

KAĞIT HAMURU ÜRETİMİNDE ODUN POLYOSLARI (HEMİSELÜLOZLAR)

Doç. Dr. Güneş UÇAR¹
Prof. Dr. Turan TANK

Kısa Özet

Odunun ortalama 1/4 ünü oluşturan odun polyosları (hemiselülozlar), odundan kimyasal yolla kağıt hamuru üretiminde, hamurun kalite ve verimini etkileyen önemli etkenler arasındadır. Belli başlı asid ve alkali yöntemlerde bu bileşenin kimyasal maddelerle reaksiyonlarını, çözünürlüğünü araştırmak, hamurun arzu edilen özelliklerde üretilebilmesi için zorunlu bulunmaktadır. Bu tür reaksiyonları, asid ve alkali hidroliz, alkali ortamda peeling, belirli grupların ayrışması ve oksidasyon reaksiyonları olarak özetlemek mümkündür.

1. GİRİŞ

Günümüzde odun hammadde kaynağının sınırlı oluşu, odunun kimyasal teknolojik kullanım alanında, özellikle kimyasal yolla kağıt hamuru üretiminde en rasyonel şekilde kullanılması zorunluğunu getirmiştir. Teknikte uygulanan selüloz hamuru üretim yöntemlerinde verimin artırılması yoluyla bir yandan değerli olan hammaddeci maksimum düzeyde yararlanma sağlanabilecek öte yandan organik madde atıklarının azalması sonucu çevre kirlenmesi sorununa önemli bir katkıda bulunulmuş olacaktır. Odunda selüloz ve ligninin yanısıra bulunan polyoslar (hemiselülozlar), herhangi bir kimyasal prosese göre elde edilen kağıt hamuru veriminin artırılması doğrultusunda ilk akla gelen madde grubu olmaktadır. Odunun yaklaşık % 20-30'unu teşkil eden bu tür polisakkaridler, selüloz hamuru üretiminde kimyasal maddelerin etkisi ile az ya da çok oranda odundan çözünüp artık sularına karışmaktadır. Polyosların bu uygulamalar sırasında uygun koşullar seçerek çözünürlüğünü azaltmak, kağıt hamuru verimini yükseltmede cazip bir olanak olarak ele alınabilir. Bu şekilde yeryüzünde selülozdan sonra en fazla bulunan organik madde sayılan bu bileşiklerden yararlanma alanı genişlemiş olacaktır (TIMELL, 1963). Öte yandan selüloz hamuru içinde kalan polyoslar geçirdikleri kimyasal işlem sonucu az veya çok değişikliğe uğramış durumlarıyla, hamurdan elde edilen kağıt, karton vb. son ürünlerin özelliklerini etkilemektedir. Bu açıdan odundan kağıt hamuru elde etmek amacıyla oduna uygulanan çeşitli kimyasal yöntemlerin farklı koşulları altında polyosların çoğunluk çözünmesi ve değişikliğe uğraması ile sonuçla-

nan prosesleri incelemek önem taşımaktadır. Ancak bu yolla istenen özelliklerde ve yüksek verimde kağıt hamuru üretebilmek için kimyasal üretim prosesleri yönlendirilebilir, koşulları değiştirilebilir kısaca optimize edilebilir.

İğne yapraklı ağaç odunlarında yaklaşık % 15-20 arasında galaktoglukomanan türü polyoslar bulunurken, yapraklı ağaç odunlarını özellikle % 20-30 oranında içerdikleri metilglukuronoksilan ile karakterize etmek mümkündür. Çeşitli kimyasal kağıt hamuru üretim yöntemlerinde polyosların davranışları incelenirken, önce bunların kimyasal yapı ve özelliklerini yakından tanımak gerekir. Bu konuda daha önce yapılmış bazı ayrıntılı çalışmaları kaynak göstermek bu açıdan yerinde olacaktır (TIMELL, 1967, FENGEL, 1983, UÇAR, 1987).

2. KAĞIT (SELÜLOZ) HAMURU ELDE ETME ŞEKİLLERİ

Belli başlı odundan kimyasal yolla kağıt hamuru hazırlama yollarını, asit karakterde sülfite pişirmeleri, nötral sülfite yöntemleri ile, alkali ortamda reaksiyonların yürüdüğü sülfat, soda ve kostik yöntemleri şeklinde özetle ele almak mümkündür. Elde edilen hamurun ağartma yoluyla özellikleri daha da iyileştirilmek istendiğinde, polyosların ağartma maddeleri ile reaksiyonları da önem taşımaktadır.

Bu işlemler sırasında odun polyoslarının uğradığı reaksiyon şekilleri ise,

- Glikozidik bağların asid ortamda hidrolizi,
- İndirgen molekül uçlarında görülen alkali ortamda bir tür soyulma «peeling off» reaksiyonları ile glikozidik bağların alkali ortamda hidrolizi,
- Asetil gruplarının ayrışması,
- Oksidasyon reaksiyonları

şeklinde gruplanabilir. Bu arada bir çok pişirme şeklinde ortamın değişen pH değerine bağlı olarak çeşitli reaksiyonların bir arada yürüdüğünü, birbirlerini etkilediğini göz önünde tutmak gerekir.

2.1. Sülfite Yöntemlerinde Reaksiyonlar

Asit karakterde, örneğin bisülfite yöntemlerinde, polisakkarid zincirlerinde bölünmeler, tipik asid hidrolizinin sonucu olarak kaçınılmaz bir durumdur. Bu tür hidrolitik etkilerle glikozidik bağların özellikle polyoslarda hızla parçalandığı görülür. Böylece kısa molekül parçalarından ibaret polyos fraksiyonları ortamda çözülmeye başlamaktadır. Asid hidrolizi birçok durumda moleküllerin monomer şeker yapıtaşlarına kadar varan ayrışmasına da neden olur.

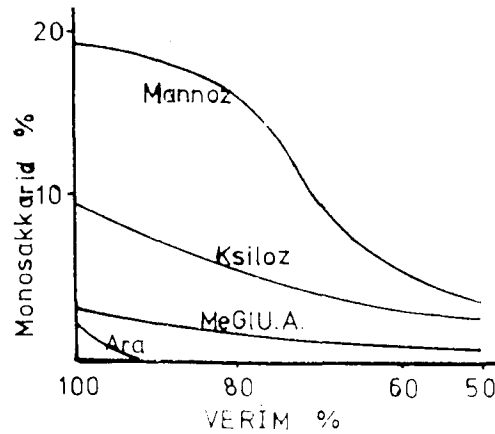
Selülozun asit pişirmeler sırasında az oranda hidrolitik parçalanmaya uğraması, düzenli kristal molekül üstü yapılar oluşturma özelliği ile açıklanabilir. Polyoslar ise bu yetenekten yoksundur. Bununla birlikte çeşitli polyoslar asid pişirmelerde farklı hızlarda çözünmektedir. Bu konuda önemli etkenlerin başında polyos moleküllerinin farklı konformasyonlarda şeker birimlerinden oluşması gelmektedir. α -L arabinozun dışında β anomerler α -formlara oranla daha hızla hidrolize uğrarlar (NA-

¹ I.Ü. Orman Fakültesi, Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü, Orman Ürünleri Kimyası ve Teknolojisi Anabilim Dalı.

KANO, RANBY, 1962). Odun polisakkaridlerinin yapı taşları olan önemli monosakkaridlerin hidroliz hız sabitleri arasında, β -D-glukoz; β -D-mannoz; β -D-galaktoz, β -D-Ksiloz = 1 : 3 : 4-5 : 4-6 gibi oranlar bulunmuştur (HARRİS, 1975). Bir başka konformasyon etkisi olarak da indirgen olmayan uç birimlerin, indirgen uç birimlere göre daha hızla hidrolize olduğudur (HARRİS, 1975). Ksilan zincirlerine bağlı furanoz birimleri piranoz birimlerine kıyasla çok daha hızla kopup ayrılmaktadır. Bu durumu, yine konformasyonel bir nedene bağlamak, furan halkasında bağlar arasında açılabilir gerilimin yüksek olmasına karşın piran halkasında bu tür bir strüktürel gerilimin olmayışı ile açıklamak mümkündür (FENGEL, WEGENER 1984).

Ana zincirlere bağlı birimlerin karbonil, karboksil gibi fonksiyonel gruplar taşıması durumunda bunların hidrolizde stabilize edici etkisi bilinmektedir (MARCHESSAULT, RANBY, 1959). Buna göre iğne yapraklı ağaçlarda bulunan ve daha fazla metil glukuronik asid (MGluU) yan grupları taşıyan ksilan (Ksiloz: MGluU = 5 : 1), yapraklı ağaç ksilanına göre (Ksi: MGluU = 10 : 1) daha zor hidrolize olmaktadır (HOFFMANN, PATT 1976). Bu arada sülfite pişirmesi sırasında hamurda kalan ksilanın pişirme zamanına bağlı olarak giderek daha az uronik asid içermesi söz konusu olmaktadır. Bu durumu uronik asidde zengin ksilan fraksiyonlarının suda çözünürlüklerinin fazla olması nedeniyle kolayca uzaklaşmaları ile açıklamak mümkündür (SJÖSTRÖM, 1981, JANSSON, SJÖSTRÖM, 1964). Sülfite pişirmelerinde arabinozun yanı sıra galaktoz da hızla hidrolize olan monosakkaridlerden biridir. Galaktoz birimlerinin ana glukomannan zincirlerine α -(1 \rightarrow 6) glikozidik tarzda bağlanması ile başka sterik ve konformasyonel nedenler bu hızlı hidrolizi açıklayabilir (MARKONEN 1967).

ANNERGREN ve RYDHOLM (1959)'un verilerine dayanarak sülfite pişirmesi sırasında ladin odunu polyosları monosakkaridleri, sülfite hamuru veriminin bir fonksiyonu olarak şekil 1 de gösterilmiştir. % 100 verim başlangıç anını, ordinat eksenini de odun içindeki mannoz, ksiloz, arabinoz ve uronik asidlerin miktarını vermektedir. Pişirme sülfid hamuru verimi % 50'ye düşüncüye kadar sürmekte, bu arada mannanın 3/4'ü, ksilanın ise 2/3'ünden fazlasının çözünmüş olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 1. Sülfite pişirmesi sırasında ladin odununda polyos kökenli monosakkaridlerin durumu

Pratik açıdan selüloz kaybının görülmediği sülfite pişirmelerinde (hamur verimi % 50) iğne yapraklı ve yapraklı ağaç polyoslarının durumu bir başka çalışmada da incelenmiştir (SJÖSTRÖM, 1981). Buna göre ladin odunu mannanının % 70'i ksilanın ise % 50 si çözünürken, yapraklı ağaç örneği olarak alınan huş'da ksilanın % 80 inden fazlası çözültüye geçmekte, galaktoglukomannan molekülleri çok büyük oranda galaktoz birimlerini kaybetmektedir.

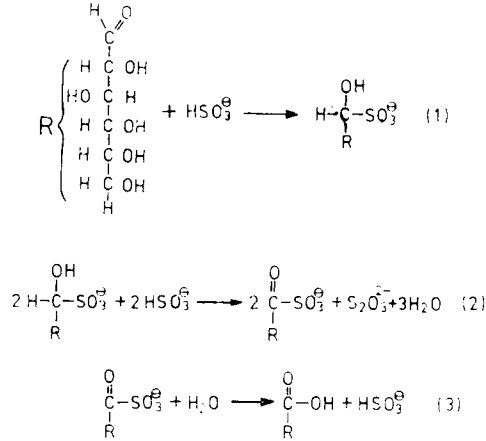
Galaktoglukomannan (iğne yapraklı ağaç odunları) ve ksilan (yapraklı ağaç odunları) moleküllerinde bulunan asetil grupları sülfite pişirmelerinde ortamın pH değerine bağlı olarak ayrışmaya uğramaktadır.

Asid ortamda, pH'nın 4-5 olduğu durumlarda asetil ayrışması çok yavaş seyretmekte nötral noktada (pH = 7) glikozid bağlarının dayanıklı olmasına karşın asetil grupları hızla parçalanmaya başlamakta, pH değerinin alkali bölgeye kayması tam anlamda bir sabunlaşmaya yol açmaktadır (ANNERGREN, RYDHOLM, 1960). Öte yandan oda sıcaklığında nötral olan (pH = 7) bir sülfite çözültüsünde HSO₃⁻ iyonları Ka değerinin değişmemesine karşın sıcaklığın artmasıyla suyun iyonlar çarpmı büyümektedir. Bunun sonucu olarak H⁺ iyonları konsantrasyonu değişmeye de bir sülfite çözültüsünde OH⁻ iyonları konsantrasyonu sıcaklık arttıkça artacaktır (TEDER, 1972). Asetil gruplarının ayrılmasıyla glukomannan moleküllerinin çözünürlüğü önemli ölçüde azalmakta, böylece selüloz hamuru verimi artırılabilir. Glukomannan stabilizasyonu iğne yapraklı ağaç odunlarını iki basamak içinde farklı pH ortamlarında pişirerek elde edilebilir. Örneğin pH değerinin 7 olarak tutulduğu ilk pişirme basamağını pH'nın 1,5 olduğu ikinci basamağın izlemesiyle çam odununa oranla % 5 daha glukomannanın hamur içinde kalması sağlanmış ve verim bu ölçüde artırılmıştır (MAKKONEN, VIRKOLA, 1964, SJÖSTRÖM et al. 1962). Öte yandan yapraklı ağaç ksilanlarına bağlı asetil gruplarının bir alkali ön işlemi ile uzaklaştırılmasını izleyen sülfite pişirmelerinde odunda kalan ksilanın çözünürlüğü azalmakta böylece sülfite hamuru verimi yükselmektedir. Yalnız yapraklılarda ksilan moleküllerinin bu tür asid ortamdaki hidrolize dayanıklılıkları yalnızca deasetillenme olayı ile açıklanamamıştır (PRIMAKOV et al. 1974, FREIBERGA, GROMOV, 1974, 1975).

Sülfite yönteminde bazı polyos fraksiyonları pişirme asidinde çözünmekle beraber, deasetillenme sonrası lifler tarafından absorbe edilmektedir (PEREIRA, PATT, 1976). Bir başka ilginç bulgu da, iğne yapraklı ve yapraklı ağaç odunlarıyla yapılan karışık pişirmelerde, çözültüye geçmiş iğne yapraklı glukomannan fraksiyonlarının yapraklı odunu lifleri, yapraklı ksilanlarına ait fraksiyonların iğne yapraklı liflerine absorbe edildiğidir (CZIRNICH, PATT, 1976). Nötral sülfite yöntemi ile ladin ve ökaliptüs pişirmeleri yapılmış, burada da çözünen polyos fraksiyonlarının özellikle iğne yapraklı mannanları ile yapraklı ksilanları olduğu görülmüştür (SHIMIZU, SAMUELSON, 1973, NELSON, 1969).

Asid pişirmelerinde uronik asidlerin oluşumu genelde olağan sayılan bir tür oksidasyondur. Örneğin glukuronik asid hem sülfite hamuru hem de atık sularında bulunur. Bu bileşik kısmen ksilanların metil glukuronik asid gruplarının ayrışması ve demetillenmesi sonucu da ortaya çıkabilir. Glukuronik asidden başka galakturonik, sellobiuronik vb. asidlere de az miktarlarda bisülfite ve nötral sülfite atık sularında rastlanmıştır (SJÖSTRÖM, ENSTRÖM, 1967, PFISTER, SJÖSTRÖM, 1977).

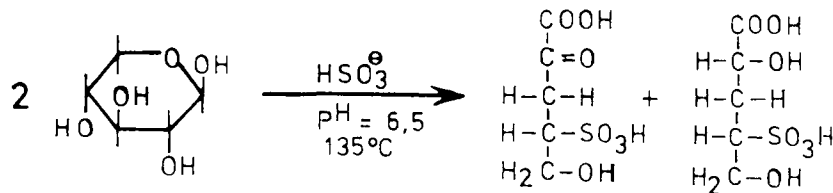
Öte yandan asid ve nötral sülfıt atık sularında çoğunluk aldonik asidlerin varlığı bildirilmektedir. Glukonik asid başta olmak üzere bu tür oksidasyon ürünlerinden mannonik, ksilonik, arabinonik, ribonik ve galaktonik asidler az miktarlarda saptanmıştır (PFISTER, SJÖSTRÖM, 1977, LARSSON, SAMUELSON, 1969). Gerçekte polyosların ayrışması sonucu sülfıt pişirme çözeltisine geçmiş bulunan monosakkaridlerin hidrojen sülfıt ile reaksiyonu ya da yükseltgenmesi aldonik asitleri meydana getirmektedir (Şekil 2).



Şekil 2. Sülfıt pişirmelerinde aldonik asid oluşumu.

Görüldüğü gibi hidrojen sülfıt iyonunun monosakkarid molekülüne katılmasıyla önce α -hidroksisülfonik asid (1) oluşmakta, daha sonraki oksidasyon aşamasında hidrojen sülfıt, tiyosülfata indirgenirken (2), son aşamada aldonik asid ortaya çıkmaktadır (FENGEL, WEGENER, 1984). Odun polisakkaridlerinin bir çoğunda indirgen uçlarda, sülfıt ve nötral sülfıt pişirmelerinde benzer oksidasyon tipleri (aldonik asidler) görülmüştür (ERIKSSON, SAMUELSON, 1963, SHIMUZU, SAMUELSON, 1973).

Nötral sülfıt pişirmelerinde (pH = 6-7) monosakkaridlerin şeker sülfon asidlerine dönüşebileceği de gösterilmiş bulunmaktadır (HARDELL, THEANDER, 1971). Şeker sülfonik asidlerin oluşumu ile alkali ortamda monosakkaridlerin sakkarin asidlerine dönüşümü arasında görülen bazı benzerlikler sülfıt çözeltilerinin sıcaklığın yükselmesiyle alkalitesinin artmış olabileceği ile açıklanabilir. Şekil 3, ksilozdan bu tür bir ksiloz sülfon asidi oluşumunu formüle etmektedir.

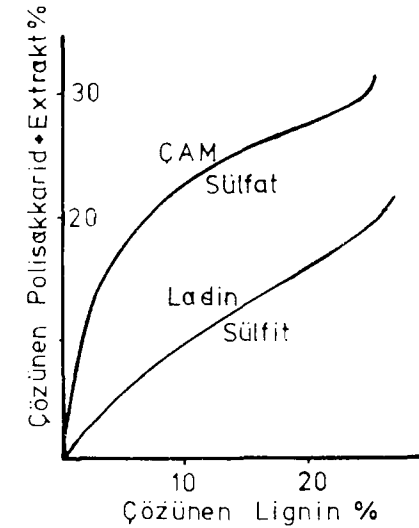


Şekil 3. Nötral sülfıt yönteminde ksiloz sülfon asidleri oluşumu.

pH değeri 6-7 olan bir sülfıt çözeltisi ile metil α -D-glukozidler 150-180°C arasında parçalanmakta, metansülfon asidi edilmektedir. Böylece nötral sülfıt pişirmelerinde «sülfıtöliz» denilen şekilde polisakkaridlerin glikozid bağlarının parçalanabileceği gösterilmiş olmaktadır (HARDELL, THEANDER, 1965).

2.2. Sülfat ve Diğer Alkali Yöntemler

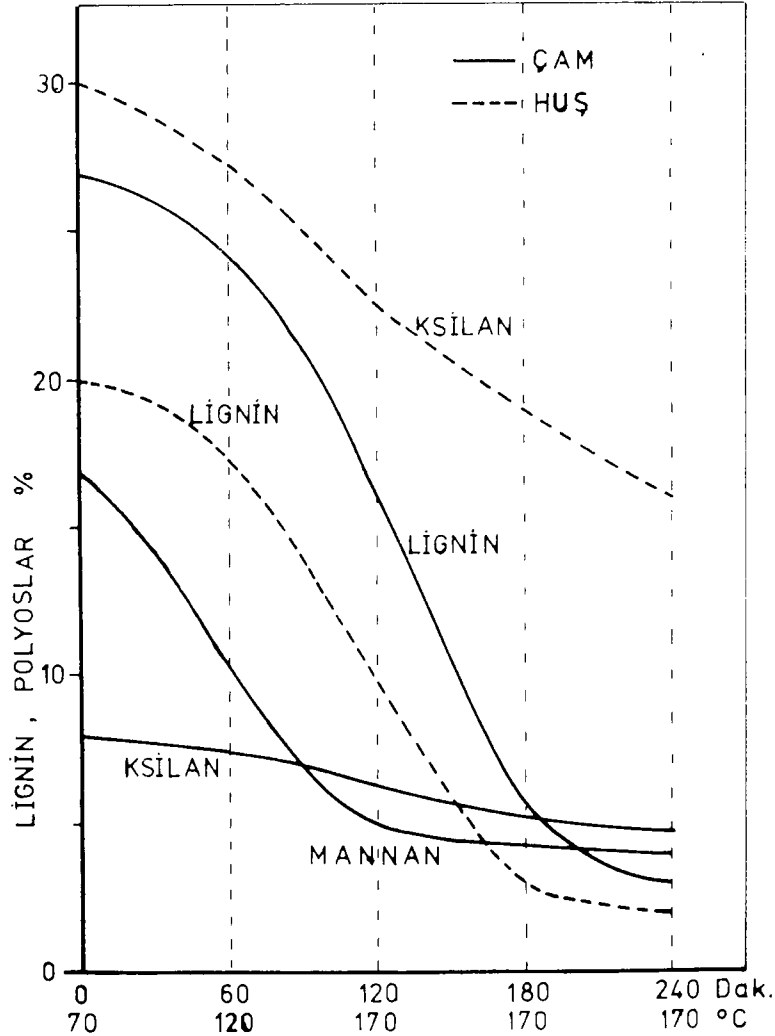
Gerek sülfat (kraft), soda pişirmelerinde, gerekse elde edilen selüloz hamurlarının ağırtılması sırasında, odun polisakkaridlerinin alkali degradasyonu, verimi ve kağıt hamuru kalite ve özelliklerini belirleyen en önemli faktörler arasındadır (FENGEL, WEGENER, 1984). Sülfat yöntemi günümüzde kağıt hamuru eldesi, konusunda en fazla uygulanan yöntem olmasına karşın, sülfıt yöntemine göre burada daha fazla karbonhidrat kaybı söz konusu olmaktadır. İçerdikleri lignin oranı birbirine çok yakın olan ladin ve çam odunlarının sülfıt ve sülfat pişirmeleri uygulandığında, uzaklaştırılan lignin oranına göre uğradıkları polisakkarid kayıpları Şekil 4 de gösterilmiştir (SJÖSTRÖM, 1977). Sülfat yöntemlerinde % 48-52 civarında bir hamur verimi elde edilirken odunun % 5-6 lık bir bölümü selüloz kaybı olarak çözültiyeye geçmektedir. Öte yandan aynı verimlerde sülfıt yönteminde selüloz pratik açıdan kayba uğramamaktadır (SJÖSTRÖM, 1977). Şekil 4'ün incelenmesi sülfat pişirmelerinde özellikle başlangıçta polisakkarid çözünürlüğünün hızlı olduğunu göstermektedir. Örneğin oduna oranla % 5 lignin çözünmesi sülfıt yönteminde % 6-7 civarında



Şekil 4. Sülfıt ve sülfat yöntemlerinin karşılaştırılması.

polisakkarid kaybına neden olurken, sülfatta lignin dışında odundan çözünen maddelerin oranı % 17'yi bulmaktadır. Karbonhidratlar açısından olumsuz bu başlangıç periyodunu kısmen selektif bir delignifikasyon izlemekte, ama pişirme sonlarına doğru bu etki zayıflamaktadır.

Şekil 5'de iğne yapraklı ve yapraklı odunu sülfat pişirmelerinde bu odunlarda bulunan önemli polyosların çözünürlüğü, pişirme süresine bağlı olarak gösterilmiştir. Grafik AURELL ve HARTLER (1965 a, b)'in verilerine dayanılarak hazırlanmıştır.



Şekil 5. Çam ve huş odunu sülfat pişirmelerinde Lignin ve polyosların çözümleri.

Buna göre iğne yapraklı polyosları içinde miktar olarak büyük yer tutan glukomannanın üçte ikisi hızla çözünmekte, gerisi sülfat hamuru içinde kalmaktadır. Yapraklı ağaç odunu asil polyosu olan ksilan ise çok daha yavaş bir şekilde çözünmeye uğramakta sonuçta bu polyosun yarından biraz fazlası hamur içinde kalmak-

tadır. Çam odunu ksilanının da sülfat pişirme koşullarına dayanıklı olduğu, çok yavaş çözünmeye uğramasından anlaşılmaktadır. Ortamın pH değerinin kuvvetli alkali alanda bulunması öte yandan polyosların asetil gruplarının hızla sabunlaşması anlamını taşımaktadır.

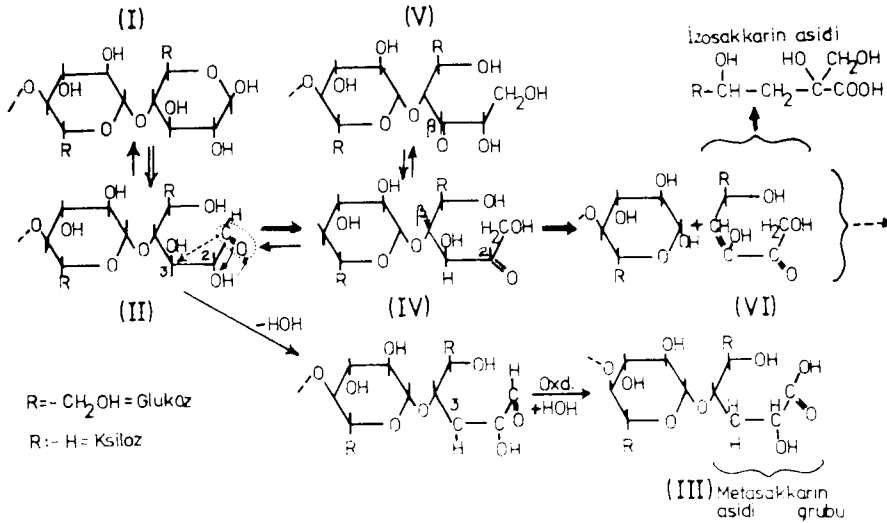
Alkali yöntemlerde karbonhidratların hidroksil grupları ile ortamda bulunan hidroksil grupları arası assosiyasyon başlangıçta odunda şişmeye neden olmaktadır. Sıcaklığın yükselmesi ile kuvvetli alkalinin polisakkaridlere etkimesi çeşitli reaksiyonlara göre gerçekleşmektedir. Bunlar arasında en önemlilerini şu şekilde sıralamak olasıdır :

- Polyosların kısmen parçalanmış polisakkaridler olarak ortamda çözümlenmesi,
- Polyos molekülleri indirgen uçlarının parçalanma = peeling reaksiyonu ve/veya alkalistabil uç grupların oluşması,
- Glikozidik bağların ve asetil gruplarının alkali hidrolizi,
- Çözünen polisakkaridler, hidroliz sonucu ortaya çıkan fraksiyonlar ve peeling reaksiyonları ürünü monosakkaridlerin ayrışma ve parçalanmaları (SJÖSTRÖM, 1977, 1981, SAMUELSON, 1981, RYDHOLM, 1965).

Polisakkarid kayıplarına neden olan en önemli reaksiyonlar ise «Peeling» ve alkali ortamdaki hidroliz reaksiyonlarıdır. Alkali pişirmelerde ortam sıcaklığının 100°C yi bulmasıyla peeling reaksiyonları başlamakta ve polisakkarid zincirlerinin indirgen uçlarında etkili olmaktadır (HANSSON, HARTLER, 1970, LAVER, ZERRUDO, 1973). Böylece başlangıçta var olan indirgen uçların peeling reaksiyonundan etkilenmesi primer peeling olarak adlandırılmakta, 150°C nin üstündeki sıcaklıklarda alkali hidroliz sonucu parçalanmış polisakkarid zincirlerinin yeni indirgen uçlarında başlayan peeling reaksiyonlarına ise sekonder peeling denmektedir (SJÖSTRÖM, 1977, FENGEL, WEGENER, 1984). Gerek primer, gerekse sekonder peeling zincir ucunda görülen bir parçalanma (= endwise degradation) şeklindedir ve reaksiyon Şekil 6'da gösterilmiştir.

Gerek selülozun gerekse polyosların indirgen ucu kapalı halka formu^(I) ile, açık aldehid grubu gösteren form^(II) arasında denge durumundadır. Bu karbonil grubu, kendine göre β konumunda bulunan 3 nolu karbon atomunu aktive edebilir ve alkali ortamda ayrışmasına neden olabilir (β-hidroksi eliminasyonu). Bu reaksiyonun tamamlanmasıyla polisakkarid zincirinin indirgen ucu metasakkarin asit gruplarına dönüşmekte, glukomannanın söz konusu olmasıyla, glukto-veya mannometasakkarin asidi, ksilanın indirgen uç biçimlerinden ise ksilometasakkarin asidi oluşmaktadır. Metasakkarin asitleri alkalilere dayanıklı gruplardır. Şekil 6'da tamamı gösterilmemiş olmakla birlikte, 3 nolu karbon atomunun oksidasyonu 3-keto ara ürünleri ile de sonuçlanabilir (V). 3 nolu C atomunun karbonil grubuna dönüşmesi bu defa bu atoma göre β pozisyonundaki 5 nolu C atomunu aktive etmekte ve bunu izleyen aldol kondensasyonu buradan bir parçalanmayı beraberinde getirmektedir. Böylece uç birimin glukoz olması durumunda örneğin glukol aldehid ayrışmasına rastlanmakta, geriye kalan 4C atomlu uç sonuçta 2 metil gliserik asid halinde alkali ortamda stabil kalmaktadır. Ne var ki karbonhidrat zincirlerinin stabilizasyonu anlamını taşıyan bu reaksiyon türleri, sülfat yönteminde yan reaksiyon derecesinde-

dir. Asıl reaksiyon yolu Şekil 6'da koyu oklarla gösterilmiş bulunan ve indirgen ucun polisakkarid molekülünden ayrılmasıyla sonuçlanan «peeling» tipi reaksiyonlara aittir. Görüldüğü gibi indirgen uç grubu önce, 2-keto heksoz (glukomannan) veya 2-keto pentoza (ksilan)'a (IV) izomerize olmaktadır. Bu ketoz uç grupları az miktarda 3-keto ara ürünlerine (V) çevrilse de çoğunlukla 2 nolu C atomunun karbonil grubuna dönüşmesi, bu atoma göre β konumundaki 4 nolu C atomunu, başka açıdan eter köprüsünü aktive etmekte ve bu bağın alkali tarafından parçalanmasına yol açmaktadır. Böylece bir yandan bir birim kısalmış ve yeni indirgen ucuyla peeling degradasyonuna açık bir polisakkarid zinciri geriye kalırken, öte yandan serbest kalan ara ürün (V), tautomerizasyon ve yeniden düzenlenme sonunda büyük ölçüde izosakkarin asitlerine (VII) dönüşmektedir (glukomannan'larda glukoz-izosakkarin-, ksilanlar'da ksilo-izosakkarin asitleri). VI nolu ara üründen az miktarlarda laktik asit, 2-hidroksi butanoik asit, 2,5 dihidroksipentanoik asit gibi asitler de oluşabilmektedir (SJÖSTRÖM, 1977, GREEN et al., 1977).

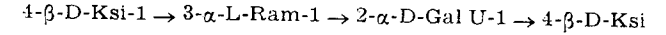


Şekil 6. Sülfat (kraft) yönteminde polisakkaridlerin reaksiyonları (= endwise degradation)

Karbonhidrat kayıplarının özellikle başlangıçta ısıtma aşamalarında (primer peeling) olduğu, alkali hidrolizinin bu kayıplarda önemli bir payı olmadığı anlaşılmıştır. Selüloza oranla çok daha fazla oranda peeling reaksiyonlarına uğrayan poliyos zincirlerinde ancak indirgen uçların bir karşı yan reaksiyonla yukarıda anlatıldığı gibi alkaliye dayanıklı gruplara dönüşmesi durumunda peeling degradasyonu sona ermektedir. Durdurma reaksiyonları da denilen bu tür yan reaksiyonların görülmediği durumlarda tüm molekül zincirinin peeling reaksiyonları sonucu tamamen parçalanabileceği de bildirilmektedir (JOHANSSON, SAMUELSON, 1975).

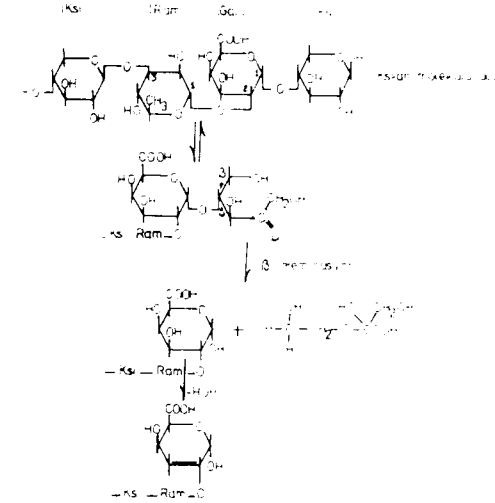
Peeling reaksiyonlarının ksilanlarda, glukomannanlar hatta selüloza göre çok daha yavaş yürüdüğü görülmüştür. Ksilanların daha dayanıklı olmaları, moleküllerinin indirgen uçlarında 4 ayrı monosakkarid biriminin bulunmasından kaynaklanmak-

tadır. Gerek yapraklı ağaç odunu, gerekse iğne yapraklı ağaç odunu ksilanlarının peeling etkisinde kalması beklenen zincir uçları,



geçkinde sen bulmaktadır (JOHANSSON, SAMUELSON, 1977 a, ANDERSSON et al., 1983).

Alkalinin etkisiyle, yukarıda anlatılan asıl peeling reaksiyonuna tamamen benzer şekilde, en uç ksiloz birimi, 2-keto pentoza izomerize olmaktadır. Bunu izleyen β -eliminasyonu bu birimin molekülünden ayrılmasına yol açmakta, geriye galakturonik asit uçlu ksilan molekülü kalmaktadır. Galakturonik asidin 2 nolu C-atomuna ramnoz bağlı olduğundan burada ksilozda olduğu gibi karbonil grubunun yer değiştirmesi olmadığı için ancak 3 nolu C-atomu hidroksi grubu aktive edilebilmektedir. Bu hidroksil grubunun parçalanmasıyla tüm reaksiyon tamamlanmakta o halde peeling çok erken bir safhada kesilmiş olmaktadır (Şekil 7).



Şekil 7. Alkali ortamında ksilan molekülü indirgen uç grubunda reaksiyonlar.

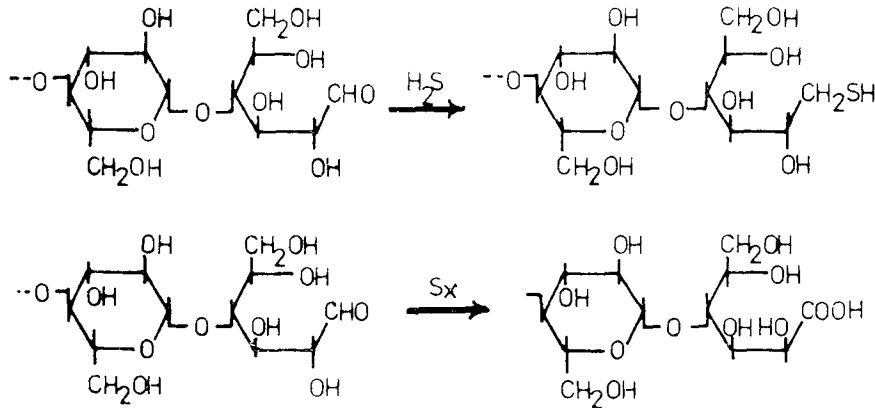
Reaksiyon ortamı sıcaklığının 150°C'nin üzerine çıkmasıyla alkali hidroliz etkisini göstermeye, glikozidik bağlar parçalanmaya başlamaktadır. Böylece parçalanmış ksilan moleküllerinde yeni indirgen uç birimlerde peeling reaksiyonları etkisi görülecektir. Ancak ksiloz birimlerinin 2 nolu C-atomlarına belirli aralıklarla bağlı bulunan metil glukuronik asitlerin, peeling'in bu birimlere ulaşmasıyla, artık 2 nolu C atomu karbonil grubuna çevrilemeyeceği için, stabilize edici etkisi olduğu bildirilmektedir (JOHANSSON, SAMUELSON, 1977 b). Yalnız 100°C'nin üstünde bile alkali pişirmelerde uronik asitler yavaş yavaş parçalanmaya başlamaktadır. Özellikle sülfat hamurunda bulunan ksilanlar, uronik asit gruplarının büyük bir bölümünü, alkali hidrolizle kaybetmiş durumdadır. Öte yandan iğne yapraklı ağaç odunlarında bulunan ksilanlardan kolaylıkla arabinoz yan grupları parçalanmakta, fakat bu du-

rum alkali peeling'e karşı stabilize edici bir etki yapmaktadır. Çünkü yan grubun ayrılmasıyla alkali stabil metasakkarin asid uç grupları oluşmaktadır (FENGEL, WEGENER, 1984).

Peeling sonrası yukarıda belirtilen asidlerin dışında, formik asid asetik asid ve az miktarda bazı dikarboksilli asidlerin de selüloz, heksozan ve pentozonların alkali ayrışım ürünleri olarak oluştuğu görülmüştür (MALINEN, SJÖSTRÖM, 1975, LÖWENDAHL et al., 1976). Formik asid peeling reaksiyonları sırasında oluşurken, asetik asid iğne yapraklı glukomannonları ve yapraklı ksilanları asetil gruplarının alkali pişirmenin daha başlarında parçalanmasıyla ortaya çıkmaktadır (NIEMELA et al., 1985).

Ksiloz ve glukozun alkali ortamda (0.63 n NaOH), azot atmosferinde 96°C de 4 saat bekletilmesi ile, alifatik asidlere ek olarak az miktarlarda bir dizi fenolik ve karbonil bileşikleri elde edilmiştir (FORSSKAHL et al., 1976). Benzer ılımlı reaksiyon basamaklarının alkali pişirmelerde de olduğu, o halde monosakkaridlerin aromatik yapılara dönüşebileceği düşünülmelidir.

Karbonhidratların alkali yöntemlerde peeling reaksiyonları sonucu çözümlerini bir derece önlemek, başka bir deyişle selüloz hamuru verimini artırmak amacıyla çalışmalar yapılmaktadır. Burada özellikle polisakkarid moleküllerinin indirgen uç grupları üzerinde durulmaktadır. Sodyumborhidrür veya hidrojen sülfür ile indirgeme denemelerinde peelingden etkilenen uç birimler alditol ve thioalditol gruplarına çevrilmektedir (RYDHOLM, 1965, HARTLER, OLSSON, 1973). Kükürt ya da polisülfürlerle de indirgen uç grupların yükseltgenmesi yoluna gidilmiş, bu şekilde polisakkarid uçlarının, reaksiyon mekanizmasının 2-keto ara bileşiği üzerinden yürümesi nedeniyle mannan asidlerine dönüşmesi sağlanmıştır (AHLGREN et al., 1968). Çam odunlarının sülfat pişirmelerinde kükürt katılmasıyla verimi % bir kaç artırmak mümkün olmuştur (SAMUELSON, 1963). İndirgeme ve yükseltgeme yoluyla zincir uç gruplarının stabilizasyonu Şekil 8'de görülmektedir.



Şekil 8. İndirgen uç grupların stabilizasyonu.

Peeling parçalanmalarına karşı polisakkaridleri koruyan bir başka katkı maddesi olarak antrakininonun başarıyla denendiği görülmektedir. Antrakininon aldehid uç gruplarını alkaliye dayanıklı aldonic asidlere çevirerek (Şekil 8) yükseltgemekte, kendisi ise antrahidrokinona indirgenmektedir (LÖWENDAHL, SAMUELSON, 1977, 1978). Antrahidrokinon ise ligninle reaksiyona girerek bir yandan daha iyi bir delignifikasyon sağlarken, öte yandan oksidasyon sonucu antrakininona dönüşmekte böylece çok defalar reaksiyon halkasına katılmaktadır (KUBES et al., 1980). Antrakininon bu arada pişirme çözeltisindeki pazu parçalama ürünleri ile reaksiyon vererek sürekli bağlanabildiğinden bir kısmı tüketilmiş durumdadır (BRYCE, 1980). Bir başka çalışmada ise antrakininonun alkali yöntemde etkisinin, sülfürün yöntemdeki olumlu etkisinden daha fazla olduğu gösterilmiştir (GIERER et al., 1983).

Yüksek sıcaklıklarda, yani 170°C dolayında alkali hidroliz yoluyla polisakkaridlerin depolimerizasyonu önem kazanmaktadır. Sekonder peeling reaksiyonlarına neden olabilecek yeni indirgen uç gruplarının ortaya çıktığı alkali hidroliz asid hidrolize göre çok daha yavaş gelişmektedir. Bu tür hidroliz, önce iki nolu C atomunun aktive edilmesi ve hidroksil ayrışımı (β-eliminasyonu) ile başlamakta, bunu glikozidik bağın parçalanması izlemektedir (LAI, 1981). Hidrolitik parçalanma sonucu indirgen uç grupları yanısıra bazan, alkali ortamda kolaylıkla degradasyona uğrayan, 1.6. anhidrid uç grupları da oluşabilmektedir.

2.3. Oksidasyon Reaksiyonları

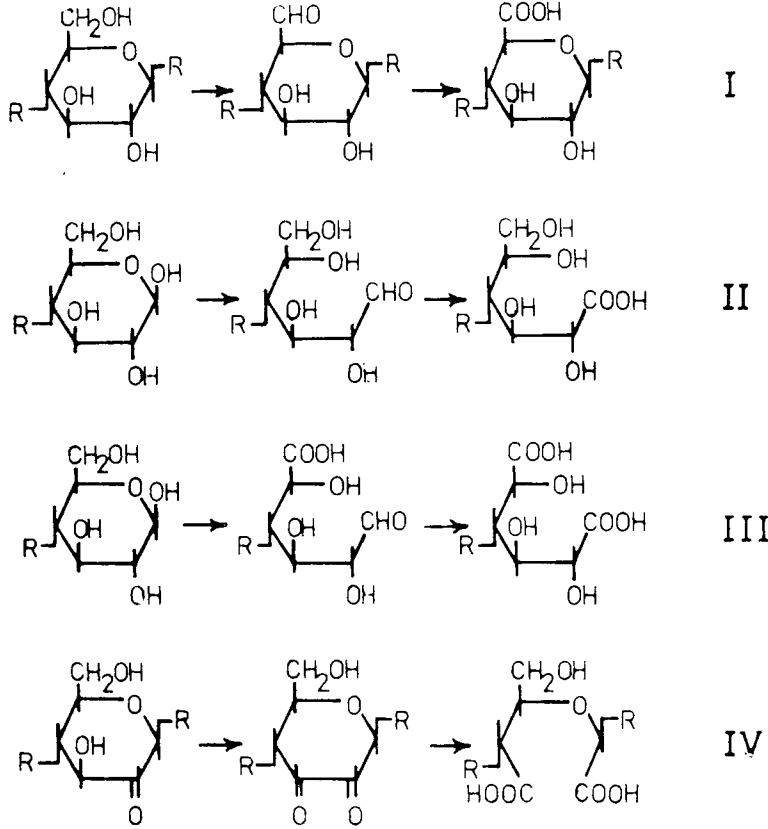
Asid ve alkali ortamlarda az ya da çok hidrolitik parçalanma ile birlikte yürüyen oksidasyon reaksiyonları, hem selüloz hamuru üretim (pişirme) hem de bir çok durumda bunu izleyen ağartma yöntemlerinde önemli reaksiyonlar arasındadır.

Prensipte di-, oligo- ve polisakkaridlerin şeker birimlerinin hidroksil grupları ile indirgen uç grupları oksidatif etkiye maruz kalabilir. Oksidasyon sonrası bu gruplar aldehid, keton ve karboksil gruplarına dönüşmektedir. Halka yapısı bazan korunurken bazan da parçalanmaktadır (Şekil 9). Sonuçta bu yolla degradasyon sonucu oluşan asidler arasında uronik (glukuronik I), aldonic (glukonik II), aldarik (glukarik III) asidler sayılabilir. Daha şiddetli bir oksidasyon C-2 ve C-3 de keto gruplarının ortaya çıkmasına yol açmakta, dikarboksilli asidler de (IV) görülebilmektedir (FENGEL, WEGENER, 1984).

Asid pişirme yöntemlerinde uronik asidlerin oluşumu olağan bir durumdur. Glukuronik asid hem sülfite hamuru, hem de atık sularında bulunmakta bu bileşik kısmen metil glukuronik asidden de (demetillenme) oluşabilmektedir. Bundan başka az miktarlarda galakturonik, sellobiuronik, iduronik asidlere bisülfite ve nötral sülfite atık sularında rastlanmıştır. Asid ve nötral sülfite pişirmelerinde (ladin) aldonic asidler olarak glukonik asidin yanısıra mannonik, ksilonik, arabinonik, ribonik ve galaktonik asidler de tanımlanmıştır (PFISTER, SJÖSTRÖM, 1977).

Alkali yöntemlerde oksidatif reaksiyonlar, peeling ve polisakkarid hidrolizini kapsayan tüm degradasyon reaksiyonlarının bir parçası olarak görülebilir. Alkali ortamda oksijenle delignifikasyon sırasında oksijen, su molekülüne birkaç basamakta indirgenmekte ve peroksi (HO₂), hidroksi (HO) radikalleri ile hidrojen peroksit oluşmaktadır. Reaktif özellikte olan bu ara ürünler monomer şeker birimlerinin

C-2 pozisyonunda karbonil grupları formasyonuna neden olurlar. Bu durum ise hemen glikozidik bağın β -eliminasyonu olarak parçalanmasına yol açmaktadır (LAI, 1981). Oksidatif depolimerizasyonla böylece yeni indirgen uç grupları ortaya çıkmakta ve buralarda peeling reaksiyonları başlamaktadır.



Şekil 9. Polisakkaritlerin oksidasyonu ile çeşitli şeker asitleri oluşumu.

Bir başka ilginç olay, oksidasyonun yalnızca degradasyona değil, bir ölçüde polisakkaritlerin stabilizasyonuna da yaradığıdır. Özellikle ortamda antrakininonun varlığı stabilizasyon etkisini belirginleştirmektedir. Daha önce de belirtildiği gibi bu etki indirgen uç grupların aldonik asitlere dönüşmesinden kaynaklanmaktadır. Son yıllarda huş odunu kraft pişirmelerinde karboksil asitlerin oluşumu izlenmiş, gaz-likid kromatografi ve kütle spektroskopisi analiz yöntemleri ile formik ve asetik asit dışında 26 hidroksi monokarboksilik, 16 dikarboksilik asit tanımlanmıştır. Odun ağırlığının % 20 sini oluşturan bu tür asitlerin miktarı ortama antrakininon katılmasıyla biraz düşme göstermekte, % 18 olmaktadır (NIEMELA et al., 1985). Mannan ve mannoz'un alkali yöntemlere göre işleme sokulması, burada da oksidas-

yon sonucu 30'un üzerinde hidroksi monokarboksilik ve dikarboksilik asit oluşumuna neden olmakta, ortama antrakininon eklenmesi ile, bunlardan laktik, 3,4 dideokspentonik ve izosakkarinik asitlerin oluşumu engellenirken, glikolik, 3-deokspentonik ve 3,4 dideokspentonik asitlerin oluşumu hızlanmaktadır (NIEMELA, SJÖSTRÖM, 1986). Öte yandan yalnızca mannanın alkali ile işleme sokulması sonucu elde edilen dikarboksilli asitlerin tamamının iğne yapraklı sülfat atık sularında da bulunduğu görülmektedir (SAMUELSON, SJÖBERG, 1978, ALEN et al., 1985). Buradan galaktoglukomannanların bu tür oksidasyon ürünlerinin oluşumuna büyük katkıda bulunduğu söylenebilir.

Oksidatif etkinin olumlu yanlarıyla selüloz hamuru verimini yükseltmek amacıyla son yıllarda azot dioksit ve oksijen bir ön işlem olarak oduna uygulanmaktadır (BIHANI, SAMUELSON, 1983, BRINK et al., 1980, ABRAHAMSSON, SAMUELSON, 1982). Azot oksit ve oksijen ön işlemi sırasında indirgen uç grupların önemli bir bölümü aldonik asit gruplarına yükseltgenmekte bu durum verimin artmasını sağlamaktadır (LÖWENDAHL, SAMUELSON, 1972, 1974).

Alkali ortamda hipokloritin polisakkaritler üzerine tipik oksidasyon etkisi bulunmaktadır. Aldehid uç grupları aldonik uç gruplarına dönüşürken C-2 ve C-3 arası C-C bağı parçalanmakta böylece piran halkası açılırken dikarboksilli asitler oluşmaktadır. Ayrıca mannanlarda molekül boyunca C-6 hidroksilleri karboksil gruplarına yükseltgenmektedir (NORSTEDT, SAMUELSON, 1965). Buna ek olarak ağartma atık sularında çok sayıda parçalanma ürünlerinin bulunduğu saptanmıştır (LORAS, 1980).

KAYNAKLAR

- ABRAHAMSSON, K., SAMUELSON, O., 1982. *The Influence of Oxygen Pressure during Oxygen Bleaching of Kraft Pulp Pretreated with Nitrogen Dioxide Oxygen*. *Svensk Papperstidn.* 85, S.R. 27-R32.
- ALEN, R., LAHTELA, M., NIEMELA, K., SJÖSTRÖM, E., 1985. *Formation of Hydroxy Carboxylic Acids from softwood Polysaccharides during Alkaline Pulping*. *Holzforchung* 39, 2331236.
- ANDERSSON, S.I., SAMUELSON, O., ISHIHARA, M., SHIMIZU, K., 1983. *Structure of the Reducing End Groups in Spruce Xylan*. *Carboh. Res.* III, S. 285-288.
- ANNERGRÉN, G.E., RYDHOLM, S.A., 1959. *On the Behaviour of the Hemicellulose during sulfite Pulping*. *Svensk Papperstidn.* 62, S. 737-746.
- ANNERGRÉN, G.E., RYNHOLM, S.A., 1960. *On the Stabilization of Glucomannan in the Pulping Process*. *Svensk Papperstidn.* 63, S. 591-600.
- AURELL, R., HARTLER, N., 1965a. *Kraft Pulping of Pine*. *Svensk Papperstidn.* 68, 59-68.
- AURELL, R., HARTLER, N., 1965b. *Kraft Pulping of Birch*. *Svensk Papperstidn.* 68, 97-102.
- BIHANI, B., SAMUELSON, O., 1983. *Alkaline Pulping of Wood after Pretreatment with Nitrogen Dioxide*. *Holzforchung*, 37, S. 129-133.
- BRINK, D.L., LONS, WANG, L., RADHAKRISHNA, K., YAGHOUBZADEH, N., MERRIMAN, M.M., 1980. *Processing Conditions and Properties of Pulps Prepared in Soda Pulping Using a Nitric Oxide-Oxygen Pretreatment*. *Pulping Conf. Proceeding Tappi, Atlanta*.

- BRYCE, J.R.G., 1980. Alkaline Pulping, In: *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology* (Casey J.P. Ed.) 3rd., Vol. I. Wiley-Intersci., New York, S. 377-492.
- CZIRNICH, W., PATT, R., 1976. Untersuchungen über die Stabilisierung Von Hemicellulosen beim sulfid-verfahren auf Magnesium-Basis. *Holzforschung*, 30, S. 19-27.
- ERIKSSON, E., SAMUELSON, O., 1963. Aldonic Acid end Groups in Hemicellulose and Cellulose after Bisulfite Cooking. *Svensk Papperstidn.* 66, S. 298-300.
- FENGEL, D. 1983. Isallierung, Charaliterisierung und Strüktür Von Polyosen. *Das Papier*. 37, S. 567-572.
- FENGEL, D., WEGENER, G., 1984. *Wood, Chemistry, Ultrastructure, Reactions* Walter de Gruyter. Berlin. New York.
- FREIBERGA, A.K., GROMOV, V.S., 1974. Effect of Deacetylation of Birch wood O-Acetyl-4-O-Methylglucuronoxylan on its Stability during Sulfite Cooks, *Khim. Drev. (Riga)*, Nr. 2, s. 26-30 (Abstr. Bull. IPC 46, Nr. 2 Ref. 1466, 1975).
- FREIBERGA, A.K., GROMOV, V.S., 1975. Effect of Preliminary Alkali Treatment on the Impregnation of Birchwood and Solubility of Components during Sulfite Pulping. *Khim Drev. (Riga)* No: 3, s. 34-40 (Abstr. Bull. IPC 46, Nr. 7, Ref. 6981, 1976).
- FORSSKAHL, I., POPOFF, T., TREANDER, O., 1976. Reactions of D. Xylose and D. Glucose in Alkaline Aqueous Solutions. *Carbohydrate Research*, 48, s. 13-21.
- GIERER, J., KJELLMAN, H., -NOEN I-, 1983. Alkaline D. lignification In the Presence of Anthraquinone/Anthrahydroquinone. p. 2, *Holzforschung*.
- GREEN, J.W., PEARL, I.A., HARDACKER, K.W., ANDREWS, B.D., HAH, F.C. 1977. The Peeling Reaction in Alkaline Pulping. *Tappi* 60, s. 120-125.
- HANSSON, J.A., HARTLER, N., 1970. Alkaline Degradation of Pine Glukomanan, *Holzforschung* 24, s. 54-59.
- HARDELL, H.L., THEANDER, O., 1965. Reaction between Methyl -D- Glucopyranasid and Sulphite. *Svensk Papperstidn.* 68, s. 482-485.
- HLRDELL, H.L., THEANDER, O., 1971. Treatment of D-Erythrose und D-Xylose with Sulphite. *Acta Chem. Scand.* 25, s. 877-882.
- HARRIS, J.F., 1975. *Appl. Polym. Symp.* No: 28, s. 131-144
- HARTLER, N., OLSSON, L.A., 1973. Hydrogen Sulfide Cooking. *Svensk Papperstidn.* 76, s. 116-122.
- HOFFMANN, P., PATT, R., 1976. *Holzforschung* 30, s. 124 - 132.
- JANSSON, J., SJÖSTRÖM, E., 1964. Behaviour of xylan during sulphite cooking of Birchwood. *Svensk Papperstidn.* 67, s. 764-771.
- JOHANSSON, M.H., SAMUELSON, O., 1975. *J. Appl. Polymer Sci.* 19 (II) s. 3007-3013.
- JOHANSSON, M.H., SAMUELSON, O., 1977a. Reducing End Groups in Birch Xylon and Their Alkaline Degradation. *Wood Sci. Technol* II, s. 251-263.
- JOHANSSON, M.H., SAMUELSON, O., 1977b. Alkaline Destruction of Birch Xylon in the light of Recent Investigations of Its Structure. *Svensk Papperstidn.* 80, s. 519-524.
- LAI, Y.Z., 1981. Kinetics of Base-Catalyzed Cleavage of Glycosidic Linkages. In: *The Ekman Days 1981. Int Symp. Wood Pulp. Chem.* Stockholm, Vol. 2, s. 26-33.
- LARSSON, K., SAMUELSON, O., 1969. *Svensk Papperstidn.* 72, s. 97-100.
- LAVER, M.L., ZEKRUDO, J.V., 1973. Alkaline Peeling Reaction of a Xylan. *Can. Wood Chem. Symp.* (Abstr. Bull. IPC 44, Ref. 5987, Nr. 6).
- LORAS, V., 1980. Bleaching In: *Pulp and Paper, Chemistry and Chemical Technology* (Casey, J.P. Ed.) 3rd Ed., Vol I. Wiley-Intersci, New York, s. 633-764.

- LÖWENDAHL, L., PETTERSON, G., SAMUELSON, O., 1976. Formation of Carboxylic Acids by Degradation of Carbohydrates during kraft cooking of Pine. *Tappi* 59, s. 118-121.
- LÖWENDAHL, L., SAMUELSON, O., 1977. Carbohydrate Stabilization during Kraft Cooking with Addition of Anthraquinone. *Svensk Papperstidn.* 80, s. 549-551.
- LÖWENDAHL, L., SAMUELSON, O., 1978. Carbohydrate Stabilization during Soda Pulping with Addition of Anthraquinone. *Tappi*, 61, s. 19-21.
- LÖWENDAHL, L., SAMUELSON, O., 1982. Formation of Aldonic Acid End Groups during NO_2/O_2 Treatment and Alkali Cooking of Wood Meal. *Polymer Bulletin G(10)*, s. 547-552.
- LÖWENDAHL, L., SAMUELSON, O., 1984. Pretreatment of Scots Pine With Nitric Oxide and Oxygen before Kraft Cooking. *Holzforschung* 38, s. 101-104.
- MALINER, R., SJÖSTRÖM, E., 1975. The Formation of Carboxylic Acids from Wood Polysaccharides during Kraft Pulping *Paperi ja Puu* 557, s. 728-736.
- MAKKONEN, H., VIRKOLE, N.E., 1964. On the stabilization of Glucomannan in two stage Pulping of Pine Paper Pulp. *Paperi ja Puu* 46, s. 651-664.
- MAKKONEN, H., 1967. On the Influence of Different Conditions of Delignification upon the Wood Components of Scots Pine (*Pinus Silvestris* L.) with Particular Reference to Hemicelluloses I. II *Paperi ja Puu*, 49, s. 383-390, 437-455.
- MARCHESSAULT, R.H., G.G. RANBY, 1959. *Svensk Papperstidn.* 62, s. 230-240.
- NAKANO, J., RANBY, B.G., 1962. *Svensk Papperstidn.* 65, s. 29-33.
- NIELSON, P.E., 1969. An Examination of Hemicellulose Precipitated from Eucalypt Neutral Sulphite Spent Liquor. *Appita*, 22, s. 97-102.
- NORSTEDT, I., SAMUELSON, O., 1965. *Svensk Papperstidn.* 68, s. 565-571.
- NIEMELA, K., ALÉN, R., SJÖSTRÖM, E., 1985. The formation of Carboxylic Acids during Kraft and Kraft Anthraquinone Pulping of Birch Wood. *Holzforschung* 39, s. 167-172.
- NIEMELA, K., SJÖSTRÖM, E., 1986. Alkaline Degradation of Mannan, *Holzforschung* 40, s. 9-14.
- PEREIRA, H., PATT, R., 1976. Untersuchungen über das Verhalten von Hemicellulogen beim Aufschluss von Fichte und Buche mit Magnesium und Natriumbisulfid-lösung. *Holzforschung* 30, s. 137-143, 191-196.
- PFISTER, K., SJÖSTRÖM, E., 1977. *Paperi ja Puu* 59, s. 711-720.
- PRIMAKOV, S.F., RUDENKO, U.M., SHEVCHENKO, T.U., SIDDRENKO, N.N., 1974. Effect of Preliminary Alkali Treatment on the Production of Sulfite Pulp from Poplar wood. *Bum. Prom.* s. 40-52, (Abstr. Bull. IPC 45, Ref. 10675, Nr. 10, 1975).
- RYDHOLM, S.A., 1965. *Pulping Processes*, Intersci Publ., New York.
- SAMUELSON, O., SJÖBERG, L.A., 1978. Spent Liquors from Sodium Hydroxide Cooking with Addition of Anthraquinone. *Cel. Chem. Techn.* 12., s. 463-472.
- SAMUELSON, O., 1981. Some Undesirable Carbohydrate Reactions During Alkaline Cooking and Bleaching. In: *The Ekman Days 1981, Int. Symp. Wood Pulp. Chem.*, Stockholm, Vol. 2, s. 78-82.
- SAMUELSON, O., 1983. Suppression of Undesirable Carbohydrate Reactions during Oxygen Bleaching of Wood Pulp. *Dure Appl. Chem.* 55, s. 695-704.
- SHIMIZU, K., SAMUELSON, O., 1973. Examination of Hemicellulose Precipitated from Spruce Neutral Sulphite Liquor. *Svensk Papperstidn.* 76, s. 156-161.
- SJÖSTRÖM, E., HAGLUND, B., JANSON, J., 1962. Changes in Cooking liquor Composition during Sulphite Pulping. *Svensk Papperstidn.* 65, s. 855-869.

- SJÖSTRÖM, E., ENSTRÖM, B., 1967. *Tappi* 50, s. 32-36.
- SJÖSTRÖM, E., 1977. *The Behavior of Wood Polysaccharides during Alkaline Pulping Processes*. *Tappi*, 60, s. 151-154.
- SJÖSTRÖM, E., 1981. *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications* Academic Press, New York, s. 116.
- TEDER, A., 1972. *The Equilibrium between Hydrogen Sulfite and Sulfite Ions*. *Svensk Papperstidn*, 75, s. 704-706.
- TIMELL, T.E., 1963. *Wood Hemicelluloses*. *Collage of Forestry, Syracuse, New York*.
- TIMELL, T.E., 1967. *Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses*. *Wood Sci. Technol.* 1, s. 45-70.
- UÇAR, G., 1987. *İğne yapraklı ve Yapraklı Ağaç Odunları Polyoşları (Hemiselülozlar)* İ.Ü. Orman Fak. Dergisi (Yayınlanmak üzere).