



Enzimatik Ağartma İşlemlerine Genel Bir Bakış

Mehmet AKGÜL¹ Ayhan TOZLUOĞLU¹

ÖZET

Enzimler, ilk olarak yiyecek ve içeceklerin üretim aşamalarında, giysilerin temizlenmesinde, hastalıkların teşhisinde kullanılmaktadır. Nihayet hayatımıza büyük ölçüde girmiş olup, enzim kullanabilecek en büyük alanlardan biri de selüloz ve kağıt endüstrisi olarak bildirilmektedir. Özellikle kağıt hamurunun ağartılmasında bilinen geleneksel yöntemlerin sahip oldukları dezavantajlar onların kullanımını sınırlamakta ve çevre dostu üretim prosesleri daha da önem kazanmaktadır. Artan hamur verimi yanında gelişen lif özellikleri ve azalan çevre problemleri kağıt endüstrisinde enzim kullanılmasını doğuran başlıca nedenler olmuştur. Kağıt endüstrisinde enzim kullanımının etkisini daha iyi anlayabilmek amacıyla çalışmamızda enzimlerin yapısı ve karakteristik özellikleri hakkında geniş bilgiler verilmiş olup, kağıt hamurunda meydana getirdiği değişiklikler değerlendirilmeye çalışılmıştır. Ayrıca ağartmada kullanılan enzim tiplerine değinilmiş ve enzimatik aktiviteyi etkileyen faktörler üzerinde durulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Kağıt hamuru, enzimler, ağartma, kağıt üretimi.

A General Glance on Enzymatic Bleaching Process

ABSTRACT

Enzymes became a necessary part of our lives which are used for production and preparing of food, cleaning of clothes, diagnosing diseases. Cellulose and paper industry are the most known areas that enzymes are used. Especially, disadvantages of commonly known, traditional ways of bleaching make new and environment friendly production processes more important. Increasing pulp productivity, improved fiber properties and decreasing environment problems make enzymes useful in paper industry. In our paper, we give information about enzyme structure and enzyme characteristics and also we try to evaluate changes in paper pulp to understand the effect of enzymes in paper industry better. Also we mentioned about different types of enzymes in bleaching and the factors which affects enzymatic activity.

Keywords: pulping, enzymes, bleaching, paper production.

GİRİŞ

Kağıt hamurunun rengini koyulaştırıcı maddelerin çeşitli kimyasal maddeler kullanılarak renklerinin açılması işlemine “ağartma” yada beyazlatma, işlem sırasında kullanılan kimyasal maddelere ise “ağartıcı” denilmektedir. Kağıt hamurunun ağartılmasında amaç, selüloza arzu edilen son optik özelliklerini kazandırmaktır. Bunların içinde en belirgin olanı ise parlaklık ve renktir(Bostancı, 1987).

¹ Düzce Üniversitesi, Orman Fakültesi Orman Endüstri Mühendisliği Bölümü/DÜZCE

Kağıt üretimi sonunda rengin mümkün olabildiğince beyaz olması istenir. Ağartma işlemine tabi tutulmadan selülozda ne kadar az renk veren madde varsa gereken ağartma işleminde tüketilecek kimyasal madde miktarı da o kadar az olacağı için ekonomik olacaktır.

Geleneksel olarak beyazlatmada kullanılan en ucuz ağartıcı madde klorudur. Bununla birlikte klor fazlaca yoğun lignin ve reçinenin ayrılmasını sağlayamaz ve bunun sonucunda da teknik problemlere, daha fazla kimyasal madde tüketimine ve çevre kirliliğine yol açar (Bostancı, 1987). Bundan dolayıdır ki, klor içerikli kimyasal maddelerin ağartma işlemlerinde kullanımı öncelikle çevreci gruplar, ardından da tüketiciler tarafından değişmiş bulunmaktadır ve bunların yerine özellikle son on yıl içerisinde enzim kullanımını kapsayan yeni alternatif ağartma teknolojileri geliştirilmiştir.

Enzimlerin kağıt hamurunun ağartılmasında kullanımı 1980'lerde bulunmuş, günümüze kadar çok detaylı bir şekilde incelenmiş ve ancak yakın zamanda kullanıma uygun hale gelebilmiştir. Son on yıl içerisinde bazı enzimlerin ticari kullanımına başlanmış ve bazıları da kullanıma oldukça hazır hale gelmiştir (Grant, 1994). Bununla birlikte özellikle mürekkep giderme konularında yapılan enzim çalışmaları, uygulamanın çok yakın zamanlarda endüstriyel ortama taşınacağını göstermektedir (Dence ve Reeve, 1996). Üretimi, paketlenmesi ve belirli ölçeklerde dağıtımının yapılabilmesi sonucu enzimler, raflarda duran bir maddeden ziyade, büyük depolarda muhafaza edilebilen endüstriyel bir madde olmuş ve biyoteknolojik gelişmelerin de etkisiyle yeni tür enzimlerin büyük ölçeklerde ve ekonomik olarak üretilmesi mümkün olmuştur. Enzim kullanımı konusunda yürütülen yeni çalışmalar ise onun yeni pazarlara ve yeni uygulama alanlarına girişini teşvik etmektedir.

Hamurun enzimler yardımıyla ağartılmasında esas amaç, ağartma prosesinde klor içerikli kimyasalların doğrudan azaltılması ve adsorbe edilen organik holojen içeriklerin kusurlarının düşürülmesidir (Dence and Reeve, 1996). Enzim ile kağıt hamuru ağartma işlemlerinde en yaygın ve verimli şekilde kullanılan enzim ksilanazdır. Ksilanaz enzimi uygulaması ile ağartıcı kimyasal maddelerin liflere daha çabuk ve kolay erişip nüfuz etmesi, daha az kimyasal madde tüketimi ve hedef parlaklığa çabuk ve etkili bir şekilde ulaşılması sağlanmaktadır. Bunun neticesinde ksilanaz, uygulanan ağartmada liflerdeki ksilanların hidrolize edilerek ayrışmasını ve liflere kolay erişilmesini sağlar, lif hücresi çeperinin difüzyon direncini lignini degrade ederek düşürür ve böylece çözünür ligninin ekstrakte edilebilirliği artmış olmaktadır (Grant, 1994).

Bu çalışma kapsamında ağartma işleminin önemi kısaca değerlendirilmiş ve daha sonra bu sektörde enzim kullanımının sağladığı faydalar anlatılmaya çalışılmıştır.

2. ENZİMLERİN KAĞIT HAMURUNDA MEYDANA GETİRDİĞİ DEĞİŞİKLİKLER

Kağıt üretim işlemlerinde lignin istenmeyen bir madde olarak kimyasal hamur üretmede ve ağartma işlemlerinde hamurdan uzaklaştırılmaya çalışılır. Ancak lignin mikrobiyolojik aktivitelere karşı dirençli ve parçalanması güç olduğundan hamur elde etme ve ağartma işlemlerinde lignini parçalayan enzimlerin bulunması ve optimum hale getirilmesi zaman almıştır. Bunun neticesinde lignini parçalayan enzimler ancak 1980'lerde bulunmuş ve günümüze kadar detaylı bir şekilde incelenerek yakın bir zaman içinde kullanıma uygun hale gelebilmiştir (Grant, 1994).

Geniş trahelere sahip olan bazı yapraklı ağaçlardan kağıt üretilmesi durumunda kağıt yüzeyinin kaba olduğu göze çarpmaktadır. Basım sırasında mürekkebin toplanmasına yol açan bu traheler kusurlu bir görünüm oluşturmaktadır. Ancak enzim uygulaması mürekkep toplanması olayını azaltmaktadır (Kirk ve Jeffries, 1996).

Kağıt hamuru üretiminde enzim kullanımıyla ulaşılan en büyük başarı hemiselüloz ve ksilanazın istenilen parlaklık derecesine kimyasal madde kullanmadan ulaşabilmeleri olmuştur. Ağartma işleminde özellikle ksilanaz enziminin etkinliğinin belirlenmesinden sonra kimyasal madde gereksinimi oldukça azalma göstermiştir. Enzimlerin bu denli kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinde kullanılmasının nedeni, özellikle kraft hamurunun ağartılmasındaki ekonomik düşünceden ve klor kullanımına karşı olan yasalardan kaynaklanmaktadır.

Yapılan çalışmalar mannanaz gibi diğer bazı enzimlerin ksilanaz kadar etkili olmadığını bu yönüyle enzim kullanımında enzim mekanizmalarının ve karakteristiklerinin bilinmesi gerektiğini önemle vurgulamaktadır (Kirk ve Jeffries, 1996)

3. KAĞIT HAMURU AĞARTMA TEKNOLOJİSİ

Çeşitli yöntemlerle elde edilen kağıt hamurları, kullanılan hammaddenin kimyasal yapısına, rengine, hamurun elde edilmesinde uygulanan yöntem ve bu yöntemin etkili pişirme koşullarının değiştirilmesine paralel olarak farklı renkler gösterir. En açık renkli bir hammadden en uygun koşullarda elde edilen kağıt hamurlarının rengi bile sarımsı olup, ağartma adı verilen ikinci bir işlemden geçirilmeden, hiçbir şekilde beyaz renkli bir hamur elde etmek mümkün değildir.

Kağıt hamuru içerisinde yer alan selüloz ve hemiselüloz gibi maddelerin renksiz veya saydam olduğu bilinmektedir, ancak kağıt hamuruna renk veren maddelerin kimyasal yapıları henüz kesin olarak bilinmemektedir. Yapılan araştırmalar neticesinde fikir birliğine varılan ortak nokta, kağıt hamurundaki koyu rengin pişirme sırasında oksidasyonla değişikliğe uğrayan ligninden ileri geldiği yönündedir. Değişikliğe uğrayarak koyu renk meydana getiren bu lignin

gruplarına ise “kromoforik” gruplar denilmektedir. Lignin, eterlenmiş ve serbest halde pek çok sayıda fenolik grup içerir. Bu grupların bir kısmı değişik oksidatif işlemler sonucu kinon gibi maddeler dönüşürler. Bu tip maddeler ise görülebilen ışınları absorbe ettikleri için, hamurun rengini koyulaştırırlar (Bostancı, 1987).

Bu doğrultuda selüloza, parlaklık ve renk gibi son optik özelliklerini kazandırmak amacıyla uygulanan işlemler tamamen esmer haldeki selülozun karakterine ve ağartılmış durumdaki selülozdan istenen kaliteye bağlıdır.

Ağartma işlemleri ile lignin ve diğer kirletici maddelerin hamurdan ayrılarak, hamurun temizlenmesi arzu edildiğinden, bir anlamda ağartmayı pişirme işleminin devamı olarak düşünmek mümkündür. Verimi yüksek tutarak odun masraflarını azaltmak için pişirme sırasında daha az, fakat ağartma sırasında daha fazla bir temizleme ve lignin ayrılmasına yönelik çalışmalar varsa da, kullanım amacına uygun bir hamur elde edilirken delignifikasyonun pişirme ve ağartma işlemleri arasında ne oranda gerçekleştiğine karar vermek, ekonomik yönden bir analiz yapılmasını gerektirir (Eroğlu, 1990).

Ağartma daha önceden liflere ayrılmış madde üzerinde gerçekleştirildiği için, kimyasal maddelerin serbest haldeki bireysel lifler üzerindeki etkisi pişirmeye oranla daha fazladır. Bu yüzden pişirmeyi takriben yapılan ağartma ile daha üniform ve daha fazla oranda temizleme yapmak mümkün ise de fazlaca yapılan ağartmanın selüloz degradasyonuna neden olacağı bilinmeli ve ağartma koşulları degradasyonu en düşük seviyede tutacak şekilde ayarlanmalıdır. Kontrollü yapılan bir ağartma işlemi neticesinde küçük direnç zayıflamaları dikkate alınmadığı takdirde, kağıt hamurunda fiziksel direnç kaybı olmaksızın %90 bir parlaklığın sağlanması mümkündür (Eroğlu, 1990).

Ağartma işlemi pişirmenin bir devamı olarak düşünüldüğüne göre, ağartılmamış hamurdan ayrılan ligninin miktarı ağartmada tüketilecek ağartıcı kimyasal maddenin miktarını belirleyecektir. Ağartmada kullanılan kimyasal maddelerin pişirmede kullanılanlara nazaran daha pahalı olmaları ve geri kazanılmalarının da daha zor olması dolayısıyla, ağartıcı maddelerin istenilen kaliteyi kağıt hamurunda sağlayacak kadar az kullanılması ve ligninin daha çok pişirme kademesinde ayrılması arzulanır. Ancak bu durumda ligninin daha çok çözünmesini sağlamak amacıyla pişirmeyi fazla uzatmanın da karbonhidrat bozunmasına ve hamur kalitesinin düşmesine neden olacağını unutmamak gerekir.

Kağıt hamuru içerisinde kalmış bulunan lignini çözerek uzaklaştıran ağartıcı kimyasal maddeler klor dışında, genellikle oksitleyici yapıdadırlar. İşlem sonucunda lignin çözüldüğü için, bu tür kimyasal ağartıcılar hamurda verim kaybına neden olurlar. Endüstriyel amaçlı ağartmalarda lignini çözmede en çok kullanılan kimyasal maddeleri klor ve alkali, hipoklorit ve klordioksit şeklinde sıralamak mümkündür. Bunlar dışında oksitleyici karakterde oksijen, ozon, bikromat, perborat, permanganat, perasetikasit, klorit gibi kimyasal maddeler de ağartıcı olarak kullanılabilir (Bostancı, 1987).

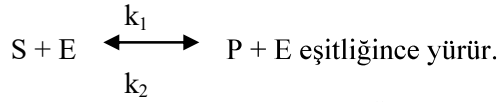
4. ENZİMLER ve KLORSUZ AĞARTMA SİSTEMLERİ

Enzimler, karbon, oksijen, hidrojen ve azottan oluşan; bakteriler, virüsler ve mantarlar gibi yaşayan mikroorganizmalar tarafından salgılanan; metabolik reaksiyonların oluşabilmesi için en önemli rolü olan protein yapısında moleküllerdir. Katalitik güce sahip olmaları ve spesifik olmaları enzimleri, canlı organizmalarda bulunan diğer organizmalardan farklı kılmaktadır.

Gerek bitkiler aleminde, gerekse hayvan ve insanlarda hayatın devamlılığı ancak enzimlerle sağlanabilir. 21 ayrı cins amino asidin değişik sırayı takip eden bir diziliş düzeni içinde birbirlerine bağlanarak meydana getirdiği uzun zincirli protein moleküllerinden ibaret olan enzimlerin katalitik aktifliği, molekülün bütününde değil ancak belirli bir veya daha fazla bölgesinde gerçekleşmektedir (Nevzat ve ark., 1994).

Enzimler katalizör olarak, kimyasal reaksiyonları hızlandırmada ve bir molekülü diğer moleküle dönüştürmede kullanılır. Enzimler, çözdükleri ve parçaladıkları molekül isimlerinin sonuna “-az” eki getirilerek ya da katalizlediği tepkimenin çeşidine göre adlandırılırlar. Selülozu hidroliz eden enzim selüloz, ksilanı hidrolize eden enzim ise ksilanaz olarak isimlendirilmektedir (Rowe, 1994).

Enzimler parçalayacakları molekülün aktif bölgesine bağlanır ve enzim-molekül kompleksini oluşturur. Enzimatik reaksiyon,



(S – Substrat, E – Enzim, P – Ürün, k_1 – Katalizör, k_2 – Katalizör)

Burada substrat enzimin etki ettiği bileşiği ifade etmektedir. Her bir enzim türü için spesifik bir substrat vardır. Bu substratın ortamda bulunan diğer enzimlerden etkilenmeyecek bir bileşik olması gerekir (Coşkun ve Pulat, 1983). Enzimatik reaksiyonlar neticesinde enzim değişmeden kalır. Bu noktada enzim daha çok bir anahtara, parçalanacak molekül ise bir kilite benzetilerek Şekil 1'deki gibi karakterize edilmektedir.



Şekil 1. Enzim-molekül etkileşimi (<http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/hucre.pdf>)

Enzimatik reaksiyonlar kimyasal bir reaksiyon olup başlaması ve devam etmesi için “aktivasyon enerjisi” olarak isimlendirilen bir enerjiye gereksinim duymaktadır. Reaksiyonun hızını aktivasyon enerjisinin büyüklüğü saptamaktadır. Nasıl ki kimyasal reaksiyonların başlaması için önce reaksiyon karışımının ısıtılması gerekiyorsa, S ile P arasındaki enerji engelinin aşılması içinde S'nin belirli bir enerji seviyesine kadar çıkarılması, yani aktive edilmesi, gerekmektedir. Ortamda enzim bulunursa, bu enzimin katalitik etkisi ile aşılması gereken enerji engebesinin boyutu azalır. Bu da enzim ile substrat arasında geçici bir Enzim-Substrat oluşması ile gerçekleşmektedir (Coşkun ve Pulat, 1983).

Enzim konsantrasyonu belirlenmiş reaksiyon koşullarında ölçülen enzim aktivitesi ile bağlantılıdır. Enzim aktivitesinin birimi, kesinlikle belirlenmiş koşullar altında, dakikada bir mikromol substratı kataliz eden enzim miktarı kadardır. Bu birim, “Uluslar arası Enzim Komisyonu” (I.E.C.-International Enzyme Commission) tarafından önerilen ve günümüzde kabul edilen uluslar arası birim olup, enzim aktivitesinin büyüklüğüne göre, U/ml veya ml/ml olarak hesaplanabilir (Kutay, 1983).

Enzim aktivitesini etkileyen faktörler; enzim konsantrasyonu, substrat konsantrasyonu, enzim inhibitörleri (enzimlerin katalitik etkisini yavaşlatan ve bazı hallerde tamamen yok eden maddeler), sıcaklık, pH, kesafet ve karıştırma olarak tespit edilmiştir. Bütün kimyasal reaksiyonlarda olduğu gibi enzim katalizi ile yürüyen reaksiyonlarda da reaksiyon hızı sıcaklıkla artar. Sıcaklığın 10 °C artması birçok enzimde %50–100 aktivite artışına neden olmaktadır. Diğer taraftan enzim aktivitesi reaksiyon ortamının pH'ına da bağlıdır. Çok yüksek ya da düşük pH değerleri enzim aktivitesinin tamamen kaybolmasına neden olur. Kesafetin ise enzim basamağında çok az bir önemi olmakla birlikte %10-15 olması tavsiye edilmektedir (Kutay, 1983). Bahsedilen bu değişkenler optimize edilmedikçe enzimatik reaksiyon tam verimle yürümez. Bu nedenle enzim test yöntemlerinde bu değişkenlerin açık olarak belirlenmesi gerekir (Miller, 1959).

Enzimler bakteri ve mantarlardan ayrıştırılarak elde edilmektedirler. 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 daha da artacağını göstermektedir.

Yapılan araştırmalar neticesinde enzimlerin lif şişmesini artırdığı ve lignin karbonhidrat bağı kırarak delignifikasyonu artırdığı belirlenmiştir. Ayrıca ksilanaz enziminin liflerdeki ksilanları hidrolize ederek ayrışmasını sağladığı ve böylece ağartıcı kimyasal maddelerin liflere olan nüfuzunun artış gösterdiği belirlenmiştir. Bütün bunların sonucu olarak da ksilanaz ile uygulama

ağartma kimyasal maddelerinin liflere kolay erişmesini sağlar, lif hücresi zarının difüzyon direncini lignini degrade ederek düşürür ve böylece çözünür ligninin ekstrakte edilebilirliği artmış olur (Torres ve ark., 2000).

Elementel klorsuz ksilanaz enziminin kullanıldığı bir yöntemle ağartılmış kağıt hamuru örneğinde; hiç klor elementi kullanmadan (ECF-Elemental Chlorine Free-Elemental Klorsuz) en az miktarda klordioksit kullanılarak yüksek parlaklık ve yüksek viskoziteye ancak sisteme enzim ile muamele edilmesi durumunda ulaşılabileceği bildirilmiş olup enzim uygulaması ile aynı parlaklık sonucuna %30 kadar daha az klordioksit kullanımı ile ulaşılabileceği belirtilmiştir (Torres ve ark., 2000).

Ksilanaz enzimi ile muamele edilmiş kağıt hamurlarının belirgin renkleri artış göstermektedir. Ksilanazlar kağıt hamurlarının ksilan miktarını azaltarak karbonhidrat kompozisyonunu değiştirirler. Ksilanın hamurdan uzaklaşması sonucu, kağıt hamurunun renginde belirgin bir değişim ortaya çıkmaktadır (Torres ve ark., 2000).

Yapılan başka bir çalışmada ise klordioksit ile yapılan ağartma neticesinde ortaya çıkan olumsuz etkileri gidermek amacıyla ksilanaz enzimi uygulanmıştır. Yapılan bu muamele neticesinde indirgenmiş şeker ve kromoforlar uzaklaştırılmış ve kapa numarası düşürülmüştür. Ayrıca ksilanaz ile ağartma sonucunda ksilanlar uzaklaşmış ve böylece parlaklık artmıştır. Klordioksit kullanımının %30 oranında düşüş gösterdiği bu çalışmada klor karşı yasal düzenlemeleri olan ülkeler için enzim kullanımının kaçınılmaz bir durum olduğu belirtilmiştir (Madlala ve Bissoon, 2001).

5. ENZİMLERİN AĞARTMA PROSESİNDE KULLANIMINA YÖNELİŞ

Ağartma işlemlerinde klor içerikli kimyasalların neden olduğu çevresel sorunlar nedeniyle, çevre kirliliğine karşı alınan önlemler çerçevesinde klor kullanımı bağlayıcı yasalarla kontrol edilmeye başlamıştır. Bu nedenle kağıt endüstrisinde kullanılan ağartma işlemlerinde çeşitli modifikasyonların yapılması bir zorunluluk haline gelmiştir.

Öncelikle elementel klorun kullanılmaması ve sonrasında tamamen klorsuz ağartma tekniklerinin geliştirilmesi sayesinde alternatif ağartma işlemlerinin kullanılması gün geçtikçe hız kazanmış ve böylelikle ağartma işleminde iyimser bir bakış açısının gelişmesine katkıda bulunulmuştur (Torres ve ark., 2000).

Günümüzde enzimlerin kağıt yapımında az kullanılmasının bir nedeni de üreticilerin enzimlerin egzotik olduklarını düşünüp onları inorganik kimyasal maddeler gibi kullanamamalarıdır. Buna rağmen özellikle son on yıl içerisinde, enzim uygulamaları hızla gelişmekte ve ticari olarak kullanım alanı bulmaktadır.

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 (Grant, 1994).

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.

Selüloz 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 (Grant, 1994).

5.1. Ksilanazlarla Ağartma

1987'de Fin'li araştırmacılar ağartılmamış kraft kağıt hamuru muamelesi için endo-beta-ksilanaz (ksilanazlar) diye adlandırılan bir grup enzimin kullanılmasını farklı bir düşünce olarak ortaya atmışlardır (Viikari ve ark., 1987; Kantalinen ve ark., 1988). Ağartmadan önceki endo-beta ksilanaz kullanımı ise 1970'lerin başında ortaya konmuş (Chauvet ve ark., 1987; Dence ve Reeve, 1996) ve kimyasal hamurdan hemiselülozların uzaklaştırılması neticesinde çözünebilir hamur üretimi gerçekleştirilmiştir (Clark ve ark., 1989). Ağartmada ksilanaz kullanımının etkileri, yapılan diğer çalışmalarla da belirlenmiştir (Dence ve Reeve, 1996).

Enzimlerle ağartma alanındaki patent uygulamaları 1988'de başlamış olup, (Dence ve Reeve, 1996) ilk fabrika ölçekli denemelerde yine aynı yıl içerisinde gerçekleştirilmiştir (Lavielle ve ark., 1992). Literatürde enzimlerin ağartmada kullanımını kapsayan birçok çalışma mevcuttur (Dence ve Reeve, 1996).

Okaliptüs kraft hamuruna ECF ağartma yönteminin ksilanaz enzimiyle uygulandığı bir çalışmada, ağartmada ksilanaz enziminin kullanılması %88 gibi daha yüksek bir parlaklığa ulaşılmasını sağlamıştır. Ksilanaz ksilanları yapıdan uzaklaştırarak karbonhidrat bileşiminde değişimlere yol açmaktadır. Ağartma sırasında hücre çeperi fibrillere ayrılır, çatlamalar görülür ve ksilanaz enzimi

hücre çeperi geçitlerini açmak için en etkili yöntemdir. Yapılan bu çalışma neticesinde ksilanaz enziminin kullanımıyla, en düşük miktarda kimyasal madde kullanılarak en yüksek parlaklığa ve en düşük kappa sayısına ulaşılmıştır (Torres ve ark., 2000).

5.2. Ligninaz ve Lakkaz İle Ağartma

Ağartmada enzim kullanımıyla ilgili ilk çalışmalar doğada mantarların odun üzerindeki etkilerinden yola çıkılarak yapılmıştır. Odunu doğada degrade eden mantarların büyük bir bölümünü Basidiomycetes'ler oluşturmaktadır (Eriksson ve ark., 1990). Ağartılmamış kraft kağıt hamuru ve beyaz çürüklük (*Phanerochaete chrysosporium*) mantarı ile yapılan laboratuvar ölçekli çalışmalar göstermiştir ki mantar muamelesi neticesinde kapa numarası düşüş göstermektedir (Dence ve Reeve, 1996). Fakat bu mantarlarla muamele yeterli bir delignifikasyon sağlamak için 5 günden daha fazla bir inkübasyon süresi gerektirdiğinden kullanımı ticari olarak uygun olmamaktadır.

Daha sonraki yıllarda araştırma aktivitesi hamurun laboratuvar ölçekli ortamlarda ağartılabilmesi için Basidiomycetes'ler tarafından üretilen enzimleri kullanarak başlangıçta ligninaz olarak ifade edilen lignin peroksidazın keşfini izlemiştir (Gold ve ark., 1983; Dence ve Reeve, 1996). Bunu takriben lignin peroksidaz ve manganez peroksidaz enzim karışımlarının kraft hamuru üzerinde, lignin içerikli materyallerin atık madde üzerinde serbest halde kalmasına ve bu durumun absorpsiyon spektroskopisi ile kanıtlanmış olmasına rağmen yeterli bir delignifikasyon sağlayamadığı belirtilmiştir (Farrell, 1986).

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

Lignin peroksidaz ve manganez peroksidaza ek olarak birçok beyaz çürüklük mantarında yaygın olarak bulunan enzim lakkazdır ve bu enzim yetiştirme ortamında ligninin kimyasal bileşimini katalize etmektedir (Dence ve Reeve, 1996). Lakkazlar; fenoliklerin, aromatik amin ve diğer elektronca zengin maddelerin 1-elektron oksidasyonlarını katalize eden mavi bakır oksidazlardır (Muheim ve ark., 1992).

Ağartılmamış yumuşak odun kraft hamurları üzerinde yapılan bir çalışmada boya, 2,2 azinobis-(3-ethylbenzthiazoline-6-sulfonate) (ABTS) varlığında lakkaz ile muamelenin kapa numarasını %25 oranında düşürdüğü belirlenmiştir (Bourbonnais ve ark., 1992). Ancak yapılan bu çalışma laboratuvar dışına taşınamamış, fakat aromatik molekül arabulucu ve oksijen ile lakkaz kombinasyonunun birlikte kullanımının ağartılmamış kraft hamurunun kapa numarası üzerinde önemli düşüşler gösterdiği belirtilmiştir (Call, 1994).

6. SONUÇ

Pişirmeyi takiben yapılan ağartma işlemi kağıdın optik özellikleri yanında fiziksel özellikleri üzerine de etki etmektedir. Dolayısıyla kontrollü bir Şekilde gerçekleştirilecek ağartma işlemiyle yüksek direnç özelliklerine sahip ve arzu edilen parlaklıkta hamur üretmek mümkün olacaktır. Bu noktada ağartmada kullanılacak kimyasalların tipi ve miktarı büyük önem arz etmektedir.

Yapılan birçok araştırma geleneksel olarak klor içeren kimyasallarla yapılan ağartma işlemlerinin vreciler ve tüketiciler tarafından eleştirildiğini desteklemekte ve buna istinaden doğa dostu alternatif metotlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Son yıllarda ise ağartma işlemlerinde enzim kullanımının etkisi araştırılmakta ise de incelenen çalışmalar, enzimlerin kağıt endüstrisinde tam anlamıyla kullanılabilmesi için daha çok çalışılması gerektiğini göstermektedir. Ancak yapılan her çalışmanın bu endüstriye çok büyük katkısı olduğu ve enzimlerin bu endüstride kullanılabilirliğini bir kat daha artırdığı tartışılmaz bir gerçektir.

Ayrıca literatürden görüldüğü üzere, enzim uygulaması ağartma sonuçlarını olumlu etkilemektedir. Ancak ağartma koşullarını değiştirerek veya farklı ağartma kademeleri uygulanarak yapılacak deneylerin arzu edilen sonuçlara ulaşılmasında çok daha yararlı olacağı unutulmamalıdır.

KAYNAKLAR

- Bostancı, Ő., 1987, Kağıt Hamurunun retimi ve Ağartma Teknolojisi, Karadeniz Üniversitesi Orman Fakültesi Karadeniz Üniversitesi Basımevi (114/13), Trabzon, 358-380.
- Bourbonnais, R., Paice, M. G., Reid, I. D., 1992, Lignin Oxidation and Pulp Delignification by Laccase of *Trametes versicolor* in the Presence of ABTS, Fifth International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry Proceedings, Kyoto, p. 181.
- Call, H. P. and Mcke, I., 1994, State of the Art of Enzyme Bleaching and Disclosure of a Breakthrough Process, Paper Presented at Non-Chlorine Bleaching Conference Proceedings.
- Chauvet, J. M., Comtat, J., Noe, P., 1987, Assistance in Bleaching of Never-Dried Pulp by the use of Xylanases, Consequence on Pulp Properties, International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, ATIP, Paris, p. 325.
- Clark, T. A., Mc Donald, A. G., Senior, D. J., Mayers, P. R. in Biotechnology in Pulp and Paper Manufacture (T. K. Kirk and H-m. Chang, Eds.), Butterworth-Heinemann, Boston 1989, pp. 153-167.
- Coşkun, M., Pulat, E., 1983, Kinetic Studies on the Cationic Polymerization of Styrene Catalyzed by Phosphorus pentoxide, A.. Fen Fakültesi Yayınları, 1157, 1-7.

- Dence, C. W., Reeve, D. W., 1996, Pulp Bleaching, Tappi Pres, Technology Park/Atlanta, USA.
- Eriksson, K-E. and Kirk, T. K., 1985, Biopulping, Biobleaching and Treatment of Kraft Bleaching Effluents with White Rot Fungi. In *Comprehensive Biotechnology*, 271-294. Moo-Young, M. ed. Pergamon Pres, New York.
- Eriksson, K. E., Blanchette, R. A., Ander, P., 1990, in *Microbial and Enzymatic Degradation of Wood and Wood Components* (T. E. Timell, Ed.) Springer-Verlag, Heidelberg, Chap. 2.
- Eroğlu, H., 1990, Kağıt ve Karton Üretim Teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Orman Fakültesi Yayınları 2. Baskı Fakülte Yayın No:6, 80-122.
- Farrell, R. L., 1986, Kraft Pulp Bleaching with Ligninolytic Enzymes, Third International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry Proceedins, STFI, Stockholm, p. 86.
- Glen, J. K., Morgan, M. A., Mayfield, M. B., Kuwahara, M., Gold, M. H., 1983, An Extracellular H₂O₂-requiring Enzyme Preparation Involved in Lignin Biodegradation by the White Rot Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*, *Biochem. Biophys. Res. Comm.* 114:1077-1083
- Gold, M. H., Glenn, J. K., Mayfield, M. B., Morgan, M. A., Kustuki, H., 1983, In *Recent Advances in Lignin Biodegradation Research* (T.Higuchi, H.-m. Chang, T. K. Kirk, Eds.) Uni, Tokyo, p. 219.
- Grant, R., 1994, A Review on the Enzyme Usages in the Paper Industry, *Pulp Paper International*, 36(8) 20.
- Kantalinén, A., Ranua, M. Ratto, M., Viikari, L., Sundquist, J., Linko, M., "Hemicellulases and Their Potential Role in Bleaching", 1988 TAPPI International Pulp Bleaching Conference Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, p. 1.
- Kirk, T. K., Jeffries, T. W., Leatham, G., 1983, *Biotechnology: Applications and Implications for the Pulp and Paper Industry*, Tappi J. (66) 5:45.
- Kirk, T. K., Jeffries, T. W., 1996, *Roles for Microbial Enzymes in Pulp and Paper Processing*, Institute for Microbial and Biochemistry Technology, chapter 1, 3-11.
- Kutay, F., 1983, Enzimler, Ege Üniversitesi Tıp Fakültesi Biyokimya Anabilim Dalı, 577.1(075.8)276467, 1-25.
- Lavielle, P., Koljonen, M., Piioinen, P., Koponen, R., Reid, D., Frederiksson, R., 1992, Three Large Scale Uses of Xylanases in Kraft Pulp Bleaching , *Proceedings, SPCI, Bologna*, p. 203.
- Madlala, A. M., Bissoon, S., 2001, Xylanase-Induced Reduction of Chlorine Dioxide Consumption During Elemental Chlorine-Free Bleaching of Different Pulp Types, *Biotechnology Letters*, (23):45-351.

- Miller, G. L., 1959, Dinitrosalicylic Acid Reagents for Determination of Reducing Sugars, *Analytical Chemistry*, (31)426-428.
- Muheim, A., Fiechter, A., Harvey, P. C., Schoemaker, H. E., 1992. On the Mechanism of Oxidation of Non-phenolic Lignin Model Compounds by the Lacase ABTS Couple, *Holtzforschung* 36:121-126.
- Nevzat, Ö., Aydeğer, N., Can, A., 1994, Some Properties of Aspartate Aminotransferase Isoenzymes from Soybean Seeds, *İ.Ü. Merkez Kütüphanesi Yayınları*, 1005, 2-6.
- Rowe, J., 1994. *Dictionary of Science*, ed: Lafferty, P. and Brockhampton Press, London.
- Torres, A. L., Roncero, M. B., Colom, J. F., Pastor, F. I. J., Blanco, A., Vidal, T., 2000, Effect of a Novel Enzyme on Fibre Morphology During ECF Bleaching of Oxygen Delignified Eucalyptus Kraft Pulps, *Bioresource Technology* (74):135-140.
- Viikari, L., Ranua, M., Kantainen, A., Linko, M., Sundquist, J., 1987, Third International Symposium on Wood and Pulping Chemistry Notes, ATIP, Paris, p. 151.
- <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/bdergi/yeniufuk/icerik/hucre.pdf>