

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**FARKLI TAŞIYICILARA İMMOBİLİZE EDİLMİŞ
MORCHELLA ESCULANTA TARAFINDAN EVERZOL
MAVİSİNİN KESİKLİ ÇALKALAMALI SİSTEMLERDEKİ
BİYOLOJİK GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİNEM ERGÜN

DENİZLİ, ARALIK-2015

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
BİYOKİMYA



FARKLI TAŞIYICILARA İMMOBİLİZE EDİLMİŞ
MORCHELLA ESCULANTA TARAFINDAN EVERZOL
MAVİSİNİN KESİKLİ ÇALKALAMALI SİSTEMLERDEKİ
BİYOLOJİK GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SİNEM ERGÜN

DENİZLİ, ARALIK-2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

SİNEM ERGÜN tarafından hazırlanan “**Farklı Taşıyıcılara İmmobilize Edilmiş *Morchella esculanta* Tarafından Everzol Mavisinin Kesikli Çalkalamalı Sistemlerdeki Biyolojik Gideriminin Araştırılması**” Adlı Tez Çalışmasının savunma sınavı **30. 12. 2015** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman

Doç. Dr. Hatice ARDAĞ AKDOĞAN

.....

Üye

Prof. Dr. Ümit DİVRİKLİ

Pamukkale Üniversitesi

.....

Üye

Yrd. Doç. Dr Nevin ÇANKAYA

Uşak Üniversitesi

.....

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....

Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez alışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü tarafından 2015 FBE059 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

SİNEM ERGÜN

ÖZET

FARKLI TAŞIYICILARA İMMOBİLİZE EDİLMİŞ *MORCHELLA ESCULANTA* TARAFINDAN EVERZOL MAVİSİNİN KESİKLİ ÇALKALAMALI SİSTEMLERDEKİ BİYOLOJİK GİDERİMİNİN ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ
SİNEM ERGÜN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
BİYOKİMYA
(TEZ DANIŞMANI: DOÇ.DR. HATİCE ARDAĞ AKDOĞAN)
DENİZLİ, HAZİRAN-2015

Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir. Kullanılan boyarmadde kaynaklı renk atık sularda tanımlanmış ilk kirleticidir. Nehirlere veya karaya deşarj edilmeden önce atık sulardan uzaklaştırılmalıdır. Bu nedenle, biyolojik olarak parçalanmaları çok zor olan azo boyarmaddeleri içeren atık suların gerek renk, gerekse diğer kirlilik yüklerinin giderilmesinde beyaz çürükçül funguslarla arıtma üzerine araştırmalar yapılmaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar ağaçlardaki selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi büyük molekülleri besin kaynağı olarak kullanarak indirgerler. Lignolitik enzimler boyarmadde ve tekstil endüstrisinde atık sularda fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması ve renk gideriminde kullanılabilecekleri için sanayide çevre kirliliğinin önlenmesi için önem arz ederler.

Bu çalışmada; *Coprinus plicatilis*, *Morchella esculanta*, *Pleurotus ostreatus* beyaz çürükçül mantarları kullanılarak Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyolojik giderimi araştırılmıştır. Yıkımın en iyi olduğu organizma (*Morchella esculenta*) üç farklı destek materyaline (Amberlit XAD-7, Kaolin, Ca-aljinat) immobilize edilmiş ve bu immobilize hücrelerle Everzol Blue BRF boyarmaddesinin yıkımı çalışılarak, veriler karşılaştırılmıştır. Biyolojik giderim sonunda alınan örnekler FT-IR ile analiz edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER: *Coprinus plicatilis*, *Morchella esculanta*, *Pleurotus ostreatus*, immobilizasyon, biyodegradasyon, Everzol Blue BRF

ABSTRACT

REMOVAL OF EVERZOL BLUE BRF BY DIFFERENT CARRIER WITH IMMOBILIZED *M.esculanta* IN THE BATCH SHAKING SYSTEMS

MSC THESIS
SİNEM ERGÜN
PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY
BIOCHEMISTRY
(SUPERVISOR: ASIST. PROF. DR. HATICE ARDAĞ AKDOĞAN)
DENİZLİ, JUNE 2015

When discharge volume and final composition of wasted water are considered, relatively to the other industrial sectors the textile sector is called as the most environment polluting sector. The colour sourced by dying material is the first defined polluter in waste water. Which must be taken away from waste water before it is discharged to rivers and the ground. Thus researches are done upon refining waste water containing azo dying materials which are very difficult to piece removal both colour and pollution particules by white rot fungies. White rot fungies sourced ligninolytic enzymes are very important for preventing environment pollution in industry because of the support they provide on removal of phenolic compounds and colour in waste water of dye and textile industries.

In this study; biodegradation of Everzol Blue BRF textile by using *Coprinus plicatilis*, *Morchella esculanta*, *Pleurotus ostreatus* white rot fungies was researched. The organism which the best degradation (*Morchella esculanta*) is immobilized to three different supporting materials (amberlit XAD-7, kaolin, Ca-alginate). Removal of Everzol Blue BRF dye material in immobilized cells was examined, data compared. Samples were analysed FT-IR at the end of the biodegradation.

KEYWORDS: *Coprinus plicatilis*, *Morchella esculanta*, *Pleurotus ostreatus*, immobilization, biodegradation, Everzol Blue BRF

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ	viii
SEMBOL LİSTESİ	ix
ÖNSÖZ.....	x
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Tekstil Endüstrisi Atık Su Kaynakları ve Özellikleri.....	2
1.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Çevresel Riskleri	3
1.2.1 Toksosite.....	5
1.3 Tekstil Atık Sularından Boyarmaddelerin Arıtılması	6
1.3.1 Biyolojik Arıtım.....	6
1.4 Atık Sulardan Renk Gideriminde Kullanılan Biyolojik Yöntemler	6
1.4.1 Bakteriyel Arıtım Yöntemleri.....	7
1.4.2 Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri	9
1.4.3 Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri	10
1.4.4 Tekstil Atık suların Anaerobik-Aerobik Arıtımı	10
1.4.5 Anaerobik Renk Giderimi.....	11
1.4.6 Biyodegradasyon	12
1.4.7 Biyobirikim.....	13
1.4.8 Biyosorpsiyon	13
1.5 Kimyasal Yöntemler.....	13
1.5.1 Oksidasyon.....	14
1.5.2 Ozonlama	14
1.5.3 Fotokimyasal Yöntem.....	14

1.5.4	Sodyum hipoklorit (NaOCl)	15
1.5.5	Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi	15
1.6	Fiziksel Yöntemler	15
1.6.1	Adsorpsiyon	15
1.6.2	Aktif Karbon Yöntemi	16
1.6.3	Koagülasyon-Flokülasyon	17
1.7	Gerçek Tekstil Atık Sularından Biyolojik Arıtma Yöntemi ile Renk Giderimi.....	18
1.8	Boyarmaddelerin Funguslarla Renk Giderimi	19
1.8.1	Beyaz Çürükçül Funguslar.....	19
1.8.2	Canlı Hücrelerle İlgili Bilgiler ve Yapılan Çalışmalar	20
1.8.3	Ölü Hücrelerle İlgili Bilgiler ve Yapılan Çalışmalar	21
1.9	Dekolorizasyonla İlgili Yapılmış Bazı Çalışmalar.....	21
1.10	İmmobilizasyon	22
1.10.1	Taşıyıcı Bağlama Metodu	23
1.10.2	Çapraz Bağlama Metodu	24
1.10.3	Tutuklama Metodu.....	24
1.10.4	Tutuklamanın (İmmobilizasyon) Mikroorganizmalara Etkisi	25
2.	MATERYAL VE METOD	26
2.1	Materyaller	26
2.1.1	Kimyasallar	26
2.1.2	Cihazlar	26
2.1.3	Kullanılan Boyarmadde	26
2.1.4	Destek Materyalleri.....	27
2.1.5	Mikroorganizma.....	27
2.2	Ortamlar ve Analitik Yöntemler.....	27
2.2.1	Hücre Ortamının Hazırlanması.....	27
2.2.2	Kültür Ortamı.....	28
2.2.3	Örnek Alma.....	28
2.2.4	Spektrum Ölçümü	28
2.3	Boyarmadde Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu	29
2.3.1	Lakkaz Enzim Ortamı Hazırlanışı	29
2.4	Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Pleurotus ostreatus ile	

Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu	29
2.4.1 Biyodegradasyon Çalışması.....	29
2.4.2 Biyosorpsiyon Çalışması	30
2.5 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Coprinus plicatilis ile Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu	30
2.5.1 Biyodegradasyon Çalışması.....	30
2.5.2 Biyosorpsiyon Çalışması	30
2.6 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Morchella esculanta ile Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu	30
2.6.1 Biyodegradasyon Çalışması.....	30
2.6.2 Biyosorpsiyon Çalışması	31
2.7 Kaolin ile Hücrelerin Tutuklanması	31
2.8 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Kaolin ile Tutuklanmış Morchella esculanta Tarafından Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu	31
2.8.1 Biyodegradasyon Çalışması.....	31
2.8.2 Biyosorpsiyon Çalışması	32
2.9 Amberlit XAD-7 ile Hücrelerin Tutuklanması	32
2.10 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Amberlit XAD-7 ile Tutuklanmış Morchella esculanta Tarafından Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu.....	32
2.10.1 Biyodegradasyon Çalışması.....	32
2.10.2 Biyosorpsiyon Çalışması	33
2.11 Ca-Aljinat ile Hücrelerin Tutuklanması	33
2.12 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Ca-aljinat ile Tutuklanmış Morchella esculanta Tarafından Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu	34
2.12.1 Biyodegradasyon Çalışması.....	34
2.12.2 Biyosorpsiyon Çalışması	34
2.13 FT-IR analizi	34
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	35
3.1 Everzol Blue BRF Yıkımı için Uygun Organizmanın Belirlenmesi ..	35
3.1.1 Pleurotus ostreatus ile Everzol Blue BRF Biyodegradasyonu.....	35
3.1.2 Coprinus plicatilis ile Everzol Blue BRF Biyodegradasyonu	35
3.1.3 Morchella esculanta ile Everzol Blue BRF Biyodegradasyonu...	35

3.2	E. Blue BRF'nin İmmobilize Morchella esculanta ile	
	Biyodegradasyonu	39
3.2.1	İmmobilize (Kaolin) Morchella esculanta ile E. Blue BRF	
	Boyarmaddesinin Biyodegradasyonu	39
3.2.2	İmmobilize (Amberlit XAD-7) Morchella esculanta ile	
	E. Blue BRF Boyarmaddesinin Biyodegradasyonu.....	40
3.2.3	İmmobilize (Ca-aljinat) Morchella esculanta ile E. Blue BRF	
	Boyarmaddesinin Biyodegradasyonu	40
4.	SONUÇ	45
5.	KAYNAKLAR.....	47
6.	ÖZGEÇMİŞ	56

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1: Enzimatik azo boyarmadde indirgemesi.....	8
Şekil 2: Azo boyarmadde ve aromatik aminin anaerobik-aerobik koşullarda biyodegradasyonu.....	11
Şekil 3: Taşıyıcı bağlama metodları.....	23
Şekil 4: Çapraz bağlanmış enzim kümesi oluşumunun şematik gösterimi, PEG : Polietilen glikol	24
Şekil 5: Farklı tutuklama metotları	25
Şekil 6: Everzol Blue BRF kimyasal yapısı.....	27
Şekil 7: Ca-aljinat immobilizasyonu	33
Şekil 8: Saf Everzol Blue BRF boyarmaddesinin FT-IR Spektrumu	37
Şekil 9: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin Pleurotus ostreatus ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu.....	38
Şekil 10: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin Coprinus plicatilis ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu.....	38
Şekil 11: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin M.esculanta ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu.....	38
Şekil 12: İmmobilize (Kaolin) M.esculanta ile E.Blue BRF boyarmaddesinin biyodegradasyonu.....	39
Şekil 13: İmmobilize (Amberlit-XAD-7) M.esculanta ile E.Blue BRF boyarmaddesinin biyodegradasyonu	40
Şekil 14: İmmobilize (Ca-aljinat) M.esculanta ile Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyodegradasyonu	41
Şekil 15: Saf Everzol Blue BRF boyarmaddesinin FT-IR Spektrumu	43
Şekil 16: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin immobilize M.esculanta (Kaolin) ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu	43
Şekil 17: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin immobilize M.esculanta (Amberlit XAD-7) ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu	44

Şekil 18: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin immobilize M.esculanta (Ca-aljinat) ile biyodegradasyonu sonrası sonrası FT-IR Spektrumu ...44

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 1: Everzol Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu (Pleurotus ostreatus), Everzol Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu (Coprinus plicatilis), Everzol Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu (Morchella esculanta).	36
Tablo 2: Everzol Blue BRF giderim yüzdeleri	36
Tablo 3: İmmobilize (Kaolin) M.esculanta ile Everzol Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu, immobilize (Amberlit-XAD-7) M.esculanta ile E.Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu, immobilize (Ca-aljinat) M.esculanta ile E.Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu	42

SEMBOL LİSTESİ

<i>C. plicatilis:</i>	<i>Coprinus plicatilis</i>
<i>P. osteratus :</i>	<i>Pleurotus ostreatus</i>
<i>M.esculanta:</i>	<i>Morchella esculanta</i>
E. Blue BRF:	Everzol Blue BRF
MnP:	Mangan Peroksidaz
LiP:	Lignin Peroksidaz
Lac:	Lakkaz

ÖNSÖZ

Çalışmalarında desteğini esirgemeyen, her zaman bir yol gösterici olan ve geleceğime ışık tutan, Sayın hocam Doç.Dr. Hatice ARDAĞ AKDOĞAN' a çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her zaman bana destek olan, yaşamımın bütün zorluklarında hep yanımda olan, beni en iyi şekilde yetiştiren ve bu günlere gelmemde emeği büyük olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

SİNEM ERGÜN

1. GİRİŞ

Türkiye’de en gelişmiş endüstri dalı olan tekstil endüstrisi toplam endüstriyel üretiminin % 20’sini oluşturmaktadır. Tekstil endüstrisinin yüksek su tüketimi dolayısıyla atık su üretimi fazla olup, bu atık suların kirlilik kaynağı liflerde mevcut olan safsızlıklar, kullanılan kimyasal maddeler ve boyamada kullanılan boyarmaddelerdir. Boyama işlemi, tekstil endüstrisinin en önemli proseslerinden biri olmakla beraber yoğun renk ve aynı zamanda refrakter (konvansiyonel arıtma sistemlerinde arıtılamayan) madde içeren endüstriyel atık su miktarının da önemli kısmını oluşturmaktadır. Renk parametresi, gerek estetik açıdan gerekse çevre dengesi açısından ciddi problemler yaratmaktadır. Koyu renkli sular güneş ışınlarının geçişini engelleyerek fotosentezi yavaşlatmaktadır. Rengin artması, fotosentez hızını yavaşlattığından canlı hayatını olumsuz yönde etkilemektedir.

Çağımızda endüstri ürünlerinin üretimi ve tüketimi hızla artmıştır. Bunun yanında, oluşan endüstriyel atıkların birikimi ve bunların doğa üzerine olan etkileri ciddi problemlere yol açmaktadır. Endüstriyel atık suları gıda, tekstil, kağıt ve selüloz, kimya, petrol, kömür madenleri, metal, sentetik kauçuk/plastik ve diğer işletmelerden çıkan sular olarak düşünülebilir. Tekstil endüstrisi diğer endüstriyel sektörlere nazaran deşarj hacmi ve çıkış suyu kompozisyonu göz önüne alındığında çevreyi en çok kirleten endüstri olarak nitelendirilmektedir (Uzal ve diğ. 2005, Şen ve Demirer 2003). Tekstil endüstrisi başta olmak üzere endüstriyel atık suları akarsu, deniz ve alıcı ortamlara bırakılmadan önce çeşitli yöntemlerle arıtılmalıdır. Ayrıca, atık su yöntemlerine göre zehirli maddeler ve inhibitörlerden belirli oranda arıtılması gerekmektedir (Uğurlu 2003).

Tekstil atık suları içerdikleri çok değişik kimyasallardan ve özellikle de boyarmaddelerden dolayı arıtılması zor olan endüstriyel atık sulardan birisidir. Renk, atık su içerisindeki en önemli kirleticidir ve bu ortamlara ulaşmadan önce mutlak suretle renginin giderilmesi gerekir. Atık sudan rengin giderimi çözülmüş organik maddelerin gideriminden daha fazla önemlidir. Çünkü suda çok az miktarda bile boyarmadde bulunması rengi arttırır. Nehirlerin, göllerin ve diğer su kaynaklarının ışık geçirgenliğini ve gazların çözünürlüğünü etkiler. Beyaz çürükçül funguslar

boyarmaddelerin yıkımı ve renginin giderimi çalışmalarında biyolojik sistem olarak kullanılmaktadır.

Beyaz çürükçül mantarlar ağaçlardaki selüloz, hemiselüloz ve lignin gibi büyük molekülleri besin kaynağı olarak kullanarak indirgerler. Lac (E.C.1.10.3.2. p-difenol oksidaz), fenolik substratların büyük miktarlarının oksidasyonunu katalizleyen multimerik ve monomerik bakır içeren oksido-redüktaz sınıfına ait enzimdir. Lakkazlar genellikle dekolorizasyon ve detoksifikasyon özelliklerinden dolayı şarap endüstrisinde fenolik bileşiklerin uzaklaştırılması, çamaşır tozu ve deterjan endüstrisinde boyar maddelerin transferi işlemlerinde kullanılır (Neamtu ve diğ. 2005, Turhan 2006, Rai ve diğ. 2005, Pandey ve diğ. 2007, Dawkar 2010, Jadhav ve diğ. 2010).

Yürütülen çalışmalarda, tekstil fabrikalarının boyarmadde atıklarının arıtılması ve renginin giderilmesi hedeflenmiştir. Adsorpsiyon yöntemi için beyaz çürükçül funguslar kullanılmaktadır. Bu çalışmada, beyaz çürükçül fungus olarak *Coprinus plicatilis*, *Morchella esculenta*, *Pleurotus ostreatus* kullanılmıştır. Everzol Blue BRF boyarmaddesinin serbest ve immobilize *Morchella esculenta* tarafından biyolojik giderimi araştırılmıştır.

1.1 Tekstil Endüstrisi Atık Su Kaynakları ve Özellikleri

Tekstil ürünleri imalatı ve buna paralel olarak tekstil endüstrisi atık su miktarlarını hızla arıtmakta ve dünyada endüstriyel kaynaklı kirlenmeye katkı sağlamaktadır. Tekstil endüstrisinde oluşan atık sular genel olarak miktar ve bileşim yönünden oldukça değişkenlik göstermektedir. Her geçen gün yenilenen işletme süreçleri ve uygulanan teknolojilerdeki farklılıklar, oluşan atık suların bileşimine yansımaktadır. Örneğin, haşılama işleminde açığa çıkan atık su miktarı düşük, fakat kirlilik yükü yüksek olabilmektedir (toplam kimyasal oksijen ihtiyacının yaklaşık %30-70'ini oluşturmaktadır) (TTTSD 2002). Yıkama, boyama ve ağartma işlemleri büyük miktarda su kullanımını gerektirdiğinden yüksek hacimli, renkli ve düşük organik madde içeren atık suların oluşmasına neden olabilmektedir.

Tekstil atık sularının bileşimi uygulanan işletme koşullarına, ıslak ve kuru süreç basamaklarında kullanılan farklı organik kökenli bileşiklere, boyamada ve diğer işlemlerde kullanılan organik ve inorganik formdaki kimyasalların çeşitliliğine

bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu atık sularda genel olarak kimyasal oksijen ihtiyacı, pH, biyolojik oksijen ihtiyacı, renk ve tuzluluk gibi birçok kirlilik parametresi yüksek değerler göstermekte ve endüstrideki farklı teknolojiler paralelinde uygulanan her işlem, açığa çıkan atık suların standart bir arıtma yöntemi ile arıtılmasını olanaksız hale getirmektedir.

Tekstil sektöründe faaliyet gösteren çoğu işletme; haşılama, haşıl sökme, merserizasyon, yıkama ve boyama gibi işlem proseslerini içermektedir. Her bir işlemde kullanılan maddeler aynı zamanda atık suyun kompozisyonunu oluşturmaktadır.

1.2 Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Boyarmaddeler ve Çevresel Riskleri

Tekstil endüstrisinde elyafa renk vermek için boyama prosesinde oldukça çeşitli boyarmaddeler kullanılmaktadır. Elyafa yapışmadan atık suya karışan boyarmaddeler arıtılmadan alıcı ortama verildiklerinde renk oluşturmakta, estetik görünümü bozmakta ve suyun ışık geçirgenliğini azaltarak fotosentezi olumsuz yönde etkilemektedirler. Aynı zamanda boyarmaddelerin ve yan ürünlerinin doğaya toksik olması, insanlar üzerinde mutajenik ve kanserojenik etki göstermesi arıtılmalarını zorunlu hale getirmektedir (Rajaguru ve diğ. 2002, Weisburger 2002, Pandey ve diğ. 2007).

Boyarmaddeler, kromoforlardan ve kromofor grubunun özelliklerini arttıran ve destekleyen oksokrom adı verilen gruplardan oluşmaktadır. Organik bir molekül içinde renkli görünümü sağlayan atom, atom grubu veya elektronlara kromofor denir. Kromofor grupları, azo (-N=N-), karbonil (-C=O), metil (-CH=) ve nitro (-NO₂) gruplarıdır. Bu boyarmaddeler içinde üretilen yıllık boyarmadde miktarının ağırlıkça %70'ini oluşturan boyarmadde türü, bir veya daha fazla azo bağı (-N=N-) içermeleri ile karakterize edilen azo boyarmaddelerdir.

Boyarmaddelerin yapısında bulunan ve kromofor içeren aromatik halkalı bileşiklere kromojen denir. Genellikle bunların renkleri soluk olduğundan oksokrom adı verilen kromofor grubun çevresinde bulunan ve boyarmaddenin rengini ve boyama özelliklerini etkileyen ikincil gruplar eklenir. En önemli oksokromlar, amin (-NH₃), karboksil (-COOH), sülfonat (-SO₃H) ve hidroksil (-OH)'dir. Sülfonat

gruplar, boyarmaddelere suda çok yüksek çözünürlük sağlarlar. Oksokrom gruplar reaktif, direkt, asit, bazik, mordan, dispers, pigment, anyonik ve kök, sülfür, solvent ve dispers boyarmaddelerde yer almaktadırlar.

Boyarmaddelerin elyaf üzerine bağlanması Van der Waals kuvvetleri, hidrojen bağları ve hidrofobik etkileşimler sonucunda gerçekleşmektedir. Boyarmaddenin elyafta tutunması, boyarmaddenin yapısına ve boyarmaddenin kimyasal bileşenlerine bağlıdır. En güçlü boyarmadde-elyaf bağlanması, boyarmadde ve elyafın zıt yüklere sahip olduğu elektrostatik etkileşimler ile kovalent bağ oluşturması sonucunda gerçekleşmektedir (Welham 2000).

Tekstil endüstrisinde boyama prosesinde boyarmadde tipine bağlı olarak elyafa yapışmayan boyarmadde oranı %50'ye çıkabilmektedir (Supaka ve diğ. 2004). Bu boyarmaddeler çözünürlük, kimyasal yapı, boyama özellikleri, kullanılış yerleri gibi çeşitli özelliklerine göre birkaç farklı şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Boyarmaddeler boyama özelliklerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Cing 2001) ;

- Küp boyarmaddeler
- Reaktif boyarmaddeler
- Dispers boyarmaddeler
- Direkt boyarmaddeler
- Asit boyarmaddeler
- Bazik boyarmaddeler

Boyarmaddeler çözünürlüklerine göre aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir;

- Suda çözünen boyarmaddeler: Anyonik, katyonik ve noniyonik boyarmaddeler
- Suda çözünmeyen boyarmaddeler

Boyarmaddelerin kimyasal yapılarına göre sınıflandırma aşağıdaki gibi olmaktadır (Başer ve İnancıcı 1990);

- Azo boyarmaddeler
- Kükürt boyarmaddeler
- Nitro ve nitrozo boyarmaddeler
- Polimetin boyarmaddeler
- Arilmetin boyarmaddeler
- Aza (18) annulen boyarmaddeler
- Karbonil boyarmaddeler

Azo boyarmaddeler, elyafların (pamuk, yün, naylon, ipek) içerisindeki OH-, NH- veya SH- grupları ile kovalent bağ oluşturan reaktif gruplarla karakterize edilirler. Azo boyarmaddeler genellikle sarı, turuncu ve kırmızı renk elde edilmek amacıyla kullanılırlar (Dos Santos ve diğ. 2007). Hedef rengi elde edebilmek için genellikle bu renkler karıştırılarak boyarmadde banyosunda uygulanır. Bu renkleri elde etmek için kullanılan boyarmaddeler aynı kimyasal yapıda olmayabilir. En yaygın kullanılan gruplar; azo, ftalosiyanın ve antrakinonlardır (Hao ve diğ. 2000). Antrakinon boyarmaddeleri tekstil boyarmaddeleri içerisinde azo boyarmaddelerden sonra ikinci önemli boyarmadde grubunu oluşturmaktadır. Bu boyarmaddeler genellikle violet, mavi ve yeşil renkler için uygulanmaktadır.

Tekstil proses atıksuları genellikle 10-20 mg/L konsantrasyon aralığında boyarmadde içermektedirler (O'Neill ve diğ. 2000) ve oldukça renkli atık sulardır. Herhangi bir arıtım uygulanmadan alıcı ortama direkt deşarj edildiklerinde bazı problemlere neden olabilmektedirler. Bu problemlerden en önemlileri, boyarmaddelerin toksik etki göstermeleri ve doğada biyoakümülyasyona neden olmalarıdır. Boyarmaddeler kimyasal ve fotolitik olarak stabil olduklarından, doğal çevrede inatçı ve kalıcıdır. Tüm bu sebeplerden dolayı, arıtılmadan çevreye deşarjı ekotoksik risk oluşturma, ayrıca estetik problemlere neden olmaktadır (Wrong ve Yuen 1996, Işık ve Sponza 2000). Bu ekotoksik etkiler aşağıda kısaca açıklanmıştır.

1.2.1 Toksisite

Boyarmaddeler, canlılar üzerinde toksik etki oluşturmaktadırlar (Işık ve Sponza 2000). Besin zincirine kadar giren boyarmadde kompleksinin besin maddesi olarak kullanılarak, sucul canlıların yanı sıra insan vücuduna kadar ulaşabildiği rapor edilmiştir (Chung ve Stevens 1993). Özellikle azo bağının indirgenmesi sonucu oluşan benzidin aromatik aminin, o-toluidinin ve fenilendiaminin insan sağlığı açısından zararlı bileşikler arasında olduğu bildirilmiştir (Lourenço ve diğ. 2001). Memelilerde azo boyarmaddelerin indirgenmesi, sindirim sisteminin anaerobik bölgesindeki bakteriyel aktiviteler ile gerçekleşir. Bağırsaklarda azo boyarmadde indirgenmesinden sonra açığa çıkan aromatik aminler, bağırsakta absorplanır ve idrarla dışarı atılır.

Boyarmaddeler, alıcı ortamda bulanıklığa neden olarak güneş ışınlarının geçişini engellerler. Buna bağlı olarak fotosentez yavaşlar ve çözülmüş oksijen seviyesi düşerek suda yaşayan canlılar arasındaki doğal denge bozulur. Boyarmadde bileşiklerinin sucul ortam sedimentlerinde indirgendiği ve kanserojen özellikli aromatik aminler üreterek ekosisteme yayıldığı bilinmektedir. Boyarmaddelerin toksik etki göstermelerinin araştırıldığı çalışmalarda, suda yaşayan canlılardan (balık, alg, bakteri vb.) insanlara kadar uzanan geniş çaplı testler yapılmış ve boyarmaddelerin akut toksisitelerinin genellikle düşük olduğu bulunmuştur. Fakat insanlarda boyarmaddelere karşı akut hassasiyet reaksiyonlarıyla sıklıkla karşılaşmaktadır. Özellikle bazı dispers boyarmaddelerin egzama gibi alerjik reaksiyonlara neden olduğu bilinmektedir.

1.3 Tekstil Atık Sularından Boyarmaddelerin Arıtılması

1.3.1 Biyolojik Arıtım

Biyolojik arıtma sistemleri, kimyasal ve fiziksel arıtma yöntemlerine göre daha az çamur oluşturması, daha düşük maliyetli olması ve alıcı ortama zarar verebilecek tehlikeli yan ürünlerin meydana gelmemesi gibi avantajlarından dolayı, çoğunlukla tercih edilen çevre dostu arıtma teknolojileri arasında yer almaktadır. Renk içeren atık sularının arıtımı için yaygın olarak kullanılan bir arıtma prosesidir. Biyolojik renk giderme prosesleri renk içeren maddelerin (örn; boyar madde, melas, lignin, melanoidin vb.) mikrobiyal -aktiviteler ile biyolojik yollarla başka bir ürüne dönüşmesi prensibine (biotransformasyon) dayanmaktadır. Biyolojik arıtmada mikroorganizmalar anahtar rol oynamaktadır. En yaygın kullanılan mikroorganizma grupları: (i) bakteriler (ii) mantarlar ve (iii) alglerdir. Bu mikroorganizma grupları ile gerçekleştirilen biyolojik arıtım uygulamaları aşağıda yer alan bölümlerde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

1.4 Atık Sulardan Renk Gideriminde Kullanılan Biyolojik Yöntemler

Türkiye çapında renkli atık su üreten endüstriler ele alındığında tekstil endüstrisi en büyük sektör olarak karşımıza çıkmaktadır. Gıda, kâğıt, deri vb. diğer

endüstriler ise tekstil endüstrisinden sonra renkli atık su üreten en yaygın sektörleri oluşturmaktadır. Bu bölümde, biyolojik arıtma yöntemleriyle renk içeren atık suların arıtılmasına yönelik yapılan bilimsel çalışmalara yer verilmiştir. Birçok araştırmacı, saf veya karışık kültür bakteriler, mantar ve algler kullanarak rengi kısmen veya tamamen atık sudan gidermeyi başarmışlardır.

1.4.1 Bakteriyel Arıtım Yöntemleri

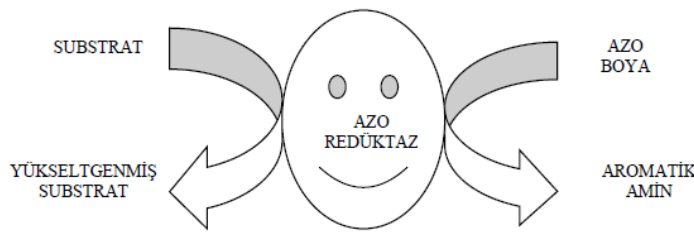
Genel olarak, atık suların bakteriyel arıtımı aerobik (oksijen varlığında) ve/veya anaerobik koşullarda (oksijen yokluğunda) gerçekleşmektedir. Farklı redoks potansiyeline sahip bu koşullarda gerçekleşen renk giderim çalışmaları aşağıda ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

Renk oluşturan hammaddelerin başında boyarmaddeler yer almaktadır. Boyarmaddeler tekstil, gıda, deri gibi çeşitli endüstrilerde çoğunlukla ürüne renk vermek amacı ile kullanılmaktadır. Boyarmaddenin üründe tutunamayan kısmı atık sulara karışarak renk oluşturmaktadır. Boyarmaddelerin biyolojik olarak parçalanabilirliğindeki en önemli husus, uygulama sınıfından ziyade boyarmaddelerin kimyasal yapısıdır. Günümüze kadar yapılan bakteriyel renk giderimi amaçlanan bilimsel araştırmalarda en çok azo boyarmaddeler kullanılmıştır. Azo bağlarının doğal yapısı, azo boyarmadde moleküllerinin oksidatif reaksiyonlara olan hassasiyetini engellemektedir. Bu açıdan azo boyarmaddeler genellikle aerobik koşullarda bakteriyel biyodegradasyona dirençlidirler. Azo boyarmaddeler gibi sentetik boyarmaddelerin aerobik şartlar altında mikrobiyal parçalanmaya karşı dirençli olmasına rağmen son birkaç yıl içerisinde aerobik koşullarda azo boyarmaddeyi indirgeyen çeşitli bakteri grupları izole edilmiştir. Bunlardan çoğu azo boyarmaddeyi büyüme ve gelişmek için kullanamadıklarından, bazı organik karbon kaynaklarına ihtiyaç duyarlar (Stolz 2001). Bu durum boyarmaddelerinin aerobik bakteriler tarafından karbon ve enerji kaynağı olarak kullanılmadığını ortaya çıkarmaktadır. Örneğin, *Bacillus subtilis*, aerobik ortamda p-aminoazobenzeni ancak ortamda başka bir karbon ve enerji kaynağı (glikoz) bulunduğunda parçalayabilmektedir (Zissi ve diğ. 1997). Benzer şekilde, *Pseudomonas stutzeri*, *Acetobacter liquefaciens* ve *Klebsiella pneumoniae* 4-dimetilaminoazobenzeni, glikoz veya nütrient karışımlarının bulunduğu aerobik ortamlarda indirgeyerek

parçalayabilmektedir. Yukarıda belirtilen aerobik bakterilerin yanı sıra, boyarmaddelerini enerji ve karbon kaynağı olarak kullanabilen bazı bakterilere de rastlanmıştır (Yatome ve diğ. 1993). Bu tür bakteriler azo(-N=N-) bağıını kırarlar ve oluşan aromatik aminleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullanarak çoğalırlar. Bunlara örnek olarak, aerobik şartlar altında Carboxy-Orange I ve Carboxy-Orange II boyarmaddesi üzerinde büyüeyebilen *Xenophilus azovorans* KF 46 ve *Pigmentiphaga Kullae* K24 bakterileri verilebilir (Zimmermann ve diğ. 1982, Kulla ve diğ. 1983). *Actinomycetes* ve bunlar arasından özellikle *Streptomyces* türü, lignini biyolojik olarak parçalayan ekstrasellüler peroksidaz enzimi üretmektedirler. Bazı *Actinomycetes* türleri olan *Streptomyces badius* 252, *Streptomyces* sp. strain EC22 ve *Thermomonospora fusca* T800 aerobik ortamlarda boyarmaddelerin renklerini gidermiştir (Ball ve diğ. 1989).

Yetiştirilmiş özel bakteriler ile azo boyarmaddelerin aerobik koşullarda ayrıştırılabilmesine ait bildiriler sınırlı olmaktadır.

Anaerobik koşullar ise boyar madde içeren atıksuların arıtımında daha yaygın olarak kullanılmaktadır. Anaerobik koşullarda azo boyarmaddeler indirgenmekte ve renk giderimi sağlanabilmektedir (Baughmann ve Weber 1994). Bu proses “azoredüktaz” adı verilen çözünmüş sitoplazmik enzimler tarafından gerçekleştirilir. Bu enzimler anaerobik koşullarda çözünmüş flavinler vasıtasıyla bazı azo boyarmaddelerine elektron transferinin gerçekleşmesinde rol oynarlar ve böylece bu enzimler vasıtasıyla azo boyarmaddeler indirgenir.



Şekil 1: Enzimatik azo boyarmadde indirgenmesi

Bazı polimerik boyarmadde moleküllerinin ve yüksek yüklü sülfonatlı azo boyarmaddelerin hücre membranından geçmesi zor olacağından, bazı “azoredüktaz” enzimlerinin sitoplâzma dışında yer alması muhtemeldir (Keck ve diğ. 1997). Azo boyarmaddenin anaerobik ortamlarda renksiz ve tehlikeli aromatik aminlere indirgenmesi nispeten daha kolay olmasına rağmen, bunların tamamen mineralizasyonu zor olmaktadır. Aromatik aminlerin giderimi ise aerobik koşulları

gerektirmektedir. Bu açıdan anaerobik koşullar azo boyarmaddesinin biyolojik olarak arıtılabilirliğinde ilk basamağı oluşturmaktadır.

1.4.2 Mantarlarla Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri

Bugüne kadar boyar maddelerinin biyolojik ayrışması ile ilgili yapılan bilimsel araştırmalarda, en yaygın olarak kullanılan saf mikroorganizma kültürleri beyaz çürükçül mantarlardır. Bu organizma grubu, kompleks polimerik yapıya sahip olan bitki materyali olan ligninin ayrışmasında önemli rol oynadığından dolayı küresel karbon döngüsünün merkezinde yer almaktadır. Beyaz çürükçül mantarlar, ligninin yanı sıra, zor biyolojik ayrışmaya uğrayan geniş bir spektruma sahip organik kirleticilerin biyolojik ayrışmasında da rol oynarlar. Bu mikroorganizmalar, spesifik olmayan lignin peroksidaz (LiP), mangan peroksidaz (MnP) ve lakkaz enzimleri yardımıyla bu geniş spektruma sahip organik kirleticileri biyolojik olarak ayrıştırırlar. LiP aromatik olmayan bileşikler katalize etmesine rağmen MnP ve bakır içeren lakkaz (benzendiol: oksijen oksidoredüktaz) birçok aromatik bileşikler katalize eder (Glenn ve Gold 1983, Edens ve diğ. 1999). Beyaz çürükçül mantarlar tarafından boyarmadde içeren atık sularda gerçekleştirilen renk giderimi, ilk olarak *Phanerochaete chrysosporium* türünde, ligninolitik aktiviteyi ölçen metodu geliştiren Glenn ve Gold (1983) tarafından rapor edilmiştir. *Phanerochaete chrysosporium* üzerinde en çok çalışılan mantar türü olmasına rağmen, *Trametes (Coriolus) versicolor*, *Bjerkandera adusta*, *Pleurotus* ve *Phlebia* türleri üzerinde de çalışılmıştır (Heinfling ve diğ. 1998, Conneely ve diğ. 1999, Swamy ve Ramsay 2000, Kirby ve diğ. 2000, Pointing 2000). Boyar maddelerin ve bunların biyolojik ayrışmalarında kullanılan enzimlerin kompleks yapısı nedeniyle, *Phanerochaete chrysosporium* dışındaki beyaz çürükçül mantarların hangi biyolojik ayrışma yollarını kullandığı tam kesinlik kazanmamıştır (Smyth ve diğ. 1999). Ayrıca, beyaz çürükçül mantarların, ligninolitik enzimlerin düşük pH değerlerinde (pH = 4,5-5) aktif olması ve atık sularda bulunma ihtimali düşük olan tiamin ile veratril alkol maddelerine ihtiyaç duyması gibi dezavantajları bulunmaktadır (Kapdan ve diğ 2000).

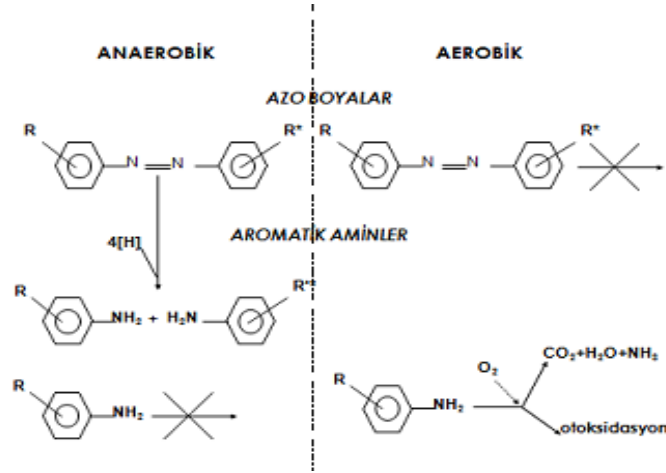
1.4.3 Alglerle Gerçekleştirilen Arıtım Yöntemleri

Birçok çalışmada alglerin azo boyarmaddeleri indirgeyebildiği rapor edilmiştir (Semple ve diğ. 2000). Alglerin sülfonatlı aromatik aminler de dahil olmak üzere birçok aromatik amini de parçalayabildiği kanıtlanmıştır. Yüzeyi açık atık su arıtma tesislerinde, özellikle stabilizasyon havuzlarında, algler renk ve aromatik amin giderimine katkı sağlayabilirler. Bazı alglerin (Örn, *Microcystis sp.*) kâğıt endüstrisi atık sularından renk gideriminde başarılı olduğu rapor edilmiştir. Saf ve karışık alg kültürlerinin iki aylık inkübasyonlarında %70 oranında renk giderme verimleri elde edildiği gözlenmiştir (Lee ve diğ. 1978). Fakat alglerle yapılan çalışmalarda atık sulardaki renk tamamen giderilememiştir ve tavsiye edilen bir arıtma uygulaması değildir.

1.4.4 Tekstil Atık suların Anaerobik-Aerobik Arıtımı

Bakteriler kullanılarak ardışık anaerobik ve aerobik koşulların kullanıldığı biyolojik yöntem günümüzde boyarmadde içeren tekstil atık sularının arıtımı için oluşturulmuş en güncel arıtma yöntemidir. Anaerobik-aerobik arıtımda gerçekleşen biyokimyasal mekanizma ve biyolojik renk giderme performansını etkileyen faktörler aşağıda ayrıntılı olarak incelenmiştir.

Boyarmadde içeren renkli tekstil atık sularının tam olarak arıtımı ancak ardışık anaerobik ve aerobik süreçlerin birlikte kullanılması ile sağlanabilmektedir. Azo boyarmaddelerin aerobik koşullara dirençli olması, anaerobik ve aerobik koşullarda giderilebiliyor olması ve anaerobik koşullarda renk gideriminin bir sonucu olarak oluşan aromatik aminlerin bu koşullara dirençli olması sebeplerindedir. (Şekil 2). Anaerobik renk gideriminin sağlandığı süreç 1. basamak, renk giderimi sonucu oluşan toksik ve renksiz aromatik aminlerin aerobik koşullarda giderildiği süreç arıtmanın 2. aşamasını oluşturmaktadır.



Şekil 2: Azo boyarmadde ve aromatik aminin anaerobik-aerobik koşullarda biyodegradasyonu [44].

1.4.5 Anaerobik Renk Giderimi

Azo boyarmaddelerin indirgenmesi ile ilgili yapılan ilk çalışma 1937 yılında yayınlanmıştır ve gıda azo boyarmaddesinin insan bağırsağından izole edilmiş laktik asit bakterisi kullanılarak rengi giderilmiştir (Cırık 2010). Böylece, sindirim sisteminde aromatik amin oluşumu insan sağlığı açısından tehdit oluşturduğundan, bakteriyel azo boyarmadde indirgenmesi üzerinde yapılan araştırmalarda, memelilerin sindirim sistemindeki anaerobik (fakültatif) bakteriler üzerinde yoğunlaşmıştır. Sonralarında ise atık sulardan renk giderimi söz konusu olduğunda, saf kültür, karışık kültür, anaerobik sediment, yoğunlaştırma çamurları, anaerobik granüler çamur ve aktif çamur gibi farklı türden bakteriler kullanılarak anaerobik azo boyarmadde indirgenmesi araştırılmıştır. Yapılan çoğu araştırmada çok çeşitli bakteri gruplarıyla farklı azo boyarmaddelerinin anaerobik koşullarda başarıyla indirgenmesi gerçekleştirilmiştir.

Biyolojik azo boyarmadde indirgenmesi, organik bileşiklerin oksidasyonu sırasında açığa çıkan elektronların enzimler ile elektron alıcısı olan azo boyarmaddede son bulmasına dayanmaktadır. Azo boyarmaddelerin indirgenmesini sağlayan enzimler spesifik (sadece azo boyarmadde indirgenmesini katalizler) veya non spesifiktir (azo boyarmadde dahil birçok bileşiğin indirgenmesini katalizler). Azo boyarmaddeyi indirgeyen azo redüktaz adı verilen spesifik enzimlerin varlığı, karbon ve enerji kaynağı olarak azo boyarmaddeyi kullanarak büyüeyebilen bazı

aerobik ve fakültatif aerobik bakterilerle yapılan çalışmalarda kanıtlanmıştır. Bu türler, azo bağının kırılmasıyla başlayan bir metabolizma kullanarak sıkı aerobik koşullar altında büyümektedirler [Kulla ve diğ. 1983]. İnsan sindirim sisteminden izole edilen 10 bakteri türünün Direct Blue 15'i indirgediği bulunmuştur (Rafii ve diğ. 1990, Rafii ve Cerniglia 1993). Yaptığı bir çalışmada azo boyarmadde indirgeyen enzimin, membran veya herhangi bir organelle bir ilgisi olmaksızın bakteriyel sitoplazmada yer aldığını bulmuşlardır. Fakat azo redüktaz olarak görev yapmadan önce gizlenmiş bir şekilde olduğu rapor edilmiştir. Varsayılan ekstrasellüler enzimlerin, azo boyarmaddelerin indirgenmesi için gerekli biyokimyasal elektron eşdeğerini (örn; NADH) nasıl kazandığı konusunun açıklanmasındaki yetersizlik akıllarda soru işaretleri bırakmaktadır.

Boyarmaddenin yapısı (moleküler ağırlığı, büyüklüğü, içerdiği sülfonat grubu sayısı) ile indirgenme hızı arasındaki ilişkinin açıklanmasındaki yetersizlik, hücre içinde gerçekleşen azo boyarmadde indirgenme mekanizmasının çok önemli bir rol oynamadığını göstermektedir. Sonuç olarak, anaerobik azo boyarmadde indirgenmesi hücre dışında gerçekleşmektedir, direkt olarak periplazmik enzimlerle veya dolaylı olarak periplazmik enzimlerle tekrar oluşan indirgenmiş elektron taşıyıcılar ile katalizlenmektedir. Anaerobik renk giderimini etkileyen faktörler şunlardır:

- pH
- Anaerobik reaksiyon süresi
- Çamur yaşı
- Boyar madde türü ve konsantrasyonu
- Substrat türü ve konsantrasyonu
- Redoks mediatörleri
- Farklı elektron alıcılarının varlığı

1.4.6 Biyodegradasyon

Laktaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz gibi enzimleri içeren bazı beyaz çürükçül fungusların (*Morchella esculanta*, *Phanerochaete chrysosporium*,

Trametes versicolor gibi) havalı ortamda tekstil boyarmaddelerini yüksek verimde biyolojik bozunmaya uğrattıkları bilinmektedir. Aerobik parçalanmaya oldukça dirençli olan boyarmaddelerin ise anaerobik koşullarda bazı bakteriler tarafından biyolojik parçalanmasıyla ilgili çalışmalara literatürde rastlanılmaktadır. Ancak, parçalanma ürünü olan aminlerin toksik etkilerinden dolayı arıtımın tam olarak sağlanamaması söz konusudur (Robinson ve dig. 2001).

1.4.7 Biyobirikim

Tekstil endüstrisi atıksularında yer alan ve klasik yöntemlerle atılmayan boyarmaddelere karşı direnci fazla olan mikroorganizmaların (genellikle mayalar), bu kirleticileri hücre yapısına alarak biriktirme (biyoaccumulation) yeteneğinden yararlanması temeline dayanan bir yöntemdir. Genellikle, arıtım yapay besin ortamlarında gerçekleşir. Böylelikle bu tür atık sularda üreyebilen mikroorganizmaların üreme verimi artırılır, dolayısıyla bünyelerinde biriktirdikleri kirletici derişimi artar (Dönmez 2002, Aksu 2003).

1.4.8 Biyosorpsiyon

Kimyasal maddelerin mikrobiyal kütle tarafından adsorpsiyonu veya kütlede birikimi biyosorpsiyon olarak ifade edilmektedir. Ölü bakteriler, maya ve mantarlar boyarmadde içeren atık suların renginin giderilmesinde kullanılabilir. Tekstil boyarmaddelerinin kimyası geniş bir alanda değişiklik gösterir. Bu sebeple, mikroorganizmalarla olan etkileşimler boyarmaddenin kimyasına dayanmaktadır. Kullanılan mikroorganizmanın cinsine ve boyarmaddeye bağlı olarak farklı bağlanma hızları ve kapasiteleri söz konusudur.

1.5 Kimyasal Yöntemler

Tekstil atık sularının kimyasal yöntemlerle arıtılması uzun yıllardan beri en çok rağbet gören yöntemlerden biri olmuştur. Bunun en büyük nedeni, şüphesiz atık su kalitesinde meydana gelen değişikliklerin kullanılan kimyasalda veya uygulanan

dozda yapılan değişikliklerle kolayca tolere edilebilir olmasıdır (Socha 1991). Tekstil endüstrisi atık sularının arıtımında en yaygın olarak kullanılan kimyasal yöntemler; oksidasyon yöntemleri, kimyasal çöktürme ve flokülasyon yöntemi gibi yöntemler ile arıttır.

1.5.1 Oksidasyon

Oksidasyon kimyasal yöntemler içinde en yaygın olarak kullanılan renk giderme yöntemidir. Bunun en büyük nedeni, uygulanmasının basit oluşudur. Kimyasal oksidasyon sonucu boyarmadde molekülündeki, aromatik halka kırılarak boyarmadde giderilir. Oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit kullanılır. Hidrojen peroksit UV spektrofotometresi ile aktif hale getirilerek serbest OH radikallerinin oluşması sağlanır. OH radikalleri organik maddeyi okside ederek parçalanmasını sağlarlar (Robinson ve diğ. 2001).

1.5.2 Ozonlama

Ozon uygulamaları 70' li yılların başında başlamıştır. Ozonlama ile dikkate değer boyutlarda renk giderimi sağlanabilmektedir. Ozonla oksidasyon kronin hidrokarbonları ve aromatik hidrokarbonları degrade edebilir. Gaz fazında olduğu için çevreye atık su veya çamur bırakmaz. Boyarmaddelerin kromofor guruplarının oluşturduğu toksik özellikleri azaltır. Kimyasal oksijen ihtiyacını düşürür. Ozonun dezavantajı yarı ömrünün çok kısa olması ve maliyetinin yüksek olmasıdır. Ozonlama sonucu elde edilen renk giderimi boyarmaddelerin cinsine göre farklılık göstermektedir (Robinson ve diğ. 2001).

Strickland ve Perkins (1995) tarafından yapılan çalışmada 30 dakikalık bir zaman süresince ozonlanan azoik, dispers/sülfür ve reaktif boyarmadde içeren atık sularda başarılı bir renk giderimi sağlarken vat boyarmaddesi içeren atık sularda aynı başarıyı göstermemiş ve renk giderimi %50 ile sınırlı kalmıştır (Strickland ve Perkins 1995).

1.5.3 Fotokimyasal Yöntem

Bu yöntemle boyarmadde molekülleri, hidrojen peroksit varlığında UV radyasyonu ile karbondioksit ve suya kadar parçalanırlar. Parçalama sonucu yüksek miktarda hidroksil radikalleri oluşur. Bu hidroksil radikalleri organik atıkları okside ederler (Kocaer ve Alkan 2002).

1.5.4 Sodyum hipoklorit (NaOCl)

Klor boyarmaddelerdeki amino gruplarına etki eder ve azo bağlarını koparır. Ancak, aromatik aminler salgılandığı için bu yöntem çok nadir kullanılır. Alıcı ortamda olumsuz etkiler yaratır. Sodyum hidroksit ile renk giderimi asit ve direkt boyarmaddeler için tatmin edici sonuçlar vermektedir. Reaktif boyarmaddelerin arıtımı için ise uygun değildir (Slokar ve Majcen 1997).

1.5.5 Kimyasal Floklaştırma ve Çöktürme Yöntemi

Bu yöntemde, floklaşma ve çökeltme kimyasal maddeler yardımıyla sağlanır. Atık suya katılan kimyasal maddeler yardımıyla meydana gelen floklaşma ile çözülmüş maddeler ve kolloidler giderilir. En çok kullanılan kimyasallar arasında $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4$ ve kireç sayılabilir (Kocaer ve Alkan 2002).

1.6 Fiziksel Yöntemler

1.6.1 Adsorpsiyon

Atık sulardan boyarmaddelerin gideriminde kullanılan fiziko-kimyasal prosesler içinde adsorpsiyon teknolojisi etkili ve ekonomik olması nedeniyle son yıllarda önerilen teknolojilerden biridir. Adsorpsiyon, atom, iyon ya da moleküllerin temas ettikleri yüzeydeki çekim kuvvetinin etkisi ile yüzeyde tutunması işlemidir. Adsorpsiyon işleminde adsorplanan maddeye adsorbant, yüzeyinde adsorpsiyon gerçekleşen maddeye ise adsorbant denir.

Adsorpsiyonla atık sulardan rengin giderilmesi amacıyla çeşitli organik ve inorganik adsorbantler (sorbent) kullanılmaktadır ve her birinin adsorpsiyon

kapasitesi birbirinden farklıdır. İnorganik materyaller, mekanik ve kimyasal olarak dayanıklılık, yüksek özel yüzey alanı, mikrobiyal parçalanmaya karşı direnç gösterme gibi avantajlara sahipken; organik materyallerin yenilenebilir olmaları, ticari değeri düşük endüstriyel yan ürün veya atıklar olmaları gibi avantajları bulunmaktadır (Forgacs ve diğ. 2004). İnorganik sorbentler içerisinde karbon bazlı sorbentler farklı kategorilerdeki boyarmaddelerin gideriminde kullanılmaktadır.

Boyarmaddenin moleküler yapısı ve çözünürlüğü adsorpsiyon mekanizmasını etkileyen önemli faktörler arasında yer almaktadır. Örneğin, suda çözünebilir hidrofilik boyarmaddelerin karbon üzerine zayıf adsorpsiyonunun nedeni boyarmaddenin polar yapısına karşılık karbonun apolar olmasıdır (Joshi ve Purwar 2004). Bunlara ek olarak adsorpsiyonla renk giderimi; boyarmadde/sorbent etkileşimi, sorbent yüzey alanı, partikül büyüklüğü, sıcaklık, pH ve temas süresi gibi birçok fizikokimyasal faktörlere bağlıdır (Kumar ve diğ. 1998). Genellikle düşük moleküler ağırlıklı asit ve reaktif boyarmaddelerin adsorpsiyonunun düşük, yüksek moleküler ağırlıklı bazik ve direkt boyarmaddelerin adsorpsiyonunun yüksek, hidrofobik özellikli reaktif boyarmaddelerin ise adsorpsiyonunun orta-yüksek derecede olduğu belirlenmiştir. Dispers, küp boyar maddelerin ve pigmentlerin suda çözünürlüğünün düşük olması, karbon üzerine adsorpsiyonunun düşük olmasına neden olmaktadır (Reife ve Freeman 1996).

Karbon bazlı sorbentler kullanılarak yapılan çalışmalar, atık sulardan önemli sayıdaki sentetik boyarmaddelerin gideriminde karbonun mükemmel bir giderim verimine sahip olduğunu göstermiştir. Fakat karbon sorbentlerin ön hazırlığı genellikle enerji gerektiren bir işlemdir ve bu sebeple karbon sorbentlerin ticari olarak temini pahalıdır. Yüksek hacimli bir atık sudan renk gideriminde kullanılacak karbon sorbent miktarı da oldukça yüksek olacağından karbonun renk gideriminde kullanımında maliyet önemli bir faktör olarak ortaya çıkmaktadır (Forgacs ve diğ. 2004).

1.6.2 Aktif Karbon Yöntemi

Aktif karbon (AC), boyarmadde adsorpsiyonunda en yaygın olarak kullanılan adsorbanttir. Aktif karbon, özel molekül yapısından dolayı birçok boyarmadde türünü iyi bir şekilde adsorplama kapasitesine sahiptir. Granüler halde ya da toz haldeki aktif karbon boyarmadde içeren atık suların arıtımında en çok kullanılan

adsorbanlardır ve bu adsorbanlarla yapılan çalışmalar sonucunda yüksek renk giderme verimleri elde edilmiştir. Toz aktif karbon oldukça iyi bir renk giderim kapasitesine sahiptir. Katyonik mordan boyarmaddelerin ve asit boyarmaddelerin gideriminde oldukça yüksek verimlilik gösterdiği kanıtlanmıştır. Günümüzde renkli atık sulardan boyarmaddelerin gideriminde, biyolojik arıtım ile aktif karbon adsorpsiyonunun birlikte kullanılması önem kazanmıştır [Slovak ve Marechal 1998, Crini 2006).

Boyarmadde içeren endüstriyel atık sulardan birçok boyarmaddenin ve dolayısıyla da renk gideriminde koagülasyon-flokülasyon prosesleri endüstriyel atık su arıtma tesislerinde uzun süredir uygulanmaktadır. Tesis özelinde atık su karakterleriyle değişmekle birlikte fizikokimyasal prosesler tamamen olmasa da kısmen renk gideriminde çoğunlukla başarılı olmaktadır. Fizikokimyasal arıtma teknolojileri renk gideriminde etkili bir şekilde kullanılmalara rağmen, biyolojik proseslere kıyasla daha fazla enerji ve kimyasal gerektirmektedirler (Shaw ve diğ. 2002, Uzal 2007).

1.6.3 Koagülasyon-Flokülasyon

Boyarmadde içeren atık suların arıtımında veya ön arıtımında düşük maliyet sebebiyle koagülasyon uzun yıllardan beri uygulanmaktadır (Anjaneyulu ve diğ. 2005, Golob ve diğ. 2005). Bununla birlikte çamur üretimine sebep olmaktadır ve bazı çözünebilir boyarmaddelerin gideriminde etkili olamamaktadır (Hai ve diğ. 2007). Boyama işleminden sonra oluşan küçük hacimdeki oldukça renkli atık sulardan renk gideriminde kullanılması durumunda, oluşan çamur miktarı daha az olmaktadır (Anjaneyulu ve diğ. 2005). Suda çözünebilir boyarmaddelerin koagülasyonla giderilmesi zordur. Ayrıca, sentez teknolojilerinin gelişmesiyle, kompleks yapıda birçok boyarmadde sentezlenmekte ve bu durum doğru koagulan seçiminde sorun oluşturmaktadır.

Koagülasyon/flokülasyon ile renk giderimi hedeflendiğinde, öncelikle arıtılması istenen renkli atık suyun özelliğine, kullanılan boyarmaddelerin özelliğine göre bir seçimde bulunulmalıdır. Genellikle, boyarmadde konsantrasyonu ve boyarmadde çözünürlüğünün artmasıyla renk giderimi azalmaktadır (Bouyakoub ve diğ. 2009, Zahrim ve diğ. 2010). Kimyasal koagülasyon kompleks bir olaydır. Bu

sebeple, belli şartlar altında koagülanın ne şekilde reaksiyon vereceğini bilmek oldukça kritiktir. Farklı boyarmadde çeşitleri için optimum koagülasyon koşullarının ayrı ayrı belirlenmesi gerekmektedir. Koagülasyonun verimliliği, doğru koagülan seçimi ve uygun pH, koagülan dozu, karıştırma süresi gibi proses değişkenlerinin optimizasyonu ile artırılabilir (Verma ve diğ. 2012). Boyarmadde ile birlikte önemli miktarda askıda katı madde, çözünmüş maddeler, tuz ve metal içeren tekstil atık sularından, koagülasyonla etkili bir biçimde renk ve kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanabilmektedir (Joo ve diğ. 2007).

Doğal renk sularda özellikle negatif yüklü koloidal partiküller ve doğal organik maddeler sebebiyle bulunmaktadır. Bu nedenle; renk giderimi, alüminyum ve demir gibi katyonik metal iyonları içeren tuzlar vasıtasıyla koagülasyon ile sağlanmaktadır (Birgül 2006). Askıda veya kolloid haldeki partiküllerin de stabilizasyonu, solüsyon pH'sının ayarlanması ve koagülanların eklenmesi ile mümkün olmaktadır. Vat boyarmaddelerin arıtımında genel olarak koagülasyon metodu uygulanmaktadır. Suda çözünemeyen vat boyarmaddeler, kireç, alüm, demir sülfat ve polielektrolit gibi koagülanlar kullanılarak uzaklaştırılmaktadır (Uzal 2007).

1.7 Gerçek Tekstil Atık Sularından Biyolojik Arıtma Yöntemi ile Renk Giderimi

Tekstil endüstrisinde oluşan atık sular genel olarak miktar ve bileşim yönünden oldukça değişkenlik göstermektedir. Her geçen gün yenilenen işletme prosesleri ve uygulanan teknolojilerdeki farklılıklar oluşan atık suların bileşimine yansımaktadır. Kimyasal oksijen ihtiyacı, pH, biyolojik oksijen ihtiyacı, renk ve tuzluluk gibi birçok parametre yüksek değerler göstermektedir. Tekstil atık sularının arıtılabilirliği için yapılan çoğu laboratuvar ölçekli çalışmalarda tek çeşit boyarmadde içeren sentetik atık su kullanılmıştır. Gerçek ölçekli atık su arıtma tesislerine ulaşan atık sular ise çoğunlukla birden fazla boyarmadde içermektedir. Endüstrinin işletme basamağında kullanılan yardımcı kimyasallar ise genellikle sentetik atık su içeriğinde yer almamaktadır. Bu nedenle, sentetik atık sular çoğunlukla gerçek tekstil atık sularını yansıtmamaktadırlar. Laboratuvar ölçekli yapılan bir çalışmanın uygulamaya tam olarak aktarılabilmesi için genellikle pilot ölçekli çalışmalara başvurulur.

Kapdan ve Alparslan (2005), anaerobik-aerobik ardışık sistemler kullanarak gerçek tekstil atık sularının arıtılabilirliği üzerine araştırmalar yapmıştır. Çalışmalarında, anaerobik dolgu kolon reaktör ve aktif çamur reaktörü kullanmışlardır. 2 günlük reaksiyon süresi ile %90 kimyasal oksijen ihtiyacı ve %85 renk giderimi elde etmişlerdir. 2 günlük reaksiyon süresinin artması; oluşan ara ürünlerin ortamda birikmesi ve mikroorganizmalara toksik etki göstermesi nedeni ile renk giderme verimini olumsuz etkilemiştir. Tekstil atık sularında boyarmaddeler ve organik maddeler mikroorganizmaların büyümesi için gerekli karbon ihtiyacını karşılayamamaktadır ve bu nedenle etkin renk giderme verimleri elde edilememektedir. Anaerobik renk giderimini iyileştirmek için çoğu zaman harici bir substrat (elektron verici) kaynağına ihtiyaç duyulur (Telke ve diğ. 2009). Glikoz, işlenmemiş evsel atık sular ve maya renk giderme verimlerini artırmak için substrat kaynağı olarak kullanılmıştır. Bu şekilde yapılan çalışmalarda, yardımcı substrat olarak farklı atık suların tekstil atık suyu ile karıştırılması ile anaerobik çamur yataklı reaktörde %88,5 kimyasal oksijen ihtiyacı giderimi sağlanmıştır (Senthilkumar ve diğ. 2011).

Gerçek tekstil atık suları ile yapılan çoğu çalışmada ilave nütrient kaynaklarına ihtiyaç duyulmuştur ve % 60 oranında iyileşme gözlenmiştir. Azot ve fosfor içeren nütrient kaynakları (örneğin, üre, amonyum asetat, amonyum sülfat ve amonyum fosfat) mikroorganizmaların ihtiyaç duyduğu ve tekstil atık suyunda eksik olan temel besin kaynakları olarak kullanılabilirlerdir.

1.8 Boyarmaddelerin Funguslarla Renk Giderimi

1.8.1 Beyaz Çürükçül Funguslar

Boyarmaddelerin biyolojik arıtmalarının temeli ve anahtarı her bir boyarmaddeyi etkili bir şekilde renksizleştirecek uygun mikroorganizma soyunu saptamak olduğu vurgulanmaktadır (Dong ve diğ. 2001).

Beyaz çürükçül funguslar rekalsitrant bileşiklerin yıkımında bazı avantajlar sağlamaktadır. Beyaz çürükçül funguslardan sentezlenen ligninolitik enzimlerin çeşitli kirleticilerin CO₂'e kadar yıkımında rol oynadığı saptanmıştır. Bakterilerde hücre içine alınarak yıkılan bileşikler, funguslarda hücre dışına sentezlenen enzimlerle yıkıldığı rapor edilmiştir. Beyaz çürükçül funguslarla kirleticilerin

gideriminde ön işleme gerek olmadığı ve kirleticilerin derişiminden çok, ortamın besin (karbon, azot) açısından sınırlandırılmasının önemli olduğu gözlenmiştir. İlaveten hücre dışı enzim sistemi yüksek derişimdeki kirleticileri tolere edebildiği saptanmıştır (Kapdan ve diğ. 2000).

Funguslar ile renk giderim çalışmaları 1980’li yılların başlarında başlamıştır ve bugüne kadar *P. chrysosporium* (Young ve Yu 1997, Lopez ve diğ. 2002, Ckhakraborty ve diğ. 2003, Nigam ve Marchant 1995, Ogawa ve Yatome 1990, Manning ve diğ. 1985), *Coriolus versicolor* (Mazmanci ve diğ. 2002, Nyanhongo ve diğ. 2002 Kapdan ve diğ. 2000, Young ve Yu 1997), *Funalia trogii* (Yesilada ve diğ. 2002, Baughmann ve Weber 1991) ve *P. ostreatus* (Shin ve diğ. 1997, Robinson ve diğ. 2001, Rodriguez ve diğ. 1999) gibi diğ er beyaz çürükçül fungusların boyarmaddelerin rengini giderebildikleri rapor edilmiştir. Beyaz çürükçül funguslar dışında *Aspergillus niger* (Fu ve Viraraghavan 2000, Miranda ve diğ. 1996), *Rhizopus arrhizus* (O’Mahony ve diğ. 2002); *Rhizopus oryzae* (Koumanova ve diğ. 2002) gibi diğ er fungus türlerinin de renk giderimi ve biyosorpsiyon üzerine etkileri araştırılmıştır.

Fungal renk giderimi çalışmalarını üç gruba ayırabiliriz. Bunlardan birincisi biyolojik yıkımı ve biyosorpsiyonu gerçekleştiren canlı hücrelerle, ikincisi adsorpsiyonda kullanılan ölü hücrelerle (fungal biyokütle) yapılan çalışmalar ve üçüncü olarak funguslardan elde edilen enzimlerle boyarmadde giderim çalışmalarıdır.

1.8.2 Canlı Hücrelerle İlgili Bilgiler ve Yapılan Çalışmalar

Canlı hücreler için temel mekanizma biyolojik yıkımdır. Canlı hücreler lignini ve boyar maddeleri parçalayabilen lakkaz, mangan peroksidaz, lignin peroksidaz enzimlerini sentezlemektedirler (Glenn ve Gold 1983, Kapdan 2000). Bu tür bir enzimatik atak molekülün hücre içine alınmasına gerek olmaksızın parçalayabildiğinden etkili olmaktadır. Bununla beraber bu enzimlerin sentezleri fungus türleri arasında farklılık gösterdiğinden boyarmaddelerin yıkımlarının da fungus türleri arasında farklı olmasına neden olmaktadır. Direct Black 22 boyarmaddesinin *Aspergillus ficuum* fungusu ile renk gideriminde fungusun pellet

şeklinde misel oluşturduğu zaman daha etkili renk gideriminin sağlandığı rapor edilmiştir. Araştırmacılar, 50 mg/L boyarmadde içeren ortamda 24 saatte % 98,05 renk gideriminin sağlandığı sonucuna varmışlardır. Renk giderimi için optimum pH ve sıcaklık sırası ile 4 ve 30 °C olarak belirlenmiştir. UV-VIS spektrofotometrik ölçümler ve makroskobik gözlemler sonucunda Direct Black 22 boyarmaddesinin miselyum pelletleri ile renk gideriminde biyoadsorbsiyon ve biyolojik parçalanmanın rol oynadığı sonucuna varılmıştır (Pandey ve diğ. 2007).

Blanquez ve diğ. metal kompleks bir boyarmadde karışımı olan Grey Lanset G'nin *Trametes versicolor* peletleri ile renk gideriminde % 90 renk giderimi saptamalarına rağmen hücre dışı enzimlerin boyarmaddeyi parçalayamadığını ve renk gideriminin çeşitli adımlar içerdiğini saptamışlardır. Çalışma sonucunda, hücreye adsorblanan boyarmaddenin hücre içerisine alındığını ve metal kompleks bağın parçalanması ile bileşenlerin hücre dışına salındığı rapor edilmiştir.

1.8.3 Ölü Hücrelerle İlgili Bilgiler ve Yapılan Çalışmalar

Ölü hücrelerle yapılan çalışmalarda mekanizma adsorbsiyon ve iyon değişimi gibi fizikokimyasal ilişkileri içeren biyosorpsiyon temeline dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda, fungus besi ortamında yetiştirildikten sonra renk giderim çalışmalarında kullanılmadan önce ısı ile öldürülmektedir. Bu şekilde bir adsorban gibi değerlendirilen fungusun metabolik faaliyetlerinin ve enzimlerinin aktif olması engellenmiş olmaktadır. Yeşilada ve ark. (Banat ve diğ. 1996), tekstil sanayinde kullanılan Astrazon Red FBL boyarmaddesinin *Funalia trogii* öldürülmüş pelletleri ile renk gideriminde 24 saatte % 55 renk gideriminin sağlandığını bildirmişlerdir.

1.9 Dekolorizasyonla İlgili Yapılmış Bazı Çalışmalar

Tekstil ve boyarmadde fabrikalarının nehirlere atık boşaltması ve kullanılan atık su uygulama sistemleri, sağlık açısından çevre kontrol faaliyetlerine ilginin artmasına neden olmuştur. Renk giderimine olan ilgi son yıllarda artmaya başlamıştır. Atıkların arıtımı için mikrobiyal renk giderimi ve yıkımı bu kirliliğin çevreden uzaklaştırılması için daha düşük maliyetli ve etkili bir metod olarak

görülmektedir (Banat ve diğ. 1996). *P. chrysosporium*'un Orange II, Tropoefolin O, Kongo kırmızısı ve Azure B gibi azo ve heterosiklik boyarmaddeleri yıktığı görülmüştür (Crips ve diğ. 1990).

Forgacs ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada indigo boyarmaddelerin *Pleurotus sajor-caju* tarafından renginin giderildiğini belirtmişlerdir. Aynı şekilde Doralice ve arkadaşları da *Pleurotus sajor-caju* ile indigo-blue boyarmaddesini % 94 oranında renginin giderildiğini saptamışlardır.

Minussi ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan bir çalışmada *T. Versicolor* ve *T.villosa* beyaz çürükçül funguslarının Reactive Blue 19 tekstil boyarmaddesi %100 renginin giderildiğini gözlemlemişlerdir. Wong ve Yu 1998'de *T. versicolor*'da boyarmadde dekolorizasyonunun boyarmaddenin yapısına bağlı olduğunu bildirmişlerdir. Antrokinon tipi boyarmaddeler enzim (lakkaz) için uygun bir substrat iken azo ve indigo boyarmaddeler lakkaz için uygun bir substrat değildir.

Yeşilada (1999) *C.versicolor*'un kültür filtratını kullanarak Orange II boyarmaddesinin renginin gideriminde yüksek değerlere ulaşabileceğini rapor etmiştir. Yeşilada 1996'da yaptığı bir çalışmada da kristal viyole'nin *C.versicolor* ile yüksek dekolorizasyon yeteneğine sahip olduğunu belirtmiştir. Mou ve arkadaşları (1998) da yüksek boyarmadde konsantrasyonlarının düşük renk giderimi ile sonuçlandığını belirtmişlerdir. Young ve Yu 1997'de yüksek boyarmadde konsantrasyonunun dekolorizasyon hızını düşürdüğünü belirtmişlerdir.

1.10 İmmobilizasyon

Biyoteknolojik çalışmalarda kullanılan hücrelerin yeniden kullanılabilir hale getirilmesi veya sürekli sistemde daha kolay kullanılabilirliğinin sağlanması için immobilizasyon tekniğine başvurulmaktadır (Mou ve diğ. 1991). İmmobilizasyon işlemi hücrelerin aktivitesini kaybetmeden belirlenmiş olan tutuklama materyalinde hedeflenen boşluğa tutturulması veya hapsedilmesidir. Bu işlem enzimlere, hücresel organellere, mikrobiyel hücrelere ve diğer tüm biyokatalizörlere uygulanabilmektedir (Illanes 2008). Bazı durumlarda, biyokatalizörler çözünmeyen destek (taşıyıcı) materyaline fiziksel veya kimyasal bağlarla bağlanırken, diğer durumlarda ise destek materyalindeki boşluklarda serbest halde hapsedilmektedir (Aehle ve diğ. 2004).

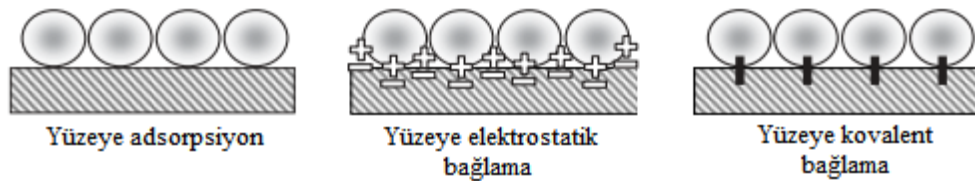
İmmobilizasyon işleminin avantajları (Dervakos ve Webb 1991);

- Biyolojik stabiliteyi arttırmak
- Yüksek hücre konsantrasyonunda çalışma imkânı sağlamak
- Kütle transferini geliştirmek
- Ürün verimini yükseltmek
- Ürün stabilitesini arttırmak
- Ürünün ortamdan ayrılmasını kolaylaştırmak
- Reaksiyon seçiciliğini arttırmak
- Hücre yakınlığı sağlamak
- Reaktör seçiminde alternatifler sağlamak olarak sıralanabilir.

İmmobilizasyon yöntemleri taşıyıcı bağlama, çapraz bağlama ve tutuklama metodu olmak üzere üç ana başlıkta sınıflandırılabilir.

1.10.1 Taşıyıcı Bağlama Metodu

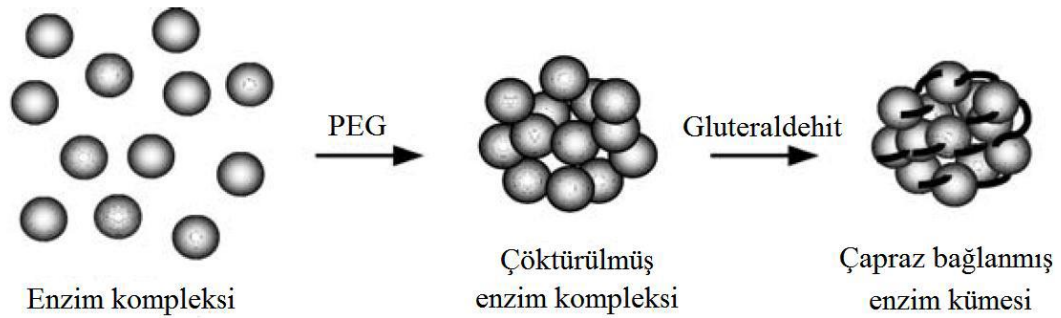
Taşıyıcı bağlama metodunda enzim molekülleri kovalent veya kovalent olmayan bağlarla kimyasal olarak inert bir taşıyıcı materyale bağlanmaktadır (Şekil 3). Taşıyıcı bağlama metodunda organik ve inorganik birçok taşıyıcı materyal (poliakrilamid, selüloz, manyetik parçacıklar, glioksil, agaroz vs.) kullanılabilir. Kullanılacak olan taşıyıcı materyalde aranılan özellikler; yüksek yüzey alanı sağlaması, yüksek protein bağlama kapasitesi, çalışılacak besiyeri bileşimine uygunluk ve besiyerinde çözünmeme, yüksek mekanik ve kimyasal dayanıklılık, kullanım sonrası geri kazanılabilir olması şeklinde sıralamak mümkün olup tüm özelliklere sahip taşıyıcı materyal bulunmamaktadır (Illanes 2008, Aehle ve diğ. 2004).



Şekil 3: Taşıyıcı bağlama metodları (Kourkoutas ve diğ 2004)

1.10.2 Çapraz Bağlama Metodu

Çapraz bağlama metodunda taşıyıcı bir materyal olmaksızın enzim molekülleri birbirine bağlanarak immobilizasyon işlemi gerçekleştirilmektedir (Şekil 4). Enzimlerin çapraz bağlanmasında gluteraldehit gibi biyofonksiyonel reaktifler kullanılmakta ve elde edilen kompleks suda çözünmemektedir. Çapraz bağlama işlemi çözünebilen enzimlerde, kristalize edilmiş enzimlerde veya topak haline getirilmiş enzimlerde yapılabilir. Bu sistemin en büyük avantajları; taşıyıcı materyal kullanılmadığından biyolojik katalizörün spesifik aktivitesinin oldukça yüksek olması ve immobilize hale getirilen enzimin konsantrasyonunun teorik olarak hesaplanan değere oldukça yakın olmasıdır (Illanes 2008, Aehle ve diğ. 2004).



Şekil 4: Çapraz bağlanmış enzim kümesi oluşumunun şematik gösterimi, PEG : Polietilen glikol (Illanes 2008)

1.10.3 Tutuklama Metodu

Bu yöntemin esası polimerik jellerle elde edilen immobilize destek materyalindeki boşluklara biyokatalizörlerin yerleştirilmesidir (Şekil 5). Burada elde edilen immobilize materyalin yüzeyi substrat ve son ürün geçişine izin verecek açıklıklara sahip olup madde alışverişine olanak sağlayarak biyokatalizörün çalışmasına izin vermektedir. Bu yöntemin avantajı, tek bir biyokatalizör yerine farklı biyokatalizörlerin ve hücrelerin aynı yolla immobilize edilebilmesidir.

Dezavantajları ise; destek materyalinin yenilenebilir olmaması ve yüksek substrat seviyelerinde hapsedilmiş biyokatalizöre ulaşmasının sınırlanmasıdır. Tutuklama metodunda kullanılan destek materyallerine poliakrilamid jel, aljinat ve K-karragenan örnek olarak verilebilir (Illanes 2008, Aehle ve diğ. 2004).



Şekil 5: Farklı tutuklama metotları (Kourkoutas ve diğ 2004)

1.10.4 Tutuklamanın (İmmobilizasyon) Mikroorganizmalara Etkisi

Eşit miktarda tutuklanmış ve serbest mikroorganizmanın aktiviteleri karşılaştırıldığında, hücre aktivitesinin serbest hücreden daha büyük veya daha küçük olabileceği görülmüştür. Aktivite azalmasının nedeni;

- tutuklamada kullanılan bazı maddelerin zehir etkisi,
- heterojen sistemlerdeki difüzyon kısıtlamalarıdır.

Aktivite artışının nedeni ise; tek enzim içeren sistemlerde geçirgenliğin artışı, çok enzim içeren sistemlerde ise protein sentezi veya hücre büyümesidir. Bazı araştırmacılar ise aktivitenin ısı muamelesi, özel iyonlar, yüzey aktif maddeler ve bazı organik çözücüler ile artırılabilirliğini tespit etmiştir. Bu artış hücre duvarlarının kısmen veya tamamen kırılmasıyla açıklanabilir. Tutuklama sonrası yarı ömrün 10-20 kat artması mümkündür. Tutuklanmış *E.coli* hücrelerinin oksijen kullanımı ve agarlı besiyerinde üremesi, canlılığını kanıtlayan bulgulardır. Deaktivite olmuş tutuklanmış hücrelerin zengin besi ortamında bekletilmekle tekrar aktifleştikleri gözlenmiştir. Tutuklanıp depo edilmiş hücrelerinde tutuklandıktan sonra bozulmadıkları elektron mikroskobu ile yapılan araştırmalar sonucu bulunmuştur. Tutuklandıktan sonra hücrelerin canlılıklarını korudukları da saptanmıştır.

2. MATERYAL VE METOD

2.1 Materyaller

2.1.1 Kimyasallar

Kimyasallar ve substratlar Aldrich Chemical Co. (Milwaukee, WI, USA) ve Sigma (St. Louis, MO, USA)'dan kullanıldı.

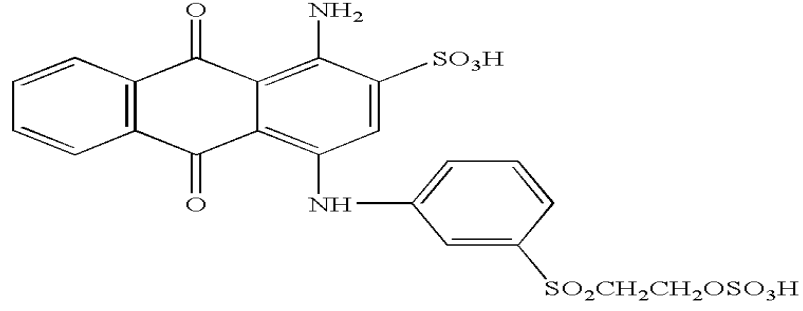
2.1.2 Cihazlar

Deneysel çalışmalarda;

- PG Instruments Ltd T80+ UV/Visible spektrofotometre
- Perkin Elmer Spektrum BX 1000 FT-IR sistem
- pH metre (Hanna instruments HI221)
- Santrifüj (Nüve NF048)
- Otoklav (Nüve OT40L)
- Isıtmalı Karıştırıcı (Wisestir MSH-20A)
- Etüv (Nüve FN 400) kullanılmıştır.

2.1.3 Kullanılan Boyarmadde

Yapılan tez çalışmasında Everzol Blue BRF tekstil boyarmaddesi kullanılmıştır (Şekil 6).



Şekil 6: Everzol Blue BRF kimyasal yapısı

2.1.4 Destek Materyalleri

Destek materyali olarak Amberlite XAD-7, Kaolin ve Ca aljinat kullanıldı. Amberlite XAD-7 ve Kaolin kullanıldı (St. Loui, MO, USA). Ca-alginat laboratuvar koşullarında hazırlandı.

2.1.5 Mikroorganizma

Çalışmada kullanılan beyaz çürükçül fungus kültürleri; *Pleurotus ostreatus*, *Coprinus plicatilis*, *Morchella esculanta* Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyokimya Bölümünden temin edildi. Fungusların makroskopik ve mikroskopik özelliklerine göre tür tanımlaması Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Anabilim Dalında Y. Mikrobiyolog Tekin Gezer tarafından yapıldı.

2.2 Ortamlar ve Analitik Yöntemler

2.2.1 Hücre Ortamının Hazırlanması

2g malt ekstrakt ve 100 ml su bir erlen de karıştırılır. Üzeri kapatılır. Folyoya sarılıp otoklavlanır.(20 dk)

2.2.2 Kültür Ortamı

Kullanılacak olan zemin etanolle silinir. Otoklavdan ıkarılan ve soğutulan hücre ortamı hazırlanan zemine konulur. Daha önceden hazırlanan ve soğutulan %0.9'luk NaCl zeltisi (tp) ve ekimi yapılacak mantar steril hale getirilen zemine konur. Ateş yanında ekimi yapılacak mantar içine NaCl zeltisi boşaltılır. ze yardımıyla mantarın beyaz kısımları agarı zedelemeyecek şekilde kazınır. Hücre ortamına ateş yanında dökülür. Hücre ortamına aktarılan mantar inkübatöre konulur.96 saat 175 rpm (4 gün) inkübatörde karıştırılır.

2.2.3 rnek Alma

Günlük periyotlarla steril ortamlarda 1 mL örnek alınarak boyarmadde renk giderimi spektrofotometrik olarak izlendi.

2.2.4 Spektrum lm

Boyarmadde solüsyonunun UV visible spektrofotometrede spektrum ölçümü yapılmıştır. Spektrum lm için 300-700 nm arası seçilmiş ve bu değerler arasında boyarmadde solüsyonunun verdiği tüm absorbans değerleri taranarak maksimum absorbans belirlenmiştir. Everzol Blue BRF tekstil boyar maddesinin UV visible spektrofotometrede absorbansı 620 nm olarak tespit edilmiştir.

2.3 Boyarmadde Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu

2.3.1 Lakkaz Enzim Ortamı Hazırlanışı

<u>Madde</u>	<u>Miktar (g/l)</u>
NH ₄ H ₂ PO ₄	1,000
MgSO ₄ .7H ₂ O	0,050
CaCl ₂	0,010
Glikoz	10,00
Yeast Extract	0,025

Bir beher içine yukarıdaki maddelerden konulup 500 ml su içinde çözüldü. Daha sonra pH'ı 5-5,5 oluncaya kadar asetik asit eklendi ve erlenlere koyuldu ve otoklavlandı.

Beyaz çürükçül fungusundan her erlene 2'şer ml konuldu. 0.5 g glikoz tartılıp erlenlere konuldu. Otoklavlanan enzim ortamlarına alev yanında 5, 3.75, 2,5, 1, 0,5 ml stok boyarmaddeden konuldu ve kronometre başlatıldı. Günlük periyotlarla örnekler alınıp, UV spektrofotometresinde 620 nm'de absorbans değerleri okundu ve kaydedildi. Biyosorpsiyon çalışmalarında glikoz miktarları ilave edilmedi.

2.4 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin *Pleurotus ostreatus* ile Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu

2.4.1 Biyodegradasyon Çalışması

Kültür ortamları kullanılarak Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyolojik giderimi çalışıldı. Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konuldu ve otoklavlandı. 2 ml *Pleurotus ostreatus* sıvı besiyeri erlenlere eklendi. Ardından 0.5 g glikozlar ilave edildi. Her bir erlen için boyarmadde konsantrasyonları; 100 mg/L, 75 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L olarak enzim ortamlarına boyarmadde eklendi. 26°C'de 175 rpm'de inkübe edildi. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. UV'de 620 nm'de absorbans değerleri okundu.

2.4.2 Biyosorpsiyon Çalışması

Erlenlere 50'şer ml lakkaz enzim ortamından konuldu. 2 ml *Pleurotus ostreatus* sıvı besiyerinden eklendi. Boyarmadde miktarları eklendikten sonra UV spektrofotometresinde 620 nm'de absorbands değerleri okundu.

2.5 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin *Coprinus plicatilis* ile Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu

2.5.1 Biyodegradasyon Çalışması

Kültür ortamları kullanılarak Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyolojik giderimi çalışıldı. Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konulup, otoklavlandı. 2 ml *Coprinus plicatilis* sıvı besiyeri erlenlere eklendi. Glikozlar erlenlere ilave edildi. Her bir erlen için boyarmadde konsantrasyonları; 100 mg/L, 75 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L olarak enzim ortamlarına boyarmadde eklendi. 26°C'de 175 rpm'de inkübe edildi. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. UV'de 620 nm'de absorbands değerleri okundu.

2.5.2 Biyosorpsiyon Çalışması

50'şer ml lakkaz enzim ortamından erlenlere konuldu. 2 ml *Coprinus plicatilis* sıvı besiyerinden eklendi. Boyarmadde miktarları eklendikten sonra UV spektrofotometresinde 620 nm'de absorbands değerleri okundu.

2.6 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin *Morchella esculanta* ile Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu

2.6.1 Biyodegradasyon Çalışması

Kültür ortamları kullanılarak Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyolojik giderimi çalışıldı. Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konulup, otoklavlandı. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyeri 5 erlene eklendi. Glikoz erlenlere ilave edildi. Her bir erlen için boyarmadde konsantrasyonları; 100 mg/L, 75

mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L olarak enzim ortamlarına boyarmadde eklendi. 26°C'de 175 rpm'de inkübe edildi. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. UV'de 620 nm'de absorbans değerleri okundu.

2.6.2 Biyosorpsiyon Çalışması

Erlenlere 50'şer ml lakkaz enzim ortamı konuldu. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyerinden eklendi. Boyarmadde miktarları eklendikten sonra UV spektrofotometresinde 620 nm'de absorbans değerleri okundu.

2.7 Kaolin ile Hücrelerin Tutuklanması

Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konulup, otoklavlandı. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyeri 5 erlene eklendi. 0.5 g glikozlar 5 erlene ilave edildi. Otoklavlanmış kaolinden 0,5 g ilave edildi. UV'de 620 nm'de absorbans değerleri okundu. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. Kaolin hücreye tam olarak tutunması 22 saat sonra sağlandı.

2.8 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Kaolin ile Tutuklanmış *Morchella esculanta* Tarafından Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu

2.8.1 Biyodegradasyon Çalışması

Kültür ortamları kullanılarak Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyolojik giderimi çalışıldı. Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konulup, otoklavlandı. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyeri erlenlere eklendi. Kaolinin hücreye tam olarak tutunması 22 saat sonra sağlandı. Kaolin hücreye tutuklandıktan sonra lakkaz enzim ortamına dekante edildi. Her bir erlen için boyarmadde konsantrasyonları; 100 mg/L, 75 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L olarak enzim ortamlarına boyarmadde eklendi. 26°C'de 175 rpm'de inkübe edildi. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. UV'de 620 nm'de absorpsiyon değerleri okundu.

2.8.2 Biyosorpsiyon Çalışması

Erlenlere 50'şer ml lakkaz enzim ortamı konuldu. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyerinden eklendi. Kaolin hücreye tutuklandıktan sonra lakkaz enzim ortamına dekante edildi. Boyarmadde miktarları eklendikten sonra UV spektrofotometresinde absorpsiyon değerleri okundu.

2.9 Amberlit XAD-7 ile Hücrelerin Tutuklanması

Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konulup, otoklavlandı. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyeri erlenlere eklendi. Glikoz ortama ilave edildi. Otoklavlanmış Amberlit XAD-7'den 0,5 g ilave edildi. UV'de 620 nm'de absorpsiyon değerleri okundu. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. Amberlit XAD-7 hücreye tam olarak tutunması 21 saat sonra sağlandı.

2.10 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Amberlit XAD-7 ile Tutuklanmış *Morchella esculanta* Tarafından Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu

2.10.1 Biyodegradasyon Çalışması

Kültür ortamları kullanılarak Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyolojik giderimi çalışıldı. Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konulup, otoklavlandı. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyeri 5 erlene eklendi. Glikoz ortama ilave edildi. Amberlit XAD-7'nin hücreye tam olarak tutunması 21 saat sonunda sağlandı. Amberlit XAD-7 hücreye tutuklandıktan sonra lakkaz enzim ortamına dekante edildi.

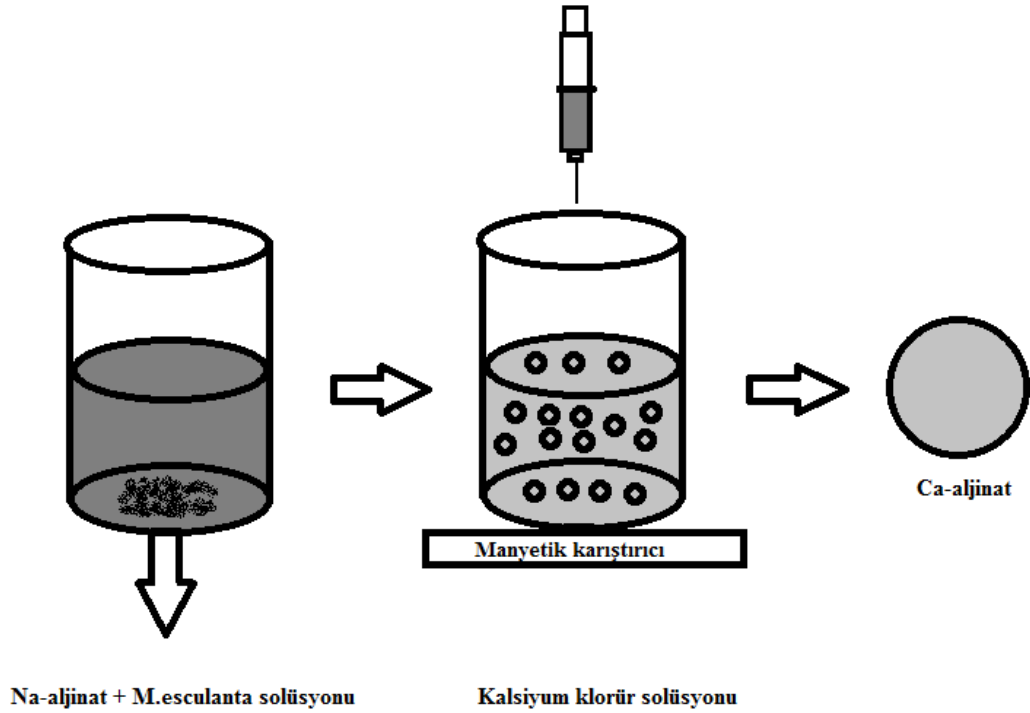
Her bir erlen için boyarmadde konsantrasyonları; 100 mg/L, 75 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L olarak enzim ortamlarına boyarmadde eklendi. 26°C'de 175 rpm'de inkübe edildi. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. UV'de 620 nm'de absorpsiyon değerleri okundu.

2.10.2 Biyosorpsiyon Çalışması

Erlenlere 50'şer ml lakkaz ortamından konuldu. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyerinden eklendi. Amberlit XAD-7 hücreye tutuklandıktan sonra lakkaz enzim ortamına dekante edildi. Boyarmadde miktarları eklendikten sonra UV spektrofotometresinde absorpsiyon değerleri okundu.

2.11 Ca-Aljinat ile Hücrelerin Tutuklanması

% 2'lik Na-aljinat 50 ml su içinde çözüldü. Bu çözelti 3-4 saat inkübatörde karıştı. % 2'lik CaCl₂ 200 ml su içinde çözüldü. CaCl₂ de inkübatörde karıştı. CaCl₂ içine enjektör ile 6 ml Na-aljinat ve hücre çözeltilisini (*Morchella esculanta*) damlattık. Oluşan hücreler buzdolabına kaldırıldı. CaCl₂ içinde 3-4 saat bekletildi.



Şekil 7: Ca-aljinat immobilizasyonu

2.12 Everzol Blue BRF Boyarmaddesinin Ca-aljinat ile Tutuklanmış *Morchella esculanta* Tarafından Biyodegradasyonu ve Biyosorpsiyonu

2.12.1 Biyodegradasyon Çalışması

Kültür ortamları kullanılarak Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyolojik giderimi çalışıldı. Lakkaz enzim ortamı hazırlanıp erlenlere 50'şer ml konulup, otoklavlandı. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyeri 5 erlene eklendi. Erlenlere glikozlar ilave edildi. Ca aljinatın hücreye tam olarak tutunması 22 saat sonra sağlandı. Ca aljinat hücreye tutuklandıktan sonra lakkaz enzim ortamına dekante edildi. Her bir erlen için boyarmadde konsantrasyonları; 100 mg/L, 75 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L olarak boyarmadde eklendi. 26°C'de 175 rpm'de inkübe edildi. Günlük periyotlarla ortamlardan örnekler alındı. UV'de 620 nm'de absorpsiyon değerleri okundu.

2.12.2 Biyosorpsiyon Çalışması

Erlenlere 50'şer ml lakkaz enzim ortamından konuldu. 2 ml *Morchella esculanta* sıvı besiyerinden eklendi. Ca-aljinat hücreye tutuklandıktan sonra lakkaz enzim ortamına dekante edildi. Boyarmadde miktarları eklendikten sonra UV spektrofotometresinde absorpsiyon değerleri okundu.

2.13 FT-IR analizi

Perkin Elmer spektrometre BX FT-IR sistemi kullanıldı, saf boyarmaddenin ve son gün örneklerinin FT-IR spektrumları alındı.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1 Everzol Blue BRF Yıkımı için Uygun Organizmanın Belirlenmesi

3.1.1 *Pleurotus ostreatus* ile Everzol Blue BRF Biyodegradasyonu

P. ostreatus'un glikoz içeren ortamlarda farklı konsantrasyonlarda (100-10 mg/L) Everzol Blue BRF boyarmaddesini degrades edebilme yeteneği araştırıldı. 4 gün periyodik örnekler alındı ve örneklerin absorbans değerleri UV spektrofotometresi ile ölçüldü. *P.ostreatus* tarafından 10 mg/L konsantrasyonundaki boyarmadde, 4 günde yaklaşık % 92 oranında giderildi.

3.1.2 *Coprinus plicatilis* ile Everzol Blue BRF Biyodegradasyonu

C. plicatilis'in glikoz içeren ortamlarda farklı konsantrasyonlarda (100-10 mg/L) Everzol Blue BRF boyarmaddesini degrades edebilme yeteneği araştırıldı. 5 gün periyodik alınan örneklerin absorbans değerleri UV spektrofotometresi ile ölçüldü. *C. plicatilis* tarafından 10 mg/L konsantrasyonundaki boyarmadde, 5 günde yaklaşık % 92 oranında giderildi.

3.1.3 *Morchella esculanta* ile Everzol Blue BRF Biyodegradasyonu

M. esculanta'nın glikoz içeren ortamlarda farklı konsantrasyonlardaki (100-10 mg/L) Everzol Blue BRF boyarmaddesini degrades edebilme yeteneği araştırıldı. 4 gün periyodik alınan örneklerin absorbans değerleri UV spektrofotometresi ile ölçüldü. *M.esculanta* tarafından 10 mg/L konsantrasyonundaki boyarmadde 4 günde yaklaşık % 100 oranında giderildi.

Farklı konsantrasyonlardaki boyarmaddenin biyodegradasyon, biyosorpsiyon ve giderim yüzdeleri Tablo 1 ve Tablo 2’ de verilmiştir. En iyi biyolojik giderim *Morchella esculanta* suşunda gözlemlenmiştir.

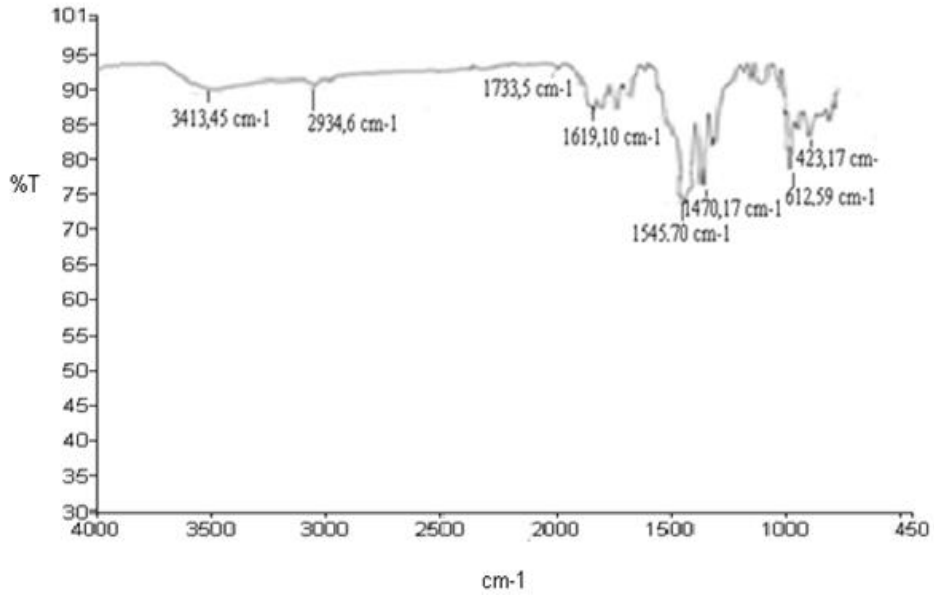
Tablo 1: Everzol Blue BRF’nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu (*Pleurotus ostreatus*), Everzol Blue BRF’nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu (*Coprinus plicatilis*), Everzol Blue BRF’nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu (*Morchella esculanta*).

	Boyarmadde Konsantrasyonları (ppm)	100 ppm	75 ppm	50 ppm	25 ppm	10 ppm
<i>Pleurotus ostreatus</i>	% Giderim	54,56	59,31	76,34	80,83	92,16
	% Biyosorpsiyon	20,00	25,00	26,00	16,43	28,32
	%Biyodegradasyon	34,56	34,31	50,34	64,4	63,84
<i>Coprinus plicatilis</i>	% Giderim	54,89	65,89	72,74	80,49	91,90
	% Biyosorpsiyon	16,58	35,13	44,02	58,07	65,03
	%Biyodegradasyon	38,31	30,76	28,72	22,42	26,87
<i>Morchella esculanta</i>	% Giderim	66,16	71,34	84,36	87,03	99,66
	% Biyosorpsiyon	15,55	10,79	20,01	19,74	12,72
	%Biyodegradasyon	50,61	60,55	64,35	67,29	86,94

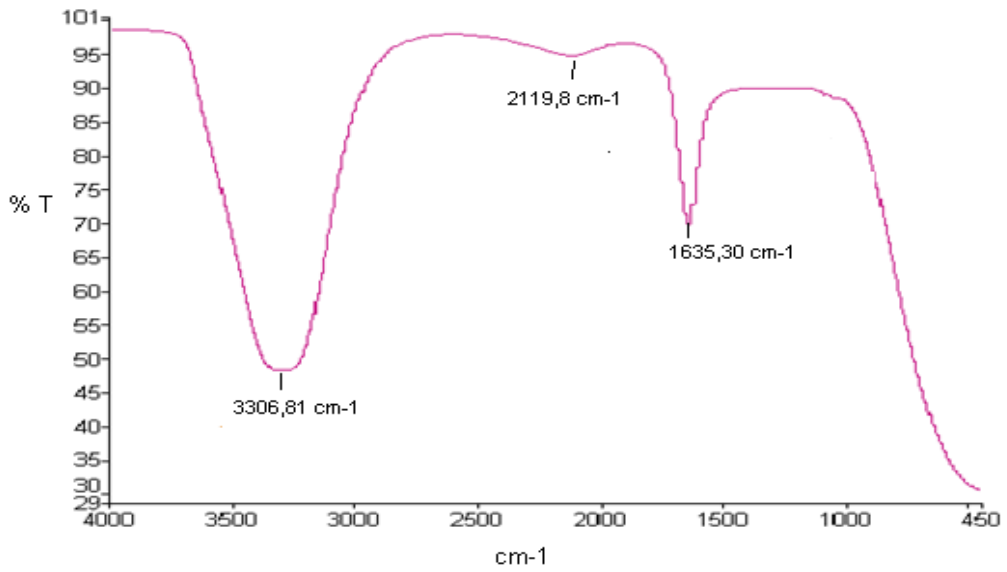
Tablo 2: Everzol Blue BRF giderim yüzdeleri

Beyaz Çürükçül Funguslar	% Giderim (10 ppm)
<i>Pleurotus ostreatus</i>	92,16
<i>Coprinus plicatilis</i>	91,90
<i>Morchella esculanta</i>	99,66

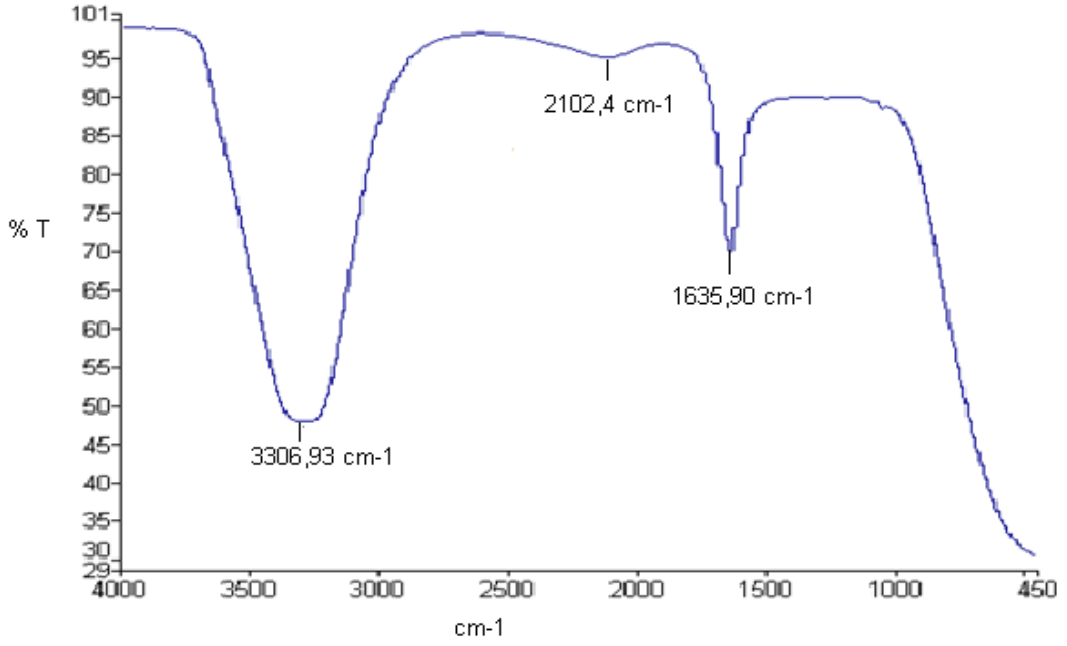
Giderim sonunda alınan farklı fungus örneklerinin FT-IR spektrumları saf boyarmaddelerin FT-IR spektrumu ile karşılaştırılmıştır. 3306 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ piki H bağı nedeniyle yayvan olarak gözlemlenmiştir. Saf Everzol Blue BRF boyarmaddesinin FT-IR spektrumunda 2934,9 cm^{-1} 'deki N-H pikinin giderildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, 1635 cm^{-1} 'de C=O (karbonil) pikinin var olduğu görülmüştür. 1619 cm^{-1} 'deki triazin aromatik bileşiğinin giderildiği gözlemlenmiştir. Beyaz çürükçül fungusların saf boyarmaddeye ait pikleri giderime uğrattığı gözlemlenmiştir.(Şekil 8-9-10-11)



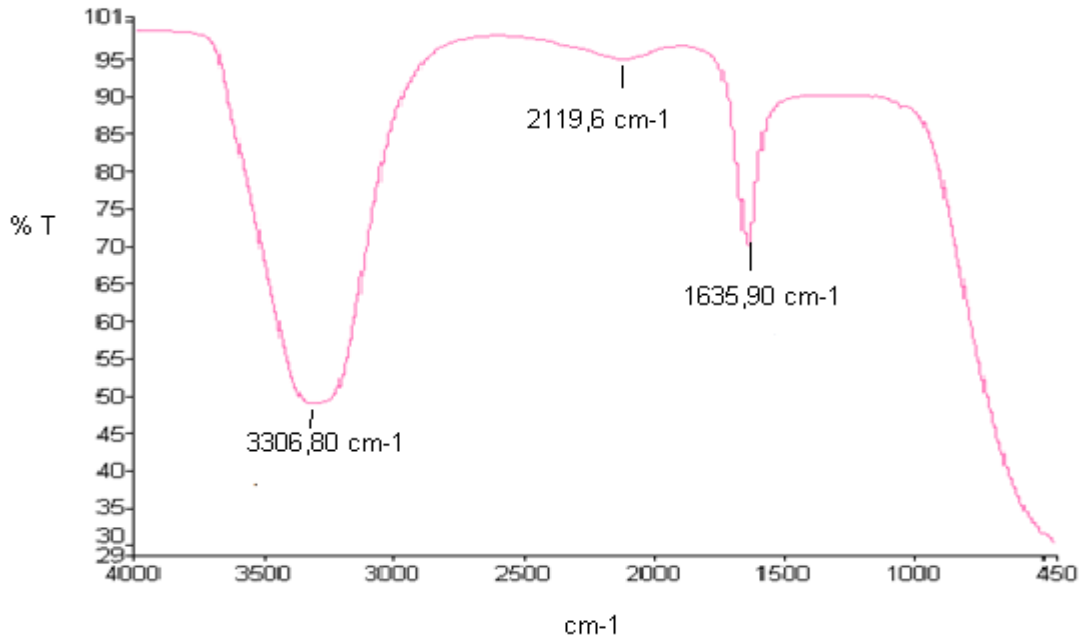
Şekil 8: Saf Everzol Blue BRF boyarmaddesinin FT-IR Spektrumu



Şekil 9: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin *Pleurotus ostreatus* ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu



Şekil 10: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin *Coprinus plicatilis* ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu



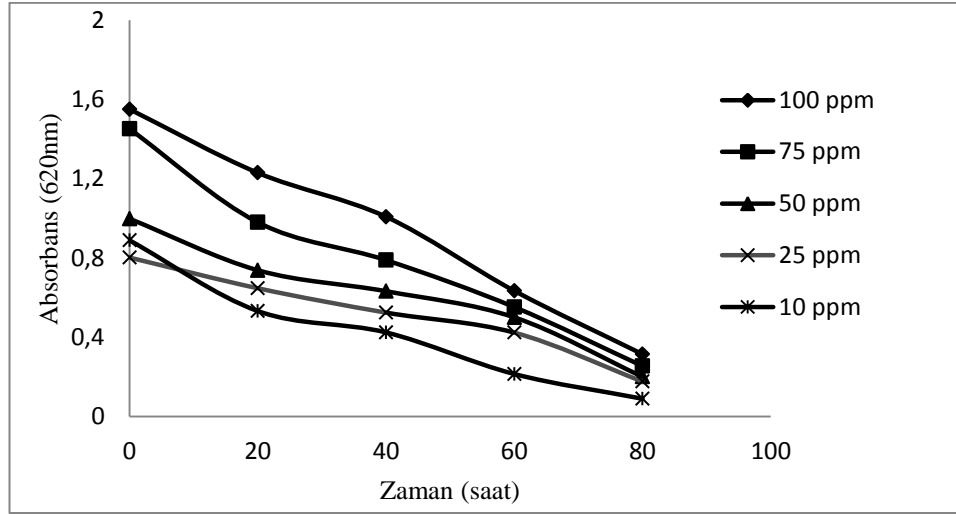
Şekil 11: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin *M.esculanta* ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu

3.2 E. Blue BRF'nin İmmobilize *Morchella esculanta* ile Biyodegradasyonu

Kaolin, amberlit XAD-7 ve Ca-aljinat destek materyalleri kullanıldı. İmmobilizasyon koşullarının optimizasyonu sağlandı.

3.2.1 İmmobilize (Kaolin) *Morchella esculanta* ile E. Blue BRF Boyarmaddesinin Biyodegradasyonu

İmmobilize (kaolin) *M.esculanta* 22 saat sonunda lakkaz enzim ortamına aktarıldı. 0,5 g glikoz ve belirlenen boyarmadde miktarlarıda ortama ilave edilerek belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbans değerleri UV spektrofotometrede (620 nm) ölçülmüştür. Veriler grafiğe yazılmış ve sonuçlar grafik şeklinde Şekil 12'de verilmiştir.

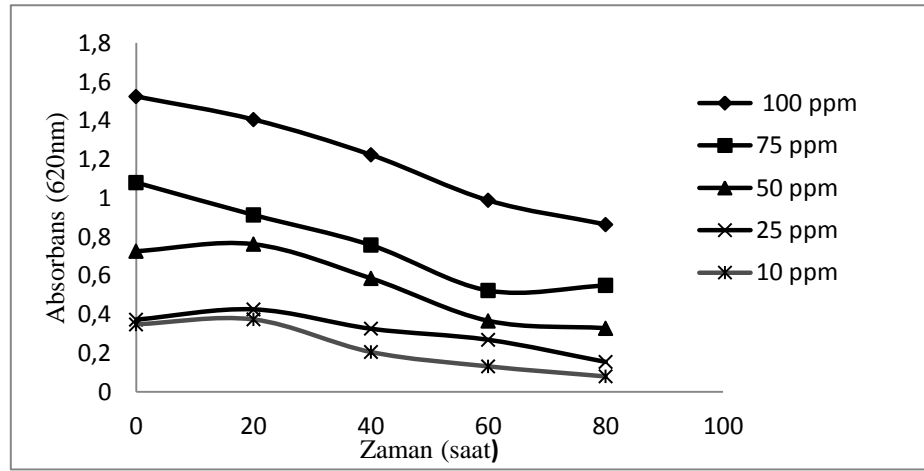


Şekil 12: İmmobilize (Kaolin) *M.esculanta* ile E.Blue BRF boyarmaddesinin biyodegradasyonu

İmmobilize (kaolin) *M.esculanta*'nın glikoz içeren ortamlarda 10 mg/L konsantrasyonundaki E. Blue BRF boyarmaddesini degrede edebilme yeteneği, 96 saat boyunca periyodik olarak alınan örnekler sonucunda yaklaşık % 90 olarak tespit edilmiştir.

3.2.2 İmmobilize (Amberlit XAD-7) *Morchella esculanta* ile E. Blue BRF Boyarmaddesinin Biyodegradasyonu

İmmobilize (amberlit XAD-7) *Morchella esculanta* 21 saat sonunda lakkaz enzim ortamına aktarıldı. 0,5 g glikoz ve belirlenen boyarmadde miktarları da ortama ilave edilerek belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbans değerleri UV spektrofotometrede (620 nm) ölçülmüştür. Veriler grafiğe yazılmış ve sonuçlar grafik şeklinde Şekil 13’de verilmiştir.



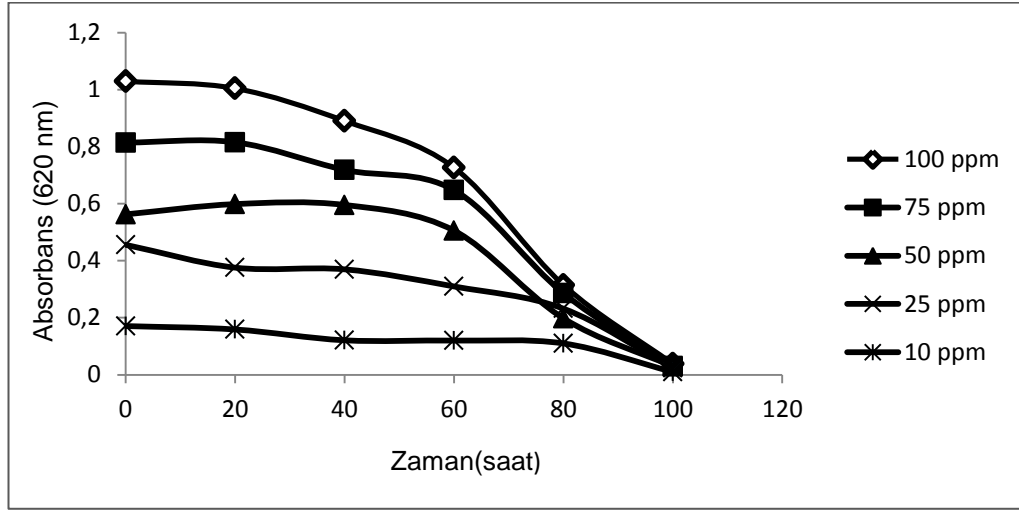
Şekil 13: İmmobilize (Amberlit-XAD-7) *M.esculanta* ile E.Blue BRF boyarmaddesinin biyodegradasyonu

İmmobilize (amberlit XAD-7) *Morchella esculanta*'nın glikoz içeren ortamlarda farklı konsantrasyonlardaki E. Blue BRF boyarmaddesini degrades edebilme yeteneği, 96 saat sonunda periyodik olarak alınan örnekler sonucunda tespit edilmiştir. 10 mg/L konsantrasyonunu % 77 biyolojik giderime uğratmıştır.

3.2.3 İmmobilize (Ca-aljinat) *Morchella esculanta* ile E. Blue BRF Boyarmaddesinin Biyodegradasyonu

İmmobilize (Ca-aljinat) *Morchella esculanta* 21 saat sonunda lakkaz enzim ortamına aktarıldı. 0,5 g glikoz ve belirlenen boyarmadde miktarları da ortama ilave edilerek belirli zaman aralıklarında alınan örneklerin absorbans değerleri UV

spektrofotometrede (620 nm) ölçülmüştür. Veriler grafiğe yazılmış ve sonuçlar grafik şeklinde Şekil 14’ de verilmiştir.



Şekil 14: İmmobilize (Ca-aljinat) *M.esculanta* ile Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyodegradasyonu

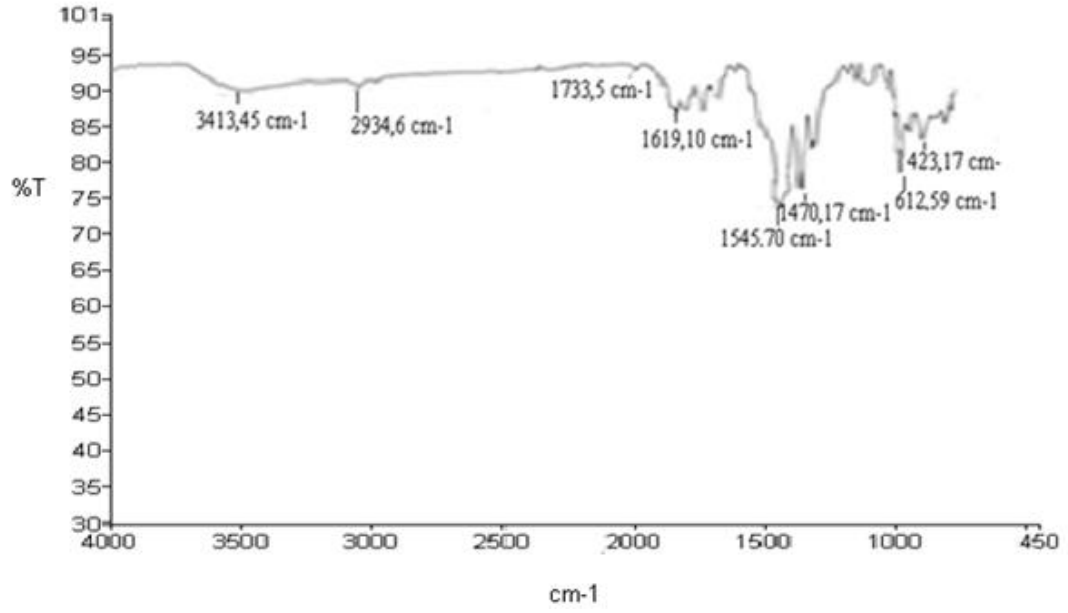
İmmobilize (Ca-aljinat) *Morchella esculanta*'nın glikoz içeren ortamlarda farklı konsantrasyonlardaki E. Blue BRF boyarmaddesini degrede edebilme yeteneği, 96 saat sonunda periyodik olarak alınan örnekler sonucunda tespit edilmiştir. 10 mg/L konsantrasyonunu % 94 biyolojik giderime uğratmıştır.

Destek materyalleri kaolin, amberlit XAD-7, Ca-aljinat olan immobilize *Morchella esculanta* ile farklı konsantrasyonlardaki Everzol Blue BRF boyarmaddesinin biyodegradasyon ve biyosorpsiyon yüzdeleri Tablo 3’ de gösterilmiştir.

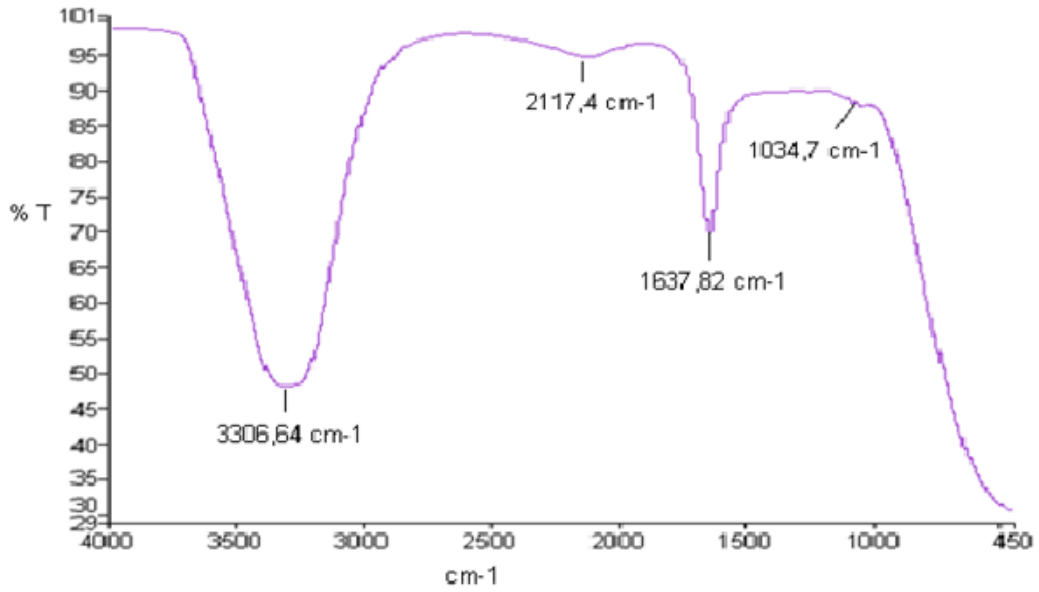
Tablo 3: İmmobilize (Kaolin) *M.esculanta* ile Everzol Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu, immobilize (Amberlit-XAD-7) *M.esculanta* ile E.Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu, immobilize (Ca-aljinat) *M.esculanta* ile E.Blue BRF'nin biyodegradasyonu ve biyosorpsiyonu

	Boyarmadde Konsantrasyonları (ppm)	100 ppm	75 ppm	50 ppm	25 ppm	10 ppm
<i>M.esculanta</i> (Kaolin)	% Giderim	79,75	82,50	79,95	78,05	89,98
	% Biyosorpsiyon	10,97	14,94	13,37	48,00	13,89
	%Biyodegradasyon	68,78	67,56	66,58	30,05	76,09
<i>M.esculanta</i> (Amberlit-XAD-7)	% Giderim	43,30	49,16	55,78	58,44	77,07
	% Biyosorpsiyon	11,60	21,53	9,173	18,87	11,31
	%Biyodegradasyon	31,7	27,63	46,60	39,57	65,76
<i>M.esculanta</i> (Ca-aljinat)	% Giderim	96,31	96,31	94,84	94,73	94,15
	% Biyosorpsiyon	49,95	51,59	49,60	64,98	55,46
	%Biyodegradasyon	46,36	44,72	45,24	29,75	38,69

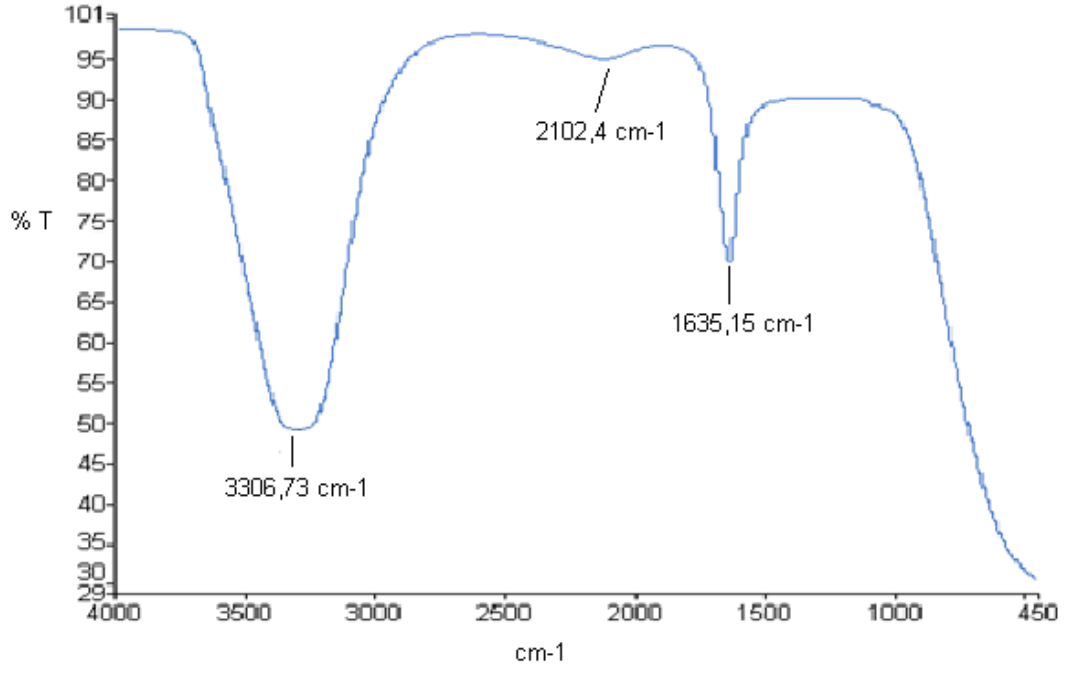
Giderim sonrası alınan örneklerin FT-IR spektrumları saf boyarmaddelerin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldı. Beyaz çürükçül fungusların saf boyarmaddeye ait pikleri giderime uğrattığı gözlemlendi. FT-IR analizlerinde 3307 cm^{-1} de -OH piki -H bağı nedeniyle yayvan olarak gözlemlendi. Ayrıca, yıkım sonrasında 1634 cm^{-1} C=O (karbonil) pikinin var olduğu tespit edilmiştir. 1548.78 cm^{-1} deki diazo bileşiklerinin ve $1619,10\text{ cm}^{-1}$ deki triazin aromatik bileşiğinin giderildiği gözlemlenmiştir (Şekil 15-16-17-18).



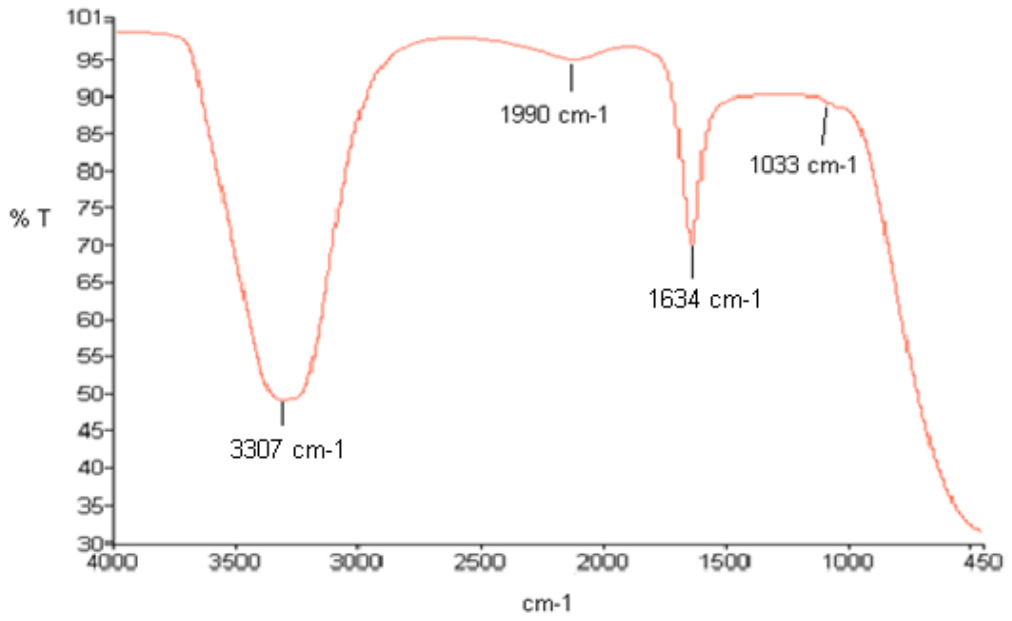
Şekil 15: Saf Everzol Blue BRF boyarmaddesinin FT-IR Spektrumu



Şekil 16: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin immobilize *M.esculanta* (Kaolin) ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu



Şekil 17: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin immobilize *M.esculanta* (Amberlit XAD-7) ile biyodegradasyonu sonrası FT-IR Spektrumu



Şekil 18: Everzol Blue BRF boyarmaddesinin immobilize *M.esculanta* (Ca-aljinat) ile biyodegradasyonu sonrası sonrası FT-IR Spektrumu

4. SONUÇ

Modern bir tekstil fabrikasının bir saatte çevreye deşarj ettiği atık su miktarı 300-500 m³ arasında değişmektedir. Her ne kadar organik kirli atık su üreten birçok işletmenin kirlilik yoğunluğuna kıyasla tekstil endüstrisi atık suları fazla kirli değilmiş gibi bir izlenim bıraksalar da, aşırı yüksek miktarlarda üretildiğinde çevre için korkunç bir kirlilik birikimi ifade etmektedirler. Bunun yanı sıra hidrolik yükleri de yüksek düzeydedir.

Yüksek hacimli ve bileşimi büyük değişimler gösteren tekstil atık suları çevre kirlenmesine neden olan boyarmaddeler ve toksik bileşikler içermektedir. Boyarmaddelerin çevre şartlarına dayanıklı olmasının istenmesi ve tekstil atık sularında boyarmaddelerin karışık olarak bulunmasından geleneksel arıtım yöntemleriyle arıtılmaları pek kolay değildir. Bu nedenle, son zamanlarda bu atık suların arıtılmasında maliyeti düşük ve uygulanabilirliği yüksek biyolojik giderim prosesleri tercih edilmektedir. Biyolojik giderim prosesleri arasında geniş oranda yapısal olarak farklı kirleticileri yıkabilme özelliklerinden dolayı beyaz çürükçül mantarlar çalışılmaktadır. Amacımız, insanoğlunun moda tutkusu yüzünden mükemmel kimya, mükemmel boyarmadde, parlak renk ve solmaz tekstil ürünleri şeklinde yapılan ilerlemelerin giderilemez boyarmadde şekline dönüp kara parçalarını ve yüzey sularını rengârenk fakat biyolojik yaşamı imha eden ürünlere dönüşmemesidir.

Bu çalışmada; Everzol Blue BRF boyarmaddesinin üç farklı beyaz çürükçül fungus (*Morchella esculanta*, *Pleurotus ostreatus* ve *Coprinus plicatilis*) ile giderimi araştırıldı. Boyarmadde konsantrasyonları; 100 mg/L, 75 mg/L, 50 mg/L, 25 mg/L, 10 mg/L aralıklarında çalışıldı. 10 mg/L konsantrasyonundaki Everzol Blue BRF % 100 yıkıma uğrattığı bulundu. Sonraki çalışmada; boyarmadde kirliliği göz önünde bulundurularak bu organizmanın farklı destek materyallerine (Kaolin, Amberlit XAD-7, Ca-aljinat) immobilize edildi.

Serbest hücrelerle yapılan çalışmadaki FT-IR analizinde 3306 cm⁻¹'de –OH piki H bağı nedeniyle yayvan olarak gözlemlenmiştir. Saf Everzol Blue BRF

boyarmaddesinin FT-IR spektrumunda 2934,9 cm^{-1} 'deki N-H pikinin giderildiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, 1635 cm^{-1} 'de C=O (karbonil) pikinin var olduğu görülmüştür. 1619 cm^{-1} 'deki triazin aromatik bileşiğinin giderildiği gözlemlenmiştir. Everzol Blue BRF boyarmaddesini *Pleurotus ostreatus* % 92, *Coprinus plicatilis* % 92, *Morchella esculanta* % 99 giderime uğratmıştır. En iyi giderime sahip fungus türü *Morchella esculanta* olarak tespit edilmiştir. İmmobilizasyon çalışmasında; Ca-aljinat ile immobilize edilmiş organizmalar 96 saat sonunda boyarmaddeyi % 94 oranında giderdi (10,0 mg/L). Kaolin immobilize edilmiş *Morchella esculanta* 96 saat sonunda boyarmaddeyi % 90 giderdi (10,0 mg/L). Amberlit XAD-7 ile immobilize edilmiş organizmalar 96 saatte boyarmaddeyi % 77 oranında biyolojik giderime (10,0 mg/L) uğratmıştır. FT-IR analizinde 3307 cm^{-1} de -OH piki -H bağı nedeniyle yayvan olarak gözlemlendi. Ayrıca, yıkım sonrasında 1634 cm^{-1} C=O (karbonil) pikinin var olduğu tespit edilmiştir. 1548.78 cm^{-1} deki diazo bileşiklerinin ve 1619,10 cm^{-1} deki triazin aromatik bileşiğinin giderildiği gözlemlenmiştir. En iyi destek materyali Ca-aljinat olarak tespit edilmiştir.

Bu araştırmalar sonucunda, seçilen *Morchella esculanta* beyaz çürükçül fungusunun kirletici olan tekstil atık sularındaki ve diğer sanayi kuruluşlarındaki boyarmaddeleri biyolojik arıtmada etkili olarak kullanılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

5. KAYNAKLAR

- Aehle, W., “Enzymes in industry—production and applications”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 79, 484 pp, (2004).
- Aksu Z., “Reactive dye bioaccumulation by *Saccharomyces cerevisiae*”, *Process Biochem.*, 38, 1437-1444, (2003).
- Anjaneyulu Y., Chary N.S., Raj D.S.S., “Decolourization of industrial effluents available methods and emerging technologies-a review”, *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 4, 245-273, (2005).
- Ball, A.S., Betts, W.B., Mccarthy, A.J., “Degradation of lignin-related compounds by actinomycetes”, *Applied and Environmental Microbiology*, 55, 1642-1644, (1989).
- Başer, İ., İnanıcı, Y., *Boyar Madde Kimyası*, İstanbul: Marmara Üniversitesi, pp. 215, (1990).
- Banat, M., Nigam, P., and Marchant, R., “Microbial Decolorization of Textile- Dye- Containig Effluents”, *A Review, Bioresource Technology*, 58, 217-227, (1996).
- Baughmann, G.L., Weber, E.J., “Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products”, *Environmental Science and Technology* 28, 267-276, (1994).
- Bouyakoub, A.Z., Kacha, S., Lartiges, B.S., Bellebia, S., Derriche, Z., “Treatment of reactive dye solutions by physicochemical combined process”, *Desalination and Water Treatment*, 12, 202-209, (2009).
- Birgöl A., “Tekstil atıksu arıtımında ileri oksidasyon proseslerinin kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Bursa, (2006).
- Blanquez, P., Casas, N., Font, X., Gabarrell, X., Sarra, M., Caminal, G. And Vicent, T., “Machanism of Textile Metal Dye Biotransformation by *Trametes versicolor*.” *Water Res.*, 38: 2166-2172, (2004).
- Chung, K. T., Stevens, S. E. J., “Degradation of azo dyes by environmental microorganisms and helminths”, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 12:, 2121-2132, (1993).
- Cırık, K., “Farklı elektron alıcıların anaerobik renk giderme verimine etkisi”, Doktora tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Isparta,140 s, (2010).

- Cing, S., "Tekstil Boyalarının Renginin Gideriminde Mikroorganizma Kullanımı", Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, (2001).
- Ckhakraborty, S., Purkait, M. K., Dasgupta, S., De, S. and Basu, J. K. "Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD", *Sep. Purif. Technol.*, 30, 141-151, (2003).
- Conneely, A., Smyth, W. F., McMullan, G., "Metabolism of the phthalocyanine textile dye remazol turquoise blue by *Phanerochaete chrysosporium*", *FEMS Microbiology Letters*, 179, 333-337, (1999).
- Crini, G., "Non-conventional low-cost adsorbants for dye removal", *Biores. Technol.*, 97, 1061-1085, (2006).
- Crips, C., Bumpus, J. A., ve Aust, S. D., "Biodegradation of Azo and Heterocyclic Dyes by *P. chrysosporium*", *Applied En. Microbiol.*, 56, 1114-1118, (1990).
- Dawkar, V.V., Jadhav, U.U., Tamboli, D.P., Govindwar, S.P., "Efficient industrial dye decolorization by *Bacillus* sp. VUS with its enzyme system". *Ecotoxicol Environ*, 73, 1696-1703, (2010).
- Dervakos, G. A., Webb, C., "On the merits of viable-cell immobilization", *Biotech. Adv.*, 9, 559-612, (1991).
- Deveci, T., Unyayar, A., and Mazmanci, M.A., "Production of Remazol Brilliant Blue R Decolourising Oxygenase from the Culture Filtrate of *Funalia trogii* ATCC 200800", *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, 30, 25-32, (2004).
- Dong, X. J., Du, Z. I., and Zhu, C., "Decolorization of Direct Black 22 by *Aspergillus ficuum*", *J. Environ. Sci-China.*, 13, 472-475, (2001).
- Doralice, S. L., and Regina, T. R., "Decolorization of Textile Indigo Dye by Ligninolytic Fungi", *Journal of Biotechnology*, 89, 141-145, (2001).
- Dos Santos, A. B., Cervantes, F. J., Van Lier, J. B., "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters perspectives for anaerobic biotechnology", *Bioresearch Technology*, 98, 2369-2385, (2007).
- Dönmez, G., "Bioaccumulation of reactive textile dyes by *Candida tropicalis* growing in molasses medium", *Enzyme and Microbial Technology*, 30, 363- 366. (2002).
- Edens, W.A., Goins, T. Q., Dooley, D., Henson, J.M., "Purification and characterization of secreted laccase of *Gaeumannomyces graminis* var. *tritici*.", *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 3071-3074, (1999).

- Forgacs, E., Cserhati, T., ve Oros, G., "Removal of synthetic dyes from wastewaters", *A review, Environ. Int.* 30, 953-71, (2004).
- Fu, Y. and Viraraghavan, T., "Removal of a dye from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*", *Water Qual. Res. J. Can.*, 35, 95-111, (2000).
- Glenn, J. K., Gold, M.H., "Decolorization of several polymeric dyes by the lignin degrading basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*", *Applied and Environmental Microbiology*, 45, 1741-1747, (1983).
- Golob, V., Vinder, A., Simonic, M., "Efficiency of coagulation/flocculation method for treatment of dye bath effluents", *Dyes and Pigments*, 67, 93-97, (2005).
- Hai, F. I., Yamamoto, K., Fukushi, K., "Hybrid treatment systems for dye wastewater", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 37, 315-377, (2007).
- Hao, O. J., Kim, H., Chang, P. C., "Decolorization of wastewater", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30, 449-505, (2000).
- Heinfling, A., Martinez, M. J., Martinez, A. T., Bergbauer, M., Szewzyk, U., "Purification and characterization of peroxidases from the dye-decolorizing fungus *Bjerkandera adusta*", *FEMS Microbiology Letters*, 165, 43-50, (1998).
- Illanes, A., *Enzyme Biocatalysis, Principles and Applications*, Dordrecht:Springer, 391 pp., (2008).
- Işık, M., Sponza, D.T., "Decolorization of azo dyes under batch anaerobic and sequential anaerobic/aerobic conditions, Journal of Environmental Science and Health", *Part A-Toxic/Hazard. Substances and Environmental Engineering*, 39, 1107-1127, (2004).
- Jadhav, JP., Phugare, S.S., Dhanve, R.S., Jadhav, S.B., "Rapid biodegradation and decolorization of Direct Orange 39 (Orange TGLL) by an isolated bacterium *Pseudomonas aeruginosa* strain BCH", *Biodegradation*, 21, 453-463, (2010).
- Joo, D. J., Shin, W.S., Choi, J. H., Choi, S. J., Kim, M. C., Han, M. H., Ha, T. W., Kim, Y. H., "Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic polymer", *Dyes and Pigments*, 73, 59-64, (2007).
- Joshi, M., Purwar, R., "Developments in new processes for colour removal from effluent", *Rev. Prog. Color.* 34, 58-71, (2004).
- Kapdan, I., Kargi, F., McMullan, G. and Marchant R., "Comparison of White- Rot Fungi Cultures for Decolorization of Textile Dye Stuffs", *Bioproc. Eng.*, 22, 347-351, (2000).

- Kapdan, I.K., Kargı, F., McMullan, G. and Marchant, R., “Effect of Environmental Conditions on Biological Decolorization of Textile Dyestuff by *Coriolus versicolor*”, *Enzyme Microb. Technol.*, 26, 381–387, (2000).
- Keck, A., Klein, J., Kudlich, M., Stolz, A., Knackmuss, H.J., Mattes, R., “Reduction of azo dyes by redox mediators originating in the naphthalenesulfonic acid degradation pathway of *Sphingomonas sp.* strain BN6.”, *Applied Environmental Microbiology*, 63, 3684-3690, (1997).
- Kirby, N., Marchant, R., McMullan, G., “Decolourisation of synthetic textile dyes by *Phlebia tremellusa*”, *FEMS Microbiology Letters*, 188, 93-96, (2000).
- Kocaer, F. O. and Alkan, U., “Boyar Madde İçeren Tekstil Atık Sularının Arıtım Alternatifleri”, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 1, 47-55, (2002).
- Kulla, H. G., Klausener, F., Meyer, U., Ludeke, B., Leisinger T., “Interference of aromatic sulfo groups in the microbial degradation of the azo dyes orange I and orange II”, *Arch. Microbiol.*, 135, 1-7, (1983).
- Koumanova, P., Stephen, P. P., Allen, J., Gallagher, K. and Healy, M. G., “Biosorption from Aqueous Solutions by Eggshell Membranes and *Rhizopus oryzae*: Equilibrium and Kinetic Studies”, *J. Chem. Technol. Biot.*, 77, 539-545, (2002).
- Kourkoutas, Y., Bekatorou, A., Banat, I.M., Marchant, R., Koutinas, A.A., “Immobilization technologies and support materials suitable in alcohol beverages production”, *a review, Food Microbiology*, 21, 377-397, (2004).
- Kumar, M. N. V. R., Sridhar, T. R., Bhavani, K. D., Dutta, P. K., “Trends in colour removal in textile mill effluents”, *Colourage*, 40, 25–34, (1998).
- Lee, E.G., Mueller, J.C., Walden, C.C., “Decolorization of bleached kraft mill effluents by *algae*”, *Tappi J.*, 61, 59-62, (1978).
- Lourenço, N. D., Novais, J. M., Pinheiro, H.M., “Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor”, *Journal of Biotechnology*, 89, 163-174, (2001).
- Lopez, C., Mielgo, I., Moreira, M.T., Feijoo, G. and Lema J.M., “Enzymatic Membrane Reactors for Biodegradation of Recalcitrant Compounds, Application to Dye Decolourisation”, *J. Biotechnol.*, 99, 249-257, (2002).
- Manning, B. W., Cerniglia, C. E. and Federle, T. W., “Metabolism of the benzidine-based azo dye Direct Black 38 by human intestinal mikrobiota”, *Appl. Environ. Microb.*, 1, 10-15, (1985).

- Mazmanci, M. A., Unyayar, A. and Ekiz, H. I. "Decolorization of Methylene Blue by White Rot Fungus *Coriolus versicolor*", *Fresen. Environ. Bull.*, 11, 1-5, (2002).
- Mazmanci, M. A. and Ünyayar, A., "Decolourisation of Reactive Black 5 by *Funalia trogii* immobilised on *Luffa cylindrica* sponge", *Process Biochem.*, 40, 337-342, (2005).
- Minussi, R. C., Moraes, S. G., Pastore, G.M. and Duran, N., "Biodecolorization Screening of Synthetic Dyes by Four White Rot Fungi in a Solid Medium: Possible Rol of Siderophores", *Lett Appl Microbiol.*, 33, 21-5, (2001).
- Miranda, M. P., Benito, G. G., Cristobal, N. S. and Nieto, C. H., "Color Elimination from Molasses Wastewater by *Aspergillus niger*", *Bioresource Technol.*, 57, 229-235, (1996).
- Mou D. G., Lim K. K. and Shen, H. P., "Microbial Agents for Decolorization of Dye Wastewater", *Biotechnol. Adv.*, 9, 613-622, (1991).
- Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu M., and Kettrup A., "Decolorization of Disperse Red 354 Azo Dye in Water by Several Oxidation Processes-A Comparative Study", *Dyes and Pigments*, 60, 61-68, (2004).
- Nigam, P. and Marchant, R., "Selection of the Substratum for Composing Biofilm System of Textile Decolourizing Bacteria", *Biotechnol. Lett.*, 17, 993-996, (1995).
- Nyanhongo, G.S., Gomes, J., Gubitz, G.M., Zvauya, R., Read, J. and Steiner, W., "Decolorization of Textile Dyes by Laccase from a Aewly Isolated Starin of *Trametes modesta*", *Water Res.*, 36, 1449-1456, (2002).
- Ogawa, T. and Yatome, C., "Biodegradation of Azo Dyes in Multistage Rotating Biological Contactor Immobilized by Assimilating Bacteria", *Bull. Environ. Contam. Tox.*, 44, 561-566, (1990).
- O'Mahony, T., Guibal, E. and Tobin, J. M., "Reactive dye Biosorption by *Rhizopus arrhizus* Biomass", *Enzyme Microb. Technol.*, 31, 456-463, (2002).
- O'Neill, C., Lopez, A., Esteves, S., Hawkes, F.R., Hawkes, D.L., Wilcox, S., "Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent", *Applied Microbiology Biotechnology*, 53, 249-254, (2000).
- Pandey, A., Singh, P., Lyengar, L., "Review Bacterial decolorization and degradation of azo dyes", *Int Biodeter Biodegradation*, 59, 73-84, (2007).
- Pointing, S. B., Bucher, V. V. C., Vrijmoed, L. L. P., "Dye decolorization by subtropical *Basidiomycetous* fungi and the effect of metals on decolorizing ability", *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 16, 199-205, (2000).

- Rafii, F., Franklin, W., Cerniglia, C. E., "Azoreductase activity of anaerobic bacteria isolated from human intestinal microflora", *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 2146-2151, (1990).
- Rafii, F., Cerniglia, C. E., "Localization of the azoreductase of *Clostridium perfringens* by immuno-electron microscopy", *Current Microbiology*, 27, 143-145, (1993).
- Rai, H.S., Bhattacharyya, M.S., Singh, J., Bansal, T.K., Vats, P. and Banerjee, U.C., "Removal of dyes from the effluent of textile and dyestuff manufacturing industry: A review of emerging techniques with reference to biological treatment", *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 35, 219-238, (2005).
- Rajaguru, P., Vidya, L., Baskarasethupathi, B., Kumar, P. A., Palanivel, M., Kalaiselvi, K., "Genotoxicity evaluation of polluted ground water in human peripheral blood lymphocytes using the comet assay", *Mutation Research*, 517, 29-37, (2002).
- Reife, A., Freeman, H. S., "Environmental chemistry of dyes pigments", *Wiley*, New York, (1996).
- Rodriguez, E., Pickard, M. A. and Duhalt, R. V., "Industrial Dye Decolorization by Lignolytic Fungi", *Curr. Microbiol.*, 38, 27-32, (1999).
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P., "Studies on the Production of Enzymes by White-Rot Fungi for the Decolourisation of Textile Dyes", *Enzyme Microb.Tech.*, 29, 575-579, (2001).
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant R., Nigam, P., "Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with A Proposed Alternative", *Bioresource Technology*, 77, 247-255, (2001).
- Robinson, T., Chandran, B. and Nigam, P. "Studies on the Production of Enzymes by White-Rot Fungi for the Decolourisation of Textile Dyes", *Enzyme Microb.Tech.*, 29: 575-579, (2001).
- Semple, K. T., Cain, R. B., Schmidt, S., "Biodegradation of aromatic compounds by *microalgae*", *FEMS Microbial Letters*, 170, 291-300, (1999).
- Senthilkumar, M., Gnanaprasam, G., Arutchelvan, V., Nagarajan, S., "Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate", *Chemical Engineering Journal*, 166, 10-14, (2011).
- Shaw, C. B., Carliell, C. M., Wheatley, A. D., "Anaerobic/aerobic treatment of coloured textile effluents using sequencing batch reactors", *Water Research*, 36, 1993-2001, (2002).

- Shin, K. S., Oh, I. K. and Kim, C. J., "Production and Purification of Remazol Brilliant Blue R Decolorizing Peroxidase from the Culture Filtrate of *Pleurotus ostreatus*", *Appl. Environ. Microb.*, 63, 1744-1748, (1997).
- Slokar, Y. M. and Majcen Le Marechal, A., "Methods of Decoloration of Textile Wastewaters", *Dyes and Pigments*, 37, 335-356, (1998).
- Smyth, W. F., Mcclean, S., O'kane, E., Banat, I., McMullan, G., "Application of electrospray mass spectrometry in the detection and determination of remazol textile dyes", *Journal of Chromatography A*, 854, 259-274, (1999).
- Socha, K., "Treatment of Textile Effluents", *Textile Month*, 12, 52-56, (1991).
- Strickland, A. F. and Perkins, W. S. "Decolorization of Continious Dyeing Wastewater by Ozonation", *Textile Chemist and Colorist*, 27, 11-15, (1995).
- Stolz, A., "Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes", *Applied and Environmental Microbiology*, 56, 69-80, (2001).
- Supaka, N., Juntongjin, K., Damronglerd, S., "Microbial decolorization of reactive azo dyes in a sequential anaerobic-aerobic system", *Journal of Chemical Engineering*, 99, 169-176, (2004).
- Swamy, J., Ramsay, J. A., "The evaluation of white rot fungi in the decolorization of textile dyes", *Enzyme and Microbial Technology*, 24, 130-137, (1999).
- Şen, S., and Demirer, G. N., "Anaerobic Treatment of Real Textile Wastewater With a Fluidized Bedreactor", *Water Research*, 37, 1868-1878, (2003).
- Telke, A. A., Kalyani, D. C., Dawkar, V. V., Govindwar, S. P., "Influence of organic and inorganic compounds on oxidoreductive decolorization of sulfonated azo dye C.I. reactive orange 16", *J. Hazard. Mater.*, 172, 298-309, (2009).
- Turhan, G.D, "Azo boyarmaddelerinin fotokimyasal prosesler ile giderimi", Yük. Lis. Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Malatya, (2006).
- TTTSD., Türkiye Tekstil Terbiye Sanayicileri Derneği, *IPPC Tekstil Sanayi için En Uygun Teknikler (MET) Referans Dokümanı ve İlgili Yönetmelikler*, İstanbul: META Basım Matbaacılık Hizmetleri,747,(2002).
- Uğurlu, M., "Kâğıt Endüstrisi Atık Sulardan Lignin ve Fenol'ün Perlit Minerali İle Giderimi", *Ekoloji Çevre Dergisi*, 47, 11-16, (2003).
- Unyayar, A., Mazmanci, M. A., Atacag, H., Erkurt, E. A. and Coral, G. "A Drimaren Blue X3LR Dye Decolorizing Enzyme from *Funalia trogii*: One Step Isolation and Identification", *Enzyme Microb.Tech.*, 36, 10–16, (2005).

- Unyayar, A., Mazmanci, M.A., Erkurt, E.A., Atacag, H. and Gizir, A.M., “Decolorization Kinetics of the Azo Dye Drimaren Blue X3LR by Laccase.” *React. Kinet.Catal.L.*, 86, 99-107 (2005).
- Uzal, N., Yılmaz, L., and Yetiş, Ü., “İndigo Boyama Atıklarının Ön Arıtımı: Kimyasal Çöktürme Ön Filtrasyon Süreçlerinin Karşılaştırılması”, 6. *Ulusal Çevre Müh. Kongresi*, 429-437,(2005).
- Uzal N., “Recovery and reuse of indigo dyeing wastewater using membrane technology”, Doktora tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2007).
- Van der Zee, F. P., “Anaerobic azo dye reduction”, Ph.D. Thesis, *Wageningen University*, Wageningen, The Netherlands, 142p, (2002).
- Verma A. K., Dash R. R., Bhunia P., “A review on chemical coagulation/flocculation technologies for removal of colour from textile wastewaters”, *Journal of Environmental Management*, 93, 154-168, (2012).
- Welham, A.,”The theory of dyeing (and the secret of life)”, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 116, 140-143, (2000).
- Weisburger, J. H., “Comments on the history and importance of aromatic and heterocyclic amines in public health”, *Mutation Research*, (506-507), 9–20, (2002).
- Wong, Y. and Yu, J. “Laccase-Catalyzed Decolorization of Synthetic Dyes”, *Water Res.*, 33, 3512-3520, (1999).
- Wrong, P.K., Yuen, P.Y., “Decolorization and biodegradation of methyl red by *Klebsiella pneumonia RS-13*”, *Water Research*, 30, 1736-1744, (1996).
- Yatome, C., Matsufuru, H., Taguchi, T., Ogawa, T., “Degradation of 4'-dimethylaminoazobenzene-2-carboxylic acid by *Pseudomonas stutzeri*”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 39, 779-781, (1993).
- Yesilada Ö., “Decolorization of Crystal Violet by Fungi and Commercial Horseradish Peroxidase” , *Tr. J. of Biology*, 20, 129-138, (1996).
- Yesilada Ö., Özcan B., “Decolorization of Orange II Dye the Crude Culture Filtrate of White Rot Fungus, *Coriolus versicolor*”, *Tr. J. of Biology*, 22, 463-476 (1998).
- Yesilada, O., Cing, S. and Asma, D. “Decolourisation of the Textile Dye Astrazon Red FBL by *Funalia trogii* Pellets”, *Bioresource Technol.*, 81, 155-157, (2002).
- Young, L. and Yu, J. “Ligninase-Catalysed Decolorization of Synthetic Dyes”, *Water Res.*, 31, 1187-1193, (1997).
- Zahrim A. Y., Tizaoui C., Hilal N., “Evaluation of several commercial synthetic polymers as flocculant aids for removal of highly concentrated C.I. Acid Black 210 dye”, *Journal of Hazardous Materials*, 182, 624-630, (2010).

Zimmermann, T., Kulla, H., Leisinger, T., "Purification and properties of orange ii-azoreductase from *Pseudomonas* Kf46".", *Experientia*, 38, 1380, (1982).

Zissi, W., Hybertus, G., Pavlou, S., "Biodegradation of P-amino azo.", *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, 19, 49-55, (1997).

6. ÖZGEÇMİŞ

SİNEM ERGÜN

Doğum tarihi ve yeri: 18.03.1989 ELAZIĞ
E-mail: snmergn@hotmail.com
Medeni hali: Bekâr
Dili: İngilizce
İletişim Adresi: Barbaros cad.orkide apt.kat:2 daire:5 DENİZLİ

EĞİTİM / ÖĞRETİM

Kimya Lisans: Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
Denizli

Kimya Yüksek Lisans: Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli

ESERLER

A.Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler:

A1. *M.esculanta* 'nın Farklı Taşıyıcılara İmmobilizasyonu ve İmmobilize Hücrelerle Reaktif Orange 16'in Biyolojik Giderim Metabolitlerinin Araştırılması, **Sinem Ergün**, Kübra Çıkrıkçı, Yasin Abdüloğlu, Buğra Dayı, Hatice Ardağ Akdoğan 15.Kromatografi Kongresi UŞAK/TÜRKİYE, 2015

A2. *M.esculanta* Tarafından Everzol Mavisinin Serbest ve Farklı Taşıyıcılara İmmobilize Edilmiş Kesikli Çalkalamalı Sistemlerdeki Biyolojik Gideriminin Araştırılması, **Sinem Ergün**, Hatice Ardağ Akdoğan 15.Kromatografi Kongresi UŞAK/TÜRKİYE, 2015

A3. *Coprinus plicatilis* İle Boyarmadde Giderimine Aminoasitlerin Etkisi; Hatice Ardağ Akdoğan, **Sinem Ergün**, Merve Canpolat Topuz; Kromatografi 2013 Kongresi Bursa/TÜRKİYE, 2013

B. Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

B1:Removal of Everzol Blue BRF By Different Carrier With Immobilized *M.esculanta* In The Batch Shaking Systems,Hatice Ardağ Akdoğan, Sinem Ergün Bakü/AZERBEYCAN,2015