

Kağıt Endüstrisinde Enzim Kullanımına Genel Bir Bakış: Enzimlerin Kabuk Soyma, Liflerin Modifikasyonu, Çözünabilir Kağıt Hamuru ve Selüloz Üretiminde Kullanımı (Bölüm 1)

Arif KARADEMİR

Mehmet AKGÜL

Ahmet TUTUŞ

KSÜ Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, K.MARAŞ

Özet

Enzimler hayatımıza bizim asla fark edemeyeceğimiz derecede girmişlerdir. Enzimler, yiyeceklerin, içeceklerin üretiminde, hazırlanmasında, giysilerin temizlenmesinde, hastalıkların teşhisinde kullanılır. Enzimler hayatın arkasındaki protein yapısındaki makinelerdir ve biyoteknoloji teknikleri ve enstrümanları ile biyolojik maddelerin hazırlanmasında kullanılmak üzere adaptasyon yapılmaktadır. Bu çalışmada alternatif bir metot olarak enzimlerin kağıt endüstrisinde kullanılabilmesi incelenmiş ve özellikle kabuk soyma, liflerin modifikasyonu, çözünabilir kağıt hamuru ve selüloz üretimi konularına değinilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kağıt endüstrisi, enzimler, kabuk soyma, lifler, çözünabilir kağıt hamuru.

A Review on The Enzyme Usages in The Paper Industry: Use of Enzymes in Debarking, Modifications of Fiber, Production of Dissolving Paper Pulp and Cellulose (Part I)

Abstract

Enzymes are in our daily life, as we never realise. Enzymes are widely used in processing of our foods and beverages, cleaning of our clothes and identifying illnesses. They are the protein machines behind the life and adapted through the biotechnology techniques and instruments to be used in preparing biological substances. In this study, enzymes technology is reviewed as an alternative method in pulp and paper technology and the debarking, modification of fibres, producing of dissolving paper pulp and cellulose were specially discussed.

Keywords: Paper industry, enzymes, debarking, fibers, dissolving paper pulp.

Giriş

Enzim teknolojisi, ekonomik, etkili ve ekolojik tekniklere olan büyük ihtiyaç nedeniyle ilerleme kaydetmiştir. Biyoteknoloji sayesinde, yeni tür enzimlerin büyük ölçeklerde ve ekonomik olarak üretilmesi mümkün olmuştur. Üretimi, sabitlenmesi (non-reaktive), paketlenmesi ve belirli ölçeklerde dağıtımının yapılabilmesi sonucu, enzimler, raflarda duran ekzotik bir maddeden ziyade, büyük depolarda muhafaza edilebilen endüstriyel bir madde olmuştur. Enzim endüstrisindeki ulaşılan nokta, onun yeni pazarlara ve yeni uygulama alanlarına girişini teşvik etmektedir.

Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi, dünyada enzim kullanabilecek en büyük pazarlardan birisi olarak kabul edilmektedir. Hayat standardının artmasına paralel olarak dünya kağıt ihtiyacı giderek artmakta, çevre dostu ve etkili üretim prosesleri daha da önem kazanmaktadır. Artan hamur verimi, gelişmiş lif özellikleri,

iyileştirilmiş geri kazanma, daha az işlem yeterliliği ve çevre problemleri, kağıt endüstrisinde enzim kullanılmasını doğuran sebeplerin başında gelir. Enzimlerin, kağıt ve kağıt hamuru üretiminde kullanılabilmesi üzerine son yıllarda yapılan çalışmalar oldukça artmıştır. Özellikle ağartma ve mürekkep giderme işlemlerinde kullanılmak üzere bir çok enzim halen yoğun bir şekilde incelenmektedir. Enzimlerin optimum olarak ticari anlamda kağıt ve selüloz endüstrisinde kullanılabilmesi için bir süre daha çalışılması gerekmektedir. Bununla birlikte özellikle mürekkep giderme konularında yapılan enzim çalışmaları, uygulamanın çok yakın zamanda endüstriyel ortama taşınacağını göstermektedir (Daniels, 1992).

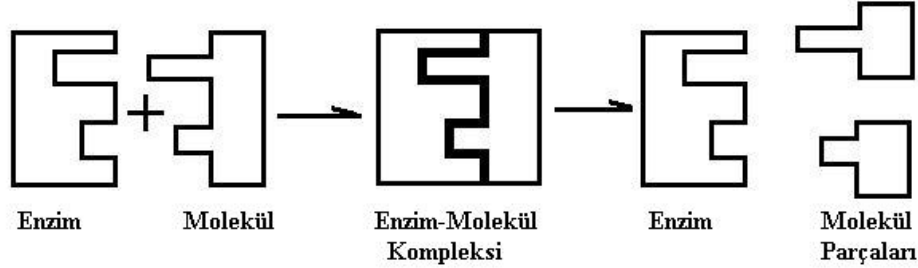
Bu çalışma kapsamında kısaca enzimlere ve kağıt endüstrisinde enzim kullanımının geçirdiği safhalara değinildikten sonra, özellikle kabuk soyma, liflerin modifiye edilmesi, çözünebilir kağıt hamuru üretimi proseslerinde enzimlerin kullanılması incelenmiştir.

Enzimler

Enzimler, karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşan, yaşayan mikroorganizmalar (bakteriler, virüsler, mantarlar) tarafından salgılanan protein ve molekül olarak sınıflandırılan katalitik kimyasal yapılardır. Hücre içerisinde meydana gelen binlerce tepkimenin hızını ve özgülüğünü düzenlerler. Çok defa hücre dışında da etkinliklerini korurlar. Solunumun, büyümenin, kas kasılmasının, sinirdeki iletimin, fotosentezin, azot bağlanmasının, deaminasyonun, sindirim işlemlerinin temelini oluştururlar.

Büyük ve kompleks yapıları vardır. Enzimler katalizör olarak, kimyasal reaksiyonları hızlandırmada ve bir molekülü diğer bir moleküle dönüştürmede kullanılır. Bu işlevi az bir miktar enzim kendisi değişikliğe uğramadan yerine getirir. Her reaksiyon için özel bir enzim vardır. Yalıtılan enzimlerin tümü protein yapısındadır ya da protein kısmı bulundurlar. Enzimler, çözdükleri ve parçaladıkları molekül isimlerinin sonuna "-az" eki getirilerek ya da katalizlediği tepkimenin çeşidine göre adlandırılır. Mesela selülozu (cellulose) hidroliz eden enzim selülaz, ksilanı (xylan) hidrolize eden ise ksilaz diye isimlendirilir (Lafferty ve Rowe, 1994).

Her enzim, parçalayacağı özel molekülün aktif bölgesine bağlanır ve enzim-molekül kompleksi oluşturur. Enzimin etki ettiği bileşiğe "Substrat" denir. Enzimin bağlandığı molekül parçalandığında ve reaksiyon tamamlandığında enzim değişmeden ayrılır. Enzimi anahtar, açılacak yani parçalanacak molekülü de kilite benzeterek bu mekanizma aşağıdaki şekilde gösterilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Enzim-molekül mekanizmasının görünümü.

Başta sıcaklık ve pH olmak üzere bazı faktörlere bağlı olan enzimlerin etkinlikleri, akıllara durgunluk verecek derecededir. Örneğin, sığır karaciğerinden elde edilen ve bir molekül demir içeren katalaz enzimi, bir dakikada, 0°C'de 5.000.000 hidrojen peroksit (H_2O_2) molekülünü H_2O ve $1/2 O_2$ 'ye parçalayabilir. Bu işlemi katalaz enzimi olmadan yalnız bir demir atomu ancak 300 senede gerçekleştirebilir (Işıtır, 2002). Enzimler bakteri ve mantarlardan ayrıştırılarak elde edilirler. Günümüzde bu işlem, büyük ölçekli olarak mikroorganizmaların üretilmesi (mayalama şeklinde) ve bunlardan değişik metotlarla enzimlerin ayrıştırılarak toplanması şeklinde yapılır. Sonra yoğunlaştırılmış sabit (inert) sıvı halinde, depolama ve nakliyesi yapılır.

Enzimler günümüzde tıpta, gıda, tekstil, deri sektöründe ve birçok endüstriyel malzemelerin üretim ve işlenmesinde ve çeşitli toksik atıkların muamelesinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalar enzimlerin kullanım alanlarının dahada artacağını göstermektedir.

Enzimlerin Kağıt Endüstrisinde Kullanımı

Kağıt Endüstrisi deyimi ile, hammadde olan odun ve hurda kağıdın işlenmesinden, ağartılmasından, kağıdın yapımı ve atık suyun arıtılmasını da içine alan işlemler zinciri kastedilmektedir.

Kağıt hamuru fabrikaları atık sularının enzimlerle ıslah edilmesi işlemi, diğer üretim aşamalarına göre çok önceden başlamıştır. Kağıdı oluşturan doğal polimerlerin (selüloz, hemiselüloz ve lignin) enzimlerle işlenebilirliği konusundaki çalışmalar çok eski değildir. Kağıt üretim işleminde lignin, istenmeyen bir madde olarak kimyasal hamur üretiminde ve ağartma işlemlerinde hamurdan uzaklaştırılmaya çalışılır. Ancak tabiatı icabı lignin mikrobiyolojik aktivitelere karşı dirençlidir ve parçalanması zordur. Bu nedenle özellikle hamur elde etme ve ağartma işlemlerinde lignini parçalayan enzimlerin bulunması ve optimum hale getirilebilmesi zaman almıştır. Ancak öbür taraftan da geleneksel olarak klor içeren kimyasallarla yapılan ağartma metotları çevreciler ve tüketiciler tarafından çok eleştirilmiştir. Bu da alternatif, doğa dostu bir metot geliştirilmesi ve sözü edilen zararlı kimyasal içeren maddelerin tamamen veya kısmen değiştirilmesini zorunlu kılmış ve enzime dayalı araştırmaları hızlandırmıştır. Böylece lignin parçalayan enzimler 1980'lerde bulunmuş, günümüze kadar çok detaylı olarak incelenmiş ve ancak çok yakın zamanda kullanıma uygun hale gelebilmiştir. Son on yıl içerisinde,

bazı enzimlerin ticari olarak kullanımına başlanmış ve bazıları da kullanıma oldukça hazır hale gelmiştir.

Enzimler ekzotik olarak tanınır ve kağıtçılar bunları inorganik maddeler gibi rahat kullanamazlar. Enzim üreticilerinin endüstri bağlantıları kuvvetli olmadığından dolayı mevcut bulunan teknolojilerini henüz tam anlamıyla endüstriye aktarabilmiş değillerdir. Ayrıca enzim kullanımı ile geleneksel kimyasal madde satıcıları da pazarlarını kaybetme tehlikesi altındadırlar. Bunlar enzimlerin kağıt endüstrisinde hızlı kullanım ve yayılmasına olumsuz etki yapmaktadır. Fakat kağıt hamuru ve kağıt üreticileri artık mikrobiyolog ve biyokimyacıları işe alarak biyoteknolojiyi kullanmaya çalışmaktadırlar.

Kağıt endüstrisinde enzim kullanımında önemli sayılan gelişmeler Tablo 1’de sıralanmıştır.

Tablo 1. Kağıt endüstrisinde enzim kullanımının tarihi gelişimi.

Yıl	Gelişme	Araştırmacılar
1959	Selülaaz ile hamur fibrilleşmesi	Bolaski ve arkadaşları, 1956.
1984	Ksilaz ile enzimatik dövme	Combat ve arkadaşları, 1984.
1984	Ksilaz ile çözünebilir hamurdan hemiselüloz uzaklaştırma	Paice ve Juraski, 1984.
1986	Ksilaz ile ön ağartma	Viikari ve arkadaşları 1986.
1988	Selülaaz ile kağıt makinası eleğinde drenaj artırılması	Fuentes ve Robert, 1988.
1988	Selülaaz ile vessel sekmesinin azaltılması	Uchimoto ve arkadaşları, 1988.
1989	Lipaz ile kirlilik kontrolü	Irie ve arkadaşları, 1989.
1991	Selülaaz ve Ksilaz ile mürekkep giderme	Kim ve arkadaşları, 1991.
1993	Lakkaz ile lignin giderme	Call ve Mülke, 1993.

1. Kabuk Soyma

Kabuk, dal ve gövdenin en dışında bulunan ve ağacı çevre faktörlerinden koruyan bir tabakadır. Karmaşık bir anatomisi ve kimyasal yapısı vardır. Öz ve diri odundan farklı olup, ağacın %10-20’sini oluşturur. Kağıt hamuru elde etmede, bulunma oranı ile orantılı olarak, kabuk hamur kalitesini düşürür. Kabuk liflerinin kısa olması sebebiyle çok az miktar kullanılabilen hamurluk kısım vardır. Kabuk, hamurlaştırma ve ağartma işlemlerinde fazla kimyasal absorbe edip tükettiğinden istenmez. Kağıtta siyah lekeler oluşturur. Bazı ağaç kabukları (Batı kırmızı sediri ve kavak) önemli miktarda selüloz içerdiğinden belli oranda alkali hamurlaştırma sisteminde kullanılabilirler (Smook, 1989).

Mekanik kabuk soymada, kabuk, kambiyum doku boyunca odundan ayrıştırılır. Bu nedenle özellikle kambiyum ve floem katlarını hidrolize edebilecek enzimlerin kabuk soymada kullanılabilmesi çalışılmıştır (Bajpai, 1997; Grant, 1992; Grant, 1993; Grant, 1994; Wong ve arkadaşları, 1992). Bu yeni metot enerji tasarrufu ve hammadde kazanımı açısından büyük bir potansiyel oluşturmaktadır.

1.1. Kabuk Soymada Enzimlerin Kullanılması

Ticari olarak günümüzde hazırlanması artık mümkün olan farklı pektinolitik (pectinolytic) ve hemiselülozitik (hemicellulolytic) enzimler kabuk soymada kullanılmak üzere araştırılmıştır.

Viikari ve arkadaşları (1989 ve 1991) *Aspergillus niger*'den elde edilen ve özellikle kambiyum ve floem katlarını hidrolize eden enzimleri belirlemişlerdir. Disk halinde hazırlanan kabuklu ağaç örnekleri enzim çözeltisine daldırılmış ve kabuk soymada %30'a varan enerji tasarrufunun sağlandığı görülmüştür.

Rattö ve arkadaşları ise (1993) laboratuvar ölçeğinde, kambiyumu parçalayan 3 adet pektinaz ve ksilaz enzimini inceleyerek, Pectinex Ultra SPC ticari ismi olan enzimle %50'ye yakın (Tablo 2), ksilaz ile de %18 civarında kabuk soymada bir enerji tasarrufu sağlandığını bildirmişlerdir. Pectinex Ultra SPC ticari ismindeki enzimin değişik konsantrasyonlarda ve değişen sürelerde kabuklu ağaç örneklerine uygulanması sonucunda ise kabuk soyma işleminde harcanan enerjiden %80 düzeyinde bir tasarruf sağlandığı rapor edilmiştir.

Tablo 2. Pectinex Ultra SPC enzim muamelesinde enerji tasarrufu.

Enzim (Pectinex Ultra SPC) Muamele Zamanı (saat)	Enerji Tüketimi (%)
0	100
2	98
12	62
24	50

Bilindiği gibi mekanik kabuk soyma işleminde, kabukla beraber belli miktarda odunda parçalar halinde tomruktan uzaklaştırılır. Ayrıca işlem sırasında istenmeyen malzeme (demir parçaları, yağlar vs) tomruğa tutunabilir.

Şu ana kadar yapılan çalışmalarda özellikle polygalacturonase ve xylanase'nin performansı ve aktifliği incelenmiştir. Kambiyum üzerinde etkili olan daha birçok enzim araştırılmaktadır. Enzimlerin kabuk soymada sağladığı önemli miktarda enerji tasarrufu yanında, belirgin bir hammadde tasarrufu sağladığı ve kabuk soyma işleminin daha temiz gerçekleştiğini de belirtmek gerekir.

2. Liflerin Modifiye Edilmesi

Mekanik işlemlere tabi tutulmadan elde edilen hamur çoğu kağıt türü için uygun değildir. Dövülmemiş hamurdan elde edilen kağıtlar karakteristik olarak düşük kuvvette, düşük hacimde (bulkiness) olurlar ve yüzeyleri çok pürüzlüdür. İyi kalite bir kağıtta, fibriller temas noktalarında kuvvetli bağlar oluşturmuş olarak, üniform kağıt içerisinde iyice bastırılmış ve preslenmiş halde bulunurlar. Dövme ve inceltme (beating&refining) iki önemli işlem olarak fibrillerin istenmeyen özelliklerini mekanik olarak iyileştirmek veya yok etmek için kullanılır. İnceltme işleminde, lifler zayıflatılmadan ve zarar verilmeden onların bağlanma özellikleri artırılmaya çalışılır.

Enzim uygulamasını anlamak için fibrillerin ultrasütrüktür yapısını ve dövme ile inceltmede oluşan değişiklikleri iyi anlamak lazımdır. Fengel (1984), elementer liflerin tek katmanlı hemiselülozlar tarafından ve daha büyük hücrelerinde hem

hemiselüloz hemde lignin tarafından kuşatıldığını göstermiştir. Mikro fibrilleri saran hemiselüloz katmanı farklı kalınlıklarda olabilir. Ladin odunu üzerinde nitrojen absorpsiyon, elektron ve ultraviyole mikroskop teknikleri kullanılarak yapılan detaylı çalışmalar sonunda, iki ve dört adet elementer selüloz liflerinin oluşturduğu demetçikler arasında bu yapıları birbirine bağlayan bir lignin tabakasının olduğu görülmüştür (Goring, 1977). McIntosh (1967) ise dövülmüş bir çam holoselülozunu enine kesitte görüntüleyerek nasıl bir tabakasal ayrışma gerçekleştiğini izlemiştir.

Caufield (1990), selülözün mikrogeçirgen yapısının sulu ortamda işlenebilmesi açısından çok önemli olduğunu belirtmiştir. Su molekülleri liflerdeki geçitlerden geçerek, liflere daha elastik bir yapı kazandır ve liflerin daha kolay işlenmelerini sağlar. Dolayısıyla, bu geçitlerin boyutları, sayıları ve düzenli olarak lif üzerinde dağılımları, liflerin kağıt hamuru olarak işlenebilmesinde kritik bir durumdur (Rowland ve Bertonier, 1985) ve liflerin modifikasyon edilmesindeki reaksiyonlar açısından da çok önemlidir (Young ve Fujita, 1985).

Dövme ve inceltme (beating ve refining) işlemleri sonunda, lif boylarında kısmen kısalmalar oluşurken en önemli olarak iç ve dış fibrilleşme gerçekleşir (Corte, 1980). Dövmedeki en önemli değişiklikler selüloz liflerinin katmansal (lameller) yapılarında gerçekleşir (Scallan, 1977). Hücre duvarının dövme esnasında stres altında çökmesi-yıkılması ve ince yapısal katlarına ayrılması, iç fibrilleşme (internal fibrillation) olarak ifade edilir. Dış fibrilleşme (external fibrillation) ise, hücre duvarının dış çeperinin bozulması, yırtılması sonucu, küçük lif parçacıklarının dış çepere tutunmuş olarak görüldüğü bir değişikliktir (Clark, 1978). S₁ tabakasının önemli bir kısmı ve hatta S₂ tabakasından da bir miktar, dövme sırasında liflerden soyulup alınır ve uzaklaştırılır. Bu soyulan kısım, paranzıma ve parçacıklarla beraber hamur içindeki ince yapı miktarını (tozu) artırır (Atack, 1978).

Dövme sonucunda, daha elastik bir yapıya kavuşan lifler, kağıt makinasında elek üzerinde daha rahat ve düzgün olarak yayılarak iyi konforme olurlar. Daha iyi yatmış, ıslak kağıt yapısında yerleşmiş ve lümenleri çökmüş lifler, daha kuvvetli lifler arası bağlar kurarak üretilen kağıdın daha sağlam ve yoğun olmasını sağlarlar.

2.1. Lif Özelliklerini Değiştirmede Enzimlerin Kullanılması

Dövme ve inceltme sonunda kağıt hamurunda oluşan ince ve küçük lif parçacıkları, kağıt makinasında elek üzerinde suyun süzülmesini önemli derecede yavaşlatır (Corte, 1980) ki, bu da direk olarak üretim hızını düşürür. Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisinde harcanan enerji, toplam maliyetin ortalama %20'sini oluştururken bunun %18'i dövme ve inceltme işlemlerinde kullanılır. Elektrik tüketimi duruma göre birkaç kat artabilir. Bu nedenle gittikçe fiyatı artan enerji harcamalarında yapılabilecek tasarruf toplam maliyet açısından çok önemlidir. Bir çözüm olması açısından enzimlerin dövme ve inceltme işlemlerinde kullanılabilmesi üzerine bazı çalışmalar yapılmıştır (Mora ve arkadaşları, 1986; No'e ve arkadaşları, 1986; Barnoud ve arkadaşları, 1986).

İlk olarak, 1942 yılında Diehm, *Bacillus* ve *Aspergillus* türlerinden alınan hemiselülaz enzimleri üzerinde çalışmıştır. Sonra 1959'da Bolaski ve arkadaşları, *Aspergillus niger*'den alınan selülaz'ın hamurun ayrıştırılması ve liflendirilmesi işleminde kullanılmasını araştırmışlardır. İlk çalışmalarda genel olarak enzimler pamuk linterleri ve diğer odunsu olmayan selüloz lifleri üzerinde denenmiştir.

Aspergillus niger'den alınan selüloz 37⁰C'de pH'sı 4.0 olan çözeltiliye %0.01 konsantrasyonda konmuş, üzerinde devamlı bir karıştırma altında kesafet %6 olana kadar lifler eklenmiştir. Otuz dakika sonunda mikrofibrillerin ayrıştığı izlenmiştir.

1968 tarihli patentli bir çalışmada, (*Trametes Suaveolens*) beyaz çürüklük mantarından elde edilen selüloz'un, liflerin dövme ve inceltme süresini kısalttığı ve özellikle küçük parçacıkları yok ettiği (tozları kaldırdığı) bildirilmiştir. Bu nedenle bu enzim başka çalışmalarda kağıt makinasında, eleklerden, keçelerden küçük lif parçalarının ve selülozik tozların temizlenmesinde kullanılmıştır.

Tam ağartılmış sülfite ve kayın kraft kağıt hamurlarının ksilaz ile muamele edilmesi sonucu, liflerin önemli derecede esnek bir yapıya kavuştuğu ve hamurun su tutma kapasitesinde %20 artış olduğu belirtilmiştir. Bunun, lignini alınmış hamurdaki hücre duvarları içinde bulunan bütün ksilanların hidrolizesi sonucu gerçekleştiği yorumu yapılmıştır (Mora ve arkadaşları, 1986). Enzimle muamele edilmiş hamurun daha az bir enerji harcamakla işlenebildiği ve hafifçe dövülmüş bir hamur özelliğinde olduğu bildirilmiştir (No'e ve arkadaşları, 1986).

Yapılan başka bir çalışmada (Barnoud ve arkadaşları, 1986), yüksek konsantrasyondaki ksilaz ile kağıt hamurunun uzun süre muamele edilmesi sonucu, TEM (Transition Electron Microscope) altında gruplar ve tek tek lifler halinde selüloz mikrofibrillerinin ayrıştığı izlenmiştir. S₂ çeperinde bulunan selüloz mikrofibrillerini birbirine bağlamada (yapıştırma) ksilanların ne kadar önemli bir rolü olduğunu göstermesi açısından önemlidir.

Hamurdaki polimerizasyon derecesi (DP), selüloz'dan arındırılmış ksilaz enziminin kullanılması ile artmaktadır. Bu, düşük DP'deki sadece ksilanların uzaklaştırılması nedeniyle olur. Ancak çok az miktarda bile olsa ortamda selüloz bulunursa hamur viskozitesinde düşme görülür. Bu selüloz enzimini kullanmadaki en büyük problemidir. Bunun giderilmesi için çalışmalar devam etmektedir.

Enzimlerin etkinliği ve işlevselliği açısından en önemli ve kritik faktör, enzimlerin liflere geçiş yolları olan lifler üzerindeki geçitlerin (porous) ölçüleri ve dağılımlarıdır. Stone ve arkadaşları (1969) hamurun işlenmesinin, 3 ile 5 nm çapındaki değişik selüloz enzim moleküllerinin lifler üzerindeki geçitlerden geçebilmeleri ile doğru orantılı olduğunu bildirmişlerdir. Ağartılmış hamurlarda, ortalama delik ölçüsü dağılımının ağartılmamışlardan daha fazla olması gerektiği de belirtilmiştir.

Trichoderma resei'den elde edilen, ana protein olan selüloz CBH 11'in molekül modelinden elde edilen sonuca göre, ortalama enzim çapı (MV 56 kD) 5 nm'dir. Çoğu bakteriyel ksilaz'ların molekül ağırlıkları 20-26 kD civarındadır. Buna göre sadece molekül ebatları baz alınacak olursa, işlevsellik açısından küçük ebattaki enzimler daha çok tercih edilmelidir.

3. Çözünabilir Hamur Üretimi

Çözünabilir hamur, rayon, selofon (cellophane), karboksimetil selüloz ve diğer selüloz türevlerinin üretilmesinde kullanılan bir hammaddedir (Casey, 1980). Hemiselüloz, ürün rengini hafif kararttığı ve çözünmez parçacıklar oluşturduğu için, hamur pişirme ve ağartma işlemleri sırasında uzaklaştırılmaya çalışılır (Gamerith ve Strutzenberg, 1992). Ancak tam anlamıyla uzaklaştırılmadığı için, ileriki üretim aşamalarında hemiselüloz, özellikle ksilan, bazı problemlere sebep olur. Bu nedenle

son zamanlarda alternatif bir metod olarak sadece hemiselülozu degrade eden enzimler üzerinde çalışmalar yapılmıştır.

3.1. Çözünabilir Hamur Üretimde Enzimlerin Kullanılması

Birçok bakteri ve mantarların salgıladığı yalnızca ksilani degrade eden enzimler çözünabilir hamur üretiminde araştırılmıştır (Vikari ve arkadaşları, 1991). Çözünabilir hamur üretiminde ortamda selüloz bulunması kesinlikle istenmez (Vikari ve arkadaşları, 1994).

Paice ve Jurasek (1984) *Schizophyllum commune*'den alınan ksilaz enzimini, lignini alınmış titrete kavak hamurunda denemiş ve bir saat içerisinde hamurdaki hemiselülozun %20.4'ten %13.4'e, 24 saat içerisinde de %9.1'e düştüğünü bildirmiştir. Ancak enzim uygulaması sonucunda hamur viskozitesinin de önemli derecede düştüğü izlenmiş, bu ise ortamda az miktarda dahi olsa selüloz enzimi varlığına bağlanmıştır. Bu nedenle gen mühendisliği yardımı ile araştırmacılar *Bacillus subtilis* DNA'sından yalnızca ksilaz üreten gen parçasını alarak, ne selüloz ne de ksilaz üreten *Escherichia coli* DNA zincirine transfer etmişler ve böylece yalnızca ksilaz enzimi üreten bir bakteri türü meydana getirmişlerdir. Bu yeni türden alınan sadece ksilaz enzimleri kullanıldığında, hamur viskozitesi düşmeden sadece ksilan oranında azalma sağlanabilmiştir.

Robert ve arkadaşları (1990) *Saccharomonospora viridis*'ten elde ettikleri ksilaz enzimini ağartılmış kraft kayın hamuru üzerinde denemişler ve %20 civarında toplam ksilan miktarında azalma sağlandığını bildirmişlerdir.

Trichoderma harzianum'dan alınmış ksilaz enzimini ağartılmış ve ağartılmamış kraft hamuru üzerinde deneyen Senior ve arkadaşları (1988), hamurdan glukoz ve ksiloz oligosakkaritlerinin ayrıştırılmasını araştırmışlardır. Ksilaz etkinliğinin ağartılmış hamurlar üzerinde daha fazla olduğu izlenmiş, bunun da ağartma işlemleri sırasında liflerin, enzimlerin daha kolay geçebileceği bir yapıya dönüşmesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. 24 saatlik bir enzim muamelesi sonunda ağartılmış hamurun %54'ten fazla ksilani alınabilirken, aynı enzim miktarıyla 3 günlük muamele sonunda ağartılmamış hamurda ksilan miktarı ancak %25'e kadar düşürülebilmektedir.

Chauvet ve arkadaşları (1987)'da yaptıkları bir çalışmada, kısa süreli olsa lifleri sıcak su ile muamele etmenin, enzimlerin lifler üzerinde ki etkinliğini önemli derecede artırdığını görmüşlerdir. Öyleki, enzimle muamele süresini artırmak dahi, liflerin su ile ön pişirilmesi kadar etkili olmamıştır. Bu sonuçlar, liflerin enzimler için geçirgen bir yapıda olmasının enzim uygulaması açısından ne kadar önemli olduğunu çok açık göstermektedir.

Jeffries and Lins (1990) *Aureobasidium pulluans*'den aldıkları ksilaz enzimini kraft ve termomekanik (TMP) titrete kavak hamurlarına uygulamışlar ve yaklaşık %33 oranında ksilan ayrışmasını başarmışlardır. Seyreltilmiş alkali çözelti ile muamele edilmiş TMP hamurdan daha fazla ksilan ayrıştırılabildiği görülmüştür.

Christov ve arkadaşları da (1994) *A. pulluans*'ı çözünabilir sülfid metodu ile ağartılmış hamura tatbik etmişler ve hamurdan pentozan ayrışmasının enzim dozajı ve muamele süresine paralel olarak arttığını tespit etmişlerdir. 24 saatlik bir enzim muamelesi sonucu en uygun olarak 1 gram hamurdan 10 mg şeker molekülü ayrıştırabilmişlerdir. Araştırmacılar, 40°C'de 5 saatlik bir enzim uygulaması

sonunda %70 şeker molekülü hamurdan ayrıştırılırken, aynı işlem 50°C'de 1 saat yapıldığında bu değer ancak %30'larda kaldığını gözlemlemiştir.

Son zamanlarda Christov ve arkadaşları (1995) *A. pulluans* üzerine yaptıkları bir çalışmaya göre, enzim muamelesi sonucu hamurdaki pentozan oranı %13 düşerken, alfa-selüloz miktarında kısmen artış kaydedildiğini bildirmişlerdir. Hamurun enzimle ön muamele edilmesi ve bunu takiben ağartma işlemine tabi tutulması sonucu %72'ye varan miktarda toplam şeker molekülü hamurdan uzaklaştırılmıştır.

Christov ve Prior (1996) ayrıca ağartma işlemi sırasında, *A. pulluans* hemiselülaz ve alkali-oksijen uygulamasını, işlem önceliği ve tekrarı açısından incelemiştir. Hamurun, ilk önce enzim ile muamele edilmesi ve peşinde alkali-oksijen işlemine alınması sonunda daha fazla pentozan çözündüğü bulunmuştur. Bu işlemin üç defa tekrar edilmesi ile hamur özelliklerinin önemli derecede iyileştiği izlenmiştir. Buna göre hamurdaki pentozan oranı iki kat daha düşerken, alfa-selüloz oranında kısmen artış ve hamur renginde farkedilir bir artış izlenmiştir.

Sonuç

Kağıt endüstrisinde şu ana kadar geleneksel olarak kullanılan tekniklere göre, enzim kullanımı oldukça hassas bir proses ve çok iyi bir kontrol gerektirir. Ancak yüksek bir potansiyel içerdiği için kesinlikle üzerinde daha fazla çalışma gereken bir alandır.

Yukarıda işlenen konular ele alınacak olursa, enzim yardımı ile kabuk soyma olanakları araştırılırken yapılan deneyler tam olarak endüstrideki gerçek ortamı yansıtmıyor denebilir. Deneylerde, genel olarak çok ince disk halinde kesilmiş kabuklu ağaç örnekleri incelenmiştir. Bu örneklerde enzim çözeltisinin malzemeye nüfusu ve izlediği yol kısmen daha kolay ve değişik olacaktır. Zira gerçekte, malzeme tomruklar şeklinde soyulmaya alınmaktadır. Bu noktada, tomruklar önce kısmen hafif bir mekanik kabuk soymaya alınarak, tomruk yüzeyinde enzimler için uygun geçiş yerleri oluşturulabilir ve enzim çözeltisi tomruklar üzerine püskürtülerek işlem kolaylaştırılabilir.

Liflerin modifiye edilmesi ve çözünebilir hamur üretiminde şu anda karşılaşılan en büyük problem, hemiselülaz enziminin kontrol dışında selülozu parçalayarak hamur kalitesini düşürme riskidir. Bu konuda kayda değer en önemli çalışmayı, Paice ve Jurasek sadece ksilaz salgılayan bakteri türünü üreterek yapmışlardır. Çözünebilir hamur üretiminde, ağartılmış hamurdaki özellikle pentozanın enzimler tarafından çözülebilmesinin çok zor olduğu görülmüştür. Bu pentozanın, ortamda kullanılan enzimlerden etkilenmeyen diğer hamur bileşenleri tarafından çok iyi sarıldığını gösterir. Bu problem belki aşamalı olarak sırası ile farklı enzimlerin kullanılması ile aşılabılır.

İncelenen çalışmalar, enzimlerin kağıt endüstrisinde tam anlamıyla kullanılabilmesi için daha çok çalışılması gerektiğini çok açık bir şekilde göstermektedir.

Kaynaklar

Atack, D., 1978. In Proceeding of Fiber-Water Interactions in Papermaking, Pergamon Press, Oxford, pp:261.

- Bajpai, P., 1997. Applied Microbiology, 43.
- Barnoud, F., J. Combat, J.P. Joseleau, F. Mora ve K. Ruel, 1986. in Proceeding of 3rd International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Stockholm, Sweden, pp:70.
- Bolaski, W., A. Gallatin, ve J.C. Gallatin, 1959. United States Patent, 3,041,246.
- Cal, H.P., 1993. United States Patent, 5,203,964.
- Casey, J.P., 1980. Pulp and Paper Chemistry and Technology, New York, John Wiley&Sons.
- Chauvet, J.M., J. Combat ve P. No'e, 1987. Paris Symposium on Wood AND pulping Chemistry, pp:325.
- Christov, L.P. ve B.A. Prior, 1994. Appl. Microbiol. Biotechnol., 42, pp:492.
- Christov, L.P. ve B.A. Prior, 1996. Enzm. & Microb. Technology, 18(4):244.
- Christov, L.P., M. Akhtar ve B.A. Prior, 1995. in Proceeding of the 6th International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: Advanced in Applied and Fundamental Research, pp:625.
- Clark, J., 1978. Pulp Technology and Treatment for Paper, Miller Freeman, San Francisco, pp:156.
- Combat, J., F. More ve P. No'e, 1984. French Patent, 2,557,894.
- Corte, H., 1980. in Handbook of Paper Science, vol:1 (ed: Rance, H.F.), Elsevier, Amsterdam, pp:1.
- Coufield, D.F., 1990. in Proceeding of Conference on Paper Science Technology, The Cutting Edge-Institute of Paper Chemistry, Appleton, WI.
- Daniell, M.J., 1992. Paper Technology, 33(6):14.
- Diehm, R.A. 1942. United State Patent 2,289,307.
- Fengel, D. ve G. Wegener, 1984. Wood Chemistry, Ultrastructure Reactions, Walter de Gruyter, New York, pp:167.
- Fuentes, J.L. ve M. Roberts, 1988. European Patent, 262040.
- Gamerith, G. ve H. Strutzenberg, 1992. in Xylans and Xylanases, (ed: Visser, J. et al), Elsevier, Amsterdam, pp:339.
- Goring, D.A.I., 1977. in Cellulose Chemistry and Technology (ed: Arthur, J.C. Jr.) ACM Symposium Series 48, American Chemical Society, Washington, DC.
- Grant, R., 1992. Pulp Paper International, 34(9):75.
- Grant, R., 1993. Pulp Paper International, 35(9):56.
- Grant, R., 1994. Pulp Paper International, 36(8):20.
- Irie, Y., T. Matsukura, ve K. Hata, 1989. European Patent, app. EP 374700.
- İşitir, E., 2002. Erol İşitir Biyoloji Sayfası, www.geocities.com/isitir/enzim.htm
- Jeffries, T.W. ve C.W. Links 1990. In Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture (ed: Kirk, T.K. and Chang, H.M.), Butterworth-Heinmann, Boston, pp:191.
- Kim, T.J., Ow S.S.K. and Eom, T.J., 1991. Proceeding of TAPPI Pulping Conference, Tappi Press, Atlanta, pp:1023.
- Macintosh, D.C., 1967, Tappi Journal, 50, pp:482.
- Mora, F., J. Combat, F. Barnoud, F. Pla ve P. No'e, 1986. Journal of Wood Chemistry and Technology, 6(2):147.
- No'e, P., J. Chevalier, F. Mora ve J. Combat, 1986. Journal of Wood Chemistry and Technology, 6(12):167.
- Paice, M.G. ve L.J. Jurasek, 1984. Wood Chemical Technology, no:4, pp:187.

- Rattö, M., A. Kantalinen, M. Bailey, ve L. Viikari, 1993. Tappi Journal, 76(2):125.
- Roberts, J.C., A.J. McCarthy, N.J. Flynn ve P. Broda, 1990. Enz. Microb. Technology, 12, pp:210.
- Rowe, J., 1994. Dictionary of Science, ed: Lafferty, P. and Brockhampton Press, London.
- Rowland, S.P. ve N.R. Bertonier, 1985. In Cellulose Chemistry and Its Application (eds: Nevell, T.P. and Zeronian, S.H.), Ellis Horwood, Chichester, England.
- Scallan, A.M., 1977. in Proceeding of Fiber-Water Interaction in Papermaking, Pergamon Press, Oxford, pp:9.
- Senior, D.J., P.R. Mayers, D. Millers, R. Sutcliffe, L. Tan ve J.N. Saddler, 1988. J.N. Biotechnology Lett., 10(12):907.
- Smook, G.A., 1989. Handbook of Pulp and Paper Technologists, Tappi Press Atlanta, GA, pp:207.
- Stone, J.E., A.M. Scallan ve ark, 1969. in Celluloses and Their Application (ed: Hajny, E.J. and Reese E.T.) Advanced Chemistry Series 95, American Chemical Society, Washington, DC., pp:219.
- Uchimote, I., K. Endo ve Y. Yamagishi, 1988. Japanese Patent, 135,597/88.
- Viikari, L., A. Kantalinen, M. Rattö ve J. Sundguist, 1991. Journal ACM Symposium Series, 460, 12.
- Viikari, L., A. Kantalinen, J. Sundguist, ve M. Linko, 1994. FEMS Microbiology Rewievs, 13, pp:335.
- Viikari, L., M. Ranua, A. Kantalinen, J. Sundguist, ve M., Linko, 1986. Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Stockholm, Sweeden, pp:67.
- Viikari, L., M. Rattö ve A. Kantalinen, 1989. Finish Patent Application, 896291.
- Wong, K.N. ve J.N. Saddler, 1992. Critical Rewiev of Biotechnology, 12(516):413.
- Yerkes, W.D., 1968. United States Patent 3,406,089.
- Young, R.A. ve M. Fujita, 1985. Wood Science and Technology, 19, pp:363.