-10. haftalar arasındaki farklılık önemli iken, diğer inkübasyon süreleri arasında görülen farklılık belirgin bulunmamıştır.

Buğday saplarında;

1. Inkübasyon süresince ena az degradasyon selüloz üzerinde oluşmuş, selüloz miktarı % 53.00'den % 48.85'e düşerek orijinal örneğe oranla toplam % 7.83'lük bir azalma göstermiştir. Bir önceki periyotta alınan örneğe oranla en çok degradasyon % 1.24'lük oranla inkübasyonun başlangıcında ilk hafta sonunda ve % 1.89'lük oranla inkübasyonun 7. haftasının sonunda gerçekleşmiştir.

Grafik:6'dan da görüldüğü gibi inkübasyon süresinin 4.haftasına kadar yavaş seyreden bir degradasyondan sonra, 4 ve 5.haftalar arasında bir duraklama saptanmış; ardından 6.haftadan itibaren selülozun yoğun bir şekilde degradasyona uğradığı anlaşılmıştır. Selülozun yoğun degradasyonuna, inkübasyonun ilerleyen süresi içinde basit şekerlerin metabolize edilerek tüketilmiş olmasının neden olduğu tahmin edilebilir.

2. % 1 yanılma olasılığı esas alınarak yapılan varyans analiziyle inkübasyon süresince alınan örneklerin selüloz örnekleri arasında farkların önemli bulunması sonucu, aynı yanılma olasılığı sınırları içerisinde uygulanan Duncan testiyle bu farklılığın; kontrol örneğiyle 6, 7, 8, 9 ve 10. haftalar arasında belirgin olurken, birbirini takip eden haftalar arasında ve 1-3; 1-4; 1-5; 1-6; 2-4; 2-5; 2-6; 3-5; 3-6; 4-6; 7-9 ve 8-10. haftalar arasında önemli bulunmadığı görülmüştür. Inkübasyonun özellikle başlangıç ve son aşamalarını oluşturan diğer haftalar arasındaki selüloz oranlarının ise % 1 yanılma olasılığı ile birbirlerinden belirgin derecede farklı oldukları tespit edilmiştir (Tablo: 17).

Tablo:17. Kızılçam yongaları ve buğday sapı selüloz oranlarının inkübasyon sürelerine göre kendi aralarında karşılaştırılmalarına ilişkin uygulanan varyans analizleri ve Duncan testi sonuçları.

| Ham- madde | VARYANS ANALİZİ SONUÇLARI | | | | DUNCAN TESTİ SONUÇLARI | | | | | | | | | | | |
|----------------|---------------------------|-----------------|--------------------|------|------------------------|------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| | Değişim Kaynağı | Kare. Topla. | S.D.Kare. Orta. | Fh | Ft | İnkübasyon Süresi (hafta) | | | | | | | | | | |
| | | | | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Guruplar | | | | | 0 | | | | | | | | | | |
| | Arası | 68.61 | 10 | 6.86 | | 1 | 0 | | | | | | | | | |
| | | | | | | 2 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| Kızıl- çam | Guruplar | | 6.62 | 3.26 | | 3 | 0 | 0 | 0 | | | | | | | |
| | İçi | 23.80 | 23 | 1.04 | | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | |
| | | | | | | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | |
| | Genel | 92.41 | 32 | | | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | |
| | | | | | | 7 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | |
| | | | | | | 8 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | | | | | 9 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | | | | | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Guruplar | | | | | 0 | | | | | | | | | | |
| | Arası | 55.13 | 10 | 5.51 | | 1 | 0 | | | | | | | | | |
| | | | | | | 2 | 0 | 0 | | | | | | | | |
| Buğday Sapı | Guruplar | | 26.76 | 3.26 | | 3 | 0 | 0 | 0 | | | | | | | |
| | İçi | 4.75 | 23 | 0.21 | | 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | | |
| | | | | | | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | | |
| | Genel | 59.88 | 32 | | | 6 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | | | | |
| | | | | | | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | |
| | | | | | | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | |
| | | | | | | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | | |
| | | | | | | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | |

4.3.4. % 1'lik NaOH'de Çözünürlük Sonuçları

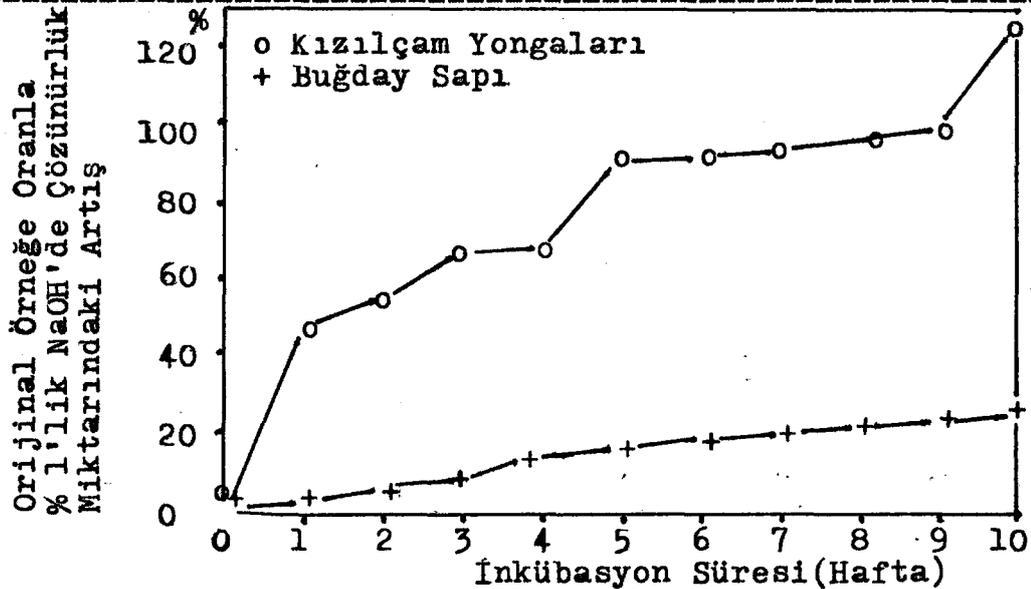
Kızılçam yongaları ve buğday saplarının başlangıç ve P. ostreatusla biyolojik işleme tabi tutulmuş örneklerinin % 1'lik NaOH'de çözünürlük değerleri Tablo: 18 ve 19'de, çözünürlük oranlarının kontrol ve bir önceki alınan örneğe oranla değişim yüzdeleriyle birlikte verilmiş ve Grafik:7'de inkübasyon sürelerine bağlı olarak gösterilmiştir.

Tablo: 18. Biyodegrade edilmiş kızılçam yongalarında inkübasyon süresine bağlı olarak % 1'lik NaOH'de çözünürlük miktarları ve kontrol ve bir önceki alınan örneğe oranla çözünürlük oranlarının değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | % 1'lik NaOH'de Çöz. Oranları | | | | | Maks. Artma % | Orijinal Bir önceki örneğe Peryotta A-Oranla linan örneğe Oranla Artış(%) | |
|---------------------------|-------------------------------|------------------|--------|---------|---------|---------------|---|-------|
| | Ortalama % | Std. Sapma ±Hata | Min. % | Maks. % | Artma % | | | |
| 0 (Kontrol) | 7.16 | 0.003 | 0.006 | 0.002 | 7.15 | 7.17 | - | - |
| 1 | 10.73 | 0.18 | 0.32 | 0.13 | 10.35 | 10.95 | 49.76 | 49.76 |
| 2 | 11.24 | 0.002 | 0.004 | 0.001 | 11.23 | 11.24 | 56.92 | 4.78 |
| 3 | 12.05 | 0.04 | 0.07 | 0.03 | 11.96 | 12.11 | 68.28 | 7.24 |
| 4 | 12.12 | 0.33 | 0.57 | 0.23 | 11.46 | 12.52 | 69.20 | 0.55 |
| 5 | 13.76 | 0.22 | 0.38 | 0.15 | 13.37 | 14.14 | 92.13 | 13.55 |
| 6 | 13.81 | 0.26 | 0.45 | 0.18 | 13.69 | 14.30 | 92.74 | 0.32 |
| 7 | 13.86 | 0.10 | 0.18 | 0.07 | 13.72 | 14.07 | 93.54 | 0.41 |
| 8 | 14.10 | 0.14 | 0.24 | 0.10 | 13.82 | 14.27 | 96.80 | 1.69 |
| 9 | 14.24 | 0.18 | 0.31 | 0.13 | 13.90 | 14.51 | 98.85 | 1.04 |
| 10 | 16.26 | 0.07 | 0.13 | 0.05 | 16.13 | 16.40 | 127.04 | 14.17 |

Tablo:19. Biyodegrade edilmiş buğday saplarında inkübasyon süresine bağlı olarak % 1'lik NaOH'de çözünürlük miktarları ve kontrol ve bir önceki periyotta alınan örneğe oranla çözünürlük oranlarınınin değişimi.

| İnkübasyon Süresi (Hafta) | % 1'lik NaOH'de Çöz.Oranları | | | | | Orijinal Bir önceki örneğe Oranla Artma % | Bir önceki Periyotta Alınan örneğe Oranla Artış(%) |
|---------------------------|------------------------------|-------|-------------|-------|---------|---|--|
| | Ortalama % | ±Hata | Std.Sapma % | ±Hata | Mini. % | | |
| 0 (Kontrol) | 36.93 | 0.88 | 1.53 | 0.62 | 35.63 | 38.62 | - |
| 1 | 38.48 | 0.05 | 0.10 | 0.04 | 38.37 | 38.55 | 4.22 |
| 2 | 39.79 | 0.19 | 0.34 | 0.14 | 39.32 | 40.13 | 7.76 |
| 3 | 40.58 | 0.006 | 0.01 | 0.004 | 40.57 | 40.58 | 9.88 |
| 4 | 42.85 | 0.27 | 0.47 | 0.19 | 42.42 | 43.35 | 16.03 |
| 5 | 43.37 | 0.18 | 0.32 | 0.13 | 43.07 | 43.71 | 17.45 |
| 6 | 44.48 | 0.11 | 0.19 | 0.08 | 44.31 | 44.69 | 20.45 |
| 7 | 44.78 | 0.12 | 0.21 | 0.08 | 44.61 | 45.02 | 21.27 |
| 8 | 45.76 | 0.17 | 0.30 | 0.12 | 45.43 | 46.01 | 23.93 |
| 9 | 46.34 | 0.19 | 0.33 | 0.13 | 46.00 | 46.67 | 25.48 |
| 10 | 46.36 | 0.37 | 0.64 | 0.26 | 45.66 | 46.94 | 25.55 |



Grafik:7. Kızılçam yongaları ve buğday saplarının biyolojik degradasyonu sonucu % 1'lik NaOH'de çözünürlük değerlerininin değişimi.

Grafik ve tabloların incelenmesi sonucu hammaddeler için ayrı ayrı olmak üzere aşağıdaki bulgular elde edilmiştir:

Kızılçam yongalarında;

1. % 1'lik NaOH'de çözünürlük oranları biyodegradasyon boyunca sürekli artarak % 7.16'dan % 16.26'ya yükselmiş olup, bu artış oranı orijinal örneğe oranla % 127.04'tür. Bir önceki periyotta alınan örnek değerlerine göre, çözünürlüğün en çok arttığı süre inkübasyonun ilk haftası sonu olup, bu süre sonunda çözünürlükte tesbit edilen artış % 49.76'dur. Çözünürlük değerleri, inkübasyonun ilerlemesiyle 1. ve 3. haftalar arasında normal bir artış seyri gösterip, 3. ve 4. haftalarda duraklama eğilimine girmişse de, 4. haftadan sonra süratle artarak bir önceki periyotta alınan örneğe oranla % 13.55 oranında bir yükselme göstermiştir. Takip eden inkübasyon sürelerinde duraklama sayılabilecek bir devreye girilmiş, ancak inkübasyonun son haftasında grafikten izleneceği üzere çözünürlük değerinin yeniden arttığı tespit edilmiştir.

2. Inkübasyon süreleri boyunca öngörülen periyotlarda alınan örneklerin % 1'lik NaOH'de çözünürlük değerleri arasındaki farklar % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde yapılan varyans analiziyle belirgin bulunmuş, ardından uygulanan Duncan testi ile varyans analizi sonucunda ortaya çıkan belirgin farklılığın hangi haftalar arasında önemli olduğu yine aynı yanılma olasılığıyla araştırılmış ve sonuçlar Tablo:20'da verilmiştir. Test sonuçlarına göre, 1-2; 3-4; 5-6; 5-7; 5-8; 5-9; 6-7; 6-8; 6-9; 7-8; 7-9 ve 8-9. haftaların dışında alınan diğer tüm örneklerin çözünürlük değerleri arasındaki farkın önemli olduğu tespit edilmiştir. Aralarındaki farklılığın belirgin bulunmadığı haftalar genel olarak biyodegradasyon hızının azaldığı inkübasyonun ortalarına rastlaması dikkat çekicidir.

Bugday saplarında;

1. Inkübasyon süresince % 1'lik NaOH'de çözünürlük oranları hızlanan-duraklayan peryotlar halinde değişen bir artış seyri göstermiş ve % 36.93'ten % 46.36'ya yükselmiştir. Orijinal örneğe göre çözünürlükteki artış % 25.55 olarak gerçekleşirken, bir önceki peryotta alınan örnek değerlerine oranla en çok artış inkübasyonun ilk haftası sonunda % 4.22 olarak ve inkübasyonun 4.haftası sonunda % 5.60 oranında kaydedilmiştir.

2. Inkübasyon süresince öngörülen peryotlarda alınan örneklerin çözünürlükleri arasındaki farkın % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde yapılan varyans analiziyle belirgin olduğunun tespit edilmesi üzerine, yine aynı yanılma olasılığına göre uygulanan Duncan testi ile 2-3; 4-5; 5-6; 6-7; 6-8; 7-8; 8-9; 8-10 ve 9-10 gibi genelde birbirini takip eden haftalar dışında diğer tüm haftalar arasındaki farklılığın önemli olduğu saptanmıştır (Tablo:20).

Tablo:20.Kızılçam yongaları ve buğday sapı % 1'lik NaOH'de çözünürlük oranlarının inkübasyon sürelerine göre kendi aralarında karşılaştırılmalarına ilişkin uygulanan varyans analizi ve Duncan testi sonuçları.

| VARYANS ANALIZİ SONUÇLARI | | | | | DUNCAN TESTİ SONUÇLARI | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|----------|--------|---------|--------|------------------------|----|---------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|
| Ham- | Değişim | Kare. | S.D. | Karel. | Fh | Ft | İnkübasyon Süresi (hafta) | | | | | | | | | | |
| mad- | Kaynağı | Topla. | Ortala. | | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Guruplar | | | | | | 0 | | | | | | | | | | |
| | Arası | 174.99 | 10 | 17.49 | | | 1 | 1 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 2 | 1 | 0 | | | | | | | | |
| | Guruplar | | | 199.54 | 3.26 | | 3 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | |
| | İçi | 2.02 | 23 | 0.09 | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | | | |
| Kızıl- | | | | | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | |
| çam | Genel | 177.00 | 32 | | | | 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | |
| | | | | | | | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | |
| | | | | | | | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | | | | | | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | |
| | | | | | | | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | | | | | | | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| | Guruplar | | | | | | 0 | | | | | | | | | | |
| | Arası | 323.09 | 10 | 32.31 | | | 1 | 1 | | | | | | | | | |
| | | | | | | | 2 | 1 | 1 | | | | | | | | |
| Buğday | Guruplar | | | 104.23 | 3.26 | | 3 | 1 | 1 | 0 | | | | | | | |
| Sapı | İçi | 7.12 | 23 | 0.31 | | | 4 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | | |
| | | | | | | | 5 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | | |
| | Genel | 330.21 | 32 | | | | 6 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | |
| | | | | | | | 7 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | | |
| | | | | | | | 8 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | | | |
| | | | | | | | 9 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | | | |
| | | | | | | | 10 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | |

4.3.5. Hammaddeler İçin Optimal İnkübasyon Süreleri (OİS)'nin Belirlenmesine İlişkin Bulgular

OİS'nin belirlenmesinde başlıca göz önüne alınan kriterler mantarın inkübasyon sürelerine bağlı olarak hücre çeperi ana bileşenlerinde orijinal örneğe oranla neden olduğu azalma miktarları ve lignin/selüloz degradasyon oranları olmuştur.

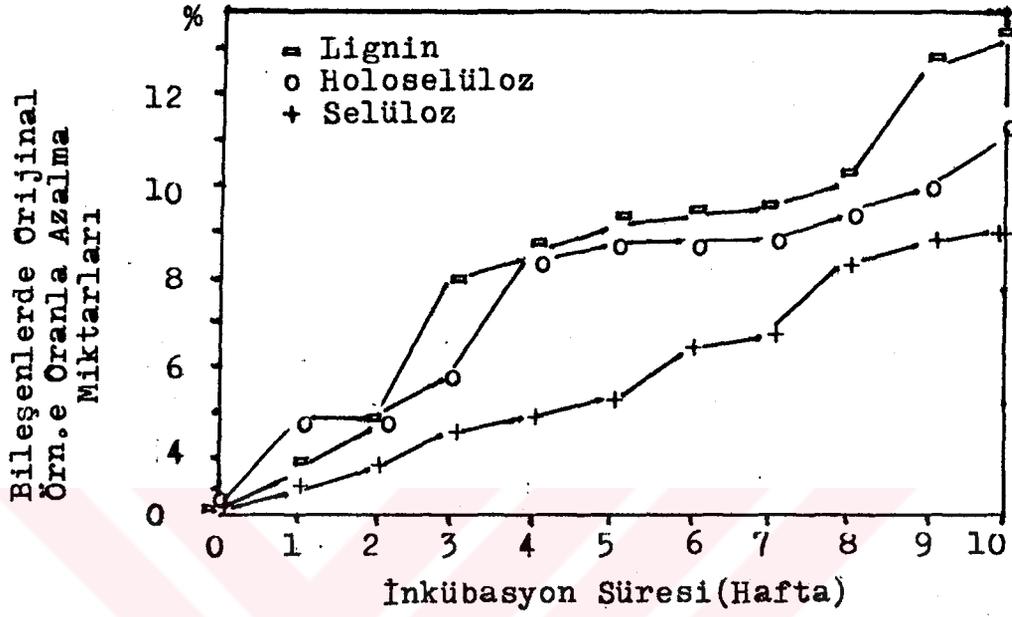
4.3.5.1. Kızılçam Endüstriyel Yongalarında OİS'nin Belirlenmesi

Kızılçam yongalarında OİS'nin belirlenmesinde değerlendirmeye konu olan veriler Tablo:21'de topluca verilmiştir. Grafik: 8'de lignin, selüloz ve holoselülozdaki orijinal örneğe oranla azalma miktarları, Grafik:9'da da lignin / selüloz degradasyon oranları gösterilmektedir.

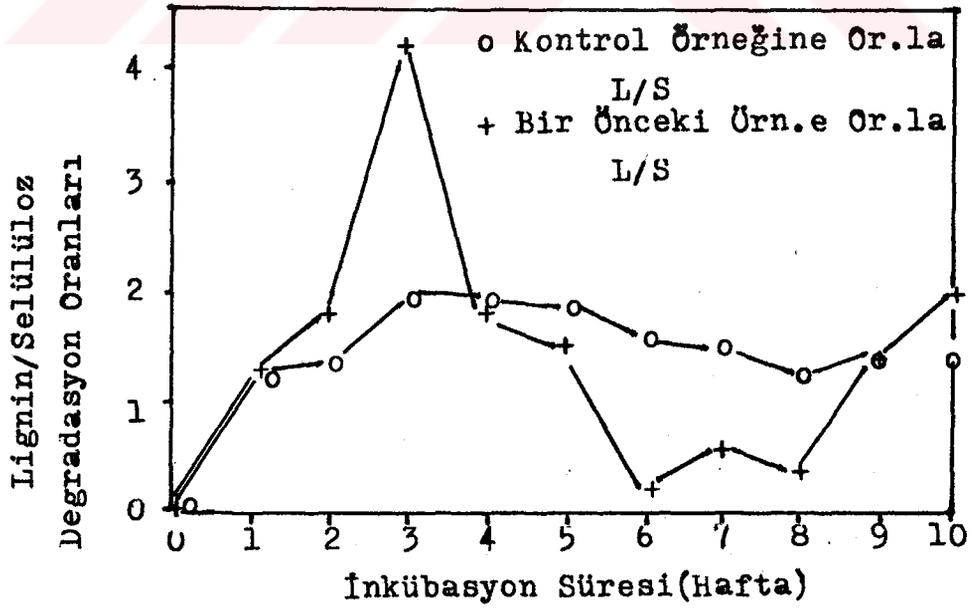
Tablo:21. Kızılçam yongalarında OIS'nin belirlenmesinde göz önüne alınan kimyasal analiz sonuçları, ağırlık kayıpları ve lignin/selüloz degradasyon oranları.

| Kimy. Analiz So- nuçları | İNKÜBASYON SÜRESİ (HAFTA) | | | | | | | | | | |
|--|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| LİGNİN (%) | 28.4 | 27.6 | 27.3 | 26.3 | 26.2 | 26.0 | 25.9 | 25.9 | 25.7 | 25.0 | 24.8 |
| Lignin- deki Azalma | | | | | | | | | | | |
| %A* | - | 2.9 | 3.9 | 7.1 | 7.7 | 8.3 | 8.6 | 8.8 | 9.3 | 11.9 | 12.5 |
| %B** | - | 2.9 | 1.0 | 3.4 | 0.6 | 0.7 | 0.3 | 0.2 | 0.6 | 0.8 | 0.7 |
| SELÜLOZ (%) | 56.5 | 55.2 | 54.9 | 54.4 | 54.2 | 54.0 | 53.3 | 53.1 | 52.2 | 51.9 | 51.8 |
| Selülozda- ki Azalma | | | | | | | | | | | |
| % A* | - | 2.3 | 2.9 | 3.7 | 4.0 | 4.5 | 5.7 | 6.0 | 7.5 | 8.1 | 8.4 |
| % B** | - | 2.3 | 0.6 | 0.8 | 0.3 | 0.5 | 1.2 | 0.4 | 1.7 | 0.6 | 0.3 |
| HOLÖSE- LÜLOZ (%) | 69.5 | 66.8 | 66.7 | 66.0 | 64.1 | 64.0 | 63.9 | 63.8 | 63.4 | 63.1 | 62.3 |
| Holose- lülözda- ki Azalma | | | | | | | | | | | |
| % A* | - | 3.9 | 4.1 | 5.0 | 7.7 | 8.0 | 8.1 | 8.2 | 8.7 | 9.2 | 10.3 |
| % B** | - | 3.9 | 0.1 | 1.0 | 2.8 | 0.3 | 0.1 | 0.0 | 0.6 | 0.5 | 1.2 |
| % 1'lik | | | | | | | | | | | |
| NaOH ÇÖZÜNÜR- LÜGÜ (%) | 7.2 | 10.7 | 11.2 | 13.0 | 12.1 | 13.8 | 13.8 | 13.9 | 14.1 | 14.2 | 16.3 |
| Çözünür- lükteki Artış | | | | | | | | | | | |
| % A* | - | 49.8 | 56.9 | 68.3 | 69.2 | 92.1 | 92.7 | 93.5 | 96.8 | 98.8 | 127.0 |
| % B** | - | 49.8 | 4.8 | 7.2 | 0.5 | 13.5 | 0.3 | 0.4 | 1.7 | 1.0 | 14.2 |
| AĞIRLIK KAYBI (%)* | - | 0.7 | 1.2 | 1.5 | 1.7 | 2.3 | 2.7 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.7 |
| LİGNİN/SE- LÜLOZ Deg- radasyon Oranları | | | | | | | | | | | |
| A* | - | 1.2 | 1.3 | 1.9 | 1.9 | 1.9 | 1.5 | 1.5 | 1.2 | 1.5 | 1.5 |
| B** | - | 1.2 | 1.8 | 4.3 | 1.7 | 1.4 | 0.2 | 0.6 | 0.3 | 1.4 | 2.0 |

! : Kontrol örneği; * : Kontrol örneğine oranla; ** : Bir önceki örneğe oranla



Grafik:8. Biyodegradasyonda kızılçam yongalarının hücre çeperi bileşenlerinde inkübasyon süresine bağlı olarak orijinal örneğe oranla saptanan değişim.



Grafik:9. Kızılçam yongalarında orijinal ve bir önceki periyotta alınan örneğe oranla inkübasyon süresine bağlı olarak lignin/selüloz degradasyon oranları.

İlgili tablo ve grafikler incelendiğinde; inkübasyonun üçüncü haftası sonunda ligninin selüloza göre yaklaşık iki kat daha fazla oranda degrade olduğu; bu süre içinde ligninde toplam % 7.14'lük bir azalmaya karşılık selülozda % 3.67, holoselülozda ise % 5.02'lik bir azalma gerçekleştiği saptanmıştır. 3.haftadan sonra hem kontrol örneğine oranla hem de bir önceki periyotta alınan örneğe oranla belirlenen lignin/selüloz degradasyon oranları azalma eğilimine girmiş olup, ligninin en çok degradasyona uğrarken selülozun en az etkilendiği süre inkübasyonun 3.haftasının sonu yani 21.günü olarak tesbit edilmiştir.

DIS'nin belirlenmesinde göz önüne alınan değerlerden biri de, hammaddelerde çürüklük derecesinin bir göstergesi sayılan % 1'lik NaOH'de çözünürlük derecesi (Bostancı, 1987) olmuştur. Her ne kadar beyaz çürüklükte çürüklük derecesinin ilerlemesine paralel olarak ligninin degradasyonunun arttığı biliniyorsa da, biyodegradasyondan selülozun ve buna bağlı olarak üretilecek kâğıtların fiziksel dirençlerinin de bir miktar etkilenecekleri düşünülürse, alkalideki çözünürlük derecesinin artışını sadece lignin degradasyonuna değil aynı zamanda diğer bileşenlerin tahribine de bağlamak gerektiği ortaya çıkmaktadır.

Öncelikle inkübasyonun 3. haftasından sonra ligninin selüloza oranla degradasyon hızının yavaşlaması, ikinci olarak da % 1'lik NaOH'de çözünürlük değerlerinin 3. ve takip eden hafta sonunda orijinal örneğe oranla yaklaşık bir kat artarak % 92.13'e ulaşması nedenleriyle inkübasyonun 4.haftası içerisinde gerçekleşmesi muhtemel biyokimyasal reaksiyonlara kuşkuyla bakılmış ve böylece 4.hafta kritik süre olarak değerlendirilerek kızılçam yongaları için inkübasyonun 3.haftasının sonu yani 21.günü DIS olarak alınmıştır.

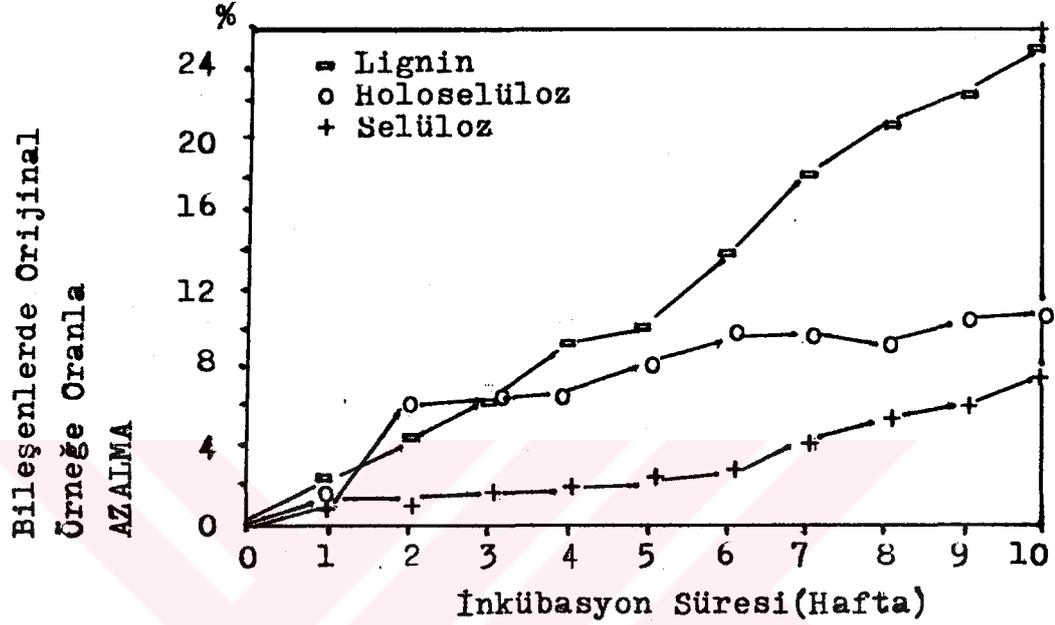
4.3.5.2. Bugday Saplari İcin OIS'nin Belirlenmesi

Bugday saptarında OIS'nin belirlenmesinde yararlanılan veriler Tablo:22'de toplu olarak verilmiştir. Ayrıca; lignin, selüloz ve holoselüloz miktarlarında orijinal örneğe oranla saptanan azalma miktarları Grafik:10'da, lignin/selüloz degradasyon oranları da Grafik:11'de inkübasyon sürelerine bağılı olarak gösterilmiştir.

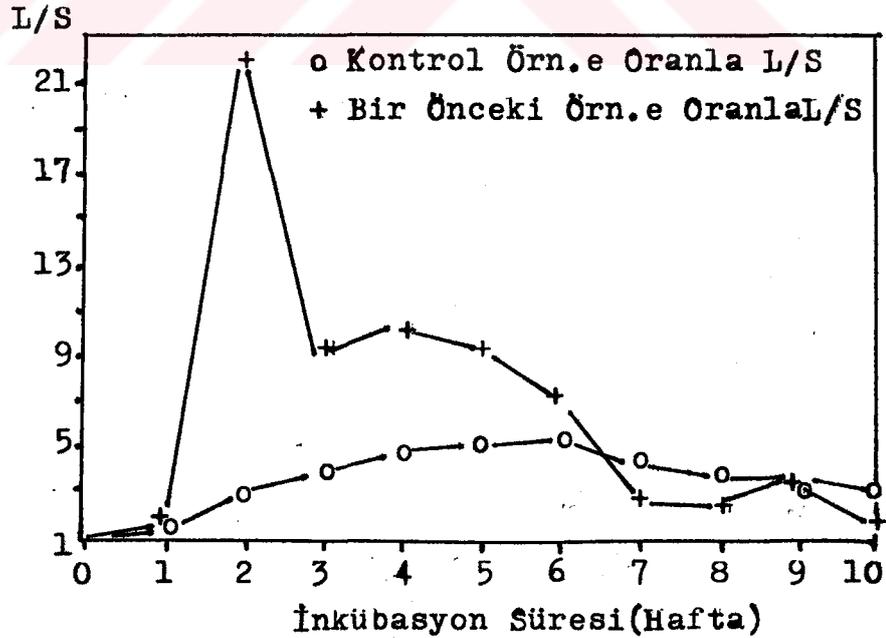
Tablo:21. Bugday saptarında OIS'nin belirlenmesinde göz önüne alınan kimyasal analiz sonuçları, ağırlık kaybı oranları ve lignin/selüloz degradasyon oranları.

| Kimy. Analiz Sonuçları | INKÜBASYON SÜRESİ (HAFTA) | | | | | | | | | | |
|------------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 0! | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
| LİGNİN (%) | 21.2 | 20.8 | 20.3 | 19.8 | 19.2 | 19.1 | 18.3 | 17.3 | 16.8 | 16.4 | 16.0 |
| Lignin-deki A-zalma (%) | | | | | | | | | | | |
| %A* | - | 1.8 | 4.2 | 6.4 | 9.3 | 10.1 | 13.7 | 18.3 | 20.8 | 22.4 | 24.6 |
| %B** | - | 1.8 | 2.5 | 2.3 | 3.1 | 0.8 | 4.1 | 5.2 | 3.1 | 2.1 | 2.8 |
| SELÜLOZ (%) | 53.0 | 52.3 | 52.3 | 52.1 | 52.0 | 51.9 | 51.6 | 50.7 | 50.0 | 49.8 | 48.8 |
| Selüloz-daki A-zalma (%) | | | | | | | | | | | |
| %A* | - | 1.2 | 1.3 | 1.6 | 1.9 | 2.0 | 2.5 | 4.4 | 5.6 | 6.1 | 7.8 |
| %B** | - | 1.2 | 0.1 | 0.3 | 0.3 | 0.1 | 0.6 | 1.9 | 1.3 | 0.5 | 1.8 |
| HOLOSELÜLOZ (%) | 73.9 | 73.8 | 69.1 | 69.1 | 68.9 | 67.6 | 66.8 | 66.5 | 66.5 | 65.9 | 65.6 |
| Holoselü. Azalma | | | | | | | | | | | |
| %A* | - | 0.1 | 6.4 | 6.5 | 6.7 | 8.5 | 9.5 | 9.9 | 9.5 | 10.7 | 11.2 |
| %B** | - | 0.1 | 6.3 | 0.04 | 0.2 | 1.9 | 1.1 | 0.4 | 0.02 | 0.9 | 0.5 |
| % 1'lik NaOH'de Çözünür. (%) | 36.9 | 38.5 | 39.8 | 40.6 | 42.8 | 43.4 | 44.5 | 44.8 | 45.8 | 46.3 | 46.4 |
| Çözünürlük-deki Artış | | | | | | | | | | | |
| %A* | - | 4.2 | 7.8 | 9.9 | 16.0 | 17.4 | 20.4 | 21.3 | 23.9 | 25.5 | 25.5 |
| %B** | - | 4.2 | 3.4 | 2.0 | 5.6 | 1.2 | 2.6 | 0.7 | 2.2 | 1.2 | 0.05 |
| AĞIRLIK KAYBI (%) | - | 0.4 | 0.7 | 1.0 | 1.2 | 1.7 | 2.0 | 2.2 | 2.4 | 2.6 | 3.2 |
| LİGNİN/SELÜLOZ DEGR. ORANI | | | | | | | | | | | |
| A* | - | 1.5 | 3.2 | 4.0 | 4.9 | 5.1 | 5.4 | 4.2 | 3.7 | 3.7 | 3.1 |
| B** | - | 1.5 | 22.4 | 8.8 | 10.2 | 9.4 | 7.0 | 2.8 | 2.5 | 4.0 | 1.5 |

!: Kontrol örneği *: Kontrol örn. oranla **: Bir önceki alınan örneğe oranla



Grafik:10. Biyodegradasyonda buğday saplarının hücre çeperi bileşenlerinde orijinal örneğe oranla saptanan değişim.



Grafik:11. Buğday saplarında orijinal ve bir önceki periyotta alınan örneğe oranla inkübasyon süresine bağlı olarak lignin/selüloz degradasyon oranları.

Söz konusu tablo ve grafikler incelendiğinde, buğday saplarında orijinal örneğe oranla ligninin en çok selülozun ise en az oranda degrade edildiği inkübasyon süresinin biyodegradasyonun 6.haftası olduğu görülmektedir. Bu süre sonunda gerçekleştirilen lignin degradasyonu % 13.73'tür. Selüloz ve holoselüloz degradasyonundaki artış ise lignindeki degradasyondan çok daha az oranlarda gerçekleşmiştir. 6.hafta sonunda % 1'lik NaOH'de çözünürlük değerlerinde saptanan artış ve materyalde oluşturulan ağırlık kaybı ise fazlaca önemli oranlarda değildir.

Inkübasyonun 6.haftası sonunda kontrol örneğine oranla lignin/selüloz degradasyon oranının yaklaşık 5.38 olarak gerçekleşmesi, ligninin bu süre sonunda selüloza oranla yaklaşık 5.5 kat daha fazla oranda degradasyona uğraması anlamına gelmektedir. Diğer yandan inkübasyon süresi uzatıldıkça ligninin selüloza oranla degrade edilme hızında görülen azalmanın yanı sıra, holoselülozdaki azalma fazla bir değişiklik göstermezken selülozdaki degradasyonun artması üzerine inkübasyon süresinin 6.haftasının sonu yani 42.gün buğday sapsları için OIS olarak belirlenmiş ve biyolojik kâğıt hamuru üretimi denemelerinde bu süre esas alınmıştır.

4.4.Hammaddelerden Kâğıt Hamuru Elde Edilmesine İlişkin Bulgular

4.4.1. Kızılçam Yongalarından Sülfat Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Elde Edilmesiyle İlgili Bulgular

Sülfat yöntemiyle kızılçam kontrol (sağlam) ve biyolojik ön işlem görmüş yongalarından değişik pişirme koşullarına göre elde edilen kâğıt hamurlarının verim değerleri ve kimyasal özellikleri Tablo:23'te verilmiştir.

Tablo incelendiğinde, sağlam yongalardan elde edilen 1 nolu kontrol hamurunun, fabrika koşullarında gerçekleştiği bildirilen (SEKA-Akdeniz Müessesesi özel Yazışma, 1989), % 45 elek veriminde 60 kappa numarasına sahip hamurlarla aynı sonuçları verdiği görülmektedir.

Kontrol hamuruyla aynı koşullarda elde edilen 2 nolu biyodegrade hamurda ise, kontrol hamurundan 1 birim daha düşük elek verimine karşılık, kappa numarasında yaklaşık 25 birimlik iyileşme sağlanmıştır. Kappa numarasında meydana gelen bu olumlu gelişme; biyodegradasyon aşamasında yapılan kimyasal analiz sonuçlarına göre, ligninin biyolojik ön işlem sırasında % 7.14 oranında degradasyona uğratılmasının yanı sıra, ligninde oluşturulduğu bildirilen ve Bölüm:2.1.3.4.'de anlatılan modifikasyonların, pişirme çözeltisindeki sülfürün alkalide çözünabilir nitelikteki tiyolignin oluşumunu (Casey, 1966) hızlandırması nedenleriyle açıklanabilir.

Tablo:23.Sulfat yöntemiyle kızılçam yongalarından değişik pişirme koşullarına göre elde edilen hamurların verim değerleri ve kimyasal özellikleri.

| PIŞİRME NUMARA- LARI | PIŞİRME KOŞULLARI | | | | | | | | | | HAMUMLARIN ÖZELLİKLERİ | | | | | |
|----------------------------|-------------------|--|---|--|------------------------|---|------------------------|------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------|-------------|---------------------------------|--|--|
| | Sulfidite % | Aktif Alkali % Na ₂ O | Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi dk. | Tam Kuru Oduuna Oranla Kullanılan: NaOH % | Na ₂ S % | Erişilen Maksimum Basıncı kg/cm ² | Bayaz Çözelti pH | Siyah Çözelti pH | Alkali Tüketi- mi ml | Elen- miş Verim % | Elek- Artığı % | Toplam Verim % | Kappa No | Hamurda Kalan Lignin % | Hamurda Visko- zite cm ³ /gr | |
| 1* (Kontrol) | 28 | 16 | 60 | 14.9 | 5.6 | 12.0 | 13.75 | 12.83 | 64.00 | 45.35 | 3.70 | 49.05 | 60.9 | 9.1 | 883.0 | |
| 2** | 28 | 16 | 60 | 14.9 | 5.6 | 12.0 | 13.75 | 12.67 | 76.96 | 44.35 | 0.25 | 44.61 | 36.1 | 5.4 | 847.3 | |
| 3 | 10 | 16 | 60 | 18.6 | 2.0 | 12.0 | 14.00 | 13.23 | 68.89 | 46.51 | 0.34 | 46.85 | 48.4 | 7.3 | 731.7 | |
| 4 | 16 | 16 | 60 | 17.3 | 3.2 | 12.0 | 13.83 | 12.80 | 75.88 | 45.49 | 0.15 | 45.64 | 39.8 | 6.0 | 801.4 | |
| 5 | 22 | 16 | 60 | 16.1 | 4.4 | 12.0 | 13.92 | 12.66 | 75.99 | 44.89 | 0.16 | 45.05 | 39.1 | 5.9 | 844.0 | |
| 6!!! | 28 | 10 | 60 | 9.3 | 3.5 | 12.0 | 13.84 | 10.94 | 84.21 | 51.15 | 6.50 | 57.65 | 137.1 | 20.6 | 518.1 | |
| 7!!!! | 28 | 12 | 60 | 11.1 | 4.2 | 12.0 | 13.83 | 11.66 | 81.10 | 50.42 | 2.26 | 52.68 | 90.7 | 13.6 | 610.6 | |
| 8 | 28 | 14 | 60 | 13.0 | 4.9 | 12.0 | 13.90 | 12.51 | 74.67 | 45.28 | 1.24 | 46.52 | 49.6 | 7.4 | 889.3 | |
| 9 | 28 | 16 | 15 | 14.9 | 5.6 | 12.5 | 13.75 | 12.93 | 71.20 | 47.67 | 0.65 | 48.32 | 54.1 | 8.1 | 878.7 | |
| 10 | 28 | 16 | 30 | 14.9 | 5.6 | 12.0 | 13.75 | 12.82 | 72.34 | 45.72 | 0.49 | 46.21 | 50.9 | 7.6 | 877.7 | |
| 11 | 28 | 16 | 45 | 14.9 | 5.6 | 12.0 | 13.75 | 12.78 | 75.66 | 44.99 | 0.37 | 45.36 | 37.2 | 5.6 | 855.2 | |
| 12*** | 10 | 14 | 15 | 15.7 | 5.0 | 10.0 | 13.92 | 12.40 | 72.97 | 38.71 | 16.37 | 55.08 | 102.5 | 15.4 | 652.1 | |

I Tüm pişirmelerde; Çözelti/Yonga Oranı: 4/1; Maksimum Sıcaklık: 170°C; Maksimum Çıkış Süresi: 90 dk. olarak sabit tutulmuştur

II 0.15-0.05 mm. disk açıklıklarında iki kademede defibre edildi.

III 0.05 mm. disk açıklığında tek kademede defibre edildi.

* Sağlam yongalarla fabrika koşullarıyla yapılan kontrol pişirmesi.

** Kontrol pişirmesiyle aynı koşullarda elde edilen biyodegrade hamur

*** Yapılan 11 pişirmede bireysel olarak en uygun sonucu veren pişirme koşullarının esas alınarak biyodegrade örneğe uygulanan pişirme.

2 nolu biyodegrade hamurun elek artığının kontrol hamuruna oranla büyük ölçüde azalması nedeniyle, hamurun elek veriminde bir artış beklenmişse de; beklenen verim artışı, öncelikle biyodegrade hamurdan ayrılan lignin oranının artması, ikinci olarak da hemiselülozların biyolojik ön işlem aşamasında holoselüloz ve selüloz degradasyonları arasındaki % 1.4'lük fark oranında metabolize edilmesi gibi sebeplerden dolayı gerçekleşmemiştir.

Öte yandan, 2 nolu biyodegrade hamurun viskozitesinde kontrol hamuruna göre meydana gelen 39 birimlik azalmanın, selülozun biyolojik ön işlem sırasında % 3.7 oranında degrade edilmesinin yanı sıra, pişirmede daha kolay etkilenebilir bir yapıya modifiye edilmesinden kaynaklandığı sanılmaktadır.

12 nolu hamur dışında kalan diğer tüm biyodegrade hamurların elek verimlerinin kontrol hamuruna yakın ya da daha yüksek olması, optimal fabrika koşulları olarak bildirilen kademeler altında uygulanan daha ılımlı pişirme koşullarında, sağlam yongalardan elde edilen hamurlara eşdeğer veya daha yüksek verim değerlerine sahip hamur elde edilebileceğini göstermektedir.

6 ve 7 nolu pişirmelerde % 10 ve % 12 aktif kimyasal madde oranlarıyla elde edilen hamurlar yeteri derecede pişmediğinden; 6 nolu hamur 0.15 - 0.05 mm. disk açıklıklarında 2 kademedede, 7 nolu hamur ise 0.05 mm. disk açıklığında tek kademedede defibre edilmiştir. Defibrasyonun işleme girmesiyle yöntem yarı kimyasal bir özellik almış ve her ne kadar hamurların elek verimlerinde kontrol hamuruna oranla 5-6 birimlik bir artış sağlanmışsa da, kapa numaralarında 6 nolu hamurda 76 birim, 7 nolu hamurda da 30 birimlik artış meydana gelmiştir. Defibre edilen hamurlarda ölçülen viskozite değerlerinin büyük oranda düşmesi ise hamurların defibratörden geçirilmesi sırasında liflerin özellikle düşük disk açıklıklarında bıçakların kesme etkisine uğramasından (Eroglu, 1985) kaynaklanmış olması gerekir.

3,4 ve 5 nolu pişirmelerde aktif kimyasal maddenin sabit tutulup sülfiditenin artırılmasıyla elek veriminin düşme eğilimine girmesi; 6 ve 7 nolu pişirmelerde düşük aktif alkali oranlarında hamurun yeterince pişmemesi ve pişirme süresine bağlı olarak 9,10 ve 11 nolu pişirmelerde hamurların verim ve kimyasal özelliklerinde gözlenen değişimler, Sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru elde edilmesinde bildirilen genel ilkelere (Casey, 1966) uygunluk göstermektedir.

Yapılan 11 pişirmede, kontrol hamurundan daha düşük kappalar numaralarında en yüksek elek veriminin elde edildiği pişirme koşulları olan % 10 sülfidite, % 14 aktif kimyasal madde ve 15 dk. pişirme sürelerinin seçilmesi suretiyle gerçekleştirilen 12 nolu pişirmede, yeterli bir pişme sağlanamadığından elek artığı biyodegrade hamurlar için ölçülen en yüksek değer olan % 16.4'e ulaşırken, elenmiş verim % 38.7, kappalar numarası da kontrol hamurundan 41.5 birim daha fazla 102.5 olarak tesbit edilmiş ve hamurun viskozitesinin de dikkate değer ölçüde azaldığı gözlenmiştir.

Belirli bir pişirme süresi ve aktif alkali oranında sülfiditenin yükseltilmesi, tiyolignin oluşumunu hızlandırarak ligninin çözündürülmesi ve buna bağlı olarak daha düşük kappalar numarasına sahip hamurların elde edilebileceği, ayrıca hamurun fiziksel özelliklerinin de iyileşeceği belirtilmektedir (Casey, 1966). Ancak bundan, sülfiditenin devamlı artmasının hamurun niteliklerini devamlı iyileştireceği anlamı çıkarılmaması gerektiği de ayrıca kaydedilmektedir (Bostancı, 1987).

Bu durum, biyodegrade hamurlarda, yeterli bir pişmenin sağlanması amacıyla % 14 aktif kimyasal maddenin altına inilmemesiyle birlikte, sülfiditenin % 10'un üzerinde fakat aktif alkaliyle uygun bir dengenin kurulacağı bir optimumda uygulanması gereğini ortaya koymaktadır.

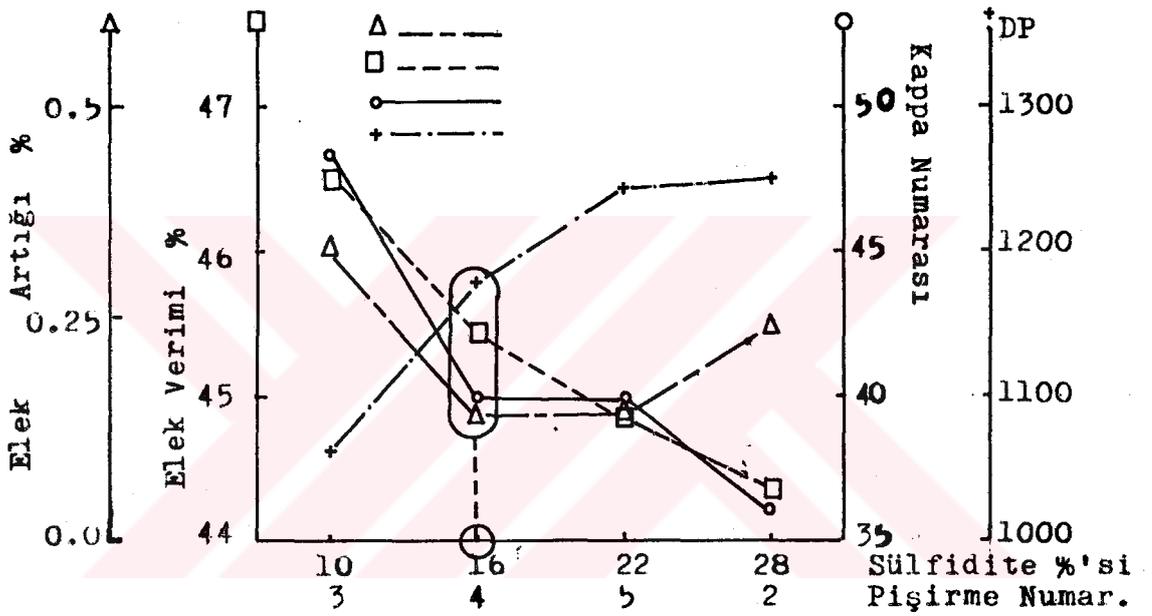
Tablo:23'te verilen degerlere dayanilarak hamurlarin verim ve kimyasal ozelliklerine iliskin buraya kadar yapilan genel aciklamalardan sonra, pisirme kosullarinin ongörülen kademelerde degistirilerek uygulanmasiyla hamurlarin verim ve kimyasal ozelliklerinde gözlenen degisiklikler asagida grafikler yardimiyla incelenmistir.

4.4.1.1.Biyodegrade Kizilcam Yongalarindan Elde Edilen Sülfat Hamurlarinin Verim ve Kimyasal ozelliklerinin Pisirme Kosullarina Bagli Olarak Degisimi

=====

Sülfidite Yüzdesi

Biyodegrade kizilcam yongalarinin pisirilmesinde, degistirilen sülfidite yüzdesine bagli olarak hamurlarin verim degerlerinde, kappa numaralarinda, elek artıkları ve polimerizasyon derecelerinde gözlenen degisim Grafik:12'de verilmiştir.



Grafik:12. Sülfide yüzdelereine bağı olarak kızılçam biyodegrada sülfat hamurlarının verim degerleri ve kimyasal özellikleri

Grafik incelendiğinde; sülfiditenin % 10'dan itibaren 6'sar birimlik kademelerle artırılmasıyla birlikte elek verimi, elek elek artığı ve hamurların kappa numaralarının düştüğü, polimerizasyon derecesinin ise % 22 sülfidite oranına kadar hızlı bir yükselmeden sonra duraklama eğilimine girdiği görülmektedir.

Hamurların viskozitelerindeki yükselme, sülfiditenin selüloz üzerindeki koruyucu etkisinin sülfiditenin artırılmasıyla birlikte olumlu yönde gelişmesinden (Casey, 1966) kaynaklanmaktadır. Elek artığının azalmasına karşın, elek veriminde karşılaşılan düşüşler, iğne yapraklı türlerde sülfiditenin tam kuru oduna oranla % 1-2 oranına kadar hamur veriminde gösterdiği olumlu etkiyi bu oranlardan sonra (2,3,4 ve 5 nolu pişirmelerdeki Na_2S oranları) göstermediği görüşünü (Casey, 1966) doğrularken; sülfiditenin artmasına paralel olarak kappa numarasının sürekli düşmesinden de anlaşıldığı gibi hamurdan ayrılan lignin oranı da hamurun elek verimini olumsuz yönde etkilemiştir.

Kızılçam biyodegrade yongalarından % 10 , % 16 , % 22 ve % 28 oranlarında uygulanan sülfidite yüzdelerinde elde edilen hamurların tümü, ağartılabilir kalitedeki sülfat hamurları için % 44-48 olarak bildirilen (Tank, 1980) verim değerleri sınırları içerisinde kalmaktadır.

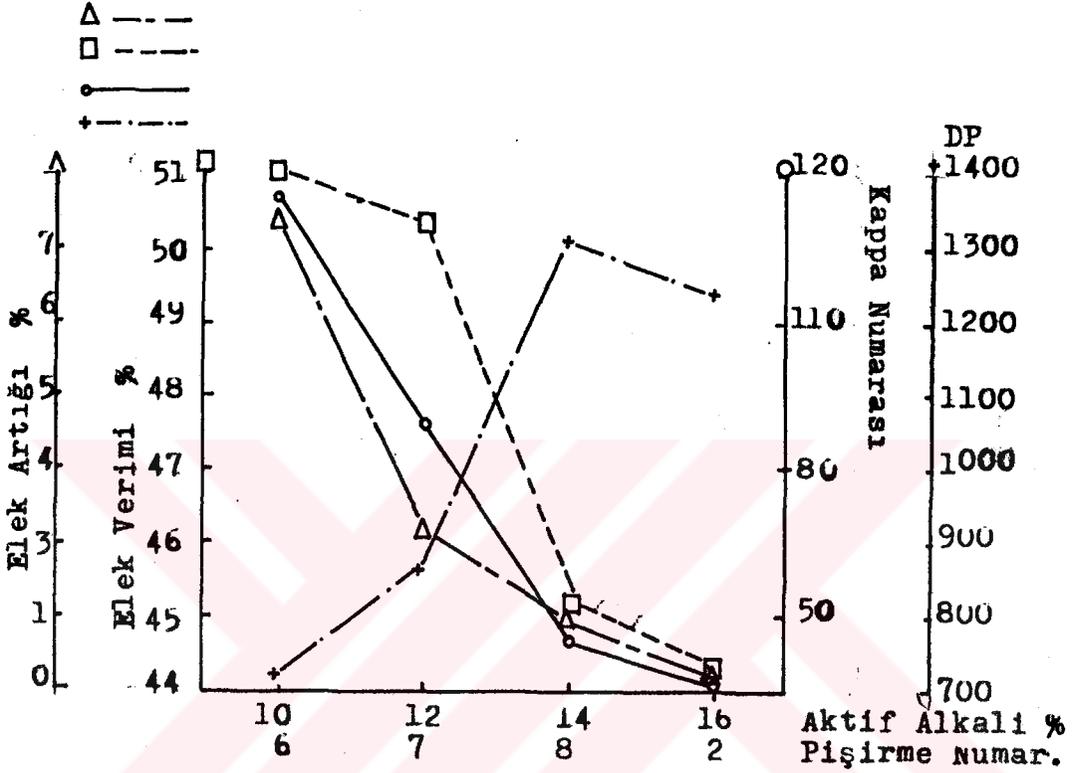
Grafikte, sülfiditeye bağlı olarak hamurların verim değerleri ve kimyasal özelliklerine ait eğrilerin % 22 sülfiditeye, kappa numarası ve elek artığının % 16 sülfiditeye göre fazla değişmediği kabul edilerek % 16 oranı civarında kesiştiği söylenebilir. Kesişme noktasına 4 nolu pişirme karşılık gelmektedir. Bu pişirmede elde edilen hamurun elek verimi kontrol hamuruna eşdeğer olup, kappa numarası da yaklaşık 20 birim daha düşüktür. Uygulanan sülfidite oranına göre, kontrol hamuruyla aynı elenmiş verime karşılık geldiği varsayılan 4 nolu biyodegrade hamurun özellikleri ve kullanılan NaOH ve Na_2S miktarlarının kontrol hamuruyla karşılaştırılması aşağıda yapılmıştır.

| Kontrol Hamuruyla Eşdeğer ELEK VERİMİNDE; | Kontrol Hamuruna Oranla Değişim (%) |
|--|--|
| Tam Kuru Oduna Oranla; | |
| Kullanılan NaOH | 17.3 |
| Kullanılan Na_2S | 3.2 |
| Elek verimi (%) | 45.5 |
| Kappa Numarası | 39.8 |
| DP | 1176 |
| Elek Artığı | 0.15 |

Yukarıdaki değerlere göre, kontrol hamuruyla eŖdeęer elek verimini sağlayan % 16 sülfiditede, en önemli görülen iyileŖme kappasının kontrol hamuruna oranla % 35 daha dŖk gerekleŖmesi, elek artıklarının hemen hemen hiç olmaması ve Na_2S kullanımının % 2.4 oranında azalmasıdır. Aynı piŖirmede, alkalinin % 76'sının tüketildiği dŖnlrse, siyah czeltide kalan % 24'lük kısım içindeki Na_2S veya bir anlamda kükürt oranının ve kükürtlü bileŖiklerin oluŖum oranlarının kontrol hamurundan daha az olacağı sonucuna varılabilir. Bu durumun geri kazanma iŖlemlerinde bazı gclklere yol açabileceği akla gelse bile, atık suyuna veya havaya bırakılan kükürtlü bileŖiklerin de azalması demek olan kükürt kullanımının azaltılması biyolojik n iŖlemlerle sağlanması dŖnlen evre kirliliğinin önlenmesi amaçlarına uygun dŖmektedir.

Aktif Alkali Oranı

Biyodegrade kızılçam yongalarının piŖirilmesinde kullanılan aktif alkali oranlarına bağlı olarak, hamurların verim değerleri ve kimyasal özelliklerinde ortaya cıkan deęiŖim Grafik:13'te verilmiŖtir.



Grafik:13.Pişirmelerde kullanılan aktif alkali oranlarına bağlı olarak biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının verim değerleri ve kimyasal özellikleri

Sülfat yönteminde, aktif alkali oranının düşürülerek artırılmadan oluklu mukavva, lif ve tecrit levhaları yapımı gibi kullanım yerlerinde değerlendirilecek yüksek verimli hamur elde edilebildiği, ancak böyle yapılan pişirmelerde pişirmenin ardından mekanik bir liflendirme kademesine gerek duyulduğu bildirilmektedir (Tank, 1980).

Çalışmamızda, % 10 ve % 12 aktif alkalinin uygulandığı 6 ve 7 nolu pişirmelerde daha önce de söz edildiği üzere, benzeri durumla karşılaşılmış ve yeteri derecede pişmeyen 6 nolu hamur 2 kademe liflendirilirken 7 nolu hamurun tek kademe liflendirilmesi yeterli olmuştur.

Düşük aktif alkali oranlarında biyodegrade hamurlarda yeterli bir pişmenin sağlanamamasının nedenlerinden biri de, 6 ve 7 nolu pişirmelerde siyah çözeltinin pH'sının diğer pişirmelerde saptanan değerlerin altına inerek sırasıyla 10.94 ve 11.66 olarak gerçekleşmesidir. Böylece, pH'nın 12.5'in üstünde alkalinin yongada bir iç şişme meydana getirerek çözelti difüzyonunun homojen ve hızlı olması şeklinde belirtilen etkisi (Tank, 1980) 6 ve 7 nolu pişirmelerde oluşmamıştır.

Aktif alkali oranının yükseltilmesi, ligninin hamurdan ayrılma hızını artırdığı gibi, selülozun da gittikçe artan oranda depolimerizasyonuna yol açtığı kaydedilmektedir (Casey, 1966). Çalışmamızda da, % 14'den % 16'ya yükseltilen aktif alkalinin ligninin çözünmesini sağlayarak hamurun kappa numarasını düşürmesinin yanı sıra, polimerizasyon derecesini de olumsuz yönde etkileyerek 1320'den 1251'e indirdiği saptanmıştır.

6 ve 7 nolu hamurların liflendirilerek yarı kimyasal bir nitelik almaları nedeniyle Grafik:13 değerlendirilerek uygun aktif alkali oranlarının belirlenmesinde, 6 ve 7 nolu hamurların yanıtıcı sonuçlar vermemesi açısından dikkate alınmaz ise; % 14 aktif alkalinin hamurun elek verimi ve DP'si yönleriyle, % 16 aktif alkalinin de kappa numarası ve elek artığı yönlerinden uygun olduğu söylenebilir.

% 16 aktif alkali oranında, selülozun DP'sinde ortaya çıkan yaklaşık 69 birimlik azalmanın ileride incelenen hamurun fiziksel direnç nitelikleri üzerine yansıma derecesi de göz önüne alınarak, biyodegrade hamurlar için hangi aktif alkali oranının daha uygun olduğuna karar verilebilir.

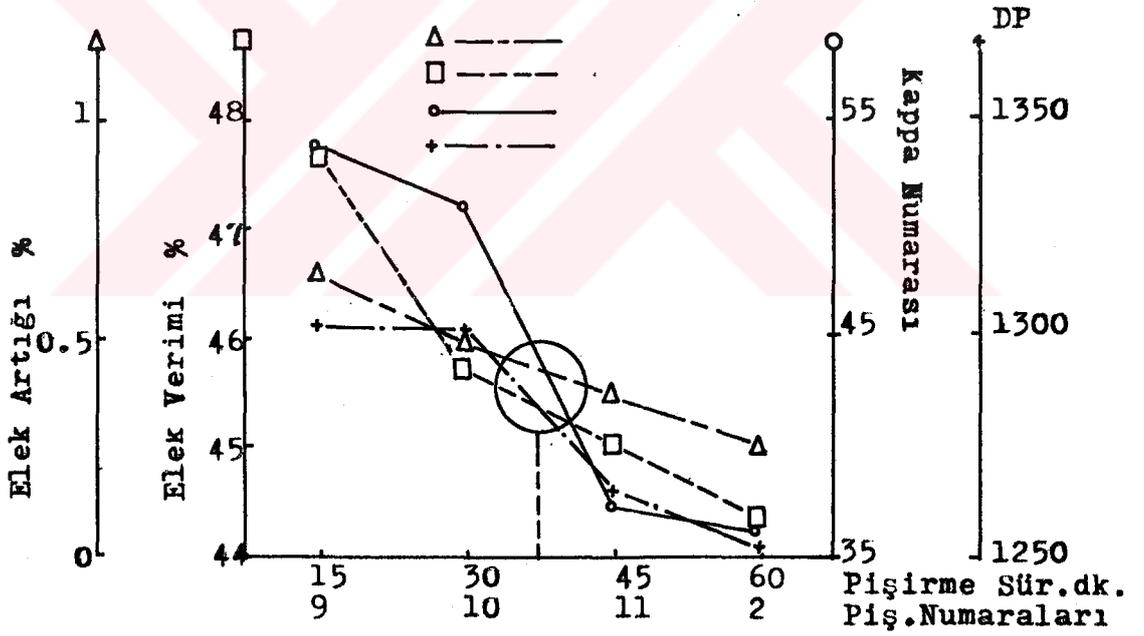
Yukarıda açıklanan yönleriyle uygunluk gösteren % 14 ve % 16 aktif alkali oranlarında elde edilen biyodegrade hamurların verim değerleri ve kimyasal özellikleri aşağıda kontrol hamuruyla karşılaştırılmıştır.

| | % 14 Aktif Alkaliyle Elde Edilen Hamurunun; | | % 16 Aktif Alkaliyle Elde Edilen Hamurunun; | |
|-----------------------------------|---|------------------|---|---------------|
| | Kontrol Hamur özellikleri | Farkı (%) | Kontrol Hamurundan özellikleri | Farkı (%) |
| Tam Kuru Oduna Oranla Kullanılan; | | | | |
| NaOH(%)..... | 13.0 | % 1.9 daha az | 14.9 | Eşdeğer |
| Na ₂ S(%)..... | 4.9 | % 0.7 " " | 5.6 | Eşdeğer |
| Elek Verimi(%).... | 45.3 | Eşdeğer | 44.3 | % 2.2 daha az |
| Kappa Numarası.... | 49.6 | % 18.5 " " | 36.1 | % 40.7 " " |
| DP..... | 1320 | % 0.8 daha yüks. | 1251 | % 4.5 " " |
| Elek Artığı..... | 1.2 | % 67.6 daha az | 0.2 | % 95 " " |

Yukarıdaki değerlerden, % 14 aktif alkali oranında kontrol hamuruyla eşdeğer elek veriminde; kappa numarası, DP ve elek artıklarındaki iyileşmelerin yanı sıra kullanılan NaOH miktarından % 1.9; Na₂S miktarından da % 0.7 oranında kimyasal maddeden tasarruf sağlanabileceği anlaşılmaktadır.

Piştirme Süresi

Piştirme sürelerine bağılı olarak biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının verim değerleri ve kimyasal özellikleri Grafik:14'de gösterilmiştir.



Grafik:14.Piştirme sürelerine bağılı olarak biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının verim değerleri ve kimyasal özellikleri

Grafik incelendiğinde, pişirme süresinin 15 dk.dan itibaren 15'er dk.lık uzatmalarla artırılmasına paralel olarak elenmiş verim, kappa numarası ve elek artığı değerleri azalma eğilimine girmiş, DP 15 dk. ile 30 dk. pişirme süreleri arasında fazla etkilenmezken, sürenin daha da uzatılmasıyla süratle azalmaya başlamıştır.

Sülfat hamurlarında, diğer pişirme koşulları sabit tutulup, pişirme süresinin artırılmasıyla birlikte verimin gittikçe azaldığı ve aslında pişirme işleminin maksimum sıcaklığa ulaştıktan sonraki 1 saat içerisinde tamamlandığı belirtilmektedir (Casey, 1966; Bostancı,1987). Ağartılacak nitelikte bir hamur için ise genellikle 4-6 saat süreli (Bostancı, 1987) veya 180°C' de % 25 aktif alkali oranıyla 75 dk.lık pişirmelerin uygulandığı (Tank, 1980) vurgulanmaktadır.

Biyodegrade yongalardan ise, 15 dk. gibi kısa süreyle yapılan 9 nolu pişirmede kontrol hamurundan yaklaşık 7 birim daha düşük kappa numarasına sahip, literatürde ağartılabilecek hamurlar için belirtilen verim değerlerinde hamur elde edilebilmiştir.

Bu durum, yongaların biyolojik ön işleme tabi tutulması sırasında mantar misellerinin hücreden hücreye yayılırken tıkalı geçitleri açması ve anatomik yapıda hücre çeperlerinin inceltilmesi ve paranzim hücrelerinin tahrip edilmesi şeklinde özetlenebilecek etkilerinin (Wilcox, 1973), pişirme çözeltisinin daha kısa sürelerde yongalara penetre olmasına yol açacağı görüşünü (Bostancı Yalınkılıç, 1989) desteklemektedir.

Grafik 14'te, hamurların verim değerleri ve kimyasal özelliklerine ait eğriler, 35-40 dk. pişirme süresine karşılık gelen bir bölgede kesilmişlerdir. Bu pişirme süresinde elde edilecek biyodegrade hamurun özellikleri grafikten ve Tablo:23'ten yararlanılarak enterpolasyonla hesaplanmış ve aşağıda kontrol hamuruyla karşılaştırılmıştır.

| Piştirme Koşulları | Hesaplanan Hamur özellikleri | Kontrol Hamurundan Farkı (%) |
|------------------------------|--|-----------------------------------|
| Piştirme Süresi....35-40 dk. | Elek Verimi: % 45-45.5 Kappa No : 43-44 | EŞDEĞER % 28-29 daha düşük |
| Sülfidite...% 28 | Elek Artığı: % 0.4-0.5 DP : 1280-1290 | % 86-89 daha az % 2 daha düşük |
| Aktif Alkali..% 16 | Piştirme Süresine Bağlı Olarak Enerji Tasarrufu.....% 33-42 | |

Diger Piştirme Koşul- Piştirme Süresinin Kısaltıl-
larının Sabit Tutul- masının Üretim Kapasitesine
ması Durumunda Olacak Muhtemel Etkisi.Ortalama % 60 Artış

Yukarıdaki değerlere göre, 35-40 dk. piştirme süresinde;- biyodegrade kızılçam yongalarından kontrol hamuruyla aynı elek veriminde, kappa numarası kontrol hamurundan 17-18 birim daha düşük ve elek artığı yok denecek kadar az olan hamurlar elde edilebileceği görülmektedir. Ayrıca, piştirme süresinin daha kısa sürelerde gerçekleştirilmesi fabrika üretim kapasitesini de olumlu yönde etkileyecektir.

Gerek bir önceki bölümde açıklandığı gibi kimyasal maddelerden, Na₂S miktarından % 0.7; NaOH miktarından da % 1.9 oranında sağlanacak tasarruf, gerekse piştirme süresinin kısaltılmasına bağlı olarak % 33-42 arasında kazanılacak enerji miktarı ve üretim kapasitesinin de olumlu yönde etkilenmesi, çalışmanın başlangıçta planlanması sırasında amaçlanan hedeflere uygunluk arz etmektedir.

4.4.1.2. Biyodegrade Kızılçam Yongaları Sülfat Hamurlarında Hamurların Verim ve Kimyasal Özelliklerine Göre En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

Buraya kadar yapılan değerlendirmelere göre, hamurların elek verimi, kappa numarası ve viskozite değerleri yönüyle en uygun gözükten pişirme koşulları aşağıdaki tabloda özetlenmiş ve pişirme koşulları en uygundan daha az uyguna doğru sıralanmış olup, yapılan t-testi ile % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde aralarında belirgin farklılık bulunmayan değerlerin altı çizilmiş, aralarında belirgin farklılık olmasına rağmen birbirine oldukça yakın gözükten değerleri veren pişirme koşulları da parantez içinde ikinci uygun koşul olarak gösterilmiştir.

Tablo:24. Biyodegrade kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle elde edilen hamurların elek verimi, kappa numarası ve hamurların viskozite değerlerine göre en uygun sonuçları veren pişirme koşulları.

| PİŞİRME HAMURLARIN VERİM DEĞERL. VE KİMYASAL ÖZELLİKLERİ UYGUN KOŞULLARI | KOSULLAR | | | | | |
|--|--|------------------------------|--|-------------------------------|--|---|
| | Kade- meler | Elenmiş Verim(%) | Kade- meler | Kappa Num. | Kade- meler | Viskozite (cm ³ /gr) |
| Sülfidite (%) | <u>10</u> <u>16</u> <u>22</u> <u>28</u> | 46.5 45.5 44.9 44.3 | <u>28</u> <u>22</u> <u>16</u> <u>10</u> | 36.1 39.1 39.8 48.4 | <u>28</u> <u>22</u> <u>16</u> <u>10</u> | 847.3 Elek Verimi 844.0 için; 801.4 10-16-22 731.7 Kappa Num. için; 16-22-28 Viskozite için; 22-28-(16) |
| Aktif Alkali (% Na ₂ O) | 10* 12** <u>14</u> <u>16</u> | 51.1 50.4 45.3 44.3 | <u>16</u> <u>14</u> <u>12</u> <u>10</u> | 36.1 49.6 90.7 137.1 | <u>14</u> <u>16</u> <u>12</u> <u>10</u> | 889.3 Elek Verimi ve 847.3 Kappa Num. için; 610.6 14-16 518.1 Viskozite için; 14 |
| Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi dk. | <u>15</u> <u>30</u> <u>45</u> <u>60</u> | 47.7 45.7 45.0 44.3 | <u>60</u> <u>45</u> <u>30</u> <u>15</u> | 36.1 37.2 50.9 54.1 | <u>15</u> <u>30</u> <u>45</u> <u>60</u> | 878.7 Elek Verimi ve 877.7 Viskozite için; 855.2 15-30-(45) 847.3 Kappa için; 45-60 |

* 0.15-0.05 mm. disk açıklıklarında iki kademedeki liflendirildi.

** 0.05 mm. disk açıklığında tek kademedeki liflendirildi.

Tablo incelendiğinde, % 16-22 sülfidite, % 14 aktif alkali ve 30-45 dk. pişirme süresinin biyodegrade hamurların elek verimi, kappa numarası ve viskozite değerlerinde uygun sonuçları veren ortalama koşullar olduğu görülmektedir. Aynı sonuçlar, Grafik:12,13 ve 14.tarafından da desteklenmektedir.

Hamurların verim değerleri ve kimyasal özelliklerine dayanılarak belirlenen en uygun koşulların, hamurların fiziksel özelliklerine ne ölçüde yansıdığı belirlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla bundan sonraki bölümlerde biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının dövülme karakteristikleri ve fiziksel özellikleri ele alınmıştır.

4.4.1.3.Biyodegrade Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Sülfat Hamurlarının Dövme Sürelerine Göre Kazandıkları Serbestlik Dereceleri

=====

Biyodegrade hamurların dövme sürelerine göre kazandıkları serbestlik dereceleri Tablo:25'te, bu derecelere göre kraft torba kâğıtları için bildirilen 30°SR 'ne kadar (Eroglu, 1982;- Eroglu, 1985) dövülmesi amacıyla gereken enerji miktarı ve kontrol hamuruyla karşılaştırılması Tablo:26'da verilmiştir.

Tablo:25.Biyodegrade sülfat hamurlarının pişirme koşullarına bağlı olarak dövme sürelerine göre kazandıkları serbestlik dereceleri

| Pişirme Koşulları | Pişir- me No | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
|------------------------|-----------------|------------------|------|------|-----------|------|---|
| | | 0 | 20 | 40 | 60 Dakika | | |
| Sülfidite % 28 | 1 (Kontrol) | 12.3 | 13.5 | 37.7 | 68.0 | SR* | |
| Aktif Alka- li % 16 | 2 | 12.7 | 17.7 | 49.2 | 81.2 | " | |
| Piş.Süresi 60 dk. | | | | | | | |
| Sülfidite | 22 | 5 | 14.7 | 22.5 | 58.2 | 86.5 | " |
| % | 16 | 4 | 14.2 | 22.0 | 59.2 | 86.0 | " |
| | 10 | 3 | 15.2 | 21.7 | 52.2 | 86.0 | " |
| Aktif | 14 | 8 | 14.0 | 20.2 | 50.0 | 84.7 | " |
| Alkali | 12 | 7 | 13.5 | 16.5 | 43.7 | 79.7 | " |
| % | 10 | 6 | 11.5 | 15.0 | 38.0 | 75.6 | " |
| Pişirme | 45 | 11 | 13.5 | 19.7 | 50.0 | 82.0 | " |
| Süresi | 30 | 10 | 13.2 | 18.3 | 44.2 | 79.5 | " |
| dk. | 15 | 9 | 13.0 | 17.0 | 39.0 | 77.0 | " |
| Sülfidite % 10 | | | | | | | |
| A.Alkali % 14 | | | | | | | |
| Piş.Süresi 15 dk | 12 | | 13.2 | 18.0 | 60.0 | 87.5 | " |

Tablo:26.Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının 30 SR°'ne kadar dövülmesinde harcanacağı hesaplanan enerji miktarı ve kontrol hamuruyla karşılaştırılması.

| PIŞIRME NUMARALARI | Dövmede Tüketilecek Enerji*(kws/ton) | Kontrol Hamuruna Göre; % Kazanç(+) | % Kayıp(-) |
|-----------------------|---|---------------------------------------|------------|
| 1 (Kontrol) | 442.5 | - | - |
| 2 | 432.5 | + 2.2 | - |
| 3 | 370.0 | + 16.4 | - |
| 4 | 395.0 | + 10.7 | - |
| 5 | 382.5 | + 13.5 | - |
| 6 | 462.5 | - | - 4.5 |
| 7 | 412.5 | + 6.8 | - |
| 8 | 400.0 | + 9.6 | - |
| 9 | 425.0 | + 3.9 | - |
| 10 | 420.0 | + 5.1 | - |
| 11 | 412.5 | + 6.8 | - |
| 12 | 420.0 | + 5.1 | - |

* 1 SR° için kraft torba kâğıtlarında harcanması gereken güç 25 kws/ton olarak alınmış ve aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır (Eroglu, 1985);

$$\text{Harcanan Enerji} = 30 \text{ SR}^\circ - \text{Başlangıç SR}^\circ * 25 \text{ kws/ton}$$

Tablo:25 incelendiğinde, genel olarak biyodegrade hamurların aynı dövme kademelerinde, kontrol hamurundan daha yüksek serbestlik derecelerine eriştikleri, başka bir deyişle daha kolay dövüldükleri görülmektedir.

Tablo:26' da ise, kraft torba kâğıdı için belirtilen nihai serbestlik derecesi olan 30 SR°'ne ulaşmak için biyodegrade hamurların dövülmesinde 6 nolu hamur dışında, kontrol hamuruna oranla % 2.2-16.4 arasında enerji kazancı sağlanacağı belirlenmiştir.

Dövmede en çok enerji tasarrufu sağlayan hamurların kontrol hamuruna oranla daha ılımlı pişirme koşullarıyla elde edildiği göz önüne alındığında, biyodegrade kızılçam yongalarından sülfat hamuru üretilmesi durumunda pişirme koşullarına bağlı olarak; kimyasal madde, enerji ve üretim kapasitesinde sağlanacak kazançların yanında dövmede de bir miktar enerji tasarrufu sağlanacağı söylenebilir.

Gerçi, gerek ön biyolojik işlem sırasında (Bar-Lev et.al., 1982), gerekse pişirmede hemiselülozların (özellikle ksilanlar) degradasyona uğramasının (Casey, 1966); dövmeyi olumsuz yönde etkileyeceği düşünülmüşse de, sülfat pişirmesinden kolayca etkilenip parçalandığı bildirilen ksilanların çamlarda, yapraklı ağaçlar ve yıllık bitkilerden daha az olarak % 8 civarında bulunması (Hafızoğlu, 1982), oysa % 15-18 gibi önemli bir miktarı oluşturan Glukomannanların pişirmede kısmen çözünüp degrade olmasına karşın büyük çoğunluğunun hamur içinde kalması (Bostancı, 1987) nedenleriyle dövülmeye herhangi bir kötüleşme olmamıştır.

4.4.1.4. Sülfat Yöntemiyle Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Fiziksel Özellikleri

Sülfat yöntemiyle biyodegrade kızılçam yongalarından elde edilen kâğıt hamurlarından yapılan laboratuvar deney kâğıtlarının fiziksel özelliklerinden kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ile parlaklıkları dövmeye sürelerine bağlı olarak Tablo:27,28,29 ve 30'da; diğer fiziksel özellikleri de Tablo: 31'de verilmiştir.

Tablo:27. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının kopma uzunlukları

| Pişirme Numaraları | KOPMA UZUNLUKLARI (km.) | | | | | | | |
|--------------------|---------------------------|-----------|--------------------------|----------|------|----------|------|----------|
| | 0 | | Dövmeye Kademeleri (dk.) | | 40 | | 60 | |
| | Ort. | Std.Sapma | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. |
| 1 (Kontrol) | 3.92 | 0.39 | 5.92 | 0.42 | 8.78 | 0.72 | 9.02 | 0.63 |
| 2 | 3.44 | 0.19 | 6.57 | 0.37 | 8.24 | 0.85 | 8.41 | 0.54 |
| 3 | 4.42 | 0.32 | 7.10 | 0.49 | 7.39 | 0.36 | 6.92 | 0.97 |
| 4 | 3.52 | 0.18 | 6.24 | 0.29 | 7.88 | 0.18 | 7.53 | 0.45 |
| 5 | 3.45 | 0.20 | 7.23 | 0.42 | 8.01 | 0.44 | 8.12 | 0.49 |
| 6 | 4.41 | 0.37 | 6.59 | 0.48 | 7.04 | 0.69 | 7.60 | 0.48 |
| 7 | 4.87 | 0.36 | 7.77 | 0.41 | 8.69 | 0.58 | 8.31 | 0.53 |
| 8 | 3.93 | 0.49 | 7.31 | 0.60 | 8.46 | 0.74 | 8.35 | 0.42 |
| 9 | 3.66 | 0.20 | 7.09 | 0.41 | 7.78 | 0.67 | 7.90 | 0.74 |
| 10 | 3.71 | 0.33 | 7.12 | 0.33 | 8.45 | 0.29 | 7.52 | 0.38 |
| 11 | 3.64 | 0.21 | 6.17 | 0.34 | 8.29 | 0.83 | 7.36 | 0.50 |
| 12 | 3.18 | 0.29 | 6.30 | 0.38 | 7.36 | 0.46 | 7.17 | 0.55 |

Tablo:28.Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının patlama indisleri

| PATLAMA İNDİSLERİ (kPa.m ² /gr) | | | | | | | | |
|--|-------------------------|-----------|------|----------|------|----------|------|-----------|
| Pişirme Numaraları | Dövme Kademeleri (dk.) | | | | | | | |
| | 0 | 20 | | 40 | | 60 | | |
| | Ort. | Std.Sapma | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sapma |
| 1 (Kontrol) | 2.27 | 0.18 | 3.50 | 0.21 | 5.31 | 0.29 | 5.54 | 0.42 |
| 2 | 2.09 | 0.21 | 4.01 | 0.23 | 4.47 | 0.31 | 4.35 | 0.19 |
| 3 | 2.33 | 0.15 | 3.69 | 0.16 | 3.80 | 0.28 | 3.60 | 0.19 |
| 4 | 2.28 | 0.30 | 4.21 | 0.16 | 4.28 | 0.13 | 3.81 | 0.12 |
| 5 | 2.32 | 0.19 | 4.19 | 0.17 | 4.29 | 0.22 | 4.03 | 0.23 |
| 6 | 2.41 | 0.19 | 3.60 | 0.26 | 3.69 | 0.20 | 3.56 | 0.26 |
| 7 | 2.62 | 0.11 | 4.16 | 0.15 | 4.37 | 0.09 | 3.86 | 0.12 |
| 8 | 2.15 | 0.26 | 4.20 | 0.19 | 4.67 | 0.19 | 4.50 | 0.26 |
| 9 | 2.31 | 0.16 | 4.35 | 0.24 | 4.71 | 0.14 | 4.59 | 0.19 |
| 10 | 2.44 | 0.14 | 4.53 | 0.14 | 4.68 | 0.19 | 4.56 | 0.18 |
| 11 | 2.39 | 0.10 | 4.43 | 0.21 | 4.94 | 0.12 | 4.87 | 0.21 |
| 12 | 1.91 | 0.15 | 4.03 | 0.25 | 4.15 | 0.13 | 3.53 | 0.24 |

Tablo:29.Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının yırtılma indisleri

| YIRTILMA İNDİSLERİ (mNm ² /gr) | | | | | | | | |
|---|-------------------------|-----------|-------|----------|------|----------|------|-----------|
| Pişirme Numaraları | Dövme Kademeleri (dk.) | | | | | | | |
| | 0 | 20 | | 40 | | 60 | | |
| | Ort. | Std.Sapma | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sapma |
| 1 (Kontrol) | 16.06 | 1.48 | 13.35 | 0.49 | 9.05 | 0.19 | 7.90 | 0.23 |
| 2 | 16.35 | 0.35 | 8.93 | 0.34 | 7.73 | 0.16 | 6.85 | 0.41 |
| 3 | 15.52 | 0.48 | 8.83 | 0.30 | 6.92 | 0.17 | 6.42 | 0.17 |
| 4 | 14.12 | 1.21 | 8.42 | 0.45 | 7.69 | 0.19 | 6.74 | 0.27 |
| 5 | 15.49 | 0.54 | 8.38 | 0.22 | 7.62 | 0.26 | 5.98 | 0.82 |
| 6 | 12.55 | 0.48 | 8.82 | 0.27 | 7.84 | 0.33 | 5.45 | 0.37 |
| 7 | 14.12 | 0.58 | 9.68 | 0.29 | 8.19 | 0.35 | 6.39 | 0.24 |
| 8 | 16.52 | 0.35 | 9.49 | 0.41 | 8.17 | 0.14 | 7.11 | 0.21 |
| 9 | 15.30 | 0.82 | 9.41 | 0.31 | 8.12 | 0.40 | 6.85 | 0.11 |
| 10 | 15.55 | 0.56 | 9.30 | 0.26 | 7.85 | 0.22 | 6.86 | 0.46 |
| 11 | 15.53 | 0.93 | 8.69 | 0.29 | 7.80 | 0.37 | 7.29 | 0.26 |
| 12 | 15.40 | 0.71 | 9.56 | 0.31 | 7.79 | 0.43 | 6.37 | 0.25 |

Tablo:30.Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının parlaklık değerleri

| PARLAKLIK DERECELERİ (% MgO) | | | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|-----------|-------|----------|-------|----------|-------|----------|
| Pişirme Numaraları | Dövme Kademeleri (dk.) | | | | | | | |
| | 0 | 20 | | 40 | | 60 | | |
| | Ort. | Std.Sapma | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. |
| 1 | 34.16 | 0.34 | 32.20 | 0.31 | 28.28 | 0.33 | 25.81 | 0.47 |
| (Kontrol) | | | | | | | | |
| 2 | 37.14 | 0.15 | 32.71 | 0.26 | 29.65 | 0.21 | 27.19 | 0.43 |
| 3 | 37.38 | 0.13 | 34.61 | 0.26 | 31.05 | 0.36 | 29.17 | 0.29 |
| 4 | 38.13 | 0.39 | 33.68 | 0.33 | 31.40 | 0.38 | 27.74 | 0.31 |
| 5 | 37.44 | 0.36 | 34.14 | 0.18 | 31.41 | 0.69 | 28.19 | 0.45 |
| 6 | 23.10 | 0.37 | 22.32 | 0.23 | 22.26 | 0.36 | 20.42 | 0.28 |
| 7 | 27.09 | 0.27 | 22.56 | 0.43 | 23.84 | 0.19 | 21.45 | 0.14 |
| 8 | 33.35 | 0.27 | 29.39 | 0.19 | 27.15 | 0.14 | 24.00 | 0.21 |
| 9 | 35.21 | 0.47 | 33.34 | 0.27 | 30.61 | 0.25 | 28.54 | 0.19 |
| 10 | 35.38 | 0.15 | 31.99 | 0.25 | 32.08 | 0.36 | 27.63 | 0.29 |
| 11 | 36.60 | 0.18 | 33.02 | 0.13 | 29.64 | 0.14 | 27.07 | 0.21 |
| 12 | 30.92 | 0.38 | 29.64 | 0.19 | 28.41 | 0.21 | 25.82 | 0.43 |

Tablo:31. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının; rutubet, gramaj, kalınlık, yoğunluk, hacimlilik, baskı opaklığı ve hava geçirgenliği değerleri

| Pisirme Nu- maraları | Dövme Kade- mele- ri (dk) | Rutu- bet (%) | Gramaj (gr/m ²) | | Kalın- lık (µ) | | Yogun- luk (g/cm ³) | Hacim- lilik (cm ³ /g) | Baskı Opak- lığı | Hava Ge- cirgen- liği (sn) | |
|-------------------------|------------------------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------|-------------------|---------------|---------------------------------------|---|------------------------|----------------------------------|---------------|
| | | | Ort. | Std. Sap- ma | Ort. | Std. Sapma | | | | Ort. | Std. Sapma |
| 1 (Kont.) | 0 | 4.04 | 66.37 | 1.70 | 128.3 | 4.22 | 0.517 | 1.93 | 94.50 | 1.0 | 0.2 |
| | 20 | 5.42 | 68.38 | 1.03 | 116.6 | 2.22 | 0.608 | 1.71 | 94.23 | 8.7 | 2.2 |
| | 40 | 3.89 | 71.14 | 0.92 | 97.3 | 2.09 | 0.710 | 1.37 | 92.80 | 232.6 | 5.9 |
| | 60 | 8.55 | 71.14 | 0.66 | 91.0 | 1.13 | 0.782 | 1.28 | 90.66 | 4400.6 | 16.9 |
| 2 | 0 | 4.31 | 73.69 | 0.56 | 143.2 | 4.53 | 0.515 | 1.94 | 95.37 | 0.7 | 0.1 |
| | 20 | 5.82 | 75.44 | 1.12 | 108.8 | 2.55 | 0.693 | 1.44 | 94.19 | 11.6 | 0.7 |
| | 40 | 8.35 | 75.54 | 0.59 | 98.3 | 2.35 | 0.768 | 1.30 | 93.05 | 208.8 | 8.3 |
| | 60 | 6.07 | 75.60 | 0.72 | 90.0 | 1.64 | 0.840 | 1.19 | 91.10 | 3846.4 | 12.7 |
| 3 | 0 | 6.06 | 68.22 | 0.74 | 129.2 | 4.84 | 0.528 | 1.89 | 97.14 | 1.0 | 0.1 |
| | 20 | 2.24 | 67.27 | 0.58 | 98.9 | 1.93 | 0.680 | 1.47 | 93.64 | 7.2 | 1.1 |
| | 40 | 8.95 | 67.96 | 0.66 | 86.5 | 3.12 | 0.786 | 1.27 | 92.17 | 355.7 | 12.3 |
| | 60 | 6.16 | 69.18 | 0.47 | 81.2 | 2.64 | 0.852 | 1.17 | 90.26 | 3160.5 | 9.6 |
| 4 | 0 | 4.30 | 68.01 | 1.50 | 130.4 | 5.74 | 0.521 | 1.92 | 95.91 | 0.8 | 0.1 |
| | 20 | 6.43 | 65.94 | 0.74 | 96.2 | 1.98 | 0.685 | 1.46 | 94.03 | 9.7 | 0.4 |
| | 40 | 3.43 | 69.39 | 0.44 | 91.3 | 2.52 | 0.760 | 1.32 | 90.95 | 183.5 | 2.4 |
| | 60 | 5.43 | 68.86 | 0.42 | 81.2 | 2.55 | 0.848 | 1.18 | 90.66 | 2842.1 | 3.8 |
| 5 | 0 | 7.73 | 70.98 | 1.12 | 122.2 | 5.18 | 0.581 | 1.72 | 96.29 | 1.0 | 0.0 |
| | 20 | 4.51 | 68.59 | 0.80 | 94.7 | 2.48 | 0.724 | 1.38 | 92.97 | 11.7 | 4.1 |
| | 40 | 8.56 | 70.66 | 0.68 | 89.6 | 1.53 | 0.789 | 1.27 | 91.98 | 183.0 | 8.7 |
| | 60 | 7.10 | 70.03 | 0.62 | 81.0 | 2.73 | 0.864 | 1.16 | 89.92 | 2606.0 | 28.8 |
| 6 | 0 | 8.04 | 68.86 | 1.02 | 134.6 | 4.00 | 0.511 | 1.95 | 98.48 | 0.3 | 0.1 |
| | 20 | 8.50 | 65.84 | 0.71 | 109.6 | 2.34 | 0.601 | 1.66 | 97.11 | 0.6 | 0.9 |
| | 40 | 10.09 | 66.73 | 0.28 | 99.6 | 4.38 | 0.670 | 1.49 | 96.86 | 13.1 | 9.2 |
| | 60 | 8.71 | 68.49 | 0.74 | 92.0 | 1.10 | 0.744 | 1.34 | 96.36 | 297.7 | 19.3 |
| 7 | 0 | 7.95 | 65.41 | 1.11 | 126.0 | 9.82 | 0.519 | 1.93 | 97.18 | 0.5 | 0.0 |
| | 20 | 7.84 | 68.28 | 0.91 | 105.4 | 2.06 | 0.648 | 1.54 | 96.75 | 1.9 | 0.2 |
| | 40 | 7.76 | 67.43 | 0.94 | 93.5 | 1.88 | 0.721 | 1.37 | 96.18 | 36.9 | 2.1 |
| | 60 | 6.84 | 68.43 | 0.46 | 87.4 | 2.35 | 0.783 | 1.28 | 94.68 | 906.0 | 6.9 |
| 8 | 0 | 8.40 | 71.74 | 1.50 | 132.3 | 4.72 | 0.542 | 1.84 | 97.42 | 0.8 | 0.0 |
| | 20 | 7.91 | 71.35 | 0.52 | 101.2 | 3.56 | 0.705 | 1.42 | 95.92 | 7.2 | 0.2 |
| | 40 | 8.22 | 71.41 | 0.58 | 92.5 | 2.83 | 0.772 | 1.29 | 93.41 | 91.2 | 7.8 |
| | 60 | 8.12 | 71.57 | 0.69 | 85.7 | 2.06 | 0.835 | 1.20 | 93.25 | 3238.7 | 24.1 |
| 9 | 0 | 4.76 | 63.55 | 1.09 | 122.7 | 5.20 | 0.518 | 1.93 | 95.57 | 0.5 | 0.1 |
| | 20 | 5.22 | 66.83 | 0.59 | 100.8 | 1.47 | 0.663 | 1.51 | 92.74 | 4.0 | 0.7 |
| | 40 | 5.37 | 65.73 | 0.77 | 90.2 | 2.43 | 0.729 | 1.37 | 81.21 | 144.9 | 4.1 |
| | 60 | 9.09 | 68.81 | 0.24 | 87.0 | 1.99 | 0.791 | 1.26 | 90.36 | 3160.4 | 37.5 |
| 10 | 0 | 7.02 | 68.54 | 2.28 | 131.2 | 5.31 | 0.522 | 1.91 | 96.72 | 0.6 | 0.3 |
| | 20 | 5.73 | 67.74 | 0.33 | 101.1 | 2.19 | 0.670 | 1.49 | 94.37 | 4.6 | 7.1 |
| | 40 | 6.25 | 68.91 | 0.63 | 93.7 | 2.17 | 0.735 | 1.36 | 93.20 | 185.4 | 7.9 |
| | 60 | 6.83 | 69.34 | 0.26 | 87.5 | 1.65 | 0.792 | 1.26 | 90.17 | 3645.1 | 12.8 |
| 11 | 0 | 5.33 | 66.47 | 1.00 | 125.2 | 8.27 | 0.531 | 1.88 | 95.63 | 0.7 | 0.0 |
| | 20 | 6.32 | 67.96 | 0.69 | 97.2 | 2.40 | 0.699 | 1.43 | 93.00 | 11.2 | 0.5 |
| | 40 | 6.67 | 70.08 | 0.00 | 92.1 | 1.78 | 0.761 | 1.31 | 92.78 | 196.8 | 14.1 |
| | 60 | 7.70 | 71.03 | 0.35 | 84.2 | 1.95 | 0.844 | 1.18 | 91.13 | 4354.6 | 60.2 |
| 12 | 0 | 4.40 | 74.67 | 1.69 | 146.9 | 7.90 | 0.508 | 1.97 | 97.06 | 0.4 | 0.0 |
| | 20 | 5.37 | 70.60 | 1.62 | 105.8 | 3.53 | 0.667 | 1.50 | 96.56 | 1.6 | 0.2 |
| | 40 | 7.98 | 71.94 | 0.60 | 96.6 | 2.20 | 0.745 | 1.34 | 94.9 | 15.9 | 1.2 |
| | 60 | 8.83 | 71.88 | 0.47 | 86.0 | 1.76 | 0.835 | 1.20 | 94.19 | 707.4 | 11.7 |

İlgili tablolar incelendiğinde dövme süresinin 40 dk.ya kadar uzatılmasına paralel olarak hamurların kopma uzunluğu ve patlama direnci değerlerinin sürekli artış gösterdiği, dövme süresi 60 dk.ya çıkarıldığında her iki özelliğin de azalma eğilimine girdikleri, böylece dövme süresine bağlı olarak kopma uzunluğu ve patlama indislerinin benzeri gelişim seyri gösterdikleri anlaşılmıştır.

Dövme süresinin artışıyla birlikte kâğıtların yırtılma indisleri, kalınlıkları, hacimlilik değerleri, parlaklıkları ve baskı opaklıkları sürekli olarak azalırken; yoğunlukları ve hava geçirgenlikleri artmıştır.

Dövme sürelerine bağlı olarak hamurların fiziksel özelliklerinde sağlanan bu artış ve azalışlar; yırtılma direncinin dövme ile sürekli azalma eğilimi göstermesinin dışında genel olarak, hamurların fiziksel özelliklerinin dövme ile değişiminin genel ilkelerine (Bostancı, 1982; Eroglu, 1985; Bostancı, 1987; Caulfield ve Gunderson, 1988) uygunluk göstermektedir.

Yırtılma direncinin dövmenin hemen başlangıcında hızlı bir yükselme gösterip, sonra azaldığı belirtilmekte ise de (Eroglu, 1985), kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle hamur elde etmek amacıyla daha önce yapılan bir başka çalışmada da (Göksel, 1979), yırtılma direncinin dövme süresinin artmasıyla birlikte sürekli azaldığı saptanmıştır. Dövme sırasında yırtılma direncinin önemli oranda düşmesi liflerin kesilmesi nedenine bağlanmaktadır (Eroglu, 1985). Bu nedenle, biyodegrade hamurlarda yırtılma direncinin yüksek olması istendiğinde; öncelikle pişirme koşullarının ayarlanıp DP'nin 900'ün altına düşürülmemesi (Eroglu, 1985), daha sonra dövme aşamasında da liflerdeki kesilmeyi azaltıp saçaklanma etkisini artırmaya yönelik; uzun ve ılımlı dövme, düşük sıcaklık ve yüksek konsantrasyonda dövme,-

dövmeden önce liflerin yeterince ıslanmaya bırakılarak şişmesinin sağlanması, rotor ve stator arasındaki yüksek basınçtan kaçınılması ve keskin kenarlı ince bıçakların kullanılmaması (Casey, 1966; Eroglu, 1985) gibi önlemlerin alınmasının gerekli olduğu kanaatine varılmıştır.

Dövülmemiş hamurlarda, biyodegrade hamur kâğıtlarının kontrol hamuruyla eşdeğer hatta bir miktar daha yüksek direnç değerlerine sahip olduğu halde, 40-60 dk.lık dövme sonunda kontrol hamurunun daha sağlam kâğıtlar verdiği, ancak biyodegrade hamurların direnç değerlerinin ya değişmediği yada azalma gösterdiği tablolardan izlenmektedir. Bu durum biyodegrade hamurlarda liflerin dövmeyle daha hassas hale geldiğini göstermektedir.

Düşük aktif alkali oranlarında yeterince pişirilemeyen 6 ve 7 nolu hamurlar dışında kalan biyodegrade hamurların, dövme sürelerine bağlı olarak kontrol hamurundan daha yoğun kâğıt vermeleri; bu hamurların dövmeden daha fazla etkilendiklerini göstermektedir. Bu durum dövmede yoğunluğu artıran kırıntı lif miktarının (Eroglu, 1985), biyodegrade hamurlarda daha fazla oluştuğu şeklinde yorumlanabilir.

Tablodan da izleneceği gibi; 6, 7, 8, 9 ve 12 nolu hamurlar dışında kalan biyodegrade hamurlar, dövme kademelerine bağlı olarak kontrol hamuruyla eşdeğer opaklık değerlerine sahiptir. Dövmede, liflerde iç saçaklanma olmamasının matlığı artırdığı (Eroglu, 1985) bilindiğinden muhtemelen yeterince pişme ve lignin oranlarının yüksek olmasından (Tablo:23) dolayı yukarıda sayılan hamurlar dövülürken daha az iç saçaklanmaya uğramışlardır.

Dövme miktarının artmasına paralel olarak SCAN-P 19:66'da da belirtildiği gibi, bütün hamurların hava geçirgenlikleri azalmıştır. Biyodegrade hamurların hava geçirgenlikleri; 2, 4, 5 ve 11 nolu hamurların 20 dk.; 3 nolu hamurun 40 dk. süreyle dövülen hamurları dışında kontrol hamurundan daha yüksek bulunmuş olup, % 10 ve % 12 aktif alkali oranlarıyla elde edilen 6 ve 7 nolu hamurlar ile % 10 sülfiditede % 14 aktif alkaliyle 15 dk. süreyle pişirilen 12 nolu hamurun, kontrol ve diğer biyodegrade hamurlardan çok daha yüksek hava geçirgenlikleri gösterdikleri tesbit edilmiştir. Bu durum, hava geçirgenliğinin düşük olmasının istendiği kullanım yerleri için üretilecek biyodegrade hamurların pişirilmesinde; aktif alkali oranının ve pişirme süresinin belirli bir sınırın altına düşürülmemesi gerektiğini ortaya koymaktadır.

4.4.1.5. Biyodegrade Kızılçam Yongaları Sülfat Hamurlarının 50 SR°'ndeki Fiziksel Nitelikleri ve Kontrol Hamuruyla Karşılaştırılması

Kâğıtların önemli fiziksel özellikleri üzerinde ayrıntılı değerlendirme ve istatistiksel analizlerin yapılarak değişkenlerin karşılıklı ilişkilerini araştırabilmek amacıyla literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR° esas alınmış ve bu Schopper derecesinde hamurların fiziksel nitelikleri enterpolasyon yoluyla hesaplanarak Tablo:32'de verilmiştir.

Tablo:32.Biyodegrade kızılçam yongaları sülfat hamurlarının 50 SR°'ndeki fiziksel nitelikleri

| Pişirme Numaraları | Kopma Uzunluğu (km.) | | Patlama Indisi (kPa.m ² /gr) | | Yırtılma Indisi (mNm ² /gr) | | Parlaklık (% MgO) | |
|--------------------|----------------------|------------|---|------------|--|------------|-------------------|------------|
| | Ort. | Std. Sapma | Ort. | Std. Sapma | Ort. | Std. Sapma | Ort. | Std. Sapma |
| 1 (Kontrol) | 8.88 | 0.55 | 5.40 | 0.34 | 8.59 | 0.33 | 27.28 | 0.42 |
| 2 | 8.23 | 0.84 | 4.46 | 0.31 | 7.71 | 0.17 | 29.59 | 0.22 |
| 3 | 7.25 | 0.31 | 3.75 | 0.17 | 7.81 | 0.25 | 32.71 | 0.31 |
| 4 | 7.72 | 0.64 | 4.26 | 0.21 | 7.87 | 0.32 | 31.96 | 0.33 |
| 5 | 7.83 | 0.72 | 4.27 | 0.14 | 7.79 | 0.36 | 32.04 | 0.14 |
| 6 | 7.22 | 0.57 | 3.65 | 0.11 | 7.08 | 0.32 | 21.67 | 0.17 |
| 7 | 8.62 | 0.68 | 4.28 | 0.20 | 7.87 | 0.14 | 23.42 | 0.15 |
| 8 | 8.46 | 0.68 | 4.67 | 0.14 | 8.17 | 0.41 | 27.15 | 0.25 |
| 9 | 7.81 | 0.26 | 4.67 | 0.13 | 7.75 | 0.21 | 30.01 | 0.36 |
| 10 | 8.29 | 0.47 | 4.66 | 0.27 | 7.69 | 0.17 | 31.35 | 0.35 |
| 11 | 8.29 | 0.45 | 4.94 | 0.22 | 7.84 | 0.26 | 29.64 | 0.69 |
| 12 | 7.11 | 0.45 | 4.12 | 0.16 | 8.21 | 0.41 | 28.70 | 0.20 |

Tablodaki veriler genel olarak incelendiğinde, biyodegrade hamurların kopma uzunlukları ve patlama ve yırtılma indislerinin kontrol hamuru değerlerinden değişen oranlarda daha düşük olarak gerçekleştiği gözlenmektedir. 6 ve 7 nolu hamurların parlaklık dereceleri, kontrol hamurundan sırasıyla 5.6 ve 3.9 birim daha düşük bulunmuş; 8 ve 12 nolu hamurlar kontrol hamuruyla eşdeğer bir parlaklık gösterirken diğer biyodegrade hamurların parlaklığında kontrol hamuruna oranla % 5.2 ile % 19.9 arasında artışlar tesbit edilmiştir.

Kontrol hamuruyla, biyodegrade hamurların 50 SR'nde gösterdikleri fiziksel direnç farklılıkları ve parlaklıkta saptanan değişimin % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde önemli olup olmadıkları yapılan t-testleriyle araştırılmış ve test sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo:33.Kontrol ve biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının fiziksel özelliklerinin karşılaştırılmalarına ilişkin t-testi sonuçları

| Biyodegrade Hamurların Pişirme Numaraları | FİZİKSEL ÖZELLİKLER | | | |
|---|----------------------------|--|---|----------------------------|
| | Kopma Uzunluğu | Patlama Ind. | Yırtılma Ind. | Parlaklık |
| | KONTROL HAMURU 8.88 km. | KONTROL HAM. 5.40 kPam ² /gr | KONTROL HAM. 8.59 mNm ² /gr | KONTROL HAM. 27.28 %MgO |
| 2 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 7 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 8 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 9 | 1 | 0 | 1 | 1 |
| 10 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 11 | 0 | 0 | 1 | 1 |
| 12 | 1 | 1 | 0 | 0 |

Tablo:33'te kontrol hamuruyla aralarındaki farklılığın % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde belirgin bulunan biyodegrade hamurların karşısına 1, önemli farklılık bulunmayan hamurların karşısına ise 0 konmuştur.

Buna göre, biyodegrade hamurlardan 3, 4, 6, 9 ve 12 nolu hamurlar dışında kalan hamurların kopma uzunlukları yönüyle kontrol hamurundan önemli bir farklılık göstermedikleri belirlenmiştir. Ayrıca, 8, 9,10 ve 11 nolu biyodegrade hamurların patlama indisleriyle kontrol hamurunun patlama indisi arasındaki farkın belirgin olmadığı; 8 ve 12 nolu hamurlar dışındaki diğer biyodegrade hamurların yırtılma indisleri ile kontrol hamurunun yırtılma indisinin belirgin derecede farklı olduğu test sonuçlarından ortaya çıkarılmıştır.

Diğer yandan, 6,7,8 ve 12 nolu hamurların parlaklık dereceleri ile kontrol hamurunun parlaklığı arasındaki farklılığın önemli olduğu da tablodan görülmektedir. Kontrol hamuruyla tüm fiziksel özellikleri yönüyle belirgin fark göstermeyen pişirme % 14 aktif alkalinin kullanıldığı 8 nolu pişirme olmuştur.

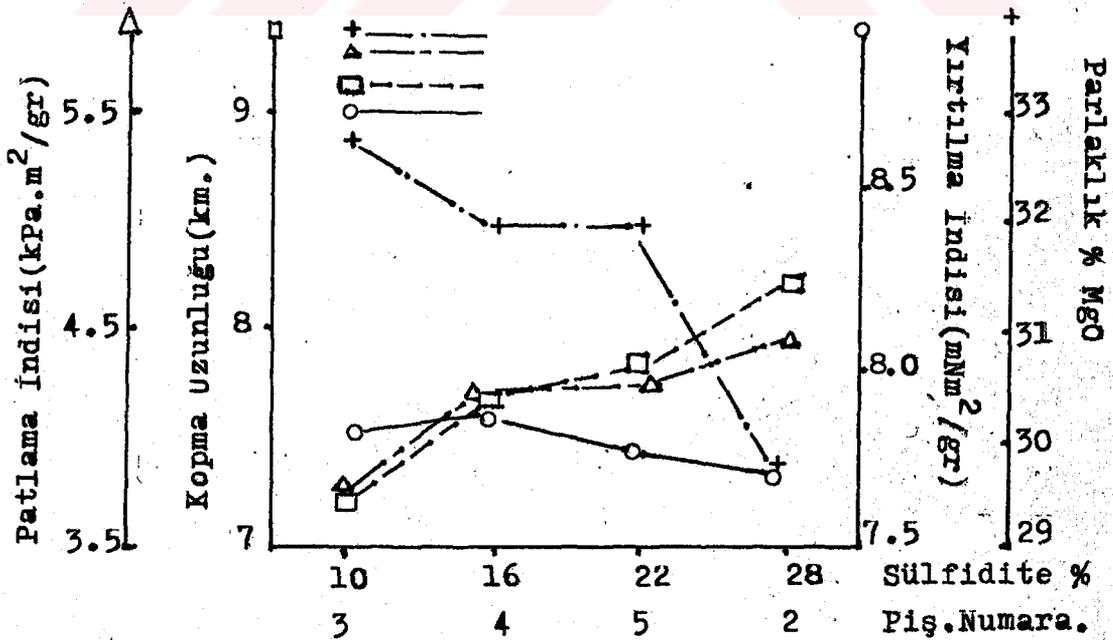
% 22 sülfidite oranında elde edilen 5 nolu hamur ve sırasıyla 30 ve 45 dk. sürelerle pişirilen 10 ve 11 nolu hamurların, kopma uzunluğu ve patlama indisi yönüyle kontrol hamurundan belirgin farklılık göstermemesinin yanı sıra, parlaklık değerlerinin kontrol hamurundan önemli derecede yüksek bulunması; yırtılma indislerinde karşılaşılan sınırlı azalmanın fazla önemsenmediği yerlerde, fabrika koşullarından çok daha ılımlı koşullarda elde edilen biyodegrade hamurların başarıyla kullanılabilceği sonucunu vermektedir.

% 10 gibi düşük bir sülfiditede, % 14 aktif alkaliyle 15 dk.süreyle pişirilen 12 nolu hamurun yırtılma indisinin yüksek olduğu ve kontrol hamuruyla % 1 yanılma olasılığıyla farklı bulunmadığı dikkate alınır, sülfiditenin bir miktar daha artırılıp yeterli bir delignifikasyonun ve pişmenin sağlanacağı bir pişirme süresinde elde edilecek biyodegrade hamurun yüksek verim ve dayanım özelliklerine sahip olacağı tahmin edilebilir.

4.4.1.6. Değiştirilen Pişirme Koşullarının Biyodegrade Kızılçam Sülfat Hamurlarının Fiziksel Özellikleri Üzerine Olan Etkileri

Sülfidite Yüzdesinin Etkisi

2, 3, 4 ve 5 nolu pişirmelerde değiştirilen sülfidite yüzdesine bağlı olarak 50 SR*'ne göre hamurların fiziksel niteliklerinde saptanan değişimler Grafik:15'te gösterilmiştir.



Grafik:15.Sülfidite yüzdesine bağlı olarak 50 SR*'de kâğıtların fiziksel özelliklerinin değişimi

Grafikten görüldüğü gibi, sülfiditenin artışıyla birlikte kâğıtların kopma uzunluğu ve patlama indisi sürekli olarak artmıştır. Yırtılma indisinde ise, sülfiditenin % 10'dan % 16'ya çıkarılmasıyla gözlenen yükselme, % 22 ve % 28 sülfiditelere çıkılmasıyla yerini azalma eğilimine terketmiştir.

Parlaklık değerleri, düşük sülfidite oranlarında en yüksek değerlerine ulaşmış, % 22 sülfiditeden sonra süratle azalmıştır.

Grafikte, biyodegrade hamurların fiziksel direnc eğrilerinin % 16 sülfidite civarında kesiştiği gözlenmektedir. Eğrilerin kesişme bölgesine karşılık gelen biyodegrade hamurların parlaklık değerleri yaklaşık % 32 MgO olup, kontrol hamurundan 4.7 birim daha yüksektir. % 22 sülfidite oranında, kopma uzunluğu ve patlama indislerinde saptanan çok az bir artışa karşılık yırtılma indisinin düşmeye başladığı göz önüne alınırsa; biyodegrade kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru üretilirken % 16 sülfiditenin yeterli olacağı söylenebilir.

Bu sülfidite oranı, pişirmede tam kuru yonga ağırlığına oranla % 17.3 NaOH ve % 3.2 Na₂S kullanımını gerektirecektir. Casey, % 17 sülfiditenin pişirme çözeltisinin cam yongalarına girmesi için yeterli olduğunu bildirmekte ve belirli bir pişirme süresi ve aktif alkali varlığında, sülfiditenin artmasının kapa numarası daha düşük ve fiziksel direnc nitelikleri yüksek olan, dövülme özellikleri de daha iyi hamurlar verdiğini kaydetmektedir. Ancak, aktif alkali oranına da bağlı olarak hammadde türüne göre belirli bir sülfiditenin üzerinde hamurların dayanım özelliklerinde önemli azalmalar olduğunu, elek veriminin düştüğünü ve elek artığı gittikçe yükselen koyu renkli hamurlar elde edildiğini vurgulamaktadır (Casey, 1966).

Böylece, sülfidite yüzdesinin odun türü, diğer pişirme koşulları ve elde edilecek hamurda olması istenilen özelliklere, bağlı olarak lignini yeterli miktarda çözünür hale getirirken, karbonhidratları NaOH'in zararlı etkisinden koruyacak bir oranda tutulması gerektiği ortaya çıkmaktadır. Grafikte, biyodegrade hamurlar için uygun gözükken % 16 sülfiditenin, hamurlarda yüksek dayanımın istendiği kullanım yerler için % 22'ye yükseltilebileceği düşünülse de; % 22 sülfiditeden sonra biyodegrade hamurların dövülmesinin güçleşmesi (Tablo:25 ve 26), göz önüne alınmalıdır.

Pişirmelerde uygulanan sülfidite yüzdelerinin, kâğıtların fiziksel nitelikleri üzerine olan etkisinin belirgin olup olmadığı, % 1 yanılma olasılığına göre yapılan varyans analizi ve Scheffe' testi ile araştırılmış ve sonuçlar Tablo:34'te verilmiştir.

Tablodaki test sonuçlarına göre; % 1 yanılma olasılığına göre, biyodegrade hamurlarda % 10 - % 28 sülfiditenin yırtılma indisi üzerinde önemli etkide bulunmadığı ortaya çıkarılmıştır. Öte yandan, % 10 ve % 28 sülfidite oranlarında elde edilen 3 ve 2 nolu hamurların kopma uzunlukları arasındaki fark önemli bulunurken; % 10 - % 16; % 10 - % 22; % 16 - % 22; % 16 - % 28 ve % 22 - % 28 sülfidite oranlarıyla pişirilen hamurların kopma uzunlukları arasındaki farklığının belirgin olmadığı saptanmıştır.

Kâğıtların patlama indislerinin, % 10 - % 16; % 10 - % 22 ve % 10 - % 28 sülfidite oranlarıyla elde edilen hamurlar arasında belirgin farklılık gösterdiği, diğer sülfiditelerde elde edilen hamurların patlama indislerinde görülen farklılıkların önemli olmadığı belirlenmiştir.

Tablodan sülfidite yüzdesinin kâğıtların parlaklıkları üzerindeki etkisi incelendiğinde; % 10 - % 28; % 16 - % 28 ve % 22 - % 28 sülfiditelerde elde edilen hamurların parlaklıkları arasında ortaya çıkan farklılığının önemli, diğer sülfidite oranlarıyla pişirilen hamurlar arasındaki farklılıkların ise önemsiz olduğu görülmektedir.

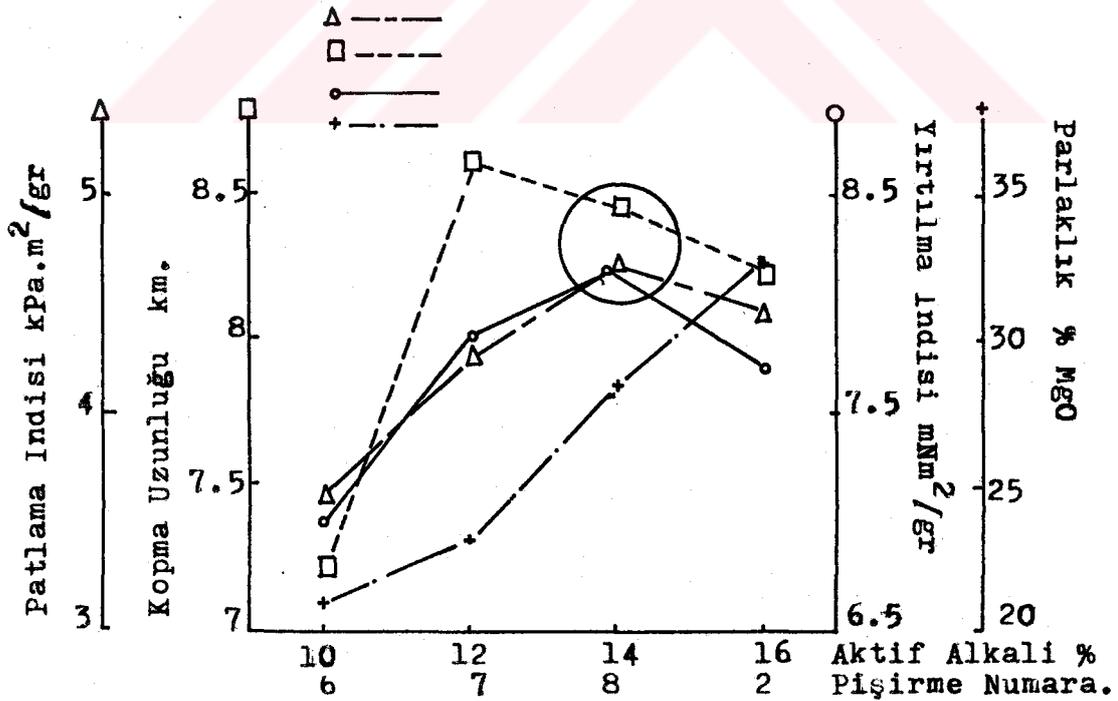
Tablo:34. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarında sülfiditenin kâğıtların fiziksel nitelikleri üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla uygulanan varyans analizi ve Scheffe' testi sonuçları

| VARYANS ANALİZİ SONUÇLARI | | | | | SCHEFFE' TESTİ SONUÇLARI | | | | | |
|---------------------------|-----------------|-------------|-------------|--------------|--------------------------|------|-------------------|------|------|------|
| Özellikler | Değişim Kaynağı | Kare. Topl. | S.D. Ortal. | Kare. Ortal. | Fh | Ft | Sülfidite Yüzdesi | | | |
| | | | | | | | 10 | 16 | 22 | 28 |
| | | | | | | | 7.25 | 7.72 | 7.83 | 8.23 |
| Kopma | Guruplar | | | | | 7.25 | | | | |
| Uzun- | Arası | 5.30 | 3 | 1.76 | | 7.72 | 0 | | | |
| luğu | | | | | | 7.83 | 0 | 0 | | |
| | Guruplar | | | 9.59 | 4.32 | 8.23 | 1 | 0 | 0 | |
| | İçi | 7.55 | 41 | 0.18 | | | | | | |
| | Genel | 12.85 | | | | | | | | |
| Patlama | Guruplar | | | | | | | | | |
| Indisi | Arası | 3.31 | 3 | 1.10 | | | 10 | 16 | 22 | 28 |
| | | | | | | | 3.75 | 4.26 | 4.27 | 4.46 |
| | Guruplar | | | 31.63 | 4.34 | 3.75 | | | | |
| | İçi | 1.40 | 40 | 3.49 | | 4.26 | 1 | | | |
| | | | | | | 4.27 | 1 | 0 | | |
| | Genel | 4.71 | 43 | | | 4.46 | 1 | 0 | 0 | |
| Yırtıl- | Guruplar | | | | | | | | | |
| ma In- | Arası | 8.12 | 3 | 0.03 | | | 10 | 16 | 22 | 28 |
| disi | | | | | | | 7.81 | 7.87 | 7.79 | 7.71 |
| | Guruplar | | | 0.07 | 4.94 | 7.81 | | | | |
| | İçi | 8.14 | 20 | 0.41 | | 7.87 | 0 | | | |
| | | | | | | 7.79 | 0 | 0 | | |
| | Genel | 16.26 | 23 | | | 7.71 | 0 | 0 | 0 | |
| Parlak- | Guruplar | | | | | | | | | |
| lık | Arası | 55.99 | 3 | 18.66 | | | 10 | 16 | 22 | 28 |
| | | | | | | | 32.7 | 32.0 | 32.0 | 29.6 |
| | Guruplar | | | 11.45 | 4.38 | 32.7 | | | | |
| | İçi | 58.66 | 36 | 1.63 | | 32.0 | 0 | | | |
| | | | | | | 32.0 | 0 | 0 | | |
| | Genel | 114.65 | 39 | | | 29.6 | 1 | 1 | 1 | |

Test sonuçları ve Grafik:15 birlikte değerlendirilerek; biyodegrade hamurların üretiminde patlama indisi yönünden, % 10 sülfidite ile daha yüksek sülfidite oranları arasında saptanan belirgin farklılık nedeniyle % 16'dan aşağı inilmemesi gerektiği; diğer fiziksel özellikler açısından ise % 16 - % 22 ve % 16 - % 28 sülfidite oranlarının kopma uzunluğu değerlerinde önemli bir farklılığa neden olmazken, % 22 ile % 28 sülfidite arasında parlaklıkta saptanan düşüşün belirgin bulunması dolayısıyla, % 16 - % 22 arasındaki bir sülfidite oranının uygun olacağı sonucuna varılmıştır.

Aktif Alkali Oranının Etkisi

2, 6, 7 ve 8 nolu pişirmelerde değiştirilerek uygulanan aktif alkali oranlarına bağlı olarak, hamurların 50 SR'nde gösterdikleri değişim Grafik:16'da gösterilmiştir.



Grafik:16. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurları fiziksel özelliklerinin aktif alkali oranlarına bağlı olarak 50 SR'nde gösterdikleri değişim.

Alkali pişirmelerde kullanılan alkalinin çoğu pentozanları çözmek ve pişirme sırasında oluşan organik asitleri nötralize etmek için kullanılmaktadır. Yalnızca az bir kısım alkalinin lignini çözmek için kullanıldığı, ancak çözünen lignini çözeltide tutabilmek için bir miktar alkali fazlasına gerek duyulduğu (Bostancı, 1987) bilinmektedir. NaOH yüzdesi, tiyoligninleri çözmede yetersiz kaldığı bir noktaya erişilirse, lignin çözünmesi durmakta ve elek artığının çoğalırken, fiziksel direnc özellikleri düşmekte, ayrıca hamurun rengi koyulaşmaktadır (Casey, 1966).

Yukarıda verilen literatür bilgileri ışığında Grafik:16 incelendiğinde % 10 ve % 12 aktif alkali oranlarında elde edilen 6 ve 7 nolu hamurların özelliklerinde görülen olumsuzlukların nedeni anlaşılabilir. Söz konusu pişirmelerde yongalar yeterince pişmediğinden defibrasyona gerek duyulmuştur. Özellikle 2 kademede defibre edilen 6 nolu hamurun DP'sinin oldukça düşük olduğu göz önüne alınır (Tablo:23), liflerin defibrasyondan önemli ölçüde zarar gördüğü söylenebilir. Nitekim, alkali ortamlarda pişirilen hamurların mekanik liflendirilmesi sırasında, yırtılma indisinin olumsuz yönde etkilendiği bildirilmektedir (Chang, et.al., 1976; Eroglu, 1980).

Diğer yandan, aktif alkali oranının 2 nolu pişirmede % 14'ün üzerine çıkarılmasıyla, fiziksel direnc niteliklerinde grafikten izlenen azalma eğilimi; alkali konsantrasyonunun yükselmesiyle karbonhidratlar üzerindeki aşındırma etkisinin hızlanmasıyla (Eroglu, 1981) açıklanabilir.

Böylece, biyodegrade kızılçam yongalarından ağartılabilir nitelikte yeterli derecede pişmiş ve fiziksel özellikleri nisbeten yüksek bir hamur üretilmesi amaçlandığında; aktif alkali oranının % 12'nin altına düşürülmemesi gerektiği ve % 14'den sonraki alkali oranlarının da karbonhidrat degradasyonunun hızlanmayacağı bir sülfiditeyle dengelenmesinin yerinde olacağı kanaatine varılmıştır.

Aktif alkali oranlarına bağı olarak hamurların fiziksel niteliklerinde ortaya çıkan farklılıkların % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde önemli olup olmadıkları yapılan varyans analizi ve Scheffe' testleri ile aşağıdaki tabloda verildiği gibi belirlenmiştir.

Tablo:35. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarında aktif alkali oranının kâğıtların fiziksel nitelikleri üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla uygulanan varyans analizi ve Scheffe testi sonuçları.

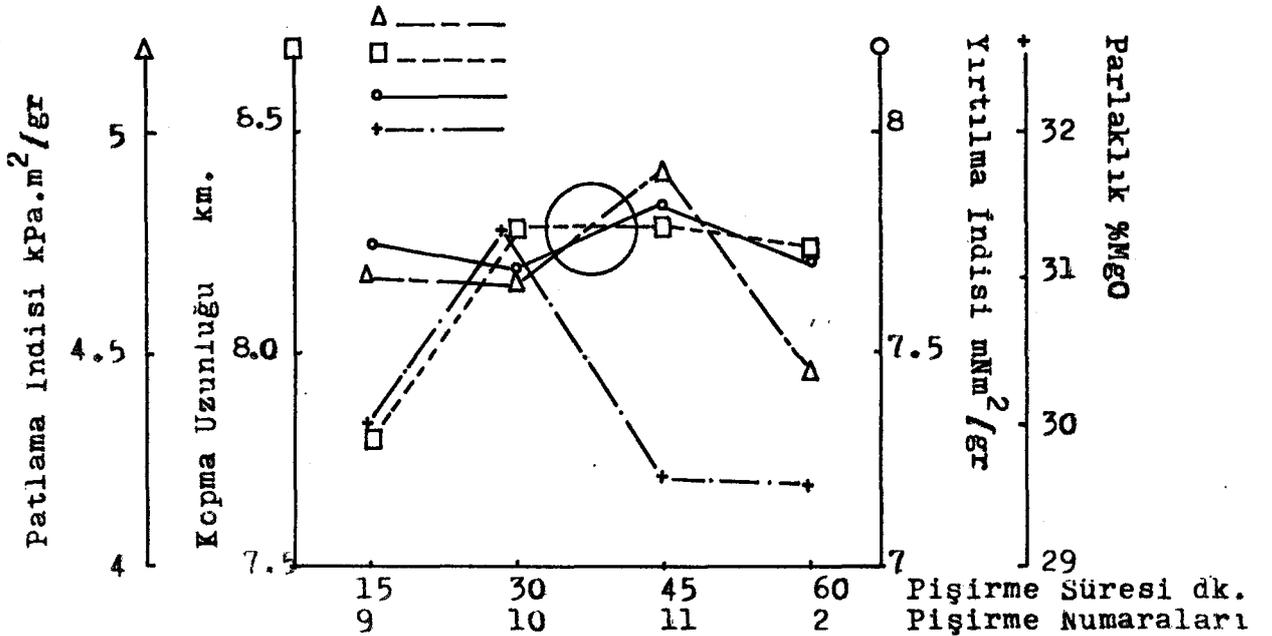
| Özellikler | VARYANS ANALİZİ SONUÇLARI | | | | SCHEFFE' TESTİ SONUÇLARI | | | |
|-------------|---------------------------|-------------|------------|----------|--------------------------|-------|-------|-------|
| | Değişim Kaynağı | Kare. Topl. | S.D. Orta. | Kare. Ft | Aktif Alkali Oranı (%) | | | |
| | | | | | 10 | 12 | 14 | 16 |
| Kopma | | | | | 7.22 | 8.62 | 8.46 | 8.23 |
| Uzun- Arası | 11.88 | 3 | 3.96 | 7.22 | 1 | | | |
| luğu | | | | | 8.46 | 1 | 0 | |
| Guruplar | | | 12.32 | 4.36 | 8.23 | 1 | 0 | 0 |
| İçi | 11.89 | 37 | 0.32 | | | | | |
| Genel | 23.77 | 40 | | | | | | |
| Patla- ma | | | | | | | | |
| disi | | | | | | | | |
| Arası | 6.26 | 3 | 1.14 | | 3.65 | 4.28 | 4.67 | 4.46 |
| Guruplar | | | 36.90 | 4.34 | 3.65 | | | |
| İçi | 2.26 | 40 | 5.66 | | 4.28 | 1 | | |
| Genel | 8.52 | 43 | | | 4.67 | 1 | 1 | |
| Yırtıl- ma | | | | | | | | |
| disi | | | | | | | | |
| Arası | 3.41 | 3 | 1.14 | | 7.08 | 7.87 | 8.17 | 7.71 |
| Guruplar | | | 2.05 | 5.04 | 7.08 | | | |
| İçi | 10.52 | 19 | 0.55 | | 7.87 | 0 | | |
| Genel | 13.93 | 22 | | | 8.17 | 0 | 0 | |
| Parlak- lık | | | | | | | | |
| Arası | 383.93 | 3 | 127.98 | | 21.67 | 23.42 | 27.15 | 29.59 |
| Gurupl. | | | 244.98 | 4.38 | 21.67 | | | |
| İçi | 18.81 | 36 | 0.52 | | 23.42 | 1 | | |
| Genel | 402.74 | 39 | | | 27.15 | 1 | 1 | |
| | | | | | 29.59 | 1 | 1 | 1 |

Test sonuçlarına göre, % 10 - % 16 arasındaki aktif alkali oranları, biyodegrade hamurların yırtılma indislerinde % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde önemli bir farklılık oluşturmazken, parlaklık derecelerinde aynı alkali oranları arasında tesbit edilen farklılıklar belirgin bulunmuştur.

% 10 - % 12; % 10 - % 14 ve % 10 - % 16 aktif alkali oranlarının uygulandığı pişirmelerde elde edilen hamurların kopma uzunluğu ve patlama indislerinde saptanan farkların yanı sıra, % 12 ve % 16 aktif alkaliyle pişirilen hamurların patlama indisleri arasındaki farkların aynı yanılma olasılığıyla önemli olduğu; diğer alkali oranlarında ölçülen kopma uzunluğu ve patlama indislerinde tesbit edilen farklılıkların önemli olmadığı belirlenmiştir.

Pişirme Süresinin Etkisi

50 SR*'nde, pişirme süresine bağlı olarak biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının fiziksel özellikleri Grafik:17'de gösterilmiştir.



Grafik:17. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının pişirme sürelerine bağlı olarak 50 SR*'de gösterdikleri fiziksel özellikler.

Grafik incelendiğinde, pişirme süresinin 15 dk.dan 30 dk.ya uzatılması durumunda; kopma uzunluğu ve parlaklık değerlerinde yükselme, patlama ve yırtılma indisinde ise fazla bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Pişirme süresinin 45 dk.ya yükseltilmesi; patlama ve yırtılma indislerinde iyileşmelere yol açarken, kopma uzunluğu değişmemiş, parlaklık derecesinde süratli bir azalma eğilimi izlenmiştir. 60 dk. pişirme süresinde ise; öncelikle yırtılma indisi olmak üzere, fiziksel direnc niteliklerinde düşme başlamış, ancak parlaklık derecesinde değişme olmamıştır.

Sülfat pişirmelerinde, diğer koşullar sabit tutulup maksimum sıcaklıktaki pişirme süresinin uzatılmasının; fiziksel direnc özellikleri ve hamurun parlaklığında önce bir artış sağlanmasına rağmen, genelde büyük değişikliklere yol açmadığı, ancak alkalinin büyük çoğunluğunun harcandığı bir noktada, odun bileşiklerinin kondenzasyonu nedeniyle parlaklığın düşeceği, elek verimi ve dayanım özelliklerinin azalacağı bildirilmektedir (Casey, 1966).

Çalışmamızda, kullanılan kimyasal madde ve pişirme sıcaklığına bağlı olarak pişirme süresinin daha fazla uzatılmaması gereken kesin bir sınır oluşmıyışsa da; grafikte 30 dk. ve 45 dk. pişirme süreleri arasında fiziksel özelliklere ait eğrilerin çakışması, ayrıca 30 dk.nın altında ve 45 dk.nın üzerindeki sürelerde fiziksel özelliklerde olumlu bir gelişmenin gözlenmesi de dikkate alındığında, 30-45 dk.arasındaki bir pişirme süresinin biyodegrade hamurlar için uygun olduğu sonucuna varılabilir.

Pişirme süresine bağlı olarak kâğıtların fiziksel niteliklerinde belirlenen farklılıkların % 1 yanılma olasılığına göre belirgin olup olmadığı, yapılan varyans analizleri ve Scheffe testleriyle araştırılmış ve test sonuçları aşağıda verilmiştir. (Tablo:36).

Her ne kadar, test sonuçları % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde 15 - 60 dk. arasındaki pişirme sürelerinin biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının fiziksel nitelikleri üzerinde önemli bir etki yapmadığını ortaya koyuyorsa da; grafikten de anlaşıldığı gibi, yongalarda yeterli pişmenin sağlanarak uygun bir elek veriminde ağartılabilecek nitelikte bir hamur elde edilebilmesi için gereken pişirme süresinin diğer pişirme koşullarıyla birlikte optimize edilmesinin daha doğru olacağı izlenimi edinilmiştir.

Tablo:36. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarında pişirme süresinin hamurların fiziksel özelliklerine olan etkisini belirlemek amacıyla uygulanan varyans analizleri ve Scheffe'testi sonuçları

| özel- likler | VARYANS ANALİZİ SONUÇLARI | | | | SCHEFFE' TESTİ SONUÇLARI | | | |
|---------------------------|---------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------------------|-------|-------|-------|
| | Değişim Kaynağı | Kare. Topl. | S.D. Ortala. | Karel. Fh Ft | Pişirme Süresi (dk.) | | | |
| | | | | | 15 | 30 | 45 | 60 |
| Kopma | | | | | 7.81 | 8.29 | 8.29 | 8.23 |
| Uzun- luğu | Arası | 1.66 | 3 | 0.55 | 8.29 | 0 | 0 | 0 |
| | Guruplar | | | 4.19 | 4.38 | 8.23 | 0 | 0 |
| | İçi | 4.75 | 36 | 0.13 | | | | |
| | Genel | 6.41 | 39 | | | | | |
| Patla- ma in- disi | Arası | 1.25 | 3 | 0.42 | 4.67 | 4.66 | 4.94 | 4.46 |
| | Guruplar | | | 1.48 | 4.34 | 4.67 | 0 | 0 |
| | İçi | 11.21 | 40 | 0.28 | 4.66 | 0 | 0 | 0 |
| | Genel | 12.46 | 43 | | 4.94 | 0 | 0 | 0 |
| Yırtıl- ma in- disi | Arası | 0.60 | 3 | 0.20 | 7.75 | 7.69 | 7.84 | 7.71 |
| | Gurupl. | | | 0.12 | 5.29 | 7.75 | 0 | 0 |
| | İçi | 25.84 | 16 | 1.61 | 7.69 | 0 | 0 | 0 |
| | Genel | 26.44 | 19 | | 7.84 | 0 | 0 | 0 |
| Parlak- lık | Arası | 22.39 | 3 | 7.46 | 30.01 | 31.35 | 29.64 | 29.51 |
| | Gurupl. | | | 1.78 | 4.38 | 30.01 | 0 | 0 |
| | İçi | 151.14 | 36 | 4.20 | 31.35 | 0 | 0 | 0 |
| | Genel | 173.53 | 39 | | 29.64 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | 29.51 | 0 | 0 | 0 |

4.4.1.7. Biyodegrade Kızılçam Yongalarından Elde Edilen Sülfat Hamurlarının Fiziksel Niteliklerine Göre Belirlenen En Uygun Pişirme Koşulları

Biyolojik ön işlem görmüş kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru elde etmede, hamurların fiziksel özelliklerine dayanılarak en uygun pişirme koşullarının belirlenmesi amacıyla Tablo:37 düzenlenmiştir.

Tablo:37. Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının 50 SR*'ndeki fiziksel özellikleri esas alınarak belirlenen en uygun pişirme koşulları

| Fiziksel özellikler | PİŞİRME KOŞULLARI | | | | | | | | | | | |
|--|--|-----------|-----------|--|-----------|-----------|-----------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | SÜLFİDİTE(%) | | | AKTİF ALKALI(%) | | | | Maksimum Sıcaklıkta PİŞİRME SÜRESİ(dk.) | | | | |
| Kademe. | <u>28</u> | <u>22</u> | <u>16</u> | <u>10</u> | <u>12</u> | <u>14</u> | <u>16</u> | <u>10</u> | <u>45</u> | <u>30</u> | <u>60</u> | <u>15</u> |
| Kopma Uzunluğu (km) | 8.23 | 7.83 | 7.72 | 7.25 | 8.62 | 8.46 | 8.23 | 7.22 | 8.29 | 8.29 | 8.23 | 7.81 |
| Kadem. | <u>28</u> | <u>22</u> | <u>16</u> | <u>10</u> | <u>14</u> | <u>16</u> | <u>12</u> | <u>10</u> | <u>45</u> | <u>15</u> | <u>30</u> | <u>60</u> |
| Patlama İnd. (kPa.m ² /g) | 4.46 | 4.27 | 4.26 | 3.75 | 4.67 | 4.46 | 4.28 | 3.65 | 4.94 | 4.67 | 4.66 | 4.46 |
| Kadem. | <u>16</u> | <u>10</u> | <u>22</u> | <u>28</u> | <u>14</u> | <u>12</u> | <u>16</u> | <u>10</u> | <u>45</u> | <u>15</u> | <u>60</u> | <u>30</u> |
| Yırtılma İnd. (mNm ² /g) | 7.87 | 7.81 | 7.79 | 7.71 | 8.17 | 7.87 | 7.71 | 7.08 | 7.84 | 7.75 | 7.71 | 7.69 |
| Kadem. | <u>10</u> | <u>22</u> | <u>16</u> | <u>28</u> | <u>16</u> | <u>14</u> | <u>12</u> | <u>10</u> | <u>30</u> | <u>15</u> | <u>45</u> | <u>60</u> |
| Parlaklık % MgO | 32.7 | 32.0 | 32.0 | 29.6 | 29.6 | 27.1 | 23.4 | 21.7 | 31.3 | 30.0 | 29.6 | 29.6 |
| Fiziksel Niteliklere Göre En Uygun Pişirme Koşulları | Kopma Uzunluğu ve Patlama ve Yırtılma İndisleri için; 16-22-28 | | | Kopma Uzunluğu ve Yırtılma İndisi için; 12-14-16 | | | | Patlama İndisi için; 15-30-45-60 | | | | |
| Hamurun Elek Verimi, Kimyasal ve Fiziksel özelliklerine Göre Ortalama UYGUN KOŞULLAR | SÜLFİDİTE YÜZDESİ 16-(22) | | | AKTİF ALKALI ORANI(%) 14-(16) | | | | PİŞİRME SÜRESİ(dk.) 30-45 | | | | |

Tabloda altı çizilen pişirme koşulları, yapılan varyans analizleri ve Scheffe' testleri sonucunda % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde aralarında belirgin farklılık görülmeyen koşullardır. Tablonun en son bölümünde ise, buraya kadar yapılan değerlendirmeler ve grafiklerle tabloların incelenmesiyle hamurların verim değerleri ve kimyasal özelliklerine dayanılarak Bölüm: 4.4.1.2.'de belirlenen uygun pişirme koşullarının fiziksel nitelikler yönüyle uygun bulunan sonuçlarla birlikte yorumlanması suretiyle saptanan ortalama en uygun pişirme koşulları verilmiştir. Parantez içinde belirtilen değerler yapılan incelemelere göre 2.uygun koşul olarak gözükmektedir.

Tablo incelendiğinde, biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının üretilmesinde uygulanabilecek pişirme koşullarının; optimal olarak bildirilen fabrika koşullarının altındaki değerlere sahip daha ılımlı koşullar olduğu görülmektedir.

Biyodegradasyondan sağlanabilecek yararları belirlemek amacıyla, biyodegrade hamurlarda uygulanan pişirme koşulları kademelerine bağlı olarak kontrol hamuruna oranla saptanan değişimler Tablo:38'de verilmiştir.

Tablo:38.Biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının özelliklerinde kontrol hamuruna oranla meydana gelen değişim yüzdeleri

| ÖZELLİKLER | PIŞIRME NUMARALARI | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|-----|------|------|------|------|------|------|-----|-----|-----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| (Kont.) | | | | | | | | | | | | |
| Na ₂ S* (%) | 5.6 | YOK | +3.6 | +2.4 | +1.2 | +2.1 | +1.4 | +0.7 | YOK | YOK | YOK | +0.6 |
| NaOH* % | 14.9 | YOK | -3.7 | -2.4 | -1.2 | +5.6 | +3.8 | +1.9 | YOK | YOK | YOK | -0.8 |
| Piştirme Süresi dk. | 60 | YOK | YOK | YOK | YOK | YOK | YOK | YOK | +75 | +50 | +25 | +75 |
| ELEK VERİMİ % | 45.3 | -2 | +3 | +0.4 | -1 | +13 | +11 | YOK | +5 | +1 | -1 | -14 |
| KAPPA NO | 60.9 | +41 | +21 | +35 | +36 | -125 | -49 | -18 | +11 | +16 | +39 | -68 |
| KOPMA UZUNLUGU km. | 8.9 | -7 | -18 | -13 | -12 | -19 | -3 | -5 | -12 | -7 | -7 | -20 |
| PATLAMA IND. kPam ² /g | 5.4 | -15 | -30 | -21 | -21 | -32 | -21 | -13 | -13 | -14 | -8 | -24 |
| YIRTILMA IND. mNm ² /g | 8.6 | -10 | -9 | -8 | -9 | -18 | -8 | -5 | -10 | -10 | -9 | -4 |
| PARLAKLIK %MgO | 23.7 | +8 | +20 | +17 | +17 | -21 | -14 | -0.5 | +10 | +15 | +9 | +0.5 |

*Tam kuru yonga ağırlığına oranla kullanılan kimyasal madde % si

Tablo:38'de verilen (+) degerler hamurun o özelliginde kontrol hamuruna oranla saglanan iyilesmeyi, (-) degerler ise hamurun o özelliginde kontrol hamuruna oranla yüzde düşüş miktarını göstermektedir. örn., kimyasal madde kullanım oranları ve kappa numarası için verilen (+) deger, o pişirmede kullanılan kimyasal madde miktarının kontrol hamurundan % (+) deger ölçüsünde daha az olduğunu ve kappanın da kontrol hamuruna oranla % (+) deger oranında düştüğünü göstermektedir.

Tablo incelendiğinde, kontrol hamuruyla aynı pişirme koşullarında elde edilen biyodegrade hamurda kappa numarasında % 41'lik(24.8 birim) bir iyileşme sağlanmışsa da; kontrol hamuruna oranla elek veriminde % 2, fiziksel direnc niteliklerinde de % 7-15 arasında kayıplar meydana gelmiştir. % 10 sülfidite oranında pişirilen ve kontrol hamurundan % 3 oranında daha fazla elek veriminin elde edildiği 3 nolu hamurda; Na_2S kullanımını % 3.6 oranında azaltılmış ve kappa numarasında da % 21 lik (12.5 birim) bir azalma kaydedilmiştir. Ancak, pişirmede NaOH'in oranı % 3.7 oranında artınca muhtemelen karbonhidratların daha fazla etkilenmelerine bağlı olarak fiziksel direnc niteliklerinden patlama indisi % 30, kopma uzunluğu % 18 ve yırtılma indisi % 9 oranlarında kötüleşmiştir.

4 ve 5 nolu pişirmelerde sülfidite oranının sırasıyla % 16 ve % 22'ye yükseltilmesiyle, Na_2S 'in tamponlayıcı ve karbonhidratları koruyucu(Casey, 1966) fonksiyonunun arttığı, hamurların kappa numaralarındaki düşüşün yanı sıra, fiziksel direnc niteliklerindeki iyileşmelerden de anlaşılmaktadır. Söz konusu 4 ve 5 nolu pişirmelerde, kontrol hamuruyla eşdeğer elek verimine ulaşılmasıyla birlikte; Na_2S kullanımında kontrol hamuruna oranla sırasıyla % 2.4 ve % 1.2 oranında tasarruf sağlandığı tablodan görülmektedir.

% 10 ve % 12 aktif alkalinin kullanıldığı 6 ve 7 nolu pişirmelerde her ne kadar, gerek Na_2S ve NaOH 'den kontrol pişirmesine oranla sırasıyla % 2.1 ile % 5.6 ve % 1.4 ile % 3.8 oranlarında tasarruf edildiği ve gerekse elek veriminin % 11-13 oranlarında arttığı görülüyorsa da; bu pişirmelerde kullanılan alkali, yongaların yeterince pişmesini sağlayamamıştır. Bunun sonucunda hamurların mekanik olarak liflendirilmesine gerek duyulmuş olup, yetersiz aktif alkali oranlarının kullanıldığı durumlarda defibrasyon kademesinde ek bir enerji harcanmasının yanı sıra, özellikle 6 nolu hamurun fiziksel niteliklerinden de anlaşıldığı gibi fiziksel dirençleri düşük ve ağartılması güç hamurların elde edilmesi söz konusudur.

Aktif alkalinin % 14'e çıkarılmasıyla, 7 nolu pişirmenin sonuçlarına dikkat edilirse, yeterli bir pişmenin sağlandığı ve kontrol hamuruyla eşdeğer elek verimine ulaşıldığı görülmektedir. Ayrıca, tam kuru oduna oranla Na_2S ve NaOH kullanımından kontrol hamuruna göre sırasıyla % 1.4-3.8'lik bir tasarrufla birlikte, fiziksel direnç kayıplarının 6 ve 7 nolu hamurlardan (7 nolu hamurun kopma uzunluğu dışında) daha az oranlarda gerçekleştiği tablo sonuçlarından ortaya çıkarılmıştır.

Buradan hareketle, biyodegrade kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle elde edilecek hamurların pişirilmesi sırasında kullanılacak aktif alkali miktarının, diğer koşulların sabit tutulması durumunda % 14'ün altına düşürülmemesi gerektiği söylenebilir.

Diğer pişirme koşulları sabit tutularak 15 dk.süreyle pişirilen 9 nolu hamurun, fiziksel direnç niteliklerinde hesaplanan ortalama % 10-14'lük kayıplara karşılık, kontrol hamurundan

% 5 daha yüksek elek verimine erişilmesi ve kappa numarasında % 11'lik bir iyileşmenin sağlanması; biyodegrade yongaların sağlam yongalara oranla daha kısa sürelerde pişerek, kısaltılan süre oranında enerji tasarrufuna imkan vereceğini göstermektedir. Pişirme süresinin kısaltılması fabrika üretim kapasitesini de artıracaktır.

Pişirme süresinin 30 dk. olarak uygulandığı 10 nolu pişirmede ise kappa numarasındaki düşüğe paralel olarak kâğıtların parlaklık dereceleri kontrol hamuruna oranla % 15 oranında artmış, kopma uzunluğu ise kontrol hamuru kâğıtlarına yaklaşmıştır.

Sürenin 45 dk.ya uzatılmasıyla elde edilen 11 nolu hamura ait tablo sonuçları incelendiğinde, kontrol hamuruyla yaklaşık aynı elek veriminde fiziksel direnc özelliklerindeki iyileşmenin, 9 ve 10 nolu hamurlardan daha fazla gerçekleştiği ortaya çıkmıştır. 60 dk. süreyle pişirilen 2 nolu hamurda ise, fiziksel direnc niteliklerinde görülen azalmalar, istatistiksel olarak % 1 yanılma olasılığı sınırları içinde önemli görülmesine de, biyodegrade yongaların pişirilmesinde 45 dk.nın üzerine çıkılmasının yararlı olmayacağı kanaatini uyandırmaktadır.

Tablo:38'den de görüldüğü gibi, biyodegrade hamurların fiziksel direnc niteliklerinde pişirme koşullarına bağlı olarak, kontrol hamuruna oranla ; kopma uzunluğunda % 3-20, patlama indisinde % 8-32 ve yırtılma indisinde % 4-18'lik düşüşler olmuştur. Ancak, fiziksel direnc değerlerinin pişirme koşullarına bağlı olarak gösterdiği gelişme dikkatle incelendiğinde; biyodegrade yongaların pişirilmesinde Tablo: 37'de belirtilen uygun aralıkların seçilmesi durumunda kontrol hamuruyla eşdeğer fiziksel özelliklere sahip hamurların elde edilebileceği tahmin edilebilir.

Biyodegrade hamurların fiziksel direnc niteliklerinde ortaya çıkan düşüslere rağmen, saptanan direnc değerleri; sülfite, soda ve birçok yapraklı sülfat hamuru için bildirilen (The Second Report of The Pulp Evaluation Comitte, 1936; Casey, 1966; Fossum, 1982; Bostancı; 1987) değerlerden, ayrıca yapraklı soda-oksijen hamurlarının (Choudens, et.al., 1974; Bostancı, 1987) direnc özelliklerinden daha üstün durumdadır.

Diğer yandan, kontrol hamurundan daha ılımlı koşullarda elde edilebilen biyodegrade kızılçam sülfat hamurlarının genel olarak ağartılabilirlik derecelerinin yüksek, dövölme karakteristiklerinin daha olumlu olduğu ve daha yoğun kâğıtlar verdiği de dikkate alınırssa; fiziksel direnc değerlerinde karşılaşılan sınırlı kayıpların önemli görülmediği yerlerde başarıyla kullanılabilceği sonucuna varılabilir.

4.4.2. Buğday Saplarından NaOH-O₂ Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Elde Edilmesiyle İlgili Bulgular

NaOH-O₂ yöntemiyle buğday sapları kontrol ve biyodegrade örneklerinin pişirilmesi sonucu elde edilen kâğıt hamurlarının verim değerleri ve kimyasal özellikleri Tablo:39'de verilmiştir.

Buğday saplarının NaOH-O₂ yöntemiyle pişirilmesinde en uygun olduğu bildirilen pişirme koşulları (Eroglu, 1980) esas alınarak sağlam örneklere uygulanan 1 nolu kontrol pişirmesi ile, OIS'ne göre biyolojik ön işlem uygulanmış buğday saplarıyla yapılan 2 nolu pişirmeden elde edilen hamurların kimyasal özellikleri karşılaştırıldığında; aynı pişirme koşullarında biyodegrade örnekten elde edilen hamurun elenmiş veriminin kontrol örneğine oranla % 10.23 kadar daha fazla gerçekleştiği, elek artığının % 39.6 oranında azalırken, kappa numarasında da 2 birimlik bir iyileşme sağlandığı görülmüştür.

Bu iyileşme, biyodegrade örnekte alkali tüketiminin kontrol örneğine göre % 5.63 oranında artması ile birlikte mantar misellerinin hücreden hücreye yayılırken tıkalı geçitleri açması (Wilcox, 1973) nedeniyle anatomik yapıda penetrasyon için uygun koşullar sağlamış olmasına, böylece daha iyi bir pişmenin gerçekleşmesine bağlanmaktadır.

Diğer yandan, biyolojik ön işleme sağlanması beklenen yararların ne ölçülerde gerçekleşeceğinin belirlenmesi amacıyla, NaOH-O₂ yöntemiyle buğday saplarının pişirilmesinde en önemli etkenler olduğu bildirilen NaOH oranı, pişirme sıcaklığı ve pişirme süresinin tesbit edilen optimal koşullarının (Eroglu, 1980) altındaki kademelerde değiştirilmesi sonucu elde edilen hamurların verim değerleri ve kimyasal özellikleri incelendiğinde;

NaOH oranının artışına bağlı olarak hamurların elenmiş verimlerinin arttığı, elek artıklarının azaldığı ve kappa numarasının düştüğü belirlenmiş olup, % 14 NaOH oranının uygulandığı 5 nolu pişirmede kontrol hamuruyla aynı kappa numarasında fakat, kontrol hamurundan % 7 oranında daha yüksek elek verimine ulaşılmıştır

Belirli bir kademeye kadar NaOH oranının artması ile daha iyi pişme sonucu elenmiş verimin yükselmesi ve delignifikasyonun hızlanarak kappa numarasının düşmesi NaOH-O₂ yöntemiyle kâğıt hamuru elde edilmesindeki genel bulgulara uymaktadır (Choudens et.al., 1974; Eroglu, 1980).

NaOH oranının kademeli olarak artışıyla hamurların kimyasal özelliklerinde gözlenen değişime benzer şekilde, pişirmede uygulanan maksimum sıcaklık derecelerinin 90°C'den 10'ar derece kademelerle yükseltilmesiyle (6,7 ve 8 nolu pişirmeler), hamurların elenmiş verimi artarken, elek artığı oranı ve kappa numarası düşmektedir. 100°C maksimum pişirme sıcaklığının uygulandığı 7 nolu pişirmede kontrol örneği ile aynı oranda elenmiş verim elde edilebilmiş, ancak kappa numarası yaklaşık 2 birim yükselmiştir.

Bugday sapsularının NaOH-O₂ yöntemiyle pişirilmesinde 120°C ve daha yukarıdaki sıcaklık kademelerinde sıcaklıkla beraber elenmiş verimin düştüğü bildirilmekte ve bu düşüşün hemiselüloz ve selülozun yüksek sıcaklıklarda oksijen varlığında degradasyona uğramalarından ileri gelebileceği kaydedilmektedir (Eroglu, 1980). Çalışmamızda, gerek 120°C'nin altındaki düşük sıcaklıkların uygulanması, gerekse biyolojik yoldan hemiselülozların mantar misellerince önemli oranda metabolize edilmesi (Kirk, 1973) gibi nedenlerle sıcaklık artışına bağlı olarak verimde bir düşme gerçekleşmediği, aksine delignifikasyon hızlanarak materyalin daha iyi pişmesi sonucu elek artığı oranı azalırken elek veriminde artış meydana geldiği görülmüştür.

Pişirmelerde değiştirilen bir diğer pişirme koşulu, maksimum sıcaklıkta pişirme sũresi olup, bu sũrenin 10 dk., 20 dk. ve 30 dk. olmak üzere 10'ar dk.lık kademelerle artırılmasına paralel olarak hamurların elenmiş verimi artmış, elek artığı azalırken kapa numarası dũřüř gũstermiřtir. Pişirme sũresinin belirli bir sınırın ötesinde uzaması durumunda hemiselũlozların biraz daha fazla oranda çũzeltiye geçerek hamurun verimini dũřürmesi beklenebilir(Eroğlu, 1980). Ancak, biyodegrade hamurlara uygulanan sũreler, yöntem için daha önce belirlenen optimal sũre olan 40 dk.nın altındaki sũreler olup, bu kısa sũrelerde selũloz ve hemiselũlozların verimi etkeliyecek derecede bir zarar gũrmedikleri, bunun yanı sıra penetrasyon kolaylığı nedeniyle kapa numaralarından da gũrũleceęi gibi(9,10 ve 11 nolu pişirmeler) materyalin yeterince piştiğini akla getirmektedir.

9 nolu pişirmede 10 dk. gibi kısa bir pişirme sũresiyle kontrol örneğiyle yaklaşık aynı kapa numarasına ve eşdeğer elenmiş verime sahip hamur elde edilebilmiştir. Sũrenin 30 dk.ya kadar artırılmasıyla, daha iyi pişen materyallerin elek artıkları azalırken elenmiş verim artış gũstermiř, delignifikasyon sũresinin uzaması ile de kapa numarası dũřmeye başlamış olup,- 30 dk. pişirme sũresinin uygulandığı 11 nolu pişirmede tüm pişirmelerin en dũřük kapa numarasına erişilmiştir. Pişirme sũresinin 30 dk.nın üzerine çıkarılması durumunda selũlozun degradasyona uğradığı, polimerizasyon derecesinin dũřmesinden anlaşılmakta, ayrıca kapa numarasında meydana gelen 1.7 birimlik artışında pişirme sũresinin 30 dk.nın ũzetinde uzatılmasıyla pH dũřüřüne de bağlı olarak lignindeki bazı kromoforik gurupların etkilenmiş olabileceği izlenimini vermektedir.

12 nolu pişirme koşullarının seçilmesinde; % 14 NaOH oranında ve 110°C maksimum pişirme sıcaklığında elenmiş verim değerlerinin yüksek bulunması ile 20 dk. pişirme süresinde, sürenin 30 dk olarak uygulandığı 11 nolu pişirme ile fazla bir elek verimi farkı göstermediği halde yaklaşık aynı düşük kappa numarasına erişilmesi göz önüne alınmış ve böylece seçilen % 14 NaOH oranıyla, 110°C pişirme sıcaklığında 20 dk süreyle yapılan pişirmenin sonucunda elde edilen hamurun elenmiş verimi kontrol öreğiyle eşdeğer oranlarda bulunurken, elek artığı 0.3 birim düşük, kappa numarası da 6.2 birim fazla çıkmıştır.

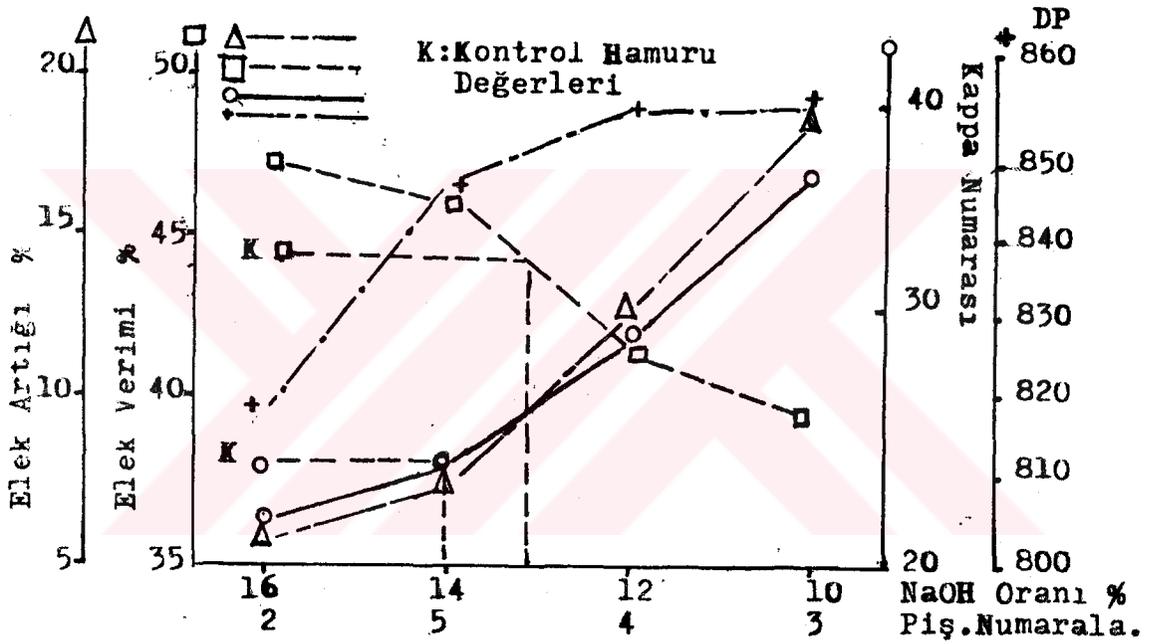
Tablo:39'da verilen değerlere dayanılarak, elde edilen hamurların verim ve kimyasal özelliklerine ilişkin yukarıda yapılan genel açıklamalardan sonra pişirme koşullarının öngörülen kademelerde değiştirilerek uygulanması durumunda hamurların kimyasal özelliklerinde gözlenen değişimler aşağıda grafiklerle incelenmiştir.

4.4.2.1. Biyodegrade Edilmiş Buğday Saplarından Elde Edilen NaOH-O₂ Hamurlarının Verim Ve Kimyasal Özelliklerinin Pişirme Koşullarıyla Değişimi

=====

NaOH Oranı

Biyodegrade buğday saplarının pişirilmesinde, değiştirilen NaOH oranlarına bağlı olarak hamurların verim değerlerinde, kappa numaralarında, elek artıkları ve polimerizasyon derecelerinde gözlenen değişim Grafik:18'de verilmiştir.



Grafik:18. NaOH oranlarına bağlı olarak biyodegrade hamurların verim değerleri ve kimyasal özellikleri

Grafik incelendiğinde, NaOH oranınının % 14'ün altında uygulandığı 3 ve 4 nolu pişirmelerde elenmiş verimin dikkate değer ölçüde azalma gösterdiği, kullanılan alkalinin 3 nolu pişirmede hemen hemen tamamına yakını tüketildiği halde, yeterli bir pişirme sağlanamadığından elek artığı ve kappa numarası tüm pişirmelerde elde edilen en yüksek değerlerine ulaşmıştır. Kontrol pişirmesiyle aynı elek verimine ise % 12.7-13 NaOH oranında erişilebileceği, böylece biyodegrade buğday sapslarında elenmiş verim yönüyle kontrol örneğine oranla yaklaşık % 4-6'lık bir kimyasal madde tasarrufu sağlanabileceği tesbit edilmiştir.

NaOH oranı arttıkça kapa numaraları sürekli olarak düşme eğilimi göstermiş; % 14 NaOH oranının uygulandığı 5 nolu pişirmede kontrol örneğiyle hemen hemen aynı kapa numarasına sahip hamur elde edilmiş olup, böylece biyodegrade örneklerde kontrol hamuruyla aynı kapa derecesine % 2 oranında daha az kimyasal madde kullanılarak erişilebileceği belirlenmiştir.

NaOH oranına bağlı olarak hamurların polimerizasyon derecelerinde(DP) gözlenen değişim incelendiğinde, biyolojik degradasyona uğratılan ve 1 nolu kontrol hamuruyla aynı koşullarda elde edilen 2 nolu hamurun DP'nin kontrol hamuruna göre % 2.5 oranında daha az gerçekleştiği görülmektedir. Bu azalmanın DİS sonuna kadar selülozda belirlenen % 2.55'lik bir degradasyon nedeniyle olduğu sanılmaktadır.

NaOH oranının optimal değerlerin altında kademeli olarak düşürülmesiyle birlikte DP artış göstermiştir. Bu ise daha az kimyasal madde ile yapılan pişirmelerde selülozun daha az etkilendiğini göstermektedir. NaOH oranının % 12'nin altına düşürülmesiyle DP pek fazla değişmemiştir. % 12 ve daha belirgin olarak da % 14 NaOH'dan daha yüksek oranlarda DP'nin azalma eğilimi göstermesi, soda-oksijen pişirmelerde NaOH konsantrasyonunun belirli bir noktadan sonra selülozun degradasyonuna neden olacağı görüşünü(Bostancı, 1987) doğrulamaktadır.

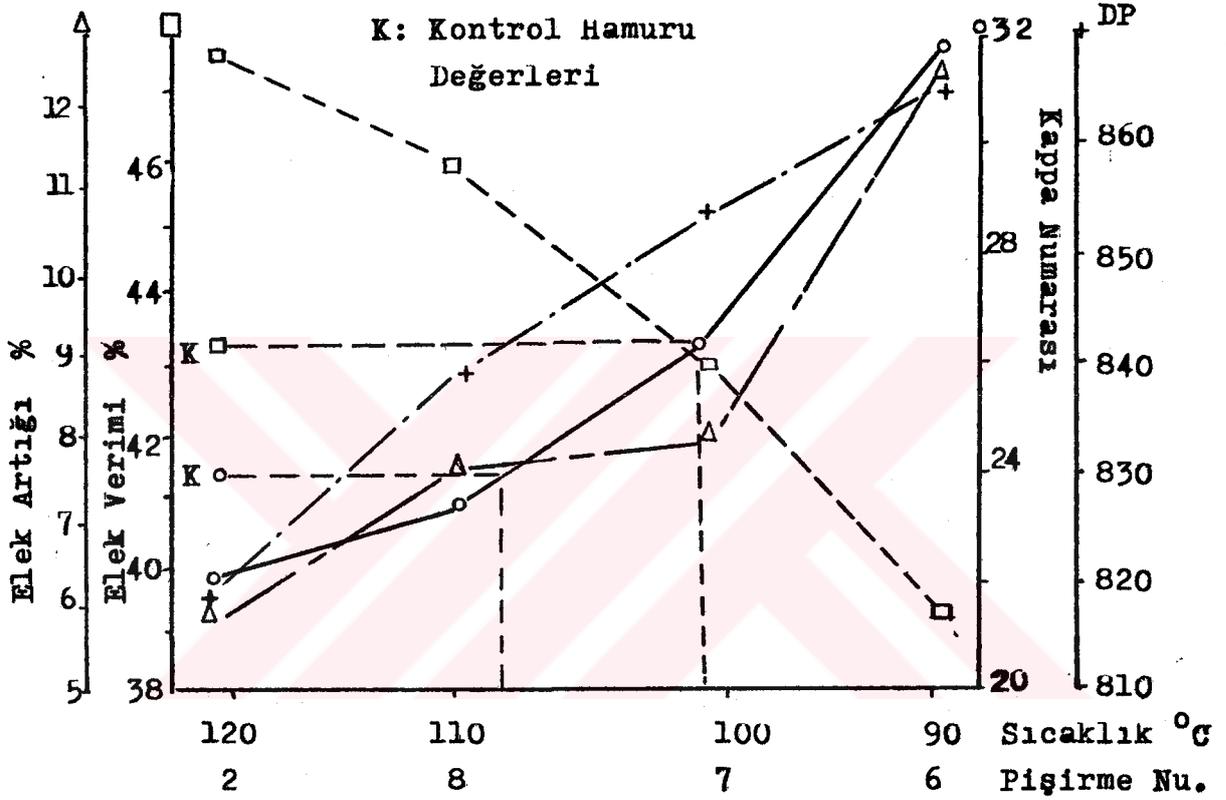
öte yandan, NaOH oranı arttıkça hamurun pişme derecesine bağlı olarak elek artığı da sürekli azalma göstermektedir. % 13-14 NaOH oranlarında biyodegrade örneklerde yeterli pişme sağlandığından kontrol hamuruyla aynı oranlarda elek artığı çıkmaktadır. Ayrıca, grafikten de izlendiği gibi, biyodegrade hamurların elek verimi, kapa numarası ve elek artığı değerleri yaklaşık % 12 NaOH oranında çakışmakta ve elek verimindeki değişim; DP, kapa numarası ve elek artığı değerleriyle ters orantılı olarak gelişme göstermektedir.

NaOH oranına göre, kontrol hamuruyla aynı elenmiş verim ve kimyasal özelliklere karşılık gelen biyodegrade hamurların grafik üzerinden enterpolasyon yoluyla belirlenen ortalama özellikleri aşağıda verilmiştir.

| Biyodegrade Hamurda; | Kontrol Hamuruyla Eşdeğer ELEK VERİMİNDE | KAPPA NUMARASINDA |
|--|---|---------------------------|
| <hr/> | | |
| Kullanılan NaOH %..... | 12.7-13..... | 14 |
| Kimyasal Mad- deden Tasarruf % | 3.0-3.3..... | 2.0 |
| Elek Verimi %...Kontrol Hamuruyla Eşdeğer..... | | 46.5 |
| Kappa Numarası..... | 28 | Kontrol Hamuruyla Eşdeğer |
| DP..... | 850-855..... | 845-850 |
| Elek Artığı %..... | 11-11.5..... | 7.5 |

Pişirme Sıcaklığı

Biyodegrade buğday sapsularının pişirilmesinde, değiştirilen pişirme sıcaklığına bağlı olarak hamurların verim değerlerinde, kappa numaralarında, elek artıkları ve DP'inde gözlenen değişim Grafik:19'te verilmiştir.



Grafik:19. Pişirme sıcaklığına bağlı olarak biyodegrade hamurların verim değerleri ve kimyasal özellikleri.

Grafik incelendiğinde, pişirme sıcaklığının düşürülmesiyle yeterli bir pişme sağlanamadığından elde edilen hamurların e-lenmiş verimleri azalırken, elek artıkları yüzdesi ve kappa numaraları artış göstermektedir. Ancak 100°C’de bile kontrol hamuruyla eşdeğer e-lenmiş verim elde edilebilmiştir. Bu nedenle, elek verimi yönüyle kontrol hamuruna oranla 20°C’lik daha az bir sıcaklık kullanımına bağlı olarak % 16-17 oranında enerji kazanımı sağlanacağı hesaplanmıştır.

Pişirme sıcaklığının artmasına paralel olarak sürekli düşme eğilimi gösteren kappa numarasının 105-110°C'de kontrol hamuruyla eşdeğer oranda gerçekleşeceği grafikten gözlenmektedir. Buna göre, biyodegrade örneklerde kontrol hamuruyla eşdeğer bir kappa numarasına 10-15°C daha az bir sıcaklık uygulamasıyla ulaşılabileceği, böylece kontrol hamuruna göre % 8.3-12.5'lük bir enerji kazanımının sağlanabileceği anlaşılmaktadır.

Düşük sıcaklık kademelerinde hamurun DP'sinde saptanan artış ise, ılımlı koşullarda pişirme çözeltisinin selüloz üzerindeki degradasyon etkisinin azalması sonucu meydana geldiği şeklinde açıklanabilir.

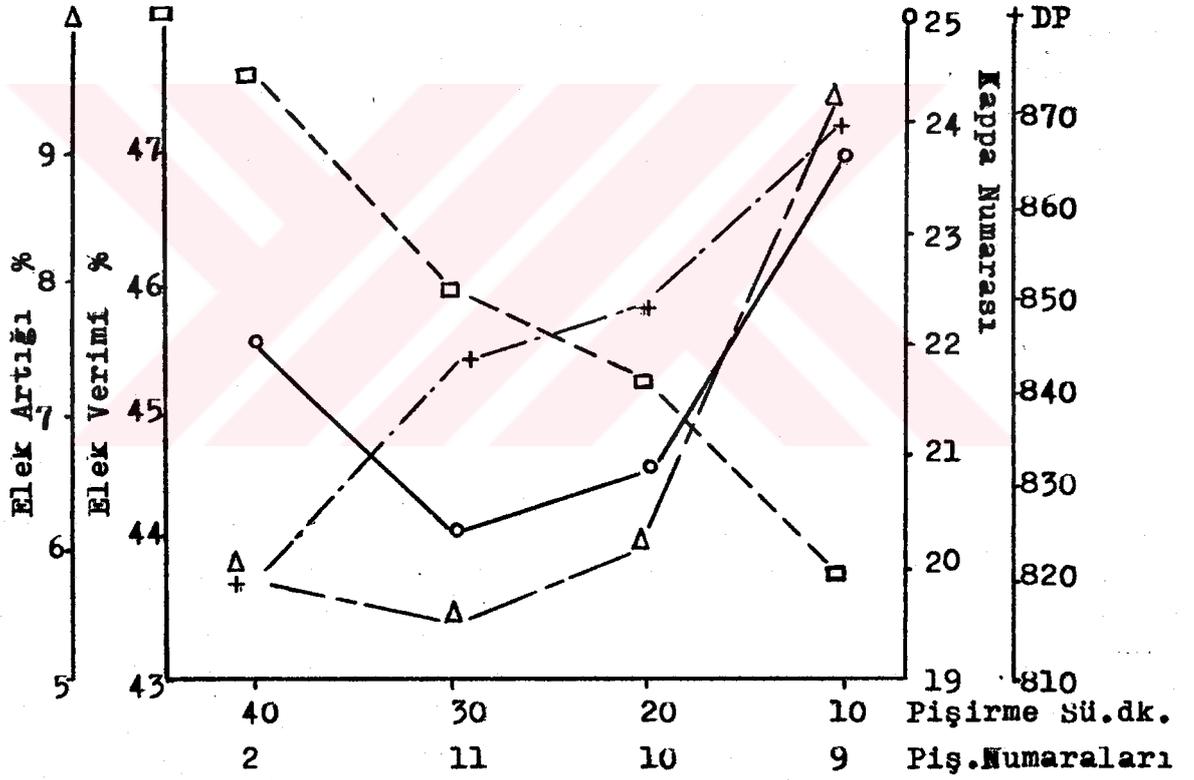
Grafikten izleneceği gibi, 100°C'nin uygulandığı pişirmede hamurun elek verimi ve kappa numarası eğrileri kesişmiş ve bu sıcaklıktan daha düşük sıcaklık derecelerinde her iki değer de olumsuz yönde gelişmiştir. Bu nedenle, pişirme sıcaklığının 100°C'nin altında uygulanması, elek verimi ve kappa numarası yönünden uygun görülmemektedir.

Pişirme sıcaklığına göre, kontrol hamuruyla aynı elenmiş verim ve kimyasal özelliklere karşılık gelen biyodegrade hamurların grafik üzerinden enterpolasyonla belirlenen yaklaşık özellikleri aşağıda verilmiştir.

| Biyodegrade Hamurda; | Kontrol Hamuruyla Eşdeğer ELEK VERİMİNDE | KAPPA NUMARASINDA |
|---|---|--------------------------------|
| Pişirme Sıcaklığı °C..... | 100..... | 105-110 |
| Sıcaklık Yönünden Enerji Tasarrufu %..... | 16-17..... | 8.3-12.5 |
| Elenmiş Verim %..Kontrol Hamuruyla Eşdeğer..... | | 45-45.5 |
| Kappa Numarası..... | 26-26.5 |Kontrol Hamuruyla Eşdeğer |
| DP..... | 850-855..... | 840 |
| Elek Artığı %..... | 8.1..... | 8.0 |

Piştirme Süresi

Piştirme sürelerine bağılı olarak biyodegrade hamurların verim değerleri, kappa numaraları ve elek artıkları ile DP'leri Grafik:20'de gösterilmiştir.



Grafik:20.Piştirme süresine bağılı olarak biyodegrade hamurların verim değerleri ve kimyasal özellikleri

Grafik incelendiğinde, daha önceki grafiklerde NaOH oranı ve pişirme sıcaklığı için koşulların şiddetlendirilmesiyle elek verimi ve hamurların kimyasal özelliklerinde gözlenen değişimlerden farklı olarak, pişirme süresinin 30 dk.nın üzerine çıkarılmasıyla kapa numarası olumsuz yönde etkilenmekte, elenmiş verim ve DP'nin gelişim seyriinde izlenen tekdüzeliğin de nisbeten bir duraklama şeklinde bozulduğu görülmektedir.

Elenmiş verim ve kapa numarası egrileri 20 dk. ya yakın bir süre içinde kesiştikten sonra her iki özellik için de olumsuz yönde gelişmiş olduğundan, biyodegrade örneklerde 20 dk.nın altındaki pişirme süreleri elek verimi ve kapa numarası yönünden sakıncalı gözükmekteyse de, 10 dk. gibi kısa bir sürede bile elde edilen hamurun elek verimi ve kapa numarası kontrol örneğiyle eşdeğer oranlardadır. Buna göre, pişirme süreleri yönüyle kontrol hamuruyla eşdeğer elenmiş verim ve kimyasal özelliklere karşılık gelen biyodegrade hamurların grafik üzerinden enterpolasyonla hesaplanan yaklaşık özellikleri şöyledir:

| Biyodegrade Hamurda; | Kontrol Hamuruyla Eşdeğer ELEK VERİMİNDE | KAPPA NUMARASINDA |
|---|---|-------------------|
| Pişirme Süresi (dk)..... | ≤ 10 | ≤ 10 |
| Süre Yönüyle Sağla- nacak Enerji Tasar- rufu(%)..... | 75 | 50-62.5 |
| Kapasite Kullanımın- da Sağlabilecek Ar- tışlar*..... | % 300 | % 300 |
| Elenmiş Verim % | Kontrol Hamuruyla Eşdeğer | |
| Kapa No | " | " |
| DP..... | 870 | |
| Elek Artığı % | Kontrol Hamuruyla Eşdeğer | |

* : Diğer pişirme koşulları sabit tutulup, pişirme süresinin kontrol Hamurundan 3/4 oranında daha kısa sürelerde uygulanabilmesine bağlı olarak üretim miktarında sağlanacak artış.

4.4.2.2. Pişirme Koşullarına Bağlı Olarak Alkali Tüketimi ve Tüketilen Alkali Miktarı ile Hamurların Bazı Kimyasal Özellikleri Arasındaki İlişkiler

Bugday saplarının NaOH-O₂ yöntemiyle pişirilmesinde pişirme koşullarının kademeli olarak değiştirilmesi sonucu pişirme sırasında tüketildiği belirlenen alkali miktarları Tablo:40'te verilmiştir.

Tablo:40. Biyodegrade hamurların elde edilmesi sırasında kullanılan ve tüketilen alkali miktarları.

| Pişirme Numarası | PİŞİRME KOŞULLARI | | | ALKALI TÜKETİMİ | | |
|------------------|-------------------|-------|-------------------|--------------------------------|------|-------|
| | NaOH | | Maksimum Sıcaklık | Max.Sıc.ta Pişirme Süresi (dk) | % | gr/lt |
| | % | gr/lt | (°C) | | | |
| 1 (Kontrol) | 16 | 17.1 | 120 | 40 | 86.5 | 14.8 |
| 2 | 16 | 17.1 | 120 | 40 | 91.4 | 15.7 |
| 3 | 10 | 10.7 | 120 | 40 | 95.0 | 10.2 |
| 4 | 12 | 12.8 | 120 | 40 | 93.0 | 11.9 |
| 5 | 14 | 15.0 | 120 | 40 | 92.9 | 13.9 |
| 6 | 16 | 17.1 | 90 | 40 | 80.6 | 13.8 |
| 7 | 16 | 17.1 | 100 | 40 | 86.2 | 14.8 |
| 8 | 16 | 17.1 | 110 | 40 | 88.8 | 15.2 |
| 9 | 16 | 17.1 | 120 | 10 | 85.7 | 14.7 |
| 10 | 16 | 17.1 | 120 | 20 | 88.7 | 15.2 |
| 11 | 16 | 17.1 | 120 | 30 | 90.9 | 15.6 |
| 12 | 14 | 15.0 | 110 | 20 | 87.1 | 13.1 |

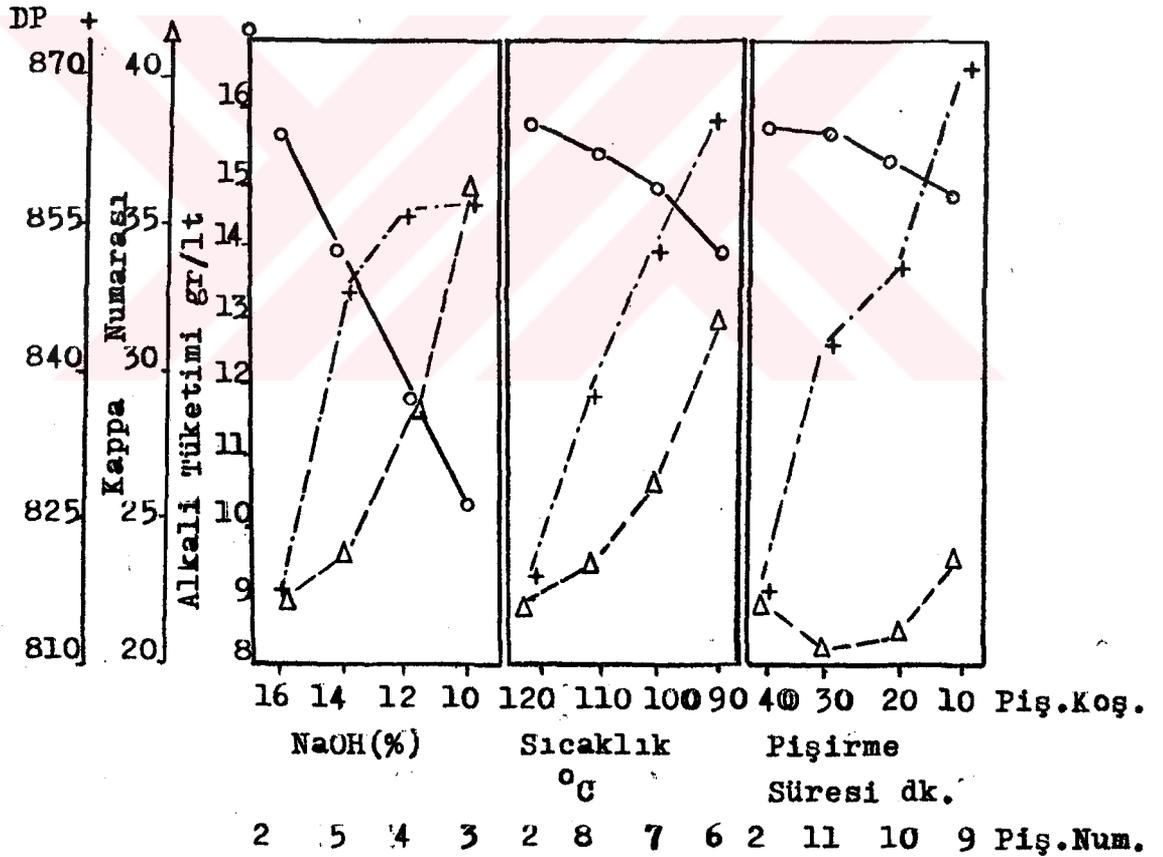
Tablo incelendiğinde, çok düşük pişirme sıcaklığı ve pişirme süresinin uygulandığı pişirmeler dışında, genel olarak biyodegrade örneklerin pişirilmesinde kontrol örneğine göre daha fazla alkali tüketilmiştir. Bunun nedeni, büyük olasılıkla

BCM'nın hücre çeperlerinde gelişmeleri sırasında çoğunlukla ge-
citleri kullanmaları ve hatta yer yer hücre çeperi parçalanma-
larıyla sonuçlanan degradasyonlara yol açarak hücrelerin daha
poröz bir yapıya kavuşturulması (Bostancı ve Yalınkılıç, 1989)
ve buna bağlı olarak pişirme çözeltisinin kısa sürede ve ılımlı
koşullarda hücrelere penetre olarak tüketilmesidir.

Tabloda, her ne kadar NaOH oranının artışıyla birlikte
alkali tüketimi %'nin azaldığı gözleniyorsa da bu azalma tüke-
tilen NaOH'in gr. miktarında gerçekleşen bir azalma değildir.
Nitekim, gr/lt olarak alkali tüketimi incelenirse; % 10 NaOH'in
% 95'i tüketildiğinde (3 nolu pişirme), pişirme sırasında 10.2
gr/lt. NaOH kullanılmakta iken, % 12 NaOH oranında 11.9 gr/lt.,-
% 14 NaOH oranında 13.9 gr/lt. NaOH tüketilmiş olmaktadır. Mak-
simum pişirme sıcaklığı ve maksimum sıcaklıktaki pişirme süre-
sinin kademeli olarak azaltılmasıyla pişirmede tüketilen alkali
miktarının azaldığı da yine tablodan görülmektedir.

Soda-oksijen pişirmelerinde alkali miktarının ayarlanması-
nın, verimde olduğu kadar hamurun viskozitesi ve mukavemeti ü-
zerinde etkili olduğu belirtilmektedir (Eroglu, 1980). Bu du-
rum, alkali tüketiminin biyodegrade hamurların verim ve fizik-
sel niteliklerinde istenilen seviyeyi düşürmeyen, ancak diğer
pişirme koşullarına da bağlı olarak daha az kimyasal madde kul-
lanıldığı ve NaOH'in büyük kısmının pişirmede tüketilip, atık
sulara kalan alkali miktarının azaltılması suretiyle geri ka-
zanma ya da çevre sorunlarının en aza indirgendigi bir optimum-
da tutulması gereğini ortaya koymaktadır.

Grafik:21'te alkali tüketimi ile, hamurların kappa numarası ve polimerizasyon derecesi arasındaki ilişki gösterilmiştir. Grafikte alkali tüketiminin % olarak verilmesi yerine, özellikle değiştirilen NaOH oranlarının uygulandığı 3,4 ve 5 nolu pişirmelerle ilgili yapılan değerlendirmelerde yanıltıcı sonuçlar vereceğinden, pişirme sırasında çözeltilerden tüketilen NaOH'in gr/lt değeri verilmiştir.



Grafik:21. Pişirmelerde tüketilen alkali miktarı ile hamurların kappa numaraları ve polimerizasyon dereceleri arasındaki ilişkiler

Grafiğe bağılı olarak yapılan inceleme ve değerlendirmelere göre, tüketilen NaOH'in gr/lt miktarı azaldıkça kappa numarası yükselmekte, pişirme sıcaklığının ve süresinin artmasıyla birlikte tüketilen alkali miktarında belirlenen artışa paralel olarak kappa numaraları düşmektedir. Pişirme koşullarının şiddetlendirilmesiyle delignifikasyon oranının arttığı, ancak pişirme süresinin 30 dk.yı geçmesi durumunda alkali tüketiminde 0.09 gr/lt.lik bir artışa karşılık kappa numarasının 1.7 birim yükselme gösterdiği saptanmıştır. O halde alkali tüketimine bağılı olarak biyodegrade hamurlarda kappa numarası yönüyle 30 dk. pişirme süresi kritik süre özelliği taşımaktadır.

Pişirme süresinin 40 dk.olarak uygulandığı 2 nolu pişirmede, kappa numarasının 30 dk. süreyle pişirilen 11 nolu hamurdan 1.7 birim daha fazla bulunması ve her iki hamurun alkali tüketimleri arasında fazla bir farklılığın görülmemesi; pişirme süresinin 30 dk.nın üzerine çıkarılması durumunda bir miktar verim artışına karşılık, biyodegrade buğday saplarında ligninin modifiye edilmesi muhtemel bazı guruplarında pişirme süresinin uzamasıyla meydana gelebilecek bir takım reaksiyonlar olabileceği düşüncesini akla getirmektedir. Bu nedenle, konu biyodegrade örneklerden soda-oksijen yöntemiyle yapılan pişirmelerde pişirme koşullarına bağılı olarak ligninde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi yönüyle araştırmaya açık görülmektedir.

Alkali tüketiminin azalmasıyla birlikte hamurun viskozitesi ve buna bağılı olarak DP artmakta, tersi durumda selülozun degradasyona uğraması nedeniyle DP'nin düştüğü grafikten izlenmektedir.

4.4.2.3. Biyodegrade Buğday Sapı Soda-Oksijen Hamurlarında, Hamurların Verim ve Kimyasal özelliklerine Göre En Uygun Pişirme Koşullarının Belirlenmesi

Buraya kadar yapılan değerlendirmelere göre, elek verimi, kapa numarası ve viskozite değerleri yönüyle en uygun gözükten pişirme koşulları aşağıdaki tabloda özetlenmiş ve pişirme koşulları en uygundan daha az uyguna doğru sıralanmış olup, yapılan t-testi ile % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde aralarında belirgin farklılık bulunmayan değerlerin altı çizilmiş, aralarında belirgin farklılık olupta birbirine yakın gözükten değerleri veren pişirme koşulları da parantez içinde ikinci uygun koşul olarak verilmiştir.

Tablo:41. Biyodegrade buğday saplarının NaOH-O₂ yöntemiyle pişirilmesiyle elde edilen hamurlarda elek verimi, kapa numarası ve hamurların viskozite değerleri yönünden en uygun özellikleri gösteren pişirme koşulları

| PİŞİRME HAMURLARIN VERİM DEĞERLERİ ve KİMY.ÖZELLİKLERİ UYGUN KOŞULLAR | | | | | | |
|---|---------------------|------------------|-------------------------|-----------------------|---------------------------------|--|
| | Kade- Elenmiş meler | Elenmiş Verim(%) | Kade- Kappa Numa. meler | Kade- Viskozite meler | Viskozite (cm ³ /gr) | |
| NaOH | <u>16</u> | 47.6 | <u>16</u> | 22.1 | <u>10</u> | 602.5 Elenmiş Verim |
| % | <u>14</u> | 46.5 | <u>14</u> | 24.0 | <u>12</u> | 601.6 ve Kappa Numa. |
| | 12 | 41.8 | 12 | 29.3 | 14 | 595.9 için; 14-16 |
| | 10 | 40.1 | 10 | 36.4 | 16 | 577.1 Viskozite için; 10-12-(14) |
| Maks. Sıcaklık °C | <u>120</u> | 47.6 | <u>120</u> | 22.1 | <u>90</u> | 607.1 Elenmiş Verim |
| | 110 | 46.0 | 110 | 23.5 | <u>100</u> | 596.9 ve Kappa Numa. |
| | 100 | 43.1 | 100 | 26.4 | 110 | 592.4 için; 120-(110) °C |
| | 90 | 39.4 | 90 | 31.8 | 120 | 577.1 Viskozite için; 90-100-(110) °C |
| Maksimum Sıc.ta Pişirme Süresi dk. | <u>40</u> | 47.6 | <u>30</u> | 20.4 | <u>10</u> | 610.0 Elek Verimi için; |
| | <u>30</u> | 46.0 | <u>20</u> | 21.0 | <u>20</u> | 596.9 30-40-(20) dk. |
| | 20 | 45.3 | 40 | 22.1 | 30 | 592.4 Kappa Numar. için; |
| | 10 | 43.8 | 10 | 23.8 | 40 | 577.1 20-30 dk. Viskozite için; 10-20-(30) dk. |

Tabloda belirtilen uygun koşulların bireysel olarak, diğer pişirme koşullarının sabit tutulması durumunda hamurların verim ve kimyasal özelliklerinde en iyi sonucu vereceği söylenebilir. Nitekim, tablo değerlerinden % 14 NaOH oranı, 110°C pişirme sıcaklığı ve 20 dk. pişirme süresi seçilerek yapılan 12 nolu pişirmede kontrol pişirmesiyle yaklaşık aynı oranda elek verimi elde edilebilmiş, hamurun kappa numarasında 6 birimlik bir artışla karşılaşılmış ve viskozite 7 birim daha yüksek bulunmuştur. Bu nedenle, biyodegrade buğday saplarından kâğıt hamuru üretilirken, kâğıt hamurlarının ve bu hamurlardan elde edilmesi amaçlanan kâğıtların kullanım yerinde istenilen özelliklerle birlikte pişirme koşulları arasındaki etkileşimlerin de dikkate alınması gerektiği sonucu çıkarılmıştır.

4.4.2.4. Biyodegrade Buğday Saplarından Elde Edilen NaOH-O₂ Hamurlarının Dövme Sürelerine Göre Kazandıkları Serbestlik Dereceleri

Biyodegrade hamurların dövme sürelerine göre kazandıkları serbestlik dereceleri Tablo:42'te verilmiştir.

Tablo:42.Biyodegrade hamurların pişirme koşullarına bağlı olarak dövme sürelerine göre kazandıkları serbestlik dereceleri

| Pişirme Koşulları | Pişirme No | DÖVME KADEMELERİ | | | | | |
|---------------------------------|-------------|------------------|------|------|------|--------|---|
| | | 0 | 5 | 10 | 15 | Dakika | |
| NaOH Oranı % 16 | 1 (Kontrol) | 31.5 | 43.5 | 58.5 | 72.2 | SR° | |
| Sıcaklık 120°C | 2 | 24.5 | 41.7 | 57.2 | 70.7 | " | |
| Süre 40 dk. | | | | | | | |
| NaOH % | 14 | 5 | 27.5 | 42.0 | 58.7 | 73.5 | " |
| | 12 | 4 | 29.0 | 43.2 | 58.0 | 72.7 | " |
| | 10 | 3 | 28.2 | 44.0 | 60.0 | 74.2 | " |
| Sıcaklık °C | 110 | 8 | 27.7 | 44.0 | 61.0 | 73.5 | " |
| | 100 | 7 | 31.2 | 44.5 | 59.2 | 74.0 | " |
| | 90 | 6 | 30.7 | 47.7 | 62.5 | 77.0 | " |
| Süre dk. | 30 | 11 | 28.2 | 43.5 | 61.2 | 76.0 | " |
| | 20 | 10 | 30.7 | 43.5 | 58.7 | 72.0 | " |
| | 10 | 9 | 32.5 | 43.7 | 58.0 | 72.2 | " |
| % 14 NaOH 110°C Sıc. 20 dk. Sü. | | | | | | | |
| | 12 | 31.5 | 48.5 | 64.7 | 73.7 | " | |

Tablodan, kontrol hamuruyla aynı koşullarda elde edilen 2 nolu biyodegrade hamurun dövme kademelerine bağlı olarak kontrol hamuruna göre daha düşük serbestlik dereceleri verdiği, bir başka deyişle daha zor dövüldüğü görülmektedir. Oysa, BCM'nın mikrostrüktürel yapıda gerçekleştirdiği değişimler nedeniyle biyodegrade hamurların daha kolay dövüleceği, böylece dövmede bir miktar enerji tasarrufu sağlanacağı düşüncesi akla gelebilir.

Konuyla ilgili olarak, Termomekanik Hamur Üretiminde biyolojik ön işlemin uygulanmasıyla yapılan bir çalışmada da biyodegrade hamurların kontrol hamuruna oranla daha zor dövüldüğü saptanmış ve bunun materyallerde bulunan hemiselülozun degradasyonundan ileri gelebileceği düşüncesiyle hammaddelere mantarların kolayca metabolize edebildiği glukoz katılarak dövmede % 25-30 oranında enerji tasarrufu sağlanabilmektedir (Bar-Lev et.al., 1982).

Hamurda bulunan hemiselülozların suyu emerek liflerin şişmesine yardım ettiği, liflerin plastikleşmesi üzerine olumlu etki yaptığı, bunların sonucunda da dövme kademesinde süreyi kısaltıp enerji tüketimini artırdığı bilinmektedir (Bostancı, 1982; Eroglu, 1985; Bostancı, 1987) Mantarın hücre çeperinde lignini degrade etmede kolayca metabolize ederek yararlandığı hemiselülozların (Eriksson ve Kirk, 1985) önce biyolojik ön işlem aşamasında, geri kalan kısmının da kısmen pişirmede degradasyona uğradığı göz önüne alınırsa, 2 nolu biyodegrade hamurda kontrol hamuruna oranla sınırlı da olsa meydana gelen serbestlik derecesi düşüşlerinin hamurdan hemiselülozların ayrılmış olmasından ya da parçalanmasından kaynaklandığı sonucuna varılabilir.

Pişirme koşullarının kademeler halinde azaltılarak uygulandığı pişirmelerde, kontrol hamuruna oranla aynı dövme sürelerinde dikkate değer ölçüde yüksek serbestlik dereceleri elde edilmiştir. Bu durum ılımlı koşullarda hemiselülozların hamurda daha fazla bulunması nedeniyle açıklanabilir.

Kontrol hamuruna oranla aynı dövme sürelerinde daha yüksek serbestlik derecelerinin elde edildiği pişirmeler, dövülmemiş hamurlarda 9 nolu pişirme; 5 dk. dövme süresi için 3,6,7,8,9, ve 12 nolu pişirmeler, 10 dk.dövme süresinde 3,6,7,8,10,11 ve 12 nolu pişirmeler, 15 dk. dövme süresinde de 3,4,5,6,7,8,11 ve 12 nolu pişirmelerdir. Söz konusu bu pişirmeler ise, optimal koşullar olarak bildirilen pişirme koşulları altındaki kademe-lerde elde edilen hamurlara ait olduğundan, daha ılımlı koşul-larda pişirilen biyodegrade buğday sapı hamurlarının özellikle 10 ve 15 dk. ve daha az olarak da 5 dk. süreli dövme kademele-rinde kontrol örneğine oranla daha kolay dövülerek, enerji ta-sarrufu sağlanabileceği söylenebilir.

Görüldüğü üzere, konu biyodegrade hamurlarda mikroskopik yapıda gerçekleştirilen değişimler ve hemiselüloz degradasyonu-na bağlı olarak dövmede istenilen enerji tasarrufu sağlanmasına yönelik çalışmaların yapılması yönüyle araştırmaya açıktır.

4.4.2.5. NaOH-O₂ Yöntemiyle Buğday Saplarından Elde Edilen Kâğıt Hamurlarının Fiziksel Özellikleri

Buğday sapsarı kontrol ve biyodegrade örneklerinden elde edilen kâğıt hamurlarından yapılan laboratuvar deney kâğıtlarının fiziksel özelliklerinden kopma uzunluğu, patlama ve yırtılma indisleri ile parlaklıkları dövme sürelerine bağılı olarak Tablo:43,44,45 ve 46 da; diğere fiziksel özellikleri de Tablo: 47'de verilmiştir.

Tablo:43. Biyodegrade buğday sapsı NaOH-O₂ hamurlarının kopma uzunlukları

| Pisirme Numaraları | KOPMA UZUNLUKLARI (km.) | | | | | | | |
|--------------------|-------------------------|-----------|------|----------|------|----------|------|----------|
| | 0 | | 5 | | 10 | | 15 | |
| | Ort. | Std.Sapm. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. |
| 1 (Kontrol) | 6.05 | 0.51 | 7.09 | 0.42 | 7.32 | 0.54 | 7.35 | 0.42 |
| 2 | 4.18 | 0.22 | 5.43 | 0.56 | 5.40 | 0.33 | 5.92 | 0.36 |
| 3 | 4.67 | 0.32 | 5.33 | 0.34 | 5.52 | 0.27 | 5.91 | 0.38 |
| 4 | 4.30 | 0.32 | 5.64 | 0.35 | 6.04 | 0.34 | 5.84 | 0.38 |
| 5 | 4.57 | 0.24 | 6.12 | 0.25 | 5.90 | 0.44 | 5.91 | 0.34 |
| 6 | 5.26 | 0.27 | 6.79 | 0.33 | 6.86 | 0.32 | 6.70 | 0.31 |
| 7 | 5.52 | 0.49 | 6.50 | 0.45 | 7.37 | 0.30 | 7.22 | 0.42 |
| 8 | 4.27 | 0.37 | 5.82 | 0.20 | 6.19 | 0.34 | 6.20 | 0.33 |
| 9 | 6.84 | 0.41 | 7.69 | 0.47 | 7.53 | 0.68 | 7.64 | 0.54 |
| 10 | 5.24 | 0.32 | 6.00 | 0.38 | 6.66 | 0.57 | 7.08 | 0.48 |
| 11 | 5.30 | 0.37 | 6.50 | 0.37 | 6.58 | 0.34 | 7.06 | 0.43 |
| 12 | 5.71 | 0.40 | 6.37 | 0.38 | 6.79 | 0.38 | 6.81 | 0.62 |

Tablo:44.Biyodegrade buğday sapı NaOH-O₂ hamurlarının patlama indisleri

| Pişirme Numaraları | PATLAMA İNDİSLERİ kPa.m ² /gr | | | | | | | |
|--------------------|--|-----------|------|----------|------|----------|------|----------|
| | Dövme Kademeleri (dk.) | | | | | | | |
| | 0 | | 5 | | 10 | | 15 | |
| | Ort. | Std.Sapm. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. |
| 1 (Kontrol) | 3.36 | 0.22 | 4.05 | 0.11 | 4.18 | 0.12 | 4.25 | 0.10 |
| 2 | 2.24 | 0.12 | 3.01 | 0.11 | 3.16 | 0.09 | 3.22 | 0.11 |
| 3 | 2.25 | 0.09 | 2.87 | 0.08 | 2.88 | 0.12 | 3.16 | 0.12 |
| 4 | 2.11 | 0.18 | 2.91 | 0.13 | 3.20 | 0.11 | 3.21 | 0.08 |
| 5 | 2.32 | 0.11 | 3.07 | 0.10 | 3.19 | 0.10 | 3.27 | 0.04 |
| 6 | 2.58 | 0.08 | 3.33 | 0.12 | 3.60 | 0.10 | 3.60 | 0.15 |
| 7 | 2.58 | 0.09 | 3.42 | 0.14 | 3.61 | 0.11 | 3.67 | 0.17 |
| 8 | 3.23 | 0.08 | 2.84 | 0.10 | 3.17 | 0.12 | 3.27 | 0.15 |
| 9 | 2.13 | 0.15 | 3.46 | 0.14 | 3.58 | 0.23 | 3.64 | 0.21 |
| 10 | 2.40 | 0.20 | 3.11 | 0.17 | 3.28 | 0.16 | 3.24 | 0.21 |
| 11 | 2.38 | 0.14 | 2.97 | 0.20 | 3.31 | 0.19 | 3.26 | 0.29 |
| 12 | 2.81 | 0.15 | 3.43 | 0.06 | 3.45 | 0.12 | 3.48 | 0.42 |

Tablo:45.Biyodegrade buğday sapı NaOH-O₂hamurlarının yırtılma indisleri

| Pişirme Numaraları | YIRTILMA İNDİSLERİ (mNm ² /gr) | | | | | | | |
|--------------------|---|----------|------|----------|------|----------|------|----------|
| | Dövme Kademeleri (dk.) | | | | | | | |
| | 0 | | 5 | | 10 | | 15 | |
| | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. |
| 1 (Kontrol) | 7.15 | 0.18 | 6.26 | 0.11 | 5.34 | 0.07 | 4.96 | 0.11 |
| 2 | 5.54 | 0.14 | 4.65 | 0.11 | 4.30 | 0.17 | 4.10 | 0.17 |
| 3 | 4.63 | 0.13 | 4.62 | 0.31 | 3.53 | 0.16 | 3.72 | 0.26 |
| 4 | 5.03 | 0.22 | 5.02 | 0.36 | 4.25 | 0.36 | 3.57 | 0.22 |
| 5 | 4.93 | 0.16 | 4.15 | 0.16 | 4.23 | 0.52 | 3.43 | 0.25 |
| 6 | 4.82 | 0.21 | 3.74 | 0.24 | 3.40 | 0.12 | 3.32 | 0.17 |
| 7 | 4.83 | 0.25 | 4.28 | 0.16 | 3.72 | 0.23 | 3.56 | 0.15 |
| 8 | 5.26 | 0.31 | 4.73 | 0.14 | 3.88 | 0.21 | 3.61 | 0.29 |
| 9 | 4.08 | 0.14 | 4.11 | 0.21 | 3.83 | 0.24 | 3.54 | 0.35 |
| 10 | 4.87 | 0.28 | 4.36 | 0.21 | 3.95 | 0.14 | 3.65 | 0.47 |
| 11 | 4.81 | 0.18 | 4.20 | 0.22 | 4.09 | 0.28 | 3.65 | 0.37 |
| 12 | 4.47 | 0.22 | 3.92 | 0.16 | 3.85 | 0.34 | 3.35 | 0.23 |

Tablo:46. Biyodegrade buğday sapı NaOH-O₂hamurlarının parlaklık değerleri.

| PARLAKLIK DERECELERİ (% MgO) | | | | | | | | | |
|------------------------------|------------------------|----------|-------|----------|-------|----------|-------|-----------|--|
| Pişirme Numaraları | Dövme Kademeleri (dk.) | | | | | | | | |
| | 0 | | 5 | | 10 | | 15 | | |
| | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sap. | Ort. | Std.Sapma | |
| 1 (Kontrol) | 51.19 | 0.16 | 49.83 | 0.17 | 48.94 | 0.16 | 47.19 | 0.28 | |
| 2 | 59.25 | 0.30 | 58.11 | 0.81 | 57.47 | 0.35 | 56.59 | 0.28 | |
| 3 | 53.11 | 0.15 | 52.28 | 0.25 | 50.14 | 0.17 | 49.02 | 0.23 | |
| 4 | 54.12 | 0.30 | 52.47 | 0.36 | 51.34 | 0.31 | 50.33 | 0.16 | |
| 5 | 58.95 | 0.35 | 58.68 | 0.28 | 57.91 | 0.14 | 55.91 | 0.46 | |
| 6 | 55.86 | 0.06 | 54.70 | 0.13 | 52.79 | 0.17 | 51.06 | 0.34 | |
| 7 | 57.55 | 0.64 | 55.56 | 0.37 | 53.90 | 0.22 | 52.63 | 0.52 | |
| 8 | 59.00 | 0.13 | 57.38 | 0.17 | 56.02 | 0.42 | 55.51 | 0.42 | |
| 9 | 56.62 | 0.22 | 55.14 | 0.78 | 54.61 | 0.46 | 52.19 | 0.35 | |
| 10 | 59.13 | 0.52 | 58.01 | 0.37 | 56.80 | 0.25 | 55.25 | 0.32 | |
| 11 | 59.44 | 0.24 | 58.36 | 0.23 | 56.85 | 0.29 | 56.00 | 0.21 | |
| 12 | 54.92 | 0.16 | 53.91 | 0.21 | 52.38 | 0.33 | 50.42 | 0.34 | |

Tablo:47.Biyodegrade buğday sapı NaOH-O₂ hamurlarının; rutubet,gramaj,kalınlık,yoğunluk,hacimlilik,baskı opaklığı ve hava geçirgenliği değerleri

| Pisirme Noları | Dövme Kademe (dk) | Rutubet % | Gramaj (gr/m ²) | | Kalınlık (μ) | | Yoğunluk (gr/cm ³) | Hacimlilik (cm ³ /gr) | Baskı Opaklığı | Hava Geçirgenliği (sn) | |
|----------------|-------------------|-----------|-----------------------------|------------|--------------|------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|------------------------|------------|
| | | | Ort. | Std. Sapma | Ort. | Std. Sapma | | | | Ort. | Std. Sapma |
| 1 (Kont.) | 0 | 4.07 | 70.21 | 1.04 | 98.1 | 2.20 | 0.716 | 1.40 | 88.69 | 32.7 | 2.7 |
| | 5 | 7.41 | 70.35 | 0.76 | 93.2 | 3.20 | 0.755 | 1.32 | 87.20 | 125.5 | 7.2 |
| | 10 | 8.01 | 68.75 | 0.61 | 87.1 | 1.31 | 0.789 | 1.27 | 85.08 | 406.8 | 7.9 |
| | 15 | 10.75 | 69.16 | 0.24 | 83.3 | 1.93 | 0.830 | 1.20 | 83.22 | 1173.4 | 26.6 |
| 2 | 0 | 7.60 | 75.89 | 1.92 | 117.0 | 3.52 | 0.649 | 1.54 | 89.52 | 9.7 | 2.5 |
| | 5 | 7.22 | 74.98 | 0.55 | 105.6 | 3.53 | 0.710 | 1.41 | 88.43 | 38.8 | 2.5 |
| | 10 | 9.09 | 75.21 | 0.47 | 102.4 | 4.33 | 0.734 | 1.36 | 87.63 | 114.9 | 9.1 |
| | 15 | 9.28 | 74.26 | 0.83 | 97.7 | 3.49 | 0.760 | 1.32 | 83.53 | 485.3 | 11.6 |
| 3 | 0 | 5.83 | 70.44 | 1.04 | 109.9 | 4.35 | 0.640 | 1.56 | 88.72 | 8.0 | 0.6 |
| | 5 | 6.07 | 68.57 | 0.63 | 97.3 | 2.56 | 0.705 | 1.42 | 89.21 | 45.8 | 1.9 |
| | 10 | 5.26 | 67.66 | 0.45 | 94.2 | 2.95 | 0.718 | 1.39 | 86.76 | 201.5 | 0.4 |
| | 15 | 2.78 | 67.66 | 0.25 | 89.9 | 3.36 | 0.753 | 1.33 | 85.07 | 529.6 | 12.1 |
| 4 | 0 | 4.53 | 74.85 | 1.51 | 116.3 | 3.25 | 0.644 | 1.55 | 90.58 | 6.6 | 1.5 |
| | 5 | 7.57 | 73.98 | 0.66 | 106.1 | 2.97 | 0.697 | 1.43 | 88.96 | 39.9 | 1.8 |
| | 10 | 5.84 | 72.98 | 0.73 | 101.0 | 3.57 | 0.723 | 1.38 | 87.53 | 143.0 | 5.8 |
| | 15 | 6.09 | 73.71 | 0.57 | 98.1 | 3.84 | 0.767 | 1.30 | 86.27 | 493.2 | 10.2 |
| 5 | 0 | 6.25 | 75.26 | 0.91 | 113.4 | 2.37 | 0.644 | 1.51 | 89.19 | 8.1 | 1.2 |
| | 5 | 5.35 | 75.17 | 0.50 | 106.4 | 2.54 | 0.706 | 1.41 | 87.95 | 30.9 | 3.6 |
| | 10 | 7.26 | 73.30 | 0.86 | 101.3 | 4.92 | 0.724 | 1.38 | 85.91 | 114.9 | 7.2 |
| | 15 | 5.93 | 72.98 | 0.40 | 97.3 | 5.29 | 0.750 | 1.33 | 85.60 | 593.9 | 21.1 |
| 6 | 0 | 4.24 | 74.21 | 1.28 | 117.9 | 3.23 | 0.629 | 1.59 | 86.72 | 17.7 | 0.4 |
| | 5 | 6.90 | 73.12 | 1.06 | 109.3 | 2.84 | 0.669 | 1.49 | 84.48 | 70.7 | 1.1 |
| | 10 | 7.00 | 72.62 | 0.37 | 107.6 | 3.41 | 0.675 | 1.48 | 81.00 | 222.9 | 2.3 |
| | 15 | 6.99 | 72.08 | 0.54 | 106.3 | 4.03 | 0.678 | 1.47 | 77.48 | 1479.4 | 9.9 |
| 7 | 0 | 6.34 | 73.26 | 0.44 | 117.2 | 2.97 | 0.625 | 1.60 | 86.69 | 14.6 | 1.0 |
| | 5 | 8.03 | 72.07 | 0.53 | 108.9 | 3.27 | 0.662 | 1.51 | 85.04 | 47.5 | 9.5 |
| | 10 | 7.89 | 70.57 | 0.37 | 103.8 | 3.38 | 0.680 | 1.47 | 81.43 | 245.0 | 9.5 |
| | 15 | 8.53 | 70.80 | 0.25 | 101.3 | 3.59 | 0.699 | 1.43 | 79.33 | 1773.5 | 7.1 |
| 8 | 0 | 6.68 | 74.39 | 0.73 | 118.3 | 2.37 | 0.629 | 1.59 | 88.49 | 7.7 | 0.9 |
| | 5 | 3.80 | 72.98 | 0.55 | 109.5 | 3.13 | 0.666 | 1.50 | 86.75 | 39.0 | 4.0 |
| | 10 | 6.34 | 73.20 | 0.48 | 103.9 | 4.19 | 0.704 | 1.42 | 86.50 | 140.5 | 8.5 |
| | 15 | 9.09 | 72.44 | 0.34 | 99.9 | 4.22 | 0.725 | 1.38 | 83.25 | 491.6 | 11.8 |
| 9 | 0 | 8.72 | 70.71 | 0.83 | 109.9 | 4.48 | 0.643 | 1.55 | 85.29 | 28.1 | 4.6 |
| | 5 | 7.85 | 70.48 | 0.36 | 102.8 | 3.34 | 0.686 | 1.46 | 84.67 | 102.7 | 12.3 |
| | 10 | 9.68 | 70.02 | 0.82 | 101.8 | 4.19 | 0.688 | 1.45 | 81.73 | 411.3 | 14.2 |
| | 15 | 8.93 | 69.98 | 0.87 | 97.9 | 5.74 | 0.715 | 1.40 | 78.58 | 1592.6 | 6.0 |
| 10 | 0 | 7.13 | 75.03 | 0.99 | 119.2 | 3.61 | 0.629 | 1.59 | 86.35 | 11.1 | 0.6 |
| | 5 | 9.61 | 73.66 | 0.71 | 110.6 | 4.02 | 0.666 | 1.50 | 85.69 | 44.5 | 4.8 |
| | 10 | 6.98 | 72.98 | 1.05 | 106.8 | 5.25 | 0.683 | 1.46 | 86.71 | 197.1 | 5.0 |
| | 15 | 7.69 | 72.93 | 0.48 | 106.8 | 2.77 | 0.683 | 1.46 | 83.24 | 952.9 | 27.5 |
| 11 | 0 | 6.22 | 73.62 | 1.09 | 118.2 | 4.30 | 0.623 | 1.60 | 91.08 | 10.6 | 2.0 |
| | 5 | 5.99 | 71.66 | 0.66 | 107.2 | 2.81 | 0.668 | 1.49 | 89.65 | 40.9 | 6.2 |
| | 10 | 9.09 | 71.94 | 0.53 | 104.2 | 3.26 | 0.690 | 1.45 | 86.82 | 160.1 | 6.3 |
| | 15 | 7.88 | 71.44 | 0.31 | 101.3 | 4.99 | 0.705 | 1.42 | 85.02 | 952.0 | 7.2 |
| 12 | 0 | 6.65 | 74.66 | 0.99 | 118.5 | 3.08 | 0.630 | 1.59 | 86.89 | 18.9 | 2.4 |
| | 5 | 7.89 | 73.07 | 0.55 | 114.4 | 4.73 | 0.639 | 1.56 | 84.57 | 82.9 | 7.3 |
| | 10 | 8.37 | 72.17 | 0.93 | 103.2 | 4.39 | 0.699 | 1.43 | 82.66 | 312.9 | 8.7 |
| | 15 | 8.87 | 72.48 | 0.44 | 102.2 | 5.06 | 0.709 | 1.41 | 80.52 | 1483.1 | 9.0 |

İlgili tablolar incelendiğinde, dövme süresinin artmasına paralel olarak kâğıtların kalınlıkları, hacimlilik değerleri, yırtılma indisi, parlaklıkları ve hava geçirgenlikleri ile baskı opasitelerinin düşüş gösterdiği, diğer fiziksel niteliklerden yoğunluk, kopma ve patlama indislerinin kademeli bir şekilde arttığı görülmektedir. Fiziksel değerlerde dövme süresiyle birlikte saptanan bu artış ve azalışlar kâğıtların fiziksel özelliklerinin dövme ile değişiminin genel ilkelerine tümüyle uygunluk göstermektedir (Eroglu, 1985; Bostancı, 1985; Caulfield ve Gunderson, 1988).

Kontrol hamurundan elde edilen kâğıtların yoğunlukları, biyodegrade hamurların kâğıtlarından daha yüksek olmuştur. Lif tipi, dövme derecesi, lif kırıntısı miktarı, liflerin inceliği ve esnekliği ile hamurun hemiselüloz miktarına bağlı olarak değiştiği bildirilen yoğunluk değerinin (Casey, 1966), biyodegrade hamurların kâğıtlarında bir miktar daha düşük olarak gerçekleşmesi; sayılan bu özelliklerin, özellikle hemiselülozların biyodegradasyondan zarar görmesi (Eriksson, 1985) nedenlerinden ileri gelebilir.

Tüm hamurlarda dövme miktarının artmasına paralel olarak hava geçirgenliği azalmıştır (SCAN-P 19:66). Kontrol hamurundan elde edilen kâğıtların hava geçirgenliği, aynı koşullarda pişirilen 2 nolu biyodegrade hamurdan daha düşüktür. Ancak, 90°C ve 100°C sıcaklık kademelerinin uygulandığı 6 ve 7 nolu pişirmele- rin 15 dk. süreyle dövülen hamurları, 10 dk. süreyle pişirilen 9 nolu hamurun 10dk. ve 15 dk. dövülen hamurları ve 12 nolu hamurun 15 dk. süreyle dövülen hamurları, pişirme koşullarına bağlı olarak kontrol hamuruna göre daha düşük hava geçirgenliği değerleri vermiştir. Böylece, biyodegrade hamurlarda hava geçirgenliğinin istendiği veya istenmediği kullanım yerlerine göre pişirme koşullarında ve dövme kademelerinde gerekli değişikliklerin yapılabileceği görülmektedir.

Diğer yandan, kontrol hamuru kâğıtlarının baskı opasitele-ri, aynı koşullarda pişirilen 2 nolu biyodegrade hamur kağıtlarından dövme kademelerine göre yaklaşık 1'er birim daha düşük bulunmuştur. Biyodegrade hamurlarda pişirme koşullarından NaOH oranının baskı opasitesi üzerine fazlaca bir etkisi görülmezken, pişirme sıcaklığı ve sürenin azaltılması ile baskı opasitesinin düştüğü belirlenmiştir.

Kontrol hamuruyla aynı koşullarda elde edilen 2 nolu biyodegrade hamurun, ayrıca % 10 ve % 14 NaOH oranlarıyla pişirilen 3 ve 5 nolu hamurlar ile 30 dk.süreyle pişirilen 11 nolu hamurun baskı opaklığının kontrol hamuruna oranla daha fazla bulunması, biyodegrade hamurlardan daha mat kâğıtların üretilebileceğini göstermektedir. 110°C pişirme sıcaklığında elde edilen 8 nolu hamurun baskı opaklığı da hemen hemen kontrol hamuruna eşdeğerdir.

Hemiselülozca fakir olan hamurların kâğıtlarının, hemiselülozca zengin olanlara oranla daha mat olduğu(Bostancı, 1987) belirtildiğinden, biyodegrade örneklerden elde edilen kâğıtların baskı opaklığının yüksekliği, hemiselülozların hamurdan ayrılma oranının kontrol hamurundan daha yüksek olmasıyla izah edilebilir.

Hemiselülozların gerek pişirme sırasında gerekse daha sonra ağartılacak hamurlarda uygulanan alkali ekstraksiyonunda hamurdan ayrılması hamurların renk dayanıklılığını artırdığı bildirilmektedir(Bostancı, 1987). Biyodegradasyonda önemli ölçüde azaltılan hemiselülozların (Eriksson, 1985) pişirme sırasında da hamurdan ayrılması, biyodegrade hamurlarının renk stabilite-lerinin olumlu yönde etkileneceği kanaatini uyandırmaktadır.

4.4.2.6. Biyodegrade Buğday Sapı Hamurlarının 50 SR°'deki Fiziksel Nitelikleri ve Kontrol Hamuruyla Karşılaştırılması

Kâğıtların önemli fiziksel özellikleri üzerinde ayrıntılı değerlendirme ve istatistiksel analizlerin yapılarak değişkenlerin karşılıklı ilişkilerini araştırabilmek amacıyla literatürde standart bir değer olarak kabul edilen 50 SR°'si esas alınmış ve bu Schopper derecesinde hamurların fiziksel nitelik değerleri enterpolasyon yoluyla hesaplanarak Tablo:48'de verilmiştir.

Tablodaki veriler genel olarak incelendiğinde, biyodegrade hamurların parlaklık değerlerinde kontrol hamuruna oranla meydana gelen %4.1 ile % 17.9'lik artışlar dışında kalan diğer fiziksel özelliklerinde(9 nolu hamurun kopma uzunluğu hariç) düşüşler olduğu görülmektedir. Bu düşüşlerin BCM tarafından lignin modifikasyonu ve degradasyonu sırasında bir miktar selülozun da degrade edilmesinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Nitekim, Tablo:22'de verilen kimyasal analiz sonuçlarından da biyodegradasyon sonunda selülozun % 2.55 oranında degrade edildiğinin tesbit edilmiş olması bu görüşü kuvvetlendirmektedir.

Tablo:48. Biyodegrade buğday sapı hamurlarının 50 SR*'ndeki fiziksel nitelikleri

| Pişirme Numaraları | Kopma Uzunluğu (km.) | | Patlama Indisi [kPa.m ² /gr] | | Yırtılma Indisi [mNm ² /gr] | | Parlaklık (% MgO) | |
|--------------------|----------------------|------------|---|------------|--|------------|-------------------|------------|
| | Ort. | Std. Sapma | Ort. | Std. Sapma | Ort. | Std. Sapma | Ort. | Std. Sapma |
| 1 (Kontrol) | 7.19 | 0.48 | 4.10 | 0.12 | 5.86 | 0.09 | 49.45 | 0.16 |
| 2 | 5.41 | 0.44 | 3.08 | 0.10 | 4.46 | 0.14 | 57.76 | 0.55 |
| 3 | 5.40 | 0.32 | 2.87 | 0.09 | 4.21 | 0.25 | 51.47 | 0.22 |
| 4 | 5.82 | 0.34 | 3.04 | 0.13 | 4.67 | 0.36 | 51.95 | 0.34 |
| 5 | 6.01 | 0.35 | 3.13 | 0.10 | 4.19 | 0.34 | 58.31 | 0.21 |
| 6 | 6.80 | 0.36 | 3.38 | 0.20 | 3.69 | 0.24 | 54.40 | 0.24 |
| 7 | 6.82 | 0.45 | 3.49 | 0.17 | 4.07 | 0.18 | 54.95 | 0.33 |
| 8 | 5.95 | 0.33 | 2.95 | 0.11 | 4.43 | 0.20 | 56.90 | 0.15 |
| 9 | 7.62 | 0.56 | 3.51 | 0.18 | 3.99 | 0.22 | 54.91 | 0.64 |
| 10 | 6.28 | 0.26 | 3.18 | 0.11 | 4.18 | 0.17 | 57.53 | 0.28 |
| 11 | 6.53 | 0.39 | 3.09 | 0.13 | 4.16 | 0.19 | 57.80 | 0.32 |
| 12 | 6.41 | 0.38 | 3.43 | 0.06 | 3.91 | 0.18 | 53.77 | 0.22 |

1 nolu kontrol hamurundan elde edilen kâğıtların fiziksel özellikleri ile aynı koşullarda pişirilen biyodegrade hamur kâğıtları ve daha sonra değiştirilen pişirme koşullarına göre elde edilen biyodegrade hamurların 50 SR^o'ndeki fiziksel özellikleri t-testi ile % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde karşılaştırılmış ve test sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo:49.Kontrol hamuruyla biyodegrade buğday sapı NaOH-O₂ hamurlarının 50 SR^o'ndeki fiziksel özellikler yönüyle karşılaştırılmasına ilişkin t-testi sonuçları

| Biyodegrade Hamurların Pişirme Numaraları | FİZİKSEL ÖZELLİKLER | | | |
|---|---------------------|-----------------------------|---------------------------|------------|
| | Kopma Uzunl. | Patlama Ind. | Yırtılma Ind. | Parlaklık |
| | KONTROL HAMU. | KONTROL HAMU. | KONTROL HAMU. | KONTROL H. |
| | 7.19 km. | 4.10 kPa.m ² /gr | 5.86 mNm ² /gr | 49.45 %MgO |
| 2 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 3 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 4 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 5 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 6 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 7 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 8 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 9 | 0 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 11 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 12 | 1 | 1 | 1 | 1 |

Tabloda kontrol hamuruyla aralarındaki farklılığın belirgin olduğu biyodegrade hamurların karşısına 1, farklılığın önemsiz bulunduğu hamurların karşısına ise 0 konmuştur. Buna göre, biyodegrade hamurlardan 6, 7 ve 9 nolu hamurların kopma uzunluğu yönünden kontrol hamuruyla önemli bir farklılık göstermediği, ancak biyodegrade hamurlarda patlama ve yırtılma indislerinde saptanan azalmalar ile parlaklık değerlerinde gerçekleşen artışların % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde önemli olduğu saptanmış bulunmaktadır.

Kopma uzunluğu değerlerinde, düşük pişirme sıcaklıkları ve kısa süreli pişirmenin uygulandığı 6,7 ve 9 nolu hamurların kâğıtlarında kontrol hamuruna oranla önemli bir farklılığın saptanmaması, pişirme koşullarından sıcaklık ve sürenin düşük tutulması ile kopma uzunluğu yönünden sağlam örneğe yakın, hatta bir miktar daha yüksek kâğıtların elde edilebileceğini göstermektedir.

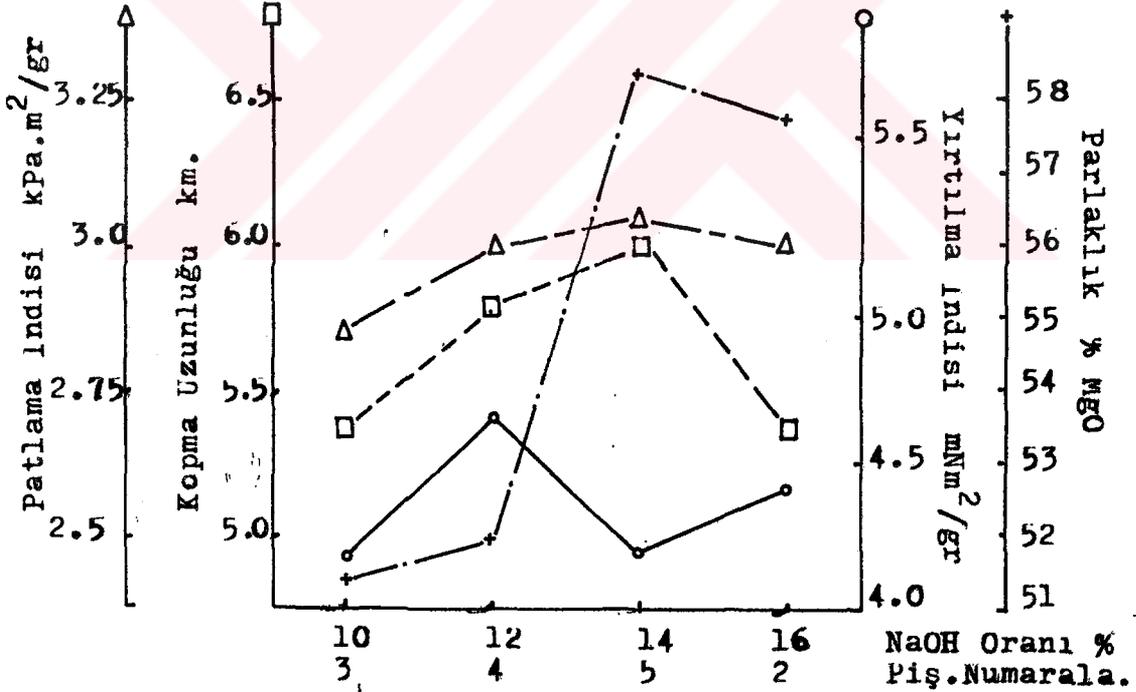
Hemiselülozların önemli bir kısmının biyolojik ön işleme, bir kısmının da pişirme koşullarının şiddetlendirilmesi ile pişirme sırasında hamurdan ayrılmasının kâğıtların fiziksel direnc niteliklerini olumsuz yönde etkilendiği burada da düşünülebilir. Gerek kopma uzunluğu ve patlama indisini gerekse yırtılma indisini etkileyen faktörlerin başında lif bağlanma miktarı ve niteliğinin geldiğine işaret edilmektedir (Casey, 1966). Hemiselülozlar ise liflerde iyi bir fibrillenme sağlayarak lifler arası bağlantıyı artırıp direnc niteliklerini olumlu yönde etkilediğinden (Bostancı, 1987) biyodegrade hamurların fiziksel direnc niteliklerinde, lifler üzerindeki degradasyon da göz önüne alınarak, bir miktar düşme görülmesi doğal karşılanmalıdır.

Kontrol örneğine oranla, biyodegrade hamurlardan elde edilen kâğıtların parlaklık dereceleri arasında da önemli farklılıklar bulunması nedeniyle, *P. ostreatus*'un da BCM için Bölüm: 2.1.3.4.'te sözü edilen lignin üzerinde etkili olan enzimleri sentezleyerek hamurların kappa numaralarında saptanan iyileşmeye paralel olarak kâğıtların parlaklık değerlerinde önemli miktarda artış sağladığı anlaşılmaktadır.

4.4.1.7. Değiştirilen Pişirme Koşullarının Kâğıtların Fiziksel Özellikleri Üzerine Etkisi

NaOH Oranının Etkisi

3,4,5 ve 2 nolu pişirmelerde değiştirilen NaOH oranlarına bağlı olarak 50 SR^o'ne göre kâğıtların fiziksel niteliklerinde gözlenen değişim Grafik:22'de gösterilmiştir.



Grafik:22. NaOH oranına bağlı olarak kâğıtların 50 SR^o'deki fiziksel özelliklerinin değişimi

Grafikten, NaOH oranının % 10'dan % 12'ye çıkarılmasıyla,- bütün fiziksel özelliklerin iyiletigi, daha sonra % 14 olarak uygulanan NaOH oranında yırtılma indisi azalırken diğer fiziksel niteliklerin, özellikle parlaklık değerinin artış kaydettiği görülmektedir. NaOH oranının % 16'ya cıkmasıyla öncelikle kopma uzunluğunda, çok az olarak da patlama indisi ile parlaklık değerinde azalma eğilimi başlamıştır. Böylece, % 12 NaOH oranı yırtılma indisi için, % 14 NaOH oranı da kopma uzunluğu, patlama indisi ve parlaklık derecesi için kritik değer görünümündedir.

Biyodegrade buğday saplarından elde edilen soda-oksijen hamurlarında % 14 NaOH oranına kadar kopma uzunluğu, patlama indisi ve parlaklık değerlerinin artması, % 14 NaOH'in üzerinde kopma uzunluğunun azalması ve patlama indisi ile parlaklık değerlerinde gözlenen durgunluk gibi etkilerin, sağlam örneklerin piirilmesinde % 16 ve daha yukarıdaki NaOH oranlarında görüldüğü belirtilmekte, ayrıca biyodegrade hamurların yırtılma indislerinde % 12 NaOH'den sonra ortaya cıkan azalma eğiliminin,- sağlam buğday sapı hamurlarında da tespit edildiği bildirilmektedir (Eroğlu, 1980).

Piirmelerde uygulanan NaOH oranlarının kğitlerin fiziksel nitelikleri üzerine olan etkisinin belirgin olup olmadığı % 1 yanılma olasılığına göre yapılan varyans analizi ve aynı yanılma olasılığına göre uygulanan Scheffe' testi ile aratırılmı ve sonuçlar Tablo:50'de verilmiştir.

Tablo:33.Biyodegrade buğday sapı hamurlarında NaOH oranının kâğıtların fiziksel nitelikleri üzerine olan etkisinin belirlenmesi amacıyla uygulanan varyans analizi ve Scheffe' testi sonuçları.

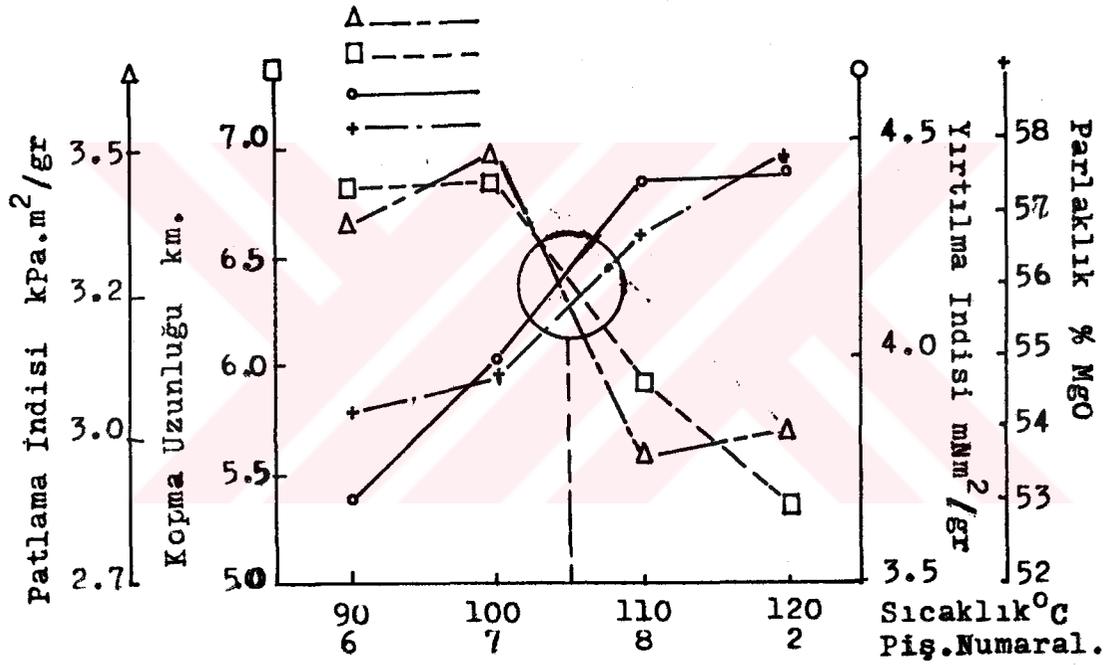
| VARYANS ANALIZİ SONUÇLARI SCHEFFE' TESTİ SONUÇLARI | | | | | | | | | | |
|--|--------------------|----------------|------|-----------------|--------|------|--------|------|------|------|
| özel- likler | Değişim Kaynağı | Kare. Topl. | S.D. | Kare. Ortal. | Fh | Ft | % NaOH | | | |
| | | | | | | | 10 | 12 | 14 | 16 |
| | | | | | | | 5.40 | 5.82 | 6.01 | 5.41 |
| Kopma | Guruplar | | | | | 5.40 | | | | |
| Uzun- | Arası | 3.90 | 3 | 1.299 | | 5.82 | 0 | | | |
| luğu | | | | | 8.61 | 4.25 | 6.01 | 1 | 0 | |
| | Guruplar | | | | | 5.41 | 0 | 0 | 1 | |
| | İçi | 7.70 | 51 | 0.151 | | | | | | |
| | Genel | 11.60 | 54 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| Patla- | Guruplar | | | | | | | | | |
| ma in- | Arası | 0.50 | 3 | 0.166 | | | 10 | 12 | 14 | 16 |
| disi | | | | | | | 2.87 | 3.04 | 3.13 | 3.08 |
| | Guruplar | | | | 0.59 | 4.23 | 2.87 | | | |
| | İçi | 12.60 | 45 | 0.280 | | | 3.04 | 0 | | |
| | | | | | | | 3.13 | 0 | 0 | |
| | Genel | 13.10 | 48 | | | | 3.08 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | | | | |
| Yırtıl- | Gurupl. | | | | | | | | | |
| ma in- | Arası | 0.86 | 3 | 0.286 | | | 10 | 12 | 14 | 16 |
| disi | | | | | | | 4.21 | 4.67 | 4.19 | 4.46 |
| | Guruplar | | | | 1.26 | 5.09 | 4.21 | | | |
| | İçi | 4.08 | 18 | 0.227 | | | 4.67 | 0 | | |
| | | | | | | | 4.19 | 0 | 0 | |
| | Genel | 4.94 | 21 | | | | 4.46 | 0 | 0 | 0 |
| | | | | | | | | | | |
| Parlak- | Gurupl. | | | | | | | | | |
| lık | Arası | 402.38 | 3 | 134.13 | | | 10 | 12 | 14 | 16 |
| | | | | | | | 51.5 | 51.9 | 58.3 | 57.8 |
| | Guruplar | | | | 514.09 | 4.38 | 51.5 | | | |
| | İçi | 9.39 | 36 | 0.26 | | | 51.9 | 0 | | |
| | | | | | | | 58.3 | 1 | 1 | |
| | Genel | 411.77 | 39 | | | | 57.8 | 1 | 1 | 0 |

Test sonuçlarına göre, NaOH oranının patlama ve yırtılma indisleri üzerine etkisinin % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde belirgin olmadığı, ancak % 10 - % 14 ve % 14 - % 16 NaOH oranlarının uygulandığı pişirmelerden elde edilen hamurların kopma uzunlukları arasındaki farkların önemli olduğu saptanmıştır. Diğer yandan, % 10 - % 12 ve % 14 - % 16 NaOH oranlarının uygulandığı hamurların parlaklık dereceleri arasındaki farklar önemsiz bulunurken, diğer NaOH oranlarında üretilen hamurların parlaklıkları arasındaki farkın belirgin olduğu ortaya çıkarılmıştır.

NaOH oranının değiştirilmesinden en çok etkilenen fiziksel niteliklerin kopma uzunluğu ve parlaklık değerleri olduğu ve % 10-16 NaOH oranlarının biyodegrade hamurlarda patlama ve yırtılma indisi değerleri için fazlaca bir sınırlayıcı faktör olamayacağı test sonuçlarından anlaşılmaktadır. Kopma uzunluğu açısından % 14 NaOH oranıyla aralarında belirgin farklılık görülmeyen % 12 NaOH oranının daha uygun olduğu söylenebilirse de, % 14 NaOH oranında parlaklığın % 12 NaOH oranına göre 6.4 birim daha fazla olması, yüksek parlaklık istenen kâğıtların yapımında % 14'lük NaOH oranının tercih edilmesinin yerinde olacağını göstermektedir.

Pişirme Sıcaklığının Etkisi

2, 6, 7 ve 8 nolu pişirmelerde değiştirilerek uygulanan pişirme sıcaklıklarına bağlı olarak 50 SR°'ne göre hamurların fiziksel niteliklerinde saptanan değişim Grafik:23'de gösterilmiştir.



Grafik:23. Biyodegrade hamurların 50 SR°'ndeki fiziksel özelliklerinin pişirmede uygulanan sıcaklıklara bağlı olarak değişimi.

Grafikten görüldüğü gibi, sıcaklığın 100°C'de tutulması durumunda tüm fiziksel özelliklerin iyi olduğu saptanmıştır. Buna karşın, 100°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda parlaklık ve yırtılma indisi pişirme sıcaklığının artmasına paralel olarak artış gösterirken, kopma uzunluğu ve patlama indisinde azalmalar görülmüştür.

Sağlam örneklerde yapılan pişirmelerde de sıcaklığın artmasıyla birlikte, kopma uzunluğunun düştüğü, patlama indisinin 105°C'den 120°C ye kadar bir miktar artış gösterip 120°C'den itibaren azalma eğilimine girdiği; yırtılma indisinde sürekli bir artış gözlenirken, kâğıtların parlaklık derecelerinde 120°C'ye kadar belirlenen artışın bu dereceden sonra azalma kaydettiği bildirilmektedir (Eroglu, 1980). Böylece, biyodegrade buğday sapı hamuru ve sağlam hamurlarda fiziksel niteliklerin pişirme koşullarından etkilenmeleri birbirine benzerlik arz etmektedir. Aradaki fark, sağlam örneklerde genel olarak 120°C'den daha yüksek sıcaklıklarda gözlenen etkileşimler, biyodegrade hamurlarda 110°C'den itibaren kendini göstermektedir. Bu nedenle biyolojik in işlem görmüş materyallerin pişirilmesinde sağlam örneklerden daha düşük sıcaklık derecelerinin uygulanması doğru olacaktır.

Grafikte pişirme sıcaklığına bağlı olarak hamurların fiziksel niteliklerinin değişim eğrilerinin 105°C'ye karşılık gelen bir bölgede kesistiği görülmektedir. Buna dayanılarak, biyodegrade hamurlarda fiziksel özellikler yönüyle 105°C pişirme sıcaklığı kritik değer olarak dikkate alınabilir.

Biyodegrade hamurların fiziksel niteliklerinde pişirme sıcaklığına bağlı olarak ortaya çıkan farklılıkların % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde belirgin olup olmadığı yapılan varyans analizi ve Scheffe' testleri ile araştırılmış ve sonuçlar Tablo:51'de verilmiştir

Test sonuçlarına göre, patlama indisinde sıcaklık kademelerine bağlı olarak gözlenen değişim önemli bulunmamıştır. Yırtılma indisinde ise 90 ve 100°C'de pişirilen hamurların belirgin farklılık gösterirken diğer sıcaklıklarda elde edilen hamurların yırtılma indisleri arasında ortaya çıkan farklılıkların % 1 yanılma olasılığıyla önemli olmadığı görülmüştür.

öte yandan, 90 ve 100°C; 110 ve 120°C sıcaklıklarda elde edilen hamurların kopma uzunluğu ve parlaklık değerlerinin sıcaklıkla birlikte gösterdikleri farklılıkların belirgin olmadığı, diğer hamurların bu fiziksel özelliklerinin pişirme sıcaklığıyla belirgin farklılıklar gösterdiği % 1 yanılma olasılığıyla tespit edilmiştir.

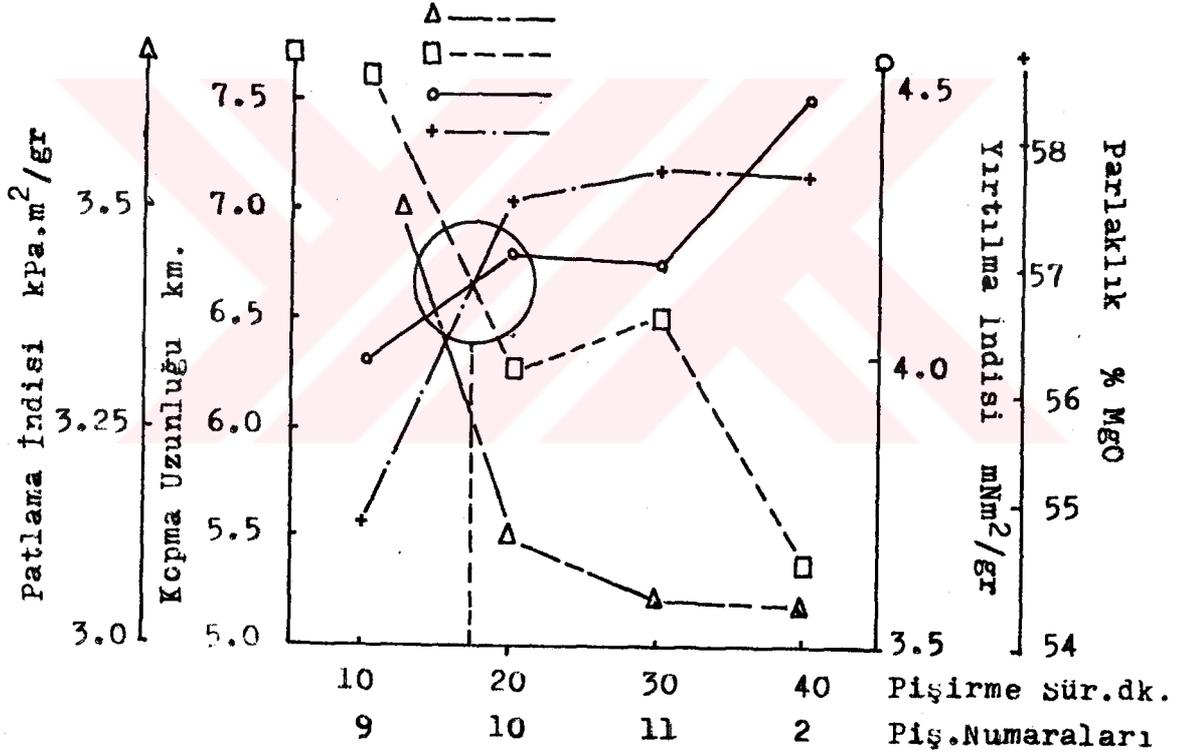
Böylece, 90-120°C arasındaki pişirme sıcaklıklarının, biyodegrade hamurların patlama indisi ve daha az olarak da yırtılma indisi değerleri açısından sınırlayıcı bir faktör gözükmediği, ancak sıcaklığın yükselmesiyle kopma uzunluğunda ortaya çıkan düşüşler ile parlaklığın artış göstermesi nedeniyle, pişirme sıcaklığının hamurların verim ve kimyasal özellikleri, ayrıca üretilecek kâğıtların kullanım yerleri de göz önüne alınarak seçilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Tablo:34.Biyodegrade buğday sapı hamurlarında pişirme sıcaklığının hamurların fiziksel özellikleri üzerine etkisini belirlemek amacıyla uygulanan varyans analizi ve Scheffe' testi sonuçları.

| özel- likler | VARYANS ANALİZİ SONUÇLARI | | | | SCHEFFE' TESTİ SONUÇLARI | | | | | |
|---------------------------|---------------------------|-------|-----------------------|-------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Değişim | | Karel.S.D.Kare. Fh Ft | | Sıcaklık°C | | | | | |
| | Kaynağı | Topl. | Orta. | | | | | | | |
| Kopma Uzun- luğu | Guruplar | | | | 90 | 100 | 110 | 120 | | |
| | Arası | 19.03 | 3 | 6.34 | 6.80 | 6.82 | 5.95 | 5.41 | | |
| | Guruplar | | | 28.62 | 4.22 | 6.80 | | | | |
| | İçi | 10.64 | 48 | 0.22 | 6.82 | 0 | | | | |
| | Genel | 29.67 | 51 | | 5.95 | 1 | 1 | | | |
| | | | | 5.41 | 1 | 1 | 0 | | | |
| | | | | | | | | | | |
| Patla- ma in- disi | Guruplar | | | | Sıcaklık°C | | | | | |
| | Arası | 4.07 | 3 | 1.36 | 90 | 100 | 110 | 120 | | |
| | Guruplar | | | 3.05 | 4.21 | 3.38 | 3.49 | 2.95 | 3.08 | |
| | İçi | 21.76 | 49 | 0.44 | 3.38 | 0 | | | | |
| | Genel | 25.83 | 52 | | 3.49 | 0 | 0 | | | |
| | | | | 2.95 | 0 | 0 | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| Yırtıl- ma in- disi | Guruplar | | | | Sıcaklık°C | | | | | |
| | Arası | 2.28 | 3 | 0.76 | 90 | 100 | 110 | 120 | | |
| | Guruplar | | | 6.24 | 5.09 | 3.69 | 3.69 | 4.07 | 4.43 | 4.46 |
| | İçi | 2.20 | 18 | 0.12 | 3.69 | 0 | | | | |
| | Genel | 4.48 | 21 | | 4.07 | 0 | 0 | | | |
| | | | | 4.43 | 0 | 0 | | | | |
| | | | | | | | | | | |
| Parlak- lık | Guruplar | | | | Sıcaklık°C | | | | | |
| | Arası | 75.63 | 3 | 25.21 | 90 | 100 | 110 | 120 | | |
| | Guruplar | | | 44.23 | 4.38 | 54.40 | 54.40 | 54.95 | 56.90 | 57.76 |
| | İçi | 20.52 | 36 | 0.57 | 54.40 | 0 | | | | |
| | Genel | 96.15 | 39 | | 54.95 | 0 | | | | |
| | | | | 56.90 | 1 | 1 | | | | |
| | | | | 57.76 | 1 | 1 | 0 | | | |

Piştirme Süresinin Etkisi

Piştirme süresine bağlı olarak 50 SR*'ne göre hamurların fiziksel niteliklerinde saptanan değişimler Grafik:24'de gösterilmiştir.



Grafik: .Biyodegrade buğday sapı hamurlarında piştirme süresine bağlı olarak 50 SR*'nde kâğıtların fiziksel niteliklerinin değişimi.

Grafik incelendiğinde, pişirme süresinin artmasıyla birlikte kopma uzunluğu ve patlama indisinin azalma eğilimine girdiği, yırtılma indisi ve parlaklığın artış gösterdiği görülmektedir. Pişirme süresinin 10 dk. olarak uygulandığı 9 nolu pişirmede kopma uzunluğu ve patlama indisinin biyodegrade hamurlarda ölçülen en yüksek değerine ulaştığı düşünülürse, biyolojik ön işlem görmüş buğday sapsularının pişirilmesinde kopma ve patlama indisinin yüksek tutulması gerektiğinde kısa süreli pişirmelerin daha uygun olacağı söylenebilir.

Sağlam buğday sapsularıyla yapılan pişirmelerde, pişirme süresinin kopma uzunluğunu fazlaca etkilemediği, patlama ve yırtılma indisinin ise 40 dk. dan 80 dk.ya çıkılmasıyla düşüş gösterdiği, parlaklığın da 120 dk.dan sonra artma eğilimi gösterdiği belirtilmektedir (Eroglu,1980)

Sağlam ve biyodegrade hamurlar arasında pişirme süresine bağlı olarak ortaya çıkan bu farklılık, kopma uzunluğu ve patlama indisini etkileyen en önemli faktörlerden lif bağlanma oranı ve liflerin bireysel dayanımı gibi niteliklerin (Casey,1966; Bostancı, 1982; Caulfield ve Gunderson, 1988), mantar misellerinden zarar görmesi veya mantar misellerince materyallere daha poröz bir yapı kazandırılarak (Wilcox, 1973) pişirme çözeltisinin sağlam örneklerle oranla çok daha kısa sürelerde difüze olması, böylece lif bağlanmasında etkili olan ve kısmen ön biyolojik işlemde degradasyona uğrayan hemiselülozların olumsuz yönde etkilenmesine bağlanabilir.

Pişirme süresine bağlı olarak kâğıtların fiziksel niteliklerinde saptanan farklılıkların % 1 yanılma olasılığına göre belirgin olup olmadığı, yapılan varyans analizleri ve Scheffe' testleri ile araştırılmış ve test sonuçları Tablo:52'de verilmiştir.

Tablo:35. Biyodegrade buğday sapı hamurlarında pişirme süresinin hamurların fiziksel özellikleri üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla uygulanan varyans analizleri ve Scheffe' testi sonuçları.

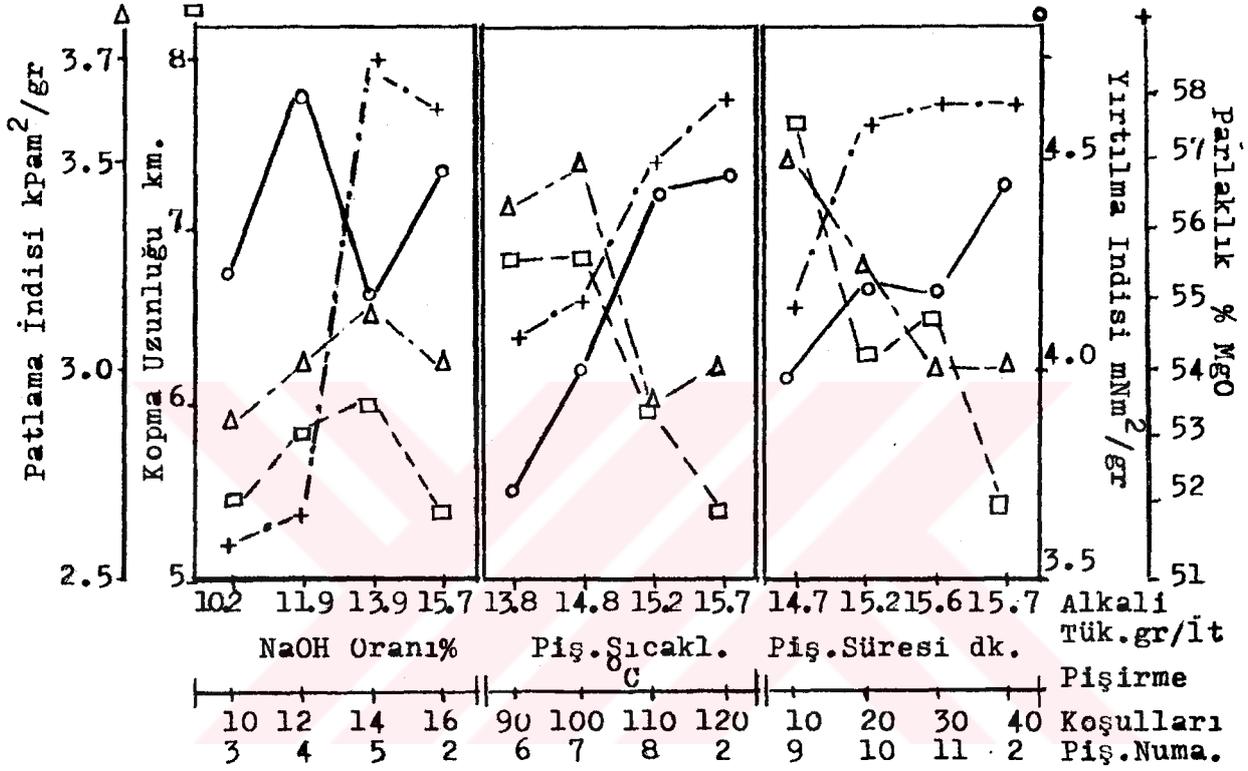
| özel- VARYANS ANALIZİ SONUÇLARI | | SCHEFFE' TESTİ SONUÇLARI | | | | | | |
|---------------------------------|----------|--------------------------|----------|-------|-----------|-------|-------|-------|
| likler | Değişim | Kare.S.D. | Kare. Fh | Ft | Süre(dk.) | | | |
| | Kaynağı | Topl. | Orta. | | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Kopma | Guruplar | | | | 10 | 20 | 30 | 40 |
| Uzun- | Arası | 34.60 | 3 | 11.53 | 7.62 | 6.28 | 6.53 | 5.41 |
| luğu | | | | | 7.62 | | | |
| | Guruplar | | 51.74 | 4.20 | 6.28 | 1 | | |
| | İçi | 11.15 | 50 | 0.22 | 6.53 | 1 | 0 | |
| | | | | | 5.41 | 1 | 1 | 1 |
| | Genel | 45.75 | 53 | | | | | |
| Patla- | Gurupl. | | | | | | | |
| ma In- | Arası | 2.16 | 3 | 0.72 | | | | |
| disi | | | | | 10 | 20 | 30 | 40 |
| | Guruplar | | 2.48 | 4.22 | 3.51 | 3.18 | 3.09 | 3.08 |
| | İçi | 13.05 | 45 | 0.29 | 3.51 | | | |
| | | | | | 3.18 | 0 | | |
| | Genel | 15.21 | 48 | | 3.09 | 0 | 0 | |
| | | | | | 3.08 | 0 | 0 | 0 |
| Yırtıl- | Gur. | | | | | | | |
| ma In- | Arası | 0.63 | 3 | 0.21 | | | | |
| disi | | | | | 10 | 20 | 30 | 40 |
| | | | | | 3.99 | 4.18 | 4.16 | 4.46 |
| | Guruplar | | 3.33 | 5.18 | 3.99 | | | |
| | İçi | 1.08 | 17 | 0.06 | 4.18 | 0 | | |
| | | | | | 4.16 | 0 | 0 | |
| | Genel | 1.71 | 20 | | 4.46 | 0 | 0 | 0 |
| Parlak- | Gur. | | | | | | | |
| lık | Arası | 58.61 | 3 | 19.54 | | | | |
| | | | | | 10 | 20 | 30 | 40 |
| | | | | | 54.91 | 57.53 | 57.80 | 57.76 |
| | Guruplar | | 83.53 | 4.38 | 54.91 | | | |
| | İçi | 8.42 | 36 | 0.23 | 57.53 | 1 | | |
| | | | | | 57.80 | 1 | 0 | |
| | Genel | 67.03 | 39 | | 57.76 | 1 | 0 | 0 |

Test sonuçları incelendiğinde, pişirme sürelerine bağlı olarak biyodegrade hamurların patlama ve yırtılma indisinde ortaya çıkan farklılıkların % 1 yanılma olasılığı sınırları içerisinde önemli olmadığı görülmektedir. Kopma uzunluğu değerlerinde ise, 20 ve 30 dk. sürelerde pişirilen 10 ve 11 nolu hamurların arasındaki farklılıklar dışında, diğer sürelerde elde edilen hamurlar arasında belirgin farklılık olduğu belirlenmiştir.

10 dk.süreyle pişirilen hamurla 20, 30 ve 40 dk. sürelerde elde edilen hamurların pişirme sürelerine göre parlaklık dereceleri arasındaki farklılıklar yine aynı yanılma olasılığı ile önemli bulunurken, 20 dk - 30 dk.; 20 dk.- 40 dk. ve 30 dk.- 40 dk. sürelerle pişirilen hamurların parlaklıklarının birbirinden önemli derecede farklı olmadığı da tablodan izlenmektedir.

Böylece, pişirme sürelerinin değiştirilmesinden en çok etkilenen fiziksel özelliğin kopma uzunluğu olduğu, test sonuçlarından da anlaşıldığı gibi 10 dk.lık pişirmede elde edilen hamurun parlaklığı dışında, genelde parlaklık değerleri ve patlama ve yırtılma indislerinde büyük farklılıkların bulunmadığı belirlenmiştir.

Pişirme koşullarına ve pişirmelerde tüketilen alkalinin gr/lt miktarına bağlı olarak biyodegrade buğday sapı hamurlarının fiziksel özelliklerinde gözlenen değişim Grafik: 25'de topluca verilmiştir.



Grafik:25. Biyodegrade buğday sapı hamurlarının pişirme koşullarına ve pişirmelerde tüketilen gr/lt NaOH miktarına bağlı olarak 50 SR°'de fiziksel özellikleri

Grafik incelenecek olursa, alkali tüketiminin ortalama 14-14.5 gr/lt olarak gerçekleştiği pişirmelerde, kopma uzunluğu ve patlama indisi değerlerinin biyodegrade hamurlarda ölçülen en yüksek değerlere ulaştığı görülmektedir. Kopma uzunluğu ile patlama indisi arasında var olan yakın ve doğrusal ilişki nedeniyle (Scribner ve Carson, 1953; Caulfield ve Gunderson, 1988), kopma uzunluğunu etkileyen hemen her faktör patlama indisini de etkilemiştir.

Yaklaşık olarak 15 gr/lt alkali tüketiminden itibaren kopma uzunluğu ve patlama indisinin azalma eğilimine girdiği, oysa yırtılma indisi ve parlaklığın genelde tüketilen alkali miktarıyla doğru orantılı bir şekilde artış gösterdiği grafikten izlenmektedir. Bu nedenle, yüksek verim ve parlaklık değerlerine erişilirken, kopma uzunluğu ve patlama indisinde fazla bir düşüşün arzu edilmediği kâğıt hamurlarının üretilmesinde grafikteki eğrilerin kesişme alanlarına karşılık gelen ılımlı pişirme koşullarının uygulanmasının doğru olacağı söylenebilir.

4.4.1.8. Üretilen Hamurların Fiziksel Nitelikleri Göz Önüne Alınarak Biyodegrade Buğday Sapı Hamurlarının Üretilmesinde En Uygun Bulunan Pişirme Koşulları

Biyolojik ön işlem görmüş buğday saplarından NaOH-O₂ yöntemiyle kâğıt hamuru elde etmede, hamurların fiziksel niteliklerine göre en uygun pişirme koşullarının bulunması için Tablo:53 düzenlenmiştir.

Tablo:36. Biyodegrade buğday saplarından NaOH-O₂ yöntemiyle kâğıt hamuru elde edilmesinde hamurların 50 SR'deki fiziksel özellikleri dikkate alınarak belirlenen en uygun pişirme koşulları

| Fiziksel özellikler | PİŞİRME KOŞULLARI | | | | | | | | | | | |
|---|---|-----------|-----------|-----------|--|------------|------|------|---|-----------|-----------|-----------|
| | NaOH Oranı (%) | | | | Maksimum Pişirme Sıcaklığı (°C) | | | | Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi (dk) | | | |
| Kadem. | <u>14</u> | <u>12</u> | 16 | 10 | <u>100</u> | <u>90</u> | 110 | 120 | <u>10</u> | 30 | 20 | 40 |
| Kopma Uzunluğu (km.) | 6.01 | 5.82 | 5.41 | 5.40 | 6.82 | 6.80 | 5.95 | 5.41 | 7.62 | 6.53 | 6.28 | 5.41 |
| Kadem. | <u>14</u> | <u>16</u> | <u>12</u> | <u>10</u> | <u>100</u> | <u>90</u> | 120 | 110 | <u>10</u> | <u>20</u> | <u>30</u> | <u>40</u> |
| Patlama Indisi (kPa.m ² /gr) | 3.13 | 3.08 | 3.04 | 2.87 | 3.49 | 3.38 | 3.08 | 2.95 | 3.51 | 3.18 | 3.09 | 3.08 |
| Kadem. | <u>12</u> | <u>16</u> | <u>10</u> | <u>14</u> | <u>120</u> | <u>110</u> | 100 | 90 | <u>40</u> | <u>20</u> | <u>30</u> | <u>10</u> |
| Yırtılma Ind. (mNm ² /gr) | 4.67 | 4.46 | 4.21 | 4.19 | 4.46 | 4.43 | 4.07 | 3.69 | 4.46 | 4.18 | 4.16 | 3.99 |
| Kadem. | <u>14</u> | <u>16</u> | 12 | 10 | <u>120</u> | <u>110</u> | 100 | 90 | <u>30</u> | <u>40</u> | <u>20</u> | 10 |
| Parlaklık % MgO | 58.3 | 57.8 | 51.9 | 51.5 | 57.8 | 56.9 | 54.9 | 54.4 | 57.8 | 57.7 | 57.5 | 54.9 |
| Fiziksel Niteliklere Göre Uygun Pişirme Koşulları | Patlama ve Yırtılma Indisi için; Parlaklık için; Kopma Uzunluğu için; 10-12-14-16 | | | | Kopma Uzunluğu ve Patlama Indisi için; Yırtılma Indisi ve Parlaklık için; 90-100°C | | | | Kopma Uzunluğu için; 10-(20-30)dk Patlama ve Yırtılma Indisi için; 10-20-30-40 dk. Parlaklık için; 20-30-40 dk. | | | |
| Verim,- Kimyasal ve Fiziksel özelliklere Göre Ortalama Uygun Koşullar | NaOH Oranı; % 14 | | | | Maksimum Pişirme Sıcaklığı; 100-110°C | | | | Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi; 30 dk. | | | |

Tabloda % 1 yanılma olasılığına göre yapılan varyans analiziyle aralarında belirgin fark bulunmayan pişirme koşulları kademelerinin altı çizilmiş altı çizili olan kademeler birinci uygun koşul olarak belirtilirken, takip eden sıralarda altı çizilen diğer değerler verilmiş ve yakın sonuçlar gösteren pişirme koşulları da parantez içinde ikinci uygun koşul olarak belirtilmiştir.

Tablonun en alt kısmında ise, şimdiye kadar yapılan değerlendirmeler ve grafiklerin incelenmesiyle hamurların verim ve kimyasal özellikleri açısından Bölüm:4.4.2.3.'te uygun bulunan koşulların fiziksel özellikler için tespit edilen uygun koşullarla karşılaştırılması sonucu ortalama değerler arzeden pişirme koşulları verilmiştir.

Tablodan izleneceği gibi, uygun bulunan pişirme koşulları hamurların verim değerleri ile kimyasal ve fiziksel niteliklerine göre oldukça geniş sınırlar içerisinde değişmektedir. Bu nedenle, pişirme koşullarının üretilecek hamurlardan elde edilecek kâğıtların kullanım alanlarında istenilen özellikler dikkate alınarak tablodaki değerlendirmelerin ışığında uygulayıcı tarafından seçilmesi en doğru yol olarak görülmektedir.

Diğer yandan, kontrol hamuruna oranla biyodegrade hamurlarda pişirme koşullarına bağlı olarak sağlanan kazanım(tasaruf) ve hamurların özelliklerinde saptanan % değişimler yukarıdaki tablonun incelenmesine de yardımcı olmak amacıyla aşağıya çıkarılmıştır(Tablo:54 ve 55).

Tablo:54.Biyodegrade hamurların elek verimi ve kappa numarası ile 50 SR^o’sindeki bazı önemli fiziksel özelliklerinin kontrol hamuruna oranla değişimi

| PİŞİRME NUMARA- | HAMURLARIN ÖZELLİKLERİNDEKİ DEĞİŞİM ORANLARI YÜZDELERİ | | | | | |
|--------------------|--|------------------|-----------------------|---|--|--------------------|
| LARI | Elek Verimi % | Kappa Numara. | Kopma Uzunl. km | Patlama İndisi kPa.m ² /gr | Yırtılma İndisi mNm ² /gr | Parlaklık % MgO |
| 1 (Kontrol) | 43.2 | 24.1 | 7.19 | 4.10 | 5.86 | 49.45 |
| 2 | + 10.2 | + 8.3 | - 24.7 | - 24.8 | - 23.8 | + 16.4 |
| 3 | - 7.2 | - 51.0 | - 24.8 | - 30.0 | - 28.1 | + 4.8 |
| 4 | - 3.3 | - 21.6 | - 19.0 | - 25.8 | - 20.3 | + 5.1 |
| 5 | + 7.5 | + 0.4 | - 16.4 | - 23.6 | - 28.5 | + 17.9 |
| 6 | - 8.7 | - 31.9 | - 5.4 | - 17.5 | - 37.0 | + 10.0 |
| 7 | - 0.2 | - 9.5 | - 5.1 | - 14.8 | - 30.5 | + 11.1 |
| 8 | + 6.4 | + 2.5 | - 17.2 | - 28.0 | - 24.4 | + 15.1 |
| 9 | + 1.4 | + 1.2 | + 6.0 | - 14.3 | - 31.9 | + 11.0 |
| 10 | + 4.7 | + 12.9 | - 12.6 | - 22.4 | - 28.6 | + 16.3 |
| 11 | + 6.5 | + 15.3 | - 9.1 | - 24.6 | - 29.0 | + 16.9 |
| 12 | + 0.4 | - 27.8 | - 10.8 | - 16.3 | - 33.2 | + 8.7 |

Not:Tablo:54’de verilen + degerler hamurun o özelliğinde kontrol hamuruna oranla sağlanan iyileşmeyi, - degerler ise hamurun o özelliğindeki düşüşü simgelemektedir. Ancak,Kappa Numarası için verilen + deger, o pişirmede kappanın düştüğünü ve kontrol hamuruna oranla % + deger oranında bir avantaj elde edildiğini gösterirken, parlaklık için belirtilen + deger kontrol hamuruna oranla parlaklığın % deger artısını ifade etmektedir.

Tablo:55.Biyodegrade buğday sapı hamurlarında kontrol hamuruna oranla pişirme koşullarına bağlı olarak sağlanan kazanım yüzdeleri

| Piştirme Numaraları | Kimyasal Maddeden (t.k.od.or.%) | Piştirme Sıcaklığına Bağlı Enerji Kazanımı (%) | Piştirme Süresine Bağlı Olarak Sağlanacak Enerji Kazanımı (%) |
|---------------------|--|--|---|
| 2 | Kontrol Hamuruyla Aynı Koşullarda Pişirildiğinden; YOK | | |
| 3 | 6.0 | - | - |
| 4 | 4.0 | - | - |
| 5 | 2.0 | - | - |
| 6 | - | 25.0 | - |
| 7 | - | 16.7 | - |
| 8 | - | 8.3 | - |
| 9 | - | - | 75.0 |
| 10 | - | - | 50.0 |
| 11 | - | - | 25.0 |
| 12 | 2.0 | 8.3 | 50.0 |

Tablo 54 ve 55 birlikte incelendiğinde, kontrol hamuruyla aynı koşullarda elde edilen 2 nolu biyodegrade hamurda kontrol hamuruna oranla elek veriminde % 10.2 , parlaklık değerinde % 16.4 artış gerçekleştiği, kappa numarasında 2 birimlik bir iyileşmenin sağlandığı; ancak, genel olarak diğer fiziksel direnc özelliklerinde % 24-25 oranında düşmeler olduğu görülmektedir. 3 ve 4 nolu pişirmelerde kontrol hamuruna oranla kimyasal maddeden sırasıyla % 6 ve % 4'lük kazanımlar söz konusu ise de, gerek elek veriminin kontrol hamuruna göre % 3.3 oranında azalması, gerekse kappa numarasının 5.2 birim yükselmesi ve hamurun parlaklığı dışındaki fiziksel direnc niteliklerinin düşmesi; pişirmelerde belirli bir NaOH oranının altına inilmemesi gerektiğini göstermektedir.

5 nolu pişirmede ise kimyasal maddeden % 2 oranında bir kazanımla birlikte, elek verimi kontrol hamurundan % 7.5 daha fazla, kappa numarası kontrol hamuruyla eşdeğer, hamurun parlaklığı ise % 17.9 oranında artarken, kopma uzunluğu ve patlama indisi değerlerinde 2, 3 ve 4 nolu hamurlara göre iyileşmeler olmuştur.

6 nolu hamurda pişirme sıcaklığındaki kazanım % 25 olup, bu kazanıma karşın hamurun elek verimi kontrol hamuruna oranla % 8.7'lik bir azalma göstermiş, yeterli bir pişmenin sağlanmasından ötürü kappa numarası 7.7 birim artış göstermiştir. Ancak bu pişirmeden elde edilen hamurun kopma uzunluğu kontrol hamuruyla % 5.4'lük bir farka kadar yaklaşmıştır. 7 nolu hamur ise kontrol hamuruyla eşdeğer elek veriminde, sıcaklıktan % 16.7'lik bir kazanım sağlamaktadır. Bunun yanı sıra fiziksel direnç niteliklerinde de yırtılma indisi dışında ilk 6 pişirme hamurlarından daha olumlu gözükmektedir. 8 nolu hamurun elde edilmesinde pişirme sıcaklığının 10°C artırılmasıyla daha iyi bir pişmenin sağlandığı hamurun elek verimi ve kappa numarasında saptanan iyileşme oranlarından anlaşılmakta olup, bu pişirmede % 8.3'lük bir ısı enerjisi kazanımı söz konusudur.

Hamurların kappa numaralarında en çok iyileşme pişirme süresinin 30 ve 20 dk.olarak tutulduğu 10 ve 11 nolu pişirmelerde görülmüştür. Bu pişirmelerdeki enerji kazanımı da sırasıyla % 50 ve % 25'tir.9 nolu pişirmede ise, süreye bağlı olarak % 75'lik bir enerji kazanımı ile birlikte kontrol hamurundan daha yüksek bir elek verimi ve kappa numarasında yine kontrol hamu-

runa oranla % 6.0 oranında daha fazla bir kopma uzunluğuna erişilmiştir. Hamurların verim ve kimyasal özelliklerindeki uygun koşullar dikkate alınarak elde edilen 12 nolu hamurda; kimyasal maddeden % 2 tasarruf ile birlikte, sıcaklığa bağlı olarak % 8.3, pişirme süresinin kısaltılmasıyla da % 50 oranında bir kazançla, kontrol hamuruyla eşdeğer elek veriminde, kopma uzunluğu ve patlama indisi kontrol hamuruna yakın ve % 8.7 oranında daha parlak hamur elde edilebilmiştir.

Pişirme koşullarının öngörülen kademelerde düşürülerek yapılan pişirmelerde, kopma uzunluğunda kontrol hamuruna oranla % 6 oranında bir artışın sağlanması (9 nolu pişirme), patlama ve yırtılma indislerinde de kontrol hamuruna oranla azalmanın sırasıyla ortalama % 14.5 (7 ve 9 nolu pişirme) ve % 20.3 (4 nolu pişirme)'e indirgenmesi, biyodegrade hamurlarda fiziksel direnç niteliklerinde meydana gelen düşüşlerin, pişirme koşullarının ayarlanmasıyla bir ölçüde giderilebileceği sonucunu vermektedir.

Ayrıca, biyodegrade buğday sapı hamurlarının fiziksel direnç değerleri her ne kadar kontrol hamuruna oranla azalma kaydetmişse de; kopma uzunlukları Sülfat hamurlarıyla (5.5-6.5 km.) yaklaşık eşdeğer (Pulp Evaluation Committee Second Report, 1936) nitelikte; Kayın (*Fagus silvatica*) Sülfat hamuruna yakın ve Kestane gibi bazı diğer yapraklı ağaç Sülfat hamurlarından da (Casey, 1966; Bostancı, 1982) daha yüksek bulunmuştur. Yırtılma indisinin sağlam buğday sapı hamurlarında da tüm odun hamurlarından düşük olduğu belirtildiğinden (Casey, 1966), biyodegrade buğday sapı hamurlarının yırtılma indisi yönüyle odun hamurlarıyla karşılaştırılmasına gerek bulunmamaktadır.

Biyodegrade buğday sapı hamurlarının üretilmesinde hamurların fiziksel direnc niteliklerinde karşılaşılan düşüşlerin ticari kullanım alanlarındaki kabul sınırlarını belirlemek amacıyla; hamur cinsi ve elde edilmiş yöntemine bağlı olmaksızın çeşitli tip kâğıtlarda aranan ortalama direnc niteliklerini veren aşağıdaki tablodan yararlanılmıştır (Tablo:56) (Caulfield ve Gunderson, 1988).

Tablo:56. Ticari alanda kullanılan çeşitli tip kâğıtların bazı fiziksel direnc özellikleri ortalamaları

| Kâğıt | FİZİKSEL DİRENÇ ÖZELLİKLERİ | | | | |
|--|-----------------------------|-----------|---|---|-----------|
| | Kopma Uzunluğu (km) | | Patlama Indisi (kPa.m ² /gr) | Yırtılma Indisi (mN.m ² /gr) | |
| | Makine Yönü | Enine Yön | | Makine Yönü | Enine Yön |
| Offset Bas-kı Kâğıdı* (107 g/m ²) | 5.30 | 3.06 | 2.13 | 6.23 | 7.79 |
| Normal Kır-tasiye veya Yazı Tabı Kâğıtları* (75 g/m ²) | 4.90 | 3.47 | 2.29 | 8.50 | 8.50 |
| Gazete Kâğıdı* (50 g/m ²) | 3.65 | 1.84 | 0.62 | 2.35 | 4.70 |
| Dergi ve Gazete Kâğıdı** (50 gr/m ²) | 5.35 | 2.13 | 1.16 | 4.67 | 6.91 |

* Caulfield ve Gunderson, 1988).

** Crologino, 1982.

Tablo:56'deki değerlere bakılırsa, biyodegrade hamurların offset ve yazı tabı için verilen yırtılma indisi değerleri dışında kalan diğer tüm fiziksel direnc niteliklerini sağladığı, böylece sağlam örneklerle oranla meydana gelen direnc kayıplarının yırtılma indisinin arandığı kullanım alanları dışında fazla bir sorun yaratmayacağı söylenebilir.

Biyodegrade hamurların fiziksel direnç niteliklerinde sap-tanan azalmalar; biyolojik ön işlem sırasında selülozun % 2.55 oranında degradasyona uğraması sonucu liflerin bir miktar zarar görmesi ile birlikte,holoselüloz ve selüloz degradasyonları arasındaki % 7.0'lik farkın hemiselülozların metabolizasyonundan ileri gelebileceği,hemiselülozların geri kalan kısmının da pişirme koşullarının şiddetlendirilmeleri ölçüsünde hamurdan ayrılmasına bağlı olarak, daha önce sözü edilen lif bağlanmasındaki olumlu katkısının azalması nedenlerine bağlı gözükmektedir. Fiziksel direnç niteliklerinde pişirme koşullarının kademeli olarak düşürülmesiyle sağlanan iyileşmeler, ılımlı pişirme koşullarının uygulanması ile hemiselülozların hamurdan ayrılma oranının azalması sonucu gerçekleştiği görüşünü doğrulamaktadır.

Hemiselülozların pişirme koşullarının şiddetlendirilmesine bağlı olarak hamurdan ayrılmasının hızlanması sonucu belirli bir verim düşmesi beklenmişse de, çalışmamızda gerek optimal olarak bildirilen koşulların altındaki kademelerin uygulanması,- gerekse biyodegrade buğday sapsularının sağlam buğday sapsularına oranla aynı koşullarda daha kolay pişerek elek artığının azalması nedenleriyle beklenen verim düşmesi gerçekleşmemiş; ak-ine, NaOH miktarının yeterli olmadığı 3-4 nolu pişirmeler (% 10 NaOH ve % 12 NaOH) ile, pişirme sıcaklığının düşük olduğu 6 nolu pişirme (90°C) dışında kalan bütün pişirmelerde sağlam örneklerde ulaşılan elenmiş verime ulaşılmış hatta daha fazla verim bile elde edilmiştir. Sağlam örneğe göre elde edilen bu artış, çalışmanın başlangıçtaki amaçlarına uygun düşmektedir.

Hemiselülozların biyodegrade hamurlarda fiziksel direnç özellikleri dışında bir diğer etkisi fazla olmamak kaydıyla hamurların dövülmesi sırasında kendini göstermiştir. Sağlam bir kâğıt yapımı için belirli bir miktar hemiselülozun gerektiği, düşük hemiselüloz içerikli hamurların zor dövülen ve sağlam kâğıt vermeyen hamurlar olduğu; ayrıca hemiselüloz oranı yüksek hamurlarda selülozik liflerin aralarında bulunan hemiselülozların son derece hidrofil özellikte olduklarından su çekip şişmeleri ile liflerin plastikleştikleri, böylece dövme sırasında kesme yerine saçaklanma meydana geldiği için kısa sürelerde hamurlara istenilen serbestlik derecelerinin kazandırıldığı kaydedilmektedir (Bostancı ve Eroglu, 1982; Eroglu, 1985).

Kontrol hamuruyla aynı koşullarda elde edilen biyodegrade hamurda serbestlik derecelerinin bir miktar düşmesi, hemiselülozların yukarıda açıklanan etkileri nedeniyle olabileceği, ayrıca pişirme koşullarının kontrol pişirmesindeki koşulların daha altına düşürülmesiyle hamurdan ayrılan hemiselüloz oranının azalması sonucu yeniden kontrol hamuruyla aynı dövülme özelliklerine kavuşulduğu düşünülmüştür.

Biyodegrade hamurların parlaklık dereceleri, gazete ve emici kâğıtlar için bildirilen ve Mekanik Odun Hamuru, ağartılmamış asit Sülfite ve bisülfite hamurları, yarı ağartılmış nötral sülfite yarı kimyasal hamuru ile soğuk soda ve sülfate hamurlarının sahip oldukları parlaklıklara (Tank, 1980; Bostancı, 1987) eşdeğer düzeydedir.

Böylece, ambalaj ve oluklu kâğıtlar için bildirilen parlaklık değerlerine karşılık gelen kontrol hamuruna oranla, biyodegrade hamur kâğıtları ağartılmadan gazete ve emici kâğıtların yapımında kullanılabileceği gibi, NaOH-O₂ buğday sapı hamurlarının diğer yöntemlerle elde edilen hamurların 3 veya 4 kademedede eriştiği parlaklık derecelerine tek kademedede eriştiği (Eroglu, 1980) göz önüne alınırsa, biyodegrade hamurların ağartılmasının daha kolay gerçekleşmesi, sonuçta ağartma sırasında kimyasal madde ve enerjiden önemli ölçüde tasarruf edilmesi beklenebilir.

Hemiselüloz oranı düşük olan hamurların renk stabilitesinin yüksek, çürüme riskinin de hemiselülozca zengin hamurlara oranla daha düşük olduğu (Bostancı, 1987) dikkate alındığında; elde edilen biyodegrade buğday sapı hamurlarının renk dayanıklılığı ve uzun süre kullanılması arzu edilen kıymetli kâğıtların yapımında başarıyla kullanılabileceği düşünülebilir.

Bir karşılaştırma yapmak gerekirse, 150.000 ton/yıl tam kuru sap işleme kapasitesine sahip bulunan SEKA-AFYON Fabrikasında (Taptık, 1983) NaOH-O₂ yöntemiyle kâğıt hamuru üretildiği varsayıldığında, kontrol hamurunda çalışmamız kapsamında saptanan yaklaşık % 43 elek veriminde tam kapasite kullanımı ile 64.500 ton/yıl hamur üretilecek iken; biyolojik ön işlemin uygulanması durumunda aynı pişirme koşullarında % 10'luk bir verim artışıyla hamur üretimi yılda yaklaşık 71.000 tona ulaşacaktır. Diğer yandan, kontrol hamuruyla aynı elek verimi ve kappa numarasına sahip hamurların elde edilmesi durumunda kimyasal maddeden % 2.0-3.3; ısı enerjisinden % 8.3-17 ve pişirme süresine bağlı olarak % 50-75 oranında enerji tasarrufu sağlanabileceği ya da pişirme süresinin kısaltılması ölçüsünde üretim kapasitesinin % 300 artabileceği hesaplanmıştır.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

=====

BCM'ından Pleurotus ostreatus'un yaptığı biyolojik degradasyondan kâğıt hamuru üretiminde yararlanma olanaklarının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada, elde edilen bulgulara dayanılarak yapılan değerlendirmelerin ışığında, araştırmanın yürütülme aşamalarına göre aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. Biyodegradasyonda kullanılan mantar misellerinin ara besin maddelerindeki gelişmelerini; orijinal misellerle aşılana buğday tanelerinde 10-15 günde, doku kültürü yöntemiyle mantar şapkalarından alınan parçalarla aşılana yapay besin ortamlarında ise 5-7 günde tamamladıkları gözlenmiştir.

2. Mantar miselleriyle aşılana hammadde sterilizasyonu amacıyla yapılan buharlama denemeleri sonucunda; buğday saplarının ince strüktürü ve kolay difüze olunabilir yapısı nedeniyle kızılçam yongalarından 2 saat daha kısa sürede steril hale geldiği belirlenmiş olup, 65-75°C'lerde buğday saplarında 6 saat, kızılçam yongalarında 8 saat uygulanan buharlamanın, 100°C'nin üzerinde 25-30 dk.gibi kısa sürelerde uygulanmasının da yeterli olacağı ortaya çıkarılmıştır.

Buna göre, materyallerin sterilizasyonunda, selülozik liflerin zarar görmeyeceği ve küf mantarları için bulaşma zemini hazırlayacak derecede karbonhidratların parçalanmayacağı yüksek bir sıcaklıkta, işlem süresini kısaltmak amacıyla kısa süreli buharlamaların yerinde olacağı söylenebilir.

3. Sterilize edilerek Bölüm:3.2.1.2.'de açıklandığı şekilde aşılanan materyaller üzerinde misel ön gelişmesi; kızılçam yongalarında 18-19 günde, buğday saplarında ise 14-15 günde tamamlanmıştır.

4. Hammaddeler üzerinde elde edilen yenebilir mantar sapkası verimine ilişkin bulgulara göre; tam kuru materyal ağırlığına oranla haftalık verim ortalamasının kızılçam yongalarında % 2.63, buğday saplarında % 2.85 olarak gerçekleştiği hesaplanmıştır. Kızılçam yongaları elde edilen mantarların şekil ve boyutları, buğday sapları ise fazla sayıda mantar sapkası elde edilebilmesi yönleriyle uygunluk göstermişlerdir.

Bununla birlikte, P. ostreatus'un kâğıt hamuru üretiminde kullanılması durumunda, yenebilir mantar üretimi bir amaç olmayıp, yalnızca ek bir kazanç olarak dikkate alınabilir.

5. Biyolojik degradasyona uğratılarak, ligninin en çok degrade edilirken selülozun en az etkilendiği optimal inkübasyon süresi (OIS)'nin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçlarına göre; 10 hafta süreli bir inkübasyon sonunda:

a. Holoselüloz miktarının; kızılçam yongalarında % 10.29,- buğday saplarında % 11.16 oranında azaldığı saptanmıştır. Kızılçam yongalarındaki holoselüloz degradasyonu, inkübasyonun ilk haftasında hızlı bir artış gösterirken, buğday saplarında 2.hafta içerisinde degradasyonun hız kazandığı belirlenmiş olup, daha sonraki haftalarda her iki hammaddede de "duraklayan-hızlanan" şeklinde kademeli bir degradasyon seyri izlenmiştir. Bu durum, mantarın lignin üzerinde etkili olan enzimleri sentezlerken, belirli aşamalarda karbonhidratları bir enerji kaynağı olarak kullandığı şeklindeki görüşleri (Kirk, 1973; Bar-et Lav, et.al., 1982; Eriksson ve Kirk, 1985) desteklemektedir.

b. Lignin miktarı, kızılçam yongalarında % 12.46; buğday saplarında % 24.59 oranında azalmış ve kimyasal analiz sonuçlarından da anlaşıldığı gibi, buğday saplarında toplam inkübasyon süresi sonunda ligninin biyodegradasyondan etkilenme oranı kızılçam yongalarına göre yaklaşık 2 kat daha fazla olmuştur. Bu durum, büyük olasılıkla kızılçamda ve buğday saplarında bulunan ligninin yapısal farklılıklarından kaynaklanmıştır.

Nitekim, odunda beyaz çürüklük yapan mantarların tercihen Angiospermlere arız olup, gymnospermlere oranla daha hızlı bozularması da, angiospermlerdeki Syringyl/guaiacyl lignininin, gymnospermlerde bulunan Guaiacyl ligninine oranla mantarlar için daha kolay degrade edilebilir olmasına bağlanmaktadır (Faix, 1985).

c. 10 haftalık inkübasyon süresi sonunda selülozda belirlenen degradasyon oranları; kızılçam yongalarında % 8.40, buğday saplarında ise % 7.83 olarak belirlenmiştir. Her iki hammaddede selülozda tespit edilen azalma miktarı, lignin ve holoselülozda gerçekleşen degradasyondan daha az oranlardadır.

d. Toplam inkübasyon süresi sonunda, % 1'lik NaOH'de çözünürlük miktarının; kızılçam yongalarında % 127.04, buğday saplarında ise % 25.55 oranında artış gösterdiği saptanmıştır.

Hammaddelerde meydana getirilen çürüklük miktarının bir göstergesi sayılan % 1'lik NaOH'de çözünürlüğün, hammaddenin tam çürük olarak kabul edilebilmesi için orijinal örneğe oranla 3 kat ve daha fazla, kısmen çürük sayılabilmesi için de 2 kat artması gerektiği bildirilmektedir (Casey, 1966). Buna göre, kızılçam yongaları P.ostreatus'un 10 hafta süreli biyodegradasyonu sonunda "kısmen çürük" sayılabilecek bir duruma gelirken, buğday saplarında belirlenen çözünürlük artışı, materyalin tam ya da kısmen çürük kabul edilemeyeceğini göstermektedir.

6. Hammaddeler için belirlenmesi amaçlanan OIS'nin tespitinde, inkübasyon sürelerine bağlı olarak hücre çeperi ana bileşenlerinde meydana getirilen değişimlerin yanı sıra, daha da önemlisi ligninin selüloza oranla en fazla degrade edildiği süre esas alınmıştır.

Kızılçam yongalarında, ligninde bir önceki periyotta alınan örneğe oranla en fazla degradasyonun gerçekleştiği ve ligninin selüloza oranla en fazla degrade edildiği süre inkübasyonun 3. haftasının sonu yani 21. günü olduğu belirlenmiştir. Bu süreden sonra lignindeki degradasyon yavaşlarken selüloz miktarındaki azalmanın sürat kazandığının görülmesi üzerine kızılçam yongaları için inkübasyonun 21.günü OIS olarak kabul edilmiştir.

Bugday saplarında ise, orijinal örneğe oranla ligninin en fazla degradasyona uğradığı, buna karşılık selülozun en az degrade edildiği süre, inkübasyonun 6.haftası olarak belirlenmiştir. Bu süre sonunda lignin, selüloza oranla yaklaşık 5.5 kat daha fazla oranda degradasyona uğratılmış olup, inkübasyonun daha da uzatılması durumunda ligninin selüloza oranla degrade edilme hızında azalma görülmesi üzerine 6.haftanın sonu, yani inkübasyonun 42.günü bugday sapları için OIS olarak kabul edilmiştir.

7. Kimyasal analiz sonuçlarına göre tesbit edilen OİS'leri sonunda hammaddelerde meydana getirilen değişiklikler aşağıda verilen oranlarda gerçekleşmiştir:

| Orijinal örneğe Oranla | | Meydana Gelen Değişim | | Kızılçam yongalarında | | Buğday saplarında | |
|------------------------------|-------|-----------------------|-------|-----------------------|--|-------------------|--|
| Lignindeki Azalma.....% | 7.14 |% | 13.73 | | | | |
| Selülozdaki Azalma.....% | 3.67 |% | 2.55 | | | | |
| Lignin/Selüloz Degradasyon | | | | | | | |
| Oranı..... | 1.94 | | 5.38 | | | | |
| Holoselülozdaki Azalma.....% | 5.02 |% | 9.54 | | | | |
| % 1'lik NaOH'deki Çözünürlük | | | | | | | |
| Artışı.....% | 68.28 |% | 20.45 | | | | |
| Ağırlık Kaybı.....% | 1.52 |% | 1.98 | | | | |

Yukarıda verilen değerler; her iki hammaddede de ligninin selüloza oranla daha fazla degrade edildiğini ve OİS sonunda alkali çözünürlüğünde gözlenen artışın kısmen ya da tam çürüklük için bildirilen (Casey, 1966) değerlerin altında kaldığını göstermektedir. Diğer yandan, selüloz ve holoselüloz degradasyonları arasındaki farkın hemiselülozların degradasyonundan ileri geldiği düşünülürse; hemiselülozların buğday saplarında % 7 oranında, kızılçam yongalarında ise daha az olarak % 1.4 oranında degrade edildiği ortaya çıkmaktadır.

Hammaddelerde OİS'leri sonunda oluşturulan ve mantar misellerinin hücre çeperi bileşenlerini metabolize veya modifiye etmesinden kaynaklandığı bildirilen ağırlık kayıplarının (Highley ve Murmanis, 1987); hammaddelerin toplam verimleri üzerinde olumsuz etki yapacağı düşünülmüşse de, kızılçam yongalarında toplam verimin kontrol hamuruna oranla bir miktar azalmasına karşın, buğday saplarında toplam verim üzerinde olumsuz bir etki belirlenmemiştir.

8. Hammaddeler için ayrı ayrı olmak üzere belirlenen ve yukarıda açıklanan DIS'ne göre kâğıt hamuru üretimi amacıyla aşılardan materyallerden DIS'nin sonunda kızılçam yongalarından Sülfat yöntemiyle, buğday saplarından da Soda-Oksijen yöntemiyle pişirme koşullarının optimal olarak bildirilen kademeler altında değiştirilmesiyle kâğıt hamurları elde edilmiştir. Üretilen biyodegrade hamurların verim değerleri ile kimyasal ve fiziksel özellikleri değerlendirilerek hammaddelere göre aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Biyodegrade kızılçam yongalarından Sülfat yöntemiyle üretilen hamurların özelliklerinin değerlendirilmesiyle elde edilen sonuçlar:

a. Biyodegrade kızılçam yongalarının Sülfat yöntemiyle pişirilmesinde en uygun bulunan pişirme koşulları aşağıda verilmiştir:

| | | |
|--|---|-----------|
| Sülfidite Yüzdesi (%) | : | 16-22 |
| Aktif Alkali Oranı (Na_2O olarak) % | : | 14-16 |
| Maksimum Sıcaklıktaki Pişirme Süresi | : | 30-45 dk. |

Diğer pişirme koşulları, halen SEKA- Akdeniz Müessesesi Silifke Fabrikasında uygulanan ve literatürde genel olarak verilen ortalama değerler alınarak Bölüm:3.2.4.2.'de belirtilen oranlarda sabit tutulmuştur.

Biyodegrade yongaların pişirilmesinde uygun bulunan ve yukarıda verilen koşulların, kontrol pişirmesi koşullarına oranla dikkate değer ölçüde daha ılımlı olduğu görülmektedir.

b. Biyodegrade yongalarla yapılan pişirmelerde; kontrol hamuruyla eşdeğer elek verimine, tam kuru oduna oranla kontrol pişirmesinden % 2.4 oranında daha az Na_2S 'in kullanıldığı, % 16 sülfiditede ulaşılmaktadır. Diğer koşulların sabit tutulup sülfiditenin % 16 olarak uygulanması durumunda elek artığı hemen hemen tümüyle ortadan kalkarken, kappa numarası da kontrol örneğinden yaklaşık 21 birim daha düşük gerçekleşerek kolay ağartılabilir nitelikte bir hamur elde edilebilmektedir.

c. Kontrol hamuruyla eşdeğer elek verimine, tam kuru oduna oranla kontrol hamurundan % 1.9 oranında daha az NaOH ve % 0.7 oranında daha az Na_2S 'in kullanıldığı 8 nolu pişirmede de erismiştir. Aynı pişirmede elek artığı kontrol hamurundan % 67.6 daha az olurken, kappa numarasında kontrol hamurundan 10-11 birim daha düşük olarak gerçekleştiği saptanmış olup, hamurun DP'si de kontrol hamurundan bir miktar daha yüksek bulunmuştur.

d. Biyodegrade yongaların yeterince pişerek uygun nitelikte bir hamurun elde edilmesi için gereken sürenin 30-45 dk.lar arasında gerçekleştiği yukarıda belirtilmiştir. Bu süreler arasında üretilecek biyodegrade hamurun kontrol hamuruyla eşdeğer verim değerlerine sahip olduğu, kappa numarasının 16-17 birim daha düşük gerçekleşirken, elek artığının % 0.4-0.5 gibi son derece az miktarlarda kalacağı hesaplanmıştır. Buna göre, pişirme süresine bağlı olarak, pişirmede biyodegrade yongaların kullanılması durumunda, % 33-42 arasında enerji tasarrufu sağlanacağı veya pişirme süresinin kısaltılması ölçüsünde hamur üretim kapasitesinin % 60 oranında artacağı belirlenmiştir.

e. Biyodegrade yongalardan elde edilen sülfat hamurlarının kontrol hamuruna oranla genel olarak daha kolay dövüldükleri ve kraft torba kâğıdı için belirtilen(Eroglu, 1985), nihai serbestlik derecesi olan 30 SR°'ne erişmek için 6 nolu biyodegrade hamur dışında, pişirme koşullarına bağlı olarak % 2.2-16.4 oranında daha az enerjiye gerek duyulduğu ortaya çıkarılmıştır. Böylece, ılımlı koşullarda elde edilen biyodegrade hamurların dövülmesi aşamasında da bir miktar enerji tasarrufu söz konusudur.

f. Biyodegrade sülfat hamurlarından elde edilen laboratuvar deney kâğıtları üzerinde uygulanan fiziksel testlerle, bu kâğıtların kontrol hamuru kâğıtları ile gösterdikleri farklar incelenmiştir. Yapılan ölçüm ve değerlendirme sonuçlarına göre; biyodegrade hamurların fiziksel direnc niteliklerinde pişirme koşullarına da bağlı olmak üzere, kontrol hamuruna oranla, kopma uzunluğunda % 3-20; patlama indisinde % 8-32 ve yırtılma indisinde % 4-18 arasında düşüşler olduğu belirlenmiştir. Biyodegrade hamur kâğıtlarının parlaklıkları ise, özellikle düşük sülfidite oranları ve kısa süreli pişirmelerde(3,4,5,9 ve 10 nolu pişirmeler) kontrol hamurundan % 15-20 daha üstündür.

Fiziksel direnc değerlerinin pişirme koşullarına bağlı olarak değişim seyri göz önüne alındığında, yukarıda belirtilen uygun pişirme koşullarında elde edilecek hamurların fiziksel direnc niteliklerinin kontrol hamuruna yakın değerlere ulaşacağı tahmin edilebilir.

Diğer yandan, belirlenen fiziksel direnc kayıplarına rağmen, biyodegrade hamurlarda saptanan direnc değerlerinin, Bölüm:4.4.1.7.'de açıklandığı gibi, sülfite, soda ve birçok yapraklı sülfat hamuru ile yapraklı soda-oksijen hamurlarından üstün olduğu görülmektedir.

Biyodegrade hamurlardan üretilen kâğıtların yoğunlukları (5 nolu hamur dışında), kontrol hamuru kâğıtlarından daha fazla bulunmuş olup; 6,7,8 ve 15 dk. süreyle pişirilen 9 nolu hamurdan elde edilen kâğıtların kontrol hamurundan daha yüksek opasiteye sahip oldukları, diğer biyodegrade hamur kâğıtlarının da kontrol hamuruyla eşdeğer opaklık gösterdikleri tesbit edilmiştir.

Sonuç olarak, biyodegrade kızılçam yongalarından sülfat yöntemiyle kâğıt hamuru elde edilmesi durumunda, sağlanabilecek başlıca yararlar şöyle özetlenebilir:

* Kontrol hamuruyla eşdeğer elek veriminde Na_2S ve NaOH kullanımının sırasıyla % 0.7 ve % 1.9 oranında azaltılması ile bir yandan üretim maliyetleri azaltılırken, diğer yandan atık sulara bırakılan kimyasal madde oranının düşürülmesiyle çevre kirliliğine yapılan olumsuz katkının bir ölçüde önüne geçilmesi,

* Sağlam yongalardan 15-30 dk. daha kısa sürelerde yeterli pişmenin sağlanmasıyla, sürenin kısaltılmasına paralel olarak % 33-42'lik bir enerji kazancı veya üretim kapasitesinin yaklaşık % 60 oranında artırılması,

* Biyodegrade yongalar için uygun bulunan ılımlı pişirme koşullarında, sağlam yonga hamurlarına oranla 10-21 birim daha düşük kâğıt numarasına erişilmesi ve bunun sonucunda kolay ağırtılabilir hamurların elde edilebilmesi,

* Dövülme karakteristikleri daha iyi hamurların elde edilerek, dövmede de bir miktar enerji tasarrufu sağlanması,

* Yüksek yoğunluk ve baskı opaklığının arandığı kullanım yerleri için kontrol hamurundan daha üstün olması,

Yukarıda sayılan bu yararları karşılık, her ne kadar kâğıtların fiziksel direnç niteliklerinde bir miktar düşmeler ol-
mussa da, karşılaşılan bu düşüşlerin fazla önemsenmediği kulla-
nım yerleri için biyodegrade hamurların başarıyla kullanılabi-
leceği söylenebilir.

Biyodegrade buğday saplarından soda-oksijen yöntemiyle ü-
retilen hamurların özelliklerinin incelenmesiyle elde edilen
sonuçlar:

a. Biyodegrade buğday sapı soda-oksijen hamurlarının verim
değerleri ile kimyasal ve fiziksel özellikleri dikkate alınarak
belirlenen en uygun pişirme koşulları aşağıda verilmiştir.

| | | |
|------------------------------------|---|--------------|
| Tam kuru oduna oranla NaOH Oranı | % | : 14 |
| Maksimum Pişirme Sıcaklığı | | : 100-110 °C |
| Maksimum Sıcaklıkta Pişirme Süresi | | : 30 dk. |

Diğer pişirme koşulları, Bölüm:3.2.4.3.te belirtildiği gi-
bi daha önce belirlenen optimal değerlerde(Eroglu, 1980) sabit
tutulmuştur.

Yukarıda belirtilen en uygun koşulların, daha önce sağlam
buğday sapları için belirlenen optimal koşulların altındaki da-
ha ılımlı değerler olduğu görülmektedir.

b. Biyodegrade buğday sapı hamurlarında kontrol hamuruyla es-
değer elek verimi ve kappa numarasına, kontrol hamurundan %
2.0-3.3 daha az miktarda NaOH kullanımıyla ve 10-20°C daha dü-
şük pişirme sıcaklığında, ayrıca 10-20 dk. gibi kısa süreli pi-
şirmelerle erişilebilmektedir. Böylece, NaOH kullanımından sağ-
lanan % 2.0-3.3'lük kazancın yanı sıra, daha düşük sıcaklığın
uygulanmasına paralel olarak % 8.3-17; süreye bağlı olarak da %
50-75 arasında önemli bir enerji tasarrufu söz konusudur.

Kontrol hamuruyla eşdeğer bir elek verimi ve kappa numarasına maksimum sıcaklıkta 10 dk.lık bir pişirme süresiyle erişilmesi, fabrika üretim kapasitesini sağlam buğday sapı pişirmelerine oranla % 300 artıracaktır. Diğer taraftan, NaOH kullanım oranının azaltılması bir anlamda atık suyuna bırakılan kimyasal madde oranının da azaltılması demek olduğundan, üretim sırasında çevre kirliliğine yapılan olumsuz katkının da o nispette önleneyeceği sonucuna varılabilir.

c. Kontrol hamuruyla aynı koşullarda elde edilen 2 nolu biyodegrade hamurun, dövme kademelerine bağlı olarak daha düşük serbestlik derecesine sahip olması, bir anlamda daha zor dövülmesi, biyolojik ön işlem sırasında metabolize edilen veya modifikasyona uğratılan hemiselülozların, pişirme sırasında da koşulların şiddetlendirilmesi ölçüsünde hamurdan ayrılması nedenlerine bağlanmıştır. Nitekim, pişirme koşullarının kademeler halinde azaltıldığı pişirmelerde, kontrol hamuruyla eşdeğer veya daha yüksek serbestlik derecelerine erişilmesi; ılımlı koşullarda hemiselülozların hamurda daha fazla miktarda bulunması ve buna bağlı olarak dövmedeki olumlu katkısının (Bostancı, 1982; Eroglu, 1985; Bostancı, 1987) artmasıyla açıklanabilmektedir.

d. Biyodegrade buğday sapı hamurlarının fiziksel direnc nitelikleri, 9 nolu hamurun kopma uzunluğu dışında, kontrol hamurundan daha düşük bulunmuştur. Meydana gelen düşüşler, pişirme koşullarına da bağlı olarak, kopma uzunluğunda % 5.1-24.8; patlama indisinde % 14.3-30; yırtılma indisinde % 20.3-37.0 oranları arasındadır. Hamurların parlaklık değerlerinde saptanan artış ise; % 4.8-17.9 arasında gerçekleşmiştir.

e. Biyodegrade buğday sapı hamurlarında meydana gelen fiziksel direnc kayıpları ve yukarıda daha önce sözü edilen, sınırlı da olsa dövülme güçlükleri; genel olarak selülozda ve hemiselülozlarda biyolojik ön işlem ve ardından pişirme sırasında meydana gelen degradasyona bağlanmıştır.

Burada, her ne kadar kızılçam biyodegrade yongalarından elde edilen sülfat hamurları sonuçlarına çelişkili bir durum gözüküyorsa da; bu farklılığın nedeni, büyük olasılıkla kızılçam yongaları ve buğday saplarının hemiselüloz bileşimi ve oranlarından kaynaklanmaktadır.

Cünkü, mantarlarca öncelikle metabolize edildiği saptanan Ksilan'ları (Eriksson, 1985) içeren pentozanların, kızılçamda % 10 oranında bulunmasına karşın(Göksel, 1981); genel olarak buğday saplarında % 22-24(Wehmer, 1929), *Triticum aestivum*'da ise % 30.7 oranında bulunduğu(Eroglu, 1980) bildirilmektedir. Bu nedenle, buğday saplarındaki hemiselülozların biyodegradasyondan daha fazla oranda etkilenmesi mümkün görülmektedir. Kimyasal analiz sonuçları da, OIS sonu itibariyle buğday saplarındaki hemiselülozların kızılçam yongalarından % 5.65 oranında daha fazla etkilendiklerini göstermiştir.

Diğer taraftan, buğday saplarında OIS'nin inkübasyonun 6.haftasının sonu olarak belirlenip uygulandığı göz önüne alınırsa, kızılçam yongalarından 21 gün daha fazla biyodegradasyona uğratıldığı, böylece gerek hemiselülozların ve gerekse kâğıtların fiziksel direnc niteliklerinin düşmesine neden olduğu oranda selülozik liflerin zarar görmüş olabileceği tahmin edilmektedir.

f. Biyodegrade buğday sapı hamurlarının fiziksel direnc değerlerinde tespit edilen düşüslere rağmen, elde edilen direnc değerleri ticari alanda kullanıldığı bildirilen (Crotagino, 1982; Caulfield ve Gunderson, 1988) ve Tablo:56'te verilen (offset ve yazı tabı kâğıtlarının yırtılma indisleri dışında) offset baskı, yazı tabı, dergi ve gazete kâğıtlarının direnc değerleri ortalamalarını sağladığı belirlenmiştir. Böylece, gerek kontrol hamuruyla aynı veya daha ılımlı pişirme koşullarında daha yüksek elek verimine sahip ve herhangi bir ağartma işlemine tabi tutulmadan 50-57 % MgO parlaklık derecelerinde hamurların elde edilebilmesi; gerekse en uygun olduğu belirlenen ve yukarıda belirtilen pişirme koşullarına bağlı olarak sağlanacak kimyasal madde ve enerji kazançları, çalışmanın başlangıçta planlanan hedeflerine tümüyle uygunluk göstermektedir.

Sonuç olarak biyodegrade buğday saptarından soda-oksijen yöntemiyle kâğıt hamuru üretilmesi durumunda sağlanabilecek yararlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

* Kontrol hamuruyla aynı pişirme koşullarında kontrol hamurundan 2 birim daha düşük kappa numarasında, % 10.2'lik bir elek verimi artışının sağlanması,

* Daha kısa pişirme sürelerinde kontrol hamurundan daha kolay ağartılabilir nitelikte düşük kappa numaralarına sahip hamurların elde edilebilmesi,

* Kontrol hamuru ile aynı elek verimi ve kappa numarasına, daha ılımlı pişirme koşullarında erişilmesi, bunun sonucunda kimyasal maddeden, sıcaklık ve süreye bağlı olarak enerjiden tasarruf sağlanması,

* Pişirme süresinin kısaltılması oranında üretim kapasitesinin artırılması,

* Pişirme sırasında kullanılan kimyasal madde oranının azaltılmasına paralel olarak, atık suyuna bırakılan kimyasalların düşük oranlara indirgenmesi, böylece çevre kirliliğinin belli oranlarda önüne geçilmesi,

* Biyodegrade buğday saplarının pişirilmesinde, 100°C maksimum sıcaklıkta kontrol hamuruyla eşdeğer verim değerlerine ulaşıldığı göz önüne alınır, bu düşük sıcaklık derecesinin çevre kirliliğini önemli ölçüde azaltacak, kirlilik yaratmayan güneş enerjisi, doğal sıcak su kaynakları v.b.gibi alternatif enerji kaynaklarından yararlanma imkanının doğması,

* Genel olarak, biyodegrade buğday sapı hamurlarının kontrol hamurundan daha yüksek opasiteye sahip olmaları nedeniyle, bu tip hamurların, yazı ve baskı kâğıtları gibi düşük opaklığın istenmediği yerlerde(Tank, 1978) kullanılabilceği, v.b.

Buraya kadar açıklanmaya çalışılan ve biyodegradasyondan sağlanması düşünülen yararların yanında, aşağıda verilen bir takım sorunların da çözülmesi amacıyla üzerinde durulması gerektiği kanaatine varılmıştır:

1. Uygulamada fabrika iş akışında herhangi bir değişikliğe gerek görülmemekle birlikte, biyolojik ön işlemin uygulanabileceği kapasitede biyoreaktör ünitelerinin kurulması,

2. Laboratuvar ölçüsünde, biyolojik ön işlem sırasında kontrolü kolayca yapılan değişkenlerin, biyoreaktörlerde ayarlanma mekanizmalarının araştırılması,

3. Biyolojik ön işlem sırasında selülozun ve hemiselülozların da bir miktar degradasyona uğraması veya modifiye edilen kısımlarının pişirme koşullarından olumsuz yönde etkilenmesine bağlı olarak, hamurlarda ortaya çıkan fiziksel direnç kayıplarının en aza indirgenmesi amacıyla, mantarın holoselüloz üzerindeki etkisini azaltıcı ya da yönlendirici çalışmaların yapılması,

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

KAYNAKLAR

- =====
- Akgün, M. 1976. Türkiye'de Yetişen Bazı Yenen Mantar Türlerinin Bileşimi, I. Yemeklik Mantar Kongresi Bildirileri, Yalova, 60-66.
- Akyıldız, R.A. 1967. Türkiye Yem Maddeleri, A.Ü. Ziraat Fak. Yayınları 293/182, A.Ü. Basımevi, Ankara.
- Alan, R. 1977. Mantar Miseli Ürettilmesinde Kullanılan Yöntemler ve Ortamlar, TÜBİTAK 6. Bilim Kongresi Tarım ve Ormancılık Gurubu Tebligleri, Ankara, 181-188.
- Anonymous, A. 1983. Growing Mushrooms: Oyster mushroom, Jew's Ear Mushroom, Straw mushroom, FAO Yayınları, No: 75, Regional Office for Asia and The Pacific, Bangkok, 164 p.
- Archibald, F.; Paice, M.G.; Jurasek, L.; Ho, C. and Bourbonnais, R. 1988. Direct biological bleaching of hodwood kraft pulp with the fungus *Coriolus versicolor*, Tappi, Vol. 72. No: 5, 217-221.
- Bar-Lev, S.S.; Kir, T.K.; Chang, H.M., 1982. Fungal treatment can reduce energy requirements for secondary refining of TMP, Tappi, Vol. 65. No: 10, 111-113.
- Batu, F. 1978. Varyans Analizi, K.T.Ü. Orman Fak. Dergisi, Cilt: 1, - Sayı: 2, 234-254.
- Biopulping Report: Biopulping still shows potential, Tappi Journal, Agustos 1989, 26-27.
- Blanchette, A.R.; Burnes, A.T.; Leatham, G.F.; Effland, J.M. 1988. Selection of white-rot Fungi for Biopulping, *Biomass* (15), 93-101.
- Boyce, J.S. 1961. Forest Pathology, Third Edd., Mc. Graw Hill Book Comp., Inc. New York, Toronto, London, 572 p.

- Britt, K.W.,1970.Handbook of Pulp and Paper Technology,Second Edd., Van Nostrand Deinhold,Co.,New York,723 p.
- Browning,B.L.1967. Methods of wood Chemistry,Vol.I-II,Inter-science Publishers,New York, 882 p.
- Bostancı,S.;Eroglu,H.;Izgi,O.1982.Kâğıt Teknolojisi,SEGEM Yayın No:97, Ankara,451 s.
- Bostancı,S.1985.Adi Kızılagac(*Alnus glutinosa* L.Geartn.) Odununu Kâğıt Endüstrisinde Değerlendirme Olanakları,TÜBİTAK, Orütar Ünitesi Proje No:4,Trabzon, 83 s.
- Bostancı,S.1987.Kâğıt Hamuru Üretimi ve Ağartma Teknolojisi,K. Ü.Yayın No:114,Orm.Fak.Yayın No:13,K.T.Ü.Basımevi,Trabzon,- 516 s.
- Bostancı,S.; Yalınkılıç,M.Kemal.,1987.Biyolojik Degradasyondan Kâğıt Hamuru Endüstrisinde Yararlanma,KÜKEM Dergisi,5.Kükem Kongresi özel Sayısı,Cilt:10.,Sayı:2,Ankara, 120-121.
- Bostancı,S.;Yalınkılıç,M.K.,1987.Pleurotus ostreatus Jacq.Man-tarının Kâğıt Endüstrisinde Kullanılan İgne Yapraklı Ağac Yongalarında Oluşturduğu Biyolojik Degradasyon,KÜKEM Der-gisi,6.Ulusal Kükem Kongresi özel Sayısı,Cilt:12,Sayı:2,- Ankara,49-50.
- Bublitz,J.W.1981.Fluorescence of pulping liquors; A tool for digester control, Tappi,Vol.64,No:6,73-76.
- Cartwright,K.St.G.;Findlay,W.P.K.1950.Decay of Timber, New York,Chemical Publishing Co.,Inc.Brooklyn,294 p.

- Casey, J.P. 1966. Pulp and Paper, Vol: I-III, Interscience Publishers, New York, 1690 p.
- Caulfield, D.F. and Gunderson, D.E. 1988. Paper Testing and Strength Characteristics, Tappi Proceedings of the 1988 Paper Preservation Symposium, 1988 October 19-21; Washington, D.C. Atlanta-GA: TAPPI Press: 31-40.
- Chang, H.M., J.S. Gratzl, W.T. Mc. Keen, R.H. Reeves, W.E. Stockmann; - 1976. Some sheet properties of soda-oxygen pulps, Tappi, Vol. 59, No: 8, 72-75.
- Chang, H.M.; Joyce, T.; Kirk, T.K., 1981. Potential applications of lignin biodegradation system, Tappi, Vol. 64, No: 6, 25-29.
- Choudens, de, C., Carles, J.E., Angelier, R. ve Monzie, P., 1974. E'tude de la cuisson soude-oxygène en deux stades avec défibrage intermédiaire du pin maritime et du hêtre, Révue de l'association des élèves ingénieurs de l'E.F.P., Grenoble, 49-63.
- Cowling, E.B., 1961. Comparative Biochemistry of the Decay of Sweet-gum Sapwood by White-Rot and Brown-Rot Fungi, U.S. Government Printing Office, Technical Bulletin No: 1258. Washington, 79 p.
- Crotogino, R.H. 1982. Temperature-gradient calendering, Tappi, Vol. 65, No: 10, 97-101.
- Eksi, A. 1976. Mantarın Gıda Teknolojisinde Başlıca Değerlendirme Alanları ve Konserveye İşlenmesi, I. Yemeklik Mantar Kongresi Bildirileri Kitabı, Yalova, 67-76 s.

- Eriksson, K.E. 1981. Microbial Degradation of Cellulose and Lignin. Proc. Internat. Symp. on Wood and Pulping Chemistry (Stockholm; June 1981) 3, 60-65.
- Eriksson, E.K.; Kirk, T.K., 1985. Biopulping, biobleaching and treatment of kraft bleaching effluents with white-rot fungi. In: The Principles of Biotechnology; Engineering Considerations. In: Comprehensive Biotechnology: The Principles, Applications and Regulations of Biotechnology in Industry, - Agriculture and Medicine, Pergamon Press, New York, 271-294.
- Eriksson, K.E., 1985. Swedish development in biotechnology related to the pulp and paper industry, Tappi. Vol. 68, No: 7., 46-55.
- Eroglu, H. 1980. O_2 -NaOH Yöntemiyle Bugday (Triticum aestivum L.) saplarından Kâğıt Hamuru Elde Etme Olanaklarının Araştırılması, Doçentlik Tezi (Yayınlanmamıştır), K.T.Ü. Orman Fak., - Trabzon, 174 s.
- Eroglu, H., 1981. Sülfat Yöntemiyle Kâğıt Hamuru Elde Edilmesi, - K.T.Ü. Orman Fak. Dergisi, Cilt: 4, Sayı: 1, Trabzon, 64-79.
- Eroglu, H. 1985. Kâğıt ve Karton Üretim Teknolojisi, K.T.Ü. Orman Fakültesi Yayın No: 6, Trabzon, 623 s.
- Faix, O.; Michael, D.M. and T. Kent Kirk, 1985. Degradation of Gymnosperm (Guaiacyl) vs. Angiosperm (Syringyl/Guaiacyl) Lignins by Phanerochaete chrysosporium, Holzforschung 39, 203-208.
- Farell, R. 1984. Biocatalysts hold promise of better pulp quality, - Tappi, Vol. 67., No: 10, 31-33.

- Fıfşkın,K.;Ünyayar,A.;Yeşilada,ö.,1989.Beyaz Çürükçül Fungusların Lakkaz ve Peroksidaz Aktivitelerine Bağlı Lignin Degradasyonu,Doğa T U Biyolo.D.13.141-148.
- Fossum,T.1982.End product properties of sulfite pulps,Tappi,Vol.65,No:10,69-72.
- Gary,C.M.;Gary,F.L;Wegner,T.H.,1988.Fungal pre-treatment of aspen chips improves strength of refiner mechanical pulp,Tappi,May,105-108.
- Göksel,E.1979.Kızılçamın Lif Morfolojisi ve Odunundan Sülfat Selülozu Elde Etme Olanakları Üzerine Araştırmalar,Doktora Tezi,I.Ü.Orman Fakültesi,(Yayınlanmamıştır),113 s.
- Göksel,E.1981.Kızılçam Lif Morfolojisi ve Odunundan Sülfat Selülozu Elde Etme Olanakları Üzerine Araştırmalar,I.Ü.Orm.Fak.Derg.Seri A,V.31 No:1.
- Grant,J.1961.A Laboratory Handbook of Pulp and Paper Manufacture, Second Edd.,Edward Arnold Publishers,London,512 p.
- Griffin,E.E.1985.Can we use biotechnology to reduce industrial energy consumption,Tappi,Vol.68,No:7,56-59.
- Güler,M.1988.Kayın Mantarı Yetiştirme Teknigi,OGM Yayın No:669,Seri No:16,Ankara,52 s.
- Günay,A.;Abak,K.;Kocuyigit,A.E.,1984.Mantar Yetiştirme.Çağ Matbası,Ankara,272 s.
- Günel,A.1986.Istatistik Analiz ve Kalite Kontrolü,K.Ü.Ders Tezirsileri Serisi,No:13,Trabzon,207 s.

- Hafızoglu, H. 1982. Odun Kimyası, K. T. Ü. Orman Fak. Yayın No: 52, - Trabzon; 245s.
- Highley, T. L., Murmanis, L. L., 1987. Micromorphology of degradation in western hemlock and sweetgum by the white-rot fungus Coriolus versicolor, Hozforschung, 41/67-71.
- Highley, T. L., 1987. Biochemical Aspects of White-Rot and Brown-Rot Decay IRG, Document No, WP/1319, 23 p.
- Isık, S. E.; Erkel, I.; Erkal, S.; Cetin, H., 1983. Mantar, TAV Yayınları No: 4, Yalova, 73 s.
- Jahn, H., 1979. Pilze die an Holz wachsen, ISBN3-87120-853-1, Detmold, 268p.
- Jeffries, T. W., 1987. Physical, chemical and biochemical considerations in the biological degradation of wood, In: Kennedy, J. F.; Phillips, G. D.; Williams, P. A., eds, Wood and cellulose; - Industrial utilization, biotechnology, structure and properties. Chichester, West Sussex, England, Ellis Harwood Limited; Chapter 24.
- Juan, J. T.; Navarrete, M. A.; Tamayo, T., 1973. Aprovechamiento De Las Maderas De Frondosas Autoctonas Para La Production De Setas Comestibles, Ministerio De Agricultura, Instituto Naional De Investigaciones Agrarios, Madrid, 60 p.
- Kalıpsız, A., 1981. İstatistik Yöntemler, İ. Ü. Orman Fak. Yayın No: 216, Kutulmuş Matbası, İstanbul, 185 s.

- Kirk, T.K., 1973. The Chemistry and Biochemistry of Decay, In: Wood Deterioration and It's Prevention by Preservative Treatments, 148-181, Syracuse Wood Science Series 5, Vol:1, Syracuse University Press.
- Kirk, T.K.; Jefries, T.W.; Leatham, G.F., 1983. Biotechnology: applications and implications for the pulp and paper industry, -Tappi, Vol. 66, No:5, 45-51.
- Kirk, T.K., 1987. Enzymatic "Combustion": The Microbial Degradation of Lignin by white-rot fungi, In: Lignin enzymic and microbial degradation (Ed. INRA), Paris, 51-56.
- Kirk, T.K., 1987. Lignin-degrading enzymes, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 321, 461-474.
- Kirk, T.K., 1988. Lignin Degradation by Phanerochaete chrysosporium, ISI ATLAS of Science: Biochemistry 1(1):71-76.
- Kirk, T.K., 1988. Biochemistry of Lignin Degradation by Phaenerochaete chrysosporium, In: , Aubert, J.-P.; Beguin, P.; Millet, J, eds. Biochemistry and genetics of cellulose degradation: Proceedings of the Federation of the Microbiological Societies symposium No.43; Paris. San Diego, CA: Academic Press Inc.; 315-332.
- Kirk, T.K., 1989. Advances in biotechnology in pulp and paper manufacture Overview of the 1989 International Conference, -Tappi, Vol. 72., No:5, 33-43.
- Köşker, Ö.; Çakmakçı, L., 1985. Genel Mikrobiyoloji, Ank. Ü. Ziraat Fak. Yay. 995, Ofset Basım Ders Notu: 15, Ankara, 138 s.

- Kocyiğit, E., 1980. Türkiye için yeni bir yemeklik mantar türü olan P. ostreatus'un özellikleri ve yetiştirme tekniği, Türkiye 2. Mantar Kongresi Bildirileri, Yalova, 35-41.
- Kün, E., 1988. Serin İklim Tahılları, A.Ü. Ziraat Fak. Yayın No: 1032, Ders Kitabı No: 299, Ankara, 322 s.
- Lunabba, P., 1980. Sulfaattikeiton kinetiika. M.Sc. Thesis 1/80, Helsinki Uni. of Tech., Labr. of Pulping Tech. 67 p.
- Moore-Landecker, E., 1972. Fundamentals of the Fungi, Prentice-Hall Biological Science Series; Prentice-Hall, Inc. Englewood cliffs, N. J., New York University, 482 p.
- Nagieb, Z. A.; El-Meadaway, S. A.; El-Gammal, A. A., 1988. Chemical Characterization of Native and Degraded Lignins from both Rice Straw and Cotton Stalks Decayed by White-Rot Fungi, Holzfor- schung und Holzverwertung, 40-2, 33-37 p.
- Obst, J. R., 1985. Kinetics of kraft pulping of a middle lamella- enriched fraction of loblolly pine, Tappi, Vol: 62, No: 2, 100-103 p.
- Otjen, L.; Blanchette, R., 1987. Assessment of 30 White-Rot Basidio- mycetes for Selective Lignin Degradation, Holzforshung, Vol. 41, No: 6, 343-349.
- Öktem, E. (Ed.), 1987. Kızılçam, Ormancılık Araştırma Enstitüsü Ya- yınları El Kitabı Dizisi: 2, Muhtelif Yayınlar Serisi: 52, An- kara, 182 s.
- Öner, M., 1980. Mikoloji I, Ege Ü. Fen Fk. Kitaplar Serisi No: 53, Bor- nova, İzmir, 180 s.

- Öner, M., 1980. Mikoloji II, Ege Ü.Fen Fk. Kitaplar Serisi No:39,-
Bornova, İzmir, 136 s.
- Özcelik, D.A., 1981. Arastırma Teknikleri, ÜSYM-Eğitim Yayınları:4,
Ankara, 260 s.
- Rekunen, S., 1979. Sulfaattikeiton reaktokineettistö tarkastelua.
M.Sc.Thesis, 3/79. Helsinki Uni. of Techn, Labr. of Pulping Tech.,
81 p.
- Ross, T.R.; Hollis, C.G., 1976. (In: Miller, M.B; Litsky, W. Ed.) Industrial
Microbiology, Mc.Graw - Hill. Inc. New York, 309-354.
- Sagkaya, A., 1987. Ormanlarda Kültür Mantarı Yetistirme Calısmaları,
Orman Müh. Odası Dergisi, 7. Sayı, Ankara, 7-13.
- SCAN TESTS 1959-1973: Scandinavian pulp, paper and board testing
committee, Stockholm, Sweden.
- Schmidt, O., 1986. Experiments With Mushroom Cultivation on Wood-
Waste, Plant Research and Development, Vol, 24, 85-92.
- Scribner, B.W.; Carson, F.T., 1953. Paper testing, Chapter 5 (In:-
Manufacturing ant Testing of Paper and Board, ed. J. Newell
Stephenson) Mc.Graw-Hill, New York.
- SEKA-AKDENİZ MÜESESESİ özel Yazıışma, 1989. Sayı: AKD.P.O.O.675.
21-89-864 ve AKD.P.O.O-675.21-89-1074.
- Sümer, S., 1987. Türkiye'nin Yenen Mantarları, Ersu Matbaacılık,-
İstanbul, 102 s.

- Tank, T.,1978. Türkiye Kayın ve Gürgen Türlerinin Nötral Sülfat Yarı Kimyasal (NSSC) Metodu ile Değerlendirme İmkanları, İ.Ü.Yayın No:2326, Orman Fak.Yayın No: 231, Matbaa Teknisyenleri Basımevi, İstanbul,97 s.
- Tank,T., 1980. Lif ve Selüloz Teknolojisi-I,İ.Ü.Orman Fakültesi:2362/272,İstanbul,159 s.
- TAPPI STANDARDS,1972.Standard methods related in pulp and paper,Ind. Atlanta Technical Assoc.Pulp and Paper.
- Taptık,F.1983.Kâğıt Sanayimizde Hammadde Sorunları, Sempozyum (14-15 Ekim),Selüloz ve Kâğıt Sanayicileri Birliği Derneği, İstanbul,154 s.
- Tarımsal Yapı ve Üretim, 1985. Başbakanlık Devlet İstatistik Enstitüsü Yayın No:1236, 319 s.
- Telefoncu,A.,1986.Temel ve Uygulamalı Enzimoloji,Ege Üni.,Fen Fak.,TÜBİTAK Ortak Yayını,Bornova,İzmir,326 s.
- The Second Report of The Pulp Evaluation Committee to the Technical Section of the Paper Makers' Association, Reprint of pages 53-117 of 1936 edition,W.D.Hayward Ltd.London.
- Toros,S.;Cobanoğlu,S.,1985.Kültür Mantarlarında Zararlı Akarlar, A.Ü.Ziraat Fak.Yayınları:921,Bilimsel Araştırma ve İncelemeler:541, Ankara,38 s.
- Türkbal,A.,1987.Bilimsel Araştırma Metodları ve Uygulamalı İstatistik, Atatürk Ü.i.i.B.F.Ders Kitapları Serisi:640/85/24, Atatürk Ü.Basımevi,Erzurum,308 s.
- Weber,E.,1967.Grundriss der biologiscen statistik 6:Auflage,- Gustav Fischer Verlag,Stuttgart,674 p.
- Wehmer,C.,1929.Die Pflanzenstoffe,BandI,Güstav Fisher,Jena,95 p.

- Wilcox, W.W., 1973. In: Nicholas, D.D. (ed.) Wood Deterioration and It's Prevention by Preservative Treatments, Syracuse University Press, Syracuse, 107-148.
- Wise, L.E.; E.C. John., 1952. Wood Chemistry, Vol. I-II, Interscience Publishers, New York, 1264 p.
- Yalınkılıç, M.K., 1987. Pleurotus ostreatus Jacq. Mantarının Bazı Kâğıtlık Maddelerde Yaptığı Biyolojik Degradasyon, K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Y.L. Tezi (Yayınlanmamıştır), Trabzon, 127 s.
- Zadrazil, F., 1977. The conversion of straw into feed by basidiomycetes, *Eur. J. Appl. Microbiol.* 41:273-281.
- Zadrazil, F. (Çev. Ercan, M.), 1988. Mantar Fizyolojisinin Esasları ve Yemelik Mantar Üretimi, *Orm. Müh. Derg.* Sayı: 8, 21-27.

ÖZGEÇMİŞ

=====

1961 yılında Malatya'da doğan M.Kemal YALINKILIC, 1977 yılında Malatya Lisesi'nden mezun oldu. Aynı yıl Atatürk Üniversitesi Edebiyat Fak.Türk Dili ve Edebiyatı Bölümünde yüksek öğrenimine başladı. Bir yıl sonra bu bölümden ayrılarak K.T.Ü. Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü'ne kaydolan M.Kemal YALINKILIC, 1982 yılında mezun oldu. öğrenimi sırasında I.A.E.S.T.E. bursuyla İrlanda Cumhuriyeti Ormancılık ve Balıkçılık Bakanlığına bağlı çeşitli araştırma enstitülerinde üç ay süreyle staj yaptı.

1982-1984 yılları arasında sırasıyla ADEL-Kurşun Kalem Lata Tesisleri(GİRESUN) ve Kuzey Mobilya(TRABZON) fabrikalarında Orman Endüstri Mühendisi olarak görev yaptı. 1984 yılında K.T.Ü.Orman Fakültesi'ne Araştırma Görevlisi olarak atanmasının ardından 1984-1985 yılları arasında yedek subay olarak askerliğini tamamladı. Askerlik bitiminde fakülte'deki görevine dönen ve bu göreve halen devam etmekte olan M.Kemal YALINKILIC, 1985 yılında başladığı yüksek lisans tezini Eylül 1987'de tamamlayarak, 1987 Güz döneminde doktora programına başladı.

M.Kemal YALINKILIC'in "Odun Zararlıları" adlı bir ders notu ve Prof.Dr.Sahin BOSTANCI ile birlikte hazırladığı biri yurt dışında, biri Doga Dergisi'nde, ikisi de Kükem Endüstriyel Mikroorganizmalar Dergisi'nde olmak üzere 4 adet ortak makalesi bulunmaktadır.

M. Kemal YALINKILIC evli ve bir çocuk babasıdır.