

**PCB BİYODEGRADASYONU İÇİN YENİ BİR BİYOSORBENTİN
KULLANIM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI**

Özlem KUZU

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE BİLİMLERİ**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**EYLÜL 2013
ANKARA**

Özlem KUZU tarafından hazırlanan “PCB BİYODEGRADASYONU İÇİN YENİ BİR BİYOSORBENTİN KULLANIM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI” adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Yrd. Doç. Dr. Meltem YILMAZ

.....

Tez Danışmanı, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Çevre Bilimleri Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. M. Yakup ARICA

.....

Biyoloji Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Meltem YILMAZ

.....

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Doç. Dr. Gamze YÜCEL İŞİLDAR

.....

Çevre Bilimleri Anabilim Dalı, Gazi Üniversitesi

Tez Savunma Tarihi: 20/ 09 /2013

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans Derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Şeref SAĞIROĞLU

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilgilerin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Özlem KUZU

**PCB BİYODEGRADASYONU İÇİN YENİ BİR BİYOSORBENTİN
KULLANIM POTANSİYELİNİN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Özlem KUZU

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 2013

ÖZET

Bu çalışmada, poliklorobifenillerin (PCB) giderimi için, beyaz çürükçül fungus *Lentinus concinnus* kullanılmıştır. Yedi indikatör PCB'nin (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 ve 194) giderimi araştırılmıştır. Üç farklı besi ortamı içinde, fungal misel ve plektenkima elde edilmiştir: Saboroud sıvı besiyeri (SB), azot sınırlı besi yeri (MAS) ve glukozu arttırılmış azot sınırlı besi yeri (GMAS). Fungal PCB toleransı araştırılmış ve besi yerinin toleransa etkisi, GMAS>SB>MAS olarak tespit edilmiştir. Misellerle toplam PCB giderim oranları, GMAS için %88,80, SB için %86,99 ve MAS için %58,76 olarak bulunmuştur. Plektenkima ile, toplam PCB giderimi, GMAS için %91,40, SB için %91,20 ve MAS için %90,60 olarak bulunmuştur. Toplam PCB giderimine, biyosorpsiyonun katkısı, miseller için %42,99-56,16, plektenkima için %95,84-97,28 aralığındadır. En yüksek giderim, misel ve plektenkima için sırasıyla, PCB 28 ve PCB 194 ile elde edilmiştir. Plektenkimanın kültür yaşının PCB giderimine etkisi araştırılmış ve kültür yaşı ilerledikçe giderim oranının %100'e yükseldiği gözlenmiştir. Sonuç olarak, bu çalışma ile, fungal plektenkimanın PCB gideriminde, yüksek verimle kullanılabileceği belirlenmiştir.

Bilim Kodu : 903.1.023

Anahtar Kelimeler : *Lentinus concinnus*, beyaz çürükçül fungus, PCB toleransı,
PCB Giderimi, Plektenkima

Sayfa Adedi : 104

Tez Yöneticisi : Yrd. Doç. Dr. Meltem YILMAZ

SEARCHING UTILIZATION POTENTIAL OF A NEW BIOSORBENT FOR PCB BIODEGRADATION

(M.Sc. Thesis)

Özlem KUZU

GAZİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
September 2013

ABSTRACT

In this study, *Lentinus concinnus*, white-rot fungus was used for removal of polychlorobiphenyls (PCBs). Removal of seven indicator congeners (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180 and 194) were investigated. Fungal mycelium and plectenchyma were obtained in three different media: Sabouraud broth (SB), nitrogen limiting medium (MAS) and nitrogen limiting medium containing extra glucose (GMAS). Fungal tolerance to PCBs was investigated and the effect of growth medium on tolerance was found as GMAS>SB>MAS. Total PCB removal rates with mycelium were 88,80 % for GMAS, 86,99 % for SB and 58,76 % for MAS. Total PCB removal rates with plectenchyma were found as 91,40 % for GMAS, 91,20 % for SB and 90,60 % for MAS. The contribution of biosorption to the total PCB removal were determined as, 42,99 - 56,16 % for mycelium and 95,84 – 97,28 % for plectenchyma. The highest removal rate was obtained with PCB 28 and PCB 194, for mycelium and plectenchyma, respectively. The effect of culture age of plectenchyma on the PCB removal was investigated and it was observed that, the removal rates increased to 100% as the cultures aged. As a result, with this study, it was determined that fungal plectenchyma can be used in PCB removal with high efficiency.

Science Code : 903.1.023

**Key Words : *Lentinus concinnus*, white-rot fungus, PCB Tolerance, PCB
Removal, Plectenchyma**

Page Number : 104

Adviser : Assist. Prof. Dr. Meltem YILMAZ

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında bilgi birikimini, deneyimlerini, zamanını paylaşan teşvikleriyle benim yanımda olan değerli danışman hocam, Sayın Yrd. Doç. Dr. Meltem YILMAZ'a teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni her konuda destekleyen sevgili ANNEM'e, BABAM'a ve ABLAM'a en içten duygularıyla teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	vi
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xiii
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL YAKLAŞIMLAR	3
2.1. PCB'nin Genel Özellikleri.....	3
2.1.1. PCB'lerin fiziksel özellikleri.....	4
2.1.2. PCB'lerin kimyasal yapısı.....	5
2.1.3. PCB'lerin üretim tarihçesi.....	14
2.1.4. PCB'lerin kullanım alanları.....	16
2.1.5. PCB'lerin canlılar üzerindeki etkileri.....	19
2.1.6. Ülkemizde PCB ilgili yasal düzenlemeler.....	25
2.1.7. PCB'lere ilişkin uluslararası düzenlemeler.....	28
2.1.8. PCB'lerin mevcut giderim yöntemleri.....	30
2.1.9. Biyosorpsiyon.....	33
2.1.10. Biyodegradasyon.....	33
2.1.11. Funguslarla PCB degradasyon.....	35
2.2. Beyaz Çürükçül Funguslar.....	37
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	43
4. MATERYAL VE METOD.....	49
4.1. Kullanılan PCB ve Kimyasallar.....	49

	Sayfa
4.2. Fungus Kùltürü.....	49
4.3. Kullanılan Cihazlar.....	50
4.4. Kullanılan Besi Ortamları.....	50
4.5. Misel ve Plektenkima Üretimi.....	52
4.6. Fungusun PCB Toleransı.....	54
4.7. Misellerle PCB Giderimi.....	56
4.8. Plektenkima ile PCB Giderimi.....	57
4.9. Plektenkima Kùltür Yaşının PCB Giderimine Etkisi.....	58
4.10. PCB Ekstraksiyonu.....	59
4.11. Gaz Kromatografisi Analizi.....	60
4.12. PCB Gideriminin Hesaplanması.....	61
5. SONUÇLAR.....	63
5.1. Fungusun PCB Toleransı.....	63
5.2. Misellerle Toplam PCB Giderimi.....	66
5.3. Misellerle PCB Türlerinin Giderim Oranları.....	68
5.4. Plektenkima ile Toplam PCB Giderimi.....	71
5.5. Plektenkima ile PCB Türlerinin Giderim Oranları.....	74
5.6. Plektenkima Kùltür Yaşının PCB Giderimine Etkisi.....	78
6. TARTIŞMALAR.....	81
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	104

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1	Klor atom sayısına göre PCB'lerin fiziksel özellikleri.....5
Çizelge 2.2.	Tüm PCB'lerin IUPAC numaraları ve klor atomu pozisyonları.....7
Çizelge 2.3.	PCB 'lerin genel özellikleri.....9
Çizelge 2.4.	İntikatör PCB 28'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları.....10
Çizelge 2.5.	İntikatör PCB 52'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları.....10
Çizelge 2.6.	İntikatör PCB 101'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları.....10
Çizelge 2.7.	İntikatör PCB 118'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları.....11
Çizelge 2.8.	İntikatör PCB 138'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları.....11
Çizelge 2.9.	İntikatör PCB 153'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları.....11
Çizelge 2.10.	İntikatör PCB 180'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları.....12
Çizelge 2.11.	Dioksin-benzeri PCB'lerin 1998 ve 2005 TEF değerleri.....14
Çizelge 2.12.	Literatürde belirtilen toplam PCB üretimi.....15
Çizelge 2.13.	PCB'ler için kapalı uygulamalar.....16
Çizelge 2.14.	Türkiye'deki PCB'li teçhizatın tahmini miktarları.....17
Çizelge 2.15.	Yarı kapalı PCB uygulamaları.....18
Çizelge 2.16.	PCB'lerin açık uygulamaları.....19
Çizelge 2.17.	Ankara'da yaşayan anne sütü ve yağ dokusunda PCB düzeyleri (ng/g yağ ağırlığı bazında).....21
Çizelge 2.18.	İngiltere'de bazı gıda gruplarında tespit edilen PCDD/F ve PCB konsantrasyonları.....24
Çizelge 2.19.	Ülkemizde yapılan çalışmada kırmızı et ve tavuk etlerinin PCDD/F ve PCB konsantrasyonları (pg TEQ/g yağ)24
Çizelge 2.20.	Gıda maddelerindeki bazı maksimum limitler.....25
Çizelge 2.21.	PCB'lerle ilgili mevcut ulusal yasal uygulamalar.....27

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.22. PCB farklı türler için ABD EPA tarafından tanımlandığı yöntemler.....	31
Çizelge 2.23. Organik bileşiklerin parçalanmasında rol alan bitkisel ve mikrobiyal enzimler. Bakteriler (B), mantarlar (M) olarak kısaltılmıştır.....	36
Çizelge 2.24. Bazı beyaz çürükçül fungusların içinde ligninolitik peroksidazların dağılımı.....	41
Çizelge 3.1. Klorlu bifenil konjenerlerinin beyaz çürükçül fungus tarafından bireysel degradasyonu.....	43
Çizelge 4.1. <i>Lentinus concinnus</i> fungusunun taksonomik sınıflandırılması.....	49
Çizelge 4.2. Patates Dekstroz Agar (PDA) katı besi yerinin bileşenleri ve hazırlanışı.....	50
Çizelge 4.3. Sabouraud sıvı besi yeri (SB).....	51
Çizelge 4.4. Modifiye edilmiş azot sınırlı sıvı besi yerinin (MAS) bileşimi.....	51
Çizelge 4.5. Glukoz eklenen modifiye azot sınırlı sıvı besi yeri (GMAS).....	52
Çizelge 4.6. PCB toleransı deneyleri.....	55
Çizelge 4.7. Misellerle PCB giderimi deneyleri.....	57
Çizelge 4.8. Plektenkima ile PCB giderimi deneyleri.....	58
Çizelge 4.9. Kültür yaşının PCB giderimine etkisi deneyleri.....	58
Çizelge 4.10. Kullanılan GC-µECD cihazı ve analiz şartları.....	60
Çizelge 5.1 SB ortamında elde edilen biyokütle miktarı ve bağıl büyüme oranları.....	63
Çizelge 5.2. GMAS ortamında elde edilen biyokütle miktarı ve bağıl büyüme oranları.....	63
Çizelge 5.3. MAS ortamında elde edilen biyokütle miktarı ve bağıl büyüme oranları.....	64
Çizelge 5.4. Misellerle % PCB giderimi sonuçları.....	66
Çizelge 5.5. Plektenkima ile % PCB giderimi sonuçları.....	72

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1.	Poliklorlanmış bifenillerin yapısı.....6
Şekil 2.2.	Planar (A) ve non-planar (B) PCB'lerin kimyasal yapıları.....6
Şekil 2.3.	Tetraklorodibenzo-p-dioksin ve furanın yapısı.....13
Şekil 2.4.	Dünyada toplam PCB üretiminin yıllara göre dağılımı.....15
Şekil 2.5.	Deniz besin zinciri toksinlerin biyolojik birikimi.....23
Şekil 2.6.	Yakma fırınları kullanarak yapılan bertaraf prosesleri.....31
Şekil 2.7.	Örnek PCB degradasyon şeması.....34
Şekil 4.1.	A) Prosenkima, B) Pseudoparankima54
Şekil 5.1.	Farklı PCB konsantrasyonlarında ve farklı besi ortamlarında fungal biyokütle üretiminin bağıl değişimi.....64
Şekil 5.2.	Miselle PCB giderimine biyosorpsiyon ve biyodegradasyonun katkısı.....67
Şekil 5.3.	Farklı PCB başlangıç konsantrasyonlarında miselle % PCB giderimi.....67
Şekil 5.4.	Misellerle PCB türlerinin giderim sonuçları.....69
Şekil 5.5.	Misel ile PCB biyosorpsiyonu oranları.....71
Şekil 5.6.	Plektenkima ile PCB giderimine biyosorpsiyon ve biyodegradasyonun katkısı.....73
Şekil 5.7.	Farklı PCB başlangıç konsantrasyonlarında plektenkima ile % PCB giderimi.....73
Şekil 5.8.	Plektenkima ile PCB türlerinin giderim sonuçları.....75
Şekil 5.9.	Plektenkima ile PCB biyosorpsiyonu oranları.....77
Şekil 5.10.	SB ortamında yetiştirilen plektenkimanın kültür yaşının giderime etkisi78
Şekil 5.11.	MAS ortamında yetiştirilen plektenkimanın kültür yaşının giderime etkisi.....79
Şekil 5.12.	GMAS ortamında yetiştirilen plektenkimanın, kültür yaşının giderime etkisi.....79

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 5.1. Plektenkima	54

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
g	Gram
g/m^2	Gram/metrekare
kDA	Kilodalton (moleküler ağırlık)
kg	Kilogram
kg/L	Kilogram/litre
Kow	Oktanol/su bölünme katsayısı
mg	Miligram
mg/kg	Miligram/kilogram
μM	Mikrometre
ng/g	Nanogram/gram
ng/m^3	Nanogram/metreküp
ng/L	Nanogram/litre
pg	Piko gram
pg/g	Piko gram/gram
pH	Potansiyel hidrojen
ppm	Milyonda kısım
sa	Saat
%	Yüzde

Kısaltmalar	Açıklama
AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
CB	Klorobifeniller
CNC	Sis-nonaklardan
DDT	Dikloro-difenil-trikloroetan
EPA	Çevre Koruma Ajansı
EÜAŞ	Elektrik Üretim Anonim Şirketi
FAO	Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü
α-HCH	Alfa heksaklorosikloheksan
β-HCH	Beta heksaklorosikloheksan
HBB	Hekzabromobifenil
HCB	Hekzaklorobenzen
HRP	Horseradish peroksidaz
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
KOK	Kalıcı Organik Kirlleticiler
LiP	Lignin peroksidaz
MnP	Mangan peroksidaz
PAH	Polisiklik aromatik hidrokarbonlar
PCB	Poliklorlu bifeniller
PCDD	Poliklorlu dibenzo-dioksinler
PCDF	Poliklorlu dibenzo-furanlar
PeBDE	Pentabromodifenil eter
PVC	Polivinil klorür
SSCB	Sovyet Sosyalist Cumhuriyetler Birliği
TCDD	Tetraklorodibenzo-p-dioksin
TCDF	Tetraklorodibenzofuran
TEDAŞ	Türkiye Elektrik Dağıtım Anonim Şirketi
TEF	Toksik Eşdeğer Faktörü

Kısaltmalar**Açıklama****TEİAŞ**

Türkiye Elektrik İletim Anonim Şirketi

TEQ

Toksik eşdeğerlik miktarı

TeBDE

Tetrabromodifenil eter

TNC

Trans-nonaklardan

UNIDO

Birleşmiş Milletler Endüstriyel Gelişim

Organizasyonu

VP

Çok yönlü peroksidadlar

WHO

Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Günümüzde teknolojik gelişmelerin hızla artması ve insan faaliyetleri sonucunda ortaya çıkan kirleticilerin tür ve miktarlarının artış göstermesi çevre kirliliğine neden olmaktadır. Özellikle sanayi devriminin başlamasıyla çevrenin doğal yapısı bozulmaya başlamıştır ve ekosistemde değişiklikler meydana gelmiştir. Çevredeki bazı kirleticiler, Kalıcı Organik Kirleticiler (KOK) olarak adlandırılmıştır. KOK'lar, küresel olarak dünyaya dağılmış olup, sediment, hava, toprak ve biyota gibi çevresel ortamda bulunmakta ve tüm dünyada insanlar KOK'lara maruz kalmaktadır [Vav Leeuwen, 2013]. 23 Mayıs 2001 tarihinde, 91 katılımcı ülke tarafından, Kalıcı Organik Kirleticiler hakkında olan, Stockholm Sözleşmesi imzalanmıştır. Bu sözleşmede 12 madde KOK olarak tanımlanmıştır. Bunlar; dioksin, furan, poliklorlu bifeniller (PCB), aldrin, dieldrin, endrin, dikloro-difenil-trikloroetan (DDT), klordan, heksaklorobenzen (HCB), mireks, toksafen ve heptaklordur [Bilcke, 2002]. Stockholm Sözleşmesi, bu kimyasalların aşamalı olarak kaldırılması ve seviyelerinin düşürülmesi amacıyla yapılmıştır. Sözleşmenin etkinliğini izlemek için, Küresel İzleme Programı kurulmuştur ve mevcut laboratuvar çalışmalarında, KOK izleme kalitesini desteklemek amacıyla başlatılmıştır [De Boer, 2008].

PCB'ler, 209 farklı konjenerleri (türü) oluşturmak için, klorlu bifenil molekülü içeren bileşiklerin bir sınıfıdır [Beaudette, 1998]. Bu moleküller çoğunlukla elektrik ekipmanları, hidrolik sıvılar, yumuşatıcılar veya yangın geciktirici olarak kullanılmıştır [Pieper ve Seeger, 2008; Xing, 2010]. Yaygın kullanımları nedeniyle PCB'ler çevreye yayılarak, toprak ve sedimentte birikimlere neden olarak, toksisitesi yüksek oranlı ekosistem sağlığı için tehdit oluşturmaktadır [Dercova, 2009]. Endüstriyel devrimin çevreye yıkıcı etkisi, artan miktarda salınan kimyasallar, özellikle polibrominatlı ve poliklorlu organik bileşikler olmuştur [Teuten, 2009]. PCB teknik karışım bileşenlerinin az bir kısmı, yaklaşık 80-100 PCB bileşeni tabiatta mevcuttur [Maervoet, 2004]. PCB'ler, ticari olarak 1930'lu ve 1980'li yıllar arasında, dünya çapında üretilmiştir. 1960'ların sonlarında, Japonya'da meydana gelen, 14.000 kişinin etkilendiği PCB kontamine olmuş pirinç yağından kaynaklanan Yusho hastalığı, hala günümüzde popülasyon etkilerini devam

ettirmektedir [Masuda, 1998; Todaka, 2007]. PCB'ler tüm çevresel ortamlarda (iç ve dış mekandaki hava, yüzey ve yer altı suyu, sediment, toprak ve gıda) ve aynı zamanda canlı organizmalar, insan sütü ve kanda tespit edilmiştir [Donaldson, 2010; Hopf, 2009; Mikszewski, 2004; Xing, 2009]. PCB üretimi ve kullanımı 1979 yılında ABD'de yasaklandı [Field ve Sierra-Alvarez, 2008]. ABD'de, Monsanto Sanayi Kimya Şirketi (PCB / PCT üretiminde, % 98 ile pazarın lideri) 1977 yılında üretim ve ihracatını sonlandırdı ve Japonya'da Kaneclor (KC) adı altında pazarlanan PCB'lerin üretimi, kullanımı ve ithalatı 1972 yılında yasaklandı [Fiedler, 1997]. Ancak 1985 yılından sonra, Avrupa'da ve ABD'de tamamen PCB'lerin kullanımlarında kısıtlamaya gidilmiştir. Günümüzde 50 ppm'den (0,5 mg/kg) fazla PCB içeren alanların saptanmasına ve önlenmesine yönelik çalışmalar yapılmakta ise de, PCB içeren transformatör veya kapasitörlere rastlanmaktadır [UNIDO, 2005]. Stockholm Sözleşmesi'ne göre 2025'e kadar PCB'lerin kullanımlarının tamamen durdurulması ve kirlenmiş alanların iyileştirme çalışmalarının tamamlanması hedeflenmiştir [UNEP, 1998].

PCB'lerin giderilmesinde beyaz çürükçül mantarların kullanılabileceği anlaşılmıştır. Beyaz çürükçül mantarların sahip olduğu hücre dışı enzim sistemleri, özellikle klor içeren hidrokarbonlar gibi degradasyona dirençli olduğu bilinen kalıcı birçok bileşiği (PAH'lar, PCB'ler, tekstil boya ları vb.) parçalayabilmektedir [Demir, 2006; Kapdan, 2000; Bumpus, 1985]. Beyaz çürükçül funguslar lakkaz, mangan peroksidaz ve lignin peroksidaz gibi lignin yıkımından sorumlu enzimleri sentezler [Ohkuma, 2001]. PCB degradasyonunda kullanılan bazı mantarlar türleri arasında; *Phanerochaete chrysosporium*, *Lentinus tigrinus*, *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versikolor* veya bazı filamentöz *Ascomycetous* türleri bulunmaktadır [Kubatova, 2001; Ruiz-Aguilar, 2002; Kamei, 2006a; Tigini, 2009; Federici, 2012]. Literatürlerde birçok beyaz çürükçül fungus türünün PCB degradasyonu için kullanılabileceği ortaya konmuştur. Bu tez çalışmasında, beyaz çürükçül fungus olan *Lentinus concinnus* türünün, indikatör PCB'leri degradasyonu araştırılmaktadır.

2. KURAMSAL YAKLAŞIMLAR

2.1. PCB'nin Genel Özellikleri

PCB'ler, 12 adet kalıcı organik kirletici grubundan biridir. KOK'lar, biyolojik ve kimyasal parçalanmaya karşı yüksek dirençleri sayesinde, doğaya karıştığında, uzun süreler ortamda bozulmadan kalır ve besin zinciri ile üst basamaklara aktararak, biyolojik birikime neden olur. KOK'ların, hayvan ve insanların dokularında birikmeleriyle, küresel boyutta bir çevre ve sağlık sorunu oluşmaktadır [ÇOB, 2010]. PCB'ler günümüzde, çevreye büyük ölçüde dağılmış olup, hava, su, toprak ve canlı organizmalar da dahil olmak üzere ekosistemin neredeyse her yerinde tespit edilmektedir. PCB'lerin kimyasal kararlılığı diğer birçok organik bileşiğin aksine, onları mikrobiyolojik degradasyona (biyodegradasyon) karşı dirençli kılar ve toprak ve sedimanlarda uzun süre varlığını korumasına izin verir [Frukawa ve Fujihara, 2008]. Lipofilik olması ve yapısal kararlılığı sebebiyle, PCB besin zincirinde daha yüksek seviyelerde birikmeler gösterir [Pinto, 2008]. Biyolojik birikim nedeniyle özellikle yaban hayatı ve insan sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır [Borja, 2005; Frukawa ve Fujihara, 2008].

PCB'ler ilk kez 1929 yılında ticari amaçla kullanılmaya başlanmıştır. PCB'ler, 50 yıl boyunca yaygın olarak üretilen yağlar, dielektrik sıvılar ve yumuşatıcılar gibi çeşitli endüstriyel uygulamalar için kullanılan toksik çevresel kirleticilerdendir. Dünya çapında PCB'ler, 1,7 milyon ton'dan fazla üretilmiş ve önemli bir miktarı çevreye salınmıştır [Seeger ve Pieper, 2009]. PCB'lere ait ilk çevresel sorun, İsveçli araştırmacı Sören Jensen'in, 1966 yılında, balık ve kartal numunelerinde yaptığı pestisit analizinde, ortalama 200 adet belirlenemeyen bileşiği bulmasıyla ortaya çıkmıştır [Jensen, 1966].

2.1.1. PCB'lerin fiziksel özellikleri

PCB fiziksel ve kimyasal yapısından dolayı geniş uygulama alanlarına sahiptir. PCB bileşenleri kokusuz, tatsız, soluk sarı renktedir. Bunlar, klor gazı ile bifenilin, elektrofilik klorlanması ile oluşturulur.

Önemli özellikleri şunlardır:

- Oda sıcaklığında sıvıdır.
- Yoğunluk: 1,182-1,566 kg/L
- Düşük su çözünürlüğü; organik çözücülerde kolayca çözünür.
- Yüksek yanma noktası: 170-380 °C
- Düşük elektrik iletkenliği
- Çok yüksek ısı iletkenliği
- Son derece yüksek ısı ve kimyasal direnç [Fiedler, 1997].

Genel olarak, klorlama derecesi artınca lipofilik erime artar, buhar basıncı ve suda çözünürlük azalır. Böylece, tüm PCB'ler lipofiliktir ve suda az çözünür bulunmaktadır. Aroclor'lar için su çözünürlükleri 0,0027-0,42 ng/L aralığında tespit edilmiştir [Fiedler, 1997]. İçme suyu sistemlerinde PCB'ler için Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından belirtilen geçerli maksimum düzey 0,5 ppm'dir, ticari balıkçılık yapılan sulardaki PCB oranı 0,17 ppm'den fazla olamaz ve havadaki PCB sınırı 1-50 ng/m³'tür [US EPA, 2005].

Çizelge 2.1.'de PCB'lerin fiziksel özellikleri hakkında veriler bulunmaktadır. Bu verilere bakıldığında PCB'lerin klorlama derecesi arttıkça kaynama noktası artmakta ancak buharlaşma, buharlaşma basıncı ve çözünürlük derecesi azalmaktadır.

Çizelge 2.1. Klor atom sayısına göre PCB'lerin fiziksel özellikleri [Erickson, 1997]

PCB Homologları	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (25°C'de Pa)	Sudaki Çözünürlüğü (25°C'de g/m ³)	Log Kow	Buharlaşma (25°C'de g/m ² .sa)
Bifenil	71	259	4,9	9,3	4,3	0,92
MonoCB	25-77,9	285	1,1	4,0	4,7	0,25
DiCB	24,4-149	312	0,24	1,6	5,1	0,065
TriCB	28-87	337	0,054	0,65	5,5	0,017
TetraCB	47-180	360	0,012	0,26	5,9	4,2x10 ⁻³
PentaCB	76,5-124	381	2,6x10 ⁻³	0,099	6,3	1,0x10 ⁻³
HegzaCB	77-150	400	5,8x10 ⁻⁴	0,038	6,7	2,5x10 ⁻⁴
HeptaCB	122,4-149	417	1,3x10 ⁻⁴	0,014	7,1	6,2x10 ⁻⁵
OktaCB	159-162	432	2,8x10 ⁻⁵	5,5x10 ⁻³	7,5	1,5x10 ⁻⁶
NonaCB	182,8-206	445	6,3x10 ⁻⁶	2,0x10 ⁻³	7,9	3,5x10 ⁻⁶
DekaCB	305,9	456	1,4x10 ⁻⁴	7,6x10 ⁻⁴	8,3	8,5x10 ⁻⁷

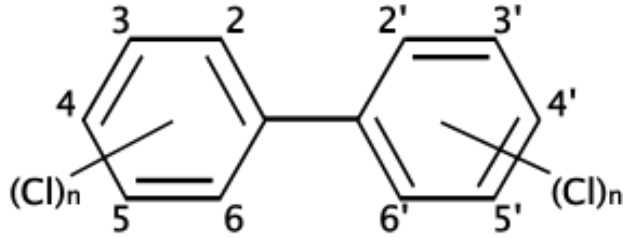
CB: Klorobifeniller

Oktanol-su partiyon katsayısı (log Kow) değeri 6'dan büyük olunca yüksek klorlu PCB'ler atmosferdeki partiküllerde, toprakta ve sedimentlerde; düşük klorlu PCB türleri ise gaz fazında bulunurlar. Toprakta yüksek klorlu ve havada da düşük klorlu PCB türleri bulunmaktadır. Yüksek klorlu PCB'ler mikrobiyal anaerobik deklorasyona uygun olduğundan anoksik sedimentler genellikle düşük klorlu PCB türleri bakımından fazladır [Dönmez, 2012].

2.1.2. PCB'lerin kimyasal yapısı

PCB'ler, her biri altı karbon atomu içeren iki benzen halkasından oluşan bir molekül olan bifenile bağlı, 1-10 arasında değişen klor atomundan oluşan organik bileşikler olarak tanımlanabilir. Kimyasal formülü $C_{12}H_{10-x}Cl_x$ 'dir [Wiegel ve Wu, 2000]. İçerdiği klor atomlarının sayısına göre PCB grupları "homologlar" olarak isimlendirilir [Akduman, 2009]. Klorların fenil halkası içinde bağlandığı noktaya göre yapılan isimlendirmeye "izomer" olarak adlandırılır ve toplam 46 adettir [Cindoruk, 2007].

Poliklorlu bifennillerin genel formülü aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.1. Poliklorlanmış bifennillerin yapısı

Şekil 2.1.'e bakıldığında;

Para pozisyonu: Klor atomları 4 ve 4' bağlanır.

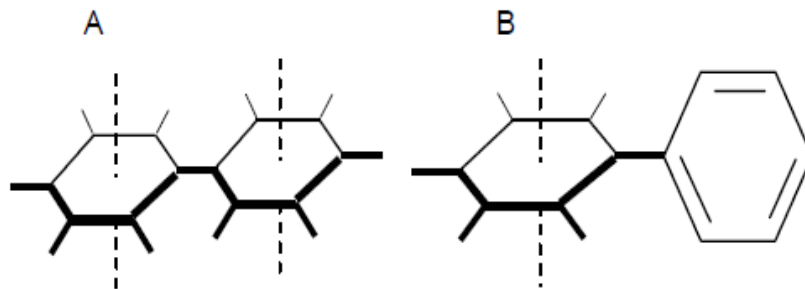
Orto pozisyonu: Klor atomları 2,2',6 ve 6' bağlanır.

Meta pozisyonu: Klor atomları 3,3',5 ve 5' bağlanır.

PCB'ler bağlanma pozisyonuna göre iki grupta toplanır:

Planar (Yere paralel): orto pozisyonuna bağlı klor atomu içermez;

Non-planar (Yere dikey): orto konumunda klor atomu içeren PCB'ler. Planar veya non-planar olması PCB'lerde biyolojik etkilerinin derece ve yönünü belirlemede etkilidir [Seyran, 2008; Smithwick, 2003].



Şekil 2.2. (A) Planar ve (B) Non-planar PCB'lerin kimyasal yapıları [Seyran, 2008]

PCB'lerin teorik olarak 209 tane farklı bileşeni (konjeneri) bulunmaktadır. Bunların 130 bileşeni ticari olarak kullanılmakta ve ticari karışımlarda 50-90 farklı bileşen içermektedir [WHO, 1993]. PCB'ler genel olarak bileşenlerin klorlama yüzdelere göre piyasaya sürülmektedir. Bunlar Aroclor (ABD), Chlorextol (ABD), Clophen (Almanya), Dykanol (ABD), Fenclor (İtalya), Inerteen (ABD), Kanechlor (Japonya),

Noflamol (ABD), Phenoclor (France), Pyralene (Fransa), Pyranol (ABD), Santotherm (Japonya), Sovol (SSCB), Therminol (ABD) [Anonim, 1993].

Aroclor serilerinde 4 rakamlı bir kod kullanılır. İlk iki rakamı karışımın bifenil olduğunu gösterir, son iki rakamı da ağırlıkça klorlama yüzdesini gösterir. Örnek; Aroclor 1234, 1240, 1245, 1260 ve 1268 PCB gibi. Aroclor 1268, yapısında %68 oranında klor içermekte ve kendisinden daha küçük değerde olan Aroclor 1245'den daha çok klorlanmış olduğunu gösterir. PCB'lerde klor sayısı arttıkça bileşiğin toksisitesi ve yıkıma karşı dirençliği de artmaktadır [Cloete ve Celliers, 1999]. Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) tarafından non-orto, mono-orto ve di-orto yapılarına göre numaralandırma sistemi geliştirilmiş [Skorfuig, 1994] ve günümüzde IUPAC sistemi kullanılmaktadır.

Çizelge 2.2. Tüm PCB'lerin IUPAC numaraları ve klor atomu pozisyonları [Ballschmiter ve Zell, 1980]

No.	Yapısı	No.	Yapısı	No.	Yapısı	No.	Yapısı
MonoCB		TetraCB		PentaCB		HegzaCB	
1	2	52	2,2',5,5'	107	2,3,3',4',5	161	2,3,3',4,5',6
2	3	53	2,2',5,6'	108	2,3,3',4,5'	162	2,3,3',4',5,5'
3	4	54	2,2',6,6'	109	2,3,3',4,6	163	2,3,3',4',5,6
		55	2,3,3',4	110	2,3,3',4',6	164	2,3,3',4',5',6
DiCB		56	2,3,3',4'	111	2,3,3',5,5'	165	2,3,3',5,5',6
4	2,2'	57	2,3,3',5	112	2,3,3',5,6	166	2,3,4,4',5,6
5	2,3	58	2,3,3',5'	113	2,3,3',5',6	167	2,3',4,4',5,5'
6	2,3'	59	2,3,3',6	114	2,3,4,4',5	168	2,3',4,4',5',6
7	2,4	60	2,3,4,4'	115	2,3,4,4',6	169	3,3',4,4',5,5'
8	2,4'	61	2,3,4,5	116	2,3,4,5,6		
9	2,5	62	2,3,4,6	117	2,3,4',5,6	HeptaCB	
10	2,6	63	2,3,4',5	118	2,3',4,4',5	170	2,2',3,3',4,4',5
11	3,3'	64	2,3,4',6	119	2,3,4,4',6	171	2,2',3,3',4,4',6
12	3,4	65	2,3,5,6	120	2,3',4,5,5'	172	2,2',3,3',4,5,5'
13	3,4'	66	2,3',4,4'	121	2,3',4,5',6	173	2,2',3,3',4,5,6
14	3,5	67	2,3',4,5	122	2',3,3',4,5	174	2,2',3,3',4,5,6'
15	4,4'	68	2,3',4,5'	123	2',3,4,4',5	175	2,2',3,3',4,5',6
		69	2,3',4,6	124	2',3,4,5,5'	176	2,2',3,3',4,6,6'
TriCB		70	2,3',4',5	125	2',3,4,5,6'	177	2,2',3,3',4',5,6
16	2,2',3	71	2,3,4',6	126	3,3',4,4',5	178	2,2',3,3',5,5',6
17	2,2',4	72	2,3',5,5'	127	3,3',4,5,5'	179	2,2',3,3',5,6,6'
18	2,2',5	73	2,3',5',6			180	2,2',3,4,4',5,5'
19	2,2',6	74	2,4,4',5	HegzaCB		181	2,2',3,4,4',5,6
20	2,3,3'	75	2,4,4',6	128	2,2',3,3',4,4'	182	2,2',3,4,4',5,6'
21	2,3,4	76	2',3,4,5	129	2,2',3,3',4,5	183	2,2',3,4,4',5',6

Çizelge 2.2. (Devam) Tüm PCB'lerin IUPAC numaraları ve klor atomu pozisyonları

22	2,3,4'	77	3,3',4,4'	130	2,2',3,3',4,5'	184	2,2',3,4,4',6,6'
23	2,3,5	78	3,3',4,5	131	2,2',3,3',4,6	185	2,2',3,4,5,5',6
24	2,3,6	79	3,3',4,5'	132	2,2',3,3',4,6'	186	2,2',3,4,5,6,6'
25	2,3',4	80	3,3',5,5'	133	2,2',3,3',5,5'	187	2,2',3,4',5,5',6
26	2,3',5	81	3,4,4',5	134	2,2',3,3',5,6	188	2,2',3,4',5,6,6'
27	2,3',6			135	2,2',3,3',5,6'	189	2,3,3',4,4',5,5'
28	2,4,4'	PentaCB		136	2,2',3,3',6,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
29	2,4,5	82	2,2',3,3',4	137	2,2',3,4,4',5	191	2,3,3',4,4',5',6
30	2,4,6	83	2,2',3,3',5	138	2,2',3,4,4',5'	192	2,3,3',4,5,5',6
31	2,4',5	84	2,2',3,3',6	139	2,2',3,4,4',6	193	2,3,3',4',5,5',6
32	2,4',6	85	2,2',3,4,4'	140	2,2',3,4,4',6'		
33	2',3,4	86	2,2',3,4,5	141	2,2',3,4,5,5'	Okta CB	
34	2',3,5	87	2,2',3,4,5'	142	2,2',3,4,5,6	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
35	3,3',4	88	2,2',3,4,6	143	2,2',3,4,5,6'	195	2,2',3,3',4,4',5,6
36	3,3',5	89	2,2',3,4,6'	144	2,2',3,4,5',6	196	2,2',3,3',4,4',5',6
37	3,4,4'	90	2,2',3,4',5	145	2,2',3,4,6,6'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
38	3,4,5	91	2,2',3,4',6	146	2,2',3,4',5,5'	198	2,2',3,3',4,5,5',6
39	3,4',5	92	2,2',3,5,5'	147	2,2',3,4',5,6	199	2,2,3,3',4',5,5',6
		93	2,2',3,5,6	148	2,2',3,4,5,6'	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
TetraCB		94	2,2',3,5,6'	149	2,2',3,4',5',6	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
40	2,2',3,3'	95	2,2',3,5',6	150	2,2',3,4',6,6'	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
41	2,2',3,4	96	2,2',3,6,6'	151	2,2',3,5,5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
42	2,2',3,4'	97	2,2',3',4,5	152	2,2',3,5,6,6	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
43	2,2',3,5	98	2,2',3,4,6	153	2,2',4,4',5,5'	205	2,3,3',4,4',5,5',6'
44	2,2',3,5'	99	2,2',4,4',5	154	2,2',4,4,5,6'		
45	2,2',3,6	100	2,2',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'	NonaCB	
46	2,2',3,6'	101	2,2',4,5,5'	156	2,3,3',4,4',5	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
47	2,2',4,4'	102	2,2',4,5,6'	157	2,3,3',4,4',5'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
48	2,2',4,5	103	2,2',4,5',6	158	2,3,3',4,4',6	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
49	2,2',4,5'	104	2,2',4,6,6'	159	2,3,3',4,5,5'		
50	2,2',4,6	105	2,3,3',4,4'	160	2,3,4',4,5,6	Deka CB	
51	2,2',4,6'	106	2,3,3',4,5			209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6

CB= Klorobifeniller

Çizelge 2.3.'de PCB'lerin genel yapısı ve bileşikler görülmektedir. PCB'lerin klor derecesi artıka moleküler kütle ve klor yüzdesi artış göstermektedir. İzomerler ise homolog (klor derecesine göre sınıflandırma) içerisindeki klorun yerini göstermektedir.

Çizelge 2.3. PCB'lerin genel özellikleri [Fiedler, 1997]

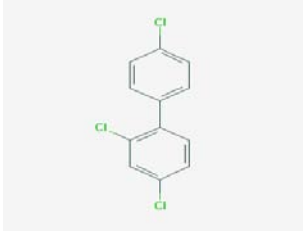
Moleküler Formül	İsim Klorobifeniller	İzomer Sayısı	IUPAC-NO.	Moleküler Kütle	Klor %'si
C ₁₂ H ₉ Cl	Mono	3	1-3	188.65	18.79
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	Di	12	4-15	233.10	31.77
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	Tri	24	16-39	257.54	41.30
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	Tetra	42	40-81	291.99	48.65
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	Penta	46	82-127	326.43	54.30
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	Hegza	42	128-169	360.88	58.93
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	Hepta	24	170-193	395.32	62.77
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	Okta	12	194-205	429.77	65.98
C ₁₂ HCl ₉	Nona	3	206-208	464.21	68.73
C ₁₂ Cl ₁₀	Deka	1	209	498.66	71.10

İndikatör PCB'ler

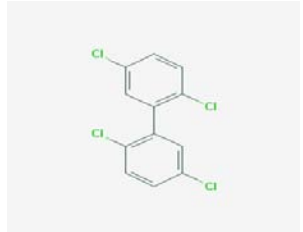
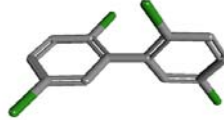
Ülkemizin de dahil olduğu 2001 yılında imzalanan Stockholm sözleşmesi göre, çeşitli laboratuvarlardan gelen veri sonuçlarının kolay bir şekilde karşılaştırılması ve ortak bir zemin oluşturmak için, 7 PCB bileşeni (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 ve 180) indikatör bileşik olarak seçilmiştir ve 2025 yılına kadar tüm PCB'lerin ortadan kaldırılması amaçlanmıştır [Acara, 2006].

Genellikle, pratik ve ekonomik nedenlerle, söz konusu yedi PCB bileşeni, Avrupa'da çevresel etkilenebilirliği değerlendirmek için izlenmektedir. Bu bileşenler genellikle çevresel ve biyolojik sistemlerde sabit olarak kabul edilir [Barbounis, 2012]. Bunlar biyotik ve abiyotik matris içinde baskın türler oldukları için, bütün PCB'leri temsil ettiği varsayılır [Storelli ve Perrone, 2010]. Aşağıdaki çizelgelerde indikatör PCB'lerin şekilleri görülmektedir.

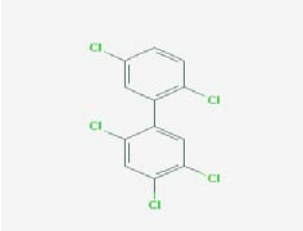
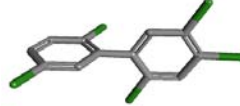
Çizelge 2.4. İntikatör PCB 28'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları
[<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>]

PCB 28 (2,4,4'-Triklorobifeniller) (Formül=$C_{12}H_7Cl_3$)	
2 boyutlu Hali	3 Boyutlu Hali
	

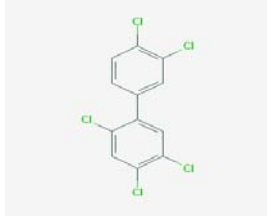
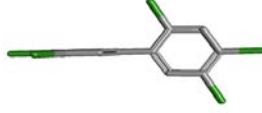
Çizelge 2.5. İntikatör PCB 52'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları
[<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>]

PCB 52 (2,2',5,5'-Tetraklorobifeniller) (Formül=$C_{12}H_6Cl_4$)	
2 boyutlu Hali	3 Boyutlu Hali
	

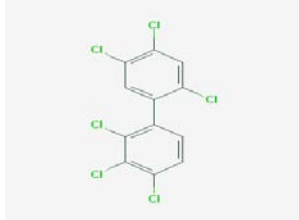
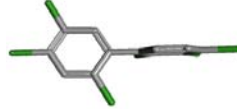
Çizelge 2.6. İntikatör PCB 101'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları
[<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>]

PCB 101 (2,2',4,5,5'-Pentaklorobifeniller) (Formül=$C_{12}H_5Cl_5$)	
2 boyutlu Hali	3 Boyutlu Hali
	

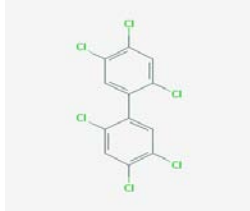
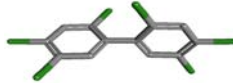
Çizelge 2.7. İntikatör PCB 118'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları
[<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>]

PCB 118 (2,3',4,4',5-Pentaklorobifeniller) (Formül=$C_{12}H_5Cl_5$)	
2 boyutlu Hali	3 Boyutlu Hali
	

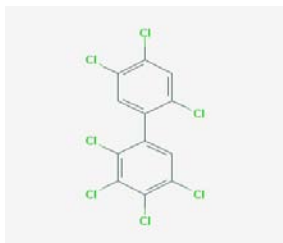
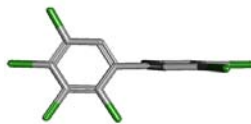
Çizelge 2.8. İntikatör PCB 138'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları
[<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>]

PCB 138 (2,2',3,4,4',5'-Hegzaklorobifeniller) (Formül=$C_{12}H_4Cl_6$)	
2 boyutlu Hali	3 Boyutlu Hali
	

Çizelge 2.9. İntikatör PCB 153'ün iki ve üç boyutlu moleküler yapıları
[<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>]

PCB 153 (2,2',4,4',5,5'-Hegzaklorobifeniller) (Formül=$C_{12}H_4Cl_6$)	
2 boyutlu Hali	3 Boyutlu Hali
	

Çizelge 2.10. İntikatör PCB 180'nin iki ve üç boyutlu moleküler yapıları
[http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov]

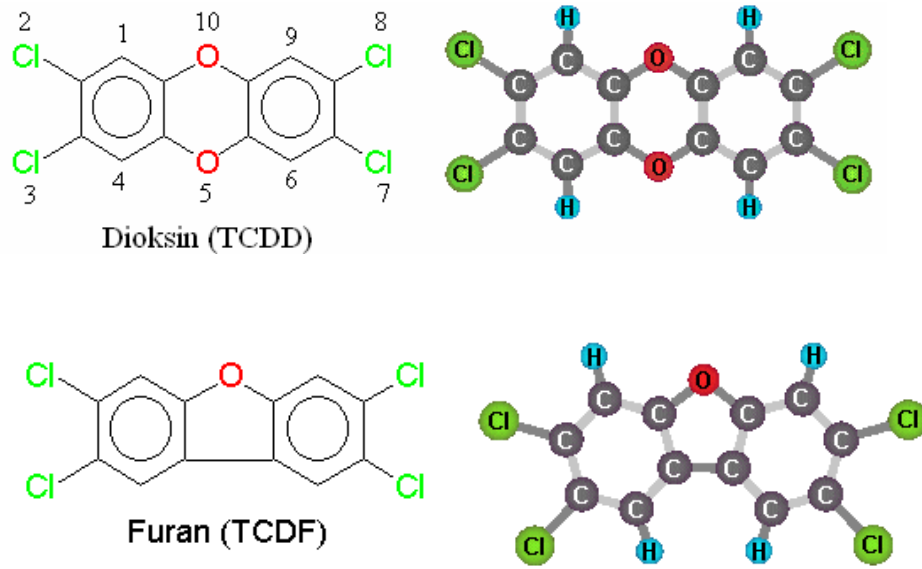
PCB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-Heptaklorobifeniller) (Formül=$C_{12}H_3Cl_7$)	
2 boyutlu Hali	3 Boyutlu Hali
	

Dioksin ve benzeri bileşikler

Dioksin ve benzeri bileşikler doğada bulunabilen insan ve hayvan sağlığını tehdit eden toksik çevre kirleticileridir. En çok bilinen dioksinler poliklorlu-p-dioksinler (PCDD), poliklorludibenzofuranlar (PCDF) ve poliklorlubifeniller'dir [Arıkan, 2009]. Bu kimyasallar klorun farklı pozisyonlarda bağlı olması sonucunda 75 farklı dioksin, 135 furan ve 209 PCB bileşiği ortaya çıkmaktadır ve benzer yağlı gıdalarda bulunmaları ve toksikliği sebebiyle tek bir grup içerisinde değerlendirilir.

PCDD'ler 1'den 9'a kadar klor iyonlarının, karbon atomlarına bağlanmasıyla oluşur ve klor iyonlarının bağlandığı karbon atomu ile bağlanan klor iyonunun sayısına göre adlandırılır [Çiftçi, 2010; IEE, 2003] ve molekül yapısı Şekil 2.3'deki gibidir.

PCDF'lerin moleküler yapısı dibenzo-p-dioksinlerde olduğu gibidir. Ayırt edilmesi dioksin ve furanların pozisyonları ve iki benzen halkasına eklenen klor atomu ile sağlanır. Klor iyonlarının 2., 3., 7. ve 9. karbon atomlarına bağlanmasıyla oluşan türevler diğerlerine göre daha zehirlidir [Çiftçi, 2010; IEE, 2003]. Şekil 2.3'de molekül yapısı görülmektedir.



Şekil 2.3. Tetraklorodibenzo-p-dioksin ve furanın yapısı [Güneş, 2007]

Dünya Sağlık Örgütü (WHO) 1998 yılında 12 adet PCB'yi (non-orto: 77, 81, 126, 169 numaralı türlerle, mono-orto: 105, 114, 118, 123, 156, 157, 167, 189 numaralı PCB'ler) dioksin benzeri PCB'ler olarak tanımlamıştır [Van den Berg, 1998].

Toksik eşdeğerlik faktörü (TEF) ve toksik eşdeğerlik miktarı (TEQ), dioksin ve benzeri bileşiklerin zehirliliklerinin tespit edilmesinde kullanılmaktadır. Zehirliliklerinin ölçülmesi için, her bir bileşiğin miktarı ile TEF değerinin çarpılması ve çıkan değerlerin toplanması ortalama zehirlilik (TEQ) derecesini vermektedir. Genellikle dioksinli bileşiklerin zehirli dozları ağırlık (g, mg, ng, pg)/TEQ olarak kullanılır ve hesaplanması aşağıdaki eşitliğe göre (Eş. 2.1) belirlenir [Çiftçi, 2010; WHO, 1998].

$$TEQ = \sum (TCDD_i \times TEF_i) + \sum (TCDF_i \times TEF_i) + \sum (PCB_i \times TEF_i) \quad (2.1)$$

$PCDD_i$ = Poliklorodibenzo-p-dioksin

$PCDF_i$ = Poliklorodibenzofuran

PCB_i = Poliklorodibifenil

TEF = WHO-TEF değeri

TEQ = Toksik eşdeğerlik miktarı

Çizelge 2.11. Dioksin-benzeri PCB'lerin 1998 ve 2005 TEF değerleri [Türk Gıda Kodeksi, 2009]

Bileşik		1998 TEF	2005 TEF
Non-orto PCB'ler			
PCB 77	3,3',4,4'-tetraCB	0,0001	0,0001
PCB 81	3,4,4',5-tetraCB	0,0001	0,0003
PCB 126	3,3',4,4',5-pentaCB	0,1	0,1
PCB 169	3,3',4,4',5,5'-hekzaCB	0,01	0,03
Mono-orto PCB'ler			
PCB 105	2,3,3',4,4'-pentaCB	0,0001	0,00003
PCB 114	2,3,4,4',5-pentaCB	0,0005	0,00003
PCB 118	2,3',4,4',5-pentaCB	0,0001	0,00003
PCB 123	2,3,4,4',5-pentaCB	0,0001	0,00003
PCB 156	2,3,3',4,4',5-hegzaCB	0,0005	0,00003
PCB 157	2,3,3',4,4',5'-hegzaCB	0,0005	0,00003
PCB 167	2,3',4,4',5,5'-hegzaCB	0,00001	0,00003
PCB 189	2,3,3',4,4',5,5'-heptaCB	0,0001	0,00003

CB= Klorobifeniller

2.1.3. PCB'lerin üretim tarihçesi

PCB'ler doğal olarak meydana gelmeyen ancak sentetik olarak üretilen maddelerdir. PCB'ler ilk kez 1864'de sentezlenmiş, ticari olarak ise ilk defa 1929'da üretilmeye başlanmıştır [Acara, 2006]. PCB üretimi ve kullanımı yaklaşık 30 yıl önce Avrupa ve ABD'de yasaklanmasına rağmen, hala ciddi çevresel kirleticilerdendir [Turyk, 2006; Davis, 2007]. PCB'lerin dünyada toplam üretiminin yıllara göre dağılımı 1000 ton cinsinden Şekil 2.4'de görülmektedir.

Toplam PCB'ler (1000 ton)



Şekil 2.4. Dünyada toplam PCB üretiminin yıllara göre dağılımı [Breivik, 2002]

PCB'ler uzun bir süre, çeşitli sanayi kollarında kullanılmak üzere üretilmiştir. PCB üreten ülkeler bazında ilk sırayı, en çok üretimle ABD almaktadır. Çizelge 2.12.'de diğer ülkelerdeki PCB üretim miktarının, ton cinsinden değerleri ve dünya çapında elli yılı aşkın bir sürede üretilmiş olan toplam PCB miktarı görülmektedir.

Çizelge 2.12. Literatürde belirtilen toplam PCB üretimi [Breivik, 2002]

Üretici Firma	Ülke	Üretime Başlama Tarihi	Üretime Son Verilme Tarihi	Üretilen Miktar (ton)
Monsanto	ABD	1930	1977	641 242
Geneva Ind.	ABD	1971	1973	454
Kanegafuchi	Japonya	1954	1972	56 326
Mitsubishi	Japonya	1969	1972	2 461
Bayer AG	Batı Almanya	1930	1983	159 062
Prodelec	Fransa	1930	1984	134 654
S.A.Croos	İspanya	1955	1984	29 012
Monsanto	İngiltere	1954	1977	66 542
Caffaro	İtalya	1958	1983	31 092
Chemko	Çek Cumhuriyeti	1959	1984	21 482
Orgsteklo	Rusya	1939	1990	141 800
Orgsintez	Rusya	1972	1993	32 000
Xi'an	Çin	1960	1979	8 000
Toplam		1930	1993	1 324 131

2.1.4. PCB'lerin kullanım alanları

PCB'lerin kullanım alanları; tamamen kapalı sistemler, yarı kapalı sistemler ve açık sistemler olabilir. PCB'ler örneğin hidrolik sistemler, ısı transferi akışkanları, dielektrik sıvı kondansatörleri, transformatörler, yumuşatıcı yağlar ve alev geciktiriciler gibi ticari ve sınıai ürünlerde, geniş bir çeşitlilik içinde kullanılmaktadır [Hutzing, 1974]. Dünyada PCB materyalleri içeren endüstriyel ve yapısal ürünler halen kullanılmaktadır. Aynı zamanda PCB'ler ile kirlenmiş dolgu alanları, yüzey suları ve inşaat malzemeleri, dış ve iç hava kirliliği kaynaklarıdır [Liebl, 2004; Persson, 2005; Swackhamer ve Armstrong, 1986]. Ayrıca, PCB'ler şu anda üretilen boya üretiminde bir yan ürün olarak varlığını devam ettirmektedir [Hu ve Hornbuckle, 2009; Hu, 2008]. UNIDO tarafından Türkiye'de PCB üretimi gerçekleştirilmemekte ve PCB içeren herhangi bir ekipman ve/veya malzeme üretilmemekte olduğu belirtilmiştir [UNIDO, 2004].

1. Tamamen kapalı sistemler

PCB'ler normal şartlarda çevre ile direkt temas etmez, tamamen ekipmanların içinde bulunmaktadır, ancak ekipmanların bakım ve onarımı esnasında bu ekipmanların zarar görmesi durumunda, PCB emisyonları açığa çıkabilir. Çizelge 2.13.'de kapalı PCB uygulamaları görülmektedir.

Çizelge 2.13. PCB'ler için kapalı uygulamalar [UNEP, 1999]

➤ Elektrikli transformatörler
➤ Elektrikli kondansatörler
➤ Elektrik dağıtım sistemlerinde güç faktörü kondansatörleri • Aydınlatma balastları • Buzdolapları, ısı sistemleri, klimalar, saç kurutucular, su kuyusu motorları, motor start kondansatörleri • Televizyonlar ve mikro dalga fırınlar dahil elektrikli ekipmanlardaki kondansatörler
➤ Elektrikli motorlar (bazı özel sıvı soğutmalı motorlarda çok az miktarda)
➤ Elektrikli mıknatıslar (bazı sıvı soğutmalı ayırıcı mıknatıslarda çok az miktarlarda)

Transformatörler

Küçük sinyal elektrik devresinden yüksek voltajlı güç iletim sistemlerine kadar çeşitli elektrikli devrelerinin parçalarıdır [ÇOB, 2009]. Türkiye’deki PCB’li veya PCB’siz toplam transformatör sayısı 250.000-260.000 olarak tahmin edilmektedir. Bunlardan 160.000 kadarı EÜAŞ (Üretim), TEİAŞ (Taşıma), TEDAŞ (Dağıtım) gibi kamu kurumları tarafından, kalan 100.000 transformatörler ise diğer sektörler (endüstri, madencilik, demiryolu, askeri vb.) tarafından kullanılmaktadır.

Türkiye’de PCB içeren malzemelerin toplam tahmini miktarı yaklaşık 140.000 ton civarında olup, bunların içerdiği toplam PCB miktarının ise 3000-4000 ton arasında olduğu ifade edilmektedir (Kamu 1000 ton, özel sektörde 3000 ton PCB) [Acara, 2006]. Çizelge 2.14.’de Türkiye’deki tahmini PCB değerleri görülmektedir.

Çizelge 2.14. Türkiye’deki PCB’li teçhizatın tahmini miktarları [İhtisas Komisyonu 2009]

Teçhizatın tipi	Tahmini teçhizat miktarı	Ortalama ağırlık (kg/birim)	Tahmini toplam miktarlar (ton)
PCB’li transformatörler	18750	2,500	≈ 46,000
PCB ile kirlenmiş transformatörler	37500	2,500	≈ 93,000
PCB’li kapasitörler	18750	50	≈ 1,000
Toplan PCB içeren teçhizat	75,000	-	≈ 140,000

Kondansatörler

Elektrik yükünü toplamak ve tutmak için kullanılan araçlardır [ÇOB, 2009]. Türkiye’deki PCB özellikli kondansatörler ve kullanım yerleri hakkında bilgi çok azdır. Enerji sektöründe; TEİAŞ tarafından 10.000 adet kondansatör kullanıldığı bildirilmiş, EÜAŞ’ın kondansatör işlettiği ancak bunların PCB içeriği ile ilgili bilgi bulunmadığı, TEDAŞ’ın kondansatör işletmediği belirlenmiştir. Diğer sektörlerdeki kondansatör kullanımı hakkında bilgi bulunmamaktadır.

2. Yarı kapalı sistemler

PCB'lerin çevreye direkt olarak teması bulunmamaktadır. Çizelge 2.15.'de yarı kapalı sistemlerin kullanım yerleri verilmektedir.

Çizelge 2.15. Yarı kapalı PCB uygulamaları [UNEP, 1999]

Uygulamalar	Kullanım yerleri
Isı transfer sıvıları	İnorganik kimyasallar, organik kimyasallar, plastik ve sentetikler ve petrol rafinaj endüstrileri
Hidrolik sıvılar	Madencilik ekipmanları, alüminyum, bakır, çelik ve demir işleme endüstrileri
Vakumlu pompalar	Elektronik parça imalatçıları; laboratuvar, araç ve araştırma uygulamaları ve atık su deşarjları
Şalterler	Elektrik altyapı hizmetleri
Voltaj regülatörleri	Elektrik altyapı hizmetleri
Sıvı dolgulu elektrik kabloları	Elektrik altyapı hizmetleri ve özel elektrik üretim tesisleri (örneğin, askeri tesisler)
Sıvı dolgulu devre kesiciler	Elektrik hizmetleri

3. Açık sistemler

PCB'lerin çevre ile temas halinde olduğu uygulamalardır. Alıcı ortama kolaylıkla ulaşabilirler. Çizelge 2.16.'da, PCB içeren ve yaygın kullanılan açık sistemler verilmektedir.

Çizelge 2.16. PCB'lerin açık uygulamaları [UNEP, 1999]

Makine yağları ➤ Mikroskoplar için immersiyon yağı ➤ Fren balataları ➤ Kesme yağlar ➤ Yağlama yağları • Doğal gaz hava kompresörleri Yüzey kaplamaları ➤ Boyalar • Gemilerin alt kısmındaki boya ➤ Tekstil için yüzey işleme ➤ Karbonsuz kopya kağıdı (baskıya duyarlı) ➤ Yangın geciktiriciler • Tavan kaplaması üzerinde • Mobilya ve duvarlarda ➤ Toz kontrolü • Asfalt • Toz tutucu • Doğal gaz boru tesisatı	Yapıştırıcılar ➤ Özel yapıştırıcılar ➤ Suya dayanıklı duvar kaplamaları için yapıştırıcılar Akışkanlaştırıcılar ➤ Conta dolgu maddesi ➤ Beton derzlerde dolgu malzemesi ➤ PVC (polivinil klorlu plastikler) ➤ Kauçuk izolasyon maddesi • Hava de liklerinin etrafına • Kapı ve pencerelerin etrafına Mürekkepler ➤ Boyalar ➤ Matbaa mürekkebi Diğer kullanımlar ➤ İzolasyon malzemeleri ➤ Pestisitler
---	---

2.1.5. PCB'lerin canlılar üzerine etkileri

PCB'ler toprak, hava, su ve gıdalarda bulunabilen kalıcı organik kirleticilerdendir. PCB'ler fiziksel, kimyasal ve biyolojik bozunmaya karşı dirençleri sayesinde etkili organik kirleticilerden kabul edilmektedir [Ahmed, 2003; Basheer, 2004; Dai, 2010]. Diğer birçok organik bileşiklerin aksine, PCB'lerin kimyasal kararlılığı onları toprak ve sediment içerisinde uzun süre mikrobiyal biyodegradasyona direnmesine ve sürekliliğine olanak vermektedir [Furukuwa ve Fujihara, 2008].

PCB'ler pratikte suda çözünmeyen bir yapı göstermesine rağmen; hidrokarbonlar, yağlar ve diğer organik bileşenlerde kolaylıkla çözündükleri ve yağlı dokular tarafından absorbe edilebildikleri belirlenmiştir [WHO, 1993]. PCB'ler yağda çözünür oldukları için, insanların dokuları içinde birikir ve bu biyolojik birikme insan sağlığını etkilemektedir [Hopf, 2009]. PCB'ler yavaş bir şekilde aerobik ve anaerobik yollarla yıkılırlar [Abramowicz, 1990]. Hidrofobik ve stabil olan PCB

bileşenlerinin yüksek derece klorlu olanları anaerobik, düşük klorlu olanları aerobik yolla yıkımlanırlar [Abraham, 2002].

PCB'ler ile ilgili yapılan pek çok çalışmada, PCB'lerin nörotoksik, endokrin bozucu, bağışıklık sistemi baskılayıcı potansiyeli olduğuna dair kanıtlar bulunmuştur [Heilmann, 2010; Grandjean, 2001; Winneke, 1998; Harper, 1995]. PCB'lerin endokrin bozucu bir alt grubu olan tiroid hormonlarını değiştirdiğine inanılmaktadır [Toni, 2005]. Vücut içine giren PCB'ler, kan lipitleriyle; karaciğer, tiroid bezleri, bağışıklık sistemi, üreme organları ve beyin dahil olmak üzere, farklı bölgelere bu lipitler yoluyla taşınmaktadır. PCB'ler yavaş ortadan kalkar ve insanlarda birkaç yıl biyolojik yarılanma ömürleri vardır [Aly ve Doménech, 2009]. Son yapılan epidemiyolojik çalışmalarda PCB ve diğer lipofilik kirleticilerin obezite salgınına neden olabildiği belirlenmiştir [Dirinck, 2011; Lee, 2011]. Ayrıca, vücut ağırlığı kaybı dönemlerinde, lipid mobilizasyonu ile PCB konsantrasyonu artışı nedeniyle, adipoz dokuda arttığı görülmüştür [Kim, 2011]. Böyle bir fizyolojik durum sırasında, bu kirleticiler kan dolaşımı içinde bulunarak olumsuz sağlık etkilerine neden olabilirler [Chevrier, 2000; Irigaray, 2006; Kim, 2011].

PCB'lere maruz kalmanın bir yolu, kontamine gıdaların besin olarak alınması ile gerçekleşmektedir. PCB'lerin memeli canlılara ana geçiş yolu yiyecek alımıdır (%90) [Jandacek, 2005; La Rocca ve Mantovani, 2006]. Gelişimsel maruziyette; plasenta ve anne sütleri aktarımı yoluyla bu kirleticiler, nöroendokrin kontrolünde kalıcı değişikliklere sebep olabilir, yavruların beyin gelişimini ve cinsiyete özgü modeli de etkileyebilmektedir [Kaya, 2002; Chung, 2001; Steinberg, 2007]. Üreme nöroendokrinolojisindeki değişiklikleri yanında, PCB'ler motor ve öğrenme becerilerini aksatarak uzun süreli nörolojik hasarlara neden olabilmektedir [Roegge ve Schantz, 2006; Faroon, 2001; Piedrafita, 2008; Ulbric ve Stahlmann, 2004]. Ankara'da yaşayan erkek bireylere yönelik yapılan bir çalışmada 23 tanesi sağlıklı ve 22 tanesi infertil erkeklerin yağ doku örneklerinde PCDD, PCDF ve dioksin benzeri PCB değerleri saptanmıştır. Çıkan sonuçta sağlıklı grup için ortalama değer WHO-PCDD/F-TEQ ve WHO-PCBTEQ için sırasıyla, 7,2 ve 12,5 pg/g yağ çıkarken infertil grup için 7,0 ve 9,4 pg/g yağ olarak belirlenmiştir [Keski, 2009].

Çevre Koruma Ajansı (EPA) ve Uluslararası Kansere Araştırma Ajansı'na (IARC) göre, günümüzde PCB'lerin insanlar ve hayvanlar üzerinde kanserojen etkisi olmasından şüphe duyulmaktadır [Borja, 2005; Piper ve Seeger, 2008]. Araştırmacılar tarafından hayvan sistemleri üzerinde yapılan deneysel bir çalışmada, çevresel hormon bozucuların testis kanserinde risk oluşturabileceği ortaya konmuş ve özellikle PCB'ler, DDT ve benzerleri gibi organoklor insektisitlere çevresel maruziyet ile testis kanseri riski arasında ilişkiler mevcut olduğu belirtilmiştir [Boyle ve Levin, 2008]. Hardell ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada testis kanseri olan kişilerin annelerinin, kanserli olmayan kişilerin annelerinden daha yüksek PCB, HCB, trans-nonaklardan (TNC), sis-nonaklardan (CNC) ve toplam klordan serum seviyesine sahip olduğu belirlenmiştir [Hardell, 2003].

PCB, Dioksin ve benzeri bileşiklerin emzirme ile yenidoğanlara geçtiğinin belirlenmesi ve çocukların beyin gelişimi, bağışıklık sistemi üzerindeki olumsuz etkilerinin anlaşılmasından sonra, anne sütündeki PCDD/F ve PCB değerlerinin belirlenmesinin önemi artmıştır [Lanting, 1998; Weisglas-Kuperus, 2000]. Ülkemizde PCB bileşiklerinin anne sütündeki düzeylerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Çok ve ark. (2003), yapmış oldukları çalışmada, Ankara'da yaşayan annelerden alınan sütlerde indikatör PCB'lerin varlığını belirlemişlerdir. Sağlıklı annelerden süt numuneleri sağlanmış ve anne sütünde (n=32) ölçülebilir miktarda PCB'ler tespit etmişlerdir [Çok, 2003]. Başka bir çalışmada ise, adipoz dokuda (n=29) yüksek miktarda PCB 52 ve PCB 101 bileşiği ölçülmüştür [Çok, 2004].

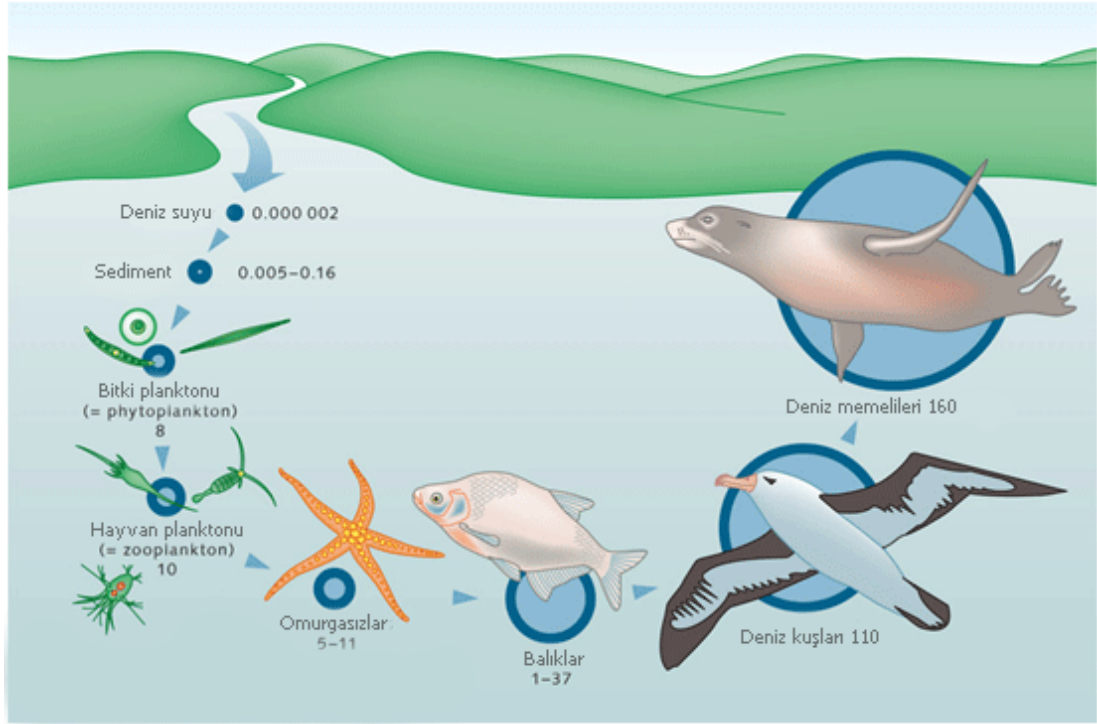
Çizelge 2.17. Ankara'da Yaşayan Anne sütü ve Yağ Dokusunda PCB Düzeyleri (ng/g yağ ağırlığı bazında)

	Yıl	28	52	101	118	138	153	180	PCB	Ref.
Anne Sütü	1999-2000	5.7	10.3	6.6	18.9	54.3	110.0	59.8	265.6	[Çok, 2003]
Adipoz Doku	1999-2000	5.0	11.4	10.4	40.7	82.3	141.7	91.8	383.3	[Çok, 2004]

Çok ve ark. (2009), diğer bir çalışmalarında ise, Türkiye'nin 5 ayrı ilinden temin edilen (İstanbul, Ankara, Antalya, Kahramanmaraş, Afyon) anne sütlerinden PCDD/F ve PCB miktarlarının beş ile ait ortalamaları WHO-PCB-TEQ 3,1 pg/g yağ olarak tespit edilmiştir ve Afyon ilinde 1,88 pg/g yağ değeri ile en düşük, Antalya ilinde 3,91 pg/g yağ ile en yüksek değer elde edilmiştir [Çok, 2009]. Ülkemizde PCB'lerle ilgili yağ, anne sütü ve yağ doku üzerinde yapılan toksikolojik çalışmalar, diğer ülkelere oranla daha düşük, fakat ölçülebilir düzeyde PCB bulunduğunu ortaya çıkarmıştır.

Deneysel bir çalışmada, PCB 126'ya maruz bırakılan, zebra balığının (*Danio rerio*) larvalarında, doza bağlı olarak nöral sistemin etkilendiği ve sensorimotor hasarlara neden olduğu ve sinir sisteminin, fizyolojisinin, büyümesinin ve gelişiminin olumsuz etkilendiği belirlenmiştir [Şişman ve Geyikoğlu, 2010].

Balıklar üzerinde yapılan çalışmalarda, PCB'lerin balıklarda birikmesi ile balığın yağ içeriği arasında doğrusal bir ilişki vardır [Rawn, 2006]. Balıklar yedikleri besinler aracılığıyla PCB gibi yıkımlanmaya dayanıklı organiklere maruz kaldıklarında bünyelerinde birikimler olmaktadır [Brambilla, 2007]. Balıklardaki PCB varlığının, sucul ortamdaki PCB düzeyini gösterdiği kabul edilmektedir [Ross, 2004]. Şekil 2.5'de, PCB'lerin sucul ortamda, besin zincirindeki birikme miktarı görülmektedir.



Şekil 2.5. Deniz besin zinciri ve toksinlerin biyolojik birikimi
[<http://worldoceanreview.com>]

Karadeniz bölgesinde yapılan bir çalışmada, bu bölgede yaşayan balık türlerinin (mezgit, istavrit, hamsi gibi) PCDD/F, dioksin benzeri PCB ve indikatör PCB değerleri analiz edilmiş ve çıkan sonuçlar sırasıyla 0,28-0,91 pg/g yaş ağırlık, 0,56-1,89 pg/g yaş ağırlık ve 3,05-10,94 ng/g yaş ağırlık olarak tespit edilmiştir. Çıkan sonuçta, balıklarda yağ oranı arttıkça, bileşenlerin çoğunun konsantrasyonlarının artmış olduğu gözlenmiş ve AB mevzuatına göre maksimum kalıntı seviyelerinin altında olduğu belirlenmiştir [Çakroğulları, 2010].

Çizelge 2.18.'de İngiltere'de hayvansal gıda gruplarında belirlenen PCDD/F ve PCB'lerin konsantrasyon değerleri görülmektedir. Tabloya bakıldığında zamanla konsantrasyonların azaldığı görülmektedir.

Çizelge 2.18. İngiltere’de bazı gıda gruplarında tespit edilen PCDD/F ve PCB konsantrasyonları [Schecter ve Gasiewicz, 2003]

	1982			1992			1997		
Gıda Grupları	PCDD/F	PCB	Top.	PCDD/F	PCB	Top.	PCDD/F	PCB	Top.
Kırmızı Et	3,16	1,88	5,04	1,15	0,86	2,01	0,80	1,07	1,87
Kümes Hayvanları Eti	5,89	2,29	8,18	1,85	0,89	2,74	1,01	1,31	2,32
Kümes Hayvanları Süt	5,21	2,68	7,88	2,38	1,23	3,61	0,83	0,74	1,57
Yumurta	8,93	2,20	11,12	1,97	0,94	2,91	0,77	0,64	1,41
Balık	5,83	11,24	17,07	3,14	4,60	7,75	2,40	4,53	6,93

Dioksin ve benzeri bileşikler bitkisel gıdalarda çok düşük miktarlarda bulunmakta ve daha çok et, süt ve deniz ürünleri gibi hayvansal gıdalarda görülmektedir. İnsanlar genellikle dioksin besin zinciri yoluyla maruz kalmaktadır [Arıkan, 2009].

Ülkemizde değişik bölgelerden toplanan kırmızı et ve tavuk etlerinde Poliklorludibenzo-p-dioksin (PCDD), Poliklorludibenzofuran (PCDF) ve PCB düzeylerini belirlemek amacıyla bir araştırma yapılmıştır. Çıkan sonuçlar, Çizelge 2.19.’da tablolaştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında, yağ dokusu bazında, PCDD/F değerlerinin, diğer ülkelere ve WHO tarafından belirlenen limitlere göre, çok az yüksek olduğu ve PCB değerlerinin ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir [Tanyıldızı ve Çiftçi, 2010].

Çizelge 2.19. Ülkemizde yapılan çalışmada kırmızı et ve tavuk etlerinin PCDD/F ve PCB konsantrasyonları (pg TEQ/g yağ)

Gıda Grubu	PCDD/F		PCB	
	Min	Max	Min	Max
Kırmızı Et	2,83	3,45	0,0108	0,0572
Tavuk Eti	3,17	4,21	0,0085	0,0595

Ülkemizde, gıda maddeleri üzerindeki PCB limitleri olarak 29/ 12/ 2011 tarihli Gıda Maddelerinde Bulaşanların Maksimum Limitleri Tebliği dikkate alınmaktadır. Türk Gıda Kodeksi, gıda maddelerindeki maksimum limitlerin belirlenmesini sağlamıştır.

Çizelge 2.20. Gıda Maddelerindeki bazı maksimum limitler [Türk Gıda Kodeksi, 2009]

Gıda	WHO/PCDD/F-PCB-TEQ)	İndikatör PCB Toplamı
Et ve et ürünleri; -Sığır türü hayvanları, koyun, keçi -Kanatlı hayvanlar	4,0 pg/g yağ 3,0 pg/g yağ	40 ng/g yağ 40 ng/g yağ
Balık eti ve balıkçılık ürünleri	6,5 pg/g taze ağırlık	75 ng/g yağ ağırlık
Tatlı su balıkları ve bunların ürünleri	6,5 pg/g yağ ağırlık	125 ng/g yağ ağırlık
Yılan balığı eti ve bunların ürünleri	10 pg/g taze ağırlık	300 ng/g yağ ağırlık
Balık karaciğeri ve ürünleri	20,0 pg/g yağ ağırlık	200 ng/g yağ ağırlık
Deniz ürünlerinden elde edilen yağlar	6,0 pg/g yağ	200 ng/g yağ
Süt ve süt ürünleri	5,5 pg/g yağ	40 ng/g yağ
Tavuk yumurtası ve ürünleri	5 pg/g yağ	40 ng/g yağ
Karışık hayvansal katı yağlar	2,5 pg/g yağ	40 ng/g yağ
Bitkisel sıvı yağlar ve katı yağlar	1,25 pg/g yağ	40 ng/g yağ
Bebek ve küçük çocuk ek gıdaları	0,2 pg/g yağ ağırlık	1,0 ng/g yağ ağırlık

2.1.6. Ülkemizde PCB ilgili yasal düzenlemeler

“Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete Tarih: 14 Mart 2005, Sayı:25755;

Amacı: Tehlikeli maddelerin deşarjının kısıtlanması ve dış ticaretinin denetimi, atık yönetiminin standardizasyonu, atık üretiminin askeri düzeye indirilmesi ve atık üretimi, taşınımı ve uzaklaştırılması alanlarında genel kuralların getirilmesi.

“Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete Tarih: 30 Temmuz 2008, Sayı: 26952;

Amacı: Atık yağların üretimi, depolanması, nakliyesi ve uzaklaştırılması ile geçici depolama ve geri dönüşüm tesislerinin oluşturulması için idari, teknik ve yasal ilke, politika ve programların önerilmesi ve yürütülmesine yönelik bir temelin oluşturulması.

“Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete Tarih: 31 Mayıs 2005 Sayı: 25831;

Amacı: Çevrenin korunması ve iyileştirilmesi; arazi ve toprak koruma, denetim sistemi oluşturulması, aykırı durumlar için para cezalarının saptanması.

“Endüstriyel Kaynaklı Hava Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği”, Resmi Gazete tarih: 22 Temmuz 2006 sayı: 26236;

Amacı: Sanayi ve elektrik üretim tesislerinin emisyonlarının, bu emisyonlardan kaynaklanan tehlikelerin önlenmesi amacıyla denetimi.

“Poliklorlu Bifenil ve Poliklorlu Terfenillerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik”, Resmi Gazete tarih: 27 Aralık 2007 sayı: 26739;

Amacı: Bu yönetmeliğin uygulanmasıyla PCB/PCT envanter sistemi oluşturulacak ve elde edilen veriler değerlendirilmek suretiyle bertarafa yönelik çalışmalar başlatılacak ve PCB içeren madde ve ekipmanların en geç 2025 yılı sonuna kadar tamamen arındırılması veya bertarafı gerçekleştirilmiş olacaktır.

Çizelge 2.21.’de Ülkemizdeki PCB ilgili yürürlükte olan yönetmeliklerin özeti görülmektedir.

Çizelge 2.21. PCB'lerle ilgili mevcut ulusal yasal uygulamalar [ÇÖB, 2010]

Yıl/Resmi Gazete No	Yönetmelik	Ortam /Alıcı	Düzenleme Sınırı
14.03.2005/25755	Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği	Sıvı, atık yağ, ekipman	< 1mg/kg
27.12.2007/26739	PCB ve PCT'lerin Kontrolü Hakkında Yönetmelik	Materyal Ekipman	< 5 L ekipman < 50 materyal
05.07.2008/26952	Atık Yönetimi Genel Esaslarına İlişkin Yönetmelik		
30.07.2008/26952	Atık Yağların Kontrolü Yönetmeliği	Atık yağ	Kategori: < 10 ppm KategoriII: < 50 ppm KategoriIII: > 50 ppm
26.12.2008/27092	Bazı Tehlikeli Maddelerin ve Müstahzarların Sınıflandırılması, Ambalajlanması ve Etiketlenmesi Hakkında Yönetmelik	Her tür ürün	Üretilmesine ve pazarlanmasına izin verilmektedir.
03.07.2009/72277	Sanayi Kaynaklı Hava kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği	Baca gazı	< 0,1 ng/nm ³
08.10.2010/25831	Toprak Kirliliği Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahaları Dair Yönetmelik		

2.1.7. PCB'lere ilişkin uluslararası düzenlemeler

Stockholm sözleşmesi

Stockholm Sözleşmesi UNEP Kimyasallar Birimi tarafından hazırlanmıştır. Ülkemiz tarafından, 22-23 Mayıs 2001 yılında imzalanmış ve 17 Mayıs 2004 yılında elli ülkenin taraf olmasıyla sözleşme yürürlüğe girmiştir. Ülkemiz 12 Ocak 2010 tarihinde resmen taraf olmuş ve bu tarihten itibaren yükümlülüklerimiz başlamıştır. 5 Eylül 2011 tarihinde taraf ülke sayısı 174'tür. Bu sözleşme KOK'ların emisyonlarını azaltacak ya da ortadan kaldıracak küresel bir anlaşmadır.

Sözleşmeye göre;

- Ükelere KOK'ların üretimi, kullanımı, ithalat ve ihracatı, çevreye bırakılması ve bertaraf edilmesi hususlarında yükümlülükler getirmekte,
- Ülkelerin bir takım yakma ve kimyasal prosesler ile istemeyerek ürettikleri KOK'ların azaltılması ve/veya ortadan kaldırılması için mevcut en iyi teknikleri (BAT'ler) ve en iyi çevresel uygulamaları (BEP'ler) kullanmaları hususlarında teşvik etmekte, bazı hallerde ise zorunlu kılmakta ve
- Yeni KOK'ların geliştirilmesinin önlenmesi ve Sözleşmeye gelecek diğer KOK'ların da dahil edilebilmesi hususlarında hükümler içermektedir [Acara, 2006].

23 Mayıs 2001 tarihinde çevre ve insan sağlığına zararlı 12 kimyasal madde üzerinde durulmuştur. Bu maddeler;

- Aldrin (Pestisit),
- Klordan (Pestisit),
- Dieldrin (Pestisit),
- Endrin (Pestisit),
- Heptaklor (Pestisit),
- Mireks (Pestisit),
- Toksafen (Pestisit),

- DDT (Pestisit),
- HCB (Pestisit, Sanayi kimyasalı),
- PCB (Sanayi Kimyasalı, Kasıtsız üretilen ürün),
- Dioksin (Kasıtsız üretimden kaynaklanan yan ürün),
- Furan (Kasıtsız üretimden kaynaklanan yan ürün).

26 Ağustos 2010 tarihinde yeni 9 kimyasal madde eklenmiştir. Bunlar;

- Klordekon (Pestisit),
- Lindan (Pestisit),
- Hekzabromobifenil (HBB) (Endüstriyel Kimyasal),
- Alfa heksaklorosikloheksan (α -HCH) (Kasıtsız üretilen ürün),
- Beta heksaklorosikloheksan (β -HCH) (Kasıtsız üretilen ürün),
- Tetrabromodifenil eter (TeBDE) ve pentabromodifenil eter (PeBDE) (Endüstriyel Kimyasal),
- Hekzabromodifenil eter (HekzaBDE) ve Heptabromodifenil eter (HeptaBDE) (Endüstriyel Kimyasal),
- Perflorooktansülfonik asit, tuzları ve Perflorooktansülfonil Florit (Pestisit, Endüstriyel Kimyasal, Kasıtsız üretilen ürün)
- Pentaklorobenzen (Pestisit, Endüstriyel Kimyasal, Kasıtsız üretilen ürün).

Son olarak Nisan 2011 tarihinde 1 kimyasal madde daha eklenmiştir.

- Endosülfan (Pestisit).

Stockholm Sözleşmesinin hedefi, 12 + 9 + 1 KOK kimyasalın, üretiminin ve kullanımının yasaklanması, emisyonlarının ve atıklarının çevresel açıdan mevcut en iyi teknikler ve uygulamalar kullanılarak azaltılması ve bertarafı yolu ile 2025 yılına kadar, PCB'li yağların ve cihazların atıklarının çevresel açıdan uyumlu biçimde 2028 yılına kadar yeryüzünden yok edilmesidir.

Rotterdam Sözleşmesi

Rotterdam Sözleşmesi, UNEP ile Birleşmiş Milletler Gıda ve Tarım Örgütü (FAO) birlikte hazırlanmıştır. Ülkemiz 10 Eylül 1998'de imzalamıştır ve 24 Şubat 2004'de

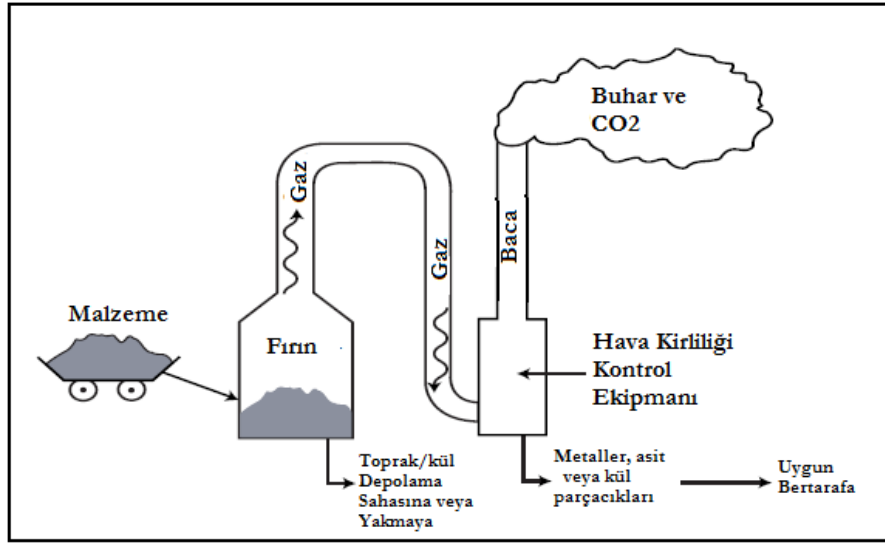
yürürlüğe girmiştir. Sözleşmeye 131 ülke taraf olmuş durumdadır. Ülkemizin taraf olma çalışmaları devam etmektedir. Bu sözleşmenin amacı, bazı tehlikeli kimyasalların, insan sağlığına ve çevreye verebilecekleri olası zararlardan korumayı ve bu tür kimyasalların çevre ile uyumlu bir biçimde kullanılmalarını teminen uluslar arası ticaretinde taraflar arasında paylaşılmış sorumluluğu ve işbirliğini artırmaktır. Sözleşme kapsamında 39 kimyasal madde grubu yer almaktadır. Bunlardan 28'i pestisit, 4'ü tehlikeli pestisit ve 7'si sanayi kimyasalıdır.

2.1.8. PCB'lerin mevcut giderim yöntemleri

Geçmişte PCB'lerin dikkatsizce çevreye bırakılması, veya PCB'lerin yanlışlıkla yer altı ve yer üstündeki sızıntılarla doğal ortamlara karışması, doğada değişik miktarlarda PCB kalıntılarına rastlamamıza neden olmaktadır. PCB'lerin gideriminde uygulanan metodlar daha çok saklanması veya düzenli depolanmasına yöneliktir. Bu yöntemlerle, PCB'lerin yeterince giderilmediği anlaşıldı, günümüzde PCB bertarafı için yeni teknolojik gelişmeler ön plana çıkmıştır. Uygulanan temel teknikler; yüksek sıcaklıkta yakma, kimyasal yöntemlerle klorosuzlaştırma ve biyolojik (aerobik/anaerobik) arıtmadır.

Yüksek sıcaklıkta yakma

Yakma işlemi, katı ve sıvılardaki organik kirleticileri buharlaştırmak ve yok etmek üzere, yüksek ısı kullanılan bir bertaraf etme işlemidir [ÇOB, 2010]. PCB giderimde en çok kullanılan mevcut teknolojilerden biri olmuştur. Uygun şartlarda PCB'leri yok etme verimi %99.99'dur. Çalışma koşulları kısaca şu şekildedir: Çalışma sıcaklığı $> 1,100^{\circ}\text{C}$, alıkonma süresi > 2 saniye ve türbülans kontrol altında olmalıdır. Uygun olmayan şartlarda bertaraf yapıldığı takdirde PCB yanması sonucu çok zehirli PCDD / PCDF'ler açığa çıkabilir [Kobylecki, 2001; Huang, 2007]. Ayrıca bazı ülkelerde çimento fırınları da, PCB'leri yakmak amaçlı olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.6. Yakma fırınları kullanarak yapılan bertaraf prosesleri [ÇOB, 2010]

Çizelge 2.22. PCB farklı türler için US-EPA tarafından tanımlanan yöntemler [Rahuman, 2000]

PCB malzeme tipi	Yöntemler
Sıvı PCB >500ppm 50-500 ppm	PCB yakma fırını PCB yakma, PCB kazanı veya düzenli depolama
Sıvı olmayan PCBs>50ppm	PCB yakma fırını veya düzenli depolama
Ocak kumu malzemeleri ve evsel kanalizasyon arıtma çamuru>50ppm	PCB yakma fırını veya düzenli depolama
PCB transformatorleri >500ppm 50-500ppm	PCB yakma fırını veya PCB depolama Drenaj ve katı atık olarak bertaraf
Diğer elektrikli PCB-kontamine (kondansatörler hariç) ekipmanları 50-500ppm	Drenaj ve katı atık olarak bertaraf
PCB Kapasitörleri >500ppm 50-500ppm	PCB yakma fırını PCB yakma fırını veya PCB depolama
PCB içeren hidrolik makine >500ppm	Drenaj ve katı atık olarak bertaraf
Diğer PCB'ler >500ppm 50-500ppm	PCB yakma fırını veya depolama Drenaj ve katı atık olarak bertaraf
Diğer tüm PCB>50ppm	PCB yakma fırını

Kimyasal yöntemlerle klorusuzlaştırma

Organik moleküllerden klor atomlarını ayırmak ve toksisitesinin azaltılmasını sağlamak için uygulanan yöntemlerdir. Klor içereği inorganik tuzlara veya HCl'e çevrilir. PCB'ler klorusuzlaştırılarak hidrokarbona dönüştürülür. Gaz veya sıvı fazında tepkimeler gerçekleşir. Genel olarak %5-10 PCB içeren yağlar ve toprak için kullanılmaktadır [ÇOB, 2010].

Kullanılan yöntemler;

- o Gaz fazında dehidrojenasyon= Bertaraf verimi %99.99'dur. Yüksek sıcaklıkta (850°C) hidrojen ile reaksiyon sonucu kimyasallar metan ve hidrojen klorüre dönüşürler.
- o Sodyum ile indirgeme metodu= Mineral yağlardaki PCB'ler metalik sodyum kullanılarak parçalanır. Transformatorlerin temizlenmesinde kullanılmaktadır.
- o Süper-kritik su oksidasyonu metodu= Organik bileşiklerin yüksek sıcaklıkta ve basınçta süper-kritik sularda çözünerek zararsız bileşiklere dönüşmesi sağlanır.
- o Plazma ark metodu= PCB içeren sıvılar için kullanılmaktadır. Atıklar plazma arkının içine enjekte edilerek, bileşenin atomlarına ayrılması için yüksek sıcaklıklara (5000-15000 °C) tabi tutulur.
- o Piroliz metodu= Organik maddelerin oksijen olmadan gazifikasyonu ve mineral kısımların erimesidir.

Biyolojik arıtma

Biyolojik iyileştirme (biyoremediasyon) kontamine olan toprağın arıtımında, organik kimyasal bileşikleri yıkmak için mikroorganizmaların kullanımı anlamına gelir. Biyoremediasyon düşük seviyede PCB ile kontamine olmuş toprak veya sedimanlar için uygulanabilen bir dekontaminasyon yöntemidir. Yıllardır süren araştırmalara rağmen PCB ile kontamine olmuş toprak ve sedimanlar için etkili bir saha remediasyonu tekniği oluşturulamamıştır. Yöntem kompleks bertaraf üniteleri gerektirmemesine rağmen, uygulama aşamasında uzman personele ihtiyaç vardır.

Genellikle, remediasyon sırasında birden fazla bakteri türü kullanımı gerekir ve uygun koşulların sağlanması uzun zaman alabilir. Ayrıca, bazı durumlarda UV radyasyonu kullanılarak ön arıtma yapmak gerekebilir [ÇOB, 2010].

2.1.9. Biyosorpsiyon

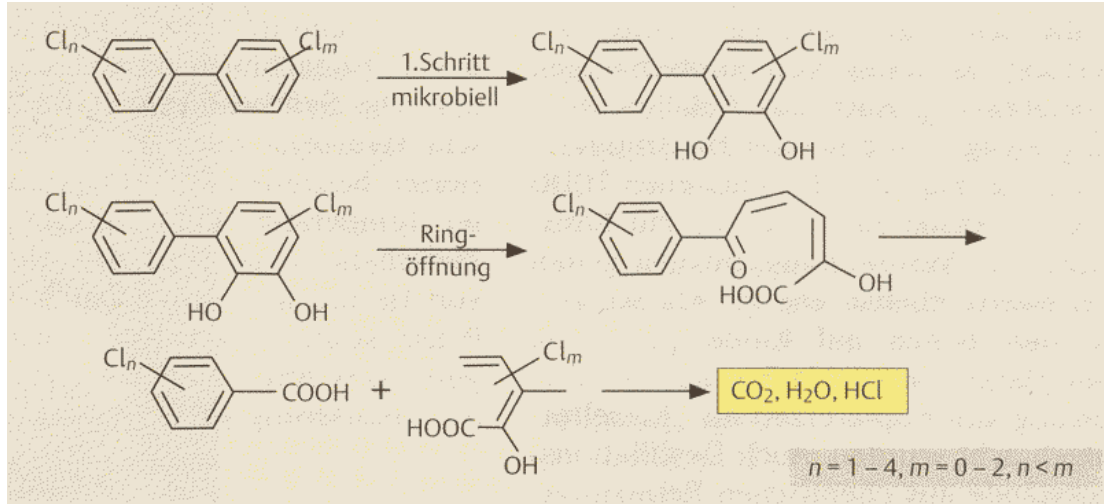
Biyosorpsiyon işleminde kullanılan biyokütle sorbent veya biyosorbent denilmektedir ve biyosorpsiyon işlemindeki önemli kriterler; yüksek seçicilik, yüksek verimlilik, düşük maliyet ve yüksek performanstır [Akyol, 2008].

Son yirmi yıldır birçok biyokütle, sorpsiyon karakteristikleri bakımından incelenmiştir. Bu biyoküteller karboksil, sülfat, fosfat ve amino grupları gibi farklı gruplar içermektedir. Bu biyoküteller arasında mikrobiyolojik üretim sonucunda ortaya çıkan biyoküteller, şeker üretiminde ortaya çıkan atıklar, yemiş kabukları, çay yaprağı atıkları, pirinç kabukları gibi maddeler yer almaktadır [Chubar, 2004].

Mikroorganizmalara farmasötik bileşiklerin biyosorpsiyonunu etkileyen faktörler; organizmaların özgül yüzey özellikleri, pH, sıcaklık, kimyasalın başlangıç derişimi, biyokütle dozu, biyokütle tipi, biyokütle hazırlanışı ve kirleticilerin kimyasal yapısı sayılabilir [Sağ, 1998; Ting, 1989].

2.1.10. Biyodegradasyon

Biyoremediasyon, çevrede bulunan kirleticileri ortamdan uzaklaştırmak için bakteri, mantar, alg ve bitki gibi organizmaların kullanılmasıdır. Biyodegradasyon (biyolojik parçalanma) ise bakteri, mantar, alg gibi organizmaların zararlı kimyasal bileşiklerini parçalayıp azaltmasına denir. Bu organizmalar doğal yaşamda hazır bulunduğundan bazı hallerde daha etkili olması için ortama ilave besin kaynağı olarak azot, fosfor ve demir içeren gübreler kullanılabilir [Ekici, 2011]. Mikrobiyal degradasyon PCB'leri ortadan kaldırmak için kullanılan etkili bir yöntem olarak kabul edilir.



Şekil 2.7. Örnek PCB degradasyon şeması [Schwedt, 1996]

Biyotik degradasyon etkinliği bir dizi faktörlere bağlıdır. Örneğin; pH, sıcaklık, karbon kaynakların durumu, kimyasal bileşiğin yapısına bağlı olarak elektron alıcısının varlığı, klorlu fonksiyonel grupların molekül içindeki miktarı ve konumu, sudaki çözünürlük ve kirleticilerin konsantrasyonu gibi [Wiegel ve Wu, 2000; Triska, 2004; Borja, 2005; Parnell, 2010].

Belirli koşullar altında, PCB'ler abiyotik ve biyotik ortama geçiş yeteneğine sahiptir. Çalışmalarda uygun koşullar altında, PCB biyodegradasyonun, mikroorganizmalar tarafından aerobik [Wiegel ve Wu, 2000; Borja, 2005] ve anaerobik koşullarda [Bertin, 2007] gerçekleştirilebildiği gösterilmiştir.

Yüksek klorlu organik bileşikler anaerobik şartlarda aerobik şartlara göre daha kolay degrade edilebilmiştir [Field ve Sierra-Alvarez, 2008]. Organohalojenlerin gideriminde bakteri ve mantarların kullanıldığı çalışmalar da bulunmaktadır [Bunge, 2001; Quintero, 2007].

PCB izomerleri, aerobik bakteriler yoluyla biyolojik olarak parçalanabilmektedir ve bu parçalanma molekülün klorlanma derecesine ve klor atomunun moleküldeki pozisyonuna bağlıdır. Bifenil halkası üzerinde klor atomunun pozisyonu ve bifenil

halkasının klorlanma derecesi biyodegradasyon oranını belirlemede önemlidir [Çakıroğulları ve Seçer, 2011].

Bugüne kadar izole edilen, PCB degrade bakterilerin çoğu, *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Achromobacter* ve *Alcaligenes* gibi aerobik gram-negatif toprak bakterilerdir ve daha sonraki zamanlarda, gram-pozitif bakteriler olan *Rhodococcus*, *Arthrobacter* ve *Corynebacterium* ile çalışılmıştır [Asturias, 1995; Seto, 1995].

Çeşitli aerobik bakterilerin PCB oksitleyici yeteneğe sahip olduğu bildirilmiştir [Pieper ve Seeger, 2008]. Söz konusu bakterilerden; *Pseudomonas*, *Burkholderia*, *Comamonas*, *Cupriavidus*, *Sphingomonas*, *Acidovorax*, *Rhodococcus*, *Cornebacterium* ve *Bacillus* cinsleri karakterize edilmiştir [Furukawa ve Fujihara, 2008; Seeger ve Pieper, 2009].

2.1.11. Funguslarla PCB degradasyonu

Mantarların PCB'leri parçalaması süreci, genellikle birkaç kültürel koşul tarafından etkilenmektedir (örneğin ortamın bileşimi, başlangıç PCB konsantrasyonu, vs) [Vasilyeva ve Strijakova, 2007; Kamei, 2006a; Rabinovich, 2004] ve önemli miktarda PCB, inaktif mantar miseline absorpsiyon ile ortamdan uzaklaştırılabilmektedir [Eaton, 1985; Dietrich, 1995].

Halojenli alifatik bileşikler için pozisyon ve halojenlerin sayısı, biyodegradasyon mekanizmasını ve oranını belirleyici rol oynamaktadır. Bazı araştırmalar özellikle poliklorlu bifenillerin biyodegradasyonu üzerine odaklanmıştır. Ramnolipid R1 biyosurfaktan ilavesi ile *Alcaligenes eutrophus* tarafından gerçekleştirilen PCB biyodegradasyonunun, artırıldığı gösterilmiştir [Robinson, 1996].

PCB'leri degrade edebilen ve diğer bazı aromatik kirleticilerin parçalanması için de denenmiş, başarılı sonuçlar elde edilmiş, önemli ligninolitik mantarlar şunlardır: *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Lentinus edodes*, *Pleurotus ostreatus*, *Grifola frondosa*, *Coriolopsis polyzona* ve *Fusarium solani* [Tigini, 2009;

Kubatova, 2001]. Çizelge 2.23’de Organik bileşiklerin parçalanmasında rol alan bitkisel ve mikrobiyal enzimlerin katalitik durumları görülmektedir [Kösesakal, 2011].

Çizelge 2.23. Organik bileşiklerin parçalanmasında rol alan bitkisel ve mikrobiyal enzimler. Bakteriler (B), mantarlar (M) [Kösesakal, 2011]

Enzim Ailesi	Katalitik olay	Örnekler
Alınım, taşınma, etkisizleştirme ve parçalamadan sorumlu çeşitli bitkisel enzimler	Genel Alınım ve parçalama	Bütün bitkiler
Dehalogenaz	Halojenli alifatik ve aromatik hidrokarbonlardan klorin ve florin hidrolizi	<i>Xanthobacter autotrophicus</i> (B) <i>Populus</i> spp. <i>Sphingobium chlorophenolicum</i> (B)
Lakkaz	Çeşitli aromatik bileşiklerin Parçalanması	<i>Medicago sativa</i> <i>Trametes versicolor</i> (M) <i>Coriolopsis polyzona</i> (M)
Dioksigenaz	Çeşitli aromatik bileşiklerin Parçalanması	<i>Pseudomonas</i> sp. (B) <i>Mycobacterium</i> sp. (B)
Peroksidaz	Çeşitli aromatik bileşiklerin parçalanması; alifatik hidrokarbonların indirgeyici dehalojenasyonu	<i>Armoracia rusticana</i> <i>Phanerochaete chrysosporidium</i> (M) <i>Phanerochaete laevis</i> (M) <i>Medicago sativa</i>
Nitrilaz	Aromatik ve alifatik nitrillerden siyanür gruplarının ayrılması	<i>Salix</i> spp. <i>Aspergillus niger</i> (M)
Nitroredüktaz	Nitroaromatik bileşiklerin nitro gruplarına indirgenmesi; Halka yapısında n N nin kaldırılması	<i>Comamonas</i> sp. (B) <i>Pseudomonas putida</i> (B) <i>Populus</i> spp.
Fosfataz	Organo fosfatlarda n fos fat gruplarının ayrılması	<i>Spirodela polyrhiza</i>
Sitokrom P450 mono-oksigenaz	Aromatik ve alifatik hidrokarbonların hidroksilasyonu	Aerobik bakterilerin çoğu, mantarların ve bitkilerin hepsi

2.2. Beyaz Çürükçül Mantarlar

Beyaz çürükçül mantarlar, Basidiomycetes sınıfına dahil olup, yüksek enzim sentezleme yeteneğine ve tabiatta karbon döngüsünde önemli bir yere sahiptirler [Wesenberg, 2003]. Lignin yıkım yetenekleri yüksek olan bu mantarlar aynı zamanda ligninolitik mantarlar olarak da bilinirler. Ligninolitik mantarlar, hücre dışı ve düşük substrat özgüllüğü sergileyen enzimleri ile çeşitli aromatik kirletici maddelerin biyolojik degradasyonu için umut verici bir alternatif oluşturmaktadır [Cajthaml ve Svoboda vá, 2011].

Ligninolitik sistem üç temel peroksidazdan oluşur: Lignin peroksidaz (LiP), mangan peroksidaz (MnP), çok yönlü peroksidazlar (VP). Ligninolitik mantarlar çeşitli dirençli organik kirleticileri parçalayabilme yeteneğine sahiptir. Örneğin; klorofenol, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), dioksin, furan, endokrin bozucular gibi [Čvančarová, 2012; Kamei, 2006a; Field ve Sierra-Alvarez, 2008; Cajthaml, 2009; Kasai, 2010]. Ligninolitik mantarların, PCB degradasyonu kapasitesine sahip olduğu ve bazı mantar türlerinin, kalıcı aromatik kirletici maddelerin aromatik halkalarını ayırma kapasitesine sahip olduğu belirtilmiştir [Cajthaml, 2006; Pinedo-Rivilla, 2009].

Beyaz çürükçül funguslar, lakkaz, lignin peroksidaz ve mangan peroksidaz gibi lignin yıkımındaki enzimleri sentezler [Ohkuma, 2001]. Lakkaz 60-80 kDa [Thurston, 1994], MnP 30-62,5 kDa [Hofrichter, 2002] ve LiP 38-42 kDa [Wang, 2008; Yadav, 2009] moleküler ağırlığındadır. H_2O_2 varlığında LiP, fungus tarafından sentezlenen düşük moleküler ağırlığa sahip redoks mediator olan veratril alkolün oksidasyonunu katalizlemektedir [Kirk ve Cullen, 1998; Mester ve Tien, 2000].

Lakkaz

Lakkaz (benzenediol: oksijen oksidoredüktaz, EC 1.10.3.2) molekül başına katalitik merkezinde dört bakır atomu içeren çoklu bakır oksidaz ailesine aittir. Lakkazların, nihai elektron alıcısı olarak moleküler oksijen kullanımı, hücre dışı ortamda

kararlılık sergileme [Baldrian, 2006], çeşitli fenolik bileşikler için oksidasyon yeteneği, geniş bir substrat yelpazesine karşı özgülük gibi bazı önemli özellikleri vardır [Yang, 2011]. Bu özellikleri sayesinde dirençli ksenobiyotik bileşiklerin biyodegradasyonunda, biyoremediasyon uygulamalarında, endüstriyel boya giderimde, kağıt endüstrisinde beyazlatma işleminde, biyoteknolojik ve endüstriyel uygulamalarda yararlı olmuştur [Duran ve Esposito, 2000; Duran, 2002; Mayer ve Staples, 2002].

Bazı Basidiomycetes grubunda olan beyaz çürükçül mantarların, endüstriyel faaliyetlere bağlı olarak ortaya çıkan çevre kirliliğinin gideriminde, lakkaz enzimi sentezledikleri ve değişik moleküler yapıdaki organik bileşiklerin oksidasyonunda yer aldıkları bilinmektedir [Kunamneni, 2008]. Beyaz çürükçül mantarlardan elde edilen lakkazların büyük bir kısmı 55-58 kDA molekül ağırlığında ve tahmini 500 amino asitten oluşmakta olup optimum pH aralığı 3,0-7,5 ve sıcaklık aralığı 40-80 °C arasında değişmektedir [Birhanlı, 2003]. Tabak ve ark. (2009) yaptıkları bir çalışmada *Trametes versicolor* lakkazı ile pentaklorofenol ve 2,6- diklorofenolden klor uzaklaştırılmasını sağlamaya çalışmışlardır. Elde edilen sonuçlarda optimum koşullar, 2,6 diklorofenol için inkübasyon süresi 2 dakika, ortam pH'sı 5,0 ve başlangıç substrat konsantrasyonu 600 µM'dır. Bu bileşiklerin biyolojik olarak yıkıma uğraması ve klor iyonlarının uzaklaştırılması önemli bir aşama olarak görülmüştür [Tabak, 2009].

Lakkaz hücre dışı, bakır içeren, elektron alıcısı olarak moleküler oksijeni kullanarak çeşitli fenolik bileşiklerin oksidasyonunu katalizleyen polifenol oksidaz grubu bir enzimdir [Gienfreda, 1999]. Lakkazlar, substrat özgüllüğünün geniş olması sayesinde çevre kirliliğinin gideriminde çokça çalışılan bir enzimdir [Saparrat, 2007].

Enzim immobilizasyonu, enzimlerin katalik aktifliğini kaybetmeden tekrar ve sürekli kullanımını sağlayarak, fiziksel veya kimyasal olarak destek materyali üzerine tutturulmasıdır [Chibata, 1979].

Bayramoğlu ve ark. (2009) yaptıkları bir çalışmada, poli(glisidil metakrilat) moleküler fırçası aşılınmış poli(hidroksietil metakrilat) filmleri üzerine lakkaz immobilizasyonu gerçekleştirmişlerdir ve fenolik bileşiklerin enzimatik oksidasyonu için kullanmışlardır. Yüzeyinde amino grupları oluşturmak için amonyakla önceden muamele edilen p(HEMA-g-GMA) filmleri üzerine adsorpsiyonla lakkaz immobilizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Modifiye edilen p(HEMA-g-GMA) filmleri üzerine immobilize edilen lakkazın kararlılığı ve aktivitesini çalışmışlar ve enzimin fenol, p-klorofenol ve anilini degrade etme yeteneğini kesikli sistem reaktöründe çalışmışlardır [Bayramoğlu ve Arıca, 2009].

Bayramoğlu ve ark. (2012) yaptıkları başka bir çalışmada, itakonik asit aşılınmış ve Cu(II) iyonu şelatlanmış kitosan membranlarına lakkazın immobilizasyonunu gerçekleştirerek, tehlikeli maddelerin giderimi için kullanmışlardır. Enzim immobilize edilmiş aşılı polimer zincirlerinin yapıya kazandırdığı esneklik, substrat boya molekülleri ve bunların ürünleri için, bir difüzyon sınırlaması olmaksızın kolay bir reaksiyon imkânı sağlamıştır. Çalışmada tariflenen destek materyalinin, yeşil kimyasallardan hazırlanmış olduğu ve endüstriyel olarak önemli enzimlerin immobilizasyonu için kullanılabileceği bildirilmiştir [Bayramoğlu, 2012].

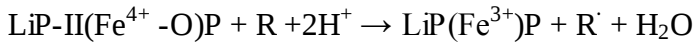
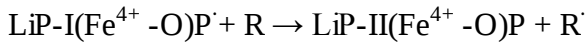
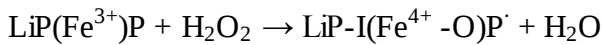
Peroksidazlar

Peroksidazlar (EC 1.11.1.7) birçok mikroorganizma ve bitki tarafından üretilen oksidoredüktazlardır ve birçok reaksiyonu katalizlemektedirler. Ancak aktifleşebilmeleri için H_2O_2 (Hidrojen peroksit) gerekmektedir [Duran ve Esposito, 2000].

Peroksidaz kullanılarak yapılan bir çalışmada, Bayramoğlu ve ark. (2008) yaban turpu peroksidazını, kovalent bağlanma ile manyetik poli (glisidilmetakrilat-ko-metilmetakrilat) (poli (GMA-ko-MMA)) üzerine immobilize etmişlerdir ve sürekli sistemde fenolik atıksuların arıtımında kullanmışlardır.

Lignin Peroksidaz (LiP)

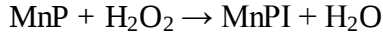
LiP (EC 1.11.1.14) çeşitli lignin bileşikleri için H_2O_2 bağımlı oksidasyonu katalizler. Ancak, çalışılan tüm beyaz-çürükçül fungusların sadece %40'ının LiP ürettiği gösterilmiştir. LiP çok çeşitli reaksiyonları katalizler, örneğin lignin içindeki β -O-4 eter bağlarının ve $C\alpha$ - $C\beta$ bağlarının bölünmesi ni sağlar. Bu bağların bölünmesi ligninlerin depolimerizasyonu için esastır. LiP enzimi ayrıca, aromatik C alkollerinin $C\alpha$ -okso bileşiklerine oksidasyonunu, hidroksilasyon, kinon oluşumu ve aromatik halka açılması reaksiyonlarını katalizler. LiP, substratlarını iki ardışık bir elektronlu oksidasyon basamağıyla okside eder. Katyon radikalleri bu reaksiyonlarda ara ürünlerdir. LiP diğer fenol oksidazlara ve peroksidazlara kıyasla yüksek redoks potansiyeline sahiptir ve sadece fenolik bileşikleri değil, fenolik olmayan bileşikler, metoksi yerdeğiştirmiş lignin alt ünitelerini de okside edebilir. Ligninin degradasyonunda LiP'in önemi, çeşitli çalışmalarla gösterilmiştir. Enzim, ligninlerin seyreltik çözeltilerini depolimerize edebilir. Bununla birlikte, depolimerizasyon çok etkin değildir, çünkü demetoksilasyon ve eter bağı yarılması reaksiyonlarında olduğu gibi, fenolik substratların oksidasyonunda, fenoksi radikalleri oluşmaktadır. Bu radikaller, kolayca yeniden polimerize olabilir. LiP ayrıca, ligninle yapısal olarak ilişkili dimerlerin ve oligomerlerin bir kısmını in vitro ortamda okside ve degrade edebilir ve aktif oksijen türlerinin üretimini katalizlemektedir [Eriksson ve Bermek, 2009]. Lignin peroksidazın katalizlediği H_2O_2 bağımlı oksidasyon reaksiyonu gösterilmiştir [Edwards, 2010].



Mangan Peroksidaz (MnP)

MnP (EC 1.11.1.13) hidrojen peroksida ve mangana bağımlı olarak çalışan bir enzim sistemidir [Bren ve Singleton, 1999]. MnP, manganın yükünün (II)'den (III)'e

yükseltgenmesinde yardımcıdır [Wesenberg, 2003]. MnP'nin katalitik döngüsü aşağıda verilmiştir [Singh, 2011].



M: Mangan, MnPI: 1 e⁻ yükseltgenmiş enzim, MnPII: 2 e⁻ yükseltgenmiş enzim

MnP-I, LiP ve horseradish peroksidaz (HRP)'a benzer, MnP-II diğer substratlar tarafından çok yavaş bir şekilde indirgenir ve döngünün tamamlanması için Mn (II) iyonu gerekir [Wariishi, 1988].

Çizelge 2.24. Bazı beyaz çürükçül fungusların içinde ligninolitik peroksidazların dağılımı [Eriksson ve Bermek, 2009]

Organizmalar	Lakkaz	LiP	MnP
<i>Phlebia brevispora</i>	+	+	+
<i>Phlebia radiata</i>	+	+	+
<i>Pleurotus ostreatus</i>	+	+	+
<i>Pleurotus sapidus</i>	+	+	+
<i>Trametes gibbosa</i>	+	+	+
<i>Trametes hirsuta</i>	+	+	+
<i>Trametes versicolor</i>	+	+	+
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	+	+	+
<i>Trametes cingulata</i>	-	+	-
<i>Phanerochaete sordida</i>	-	+	-
<i>Ceriporiopsis subvermispora</i>	-	+	+
<i>Ganoderma colossum</i>	-	+	+
<i>Lentinus (Lentinula) edodes</i>	-	+	+
<i>Panus tigrinus</i>	-	+	+
<i>Trametes villosa</i>	-	+	+
<i>Pycnoporus cinnabarinus</i>	-	-	+
<i>Bjerkandera adusta</i>	+	-	-

Mantarlar metabolik aktiviteleri ve üretiminin kolay olmasından dolayı biyoremediasyonda yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle beyaz çürükçül mantarlar biyolojik parçalanmada ve biyolojik giderimde önemli bir yere sahiptirler. Mantarlar, organik moleküllere etkili olan, özgül olmayan çeşitli enzimleri

üretebilmektedir ve beyaz çürükçül mantarlar diğer mikroorganizmalardan farklı bir şekilde parçalanmaya karşı dirençli kirleticilerin yıkımında etkin rol oynayabilmektedir [University of Winconsin-Madison, Department of Bacteriology lectures (2006)]. Yıldırım (2007) belirttiği çeşitli atıkların biyolojik yıkımında beyaz çürükçül fungusların kullanımının birçok avantajları vardır bunlar:

- Beyaz çürükçül fungusların ürettiği ligninolitik enzimlerin substrat özgüllükleri düşüktür. Bu yüzden çok çeşitli kirleticileri CO₂'e kadar yıkabilirler.
- Enzimler ekstraselüler olduğundan bakterilerde olduğu gibi substratın hücre içine difüze olması gibi sınırlamalar yoktur.
- Beyaz çürükçül funguslarla kirleticilerin bulunduğu ortamlarda ön üreme çalışmalarının yapılmasına gerek yoktur. Çünkü üreme ve enzim salgılanması kirletici varlığından ziyade ortama ilave edilen azot ve/veya karbon kaynaklarına bağlı olmaktadır.
- Beyaz çürükçül funguslar yüksek konsantrasyonlardaki kirleticilere bile enzim sistemleri sayesinde dayanabilmektedir.
- Fungal biyokütle ve tutuklanmış enzimler biyoremediasyon için kullanılabilir.
- Beyaz çürükçül fungusların kültivasyonu için gerekli olan substratlar oldukça ucuzdur (örn: tarımsal atıklar) [Yıldırım, 2007].

Beyaz çürükçül mantarlar tarafından, lignin ve diğer aromatik polimerlerin de grade edilmesi mümkündür ve birçok çürükçül mantar, PCB degradasyonu için test edilmiştir. Bunlardan bazıları; *Phlebia brevispora*, *Trametes versicolor* [Zeddel, 1993], *Phlebia lindtneri* [Mori ve Kondo, 2002] ve *Phanerochaete chrysosporium* [Yadav, 1995; Bumpus ve Aust, 1987; Huynh, 1985; Thomas, 1992]. “*Phanerochaete chrysosporium*” un toksik ve kanserojen bileşiklerin transformasyonunu katalizlediği, bu mantarların odunsu bitkilerde bulunan yapısal polimer lignini yıkma yeteneğine sahip organizmalar oldukları ve bu tür kompleks organik bileşiklerin birçoğunu da yıkabildikleri kanıtlanmıştır [Demir, 2006; Bumpus ve Aust, 1985].

3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Beyaz çürükçül mantarlarda *Phanerochaete chrysosporium* en yoğun çalışılan türdür. Etkin bir şekilde geniş bir aralıktaki orto-, meta- ve para- yerleşimli PCB'lerin degradasyonunu gerçekleştirmektedir, düşük bir substrat spesifisitesi göstermektedir. *Phanerochaete chrysosporium* PCB'leri, zararsız karbondioksit (CO₂) ve klor iyonlarına (Cl⁻) mineralize etmektedir. [¹⁴C] işaretli PCB'lerin kullanıldığı degradasyon deneylerinde, ¹⁴CO₂'e kadar, mono-, di- ve triklorlu PCB'ler için %11-16 aralığında ve tetra- ve heksaklorlu bifeniller için % 0.4-1.45 aralığında önemli bir mineralizasyon belirlenmiştir [Field ve Sierra-Alvarez, 2008]. Sınırlandırılmış besin şartlarında gerçekleştirilen degradasyonda, organizmanın ligninolitik enzim sisteminin indüklendiği bilinmektedir. Son zamanlarda, *P. chrysosporium* ile çeşitli PCB türlerinin biyodegradasyonu, ligninolitik olmayan şartlar altında, yani, LiP ve MnP yokluğunda tanımlanmıştır. *P. chrysosporium* ile Aroclor 1260'ın biyodegradasyonunda, yüksek klorlu PCB'lerin sınırlı bir gideriminin elde edildiği bildirilmiştir. Öte yandan, PCB'lerin fungal biyodegradasyonu sırasında meydana gelen metabolitler hakkında, çok az bilgi vardır. *Phanerochaete chrysosporium* tarafından, 4,4'-diklorobifenilin degradasyonu sonrasında, iki metabolit, 4-klorobenzoik asit ve 4-klorobenzil alkol tespit edilmiştir [Van Aken ve Bhalla, 2011].

Çizelge 3.1. Klorlu bifenil konjenerlerinin beyaz çürükçül fungus tarafından bireysel degradasyonu [Marco-Urrea ve Reddy, 2012]

Bileşik	Mantar/Enzim	Mineralizasyon ve metabolik ara ürünler üzerine yorum	Ref.
2-CBP	<i>P. chrysosporium</i>	Mineralizasyonu [¹⁴ C] 2-CBP	[Thomas, 1992]
2,5-diCBP	<i>T. versicolor</i>	Diklorobenzenes tanımlanması, klorofenol ve alkilenmiş benzenler ara ürün olarak.	[Koller, 2000]
4,4'-diCBP	<i>P. chrysosporium</i> <i>Phanerochaete sp.</i> MZ142	Metabolitler tanımlanmasında 2-OH- ve 3-OH-diCBP içinde <i>Phanerochaete sp.</i> MZ142 ve 3-OH- ve 4-OH-diCBP <i>Phanerochaete</i> içinde ve 3-metoksi-4,4'-diCBP, 4-CBZ, 4-CBZH ve her ikisinde 4-CBZOH.	[Kamei, 2006a]

Çizelge 3.1. (Devam) Klorlu bifenil konjenelerinin beyaz çürükçül fungus tarafından bireysel degradasyonu

	<i>P. chrysosporium</i>	Mineralizasyonu [^{14}C]4,4'-diCBP. Tanımlanması metabolitler olarak CBZ ve CBZOH arasında.	[Dietrich, 1995]
2,4',5-triCBP	<i>P. chrysosporium</i> , <i>B. adusta</i> <i>T. versicolor</i> , <i>P. ostreatus</i> .	Mineralizasyonu [^{14}C]2,4',5-triCBP: <i>T. versicolor</i> > <i>B. adusta</i> > <i>P. ostreatus</i> > <i>P. chrysosporium</i> . Korelasyon bozulması, mineralizasyonu ve peroksidaz üretimi arasında kurulmuş.	[Beaudette, 1998]
	<i>T. versicolor</i>	Mineralizasyonu [^{14}C]2,4,5-triCBP. Yüzey aktif Triton X-100 ile uyarılmış	[Beaudette, 2000]
2,2',4,4'-tetraCBP	<i>P. chrysosporium</i>	Mineralizasyonu [^{14}C]2,2',4,4'-tetraCBP	[Thomas, 1992]
3,3',4,4'-tetraCBP	<i>P. brevispora</i>	Tanımlanması 5-metoksi-3,3',4,4'-tetraCBP metaboliti gibi	[Kamei, 2006b]
	<i>P. chrysosporium</i>	Düşük mineralizasyon [^{14}C]3,3',4,4'-tetraCBP (%0,8)	[Dietrich, 1995]
	<i>P. chrysosporium</i>	Düşük mineralizasyon [^{14}C]3,3',4,4'-tetraCBP (%1,1)	[Bumpus, 1985]
	<i>P. chrysosporium</i>	Düşük mineralizasyon [^{14}C]3,3',4,4'-tetraCBP (%1,4)	[Vyas, 1994]
2,3',4,4',5-pentaCBP	<i>P. brevispora</i>	3-metoksi, 5'-metoksi-pentaCBP, 4-metoksi-2,3',4',5-tetraCBP ve ara ürün olarak	[Kamei, 2006b]
2,3,3',4,4'-pentaCBP	<i>P. brevispora</i>	Uç metabolit belirlenmiştir: 5-metoksi-5'-metoksi-pentaCBP ve 4-metoksi-tetraCBP	[Kamei, 2006b]
3,3',4,4',5-pentaCBP	<i>P. brevispora</i>	Tanımlanması 5'-metoksi-pentaCBP metabolit	[Kamei, 2006b]
3,3',4,4',5,5'-hegzaCBP	<i>P. brevispora</i>	Tanımlanması 5'-metoksi-pentaCBP	[Kamei, 2006b]
2,2',4,4',5,5'-hegzaCBP	<i>P. chrysosporium</i>	Düşük mineralizasyonu [^{14}C]2,2',4,4',5,5'-hegzaCBP (%0,9)	[Bumpus, 1985]

CBP klorlanmış bifenil, OH hidroksil grubu, CBZ klorobenzoik asit, CBZH klorobenzaldehit, CBZOH klorobenzil alkol

Yakın zamana kadar araştırmalar *Lentinula edodes*, *Schizophyllum commune*, *Grifola frondosa* ve *Sclerotinia sclerotiorum* adı verilen beyaz çürükçül funguslar üzerinde yoğunlaşmıştı. Özellikle de bu funguslardan elde edilen β -glukan, lentinan,

schizophyllan (SPG, sonifilan ya da sizofiran olarak da adlandırılır), grifolan ve SSG yaygın bir şekilde çalışılmıştır [Gui ve Grant, 2008].

Kubátová ve ark. (2001) yaptıkları çalışmada, beyaz çürükçül mantarların altı suşunun (*Ph. chrysosporium*, *T. versicolor*, *P. ostreatus* 3004, *P.ostreatus* F6, *P. ostreatus* P15, *P.ostreatus* P19) gerçek toprak sistemi içinde, düşük klorlu ticari PCB karışımını (Delor 103) biyodegrade etme kabiliyetini araştırdılar. *Phanerochaete chrysosporium* ve *Trametes versicolor* ile topraktan PCB degradasyonu görülmedi. Ancak, *Pleurotus ostreatus*'un dört suşu, iki ay içinde Delor 103'ün yaklaşık % 40'ını giderdi. Tüm *Pleurotus ostreatus* suşları, PCB'leri klor atomlarının orto > meta > para pozisyonlarına göre seçici olarak ayıştırmıştır. Degradasyon verimliliği klorlanma sayısı artıkça azalmıştır [Kubátová, 2001].

Čvančarová ve ark. (2012) tarafından yapılan bir çalışmada poliklorlu bifenillerin teknik bir karışımına (Delor 103) karşı, sekiz ligninolitik mantarın (*B. adusta*, *D. squalens*, *I. lacteus*, *P. chrysosporium*, *P. mangnoliae*, *P. ostreatus*, *P.cinnabarius*, *T. versicolor*) degradasyon özelliklerini karşılaştırmıştır. Tüm mantar suşları 6 hafta sonra önemli ölçüde inkübasyon ortamındaki zararlı maddeleri degrade etmeyi başarmışlardır. Bununla birlikte *P. ostreatus* suşu, MEG (Malt özütü-Glukoz ortamı) ve LNNM (düşük nitrojen mineral ortamı) ortamlarında, sırasıyla PCB'lerin %98,4 ve % 99,6'sını dekompoze etmiştir [Čvančarová, 2012]. Literatürde bu suşun PCB degradasyonunda etkili olduğu defalarca gösterilmiştir [Moeder, 2005; Field ve Sierra-Alvarez, 2008].

Yapılan bir çalışmada Hong ve ark. (2012) *Ceriporia sp. Zly-2010* kullanarak, dört PCB konjenerinin (4,4-diklorobifenil, 2,3,4,5- tetraklorobifenil, 2,2,4,5,5-pentaklorobifenil ve 2,2,4,4,5-hegzaklorobifenil) biyodegradasyon oranlarını belirlemeye çalışmışlardır. 4,4-diklorobifenilin degradasyon oranı inkübasyonun 13. gününde, %34,03 olurken, 2,2,4,4,5- hegzaklorobifenil için inkübasyonun 17. gününde % 40,05'e ulaşmıştır. Sonuçlara göre, *Ceriporia sp. Zly-2010* yüksek klorlu bifenilleri, düşük klorlu bifenillere göre daha etkili olarak degrade etmiştir ve PCB

biyodegradasyonunda ve biyoremediasyonunda kullanım potansiyeline sahiptir [Hong, 2012].

Şam (2006) yaptığı çalışmada, beyaz çürükçül mantarlardan elde edilen lakkaz, tirozinaz, mangan peroksidaz ve lignin peroksidaz enzimleri ile PCB'lerin (Aroclor 1242 ve Aroclor 1254) dehalogenasyonuna (serbest klor uzaklaştırılması) bağlı detoksifikasyonunu araştırmıştır. Fenoloks idaz grubu enzimlerden, lakkaz, tirozinaz *Trametes versicolor*'dan, peroksidaz grubu enzimler ise *Phanerochaete chrysosporium*'dan elde edilmiştir. Çıkan sonuçlarda PCB'lerden lakkaz ile klor giderimi veriminin Aroclor 1242 için % 72, Aroclor 1254 için % 68 oranında olabileceği ve aynı amaçlı verimin Aroclor 1242 için % 64, Aroclor 1254 için % 60 oranında olduğu belirtilmiştir [Şam, 2006].

Beyaz çürükçül mantarların dirençli kirleticileri çeşitli şekilde degrade edebildikleri bilinmektedir. Ruiz-Aguilar ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada üç beyaz çürükçül mantarı (*Trametes versicolor*, *Phanerochaete chrysosporium* ve *Lentinus edodes*) bir iyonik yüzey aktif madde (Tween 80) varlığında 600-3000 mg/l yüksek derişimlerde PCB karşımını degrade edebilmek için kullandılar. PCB degradasyon testleri için, üç farklı başlangıç PCB konsantrasyonu (600, 1800, 3000 mg/l), üç mantarla analiz edildi. PCB modifikasyonunun derecesi, PCB konsantrasyonuna ($P < 0,001$) ve mantarın türüne ($P < 0,001$) bağı olarak bulundu. PCB degradasyonu, 10 günlük inkübülasyon testlerinde *Trametes versicolor* % 29-70, *Phanerochaete chrysosporium* % 34-73 ve *Lentinus edodes* % 0-33 arasında değişmektedir [Ruiz-Aguilar, 2002].

Kamei ve ark. (2006a) yaptıkları PCB degradasyonu çalışmasında, model PCB bileşiği olarak 4,4'-diklorobifenil (4,4'-DCB) degradasyonunu ve metabolitlerini incelemiştir. Deneyler, beyaz çürükçül mantar *Phanerochaete chrysosporium* ve 4,4'-DCB parçalayan yeni izole edilen beyaz çürükçül fungus suşu MZ142 ile gerçekleştirmişlerdir. Her ne kadar, *Phanerochaete chrysosporium* düşük azot (LN) ortamında, patates dekstrozu ortama göre daha yüksek 4,4'-diklorobifenil degradasyonu göstermişse de, MZ142 suşu, LN ortamına göre, PDB ortamında çok daha yüksek 4,4'-DCB degradasyonu göstermiştir [Kamei, 2006a].

Kamei ve ark. (2006b) yaptıkları başka bir çalışmada, poliklorlu dibenzo-p-dioksinleri degrade ettiği bilinen beyaz çürükçül fungus *Phlebia brevispora* TMIC 33929 ile bir degradasyon deneyi için substrat olarak, toksik coplanar (ortak düzlemli) poliklorlu bifenilleri (Co-PCB) kullanmışlardır. 11 PCB konjeneri karışımı (7 mono-orto ve 4 orto harici-PCB'ler) *Phlebia brevispora* kültürlerine eklendi ve yüksek çözünürlüklü gaz kromatografisi ve kütle spektrometresi (HRGC/HRMS) ile takip edildi. 5 PCB konjeneri; 3,3',4,4'-tetraklorobifenil, 2,3,3',4,4'-pentaklorobifenil, 2,3',4,4',5-pentaklorobifenil, 3,3',4,4',5-pentaklorobifenil, 2,3',4,4',5,5'-heksaklorobifenil, *Phlebia brevispora* ile degrade edilmiştir. Bu çalışmada *Phlebia brevispora* tarafından koplanar PCB'lerin konjener spesifik degradasyonu tanımlanmıştır [Kamei, 2006b].

Yapılan bir çalışmada Cajthaml ve ark. (2012) çeşitli fizyolojik koşullar altında poliklorlu bifenillere yönelik ligninolitik mantar temsilcilerinin degradasyon yeteneklerini incelenmiştir. Degradasyon sonuçları analitik ölçümler, nitel analiz, dönüşüm ürünleri, ekotoksikolojik izleme ve popülasyon analizi gibi bir çok açıdan değerlendirildi. Genellikle ligninolitik mantarların PCB giderimde etkili olduğu görülmüştür. Çıkan sonuçlarda *Pleurotus ostreatus* 3004, 42 gün içinde düşük nitrogen mineral sıvı ortamında PCB'lerin % 90'dan fazlası degrade edilmiş ve *Irpex lacteus* PCB'lerin % 75'den fazlası kaldırılmıştır. Yapay Delor 103 teknik karışımı ile kontamine toprak içinde degradasyon deneyinde ise en toksik PCB konjenerinin *Pleurotus ostreatus* 3004 ve *Irpex lacteus* tarafından sırasıyla % 51 ve % 34 oranında gideriminin mümkün olduğu ortaya konulmuştur [Cajthaml, 2012].

Ligninolitik aktiviteler ve atık ayrıştırıcı Basidiomycetes mantar enzimleri henüz çok az çalışılmıştır. *Agaricus bisporus* ve *Stropharia rugosoannulata* gibi atık ayrıştırıcı mantarların başlıca ligninolitik enzimleri lakkaaz ve MnP'dır. Bir çalışmada lakkaazın *Marasmius quercophilus* tarafından üretilen tek ligninolitik enzim olduğu belirlenmiştir [Audesirk, 2008].

Federici ve ark. (2012) çalışmalarında, Aroclor 1260 ile geçmişte kontamine olmuş gerçek toprak örneğinin, doymamış katı-faz koşulları altında, biyoremediasyonunu

ve PCB'leri mobilize edici bir ajan olarak kullanılan soya yağı ile birlikte, mısır sapına immobilize edilmiş *Lentinus tigrinus* CBS 577,79 aşılmasının yerli mikrobiyota üzerine etkisini değerlendirmeyi amaçlamışlardır. Çıkan sonuçta *Lentinus tigrinus* varlığında elde edilen PCB tükenmesinin, gerçek alanda yürütülen toprağın diğer ıslah çalışmalarına göre, daha yüksek sonuçlar verdiği görülmüştür. Bu sonuçlar, mısır sapına immobilize edilmiş miselyumun, PCB ile kontamine olmuş toprakların ıslahında umut verici bir yöntem olduğunu ortaya koymuştur [Federici, 2012].

Literatürde birçok beyaz çürükçül fungus türünün PCB degradasyonu için kullanılabileceği ortaya konmuştur. Bu tez çalışmasında daha önce PCB giderimi çalışılmayan *Lentinus concinnus* mantarının PCB degradasyonu araştırılacaktır.

4. MATERİYAL VE METOD

4.1. Kullanılan PCB ve Kimyasallar

Çalışmamızda kullanılan PCB'ler, Dr. Ehrenstorfer GmbH (Almanya) firmasından satın alındı. PCB karışımında, PCB Nu.: 28, 52, 101, 138, 153, 180 ve 194 bileşenlerinin her biri, 10 µg/ml konsantrasyonda olup, izooktan (2,2,4-trimetil pentan) içinde çözülmüş durumdadır. Fungus üretiminde kullanılan patates dekstroza agar, glukoz ve diğer besi ortamı malzemeleri, Sigma Chem. Co. (St. Louis, MO, ABD) firmasından temin edilmiştir. Besi ortamında kullanılan metal tuzları, analitik derecede saflıktadır. Heksan, diklorometan ve kullanılan diğer tüm organik çözücüler, gaz kromatografik saflıktadır ve Merck A.G. (Darmstadt, Almanya) firmasından temin edilmiştir.

4.2. Fungus Kültürü

PCB biyosorpsiyonu için beyaz çürükçül fungus, *Lentinus concinnus*, Japonya'daki National Institute of Agrobiological Sciences (NIAS)'dan temin edilmiştir. Kültür kodu MAFF 430305 olup, Çizelge 4.1'de *Lentinus concinnus* mantarının taksonomik sınıflandırılması sunulmuştur.

Çizelge 4.1. *Lentinus concinnus* fungusunun taksonomik sınıflandırılması [Bull. Soc. Mycol. France 8: 47, 1892]

<i>Lentinus concinnus</i> Taksonomik Sınıflandırılması	
Üst Alem (Domain)	<i>Eukaryota</i>
Alem (Kingdom)	<i>Fungi</i>
Alt Alem (Subkingdom)	<i>Dikarya</i>
Şube (Phylum)	<i>Basidiomycota</i>
Alt Şube (Subphylum)	<i>Agaricomycotina</i>
Sınıf (Class)	<i>Basidiomycetes</i>
Alt Sınıf (Subphylum)	<i>Agaricomycetidae</i>
Takım (Order)	<i>Polyporales</i>
Aile (Family)	<i>Polyporaceae</i>
Cins (Genus)	<i>Lentinus</i>
Tür adı (Species)	<i>Lentinus concinnus</i>

4.3. Kullanılan Cihazlar

Deneylerde kullanılan bazı cihazlar şunlardır:

- pH metre (Jenway 3520, Bibby Scientific Ltd. Stone, Staffordshire, İngiltere),
- İnkübatör (Memmert, Edelstahl, Rostfrei, Almanya),
- Manyetik karıştırıcı (Agitateur Magnetique 35011, Bioblock Scientific, Almanya),
- Otoklav (Hiclave HG-50, Hirayama Manufacturing Corporation, Japonya),
- Ultra santrifüj (Eppendorf Centrifuge 5810, Netheler-Hlmsz-gmbh, Hamburg, Almanya),
- Çalkalamalı inkübatör (NEL, TS1350, Türkiye) ve
- Hassas terazi (Precisa Ins., XB 220A, İsviçre).

4.4. Kullanılan Besi Ortamları

Fungus kültürü, patates dekstroza agar (PDA) besi ortamında, yatık agarda, 3 gün, 30 °C’de inkübe edilerek çoğaltılmıştır ve kültür stokları 15 günde bir pasajlanmıştır. PDA yatık agar içinde, misel oluşumu tamamlandıktan sonra, kültürler buzdolabına kaldırılarak, 4 °C’de saklanmıştır. Elde edilen miseller toplanarak, Sabouraud sıvı besi ortamına aktarıldı. Çizelge 4.2 ve 4.3’te katı ve sıvı besi yerlerinin bileşimi ve hazırlanışları tarif edilmiştir.

Çizelge 4.2. Patates Dekstroza Agar (PDA) katı besi yerinin bileşenleri ve hazırlanışı

<u>Madde</u>	<u>Miktar</u>
Patates Dekstroza Agar	39,0 g/L

Ticari olarak elde edilen besiyerinden 39 g tartılarak alındı ve 1 litre distile suda çözüldü. Deney tüplerine taksim edildi ve 105 °C’de, 1,5 atm basınçta, 30 dakika boyunca otoklavda steril edildi. Yatık agar şeklinde, cam deney tüplerinin içinde hazırlandı. Fungusun misel oluşumunun sağlanması ve kültürlerin uzun süreli saklanması için kullanıldı.

Çizelge 4.3. Sabouraud sıvı besi yeri (SB)

<u>Madde</u>	<u>Miktar</u>
Pepton	10,0 g/L
Glukoz	20,0 g/L

Malzemeler tartılarak 1 litre distile suda çözüldü, 250 ml'lik cam erlenlere konuldu. 105 °C'de, 1,5 atm basınçta, 30 dakika boyunca otoklavda steril edildi. Misel ve plektenkima eldesinde kullanıldı.

Misellerin, PCB'ye olan toleranslarının ve PCB giderim potansiyellerinin belirlenmesi için, farklı besi ortamlarına transferleri yapılmıştır. Tolerans, büyüme hızı ve giderim deneylerinde kullanılan besi ortamlarının bileşimi, Çizelge 4.4 ve 4.5'da sunulmuştur.

Çizelge 4.4. Modifiye edilmiş azot sınırlı sıvı besi yerinin (MAS) bileşimi

<u>Madde</u>	<u>Miktar (1000 ml için)</u>
Sodyum potasyum tartarat. 4 H ₂ O	2 g
KH ₂ PO ₄	2 g
MgSO ₄ . 7 H ₂ O	0,5 g
CaCl ₂ . 2 H ₂ O	0,078 g
Glukoz	5 g
*İz element çözeltisi	10 ml

***İz element stok çözeltisi (100 ml):**

<u>Madde</u>	<u>Miktar</u>
Sitrik asit. H ₂ O	5 g
ZnSO ₄ . 7 H ₂ O	5 g
Fe(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ . 6 H ₂ O	1 g
CuSO ₄ . 5 H ₂ O	0,25 g
MnSO ₄ . H ₂ O	0,05 g

H_3BO_3	0,05 g
$Na_2MoO_4 \cdot 2 H_2O$	0,05 g
Su	95 ml

Malzemeler tartılarak, sırasıyla suya eklendi ve manyetik karıştırıcıda çözüldü. Her bir kimyasal eklenirken, önceki maddelerin tamamen çözünmüş olduğuna dikkat edildi. Kalsiyum klorür, 20 ml suda çözüldükten sonra yavaş yavaş çözeltiye eklendi. Besi yeri, 250 ml'lik erlenlere bölünerek, 105 °C'de, 1,5 atm basınçta, 30 dakika boyunca otoklavda steril edildi.

Çizelge 4.5. Glukoz eklenen modifiye azot sınırlı sıvı besiyeri (GMAS)

Madde	Miktar (1000 ml için)
Glukoz	20 g
Sodyum potasyum tartarat. 4 H_2O	2 g
KH_2PO_4	2 g
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	0,5 g
$CaCl_2 \cdot 2 H_2O$	0,078 g
İz element çözeltisi	10 ml

Malzemeler, 1 litre distile suya eklendi ve manyetik karıştırıcıda, çözünene kadar karıştırıldı. Besi yerleri 250 ml'lik erlenlere bölündü, 105 °C'de, 1,5 atm basınçta, 30 dakika boyunca otoklavda steril edildi.

4.5. Misel ve Plektenkima Üretimi

Fungal misel üretimi için, daha önce içeriği verilen PDA ortamına, ana fungus stoğundan ekim yapılmıştır. Besi yeri, cam deney tüplerinde yatık agar şeklinde hazırlanmıştır. 30 °C'de 7 gün inkübe edilerek elde edilen miseller, öze ile plak yüzeyinden toplanmıştır.

Fungal plektenkima üretimi için, Sabouraud sıvı besiyeri, azot sınırlı besiyeri ve glukoz ilave edilen azot sınırlı besiyeri olmak üzere üç ayrı besiyeri ortamı

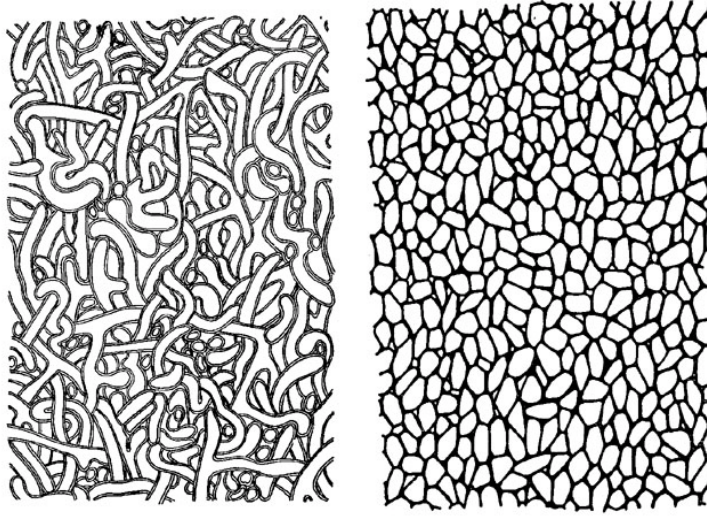
kullanılmıştır. PDA'dan alınan misel örnekleri, sıvı besi ortamlarına aktarıldı ve 10 gün 35 °C'de çalkalamalı inkübatörde inkübe edilerek, misel gelişmesi sağlandı. Daha sonra besi ortamları 15 gün statik koşullarda muhafaza edildi ve fungal plektenkima oluşumu gözlemlendi. Kültürler, plektenkima yaşının, PCB degradasyonuna olan etkisinde kullanılmak üzere, 15 gün, 1 ay, 3 ay ve 6 aylık süreler boyunca, 4 °C'de korunmuştur.

Plektenkimanın özellikleri

Fungusların vücudunu oluşturan temel yapıya “tallus” denilmekte olup, tallusu meydana getiren organlar, “hif” adı verilen, dallanmış ya da dallanmamış, ipliksi, hücre dizileridir. Hifler bir araya geldiğinde misel yapısını meydana getirirler. Fungal tüm oluşumlar, misellerin yoğun bir şekilde gelişerek, plektenkima denen yapıyı oluşturmalarıyla meydana gelirler [<http://www.ziraattube.com/makale/319>].

Plektenkima, yüksek mantarların hiflerinin, iç içe geçişler yaparak anastomoz yapılar halinde paketlenmesiyle oluşturdıkları, sıkı ya da gevşek örülmüş bir yapıdır. Yapının yoğunluğuna göre temel olarak, “prosenkima” ve “psödoparankima” olmak üzere iki tipi mevcuttur. Misellerin düzenli ve gevşek bir şekilde bir araya gelerek oluşturdıkları fungal yapılara “prosenkima” denir. Hifal yapıların birlikte bükülerek katlanmasıyla oluşan, prosenkimaya göre daha sağlam ve daha kalın yapı, genel ismiyle aynı şekilde “plektenkima” ya da “psödoparankima” olarak adlandırılır [www.sessizbahce.org/toprakkokenlimantarhastaliklari].

Prosenkima ya da prosoplektenkima, kalınlaşmış hücre duvarları ve birleşen hücrelerin uzamış lümenlerini içeren hifal elementlerle karakterizedir. [<http://botanydictionary.org/g/plectenchyma.html>]. Şekil 4.1'de Prosenkima ve Psödoparankimanın bir çizimi görülmektedir.



A

B

Şekil 4.1. A) Prosenkima, B) Pseudoparankima

[<http://www.ducabruzzo.it/materialididattici/Tiso/Patologia/patgen/Funghi/fungigallery/pages/plectenchima.htm>]

Çalışmamızda kullanılan plektenkimanın büyütülmüş görüntüsü, Resim 5.1’de görülmektedir.



Resim 5.1. Plektenkima

4.6. Fungusun PCB Toleransı

Fungusun PCB karışımı içeren ortamlarda büyüyebilme yeteneği, üç farklı besi ortamı kullanılarak araştırıldı. Sabouraud sıvı besi yeri (SB), azot sınırlı besi ortamı (MAS) ve glukozu arttırılmış azot sınırlı (GMAS) besi ortamlarından, 10’ar ml

Kod	Besi ortamı	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)	Kod	Besi ortamı	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)	Kod	Besi ortamı	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)
TS0	SB	0,0	TM0	MAS	0,0	TG0	GMAS	0,0
TS1	SB	0,1	TM1	MAS	0,1	TG1	GMAS	0,1
TS2	SB	0,2	TM2	MAS	0,2	TG2	GMAS	0,2
TS3	SB	0,5	TM3	MAS	0,5	TG3	GMAS	0,5
TS4	SB	1,0	TM4	MAS	1,0	TG4	GMAS	1,0
TS5	SB	2,0	TM5	MAS	2,0	TG5	GMAS	2,0
Biyokütle türü: Misel, Biyokütle yaşı: 1 hafta, İlk besi ortamı: PDA, Biyokütle miktarı: 0,1 g								
Ön inkübasyon: Yok								
İnkübasyon koşulları: Dinamik inkübasyon, 150 devir/dakika, 30 °C, 15 gün								

4.7. Misellerle PCB Giderimi

Fungus misellerinin PCB türlerini uzaklaştırma yeteneği, farklı PCB başlangıç konsantrasyonlarında ve farklı besi ortamlarında (SB, MAS ve GMAS) araştırıldı. Teflon tıpalı cam reaktörlere, 10 ml sıvı besi yeri eklendi ve otoklavda steril edildi. PDA'da üretilen misellerden yaş ağırlığı 0,1 gram olan örnekler alınarak, reaktörlere inoküle edildi ve 30 °C'de, 5 günlük bir ön inkübasyon gerçekleştirildi. Tolerans deneylerinde ise ön inkübasyon yapılmamıştır. Misel oluşumu gözlemlendikten sonra, son PCB karışımı konsantrasyonu, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 ppm olacak şekilde reaktörlere PCB karışımı dozlandı. Reaktörler, 30 °C'de, 15 gün inkübe edildi. İnkübasyon süresi sonunda, kültürler ultra santrifüjde 3000 devir/dakika hızda, 4 dakika santrifüjlenerek süpernatant toplandı ve GC'de ortamın PCB içeriği analiz edildi. İşlemler, Çizelge 4.7'de açıklanmıştır. Kodlamada kullanılan ilk harf biyokütle türünü (M: Misel), ikinci harf besi ortamını (S: SB, M: MAS, G: GMAS), üçüncü sıradaki rakam ise, PCB konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Abiyotik PCB gideriminin tespiti için, SB, MAS ve GMAS besi ortamlarını içeren reaktörlere, PCB konsantrasyonu 0,5 ppm olacak şekilde PCB karışımı ilave edilmiştir, ancak reaktöre fungus ekimi yapılmamıştır. Aynı koşullarda inkübe edilmiştir.

Toplam PCB gideriminde biyosorpsiyon mekanizmasının katkısının belirlenmesi için, SB, MAS ve GMAS besi ortamlarını içeren reaktörlere, ortamın PCB konsantrasyonu 0,5 ppm olacak şekilde PCB dozlanmıştır. Ortama, 105 °C'de, 1,5 atm basınçta, 30 dakika otoklavlanarak inaktive edilmiş olan, misel formundaki fungustan, 0,1 g ekilmiştir. Aynı inkübasyon koşulları sağlanmıştır.

Çizelge 4.7. Misellerle PCB giderimi deneyleri

Kod	Besi ortamı	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)	Kod	Besi ortamı	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)	Kod	Besi ortamı	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)
MSI	SB	0,5	MMI	MAS	0,5	MGI	GMAS	0,5
MS0	SB	0,5	MM0	MAS	0,5	MG0	GMAS	0,5
MS1	SB	0,1	MM1	MAS	0,1	MG1	GMAS	0,1
MS2	SB	0,2	MM2	MAS	0,2	MG2	GMAS	0,2
MS3	SB	0,5	MM3	MAS	0,5	MG3	GMAS	0,5
MS4	SB	1,0	MM4	MAS	1,0	MG4	GMAS	1,0
MS5	SB	2,0	MM5	MAS	2,0	MG5	GMAS	2,0
Biyokütle türü: Misel, Biyokütle yaşı: 1 hafta, İlk besi ortamı: PDA, Biyokütle miktarı: 0,1 g								
MSI, MMI ve MGI kodlu reaktörler, inaktif formdaki fungus ekimi ile çalışılmıştır. Biyokütle miktarı: 0,1 g								
MS0, MM0, MG0 kodlu reaktörler, abiyotik PCB giderimi için kontrol grubudur. Fungus ekimi yapılmamıştır.								
Ön inkübasyon koşulları: 30 °C, 5 gün								
İnkübasyon koşulları: Dinamik inkübasyon, 150 devir/dakika, 30 °C, 15 gün								

4.8. Plektenkima ile PCB Giderimi

Fungusun statik koşullarda ürettiği plektenkima yapısının, PCB türlerinin gideriminde kullanılabilmek potansiyeli araştırıldı. Farklı PCB başlangıç konsantrasyonları ve farklı besi ortamları kullanılarak (SB, MAS ve GMAS) PCB giderimi çalışıldı.

SB, MAS ve GMAS besi yeri türünden, 10'ar ml içeren reaktörlere, aynı tür besi yerinde üretilen, 15 günlük plektenkima ile, 0,1 gram yaş ağırlığında parçalar alındı ve sıvı besi ortamlarında 5 gün boyunca 30 °C'de inkübe edildi. Daha sonra, PCB karışımı reaktörlere ilave edildi, son konsantrasyonları, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 ppm olacak şekilde ayarlandı. 30 °C'de 15 gün inkübe edildi. Bu süre sonunda, kültürler ultra santrifüjde 3000 devir/dakika hızda, 4 dakika santrifüjlendi ve süpernatant toplandı, GC'de PCB içeriği analiz edildi. İşlemler, Çizelge 4.8'de açıklanmıştır. Kodlamanın ilk harfi, biyokütle türünü (P: Plektenkima), ikinci harfi besi ortamı türünü (S: SB, M: MAS, G: GMAS), rakam ise, PCB konsantrasyonunu ifade etmektedir. Kontrol grubu için fungus inoküle edilmeyen besi ortamları, aynı şartlarda inkübe edilerek, abiyotik PCB degradasyonu izlendi.

Biyosorpsiyon yolunun giderime olan katkısının belirlenmesi için, SB, MAS ve GMAS besi ortamlarını içeren reaktörlere, 0,5 ppm son konsantrasyonda PCB ilave

Kod	Besi ortamı	Kültür yaşı (gün)	Kod	Besi ortamı	Kültür yaşı (gün)	Kod	Besi ortamı	Kültür yaşı (gün)
S15	SB	15	M15	MAS	15	G15	GMAS	15
S30	SB	30	M30	MAS	30	G30	GMAS	30
S90	SB	90	M90	MAS	90	G90	GMAS	90
S180	SB	180	M180	MAS	180	G180	GMAS	180
Biyokütle türü: Plektenkima, Biyokütle miktarı: 0,1 g, PCB konsantrasyonu: 0,5 ppm								
Ön inkübasyon koşulları: 30 °C, 5 gün								
İnkübasyon koşulları: Dinamik inkübasyon. 150 devir/dakika. 30 °C. 15 gün								

4.10. PCB Ekstraksiyonu

PCB giderim deneylerinin tamamlanmasından sonra, PCB konsantasyonlarındaki değişikliklerin tespit edilmesi amacıyla, misel ve plektenkima, 3000 devir/dakika hızda, 4 dakika santrifüjlenerek, besi ortamından uzaklaştırıldı. Kültür sıvıları, analiz edilinceye kadar, buzdolabında 4°C’de, ağzı teflon tıpa ile sıkıca kapatılan, koyu renkli şişelerde, karanlıkta muhafaza edildi.

Örneklerden PCB ekstraksiyonu amacıyla, TS 2627 EN ISO 6468, “Su Kalitesi - Bazı organoklorlu insektisitlerin, poliklorlu bifenillerin ve klorobenzenlerin tayini – sıvı - sıvı ekstraksiyon işleminden sonra gaz kromatografisi metodu” standart metodu takip edilmiştir [TS 2627 EN ISO 6468/Nisan 1999].

Kullanılan tüm cam malzemeler, bulaşık deterjanı ile yıkanıp, bol su ile durulandıktan sonra, sülfirik asitten geçirilerek temizlendi. Organik kalıntıların giderildiğinden emin olmak için, heksan ve diklorometan ile kuvvetle çalkalanarak yıkandı.

Sıvı-sıvı ekstraksiyonu için, 2 litrelik cam ayırma hunileri, kullanılmadan hemen önce heksan ve diklorometan ile üçer kere yıkandı ve kurutuldu. Ayırma hunilerine, 1 litre ultra saf su kondu ve besi yeri örneklerinden, otomatik pipetle 1 ml alınarak ilave edildi. İzooktan içinde çözülmüş olan PCB 30 ve PCB 209 türleri ilave edilerek, ekstraksiyon işleminde PCB kaybı olup olmadığı belirlendi. Daha sonra, ayırma hunilerine diklorometan (30 ml) ilave edildi ve 10 dakika boyunca kuvvetle çalkalandı ve faz ayrımı için dinlenmeye bırakıldı. Organik faz ayrılarak, kurutma kolonuna alındı. Ayırma hunisinde kalan su fazına, tekrar diklorometan ilave edilerek ekstraksiyon işlemi üç kere daha tekrarlandı, organik fazı toplandı. Ayırma hunisinde kalan su fazı döküldü. Cam hunilerde PCB kalıntısı kalmaması için, huniler 10 ml diklorometanla çalkalandı ve daha önce toplanan tüm organik fazlarla birlikte, kurutma kolonuna aktarıldı. Cam kurutma kolonunun filtresi üzerine, cam yünü yerleştirildi. Susuz sodyum sülfat ile kolon yaklaşık 10 cm yüksekliğinde dolduruldu ve heksan ile yıkandı. Ayırma hunisinden toplanan organik faz, kurutma

kolonundan süzülerek, buharlaştırma balonunda toplandı. İşlemin sonunda, kolondan 10 ml heksan daha geçirilerek yıkandı, yıkama çözeltisi de toplanan organik faza eklendi. Buharlaştırma balonu içinde toplanan organik faz, evaporatörde 570 mbar sabit vakumda, 40 °C’de buharlaştırarak, toplam hacim 1 ml’ye indirildi. Örnek şişelerine alınarak, gaz kromatografisine yüklendi ve analiz edildi.

4.11. Gaz Kromatografisi Analizi

PCB karışımındaki türlerin konsantrasyonlarının tespit edilmesi için, gaz kromatografisi cihazı ile birlikte elektron yakalayıcı dedektörü (GC- μ ECD) kullanılmıştır. Çizelge 4.10’da kullanılan gaz kromatografisinin çalışma şartları açıklanmıştır.

Çizelge 4.10. Kullanılan GC-ECD cihazı ve analiz şartları

Gaz Kromatografisi	Agilent 7890A
Dedektör	Elektron Yakalayıcı Dedektör (ECD)
Kolon	Agilent HP-5MS GC kolonu (Uzunluk: 30 m, İç çap: 0,32 mm, Film kalınlığı: 0,25 μ m)
Kolon sıcaklığı	Başlangıçta, 1 dakika boyunca 50 °C Dakikada 50 °C artış ile 168 °C’ye yükseltildi Dakikada 4 °C artış ile 310 °C’ye yükseltildi 10 dakika boyunca 310 °C’de tutuldu
Analiz süresi	48,86 dakika
Enjeksiyon sıcaklığı	260°C
Kontrol mod u	1:50 split
Enjeksiyon hacmi	2 μ l
Dedektör sıcaklığı	325°C
Taşıyıcı gaz	Helyum
Gaz akışı	1 bar giriş basıncı

4.12. PCB Gideriminin Hesaplanması

Giderim deneylerinin başlangıcında ve deneyler sonunda, besi ortamlarından alınan örneklerin içerdiği, PCB konsantrasyonları, GC analizi ile tespit edildi. Başlangıç ve sonuç konsantrasyonları arasındaki fark alınarak, uzaklaştırılan PCB miktarı, her tür için ayrı ayrı hesaplandı. PCB uzaklaştırma yüzdesinin hesaplanması Eş. 4.1'de verilmiştir.

$$\% G_{PCB} = [(C_{baş} - C_{son}) / C_{baş}] \times 100 \quad (4.1)$$

Bu eşitlikte, $\%G_{PCB}$, yüzde PCB giderimi, $C_{baş}$ deney başlangıcında ortamda bulunan PCB konsantrasyonu (ppm), C_{son} ise deney sonunda ortamda kalan PCB konsantrasyonudur (ppm).

PCB giderimi, esas olarak iki mekanizmaya dayanır. Bu mekanizmalar, PCB'nin fungus tarafından besin kaynağı olarak kullanıldığı biyodegradasyon yolu ve PCB'nin biyosorpsiyonu yoludur. Aktif formdaki fungal yapılarla elde edilen PCB giderim miktarı, biyosorpsiyon ve biyodegradasyon mekanizmalarının toplamını yansıtmaktadır. Toplam PCB giderimine, bu iki mekanizmanın katkısının belirlenmesi için, aynı koşullarda hazırlanan deney ortamlarına, otoklavlanarak inaktif hale getirilen fungus ekimi yapılmıştır. İnaktif fungus, ortamdaki PCB'yi sadece biyosorbe ederek uzaklaştırabileceğinden, bu kontrol grubu ile elde edilen sonuçlar, toplam giderime biyosorpsiyonun katkısını belirlemede kullanılmıştır. Biyodegradasyonun oranı ise, toplam giderim yüzdesinden, biyosorpsiyon yüzdesinin çıkarılmasıyla belirlenmiştir.

Deneylerin gerçekleştirildiği cam reaktörlerin yüzeyine, PCB'lerin tutunarak ortamdan ayrılmaları veya ortamda bulunabilecek başka bir kontaminant tarafından uzaklaştırılmaları ya da ışık, buharlaşma gibi etkiler ile, ortamdan PCB kaybedilmesi mümkün olabilir. Bu olasılıkların bertaraf edilmesi için, hazırlanan deney ortamlarına fungus ekimi yapılmayarak, aynı inkübasyon şartları uygulanmıştır. Tarif edilen kontrol grubunun, başlangıç PCB konsantrasyonlarında herhangi bir

değişikliğe sebep olup olmadığı araştırılarak, abiyotik PCB giderimi belirlenmiştir. PCB giderimi, Eş. 4.2 kullanılarak, mg/g biriminde hesaplanmıştır.

$$q \text{ (mg/g)} = (C_{\text{baş}} - C_{\text{son}}) \times V / m \quad (4.2)$$

Burada, q, biyokütlenin gramı başına uzaklaştırılan PCB miktarıdır (mg/g), $C_{\text{baş}}$ ve C_{son} deney başlangıcındaki ve sonundaki PCB konsantrasyonudur (mg/L), V deney ortamının toplam hacmidir (L), m ise fungal biyosorbent miktarıdır (g).

5. SONUÇLAR

5.1. Fungusun PCB Toleransı

Fungusun, son PCB karışımı konsantrasyonu, 0,0, 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0 ppm olacak şekilde hazırlanan SB, MAS ve GMAS besi ortamlarındaki, PCB toleransı araştırıldı. PCB içermeyen ortamdaki büyüme oranı %100 kabul edilerek, farklı PCB konsantrasyonlarındaki bağıl büyüme oranları hesaplanmıştır. Ön inkübasyon yapılmadan, eşit koşullarda elde edilen biyokütle miktarları ve bağıl büyüme oranları, her üç besi ortamı için ayrı ayrı olmak üzere, Çizelge 5.1-5.3'de sunulmuştur.

Çizelge 5.1. SB ortamında elde edilen biyokütle miktarı ve bağıl büyüme oranları

Kod	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)	Biyokütle miktarı (g)	Bağıl büyüme oranı (%)
TS0	0,0	$0,60 \pm 0,12$	100
TS1	0,1	$0,60 \pm 0,10$	100
TS2	0,2	$0,58 \pm 0,13$	96
TS3	0,5	$0,55 \pm 0,08$	90
TS4	1,0	$0,49 \pm 0,09$	78
TS5	2,0	$0,32 \pm 0,12$	44

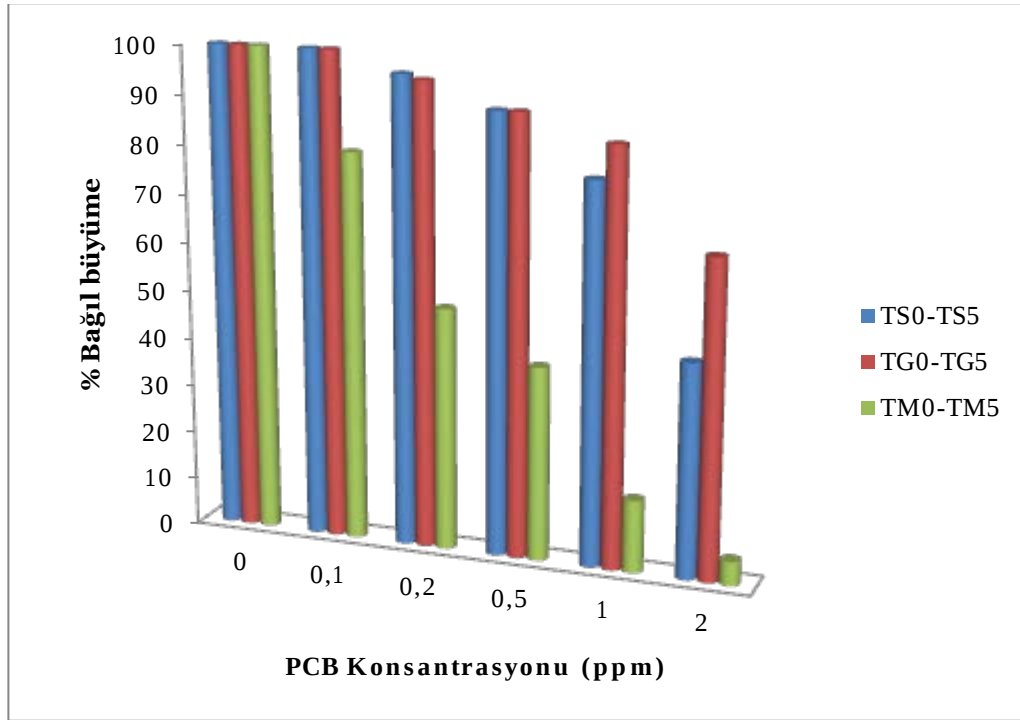
Çizelge 5.2. GMAS ortamında elde edilen biyokütle miktarı ve bağıl büyüme oranları

Kod	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)	Biyokütle miktarı (g)	Bağıl büyüme oranı (%)
TG0	0,0	$0,70 \pm 0,14$	100
TG1	0,1	$0,70 \pm 0,17$	100
TG2	0,2	$0,67 \pm 0,13$	95
TG3	0,5	$0,64 \pm 0,15$	90
TG4	1,0	$0,61 \pm 0,10$	85
TG5	2,0	$0,49 \pm 0,08$	65

Çizelge 5.3. MAS ortamında elde edilen biyokütle miktarı ve bağıl büyüme oranları

Kod	PCB Karışımı Konsantrasyonu (ppm)	Biyokütle miktarı (g)	Bağıl büyüme oranı (%)
TM0	0,0	$0,30 \pm 0,09$	100
TM1	0,1	$0,26 \pm 0,10$	80
TM2	0,2	$0,20 \pm 0,07$	50
TM3	0,5	$0,18 \pm 0,09$	40
TM4	1,0	$0,13 \pm 0,06$	15
TM5	2,0	$0,11 \pm 0,04$	5

Üç besi ortamında elde edilen biyokütle üretim miktarlarından hesaplanan, yüzde bağıl büyüme oranlarının karşılaştırılması Şekil 5.1’de sunulmuştur.



Şekil 5.1. Farklı PCB konsantrasyonlarında ve farklı besi ortamlarında fungal biyokütle üretiminin bağıl değişimi

Eşit miktarda ilk aşılama yapılan (0,10 g), PCB içermeyen SB, GMAS ve MAS ortamlarındaki büyüme miktarları sırasıyla, 0,60, 0,70 ve 0,30 gramdır. En yüksek üretim GMAS ortamında, en düşük üretim ise MAS ortamında elde edilmiştir. MAS

ortamı, azotu sınırlandırılmış, az miktarda glukoz içeren bir ortamdır. MAS'ın bileşimi korunarak, sadece glukoz miktarı arttırılarak oluşturulan GMAS ortamı, MAS'a kıyasla, 2,33 kat daha yüksek büyüme sağlamıştır.

Şekil 5.1'de görüldüğü üzere, PCB konsantrasyonunun artışı, tüm besi ortamlarında büyümeyi azaltmıştır. Literatürdeki çalışmalarda, PCB konsantrasyonunun artışına karşı birçok fungusun farklı tepkiler verdiği görülmektedir. PCB konsantrasyonu ile birlikte fungal büyüme artışı ya da azalışı meydana gelebilmektedir [Tigini, 2009].

Konsantrasyonun 0,1-1,0 ppm aralığında değiştirilmesi, SB ortamındaki büyüme miktarında önemli bir değişime sebep olmamıştır. Konsantrasyonun 1,0 ppm'den 2,0 ppm'e arttırılması ise, büyümeyi %78'den %44'e kadar indirmiştir.

GMAS ortamında elde edilen biyokütle miktarları incelendiğinde, MAS'a nispeten, SB ortamına yakın sonuçlar elde edildiği görülmüştür. PCB konsantrasyonu 0,1-1,0 ppm arasında azaltıldığında, büyüme oranı, %100'den %85'e kadar azalmıştır. Konsantrasyon 1,0 ppm'den, 2,0 ppm'e yükseltildiğinde, büyüme %65'e kadar azalmıştır. Bu dramatik azalma, SB ortamındaki deneylerde elde edilen sonuçlarla benzer karakterdedir.

Karbon kaynağı olarak glukozun ortamda bulunması, birçok fungus türü için olduğu gibi, *Lentinus concinnus* fungusunun da toleransı için önemlidir. Yin ve ark. sadece bifenil ya da sadece PCB karışımı içeren ortamlarda, fungal büyüme elde edilemediğini bildirmişlerdir [Yin, 2011]. Besi ortamının içeriğinin, toleransı etkilediği birçok çalışmada ortaya konmuştur. Novakova ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, *Pseudomonas sp.* P2 tarafından, Delor 103 degradasyonu çalışılmıştır. Tek karbon kaynağı olarak bifenil içeren mineral ortamda, PCB degradasyonu %70 seviyesinde bulunmuştur. Sakkaroz ya da agar ilavesinin, PCB degradasyonunu geliştirdiği, buna karşın gliserol ya da piruvat ilavesinin ise önemli derecede degradasyonu azalttığı gösterilmiştir. Aminoasit karışımının varlığının, PCB degradasyonunu geliştirdiği belirlenmiştir [Novakova, 2002].

5.2. Misellerle Toplam PCB Giderimi

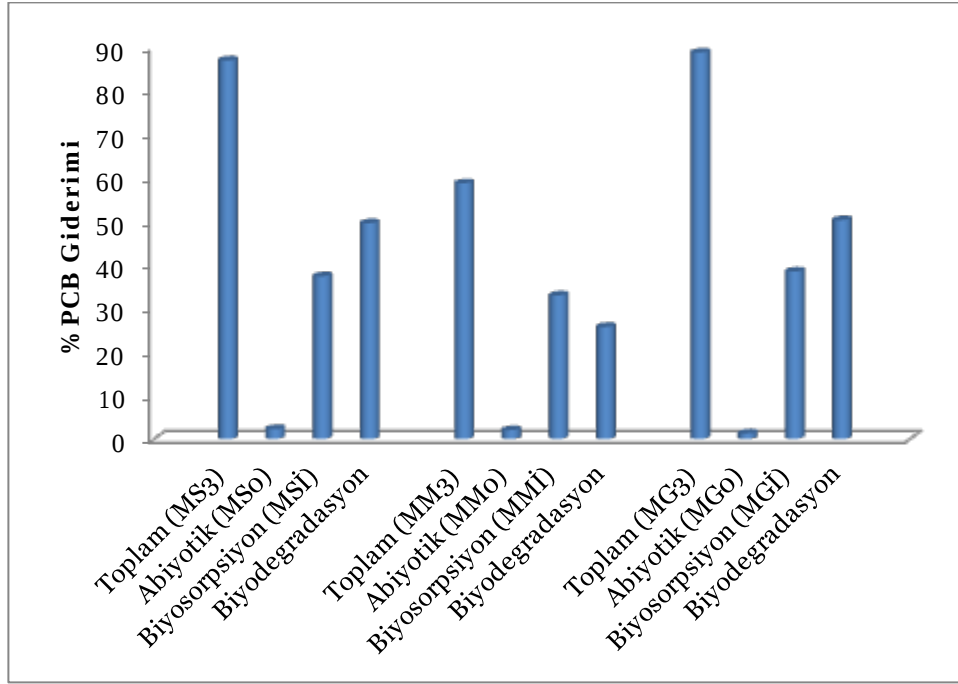
PCB'lerin, misel ile giderimi, kesikli sistemde aktif haldeki misellerle, üç farklı besi ortamı ve beş PCB konsantrasyonunda, üç tekrar halinde çalışılmıştır. Abiyotik giderim için ekim yapılmayan ve inaktif haldeki miselin kullanıldığı iki kontrol grubu ile birlikte elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

Başlangıçtaki ve inkübasyon süresi sonundaki besi ortamlarının, PCB konsantrasyonları arasındaki fark hesaplanmış ve misellerin toplam PCB giderim yüzdeleri belirlenmiştir. Giderime, biyosorpsiyon ve biyodegradasyon mekanizmalarının katkıları belirlenmiştir.

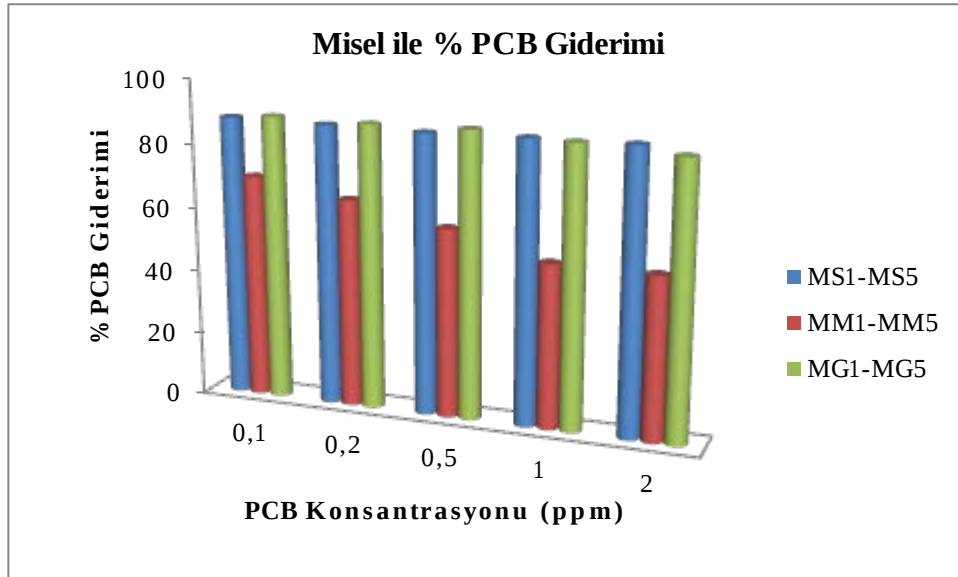
Sonuçlar, Çizelge 5.4 ve Şekil 5.2'de sunulmuştur. Farklı PCB başlangıç konsantrasyonlarının, PCB giderimine etkisi Şekil 5.3'te sunulmuştur.

Çizelge 5.4. Misellerle % PCB giderimi sonuçları

Besi Yeri	SB	MAS	GMAS
Abiyotik giderim (%)	2,30 ± 0,18	2,04 ± 0,21	1,30 ± 0,14
Biyosorpsiyon katkısı (%)	42,99 ± 2,53	56,16 ± 3,64	43,36 ± 2,24
Biyodegradasyon katkısı (%)	57,01 ± 2,53	43,84 ± 3,64	56,64 ± 2,24
Toplam PCB giderimi (%)	86,99 ± 3,07	58,76 ± 2,89	88,80 ± 2,56
Biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)	0,0187 ± 0,0012	0,0165 ± 0,0024	0,0193 ± 0,0017
Toplam PCB giderimi (mg/g)	0,0435 ± 0,0042	0,0294 ± 0,0053	0,0444 ± 0,0025



Şekil 5.2. Miselle PCB giderimine biyosorpsiyon ve biyodegradasyonun katkısı



Şekil 5.3. Farklı PCB başlangıç konsantrasyonlarında miselle % PCB giderimi

Şekilden görüldüğü üzere, çalışılan konsantrasyon aralığında (0,1-2,0 ppm), PCB giderim oranları üzerinde önemli bir fark meydana gelmemiştir. Çizelge 5.4'de görüldüğü üzere, tüm besi ortamları için, abiyotik giderim oranları, toplam giderime kıyasla oldukça düşüktür (%1,3-2,3). Bu nedenle, devam eden değerlendirmelerde,

abiyotik giderim ihmal edilmiştir. Misellerle en yüksek PCB giderimi, GMAS besi ortamıyla elde edilmiştir (%88,80). SB ortamı ile elde edilen giderim düzeyi de oldukça yüksektir (%86,99). Ancak azot sınırlı ortam olarak kullandığımız MAS ortamı ile elde edilen giderim yüzdesi belirgin şekilde diğerlerinden düşüktür (%58,76). GMAS ve SB ortamları için biyodegradasyonun toplam giderime katkısı daha büyük iken, MAS ortamı için biyosorpsiyonun katkısı daha yüksek olarak bulunmuştur.

Toplam PCB giderimine, biyosorpsiyon mekanizmasının katkısı, en yüksek olarak MAS ortamında görülmüştür. SB ve GMAS ortamındaki reaktörler için biyosorpsiyon katkısı daha düşüktür.

Fungal biyokütlenin gramı başına, uzaklaştırılan en yüksek PCB miktarları, sırasıyla GMAS, SB ve MAS besi ortamlarıyla elde edilmiştir. Novotny ve arkadaşları, 0,9 ppm ticari PCB karışımı Delor 106 içeren ortamda, *P. chrysosporium*, *T. versicolor*, *C. polyzona* ve *P. ostreatus* türleri ile çalışmışlar ve sırasıyla, %25, 50, 41 ve 0 oranında giderim elde etmişlerdir [Novotny, 1997]. Aktif haldeki *L. concinnus* miselleri ile, düşük konsantrasyonlarda, PCB gideriminin, daha yüksek olduğu görülmektedir.

5.3. Misellerle PCB Türlerinin Giderim Oranları

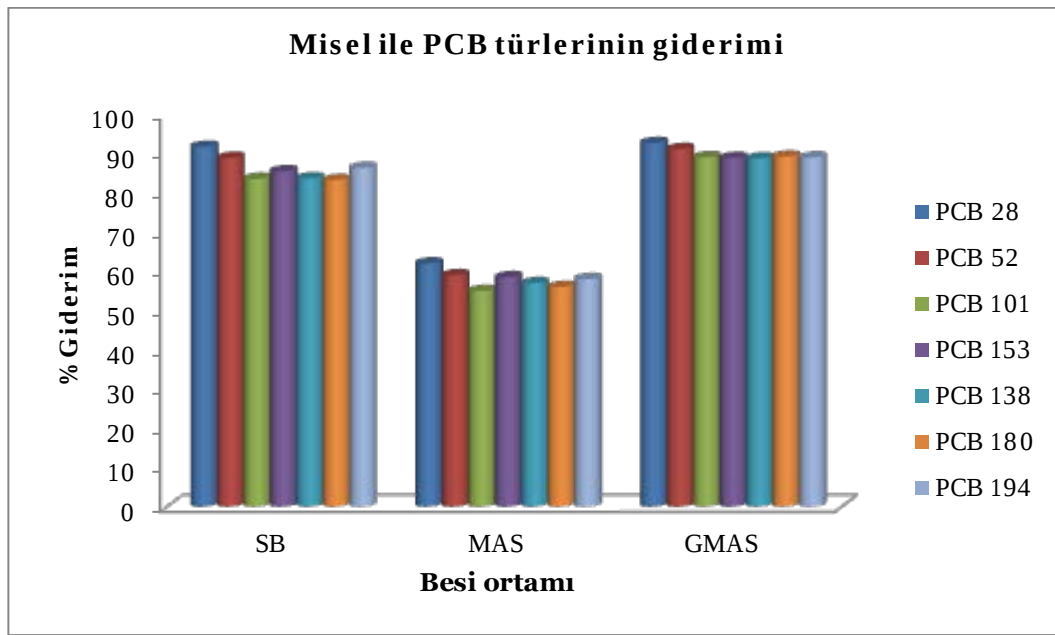
Misellerin PCB uzaklaştırma oranları, PCB türlerine göre ayrı ayrı belirlendiğinde, en yüksek giderim oranından, en düşüğe doğru sıralama, her üç besi yeri için aşağıdaki şekilde sıralanmıştır:

SB ortamı için sıralama: PCB 28 > PCB 52 > PCB 194 > PCB 153 > PCB 138 > PCB 101 > PCB 180.

GMAS ortamı için sıralama: PCB 28 > PCB 52 > PCB 180 > PCB 101 > PCB 194 > PCB 153 > PCB 138.

MAS ortamı için sıralama: PCB 28 > PCB 52 > PCB 153 > PCB 194 > PCB 138 > PCB 180 > PCB 101.

En yüksek giderim yüzdeleri, GMAS ortamında, PCB 28 türü için %92,69 olarak elde edilmiştir. SB ortamı için PCB 28 giderim oranı %91,76 iken, MAS besi ortamında %62,05 olarak bulunmuştur. Abiyotik kontrol grubunun giderim oranları, toplam giderime göre, oldukça düşük olduğundan, (%2,41 ve %1,76 arasında değişmektedir) inkübasyon koşullarına bağlı olmadığı düşünülmüş ve hesaplamalarda ihmal edilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.4'te sunulmuştur.



Şekil 5.4. Misellerle PCB türlerinin giderim sonuçları

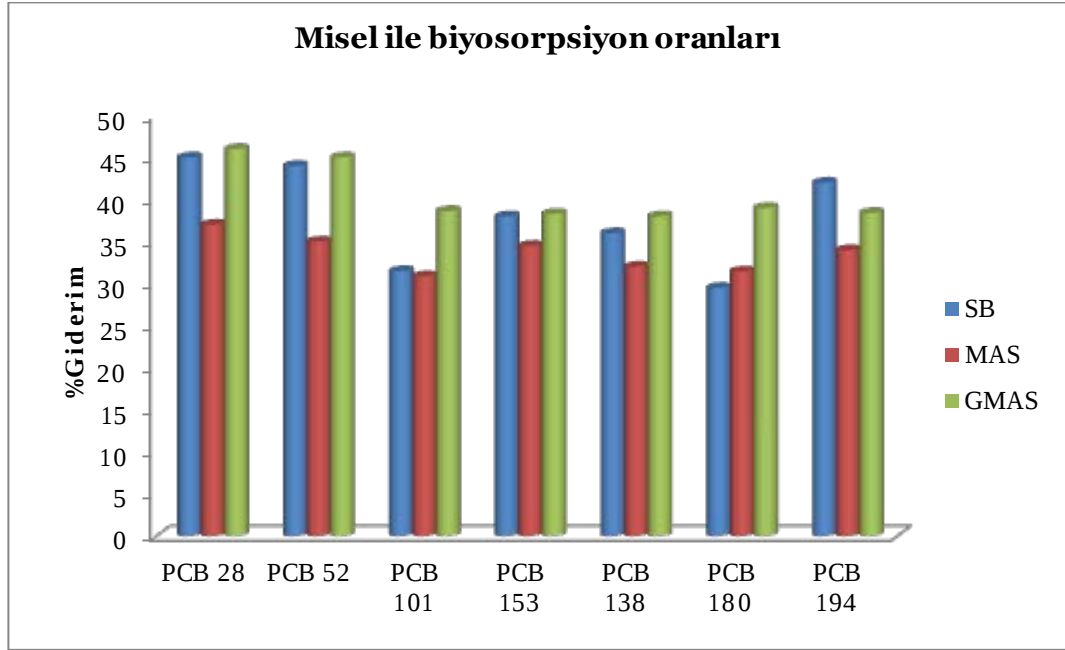
Sonuçlar incelendiğinde, PCB türlerinin tümü için yüksek oranda giderim sağlanmasından dolayı, giderimin, klorlanma sayısından bağımsız olduğu görülmektedir. Bununla birlikte sırasıyla, üç ve dört klor içeren, PCB 28 ve PCB 52 türlerinin, her üç ortam için en yüksek giderime ulaştığı izlenmiştir. PCB 28 türü, 2,4,4' konumunda üç klor atomu içermektedir. PCB 52 ise, 2,2',5,5' konumunda dört klor atomu içermektedir. Bu durumun yorumlanmasında, çeşitli faktörler birlikte değerlendirilmiştir. Öncelikli olarak, bu iki türün, düşük klorlanma yüzdesine sahip olması, degradasyonu arttıran bir etken olarak değerlendirilmiştir. Bazı çalışmalarda, klor yüzdesi arttıkça, fungal degradasyon oranlarının azaldığı bildirilmiştir [Kubátová, 2012].

Bizim elde ettiğimiz sonuçlara benzer şekilde, bir beyaz çürükçül fungus *Coriolus versicolor* ile Aroklor 1254'ün degradasyonu için yürütülen bir çalışmada, degradasyonun klorlanma derecesinden bağımsız olduğu, Aroklor 1254'ün farklı klorlanma derecelerindeki PCB türlerinin bir karışımı olması nedeniyle, degradasyon sisteminin, spesifik olmayan bir doğasının olduğu belirtilmiştir. Bunun yanında, beş ve altı klorlu bifenillerin, fungal enzim sistemlerine karşı daha dirençli olduğu, üç ve dört klorlu bifenillerin ise, daha kolay degrade edildiği gösterilmiştir [Cloete, 1999]. Bir başka çalışmada, sıklıkla model fungus olarak kullanılan *P. chrysosporium*'un, klorlu bifenillerin CO₂'e mineralizasyonunun, klorlanma derecesinden etkilendiği bildirilmiştir [Thomas, 1992].

Aspergillus niger türünün, Clophen A30 (Aroklor 1242'ye eşdeğer ticari PCB preparatı) içinde bulunan, düşük klorlu PCB'leri, degrade etme yeteneğinde olduğu gösterilmiştir. Aroklor 1254 ve 1260'ın ise degrade edilemediği, para konumundan klorlanmanın, fungal saldırıyı engellediği bildirilmiştir [Dmochewitz ve Ballschmiter, 1998]. Yapılan bir diğer çalışmada ise, orto, meta, para konumunda klor içeren, farklı sayıda klorlanmış PCB türlerinin, *Phanerochaete chrysosporium* ile degrade edilebildiğini ve degradasyonun, klorlanma pozisyonundan bağımsız olduğu belirtilmiştir [Yadav, 1993].

Düşük klor içeriğinin, buharlaşma yolu ile kaybedilmeyi kolaylaştırdığı da gözden kaçırılmamalıdır. Verilen giderim sonuçları, biyosorpsiyon ve biyodegradasyonun toplamını yansıttığından, PCB 28 ve 52'nin, karışımdaki en düşük moleküler ağırlıklı türler olmasının, biyosorpsiyonu arttıracığı da değerlendirilmiştir. En düşük giderim yüzdesi, PCB 101 için MAS ortamında, % 55,03 olarak elde edilmiştir. Zeddel ve ark. 1993 yılında, beyaz çürükçül funguslarla yaptıkları çalışmada, PCB 101'in, degradasyona dirençli PCB türleri arasında kabul edildiğini bildirmişlerdir [Zeddel, 1993].

İnaktif misel kullanılarak belirlenen biyosorpsiyon sonuçları, Şekil 5.5'te sunulmuştur.



Şekil 5.5. Misel ile PCB biyosorpsiyonu oranları

Grafikten de görüldüğü üzere, PCB 28 ve PCB 52'nin biyosorpsiyon oranı, diğer türlere göre daha yüksektir. Bu iki türün giderimine, biyosorpsiyon mekanizmasının katkısı daha fazladır (GMAS için sırasıyla %46,12 ve %45,06), ancak biyodegradasyon oranları düşüktür. Her ne kadar genelde, düşük klorinasyon oranında, biyodegradasyon artış gösterse de, PCB 28'in para konumunda klor içermesi ve PCB 52'nin de degradasyona dirençli PCB türlerinden biri olması, giderimde esas katkının biyosorpsiyon tarafından gerçekleştirildiğini düşündürmüştür.

5.4. Plektenkima ile Toplam PCB Giderimi

Fungusların kullanıldığı birçok giderim çalışmasında, fungal miselin parçalanarak süspansiyon edilmiş karışımları, kurutulmuş, öğütülmüş, çeşitli yöntemlerle modifiye edilmiş misel ya da spor süspansiyonları kullanılmıştır. Ancak, literatürde hiçbir giderim çalışmasında, plektenkima kullanılmamıştır.

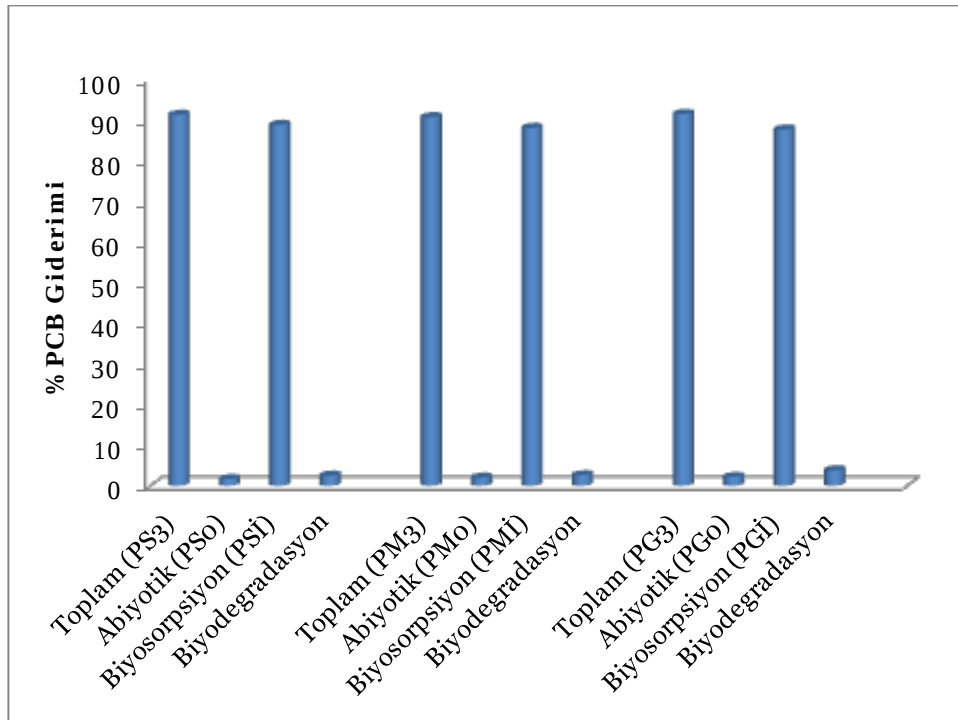
Çalışmamızda sunduğumuz özgün yaklaşım, esas olarak, fungusun plektenkima yapısının, PCB gideriminde kullanılabilme potansiyelinin araştırılmasıdır. Misel yapısından, plektenkimanın oluşumu, fungusa uygulanan statik inkübasyonun

onbeşinci gününde belirgin olarak gözlenebilmiştir. Misel kullanılan reaktörlerle paralellik sağlaması açısından, eşit miktarda plektenkima deneylerde kullanılmıştır.

İki kontrol grubu tasarlanarak, abiyotik PCB degradasyonu ve sadece biyosorpsiyon ile uzaklaştırılan PCB miktarları belirlenmiştir. Plektenkima ile elde edilen PCB giderim sonuçları Çizelge 5.5’te ve Şekil 5.6’da sunulmuştur.

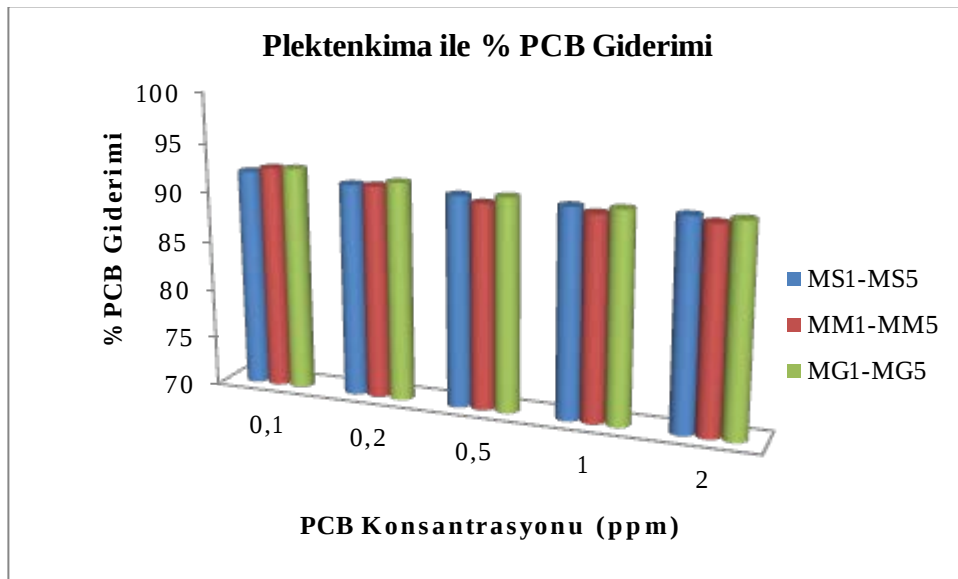
Çizelge 5.5. Plektenkima ile % PCB giderimi sonuçları

Besi Yeri	SB	MAS	GMAS
Abiyotik giderim (%)	1,65 ± 0,08	2,00 ± 0,18	2,16 ± 0,21
Biyosorpsiyon katkısı (%)	97,28 ± 4,55	97,13 ± 3,74	95,84 ± 3,59
Biyodegradasyon katkısı (%)	2,72 ± 4,55	2,87 ± 3,74	4,16 ± 3,59
Toplam PCB giderimi (%)	91,20 ± 3,00	90,60 ± 3,21	91,40 ± 5,56
Biyosorpsiyon kapasitesi (mg/g)	0,0444 ± 0,0022	0,0440 ± 0,0053	0,0438 ± 0,0091
Toplam PCB giderimi (mg/g)	0,0456 ± 0,0015	0,0453 ± 0,0051	0,0457 ± 0,0029



Şekil 5.6. Plektenkima ile PCB giderimine biyosorpsiyon ve biyodegradasyonun katkısı

PCB başlangıç konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle, PCB gideriminin değişimi Şekil 5.7’de sunulmuştur.



Şekil 5.7. Farklı PCB başlangıç konsantrasyonlarında plektenkima ile % PCB giderimi

Çizelge 5.5'ten görüldüğü üzere, her üç besi ortamında yetiştirilen plektenkima ile, %90'ın üzerinde bir PCB giderimine ulaşılmıştır. Misellerle elde edilen toplam giderim ile kıyaslandığında, tüm ortamlar için, plektenkimanın giderim oranlarının, daha yüksek olduğu görülmektedir. Abiyotik giderim sonuçları ise, ihmal edilebilir düzeyde bulunmuştur.

Toplam giderim yüzdeleri, tüm reaktörler için birbirine çok yakın bulunmuştur. Plektenkimanın yetiştirildiği ve deneylerin gerçekleştirildiği besi ortamının, PCB giderimi üzerinde anlamlı bir etkisi olmadığı görülmüştür. Miseller için yapılan deneylerde ise, besi ortamının giderim yüzdelerini önemli ölçüde değiştirdiği tespit edilmiştir.

Şekil 5.7'de görüldüğü gibi, plektenkima ile PCB gideriminde, PCB konsantrasyonunun 0,1 ppm'den 2 ppm'e arttırılmasının, giderime belirgin bir etkisi olmamıştır. Kullandığımız PCB konsantrasyonu aralığı, literatürde araştırılan bazı çalışmalara göre, oldukça düşük seçilmiştir. Düşük seviyelerin tercih edilme nedeni doğal ortamlarda, PCB'lerin toprak ve sedimente bağlanarak, suda düşük seviyelerde bulunmasıdır. Ancak giderim etkinliğinin daha ayrıntılı değerlendirilebilmesi için, daha geniş bir PCB konsantrasyonu aralığının seçilmesi ve farklı inkübasyon zamanlarında analizler yapılmasının, daha doğru sonuçlar vereceğini öngörmekteyiz.

5.5. Plektenkima ile PCB Türlerinin Giderim Oranları

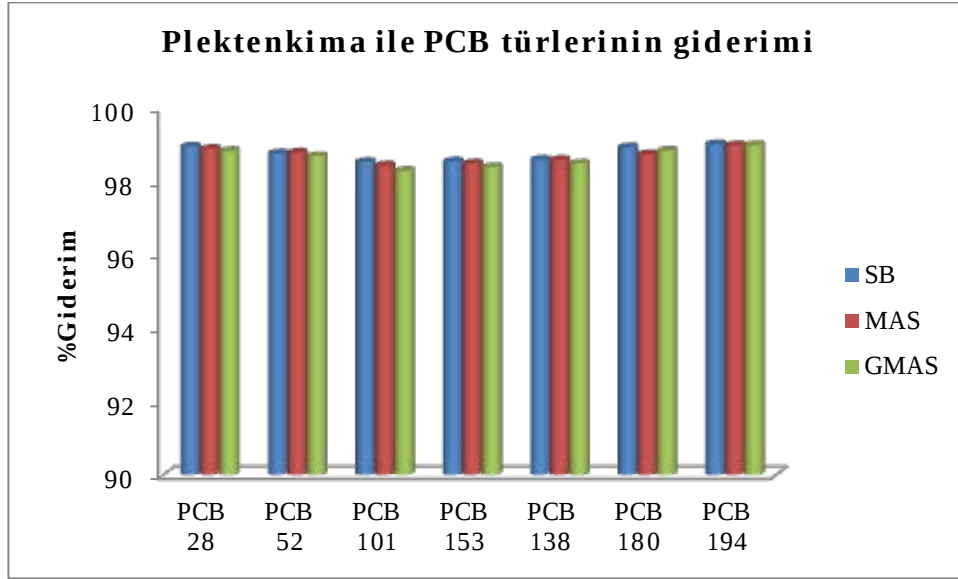
PCB giderim oranları, en yüksekten düşüğe doğru aşağıdaki sırayı takip etmiştir:

SB ortamı için sıralama: PCB 194 > PCB 28 > PCB 180 > PCB 52 > PCB 138 > PCB 153 > PCB 101.

GMAS ortamı için sıralama: PCB 194 > PCB 180 > PCB 28 > PCB 52 > PCB 138 > PCB 153 > PCB 101.

MAS ortamı için sıralama: PCB 194 > PCB 28 > PCB 52 > PCB 180 > PCB 138 > PCB 153 > PCB 101.

Plektenkimanın, farklı ortamlarda PCB uzaklaştırma oranlarında, anlamlı bir fark gözlenmemiştir. Ancak misellerle elde edilenden, tamamen farklı bir giderim profili çizmiştir. En yüksek giderim, her üç ortam için de PCB 194 için elde edilmiştir. Sonuçlar Şekil 5.8’de sunulmuştur.



Şekil 5.8. Plektenkima ile PCB türlerinin giderim sonuçları

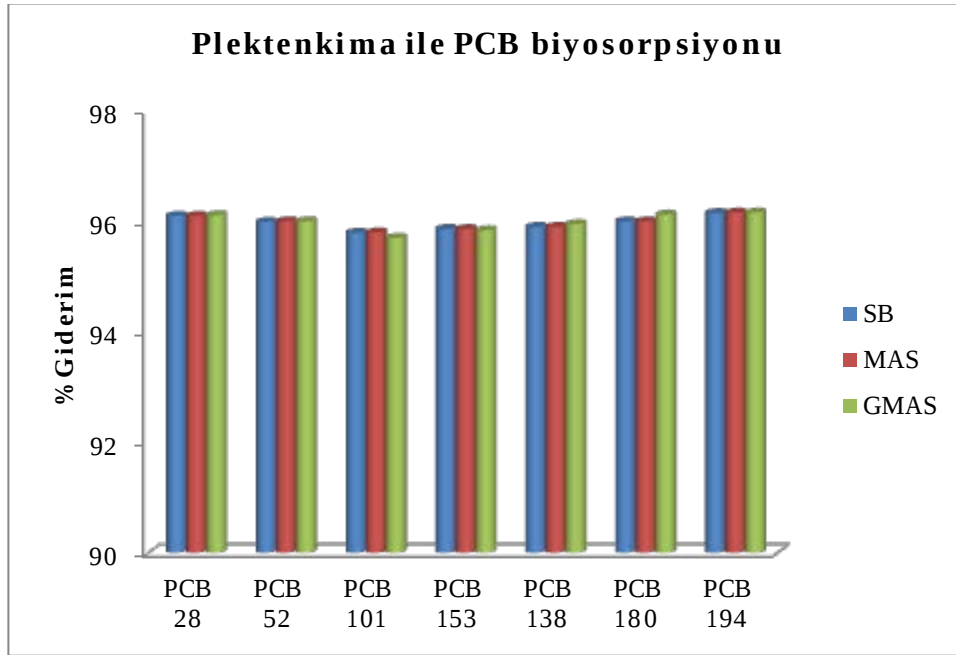
Şekil 5.8’den görüldüğü üzere, en düşük ve en yüksek klor içeren PCB türlerinin, diğer türlere kıyasla, biraz daha yüksek oranda uzaklaştırıldıkları görülmektedir. Plektenkima, miselle kıyasla daha sıkı, yoğun bir yapı sergiler. Fungusun statik koşullar altında geliştirdiği bu yapı, dinlenme ve koruma amaçlı kabul edilebilir. Bu bakımdan miselle karşılaştırıldığında, aktivitesinin daha düşük olması ve PCB’ler, pestisitler, ağır metaller gibi çeşitli toksik maddelere karşı daha dayanıklı olması beklenmektedir. Giderim oranlarına göre, en yüksek giderim PCB 194 türü için sağlanmıştır. Deneylerde kullanılan PCB karışımındaki en yüksek klor içeren tür PCB 194’tür. PCB 194, bir oktaklorobifenildir ve 2,2',3,3',4,4',5,5' konumunda klor atomları içermektedir ve klor içeriği %66 civarındadır.

PCB’ler, PAH’lar, klorobenzenler, dioksinler, furanlar ve çoğu pestisitler gibi hidrofobik organik kirleticiler, kalıcı organik kirleticilerdir ve biyolojik birikme potansiyeli yüksektir. Hidrofobik PCB türlerinin sorpsiyon davranışı, biyokütlenin

toplam organik fraksiyonuna kuvvetle bağlıdır [Jantunen, 2010]. Yüksek derecede hidrofobik bileşikler, benzer karakterde katı bir yüzeye karşılaştıklarında, yüzeye kolayca sorbe edilirler ve sudaki varlıkları ihmal edilebilir derecelere kadar geriler. PCB 194'ün yüksek klor içeriği, molekül ağırlığını arttırır ve molekülün hidrofobitesinin artmasına sebep olur. Daha yüksek klor içeriği bulunan PCB'lerin, sudaki çözünürlüğü azalmakta ve katılara sorbe eğilimi artmaktadır [Jantunen, 2010]. Basidiomycetes üyeleri, hidrofobinler olarak adlandırılan, amfipatik yapıda, küçük bir protein grubunu yüzeyde üretir ve ortamlarına salgırlar. Hidrofobinler, fungal hücre duvarının, hidrofilik alanlarının üzerini kaplayarak, ince bir hidrofobik tabaka oluşturur, bunlar özellikle aeral hifler, pseudoparankima ve sklerotum gibi sıvı ve hava ile temas eden dış yüzeylerde yoğun olarak bulunur [Nash, 2008]. Plektenkima yüzeyindeki, hidrofobin ve diğer hidrofobik kalıntılar taşıyan proteinler, miselle kıyasla plektenkimanın dış yüzeyinin daha hidrofobik bir karaktere ulaşmasını sağlayabilir. Misellerin örgü benzeri paketlenerek yoğunlaşmasıyla oluşan plektenkima, miselden daha yüksek miktarda fonksiyonel grup içeriğine sahiptir. Bu nedenle, apolar organik bileşikler ve lipofilik bileşikler için, ideal bir sorbent özelliğine sahiptir. PCB 194'ün yüksek hidrofobitesinden dolayı, su fazından uzaklaşarak, plektenkimaya, önemli derecede sorbe olması mümkün olacaktır. Benzer şekilde oldukça yüksek giderim elde edilen PCB 180 türü, 7 klor atomu içerir (2,2',3,4,4',5,5') ve oldukça yüksek klor içeriğine sahiptir (%62,77). Yüksek giderim sonuçları, klor içeriğinin yüksekliği ve düşük çözünürlüğüne bağlı olarak, aynı şekilde açıklanabilmektedir. Benzer özelliklere sahip olan bazı jeosorbentlerin, bahsedilen özellikteki PAH'lar, PCB'ler, dioksinler, furanlar, polibromlu difenil eterler (PBDE'ler), diuronlar, benzen, klorobenzenler ve klorlu kısa zincirli alifatik moleküllerin giderimi için, tercih edildiği belirtilmiştir [Jantunen, 2010].

PCB 28 ve PCB 52 türlerinin giderim sonuçları da plektenkima ile, oldukça yüksek bulunmuştur. Bu iki türün klor yüzdesi düşüktür, suda çözünürlüğü, karışımındaki diğer PCB türlerine nispeten daha yüksektir. Daha az klor içeriği olan türlerin, genel olarak mikrobiyal degradasyona direnci düşüktür. Buna ilaveten, PCB 28 ve PCB 52'nin buharlaşması, sırasıyla 0,017 ve $4,2 \times 10^{-3}$ g/m².sa seviyesindedir, diğer türlerden çok daha kolay buharlaşabilmektedirler. PCB 28 ve 52'nin degradasyon,

biyosorpsiyon yanında, buharlaşma yoluyla da azaltılmış olması mümkündür. En düşük giderim yüzdesi, misellerde olduğu gibi, PCB 101 için elde edilmiştir. Daha önce misel konusunda açıklandığı üzere, PCB 101'in, degradasyona dirençli bir tür olduğu, literatürde bildirilmiştir [Zeddel, 1993]. İnaktif plektenkima ile elde edilen biyosorpsiyon oranları Şekil 5.9'da sunulmuştur.



Şekil 5.9. Plektenkima ile PCB biyosorpsiyonu oranları

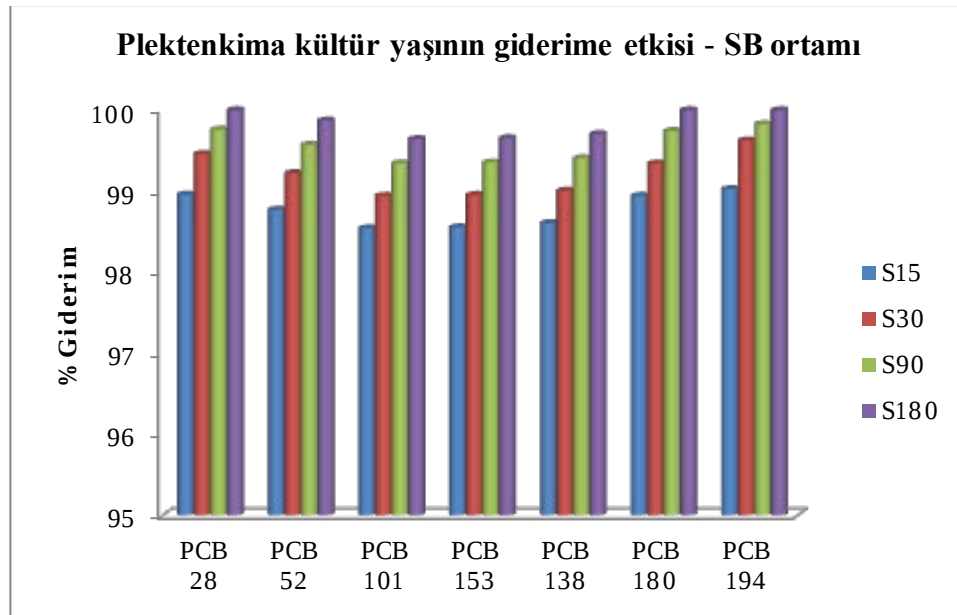
İnaktif plektenkima ile elde edilen biyosorpsiyon değerleri, toplam PCB gideriminin neredeyse tamamından sorumludur. Plektenkima hücre duvarı, polar ve apolar çeşitli gruplar taşımaktadır. Bayramoğlu ve ark. tarafından bildirildiği üzere, fungal hücre duvarı yapısında bulunan kitin ve diğer glukoproteinler tarafından yüzeyde sergilenen, karboksilik asit grupları, sülfonlar, amin grupları, hidroksil grupları ve fosfat grupları gibi fonksiyonel gruplar, farklı özellikteki moleküller için, birer bağlanma noktası teşkil ederler. Plektenkimanın otoklavlanarak inaktif hale getirilmesi sırasında, uygulanan yüksek sıcaklık, hücresel yapılarıdaki proteinleri denatüre etmektedir. Proteinlerin üç boyutlu yapıları açılarak, iç kısımdaki hidrofobik aminoasit kalıntıları, dış yüzeye dönebilir [Bayramoğlu, 2009]. Bu şekilde, yüzeydeki hidrofobik etkileşim olanağı yükselmektedir. PCB 194 türü,

karışımındaki en hidroforbik yapıya sahip olan türdür. En yüksek giderimin bu tür ile gerçekleştirilmiş olması, ısı etkisiyle artan hidroforbik etkileşime bağlanabilir. Aynı şekilde PCB 180 için elde edilen yüksek sonuçlar, türün yüksek hidroforbitesinden kaynaklanabilir.

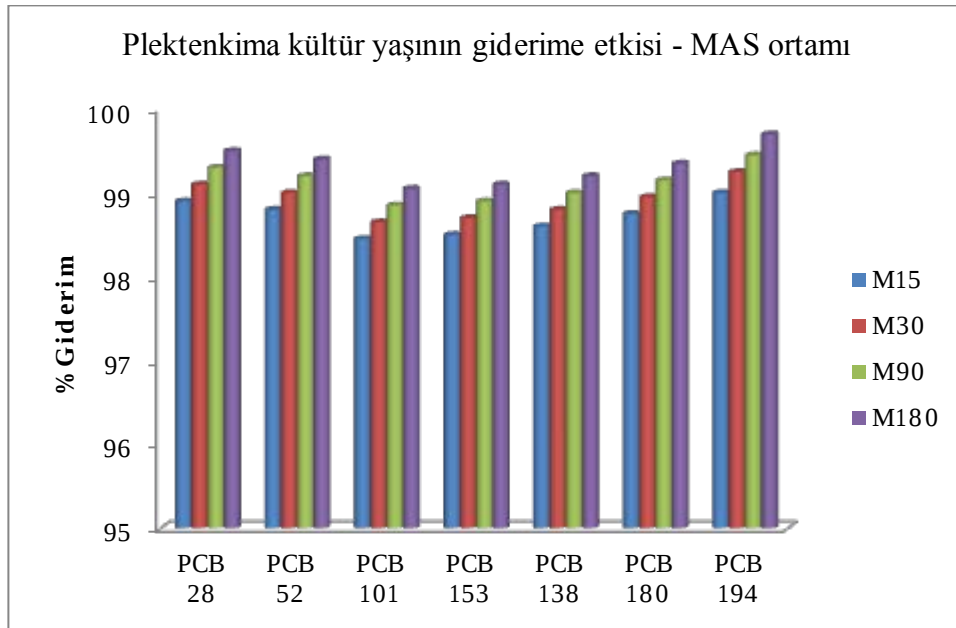
5.6. Plektenkima Kültür Yaşının PCB Giderimine Etkisi

Plektenkima, on günlük ön inkübasyondan sonra başlatılan, statik şartlardaki, 15 günlük inkübasyon sonunda, gözle ayırdedilebilen karakteristik özelliklerini kazanmıştır.

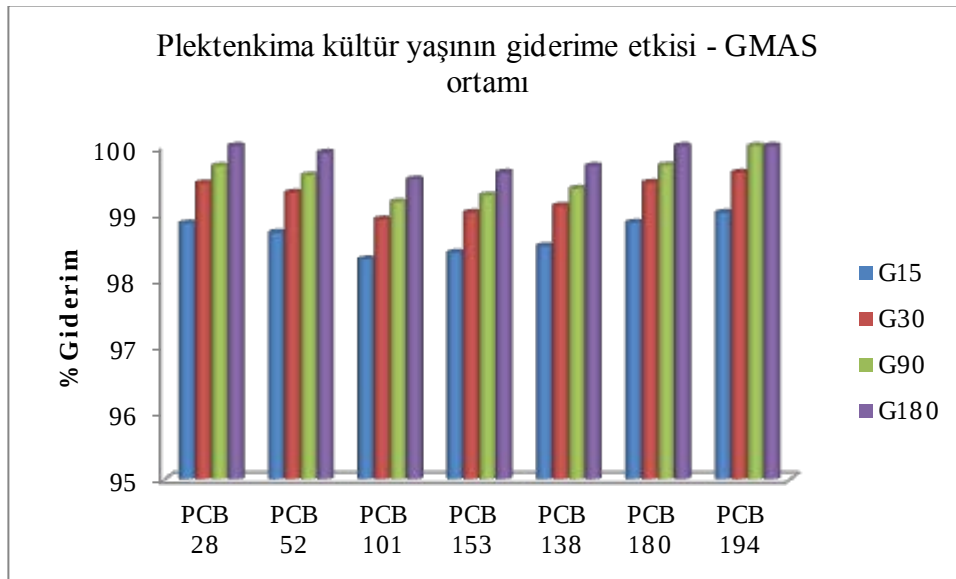
Plektenkimanın, gelişimine izin verildiğinde, kültür yaşının giderime etkisi olup olmadığı, 15, 30, 90 ve 180 günlük plektenkima kültürleriyle denenmiştir. Sonuçlar, Şekil 5.10, 5.11 ve 5.12’de sunulmuştur.



Şekil 5.10. SB ortamında yetiştirilen plektenkimanın, kültür yaşının giderime etkisi



Şekil 5.11. MAS ortamında yetiştirilen plektenkimanın, kültür yaşının giderime etkisi



Şekil 5.12. GMAS ortamında yetiştirilen plektenkimanın, kültür yaşının giderime etkisi

Plektenkima, uzun süreyle, mantarın korunduğu, spor oluşumuna hazırlık evresi olarak değerlendirilebilir. Şekillerden görüldüğü üzere, kültür yaşının arttırılması ile, PCB giderimi artış göstermektedir.

Kültür yaşının giderime etkisi ile ilgili literatürdeki çalışmalar, sadece misel kullanılarak yapılmıştır. Fungal misel yapısının hücre duvarı yapısı, kültür yaşı ilerledikçe, yeni hücrelerin oluşması nedeniyle artmaktadır. Ruperez ve Leal'in yaptığı bir çalışmada, hücre duvarının, kültür yaşı ile değişimi incelenmiştir. Misel yapısının kültür yaşı ilerledikçe, hücre duvarı miktarının arttığı, ancak bu artışın 20 gün gibi uzun bir zamanda gerçekleştiği belirlenmiştir. Kültürün 5 günlük içeriği ile kıyaslandığında, 20. günde galaktoz ve glukoz oranında azalma tespit edilmiştir. Buna karşılık mannoz oranı iki katına çıkmıştır. Başlangıçta %25 oranında bulunan kitin miktarının ise, önce hafif bir azalma gösterdikten sonra, yaş ilerledikçe artışa geçtiği tespit edilmiştir [Ruperez ve Leal, 1986].

Bizim çalışmamızda, kullanılan plektenkimanın kültür yaşının, 15 günden 180 güne çıkarılması, tüm PCB türlerinin gideriminde bir artışa sebep olmuştur, ancak, artış oranları %1,00-1,12 arasında değişmektedir. Uygulanan inkübasyon süresi sonunda, ortamdaki bazı tür PCB'lerin hemen hemen sıfırlandığı, böylece giderimin %100'e ulaştığı görülmektedir. SB ortamında, 180 günlük plektenkima ile PCB 28, PCB 194 ve PCB 180 %100 giderilmiştir. GMAS ortamında 90 günlük plektenkima ile PCB 194 ve 180 günlük plektenkima ile PCB 28, PCB 180 ve PCB 194 %100 oranında giderilmiştir.

Deneyler, besi ortamında gerçekleştirildiğinden, plektenkima gelişmeye devam edebilmiştir. Kültür yaşının ilerlemesi, plektenkima yapısının büyümesine, yeni hücreler oluşturmaya ve hidroforik yüzey protein kaplamasının gelişmesine sebep olarak, biyosorpsiyonun artmasını sağlamış olabilir.

6. TARTIŞMALAR

Günümüzde teknolojinin hızla gelişmesiyle birlikte hayat kalitemiz artmakta ancak aynı oranda çevre kirliliği de artış göstermektedir. Yapılan çalışmalar göstermektedir ki; hava, su, toprak gibi ekosistemin büyük bir kısmında kirleticilere rastlanmaktadır. Bunlardan biri olan PCB'ler, 209 farklı konjenerden oluşmaktadır. PCB'ler ticari olarak 1930'lu ve 1980'li yıllarında dünya genelinde üretilmiş olup genellikle elektrik ekipmanları, hidrolik sıvılar, yumuşatıcılar veya yangın geciktirici olarak kullanılmıştır.

Beyaz çürükçül fungusların, hücre dışı enzim sistemleri ile, organik kirleticilerin büyük bir kısmını parçalayabilme yeteneklerine sahip oldukları bilinmektedir. Lignin yıkım yetenekleri yüksek olan beyaz çürükçül funguslar, biyolojik degradasyon için etkili ve farklı bir alan oluşturmaktadır. Bu çalışmada, bir beyaz çürükçül fungus olan *Lentinus concinnus* türünün misel ve plektenkima yapısı, sulu ortamdan, tehlikeli çevresel kirleticilerden biri olarak kabul edilen PCB'lerden, yedi indikatör PCB türünün giderimi için kullanılmıştır.

Çalışmamızda ilk olarak, fungusun PCB toleransı, farklı PCB konsantrasyonlarında incelenmiştir. PCB konsantrasyon artışı, tüm besi ortamlarında büyümeyi azaltmıştır. Literatürde ortaya konduğu üzere, tolerans ve giderim paralellik göstermeyebilir, toleransın yüksek olmaması durumunda, giderim oranlarının yüksek bulunabildiği gösterilmiştir. *Phanerochaete chrysosporium*'un birçok PCB türünü degrade edebildiği çeşitli çalışmalarda ortaya konmuştur. *Phanerochaete chrysosporium* yüksek derecede klorlu türleri ve Aroklor 1254'ü mineralize edebilmekte, bununla birlikte, sadece çok düşük PCB konsantrasyonlarını (250 ppb Aroklor 1254 ve 5,5 ppb 3,4, 3",4-klorobifenil) tolere edebilmektedir [Bumpus, 1985; Bumpus, 1988].

Besi ortamının azot sınırlandırılmış olmasının ve PCB dışında, ikinci bir karbon kaynağı içermesinin, PCB toleransına ve giderimine olumlu etkisi olmuştur. Sürekli degradasyon için, ortama kompleks karbonhidrat karbon kaynağının eklenmesi gerektiği gösterilmiştir [Bumpus 1988]. Bir çalışmada, *P.sordida* YK-624 ve *P.*

chrysosporium IFO31249 ile glukoz içeren ve içermeyen ortamlarda, PCDD ve PCDF degradasyonu araştırılmıştır. Kültürlerin tümünde, glukoz içeren ortamlarda, 2,3,7,8-TetraCDD, 1,2,3,7,8-PentaCDD, 1,2,3,4,7,8-HexaCDD, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDD, 1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDD, 2,3,7,8-TetraCDF, 1,2,3,7,8-PentaCDF, 1,2,3,4,7,8-HexaCDF, 1,2,3,4,6,7,8-HeptaCDF ve 1,2,3,4,6,7,8,9-OctaCDF için, daha yüksek degradasyon oranı elde edilmiştir [Takada, 1996]. 2,4-diklorofenoksiasetik asit degradasyonu için, *P. chrysosporium* türü kullanıldığında, ortama glukoz ilavesinin, degradasyonu arttırdığı bulunmuştur [Yadav, 1993].

Yapılan bir çalışmada beyaz çürükçül fungus *Ceriporia* sp. ZLY-2010 için azot sınırlayıcı olarak SSC besiyeri kullanılmıştır. 2,2,4,4,5,5- heksaklorobifenil için inkübasyonun 17. Gününde giderim % 40,05'e ulaşmıştır, dört PCB konjenerinden yüksek klorlu bifenilleri, düşük klorlu bifenillere göre daha iyi degrade edebilmiştir [Hong, 2012]. Başka bir çalışmada *P. chrysosporium*'un azot sınırlı kültürlerinde, 22 günlük inkübasyon sonunda, Aroklor 1254'ün (0,3 ppm), %7'sinin mineralize edildiğini bildirmiştir [Eaton, 1985].

Dosoretz ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, ortamda azot sınırlandırıldığında, fungusun ligninolitik bir kültür haline geldiği gösterilmiştir. Ligninolitik beyaz çürükçül fungus pelletlerinin bir karakteristiği olarak, kültür sıvısının, sekonder metabolitlerin oluşmasından dolayı, kahverengi-siyah renk aldığını bildirmişlerdir [Dosoretz, 1990]. Bir başka çalışmada, beyaz çürükçül fungus *Coriolus versicolor*'un, azot sınırlı ortamda yetiştirildiğinde, Aroklor 1254'ü, 36 günlük bir inkübasyon süresi sonunda degrade edebildiği ortaya konulmuştur [Cloete, 1999].

Azot sınırlı ortamın lignin parçalayıcı enzim sistemlerini indüklemesi bilgisinin yanında, ligninolitik koşulların oluşması için bu durumun sağlanmasının elzem olmadığı da bilinmektedir. Ruiz-Aguilar ve arkadaşlarının bildirdiğine göre, bazı bazidyumlu mantar türleri, azot sınırlı şartlarda lignin parçalayan enzim üretirken, bazı türler ise, sınırlanmamış şartlarda bu ligninolitik enzimleri üretmektedir [Ruiz-Aguilar, 2002].

Lignin peroksidaz, mangan peroksidaz ve lakkazın rolleri, çeşitli beyaz çürükçül funguslar tarafından pentaklorofenol (PCP) biyodegradasyonu için de araştırılmıştır. Üç beyaz çürükçül fungus türü (*P. chrysosporium*, *Trametes sp.*, *Pleurotus sp.*) ligninolitik enzimleri açısından değerlendirildiğinde, *Trametes sp.* ve *Pleurotus sp.* kültürlerinin mangan peroksidaz ve lakkaz aktivitesine sahip olduğu ancak, *P. chrysosporium* kültürünün ligninolitik enzim aktivitesine sahip olmadığı gözlenmiştir. Çalışmada, hem ligninolitik, hem de ligninolitik olmayan şartlarda, PCP degradasyonunun gerçekleştiği ortaya konmuştur, sonuç olarak, lignin peroksidaz, mangan peroksidaz ve lakkazın, PCP biyodegradasyonu için zorunlu olmadığı belirtilmiştir [Ryul, 2000]. Benzer şekilde, fenantrenin de, hem ligninolitik hem de ligninolitik olmayan şartlarda, degrade olduğunu belirten bir çalışma vardır [Dhawale, 1992]. Ayrıca, DDT'nin degradasyonunda ekstraselüler ligninazın rol oynamadığı da ortaya konmuştur [Köhler, 1988].

Çalışmamızda, plektenkima yapısı iyi sonuçlar vermiştir. Bunun nedeni; fungusların en basit formu, hücrelerin birbiriyle birleşmiş ya da septumlarla ayrılmış halde bulunmasıyla oluşan, uzun tüp şeklindeki hiflerdir. Misel yapısı, hiflerin düzensiz şekilde bir araya gelmesiyle oluşur. Fungusların çoğunun yaşam döngüsünde, vejetatif ve reproduktif olmak üzere iki faz vardır. Vejetatif fazda, besinler absorplanır. Reprodüktif faza geçildiğinde ise, hifler yüzeye çıkarak havalanmayı ve spor oluşumunu sağlar.

Vejetatif fazda besin alımı hızlandığından, bu fazdaki bir mantar yapısının, misellerden daha fazla absorpsiyon gerçekleştirmek için özelleştğini düşünmek mümkündür. Bu noktadan hareketle, bu çalışmada, misel yerine vejetatif formdaki yapıların, herhangi bir kirleticinin giderimde daha etkili olacağını düşündük ve plektenkimanın olası giderim potansiyelini araştırdık.

Esasen plektenkima yapısının temelini oluşturan hücrelerde, yapısal olarak miselden bir farklılık yoktur. Misel hücreleriyle aynı büyüklükte ve oval şekildedir. Hifler, septumla ayrılmış ya da birleşmiş hücrelerden oluşabilir. Çoğu durumda septumlar tamamen oluşmaz. Hif hücrelerinin yapısında, gözenekler bulunur. Gözenekler,

hareket etmeye, hızlı translokasyona, yaşı kısımlardan genç kısımlara doğru farklı materyallerin taşınmasına izin verir. Fungal hücre duvarı, temel olarak kitinden ve daha az miktarda olmak kaydıyla glukan, hidroforinler, proteinler ve lipidlerden oluşur [<http://www.thebigger.com>].

Çalışmamızda, plektenkimanın kültür yaşının artmasıyla PCB giderimi çok iyi sonuçlar vermiştir. Kullandığımız PCB türlerinde plektenkima kültür süresinin artmasıyla giderim oranı da artış göstermiştir. Kültür yaşının SB, GMAS ve MAS ortamlarında sırasıyla; 180, 90, 180 günlük plektenkimalarda % 100'e varan giderimler elde edilmiştir.

Çalışma sonunda, plektenkimanın, miselden daha etkin bir sorbent olarak, çeşitli kirleticilerin giderimi için uygulanabileceğini değerlendirmekteyiz.

KAYNAKLAR

Abraham, W.R., Nogales, B., Golyshin, P.N., Pieper, D.H., Timmis, K.N., "Polychlorinated biphenyl-degrading microbial communities in soils and sediments", *Curr Opin Microbiol*, 5: 246-253 (2002).

Abramowicz, D.A., "Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: A review", *Crit Rev Biotechnology*, 10: 241-251 (1990).

Acara, A., "Türkiye'nin kalıcı organik kirletici maddelere (POP'ler) ilişkin Stockholm sözleşmesi için taslak ulusal uygulama planı", UNIDO-POP'ler Projesi(ProjeNo.GF/TUR/03/008), http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler3/nip_plan.doc. (2011).

Ahmed, F.E., "Analysis of polychlorinated biphenyls in food products", *Trends Anal. Chem.*, 22: 170-185 (2003).

Akduman, N., "Investigation of PCB Pollution: Method Validation and Case Studies from Ankara", Yüksek Lisans Tezi, *Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4 (2009).

Akyol, A.B., "Reaktif Tekstil Boyası İçeren Atık suların Biyolojik Yöntemlerle Arıtılması", Yüksek Lisans Tezi, *Kırıkkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kırıkkale, 3-12 (2008).

Aly, H., Doménech, O., "Aroclor 1254 induced cytotoxicity and mitochondrial dysfunction in isolated rat hepatocytes", *Toxicology*, 262: 175-183 (2009).

Anonim. "The Toxicological Profile for Selected PCBs (Aroclor - 1260, 1254, 1248, 1242, 1232, 1221, and 1016), TP-92/16 Agency for Toxic Substances and Disease Registry", *U.S. Department of Health and Human Services*, (1993).

Arıkan, D., Yetim, H., Sağdıç, O., Kesmen, Z., "Gıdalarda Dioksin Kontaminasyonu ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkileri", *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi*, 12 (2): 9-15 (2009).

Asturias, J.A., Diaz, E., Timmis, K.N., *Gene*, 156: 11-18 (1995).

Audesirk, T., Audesirk, G., Byers, B.E., "Biology: Life on Earth", *Pearson International Edition*, NewYork, (2008).

Baldrian, P., "Laccases-occurrence properties", *FEMS Microbiol. Rev.*, 30: 215-242 (2006).

Ballschmiter, K., Zell, M., "Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) by Glass Capillary Gas Chromatography", *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 302: 20-31 (1980).

Barbounis, E.G., Tzatzarakis, M.N., Alegakis, A.K., Kokkinaki, A., Karamanos, N., Tsakalof, A., Tsatsakis, M.A., “Advances on biomonitoring and exposure assessment for pesticides and persistent organic pollutants”, *Toxicology Letters*, 210 (2): 225-231 (2012).

Basheer, C., Lee, H.K., Obbard, J.P., “Application of liquid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry for the determination of polychlorinated biphenyls in blood plasma”, *J. Chromatogr. A*, 1022: 161-169 (2004).

Bayramoğlu, G., Arica, M.Y., “Immobilization of laccase onto poly(glycidylmethacrylate) brush grafted poly(hydroxyethylmethacrylate) films: Enzymatic oxidation of phenolic compounds”, *Materials Science and Engineering*, C 29: 1990–1997 (2009).

Bayramoğlu, G., Gürsel, İ., Tunalı, Y., Arica, M.Y., “Biosorption of phenol and 2-chlorophenol by *Funalia trogii* pellets”, *Bioresource Technology*, 100: 2685-2691 (2009).

Bayramoğlu, G., Gürsel, İ., Yılmaz, M., “Immobilization of laccase on itaconic acid grafted and Cu(II) ion chelated chitosan membrane for bioremediation of hazardous materials”, *J. Chem. Technol Biotechnol*, 87: 530-539 (2012).

Beaudette, L.A., Davies, S., Fedorak, P.M., Ward, O.P., Pickard, P.A., “Comparison of gas chromatography and mineralization experiments for measuring loss selected polychlorinated biphenyl congeners in cultures of white rot fungi”, *Applied and Environmental Microbiology*, 64: 2020–2025 (1998).

Beaudette, L.A., Ward, O.P., Pickard, M.A., Fedorak, P.M., “Low surfactant concentration increases fungal mineralization of a polychlorinated biphenyl congener but has no effect on overall metabolism”, *Lett Appl Microbiol*, 30: 155–160 (2000).

Bertin, L., Capodicasa, S., Occulti, F., Girotti, S., Marchetti, L., Fava, F., “Microbial processes associated to the decontamination and detoxification of a polluted activated sludge during its anaerobic stabilization”, *Water Res.*, 41: 2407-2416 (2007).

Bilcke, C.V., “The Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants”, *RECIEL*, 11 (3): 328-342 (2002).

Birhanlı, E., “Mikroorganizmaların lakkaz üretimine çeşitli faktörlerin etkisi”, Yüksek Lisans Tezi, *İnönü Üniversitesi*, Malatya, 37-44 (2003).

Borja, J., Taleon, D.M., Auresenia, J., Gallardo, S., “Polychlorinated biphenyls and their biodegradation”, *Process Biochem*, 40: 1999-2013 (2005).

Boyle, P., Levin, B., "WHO (Dünya Sağlık Örgütü) ve Uluslar arası Kanseri Araştırmaları Kurumu (IARC), Dünya Kanseri Raporu 2008" 434 (2008). http://whqlibdoc.who.int/publications/2009/9789283204237_tur_p1-104.pdf (2013).

Brambilla, G., Dellatte, E., Fochi, I., Iacovella, N., Miniero, R., Di Domenico, A., "Depletion of selected polychlorinated biphenyl, dibenzodioxin, and dibenzofuran congeners in farmed rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): A hint for sater fish farming", *Chemosphere*, 66: 1019-1030 (2007).

Breen, A., Singleton, F.L., "Fungi in Lignocellulose Breakdown and Biopulping", *Curr. Opin. Biotech.*, 10: 252-258 (1999).

Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., et al. "Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners- a mass balance approach", *The Science of the Total Environment*, 290: 181-198 (2002).

Bunge, M., Ballerstedt, H., Lechner, U., "Regiospecific dechlorination of spiked tetra- and trichlorodibenzo-p-dioxins by anaerobic bacteria from PCDD/F-contaminated Spittelwasser sediments", *Chemosphere*, 43: 675-681 (2001).

Bulletin Society Mycology, France 8: 47 (1892).

Bumpus, J.A., Aust, S.D., "Studies On The Biodegradation of Organopollutants by a White Rot Fungus", *International Conference on New Frontiers for Hazardous Waste Management*, 404-410 (1985).

Bumpus, J.A., Tien, M., Wright, D., Aust, S.D., "Oxidation of persistent environmental pollutants by a white rot fungus", *Science*, 228: 1434-1436 (1985).

Bumpus, J.A., Aust, S.D., "Biodegradation of environmental pollutants by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*: involvement of the lignin degrading system", *Bioessays*, 6: 166-170 (1987).

Bumpus, J.A., Fernando, T., Mileski, G.J., Aust, S.D., "Biodegradation of organopollutants by *Phanerochaete chrysosporium*: practical considerations. Proceedings of the 13 th Annual Research Symposium on Land Disposal Remedial Action, Incineration and Treatment of Hazardous", *US Environmental Protection Agency*, EPA/600/2-86/040, 411-418 (1988).

Cajthaml, T., Erbanová, P., Šásek, V., Moeder, M., "Breakdown products on metabolic pathway of degradation of benz(a)anthracene by a ligninolytic fungus", *Chemosphere*, 64: 560-564 (2006).

Cajthaml, T., Křesinová, Z., Svobodová, K., Möder, M., "Biodegradation of endocrine-disrupting compounds and suppression of estrogenic activity by ligninolytic fungi", *Chemosphere*, 75: 745-750 (2009).

Cajthaml, T., Svobodová, K., “Biodegradation of aromatic pollutants by ligninolytic fungal strains ,in: S.N. Singh (Ed.)”, ***Microbial Degradation of Xenobiotics Springer-Verlag***, Berlin, Heidelberg, 291–316 (2011).

Cajthaml, T., Čvančarová, M., Křesinová, Z., Filipová, A., Stella, T., Covino, S., “New Insight Fungal degradation of Polychlorinated Biphenyls”, ***Environmental Engineering and Management Journal***, 3: 11 (2012).

Chevrier, J., Dewailly, E., Ayotte, P., Mauriege, P., Despres, J.P., Tremblay, A., “Body weight loss increases plasma and adipose tissue concentrations of potentially toxic pollutants in obese individuals”, ***International Journal of Obesity and Related Metabolic Disorders: Journal of the International Association for the Study of Obesity***, 24: 1272-1278 (2000).

Chibata, I., “Immobilized Enzymes, Research and Development”, ***The Quarterly Review of Biology***, 54: 321-321 (1979).

Chubar vd, “Heavy metals biosorption on cork biomass: effect of the pre-treatment”, ***Physicochem. Eng. Aspects***, 238: 51-58 (2004).

Chung, Y.W., Nunez, A.A., Clemens, L.G., “Effects of neonatal polychlorinated biphenyl exposure on female sexual behavior”, ***Physiol. Behav.***, 74: 363-370 (2001).

Cindoruk S., “Poliklorlu Bifenillerin (PCB’ler) Konsantrasyonlarının, Kuru Çökeltme ve Hava-Su Arakesit Akılarının Belirlenmesi”, Doktora Tezi, ***Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü***, Bursa, 3 (2007).

Cloete, T.E., Celliers, L., “Removal of Aroclor 1254 by the white rot fungus *Coriolus versicolor* in the presence of different concentrations of Mn(IV)oxide”, ***International Biodeterioration & Biodegradation***, 44: 243-253 (1999).

Čvančarová, M., Křesinová, Z., Filipová, A., Covino, S., Cajthaml, T., “Biodegradation of PCBs by ligninolytic fungi and characterization of the degradation products”, ***Chemosphere***, 88 : 1317-1323 (2012).

Çakıroğulları, G.Ç., Uçar, Y., Oymael, B., Bozkurt, E.N., Kılıç, D., “PCDD/F, dl-PCB and Indicator PCBs in Whiting, Horse Mackerel and Anchovy in Black Sea in Turkey”, ***Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences***, 10: 357-362 (2010).

Çakıroğulları, G.Ç., Seçer, S., “Poliklorlu Bifeniller ve Sucul Yaşam”, ***Ankara Üniversitesi Çevre Bilimleri Dergisi***, 3 (1): 73-87 (2011).

Çevre ve Orman Bakanlığı (ÇOB), “PCB ve PCT içeren Atıkların Yönetimi El Kılavuzu”, (2009).

Çevre ve Orman Bakanlığı (ÇOB), Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, “PCB Özel İhtisas Komisyonu Raporu”, (2010).

Çiftçi, O., “Dioksinli bileşiklerin etki mekanizması, kimyasal yapısı ve toksikokinetik özelliklerinin incelenmesi”, *Journal of Inonu University Medical Faculty*, 17: 413-22 (2010).

Çok, İ., Görücü, E., Şatıroğlu, M.H., Demircigil, G.Ç., “Polychlorinated biphenly (PCB) levels in human milk samples from Turkish mothers”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 70: 41-45 (2003).

Çok, İ., Şatıroğlu, M.H., “Polychlorinated biphenly levels in adipose tissue of primiparous women in Turkey”, *Environment International*, 30: 7-10 (2004).

Çok, İ., Dönmez, M.K., Uner, M., Demirkaya, E., Henkelmann, B., Shen, H.Q., Katolik, J., Schramm, K.W., “(değerlendirme aşamasında): Polychlorinated dibenzo-p- dioxins, dibenzofurans (PCDD/F), and PCB levels in human breast milk from different regions of Turkey”, *Chemosphere*, (2009).

Dai, L.P., Cheng, J., Matsadiq, G., Liu, L., Li, J.K., “Dispersive liquid-liquid microextraction based on the solidication of floating organic droplet fort he determination of polychlorinated biphenyls in aqueous samples”, *Anal. Chim. Acta*, 674: 201-205 (2010).

Davis, J.A., Hetzel, F., Oram, J.J., McKee, L.J., “Polychlorinated biphenyls (PCBs) in San Francisco Bay”, *Environ. Res.*, 105: 67-86 (2007).

De Boer, J., Leslie, H., Van Leeuwen, S.P.J., Wegener, J.W., Van Bavel, B., Lindström, G., Lahoutifard, N., Fiedler, H., “United Nations Environment Programme Capacity Building Pilot Project—Training and interlaboratory study on persistent organic pollutant analysis under the Stockholm Convention”, *Anal. Chim. Acta*, 617: 208 (2008).

Demir, G., Özcan, H.K., Elmaslar, E., Borat, M., “Decolorization of azo dyes by the white rot fungus *Phanerochaete chrydosporium*”, *Journal of Engineering and Natural Sciences*, 3 :74-85 (2006).

Dercova, K., Seligova, J., Dudasova, H., Mikuššová, M., Šilhárová, K., Tóthová, L., Hucko, P., “Characterization of the bottom sediments contaminated with polychlorinated biphenyls: Evaluation of ecotoxicity and biodegradability”, *International biodeterioration and biodegradation*, 63: 440–449 (2009).

Dietrich, D., Hockey, W.J., Lamar, R., “Degradation of 4,4'-dichlorobiphenyl, 3,3',4,4'-tetrachlorobiphenyl and 2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphenyl by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*”, *Appl Environ Microbiol*, 61: 3904-3909 (1995).

Dirinck, E., Jorens, P.G., Covaci, A., Geens, T., Roosens, L., Neels, H., Mertens, I., Van Gaal, L., “Obesity and persistent organic pollutants: possible obesogenic effect of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls”, **Obesity**, 19: 709-714 (2011).

Dmochewitz, S., Ballschmiter, K., “Microbial transformation of technical mixtures of polychlorinated-biphenyls (PCB) by the fungus *Aspergillus niger*”, **Chemosphere**, 17: 111-121 (1988).

Donaldson, S.G., Oostdam, J.V., Tikhonov, C., Feeley, M., Armstrong, B., Ayotte, P., “Environmental contaminants and human health in the Canadian Arctic”, **Sci Total Environ**, 408: 5165–5234 (2010).

Dosoretz, C.G., Chen, A.H.C., Grethlein, H.E., “Effect of oxygenation conditions on submerged cultures of *Phanerochaete chrysosporium*.” **Applied Microbiology and Biotechnology** 34: 131-137 (1990).

Dönmez, B.G., “Toprak Örneklerinde Poliklorlubifenil (PCB) Kirliliğinin Araştırılması ve Yasal Sınır Değerlerinin Uygulanabilirliğinin Değerlendirilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, **İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, İstanbul, 12 (2012).

Duran, N., Esposito, E., “Potential Applications of Oxidative Enzymes and Phenoloxidase-Like Compounds in Wastewater and Soil Treatment: a Review”, **Appl. Catal. B-Environ.**, 28: 83-99 (2000).

Duran, N., Rosa, M.A., Dannibale, A., Gianfreda, L., “Applications of laccases and tyrosinases (phenoloxidases) immobilized on different supports: a review”, **Enzyme Microb. Technol.**, 31 : 907–931 (2002).

Dhawale, S.W., Dhawale, S.S., Dean-Ross, D., “Degradation of Phenanthrene by *Phanerochaete chrysosporium* occurs under ligninolytic as well as nonligninolytic conditions” **Appl. Environ. Microbiol.**, 58: 3000-3006 (1992).

Eaton, D.C., “Mineralization of polychlorinated biphenyls by *Phanerochaete chrysosporium*: a ligninolytic fungus”, **Enzyme Microb Technol**, (1985).

Edwards, S.L., Raag, R., Wariishi, H., Gold, M.H., Poulos, T.L., “Crystal structure of lignin peroxidase”, **Proc. Natl. Acad. Sci.**, 90: 750-754 (1993).

Ekici, K.Ö., “Mikroorganizmaların Çevreye Hizmeti”, **TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi**, 75-76 (2011).

Erickson, M.D., “Analytical Chemistry of PCBs”, **Lewis Publishers, CRC press**, USA, 667 (1997).

Eriksson, K.E.L, Bermek, H., “Lignin, Lignocellulose, Ligninase”, *Encyclopedia of Microbiology (Third Edition)*, 373-384 (2009).

Faroon, O.M., Keith, S., Jones, D., de Rosa, C., “Effects of polychlorinated biphenyls on development and reproduction”, *Toxicol. Ind. Health*, 17: 63-93 (2001).

Federici, E., Giubilei, M., Santi, G., Zanaroli, G., Negroni, A., Fava, F., Petruccioli, M., D’Annibale, A., “Bioaugmentation of a historically contaminated soil by polychlorinated biphenyls with *Lentinus tigrinus*”, *Microbial Cell Factories*, 23: 11-35 (2012).

Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., “Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls”, *Environ Pollut*, 155: 1-12 (2008).

Fiedler, H., “Proceedings of the Subregional Awareness Raising Workshop on Persistent Organic Pollutants (POPs)”, Bangkok, Thailand, (1997).
http://www.chem.unep.ch/pops/POPs_Inc/proceedings/bangkok/FIEDLER1.html (2012).

Fischer, L.J., Seegal, R.F., Ganey, P.E., Pessah, I.N., Kodavanti, P.R., “Symposium overview: toxicity of non-coplanar PCBs”, *Toxicol Sci*, 41: 49-61 (1998).

Frukawa, K., Fujihara, H., “Microbial degradation of polychlorinated biphenyls: biochemical and molecular features”, *J Biosci Bioeng*, 105: 433-449 (2008).

Gerhardt, K.E., Huang, X.-D., Glick, B.R., Greenberg, B.M., “Phytoremediation and rhizoremediation of organic soil contaminants: Potential and challenges”, *Plant Sci.*, 176: 20-30 (2009).

Gianfreda, L., Xu, F., Bollag, J., “Laccase: A useful Group of oxidoreductive enzymes”, *Biochem. J.*, 3: 1-25 (1999).

Gold, M., Alic, M., “Molecular Biology of the lignin-Degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*”, *Microbiol. Rev.*, 57: 605-622 (1993).

Grandjean, P., Weihe, P., Burse, V.W., Needham, L.L., Storr-Hansen, E., Heinzow, B., Debes, F., Murata, K., Simonsen, H., Ellefsen, P., Budz-Jorgensen, E., Keiding, N., White, R.F., “Neurobehavioral deficits associated with PCB in 7-year-old children prenatally exposed to seafood neurotoxins”, *Neurotoxicol. Teratol.*, 23 (4): 305-317 (2001).

Gui, Y., Grant, A., “Joint effects of density dependence and toxicant exposure on *Drosophila melanogaster* populations”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 70: 236-243 (2008).

Güneş, G., “Dioksin ve Furan’ın Oluşumu Mekanizmaları ve Giderilme Teknolojileri”, Yüksek Lisans Tezi, *Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, 2 (2007).

Hardell, L., van Bavel, B., Lindstrom, G., ve ark., “Increased concentrations of polychlorinated biphenyls, hexachlorobenzene, and chlordanes in mothers of men with testicular cancer”, *Environ Health Perspect.*, 111: 930-934 (2003).

Harper, N., Connor, K., Steinberg, M., Safe, S., “Immunosuppressive activity of activity of polychlorinated biphenyl mixtures and congeners: nonadditive (antagonistic) interactions”, *Fundam. Appl. Toxicol.*, 27 (1): 131-139 (1995).

Heilmann, C., Budtz-Jorgensen, E., Nielsen, F., Heinzow, B., Weihe, P., Grandjean, P., “Serum concentrations of antibodies against vaccine toxoids in children exposed perinatally to immunotoxins”, *Environ. Health Perspect.*, 118 (10): 1434-1438 (2010).

Hofrichter, M., “Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP)”, *Enzyme and Microbial Technology*, 30: 454–466 (2002).

Hong, C.Y., Gwak, K.S., Lee, S.Y., Kim, S.H., Lee, S.M., Kwon, M., Choi, I.G., “Biodegradation of PCB congeners by white rot fungus, *Ceriporia* sp. ZLY-2010 and analysis of metabolites”, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 47: 1878–1888 (2012).

Hopf, N.B., Ruder, M.A., Succop, P., “Background levels of polychlorinated biphenyls in the U.S. population”, *Sci.Total Environ.*, 407: 6109-6119 (2009).

Hu, D., Martinez, A., Hornbuckle, K.C., “Discovery of non-aroclor PCB (3,3’-dichlorobiphenyl) in Chicago air”, *Environ. Sci. Technol.*, 42: 7873-7877 (2008).

Hu, D., Hornbuckle, K.C., “Inadvertent polychlorinated biphenyls in commercial paint pigments”, *Environ. Sci. Technol.*, 44: 2822-2827 (2009).

Huang, Y., Takaoka, M., Takeda, N., Oshita, K., “Partial removal of PCDD/Fs, coplanar PCBs, and PCBs from municipal solid waste incineration fly ash by a column flotation process”, *Environ. Sci. Technol.*, 41: 257–262 (2007).

Hutzinger, S., Safe, S., Zitko, V., “Preparation, gas chromatographic behavior, and spectroscopic properties of hydroxylated chlorobiphenyls”. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 57: 1061-1067 (1974).

Huynh, V., Crawford, R., “Novel extracellular enzymes (ligninases) of *Phanerochaete chrysosporium*”, *Fems Microbiol. Lett.*, 28: 119–123 (1985).

IEE Dioxins FactSheet Published by The Institution of Electrical Engineers Savoy Place (IEE). London WC2R 0BL November 2001, *Second edition January*, (2003).

Irigaray, P., Ogier, V., Jacquenet, S., Notet, V., Sibille, P., Mejean, L., Bihain, B.E., Yen, F.T., “Benzo[a]pyrene impairs b-adrenergic stimulation of adipose tissue lipolysis and causes weight gain in mice-a novel molecular mechanism of toxicity for a common food pollutant”, *The FEBS Journal*, 273: 1362-1372 (2006).

Internet: <http://botanydictionary.org/plectenchyma.html> (2013).

Internet: <http://www.ducabruzzo.it/materialididattici/Tiso/Patologia/patgen/Funghi/fungigallery/pages/plectenchyma.html> (2013).

Internet: <http://www.thebigger.com/biology/fungi/explain-the-structure-of-fungi/> (2013).

Internet: <http://www.thebigger.com/biology/fungi/explain-the-structure-of-fungi/> (2013).

Internet: “Poisonous and persistent – POPs”
<http://worldoceanreview.com/en/pollution/organic-pollutants/> (2012).

Internet: “2,4,4'-trichlorobiphenyl - Compound Summary (CID 23448)”
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=23448> (2012).

Internet: “2,5,2',5'-tetrachlorobiphenyl - Compound Summary (CID 37248)”
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=37248> (2012).

Internet: “2,4,5,2',5'-pentachlorobiphenyl - Compound Summary (CID 37807)”
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=37807> (2012).

Internet: “2,3',4,4',5-pentachlorobiphenyl - Compound Summary (CID 35823)”
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=35823> (2012).

Internet: “2,2',3',4,4',5-hexachlorobiphenyl - Compound Summary (CID 37035)”
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=37035> (2012).

Internet: “2,4,5,2',4',5'-hexachlorobiphenyl - Compound Summary (CID 37034)”
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=37034> (2012).

Internet: “PCB 180 - Compound Summary (CID 37036)”
<http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=37036> (2012).

Jandacek, R.J., Anderson, N., Liu, M., Zheng, S., Yang, Q., Tso, P., “Effects of yo-yo diet, caloric restriction and olestra on tissue distribution of hexachlorobenzene”, *American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology*, 288: 292-299 (2005).

Jantunen, P. "The role of sorption in the ecological risk assessment of xenobiotics", ***Publications of the university of eastern Finland, Dissertations in forestry and natural sciences***, Finland, (2010).

Jensen, S., "Report of a New Chemical hazard", ***New Scientist***, 32: 612 (1966).

Kamei, I., Kogura, R., Kondo, R., "Metabolism of 4,4'-dichlorobiphenyl by white-rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* and *Phanerochaete* sp. MZ42", ***Appl Microbiol Biotechnol***, 72(3): 566-575 (2006a).

Kamei, I., Sonoki, S., Haraguchi, K., Kondo, R., "Fungal bioconversion of toxic polychlorinated biphenyls by white-rot fungus, *Phlebia brevispora*", ***Applied Microbiology and Biotechnology***, 73(4): 932-940 (2006b).

Kapdan, I., Kargı, F., McMullan, G., et. al., "Comparison of White Rot Fung Cultures for Decolorization of Textile Dyestuffs", ***Bioprocess Engineering***, 22: 347-351 (2000).

Kasai, N., Ikushiro, S., Shinkyo, R., Yasuda, K., Hirose, S., Arisawa, A., Ichinose, H., Wariishi, H., Sakaki, T., "Metabolism of mono- and dichloro-dibenzo-p-dioxins by *Phanerochaete chrysosporium* cytochromes P450", ***Appl. Microbiol. Biotechnol.***, 86: 773-780 (2010).

Kaya, H., Hany, J., Fastabend, A., Roth-Harer, A., Winneke, G., Lilienthal, H., "Effects of maternal exposure to a reconstituted mixture of polychlorinated biphenyls on sex-dependent behaviors and steroid hormone concentrations in rats: dose-response relationship", ***Toxicol. Appl. Pharmacol.***, 178: 71-81 (2002).

Keski, D.M., "Poliklorlanmış Dioksin/Furan ve Dioksin Benzeri PCB'lerin İnsan Adipoz Doku ve Anne Sütündeki Düzeylerin Belirlenip Erkek İnfertilitesi ile İlişkisinin Araştırılması", Doktora Tezi, ***Gazi Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü***, Ankara, 149-150 (2009).

Kim, M.-J., Marchand, P., Henegar, C., Antignac, J.-P., Alili, C., Poitou, C., Bouillot, J.-L., Basdevant, A., Le Bizec, B., Barouki, R., Clément, K., "Fate and complex pathogenic effects of dioxins and polychlorinated biphenyls in obese subjects before and after drastic weight loss", ***Environmental Health Perspectives***, 119: 377-383 (2011).

Kirk, T.K., Cullen, D., "Enzymology and molecular genetics of wood degradation by white rot fungi", ***Environmentally Friendly Technologies for the Pulp and Paper Industry***, 273-307 (1998).

Kobylecki, R.P., Ohira, K., Ito, I., Fujiwara, N., Horio, M., "Dioxin and fly ash free incineration by ash pelletization and reburning", ***Environ. Sci. Technol.***, 35: 4313-4319 (2001).

Koller, G., Moder, M., Czihal, K., “Peroxidative degradation of selected PCB: a mechanistic study”, **Chemosphere**, 41: 1827–1834 (2000).

Köhler, A., Jäger, A., Willershausen, H., Graf H., “Extracellular ligninase of *Phanerochaete chrysosporium* Burdsall has no role in the degradation of DDT” **Appl. Environ. Microbiol** 29: 618-620 (1988).

Kubátová, A., Erbanová, P., Eichlerová, I., Homolka, L., Nerud, F., Šásek, V., “PCB congener selective biodegradation by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus* in contaminated soil”, **Chemosphere**, 43: 207-215 (2001).

Kunamneni, A., Ghazi, I., Camarero, S., Ballesteros, A., Plou, F.J., Alcalde, M., “Decolorization of synthetic dyes by laccase immobilized on epoxyactivated carriers”, **Process Biochemistry**, 43(2): 169-178 (2008).

Lanting, C.L., Patandin, S., Fidler, V., Weisglas-Kuperus, N., Sauer, P.J., Boersma, E.R., Touwen, B.C., “Neurological condition in 42-month-old children in relation to pre-and postnatal exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins”, **Early Hum Dev.**, 50 (3): 283-292 (1998).

La Rocca, C., Mantovani, A., “From environment to food: the case of PCB”, vol. 42 **Annali dell’Istituto Superiore di Sanita**, Rome, Italy, 410-416 (2006).

Lee, D.-H., Steffes, M.W., Sjodin, A., Jones, R.S., Needham, L.L., Jacobs Jr, D.R., “Low dose organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls predict obesity, dyslipidemia and insulin resistance among people free diabetes”, **Plos One**, 6, p.e15977 (2011).

Liebl, B., Schettgen, T., Kerscher, G., Broding, H.C., Otto, A., Angerer, J., Drexler, H., “Evidence for increased internal exposure to lower chlorinated polychlorinated biphenyls (PCB) in pupils attending a contaminated school”, **Int. J. Hyg. Environ. Health**, 207: 315-324 (2004).

Maervoet, J., Covaci, A., Schepens, P., Sandau, C.D., Letcher, R.J., “A reassessment of the nomenclature of polychlorinated biphenyl (PCB) metabolites”, **Environ. Health Perspect.**, 112: 291–294 (2004).

Marco-Urrea, E., Reddy, C.A., “Derleme 2. Degradation of Chloro-organic Pollutants by White Rot Fungi. S. N. Singh (ed.)”, **Microbial Degradation of Xenobiotics**, 41-46 (2012).

Masuda, Y., Schecter, A., Papke, O., “Concentrations of PCBs, PCDFs and PCDDs in the blood of Yusho patients and their toxic equivalent contribution”, **Chemosphere**, 31: 1773–1780 (1998).

Mayer, A.M., Staples, R.C., “Laccase, new functions for an old enzyme”, **Phytochemistry**, 60: 551–565 (2002).

Mester, T., Tien, M., “Oxidation mechanism of ligninolytic enzymes involved in the degradation of environmental pollutants”, *Int Biodeter Biodegr*, 46: 51-59 (2000).

Mikszewski, A., “Emerging technologies for the in situ remediation of PCB-contaminated soils and sediments: bioremediation and nanoscale zero-valent iron, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation Program, *Washington*, DC, 26 (2004).

Moeder, M., Cajthaml, T., Koeller, G., Erbanova, P., Šašek, V., “Structure selectivity in degradation and translocation of polychlorinated biphenyls (Delor 103) with a *Pleurotus ostreatus* (oyster mushroom) culture”, *Chemosphere*, 61: 1370–1378 (2005).

Mori, T., Kondo, R., “Oxidation of dibenzo-p-dioxin, dibenzofuran, biphenyl, and diphenyl ether by the white-rot fungus *Phlebia lindtneri*”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 60: 200–205 (2002).

Nash, Thomas III, “Lichen Biology”, Second Edition, Cambridge University Press, ABD, (2008).

Novotny, C., Vyas, B.R.M., Erbanova, P., Kubatova, A.V., Sasek, V., “Removal of PCBs by various white rot fungi in liquid cultures”, *Folia Microbiology*, 42: 136-140 (1997).

Ohkuma, M., Maeda, Y., Johjima, T., Kudo, T., “Lignin degradation and roles of white rot fungi: study on an efficient symbiotic system in fungus-growing termites and its application to bioremediation”, *RIKEN Review*, 42 (2001).

Parnell, J.J., Denef, V.J., Park, J., Tsoi, T., Tiedje, J.M., “Environmentally relevant parameters affecting PCB degradation: carbon source-and growth phase-mitigated effects of the expression of the biphenyl pathway and associated genes in *Burkholderia xenovorans* LB400”, *Biodegradation*, 21: 147-156 (2010).

Persson, N.J., Pettersen, H., Ishaq, R., Axelman, J., Bandh, C., Broman, D., Zebuhr, Y., Hammar, T., “Polychlorinated biphenyls in polysulfide sealants-occurrence and emission from a landfill station”, *Environ. Pollut*, 138: 18-27 (2005).

Piedrafita, B., Erceg, S., Cauli, O., Monfort, P., Felipo, V., “Developmental exposure to polychlorinated biphenyls PCB153 or PCB126 impairs learning ability in young but not in adult rat”, *Eur. J. Neurosci.*, 27: 177-182 (2008).

Pieper, D.H., Seeger, M., “Bacterial metabolism of polychlorinated biphenyls”, *J. Mol. Microbiol. Biotechnol.*, 15: 121-138 (2008).

Pinedo-Rivilla, C., Aleu, J., Collado, I.G., “Pollutants biodegradation by fungi”, *Curr. Org. Chem.*, 13: 1194-1214 (2009).

Pinto, B., Garritano, S.L., Cristofani, R., Ortaggi, G., Giuliano, A., Amodio-Cocchieri, R., Cirillo, T., De Giusti, M., Boccia, A., Reali, D., “Monitoring of polychlorinated biphenyls contamination and estrogenic activity in water, commercial feed and farmed sea-food”, *Environ. Monit. Assess*, 144: 445-453 (2008).

Quintero J.C., Lú-Chau T.A., Moreira M.T., Feijoo G., Lema J.M., “Bioremediation of HCH present in soil by the white-rot fungus *Bjerkandera adusta* in a slurry batch bioreactor”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60: 319–326 (2007).

Rabinovich, M.L., Bolobova, A.V., Vasil’chenko, L.G., “Fungal decomposition of natural aromatic structures and xenobiotics: a review”, *Appl Biochem Microbiol*, 40: 1-17 (2004).

Rahuman, M., Pistone, L., Trifiro, F., Miertus, S., “Destruction Technologies for Polychlorinated Biphenyls (PCBs)”, *University of Bologna*, Italy (2000).

Rawn, D.F., Forsyth, D.S., Ryan, J.J., Breakell, K., Verigin, V., Nicolidakis, H., Hayward, S., Laffey, P., Conacher, H.B., “PCB, PCDD and PCDF residues in fin and non-fin products from the Canadian retail market 2002”, *Sci Total Environ*, 359: 101-110 (2006).

Robinson, K.G., Ghosh, M.M., ve Shi, Z., “Mineralization enhancement of nonaqueous phase and soil-bound PCB using biosurfactant”, *Water Science and Technology*, 34: 303–309 (1996).

Roegge, C.S., Schantz, S.L., “Motor function following developmental exposure to PCBs and/or MEHG”, *Neurotoxicol. Teratol.*, 28: 260-277 (2006).

Ross, G., “The public health implications of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59: 275-291 (2004).

Ruiz-Aguilar, G.M.L., Fernández-Sánchez, J.M., Rodríguez-Vázquez, R., Poggi-Varaldo, H., “Degradation by white-rot fungi of high concentrations of PCB extracted from a contaminated soil”, *Advances in Environmental Research*, 6: 559-568 (2002).

Rupérez, P., Leal, J.A., “Age-related changes in *Penicillium erythromellis* cell wall”, *Transactions of the British Mycological Society*, 86: 279-285, (1986).

Ryul, W. R., Shim, S. H., Jang, M. Y., Jeon, Y.J., Oh, K. K., Cho, M. H. “Biodegradation of Pentachlorophenol by White Rot Fungi under Ligninolytic and Nonligninolytic Conditions” *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 5: 211-214, (2000).

Sağ, Y., Açikel, Ü., Aksu, Z., Kutsal, T., “İkili metal karışımlarından Krom (VI), Demir (III) ve Bakır (II) iyonlarının *R. Arrhizus* ve *c. vulgaris*’e yarışmalı biyosorpsiyonu”, ***J. of Engineering and Environmental Sciences***, 22: 145-154, (1998).

Saparrat, M.C.N., Mocchiutti, P., Liggieri, C.S., Aulicino, M.B., Caffini, N.O., Balatti, P.A., Martinez, M.J., “Ligninolytic Enzyme ability And Potential Biotechnology Applications Of The Whiterot Fungus *Grammothele subargentea* LPSC No: 436 Strain”, ***Proces Biochemistry***, 43, 368-375 (2007).

Schechter, A., Gasiewicz, T.A., “Dioxins and Health. John Wiley and Sons Inc”, ***New Jersey***, Canada, USA, 89-136 (2003).

Schwedt, G., “Taschenatlas der Umweltchemie – G. Thieme Verlag”, ***Stuttgart***, ISBN 3-13-103111-5 (in German) (1996).

Seeger, M., Pieper, D.H., “Genetics of biphenyl biodegradation and co-metabolism of PCBs. In: Microbiology of hydrocarbons, oils, lipids, and derived compounds. (Timmis, K. N. Ed.)”, ***Springer, Heidelberg***, Germany, 2: 1179-1199 (2009).

Seto, M., Kimbara, K., Shimura, M., Hatta, T., Fukuda, M., Yano, K., “***Appl. Environ. Microbiol.***, 61: 3353-3358 (1995).

Seyran, A., Erisir, M., “Poli Klorlu Bifeniller ve Sağlık Üzerine Etkileri”, ***Fırat Üniversitesi Sağlık Bilimleri Veteriner Dergisi***, 22: 33-40, (2008).

Singh, S.K., Yadav, M., Yadava, S., Singh, K.D.Y., “Coal Depolymerising Activity and Haloperoxidase activity of Mn Peroxidase from *Fomes durissimus* MTC-1173”, ***Bioinorganic Chemistry and Applications***, doi:10.1155/2011/260802, (2011).

Skorfuog, S., Sevensson, B.G., Asplund, L., Hogver, L., “Exposure to mixture and congeners of polychlorinated biphenyls. ***Clin. Chem.***, 40: 109-1415 (1994).

Smithwick, L.A., Smith, A., John, F., Quensen, III., et al. “Inhibition of LPS-induced splenocyte proliferation by orthosubstituted polychlorinated biphenyl congeners”, ***Toxicology***, 188: 319-333 (2003).

Steinberg, R.M., Juenger, T.E., Gore, A.C., “The effects of prenatal PCBs on adult female paced mating reproductive behaviors in rats”, ***Horm. Behav.***, 51: 364-372 (2007).

Storelli, M.M., Perrone, V.G., “Detection and quantitative analysis of organochlorine compounds (PCBs and DDTs) in deep sea fish liver from Mediterranean Sea”, ***Environ. Sci. Pollut. Res. Int.***, 17: 968-976 (2010).

Swackhamer, D.L., Armstrong, D.E., “Estimation of the atmospheric and nonatmospheric and losses of polyhhlorinated biphenyls for Lake Michigan on the basis of sediment records of remote lakes”, *Environ. Sci. Technol.*, 20: 879-883 (1986).

Şam, M., “Bazı PCB’lerin (Poliklorlu Bifeniller) Enzimatik Yıkımı veya Dehalogenasyonuna Bağlı Detoksifikasyonu Üzerine Bir Araştırma”, Doktora Tezi, *Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, 4-5 (2006).

Şişman, T., Geyikoğlu, F., “PCB 126’ya maruz kalmış Zebra Balığı (Danio Rerio) Larvalarındaki Sensorimotor Hasarlar”, *TUBAV Bilim Dergisi*, 3 (1): 61-66 (2010).

Tabak, Ö., Gedikli, S., Aytar, P., Ünal, A., Çabuk, A., Kolankaya, N., “*Trametes versicolor* Lakkaızı ile Pentaklorofenol ve 2,6-Diklorofenol’den Klor Uzaklaştırılması”, *Elektronik Mikrobiyoloji Dergisi TR*, 7(3): 13-23 (2009).

Takada, S., Nakamura, M., Matsueda, T., Kondo, R., Sakai, K., “Degradation Of Polychlorinated Dibenzo-*P*-Dioxins And Polychlorinated Dibenzofurans By The White Rot Fungus *Phanerochaete Sordida* Yk-624”, *Applied And Environmental Microbiology*, 62: 4323–4328 (1996).

Tanyıldızı, S., Çiftçi, O., “The Determination of Dioxin-like Compound Levels in Beef and Chicken Meat Samples Consumed in Turkey”, *Kafkas Üniv. Vet. Fak. Derg.*, 16 (Suppl-A): 7-11 (2010).

Teuten, E.L., Saquing, J.M., Knappe, D.R.U., Barlaz, M.a., Jonsson, S., Björn, A., Rowland, S.J., Thompson, R.C., Galloway, T.S., Yamashita, R., Ochi, D., Watanuki, Y., Moore, C., Viet, P.H., Tana, T.S., Prudente, M., Boonyatumanond, R., Zakaria, M.P., Akkhavong, K., Ogata, Y., Hirai, H., Iwasa, S., Mizukawa, K., Hagino, Y., Imamura, A., Saha, M., Takada, H., “Transport and release of chemicals from plastics to the environment and to wildlife”, *Philosophical transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences*, 364: 2027–2045 (2009).

Tigini, V., Prigione, V., Di Toro, S., Fava, F., Varese, G.C., “Isolation and characterization of polychlorinated biphenyl (PCB) degrading fungi from a historically contaminated soil”, *Microbial Cell Factories*, 8: 5 (2009).

Ting, vd., “Uptake of Cadmium and Zinc by the Alga *Chlorella vulgaris*” *Biotech. And Bioeng.*, 34: 990-999 (1989).

Thomas, D.R., Carswell, K.S., Georgiou, G., “Mineralization of biphenyl and PCBs by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*”, *Biotechnol. Bioeng.*, 40: 1395–1402 (1992).

Thurston, C.F., “The structure and function of fungal laccases”, *Microbiology*, 140: 19–26 (1994).

Todaka, T., Hirakawa, H., Hori, T., Tobiishi, K., Iida, T., Furue, M., “Concentrations of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and non-ortho and mono-ortho polychlorinated biphenyls in blood of Yusho patients”, *Chemosphere*, 66: 1983–1989 (2007).

Toni, R., Della Casa, C., Castorina, S., Cocchi, D., Celotti, F., “Effects of hypothyroidism and endocrine disruptor-dependent non-thyroidal illness syndrome on the GnRH-gonadotroph axis of the adult male rat”, *J. Endocrinol. Invest.*, 28: 20-27 (2005).

Triska, J., Kuncová, G., Macková, M., Nováková, H., Paasivirta, J., Lahtiperä, M., Vrchotová, N., “Isolation and identification of intermediates from biodegradation of low chlorinated biphenyls”, *Chemosphere*, 54: 725–733 (2004).

TS 2627 EN ISO 6468, Nisan 1999, “Su Kalitesi - Bazı organoklorlu insektisitlerin, poliklorlu bifenillerin ve klorobenzenlerin tayini – sıvı - sıvı ekstraksiyon işleminden sonra gaz kromatografisi metodu”

Turyk, M., Anderson, H.A., Hanrahan, L.P., Falk, C., Steenport, N.D., Needham, L.L., Patterson Jr, D.G., Freels, S., Persky, V., “The Great Lakes Consortium. Relationship of serum levels of individual PCB, dioxin and furan congeners and DDE with Great Lakes sport-caught fish consumption”, *Environ. Res.*, 100: 173-183 (2006).

Türk Gıda Kodeksi Kanunu (2009). Gıda Maddelerindeki Bulaşanların Maksimum Limitleri Hakkındaki Tebliğ. 19/12/2011.

<http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2011/12/20111229M3-8.htm> (2012).

Ulbrich, B., Stahlmann, R., “Developmental toxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs): a systematic review of experimental data”, *Arch. Toxicol.*, 78: 252-268L (2004).

UNEP, “Inventory of World-Wide PCB Destruction Capacity, United Nations environment programme”, *First Issue.*, (1998).

UNEP Chemicals, “Guidelines for the Identification of PCBs and Materials Containing PCBs”, *UNEP*, (1999).

UNIDO, “UNIDO-POPs-projec ‘Turkey’s Draft National Implementation Plan for the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants (Project No. GF/TUR/03/008), Report from Marc 2004”

http://www.cevreorman.gov.tr/belgeler3/nlp_plane.doc (2011).

UNIDO, “Training Manual for Developing National Implementation Plans for the Stockholm Convention”, *United Nations Industrial Development Organization*, Vienna, June. (2005).

University of Wisconsin-Madison, **Department of Bacteriology lectures**, (2006).

US EPA (United States Environmental Protection Agency), “Polychlorinated Biphenyl (PCB) Site Revitalization Guidance Under the Toxic Substances Control Act (TSCA), 2005 <http://www.epa.gov/EPA-TOX/2006/April/Day-04/t3206.htm> (2012).

Van Aken, B., Bhalla, R., “Microbial Degradation of Polychlorinated Biphenyls”, **Temple University**, Philadelphia, PA, USA (2011).

Van den Berg, M., Birnbaum, L.S., Bosveld, A.T.C., Brunstrom, B., Cook, P.H., Feeley, M., Giesy, J.P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S.W., Kubiak, T., Larsen, J.C., Van Leeuwen, F.X.R., Liem, A.K.D., Nolt, C., Peterson, R.E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Wærn, F., Zacharewski, T., et al. “Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife”, **Environ Health Perspect**, 106: 775-792 (1998).

Van Leeuwen, S.P.J., Van Bavel, B., De Boer, J., “First Worldwide UNEP Interlaboratory Study on Persistent Organic Pollutants (POPs), with data on polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides”, **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, (2013).

Vasilyeva, G.K., Strijakova, E.R., “Bioremediation of soil and sediment contaminated by polychlorobiphenyls”, **Microbiology**, 76: 639-653 (2007).

Vyas, B.R.M., Šašek, V., Matucha, M., Bubner, M., “Degradation of 3,30,4,40-tetrachlorobiphenyl by selected white rot fungi”, **Chemosphere**, 28: 1127–1134 (1994).

Wang, P., Hu, X., Cook, S., Begonia, M., Lee, K., Hwang, H., “Effect of culture conditions on the production of ligninolytic enzymes by white rot fungi *Phanerochaete chrysosporium* (ATCC 20696) and separation of its lignin peroxidase”, **World Journal of Microbiology & Biotechnology**, 24: 2205–2212 (2008).

Wariishi, H., Akaleswaran, L., Gold, M., “Manganese Peroxidase from the Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*: Spectral Characterization of Oxidized States and the Catalytic Cycle”, **Biochemistry**, 27: 5365-5370 (1988).

Weisglas-Kuperus, N., Patandin, S., Berbers, G.A., Sas, T.C., Mulder, P.G., Sauer, P.J., Hooijkaas, H., “Immunologic effects of background exposure to polychlorinated biphenyls and dioxins in Dutch preschool children”, **Environ Health Perspect.**, 108 (12): 1203-1207 (2000).

Wesenberg, D., Kyriakides, I., Agathos, S.N., “White rot fungi and their enzymes for the treatment of industrial dye effluents”, **Biotechnol Adv.**, 22: 161-187 (2003).

WHO "PCBs, PCDDs and PCDFs: Prevention and Control of Accidental and Environmental Exposures", *Environmental Health Series*, No: 23, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, Denmark, (1987).

WHO, "Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls (second Edition)", Environmental Health Criteria 140, *IPCS International Programme on Chemical Safety*, 683 p. GENEVA, (1993).

WHO (World Health Organization), "Executive Summary Report of 'Assessment of health risk of dioxins; re-evaluation of the tolerable daily intake", *TDI*, (1998).

Wiegel, J., Wu, Q., "Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls", *FEMS Microbiological Ecology*, 32: 1-15 (2000).

Winneke, G., Bucholski, A., Heinzow, B., Kramer, U., Schmidt, E., Walkowiak, J., Wiener, J.A., Steingrüber, H.J., "Developmental neurotoxicity of polychlorinated biphenyls (PCBs): cognitive and psychomotor functions in 7-month old children", *Toxicol. Lett.*, 102-103: 423-428 (1998).

Xing, G.H., Chan, J.K.Y. Leung, A.O.W., Wu, S.C., Wong, M.H., "Environmental impact and human exposure to PCBs in Guiyu, an electronic waste recycling site in China", *Environ Int*, 35: 76–82 (2009).

Xing, G.H., Wu, S.H., Wong, M.H., "Dietary exposure to PCBs based on food consumption survey and food basket analysis at Taizhou, China - The World's major site for recycling transformers", *Chemosphere*, 81: 1239–1244 (2010).

Yadav, J.S., Reddy, C.A., "Mineralization of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and mixtures of 2,4-D and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid by *Phanerochaete chrysosporium*", *Appl. Environ. Microbiol.*, 59: 2904–2908 (1993).

Yadav, J., Quensen, III, J., Tiedje, J.M., Reddy, C., "Degradation of polychlorinated biphenyl mixtures (Aroclors 1242, 1254, and 1260) by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium* as evidenced by congener-specific analysis", *Appl. Environ. Microbiol.*, 61: 2560–2565 (1995).

Yadav, M., Yadav, P., Yadav, K.D., "Purification, characterization, and coal depolymerizing activity of lignin peroxidase from *Gloeophyllum sepiarium* MTCC-1170", *Biochemistry. Biokhimiia*, 74: 1125–1131 (2009).

Yang, Y., Ma, F., Yu, H., Fan, F., Wan, X., Jiang, M., "Characterization of a laccase gene from the white-rot fungi *Trametes* sp. 5930 isolated from Shennongjia Nature Reserve in China and studying on the capability of decolorization of different synthetic dyes", *Biochemical Engineering Journal*, 57: 13-22 (2011).

Yıldırım, S.C., “Beyaz Çürükçül Funguslarla Tekstil Boyalarının Renginin Giderilmesi”, Doktora Tezi, **İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**, Malatya, 24 (2007).

Yin, Y., Guo, J., Zheng, L., Tian, L., Wang, X., “Capability of polychlorinated biphenyl (PCBs) degrading fungi segregated from sediments”, **World J. Microbiol. Biotechnol**, 27: 2567-2574 (2011).

Zeddel, A., Majcherczyk, A., Huttermann, A., “Degradation of polychlorinated biphenyls by white-rot fungi *Pleurotus ostreatus* and *Trametes versicolor* in a solid state system”, **Toxicol. Environ. Chem.**, 40: 255–266 (1993).

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı : KUZU, Özlem
Uyruğu : T.C.
Doğum tarihi ve yeri : 28.03.1984, Mersin
e-mail : ozlemcevre06@gmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek lisans	Gazi Üniversitesi/Çevre Bilimleri Anabilim Dalı	2013
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi/Çevre Mühendisliği Bölümü	2009

Yabancı Dil

İngilizce