

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



POLİAROMATİK HİDROKARBON FENANTRENİN
***PHANEROCHAETE CHRYSOSPORIUM* İLE**
BİYOSORPSİYONU

Alişir ÇAKMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Numan YILDIRIM

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehtap TANYOL

TUNCELİ-2025

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

POLİAROMATİK HİDROKARBON FENANTRENİN
***PHANEROCHAETE CHRYSOSPORIUM* İLE**
BİYOSORPSİYONU

Alişir ÇAKMAZ
(210020007)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Numan YILDIRIM

II. DANIŞMAN
Prof. Dr. Mehtap TANYOL

TUNCELİ-2025

T.C.
MUNZUR ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**POLİAROMATİK HİDROKARBON FENANTRENİN *PHANEROCHAETE*
CHRYSOSPORIUM İLE BİYOSORPSİYONU**

Alişir ÇAKMAZ
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez 03/01/2025 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

İmza

Prof. Dr. Yaşar
NUHOĞLU
(Yıldız Teknik Üniversitesi)

BAŞKAN

İmza

Prof. Dr. Numan
YILDIRIM
(Munzur Üniversitesi)

DANIŞMAN

İmza

Doç. Dr. Gökhan Önder
ERGÜVEN
(Munzur Üniversitesi)

ÜYE

Bu tez, Enstitümüz Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda hazırlanmıştır.

Enstitü Müdürü

Prof. Dr. Altuğ KAZAR

NOT: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı “Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu”ndaki hükümlere tabidir.

03/01/2025

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ

Bu tezin bana ait, özgün bir çalışma olduğunu; çalışmamın hazırlık, veri toplama, analiz ve bilgilerin sunumu olmak üzere tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallara uygun davrandığımı; bu çalışma kapsamında elde edilen tüm veri ve bilgiler için kaynak gösterdiğimi ve bu kaynaklara kaynakçada yer verdiğimi ve hiçbir şekilde “intihal içermediğini” beyan ederim. Herhangi bir zamanda, çalışmamla ilgili yaptığım bu beyana aykırı bir durumun saptanması durumunda, ortaya çıkacak tüm ahlaki ve hukuki sonuçları kabul ettiğimi bildiririm.

İmza
Alişir ÇAKMAZ

Danışman
Prof. Dr. Numan YILDIRIM

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam boyunca bilgi birikimi ile beni yönlendiren, bu süreçte beni ileri taşıyan ve desteklerini esirgemeyen çok değerli danışmanım Prof. Dr. Numan YILDIRIM'a teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında yardım ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Gökhan Önder ERGÜVEN'e teşekkür ederim. Yüksek lisans tez çalışmam süresince bilgi birikimi ve özverisi ile daima yanımda olan çok değerli ikinci danışmanım Prof. Dr. Mehtap TANYOL'a teşekkür ederim. Her zaman yanımda oldukları ve manevi destekleri için eşime ve aileme teşekkür ederim.

Alişir ÇAKMAZ
TUNCELİ-2025



İÇİNDEKİLER

ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANNAMESİ	I
TEŞEKKÜR	II
İÇİNDEKİLER	III
ŞEKİLLER LİSTESİ	IV
TABLolar LİSTESİ	V
SEMBOLLER LİSTESİ	VI
KISALTMALAR LİSTESİ	VII
RESİMLER LİSTESİ	VIII
ÖZET	IX
ABSTRACT	X
1. GİRİŞ	1
1.1. Çevre Kirliliği	1
1.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Çevre Kirliliğine Etkileri	2
1.2.1. Su ve atıksularda PAH tayini ve giderim yöntemleri	5
1.2.1.1. Biyosorpsiyon	7
1.2.2. PAH gideriminde kullanılan biyosorbentler	8
1.2.2.1. <i>Phanerochaete chrysosporium</i>	9
1.2.3. Cevap yüzey yöntemi (CYY)	11
1.2.3.1. Cevap yüzeyi modelleri ve uygulama teknikleri	13
2. MATERYAL VE METOT	15
2.1. Çalışmada Kullanılan Mantar	15
2.2. Mantar Peletlerinin Eldesi	15
2.3. Islak Fungus Peletlerinden Biyosorbentlerin Hazırlanması	17
2.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Analizleri	17
2.5. Biyosorpsiyon Deneyleri	17
2.5.1. Deneylerin dizaynı	18
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	20
3.1. Merkezi Kompozit Tasarım	20
3.2. Üç Boyutlu (3D) Cevap Yüzey Grafikleri ve İki Boyutlu (2D) Kontür Grafikleri	24
3.3. İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu	27
4. SONUÇ VE ÖNERİLER	32
5. KAYNAKLAR	34
ÖZGEÇMİŞ	38

ŞEKİLLER LİSTESİ

- Şekil 1. 1.** Yaygın olarak incelenen bazı PAH'ların kimyasal yapıları 3
- Şekil 1. 2.** (a) Bir kimyasal sürecin verimi ile süreç değişkenleri olan reaksiyon süresi (j_1) ve reaksiyon sıcaklığı (j_2) arasındaki ilişkiyi gösteren teorik bir yanıt yüzeyi. (b) Teorik yanıt yüzeyinin kontur grafiği 12
- Şekil 3. 1.** Fenantren giderimi için a) artıkların normal eğrisi, b) artıklar ile tahmin edilen cevap eğrisi, c) cevap için artık analizi eğrisi, d) tahmin edilen cevaba karşı gerçek yanıtın eğrisi..... 24
- Şekil 3. 2.** a) Kontür diyagramı ve b) *P. chrysosporium* miktarının fenantren konsantrasyonu ile etkileşiminin üç boyutlu diyagramı. c) Kontür diyagramı ve d) *P. chrysosporium* miktarının ile zaman arasındaki etkileşimin etkisi için üç boyutlu diyagram. e) Kontür diyagramı ve d) fenantren konsantrasyonu ile zaman arasındaki etkileşimin etkisi için üç boyutlu diyagramı. 26
- Şekil 3. 3.** Maksimum fenantren giderimi için optimum şartlar..... 28

TABLÖLER LİSTESİ

Tablo 1. 1. US EPA tarafından listelenen öncelikli PAH'lar	4
Tablo 1. 2. PAH gideriminde kullanılan çeşitli biyosorbentlere dair literatürde yer alan çalışmalar	9
Tablo 2. 1. Fenantren biyosorpsiyonu için bağımsız değişkenler ve seviyeleri.....	19
Tablo 3. 1. Fenantren biyosorpsiyonunda dikkate alınan değişkenler ve deneysel sonuçlar	20
Tablo 3. 2. Varyans analizi (ANOVA)	21

SEMBOLLER LİSTESİ

BaP	: Benzo(a)piren
°C	: Santigrat Derece
cm	: Santimetre
FLU	: Flurenten
H₂O₂	: Hidrojen peroksit
L	: Litre
Lac	: Lakkaz
LiP	: Lignin peroksidaz
Mg	: Miligram
mL	: Mililitre
MnP	: Manganez peroksidaz
O₂	: Oksijen
PHE	: Fenantren
PYR	: Piren
Vp	: Çok yönlü peroksidaz

KISALTMALAR LİSTESİ

BÇM	: Beyaz Çürükçül Mantarlar
CYY	: Cevap Yüzey Yöntemi
DGKB	: Düşük Genleştirilmiş Kil Bileşimi
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
MKT	: Merkezi Kompozit Tasarımı
PAH	: Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar
SDB	: Sabouraud Dextrose Broth



RESİMLER LİSTESİ

Resim 2. 1. <i>P. chrysosporium</i> stok kültürü.....	15
Resim 2. 2. Mantar aşılama.....	16
Resim 2. 3. Aşılama sonrası elde edilen ıslak peletler	16



ÖZET

Bu çalışmada, bir beyaz çürükçül mantar olan *P. chrysosporium* ile sulu çözeltilerden fenantrenin adsorpsiyonunun yüzey yanıt yöntemi kullanılarak optimizasyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon verimi, doğrudan fenantren ölçümü yerine fenantren kaynaklı Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) değerindeki azalış miktarı üzerinden değerlendirilmiştir. Ortamlardaki KOİ giderim verimleri dikkate alınarak adsorpsiyon işletme parametreleri, yanıt yüzeyi metodolojisinin (CYY) merkezi kompozit tasarımı (MKT) kullanılarak optimize edilmiştir.

Giderim verimi üzerine değişken parametreler olarak; adsorbent miktarı, fenantren konsantrasyonu ve zaman seçilmiştir. En yüksek giderim değeri %84,13 olarak 0,64 mg biyosorbent miktarı, 0,41 mg/L fenantren konsantrasyonu ve 73,78 dakika ortam şartlarında elde edilmiştir.

Özellikle biyolojik kökenli adsorbentlerin kullanılmasının diğer adsorbentlere göre gerek maliyet ve gerekse de ikincil kirlenici oluşturmayan bir yöntem olması sebebiyle daha sürdürülebilir ve çevre dostu yöntemler olabileceği değerlendirilmiştir. Çalışmamızda elde edilen bulgularının, biyosorbent olarak daha farklı fungus türleri kullanılarak PAH giderim potansiyellerinin ortaya konması için altlık teşkil edebileceği değerlendirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), fenantren, biyosorpsiyon, *Phanerochaete chrysosporium*, kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), cevap yüzeyi yöntemi (CYY)

ABSTRACT

The Biosorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Phenanthrene by *Phanerochaete chrysosporium*

In this study, the optimization of phenanthrene adsorption from aqueous solutions using *P. chrysosporium*, a white-rot fungus, was investigated through the response surface methodology (RSM). The adsorption efficiency was evaluated based on the reduction in Chemical Oxygen Demand (COD) values caused by phenanthrene, rather than direct measurement of phenanthrene. Considering COD removal efficiencies in the environments, the adsorption operational parameters were optimized using the central composite design (CCD) of the response surface methodology.

The variable parameters affecting removal efficiency were selected as adsorbent dosage, phenanthrene concentration, and time. The highest removal efficiency, 84.13%, was achieved under the conditions of 0.64 mg of biosorbent, 0.41 mg/L phenanthrene concentration, and 73.78 minutes of treatment time.

It was particularly noted that using biologically derived adsorbents could be a more sustainable and environmentally friendly method compared to other adsorbents due to their lower cost and lack of secondary pollutant formation. The findings of this study are considered to provide a foundation for exploring the potential of other fungal species as biosorbents for the removal of PAHs (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons).

Key words: Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), phenanthrene, biosorption, *Phanerochaete chrysosporium*, chemical oxygen demand (COD), response surface methodology (RSM)

1. GİRİŞ

1.1. Çevre Kirliliği

Ekolojik sistemlere, canlı kaynaklara, insan sağlığına, yapılara ve çevrenin meşru kullanımına müdahale edebilecek madde ve enerjinin insanlar tarafından çevreye sokulması kirlilik olarak tanımlanabilir. Kirleticiler; katı, sıvı ve gaz gibi fiziksel durum, su, hava ve toprak gibi çevresel alan ya da kaynaklar üzerinden olmak üzere birçok şekilde sınıflandırılabilir (Holdgate, 1979).

Su kirliliği ilgili yönetmelikte; “Su kaynağının kimyasal, fiziksel, bakteriyolojik, radyoaktif ve ekolojik özelliklerinin olumsuz yönde değişmesi şeklinde gözlenen ve doğrudan veya dolaylı yoldan biyolojik kaynaklarda, insan sağlığında, balıkçılıkta, su kalitesinde ve suyun diğer amaçlarla kullanılmasında engelleyici bozulmalar yaratacak madde veya enerji atıklarının boşaltılmasını ifade eder.” şeklinde tanımlanmıştır (Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 2004). Başlıca su kirliliği kaynakları; düzensiz kentleşme, evsel atıkları, endüstriyel atıklar, tarımsal kaynaklı atıklar, besin kaynaklı atıklar, ısı kirliliğine bağlı atıklar, petrol, dizel ve türevlerini taşıyan kargo tankerlerinden kaza veya sızıntı yoluyla yağ dökülmesi, sedimanın bozulması, asit yağmuru kirliliği ve radyoaktif atıklar olarak sıralanabilir (Singh ve Gupta, 2016).

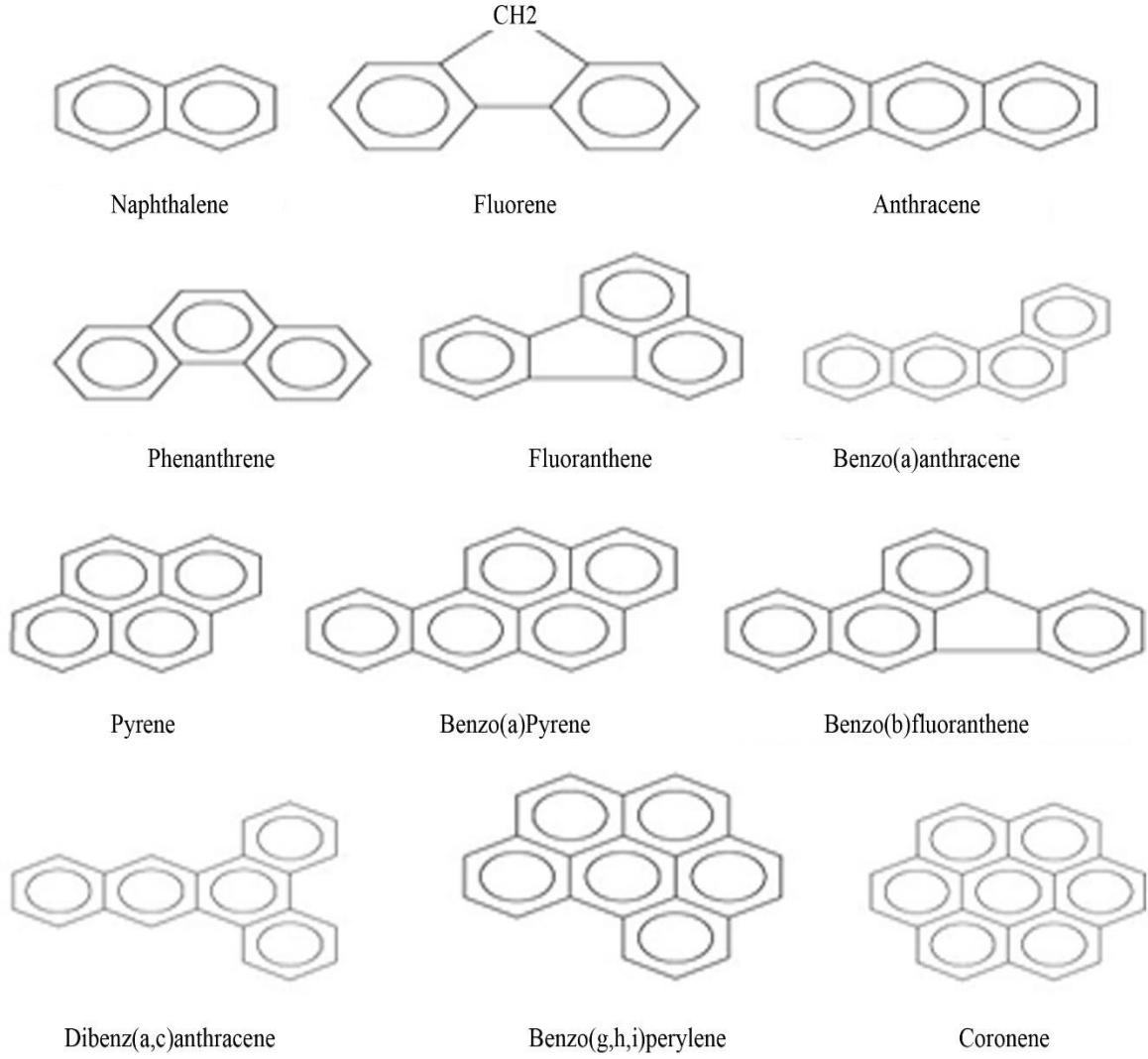
Tarımsal, endüstriyel ve evsel faaliyetler sonucunda global anlamda alıcı ortamlara çok sayıda bileşik salınmaktadır. Bu durum, kirleticilerin su ortamlarındaki yüksek konsantrasyonlarda varlığı ile artan bir çevresel probleme neden olmaktadır (Deblonde ve ark., 2011). Kirletici bileşiklerin insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkileri bilinmemektedir. Kirletici kaynakları olarak; ilaç sanayi atıkları, kişisel bakım endüstrisi ürünleri, çeşitli kimyasallar, tarım ilaçları, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) ve ağır metal elementleri sayılabilir (Grandclément ve ark., 2017).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) gibi organik moleküller son zamanlarda sucul ekosistemlerde yaygın olarak görülmeye başlanmıştır (Mojiri ve ark., 2019). Her yıl küresel pazara sunulan yeni organik bileşiklerin sayısı hızla artmaktadır. İlaçlar, pestisitler, kişisel bakım ürünleri ve PAH yüzey aktif maddeleri gibi bu bileşiklerin büyük bir kısmı endüstriyel faaliyetlerde kullanılmakta, ardından çeşitli su ortamlarına deşarj edilerek ciddi çevresel ve sağlık sorunlarına yol açmaktadır (Zambianchi ve ark., 2017).

1.2. Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar ve Çevre Kirliliğine Etkileri

PAH'lar, çoğunlukla saydam, beyaz veya sarımsı renge sahip katılar olan organik bileşiklerdir. Bunlar, çeşitli yapılarda zarar verebilen, çevresel ortamlarda kalıcı hale gelmekte, kimyasal yollarla bağlantılı olarak birkaç yüz bileşiğin çok sık rastlanan bir çeşitidir. Birçok eylem ve uygulamalar nedeniyle organizmaların bünyelerine katılarak zararlı etkilere neden olmaktadır. PAH'lar, hücre zarlarının yapısına ve dolayısıyla enzim sistemlerine zarar verdiği ve işlevlerini yitirmesine neden olduğu düşünülmektedir. PAH'ların kanserojen ve mutajenik etkiye neden olabilme ihtimali olduğu ve canlılarda bağışıklık sistemine ciddi zarar verdiği kanıtlanmıştır (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

PAH'lar iki veya ikiden çok kaynamış benzen halkasına sahip aromatik bileşikler olarak tanımlanmaktadır. İki ve üç halkalı benzen halkasına sahip türlerine hafif Pahlar dört veya daha fazla benzen halkasına sahip Pah bileşiklerine ise ağır Pah olarak iki gruba ayrılmaktadır. Ağır olarak değerlendirilen türleri hafif Pahlara göre daha zararlı olmakta birlikte aynı zamanda daha da kararlı bir yapıya sahiptirler. Genelde bir Pah molekülünün büyüklüğünün ya da bağlanan bileşiklerinin artması hidrofobikliğinin ve elektron yapısının daha kararlı bir yapıda olmasını sağlar. Yaygın olan PAH'lara naftalin, antrasen, fenantren, asenaften, asenaften, floren, floranten, piren, benz[a]antrasen, krizen, benzo[b]floranten vb. örnek olarak verilmektedir (Sahoo ve ark., 2020).



Şekil 1. 1. Yaygın olarak incelenen bazı PAH'ların kimyasal yapıları (Haritash ve Kaushik, 2009)

PAH'lar genel olarak suda çok az çözünmelerine ilaveten yağ gibi polar olmayan çözücülerde rahat çözünürler bu nedenle lipofilik olarak bilinirler. Ancak bununla beraber PAH'lar bitki ve hayvanların yağ dokularında birikme gösterirler. Toprağın organik kısımlarına güçlü bağlanırlar bu nedenle yeraltı sularına ve bitkilerin emilimine sınırlı oranda katılırlar. Bazı PAH türleri yarı uçucu olarak bilinmekle birlikte çoğu türü organik taneciklere katılma eğilimindedir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

PAH'lar çevrede bulunan kimyasal sınıflar arasında en fazla olanlardandır. Genel olarak 100'den fazla PAH türü saptanmış olup bunlardan bazıları çevre ve insan sağlığına verdiği zararları nedeniyle Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA)

tarafından diğer türlerine göre daha fazla dikkat edilmesi gereken kirletici türleri olarak belirlenmiştir (Hagy ve ark., 2008).

Tablo 1. 1. US EPA tarafından listelenen öncelikli PAH'lar (Gan ve ark., 2009)

US EPA tarafından listelenen öncelikli PAH'lar		
Sayı	Pah Bileşiği	Halka sayısı
1	Benzo (a) antrasen	4
2	Krizen	4
3	Benzo (a) piren	5
4	Benzo (b) floranten	5
5	Benzo (j) floranten	5
6	Benzo (k) floranten	5
7	Floranten	4
8	Benzo (r, s, t) pentafen	6
9	Dibenz(a,h)akridin	5
10	Dibenz(a,j)akridin	5
11	Dibenzo(a,h)antrasen	5
12	Dibenzo(a,e)floranten	6
13	Dibenzo(a,e)piren	6
14	Dibenzo(a,h)piren	6
15	Dibenzo(a,l)piren	6
16	7H-Dibenzo(c,g)karbazol	5
17	7,12-Dimetilbenz(a)antrasen	4
18	Indeno(1,2,3-cd)piren	6
19	3-Metilkolantren	4
20	5-Meliküreten	4
21	1-Nitropiren	4
22	Asenaften	3
23	Asenaftilen	3
24	Antrasen	3
25	Benzo(g,h,i)perilen	6
26	Floren	3
27	Fenantren	3
28	Pirene	4

Tablo 1.1.'de US EPA tarafından listelenen öncelikli PAH'lardan 28'i listelenmiştir. Bu tabloda bulunan 1-21 numaralı bileşikler, ABD EPA Ulusal Atık Azaltma Programı tarafından bildirilen Toksik Salınım Envanteri'nde listelenmektedir. Buna ek olarak 22-28 numaralı bileşikler ABD EPA Öncelikli Kimyasallar Listesi'nde listelenmiştir (Gan ve ark., 2009).

PAH'ların oluşmasına genelde yol açan durumlar pirojenik ve petrojenik kaynaklıdır. Pirojenik kaynaklı oluşumlara örnek olarak; organik maddelerin oksijensiz veya ortamda düşük oksijen yoğunluğu olan yerlerde yüksek sıcaklıklar uygulanarak tam ya da eksik yanmasından kaynaklı oluşmaktadır. Ayrıca ısınma amaçlı kömür ve türevleri ya da otomotiv veya endüstriyel amaçlı kömür petrol vb. kullanımlarda da meydana gelmektedir. Petrojenik kaynaklara örnek olarak; sadece yüksek sıcaklıklarda değil aynı zamanda ham petrolünde içinde de bulunmakta olup rafine işlemlerinde, taşınması sırasında veya taşınmasından kaynaklı sızıntı ya da döküntülerden dolayı da okyanus ve kentlerde birikmektedir (Abdel-Shafy ve Mansour, 2016).

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), orman yangınları, ısınma, trafik ve atık yakma gibi organik maddelerin tam yanmaması sonucunda sürekli oluşmakta ve bu durum hayatın olağan akışının bir parçası olduğu için çevrede sürekli var olabilecek kirleticilerdir (Johnsen ve ark., 2005). Bunun yanı sıra odunların veya ızgara ile pişirilen yemekler gibi organiklerin yanmasından da açığa çıkabilmekte olup kır yerleşimden kentlerle yapılan göçler sonucunda doğru orantılı olarak artan enerji talebi de PAH oluşumunu artırarak su ekosistemlerini tehdit etmektedir. Dünya ekosisteminde bu nedenle diğer halojeniz bileşik sınıflarına göre, PAH'lar doğada çok daha fazla bulunmakla birlikte aynı zamanda diğer sınıflara göre yapısal çeşitliliğe de sahiptir (Barathi ve ark., 2023).

1.2.1. Su ve atıksularda PAH tayini ve giderim yöntemleri

Kirlenen su veya atıksularda bulunan PAH miktarının tayini için birçok teknik kullanılmakla birlikte en yaygın kullanılan analiz yöntemleri arasında gaz kromatografisi/kütle spektrometrisi (GC/MS) ve floresan algılamalı yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) yer almaktadır. Her iki yöntem de yüksek hassasiyetle, eser miktarda dahi olsa PAH bileşiklerini tespit edebilme kapasitesine sahiptir (Gratz ve ark., 2000).

GC-MS, GC örnekteki bileşenleri ayırırken, MS bileşenlerin kimyasal yapılarını yüksek hassasiyetle belirler. Bu yöntem, yüksek ayırma verimliliği ve değerli kalitatif bilgi sağlar. 1959 yılında geliştirilen GC-MS, yüksek çözünürlük ve izomer seçiciliği ile PAH ve diğer organik bileşiklerin tespiti ve analizi için ideal bir araçtır. Kirleticilerin ek çözünürlüklü GC-MS sistemleri, çevresel kirleticilerin analizleri ve tayinlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Santos ve Galceran, 2003).

HPLC ise sıvı kromatografisi kullanarak örnek numuneyi çözdürür. GC zaman alan yöntem ve prosedürlerinden dolayı HPLC PAH analizlerinde daha çok tercih edilmektedir (Kadadou ve ark., 2024).

PAH'ları su ve atıksudan arıtmak için fiziksel-kimyasal ve biyolojik uygulamalar kullanılarak birçok yöntem üzerinde çalışılmıştır. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerden en yaygın kullanılanlardan bazıları; membran filtrasyonu (mikrofiltrasyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz), adsorpsiyon, ileri oksidasyon işlemleri (ozonlama, Fenton reaktifleri) ve kimyasal yağıştır. Biyolojik olarak kullanılan en yaygın yöntemler ise biyoreaktör, fitoremediasyon ve biyoremediasyondur. (Gutierrez-Urbano ve ark., 2021).

Yaygın kullanılan bu yöntemlerin birçoğunun yüksek derecede maliyetli olmaları, işletme prosedürlerinin karmaşıklığı veya bakım aşamalarındaki zorluklardan kaynaklı olarak sürdürülebilir değildir (Oller ve Sánchez-Pérez 2011).

Ortamdan PAH'ları uzaklaştırmak için kullanılan birçok yöntemin dezavantajlarından dolayı, bu alanda ekonomik ve yüksek verimliliği nedeniyle en efektif kullanılan arındırma tekniğinin adsorpsiyon yöntemi olduğu belirlenmiştir (Bhatnagar ve Sillanpää, 2010).

Adsorpsiyon ve bütünleşmiş sistemler, ticarileşmeye yönelik daha fazla gelişme potansiyeline sahip olup umut verici teknolojilerdir. Bu nedenle, uzun vadeli çözümler için amaca yönelik ve risk temelli sürdürülebilir iyileştirme yaklaşımları en uygun strateji olarak değerlendirilmektedir (Adeola, ve Forbes, 2021).

Yapılan çalışmalarda Adsorpsiyon seçeneğinin su ve atık sularda bulunan organik kirleticileri gidermekte en verimli yol olduğu belirlenmiştir. Adsorpsiyon seçeneğinin verimi de ilerleyen süreçlerde bu yöntemle çalışmalar yapmak ve geliştirmek için çalışmaların bu yöne doğru yönelmesini sağlamaktadır. Adsorpsiyon işlemlerinde en verimli ve etkin giderim kapasitesi olan aktif karbonlar ön planda olmaktadır. Granüllü veya toz formunda da olsa her ikisinin de yüksek derecede organik kirleticilerin bertarafı için verimli bir adsorpsiyon kaynağı olmaktadır. Ancak aktif karbonların yüksek maliyeti

ve rejenere oranını düşük olmasından kaynaklı büyük kütleli atık suların temizlenmesi de çok yüksek harcamalara neden olması sürdürülebilir olmamasına neden olmaktadır (Aksu, 2005).

1.2.1.1. Biyosorpsiyon

Biyorpsiyon yolu ile PAH giderimi, biyolojik bir malzemenin kullanıldığı fizikokimyasal bir temizleme tekniğidir. Bu yöntem, adsorpsiyon veya iyon değiştirme gibi geleneksel fizikokimyasal işlemlerle benzerlik gösterir, ancak temel fark, kullanılan adsorbanın biyolojik bir materyal olmasıdır (Chojnacka, 2010).

Biyorpsiyon tanımı en basit haliyle enerji harcanmadan organik kirleticilerin biyolojik unsurların yüzeylerine tutunarak burada birikmesi olarak tanımlanmaktadır. Bu nedenle hem sürdürülebilir olması hem de düşük maliyeti ve yenilenebilir olması biyorpsiyon yöntemini kullanmayı teşvik etmektedir. Bu nedenle biosorbent olarak mantarlar bitkiler ve çeşitli mikroorganizmalar kullanılarak organik kirleticilerin biyorpsiyon ile bertaraf çalışmalarına öncelik verilmektedir (Lièvremon ve ark., 1998; Volesky, 1987).

Canlı ve ölü biyokütleler, kirletici organikleri gidermek için biyosorpsiyon aşamasında kullanılmaktadır. Ancak, canlı biyosorbentin giderim sürecinde sürdürülebilmesi kolay değildir. Çünkü sürekli bir besin kaynağına ve zararlı mikroorganizmalardan korunmasını sağlamak gerekmektedir. Ölü biyokütleler, ısı verilerek öldürülmüş olduğunda, zararlı atıklardan etkilenmemekte, sürekli besin verilmesine ihtiyacı olmamakta ve uzun süre muhafaza altında tutulabilmektedir. Ayrıca, ısı verilerek ya da kimyasal işlemler ile öldürülen biyosorbentler, kirleticileri en az canlı hücreler kadar biriktirebilmektedir. Biyosorpsiyonun verimli olmasını sağlayan nedenler arasında, organik kirleticinin kimyasal yapısına, biyokütlenin çeşidine ve çevresel koşullara bağlı olarak farklı giderim oranları göstermektedir. Mikrobiyal ölü biyosorbentler, düşük konsantrasyonlu ve tehlikeli organik kirleticilerin bertarafında etkili bir biyolojik adsorbandır (Aksu ve Gönen, 2004).

Yapılan çalışmalar sonucunda, biyosorpsiyon verimliliğini etkileyen faktörler arasında zaman, sıcaklık, pH, kirletici konsantrasyonu, biyosorbent konsantrasyonu, iyonik kuvvet ve biyosorbent yüzey alanı gibi parametrelerin farklı teknik ve oranlarda uygulanmasının, kirleticinin gideriminde önemli katkılar sağladığı belirlenmiştir. Bu

faktörlerin uygun bir yöntem ile optimize edilmesi, biyosorpsiyon süreçlerinin verimliliğini artırarak kirleticilerin yüzdesel olarak daha yüksek oranda temizlenmesini sağlamaktadır (Witek-Krowiak, 2011).

1.2.2. PAH gideriminde kullanılan biyosorbentler

PAH'ların ortamdan giderilmesi için canlı veya ölü çeşitli bakteriler, mantarlar, algler ve bitki kalıntıları biyosorbent olarak kullanılmaktadır Tablo 1.2.'de PAH gideriminde kullanılan çeşitli biyosorbentlere dair literatürde yer alan çalışmalar özetlenmiştir.

Bu tez çalışmasının amacı, çevre dostu, sürdürülebilir ve ekonomik olarak uygun bir biyosorbent olarak beyaz çürükçül mantarlardan olan *Phanerochaete chrysosporium* kullanarak, doğada yaygın olarak bulunan bir kirletici olan fenantren (PHE) maddesinin sulu ortamdan arındırılmasıdır. Bu bağlamda, bu mantarın biyosorpsiyon potansiyelinin araştırılması ve PAH'ların temizlenmesinde etkinliğinin değerlendirilmesi hedeflenmektedir.

Tablo 1. 2. PAH gideriminde kullanılan çeşitli biyosorbentlere dair literatürde yer alan çalışmalar

Kullanılan Biyosorbent	PAH Türü	Giderim Verimi ve Bulgular	Kaynak
Şeker kamışı küspesi, yeşil hindistancevizi kabuğu	PAH'lar (genel)	Aktif karbonun giderim verimi hariç, silika gibi yaygın adsorbanlara göre daha iyi giderim sağlanmış.	Crisafully ve ark., 2008
Çavdar kökleri, portakal kabukları, bambu yaprakları, çam iğneleri	Fenantren	Fenantren gideriminde öngörülenden daha iyi performans gösterilmiş. Asit hidrolizi ile sorpsiyon verimliliği artmış.	Chen ve ark., 2011
Çam kabuğu (şekerinden arındırılmış)	PAH'lar (genel)	Şekerinden arındırılmış çam kabuğunun maliyet verimliliği açısından diğer modifiye şekillerine göre daha iyi sonuçlar.	Li ve ark., 2010
<i>Sargassum hemiphyllum</i> (alg)	Fenantren	Sulu ortamda iyi bir giderim oranı sağlanmış, etkili bir biyosorbent adayı olabileceği saptanmış.	Chung ve ark., 2007
<i>Pleurotus eryngii</i> (beyaz çürükçül mantar)	BaP (Benzo[a]piren)	BaP'nin bozunmasında etkili ancak yetersiz bozunma ekosistem üzerinde olumsuz etkiler yaratabilir. Nanoteknoloji ile potansiyel uyum.	Hadibarata ve ark., 2022

1.2.2.1. *Phanerochaete chrysosporium*

P. chrysosporium, Beyaz Çürükçül Mantarlar (BÇM) arasında çok yaygın kullanılan bir model mantar türüdür. Filamentli bir yapıya sahiptir. Oksijen kullanarak ve kendi kendine besin sentezleyebilen bir organizmadır. Uygun gelişme pH'ı 4,50- 5,50 arasında, sıcaklığı ise 30 °C'dir. Ayrıca, lignin parçalayıcı enzim mekanizması oldukça

güçlüdür ve bu enzimler lakkaz (Lac), lignin peroksidaz (LiP) ve mangan peroksidaz (MnP) olarak bilinmektedir (Liu ve ark., 2016).

Basidiomycetes mantar grubu, lignoselüloz gibi zor parçalanmış yapıları rahatça parçalama yeteneğine sahip olmasının yanı sıra, zararlı kirleticilerin bulunduğu ortamlarda bile gelişmeye devam eden olağan dışı kabiliyetleri nedeniyle, kirleticilerin ortamdan arındırılması üzerine yapılan çalışmalarda kendisinin kullanılmasını adeta teşvik etmektedir (Choi ve ark., 2009). Bu alanda yaygın olarak kullanılan mantar türleri beyaz çürükçül mantarlardır. Bu mantar grubu, *Basidiomycetes* mantar grubunun bir alt grubudur. Beyaz çürükçül mantarların PAH gideriminde en çok kullanılan türleri arasında *Pleurotus ostreatus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Trametes versicolor*, *Ganoderma lucidum* ve *Irpex lacteus* gibi alt türler yer almaktadır (Dashtban ve ark., 2010).

BÇM'ler PAH'ların hem düşük molekül ağırlıklı olanlarında hem de yüksek molekül ağırlığına sahip türlerinde etkin ve çevre dostu olarak alıcı ortamdan bunları giderme konusunda iyi bir aday olarak değerlendirilmektedir. Bu mantar grubu, organik kirleticilerin yapısını daha az zararlı veya tamamen zararsız bir yapıya dönüştürebilir; hatta bu bileşikler karbondioksit ve suya da dönüştürebilir ve bu sayede yapının bozulması ve giderilmesi hedefinde tam verimlilik sağlayabilmektedir (Berekaa, 2013).

Yapılan birçok araştırma sonucunda, beyaz çürükçül mantarların, özellikle *Phanerochaete chrysosporium* türünün, su ve toprakta kirleticiler tarafından kontamine olmuş ortamlarda, PAH'lar gibi çeşitli aromatik kirletici bileşenleri hızlı bir şekilde oksitleyip sonrasında mineralize edebildiği gösterilmiştir (Eggen ve Majcherczyk, 1998). *Phanerochaete chrysosporium*, karmaşık organik yapıların bileşenlerini bozma ve birçok türdeki organik yapıları kirleticileri absorbe etme yetenekleri ile tanınan bir beyaz çürükçül mantardır (Yadav ve ark., 2022).

BÇM'ler lignini parçalayabilmek için çeşitli enzimler ve bileşikler salgılar. LME'ler (lignin modifiye edici enzimler) arasında lakkaz, lignin peroksidaz (LiP), mangan peroksidaz (MnP) ve çok yönlü peroksidaz (VP) bulunur. Lakkazlar ve peroksidazlar arasındaki temel fark, lakkazların moleküler oksijen (O_2) kullanırken, peroksidazların hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanmasından kaynaklanmaktadır (Mir-Tutusaus ve ark., 2018).

Pek çok BÇM'ler bu enzimlerden en az iki tanesini üretmekle birlikte, *Phanerochaete chrysosporium* türü, lakkaz, lignin peroksidaz ve mangan peroksidaz enzimlerinin üçünü birden sentezleyebilme kabiliyetine sahip olarak bu mantar türleri arasında özel yeteneğiyle ön plana çıkmaktadır (Glenn ve ark., 1983).

Filamentli yapıya sahip mantarlar, heterotrofik yapıları sebebiyle parazitik ve saprotrofik süreçlerle yaşamlarını sürdürebilmek için enzim sistemlerini çeşitlendirmişlerdir. Filamentli mantarlar, zor koşullar altında bile substrat üzerinde varlıklarını sürdürebilirler. Organik yapıları doğal bir şekilde bozabilme yetenekleri sayesinde, aynı zamanda organik kirleticileri yararlı bileşiklere dönüştürerek kıymetli ürünler elde etmekte kullanılmaktadır (Singh ve Vyas, 2022).

Canlı mantarların sürekli olarak besin ihtiyacı olduğu için ölü filamentli mantarlar, atıksulardan kirleticileri gidermek amacıyla oldukça sürdürülebilir ve yaygın olarak kullanılan bir biyosorbent kaynağı olarak öne çıkmaktadır. Ayrıca, ölü yapıdaki biyosorbentlerin kullanıma hazır olarak tutulması, canlı yapılara göre daha kolaydır (Negi ve Das, 2023).

Bakteri veya mantarlar kullanılarak atıksuların yerinde arıtılması, çevre kirliliğinin giderilmesi için etkili bir yöntemdir. Bu arıtım, atıksuyun karbon filtrasyonu gibi yaygın tekniklerden daha düşük maliyetlidir. Ayrıca, pek çok çalışmada incelenen bakterilerin genellikle sadece bir spesifik organik kirleticiyi bozduğu gözlenmiştir. Bu nedenle, çok çeşitli ve kalıcı, aynı zamanda ciddi zararları olan çevresel organik kirleticileri bozma kabiliyetine sahip mantarların bir grubu olan beyaz çürüklük mantarlarına ilgili konunun araştırılması ve geliştirilmesinde son zamanlarda yoğun bir ilgi oluşmaktadır (Shim ve Kawamoto, 2002).

Biyosorpsiyon yöntemi, ağır metaller, organik kirleticiler ve benzeri birçok kirletici grup için oldukça etkili ve maliyet açısından uygun bir sürdürülebilir arıtma tekniği olarak öne çıkmaktadır. *Phanerochaete chrysosporium*, birçok araştırmaya konu olmuş ve bu alanda iyi bilinen bir beyaz çürükçül mantar grubudur; çeşitli doğal veya endüstriyel kaynaklı ksenobiyotikleri bozma konusunda güçlü bir yetenek göstermektedir (Benoit ve ark., 1998)

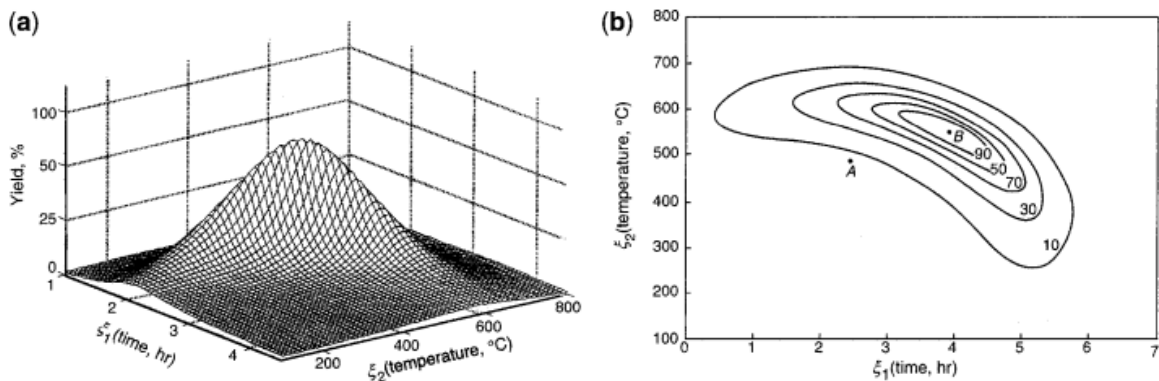
1.2.3. Cevap yüzey yöntemi (CYY)

Cevap yüzeyi Yöntemi (CYY), ilgili süreçlerin ilerletilmesine birçok yönden destek sağlamaktadır. Özellikle geliştirme ve optimum seviyelerin belirlenmesinde çok faydalı istatistiksel ve matematiksel veriler sunan bir yöntemler kümesi olarak tanımlanmaktadır. Oluşturulması planlanan ya da halihazırda mevcut ürünlerin geliştirilmesi süreçlerinde önemli katkılar sağlamaktadır. CYY, birçok değişkenin bulunduğu durumları matematiksel

olarak modelleyerek, yapılacak çalışmaların yoğunluğunu azaltmakta ve geliştirme amacını daha kolay veya sade bir şekilde gerçekleştirme imkânı sunmaktadır (Myers ve ark. 2009).

CYY, mühendislik çalışmalarında birden fazla değişkenin etkileyebildiği karmaşık yapıların güvenliğini analiz etmek için etkili bir yöntem olarak kullanılmaktadır. CYY, maliyetleri düşürmek amacıyla çeşitli sayısal veriler gerektiren bilinmeyen limit durumunu ortalama bir değerle tahmin etmek için de kullanılmaktadır. Uygun bir yanıt yüzeyi modeli oluşturmak (birinci dereceden veya ikinci dereceden polinomlar şeklinde ya da bunların birleşimleri) ve ilgili bir örnekleme tasarım yöntemi belirlemek, CYY'nin temel tekniklerindendir. Hangi yöntemin seçileceği, esasen problemin niteliğine bağlıdır (Myers ve ark. 2009).

Şekil 1.2, bir kimyasal süreçteki yanıt değişkeni verim (y) ile iki süreç değişkeni (veya bağımsız değişkenler) olan reaksiyon süresi (j_1) ve reaksiyon sıcaklığı (j_2) arasındaki ilişkiyi grafiksel olarak göstermektedir. Her j_1 ve j_2 değeri için, Şekil 1.2 a'da olduğu gibi zaman-sıcaklık düzleminin üzerinde uzanan bir yüzey olarak görülebilecek karşılık gelen bir y verim değeri bulunmaktadır. Problem ortamının bu grafiksel perspektifi, yanıt yüzeyi metodolojisi teriminin ortaya çıkmasına neden olmuştur. Yanıt yüzeyini, Şekil 1.2 b'de olduğu gibi iki boyutlu zaman-sıcaklık düzleminde görmek de uygundur. Bu sunumda, zaman-sıcaklık düzlemine bakarız ve sabit yanıtın kontur çizgilerini oluşturmak için aynı verime sahip tüm noktaları birleştiririz. Bu tür bir gösterim, kontur grafiği olarak adlandırılır (Myers ve ark. 2009).



Şekil 1. 2. (a) Bir kimyasal sürecin verimi ile süreç değişkenleri olan reaksiyon süresi (j_1) ve reaksiyon sıcaklığı (j_2) arasındaki ilişkiyi gösteren teorik bir yanıt yüzeyi. (b) Teorik yanıt yüzeyinin kontur grafiği (Myers ve ark., 2009)

1.2.3.1. Cevap yüzeyi modelleri ve uygulama teknikleri

Dört tepki yüzeyi modeli genellikle bilinmeyen limit durum fonksiyonunu temsil etmek için seçilir ve uygulanır. Bunlar (Wu, 2013):

$$\text{Tip I Model: } G(x) = y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \epsilon \quad (1.1a)$$

$$\text{Tip II Model: } G(x) = y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i,j=2}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1.1b)$$

$$\text{Tip III Model: } G(x) = y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \epsilon \quad (1.1c)$$

$$\text{Tip IV Model: } G(x) = y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \sum_{i,j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (1.1d)$$

Birlikte birinci derece polinomdur, Tip II birinci derece etkileşim terimleriyle birlikte, Tip III ikinci derece polinomdur, Tip IV ise ikinci derece polinom olup etkileşim terimlerini de içerir. Yukarıdaki denklemlerdeki notasyonlar, aşağıdaki paragraflarda açıklanacaktır (Wu, 2013).

Bir yapısal problemin güvenilirlik analizi sırasında gözlemlenen tepki verileri genellikle sonlu eleman programı aracılığıyla elde edilir. Tip I modelinin problemi tanımlamak için seçildiği varsayılır (Wu, 2013).

$$G(x) = y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \epsilon \quad (1.1a)$$

Matematiksel terimlerle, yukarıdaki denklem k regresör değişkenine sahip bir çoklu lineer regresyon modelidir. β_j ($j = 0, 1, \dots, k$) parametreleri regresyon katsayıları olarak adlandırılır. ϵ ise istatistiksel hatayı temsil eden hata terimidir. ϵ 'nin sıfır ortalamaya ve σ^2 varyansa sahip normal dağılıma sahip olduğu varsayılmaktadır. Yukarıdaki denklemin bir gözlemi şu şekilde temsil edilir (Wu, 2013):

$$y_i = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_{ij} x_{ij} + \epsilon_i \quad (1.2)$$

Denklem matris notasyonunda şöyle yazılabilir (Wu, 2013) :

$$y=X\beta+\epsilon \quad (1.3)$$

Burada y , gözlemlerin $n \times 1$ vektörüdür; X , bağımsız değişkenlerin $n \times p$ matrisidir (burada $p=k+1$); β , regresyon katsayılarının $p \times 1$ vektörüdür ve ϵ , rastgele hata terimlerinin $n \times 1$ vektörüdür (Wu, 2013).

En küçük kareler tahmin tekniği şimdi uygulanır. Aşağıdaki denklemi minimize etmek için (Wu, 2013):

$$L = \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - \beta_0 - \sum_{j=1}^k \beta_{ij}x_{ij})^2 = \epsilon^T \epsilon = (y - X\beta)^T (y - X\beta) \quad (1.4)$$

En küçük kareler tahmin edicileri b aşağıdaki koşulu sağlamalıdır (Wu, 2013):

$$\frac{\partial L}{\partial \beta} |b = -2X^T y + 2X^T X b = 0 \quad (1.5)$$

Daha sonra b matris formuyla çözülebilir (Wu, 2013):

$$B = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (1.6)$$

Uyumlu model şu şekilde olacaktır (Wu, 2013):

$$\hat{y} = Xb \quad (1.7)$$

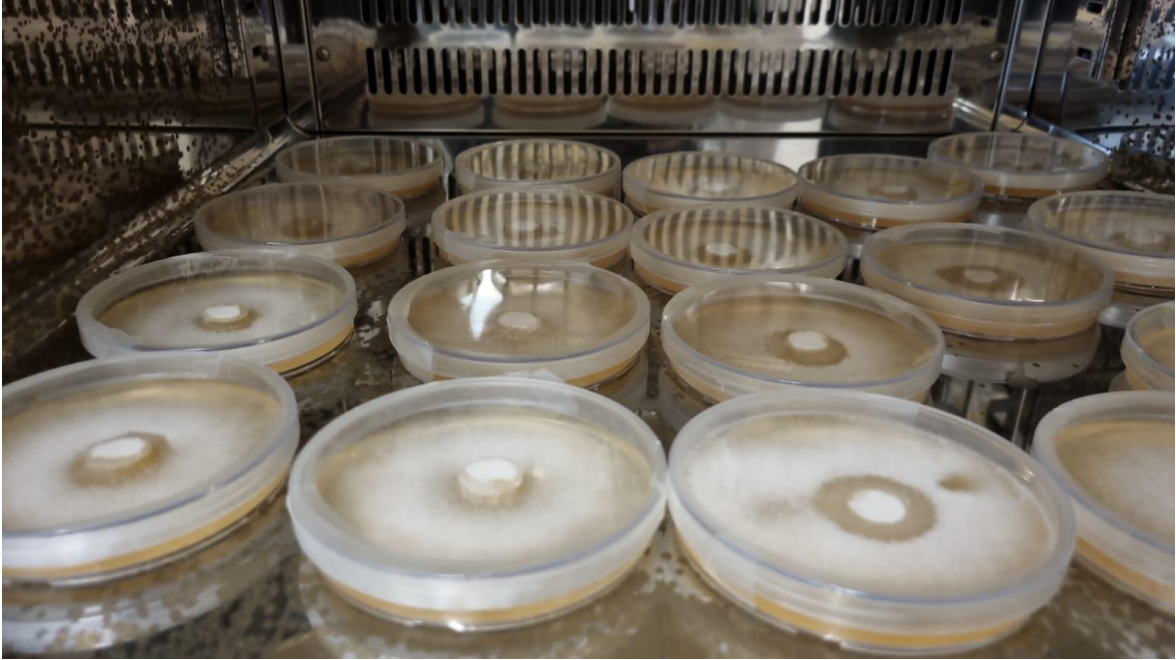
Ve skalar notasyonda (Wu, 2013):

$$\hat{y}_i = b_0 + \sum_{j=1}^k b_{ij}x_{ij} \quad (1.8)$$

2. MATERİYAL VE METOT

2.1. Çalışmada Kullanılan Mantar

Çalışmamızda Sulu ortamda Fenantren giderimi için biyosorbent olarak Munzur üniversitesi Çevre Mühendisliği laboratuvarında mevcut bulunan beyaz çürükçül mantar grubundan olan *Phanerochaete chrysosporium* kullanılmıştır. Ana stok *P. chrysosporium* kültürü, %2'lik Sabouraud Dekstroz Agar katı besiyeri ortamında bulunan Petri kaplarında aylık periyotlar halinde yenilenmesi için tekrarlanarak, deneysel çalışmalarda kullanılmak için +4 °C'de buzdolabında bulundurulmaktadır.



Resim 2. 1. *P. chrysosporium* stok kültürü

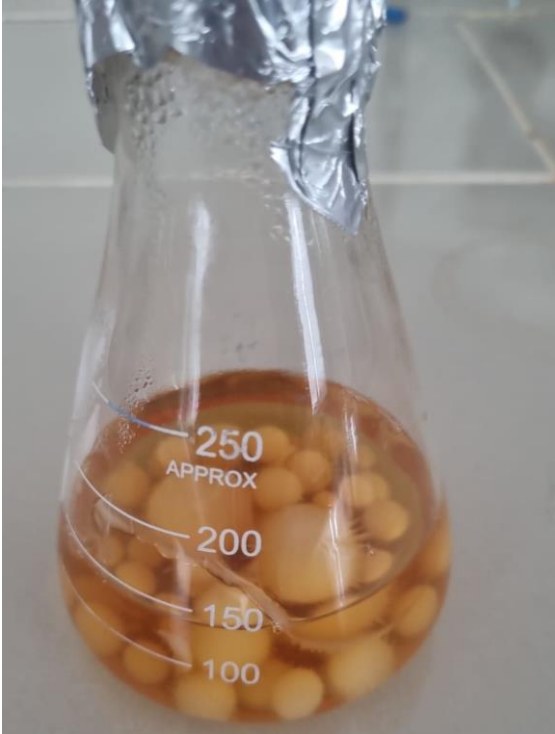
2.2. Mantar Peletlerinin Eldesi

Hazırlanan *P. chrysosporium* stok kültürden steril şartlarda laminar flow içerisinde cam tüp yardımı ile 1 cm çapında 3'er plak alınarak 250 ml lik erlen içerisinde 200 ml SDB içeren besiyeri ortamına eklenmiştir (Resim 2.2.). Bu ortam 27 °C de 160 rpm ye ayarlanmış orbital çalkalayıcılı inkübatöre konularak 7 günlük inkübasyon sonunda

uygulama ortamlarına transfer edilecek inokölasyon için kullanılacak olan ıslak peletler elde edilmiştir (Resim 2.3.).



Resim 2. 2. Mantar aşılması



Resim 2. 3. Aşılama sonrası elde edilen ıslak peletler

2.3. Islak Fungus Peletlerinden Biyosorbentlerin Hazırlanması

İnkübasyon sonrası elde edilen ıslak peletler birkaç kez distile su ile yıkanıp süzölmüştür. Bu peletler daha sonra uygun cam kaplar içine alınıp pastör fırınında 60 °C de 48 saat boyunca kurutulmuştur. Kurutulan peletler havan yardımıyla öğütölmüş ve elde edilen biyokötle ileri çalışmalarda biyosorbent olarak kullanılmıştır.

2.4. Kimyasal Oksijen İhtiyacı Analizleri

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) analizi için standart method 5220B' de belirtilen kapalı reflüks yöntemi tercih edilmiştir. Bu yöntemle göre HACH DRB 200 model termoreaktör ile Hach DR 890 Colorimeter cihazı ile uyumlu 0-1500 ppm aralığında ölçüm yapabilen Cat. 23459-52 model KOİ kitleri kullanılmıştır. Kitlerin üzerlerine numuneden 2.5 ml ilave edilmiştir ve daha sonra 150 °C' da 2 saat termoreaktörde bekletildikten sonra, önce oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilmiş daha sonra Hach DR 890 Colorimeter cihazında KOİ ölçümleri yapılmıştır.

KOİ % giderim verimleri aşağıdaki formüle göre hesaplanmıştır;

$$\text{KOİ/ Giderimi (\%)} = 100 \times (1 - (\text{KOİ}_p / \text{KOİ}_a)) \quad (2.1a)$$

$$\text{KOİ}_p = \text{KOİ}_s - \text{KOİ}_x \quad (2.1b)$$

Burada KOİ_s: Biyosorpsiyon sonrası ortamın KOİ değeri, KOİ_x: Fungus peletlerinden kaynaklı KOİ'yi elimine etmek için X ortamının KOİ değerleridir. KOİ_a: Negatif Kontrol ortamın KOİ değeridir.

2.5. Biyosorpsiyon Deneyleri

Fenatrenin sulu çözeltilerden giderilmesi için *P. chrysosporium* biyosorbentinin değerlendirilmesinde, deneyler kesikli biyosorpsiyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Biyosorpsiyon çalışmaları için deneysel çalışma aralıkları, *P. chrysosporium* miktarı, fenantren konsantrasyonu ve zaman için sırasıyla 0,05-0,8 mg/L, 0,05-0,0,50 g/100 mL ve

10-90 dk, olarak belirlenmiştir. Kesikli düzendeki adsorpsiyon çalışmaları 100 mL çalışma hacminde 250 mL'lik erlenler kullanılarak sıcaklık kontrollü çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B) sabit karıştırma hızında (250 rpm) gerçekleştirilmiştir. Her bir çalışmada zamana bağlı olarak alınan numuneler 5000 rpm'de 10 dakika santrifüjlenmiştir (Nüve, NF 200) ve sıvı kısım KOİ analizi için kullanılmıştır ve KOİ giderim verimi Denklem (2.2) ile hesaplanmıştır.

Giderim verimi,

$$\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (2.2)$$

Bu denklemde C_0 ve C_t sırasıyla $t=0$ ve $t=t'$ 'de fenantren çözeltinin KOİ konsantrasyonudur (mg/L).

2.5.1. Deneylerin dizaynı

Bu çalışmada, merkezi kompozit tasarım (MKT) metoduna dayalı cevap yüzey yöntemi (CYY), optimum koşulları belirlemek ve bağımsız değişkenlerin ve etkileşimlerinin cevabın (KOİ giderme verimi) performansı üzerindeki etkilerini değerlendirmek için Design-Expert yazılımı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Prosesi etkileyen her değişken için 5 seviyeli ($-\alpha$, -1 , 0 , $+1$, $+\alpha$) CYY kullanılmıştır. *P. chrysosporium* miktarı (A), fenantren konsantrasyonu (B) ve zaman (C) temel faktörler olarak seçilmiştir. Tablo 2.1'de, biyosorpsiyon süreci üzerinde önemli etkiye sahip olan seçilmiş parametreler ve değişkenler verilmiştir. Bu çalışmada yürütülen deney sayısı Denklem (2.3) kullanılarak belirlenmiştir (He ve Zhou, 2017). Bu nedenle, merkezi noktada altı tekrar içeren merkezi bir bileşik tasarım uygulanmıştır ve toplam 20 deney elde edilmiştir.

$$N = 2^k + 2k + C \quad (2.3)$$

Burada, N deney sayısı, k bağımsız değişken sayısı ve C merkezi nokta sayısıdır.

Tablo 2. 1. Fenantren biyosorpsiyonu için bağımsız değişkenler ve seviyeleri

Değişkenler	Aralık ve değerleri				
	$-\alpha(-1,682)$	-1	0	+1	$+\alpha(+1,682)$
A: P.chrysosporium miktarı, (mg/100 mL)	0,05	0,20	0,425	0,65	0,80
B: Fenantren konsantrasyonu (mg/L)	0,05	0,14	0,275	0,41	0,50
C: Zaman (dk)	10	26,22	50	73,78	90

Cevap ile bağımsız değişkenler arasındaki korelasyon, en küçük kareler yöntemi kullanılarak aşağıdaki ikinci dereceden modelle belirlenmiştir (El-Ghenymy ve ark., 2012).

$$Y(\%) = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j + e \quad (2.4)$$

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Merkezi Kompozit Tasarım

P. chrysosporium kullanılarak sulu çözeltilerden fenantren giderimiyle ilgili dikkate alınan değişkenler ve deneysel sonuçlar Tablo 3.1’de sunulmuştur.

Tablo 3. 1. Fenantren biyosorpsiyonunda dikkate alınan değişkenler ve deneysel sonuçlar

Sıra No	Değişkenler			KOİ Giderimi (%)
	A	B	C	
1	0.43	0.28	50.00	41.67
2	0.65	0.14	26.22	29.64
3	0.43	0.05	50.00	64.55
4	0.43	0.28	10.00	31.33
5	0.80	0.28	50.00	69.61
6	0.20	0.41	73.78	19.15
7	0.43	0.50	50.00	67.52
8	0.43	0.28	90.00	77.06
9	0.20	0.14	73.78	35.92
10	0.43	0.28	50.00	46.17
11	0.43	0.28	50.00	41.67
12	0.43	0.28	50.00	41.67
13	0.65	0.41	26.22	62.29
14	0.20	0.41	26.22	65.16
15	0.43	0.28	50.00	41.67
16	0.65	0.14	73.78	82.93
17	0.43	0.28	50.00	41.67
18	0.20	0.14	26.22	22.75
19	0.05	0.28	50.00	21.73
20	0.65	0.41	73.78	84.13

Sonuçlar Design Expert ile yürütülen biyosorpsiyon deneylerinden elde edilmiştir. Ayrıca, her bir parametrenin etkisini ve bu parametrelerin etkileşimlerinin etkisini belirlemek için varyans analizi (ANOVA) kullanılmıştır. P-değeri ve F-değeri, her bir parametrenin nihai model üzerindeki etkisini belirleyen iki göstergedir. Nihai modelin arzu edirliliği, sırasıyla F- değeri ve P-değerinin daha yüksek ve daha düşük büyüklüğü ile gösterilir. ANOVA sonuçları Tablo 3.2’de gösterilmiştir. Modelin P-değerinin 0,05'ten düşük olduğu görülmektedir; bu, seçilen modelin uygun olduğunu ve nihai cevabın çok hassas bir şekilde tahmin edebileceğini kanıtlamaktadır. Ayrıca, *P. chrysosporium* miktarı (A), fenantren konsantrasyonu (B) ve zaman (C) için F-değerinin büyüklüğü, bu üç değişkenin de nihai model tahmini üzerinde etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Tablo 3. 2. Varyans analizi (ANOVA)

Kaynak	Sum of squares	df	Mean square	F- değeri	p-değeri Prob > F
Model	7482.07	9	831.34	14.02	0.0001
A- <i>P. chrysosporium</i> miktarı	2828.30	1	2828.30	47.69	< 0.0001
B- Fenantren konsantrasyonu	304.48	1	304.48	5.13	0.0469
C- Zaman	1040.38	1	1040.38	17.54	0.0019
AB	8.43	1	8.43	0.14	0.7141
AC	1457.19	1	1457.19	24.57	0.0006
BC	1026.72	1	1026.72	17.31	0.0019
A ²	0.098	1	0.098	1.645E-003	0.9684
B ²	730.13	1	730.13	12.31	0.0056
C ²	123.87	1	123.87	2.09	0.1790
R ²			0,9266		
R ² -Ayarlanmış			0,8605		
Yeterli hassasiyet			14,066		
CV%			15,58		

Sonuçlara göre, R^2 değeri 0,9266 olarak belirlenmiştir ve ayarlanmış R^2 değeri 0,8605 olarak elde edilmiştir; bu, seçilen modelin cevap için yüksek doğrulukla uygun bir seçim olduğunu göstermektedir. Ek olarak, yeterli hassasiyetin 4'ten büyük olması istenmektedir ve elde edilen 14,066 değerindeki yeterli hassasiyet seçilen modelin doğruluğunu göstermektedir.

Öte yandan, istenen modelin güvenilirliği, Şekil 3.1(a-d)'de gösterildiği gibi sırasıyla artıkların normal eğrisi, artıklar ile tahmin edilen cevap eğrisi, cevap için artık analizi eğrisi ve tahmin edilen cevaba karşı gerçek yanıtın eğrisi olmak üzere tanısal grafiklerle incelenmiştir.

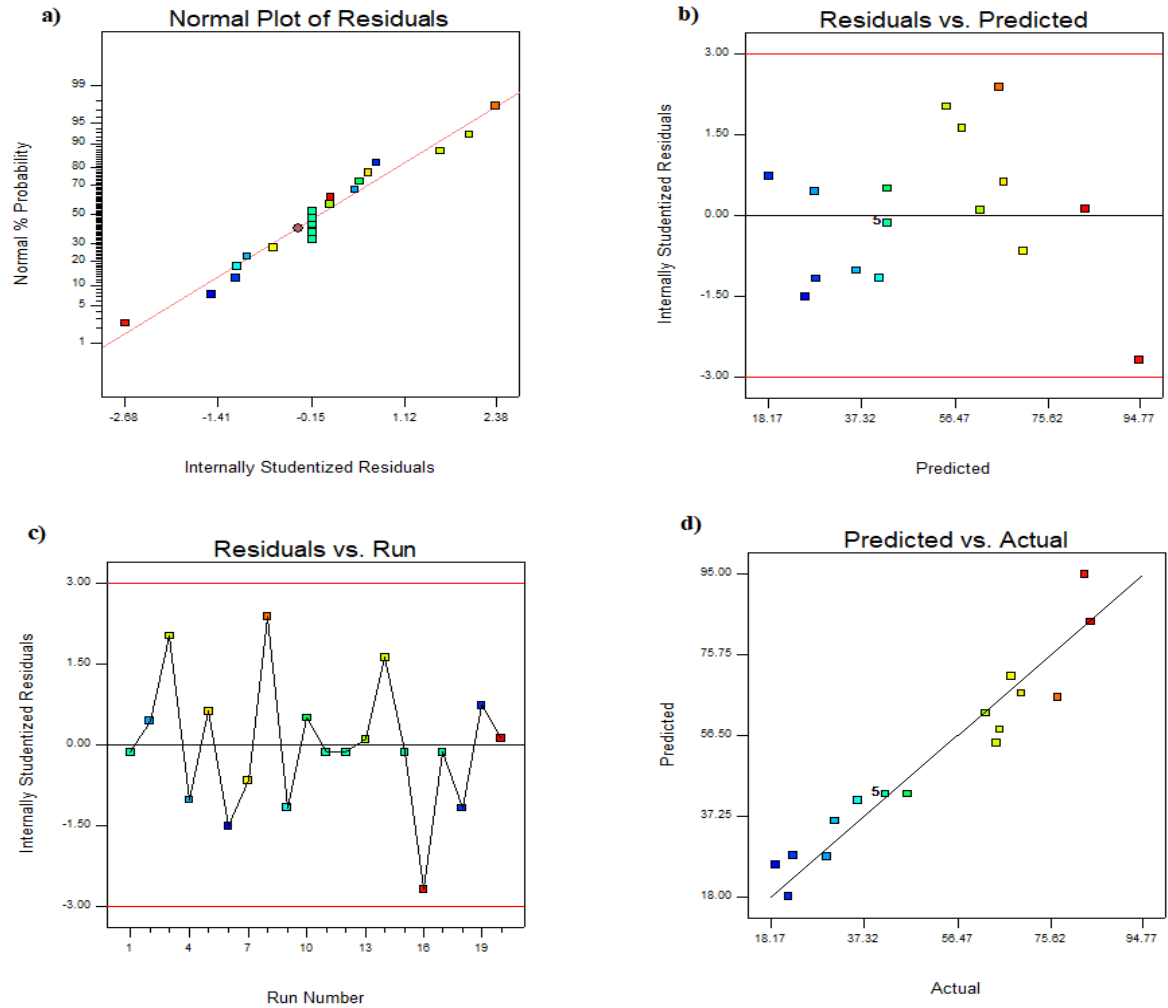
Şekil 3.1a'da, modelin yeterliliği ve ortalama veri popülasyonu belirlenir görülmektedir. Başka bir deyişle, grafikteki verileri belirleyerek ve aralarından en iyi çizgiyi geçirerek, verilerin normalliği belirginleşir. Artıkların normal olasılık dağılımı, noktaların çoğunun düz bir çizgi boyunca hizalandığı görülmektedir. Bu, öngörülen yanıtlar için hiçbir dönüşümün gerekmediğini gösterir. Şekil 3.1b, artıkların iki kırmızı çizginin içinde yer aldığını gösterir; bu nedenle tahmin edilen sonuç için herhangi bir dönüşüme gerek yoktur. Şekil 3.1c'de veri dağılımının rastgele olduğunu ve veri noktalarının iki kırmızı çizgi arasında düzgün bir şekilde dağıldığını göstermiştir. Şekil 3.1d'de fenantren için gerçek ve öngörülen giderim oranlarını göstermektedir. Bu şekilde, gerçek değerler deneylerden türetilmiştir, model ise öngörülen değerleri sağlamıştır. Şekil, öngörülen ve gerçek veriler arasında güçlü bir korelasyon olduğunu göstermektedir.

Design-Expert yazılımı kullanılarak gerçekleştirilen analize dayanarak, ikinci dereceden polinom denklemi (Denklem (3.1) ile temsil edilen ikinci dereceden model, *P. chrysosporium* kullanılarak fenantren biyosorpsiyonunun tahmin edilmesi için önerilmiştir.

$$\begin{aligned} \text{Giderim (\%)} = & +14.39xA + 4.72xB + 8.73 \times C + 1.03x AxB + 13.50xAxC \\ & -11.33xBxC - 0.082xA^2 + 7.12xB^2 + 2.93xC^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Bu denklemde, A , B ve C parametreleri sırasıyla *P. chrysosporium* miktarı, fenantren konsantrasyonu ve zamana karşılık gelmektedir. Cevap, *P. chrysosporium* miktarı (A), fenantren konsantrasyonu (B) ve zamanın (C) bir fonksiyonu olarak değerlendirilmiştir ve bir sabit, üç birinci dereceden etki (A , B ve C), üç etkileşim etkisi (AB , AC ve BC) ve üç ikinci dereceden etkinin (A^2 , B^2 ve C^2) toplamı olarak hesaplanmıştır. Doğrudan ve ikinci dereceden terimlerden önce gelen yüksek değerli,

pozitif işaretli (+) veya her ikisine sahip terimlerin, bunların pozitif ve artan etkisini gösterdiği ve tersine, yüksek değerli, negatif işaretli (-) veya her ikisinin de işlem verimliliği üzerinde zıt bir etki olduğunu belirtmektedir. Tablo 3.1'den görüldüğü üzere model değişkenleri önündeki katsayıların anlamlı olup olmadığını test etmek için kullanılan P-değerleri 0,05'ten küçüktür. Bu durum kullanılan modelle *P. chrysosporium* miktarı (*A*), fenantren konsantrasyonu (*B*) ve zamanın (*C*) birinci dereceden etkisinin tahmin edilen fenanten giderim verimi (%) için anlamlı olduğunu göstermektedir. Aynı zamanda *AC*, *BC*, *B*² anlamlı model terimleridir ($p < 0,05$). Buna göre, *P. chrysosporium* miktarı ve zamanın etkileşim etkisi ile fenantren konsantrasyonu ve zamanın etkileşim etkisi, fenantren konsantrasyonunun ikinci dereceden etkisi istatistiksel olarak önemli parametrelerdir.



Şekil 3. 1. Fenantren giderimi için a) artıkların normal eğrisi, b) artıklar ile tahmin edilen cevap eğrisi, c) cevap için artık analizi eğrisi, d) tahmin edilen cevaba karşı gerçek yanıtın eğrisi.

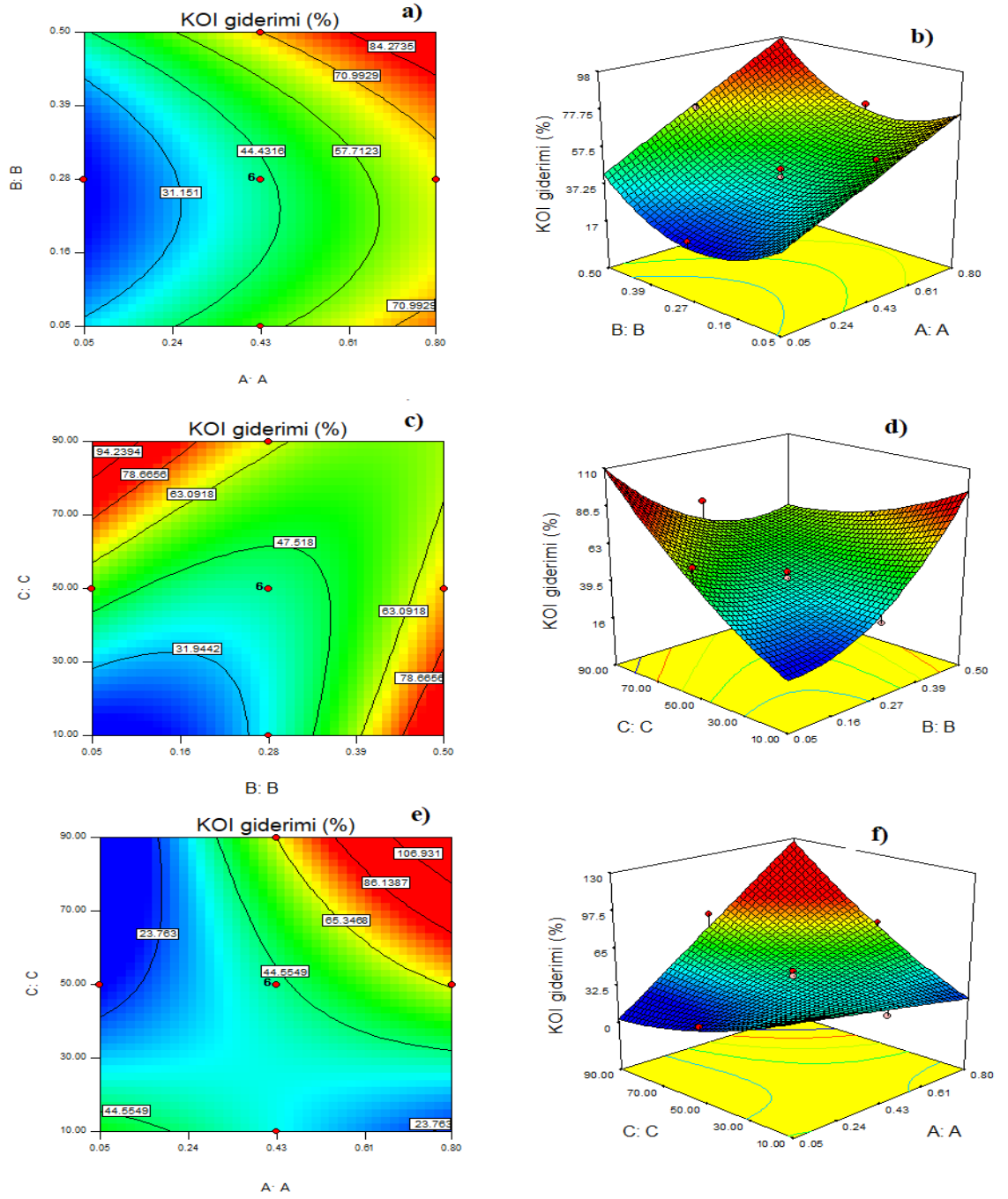
3.2. Üç Boyutlu (3D) Cevap Yüzey Grafikleri ve İki Boyutlu (2D) Kontür Grafikleri

Çalışılan faktörler olan *P. chrysosporium* miktarı, fenantren konsantrasyonu ve zaman (temas süresi) arasındaki etkileşim, tepki yüzey grafikleri ve kontür grafikleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen grafikler, etkileşimlerin üç boyutlu (3D) ve 2 boyutlu (2D) görünümünü sağlamıştır (Şekil 3.2 (a-f)). Kontürlü olanlar, seçilen faktörler arasındaki etkileşim seviyesini göstermek için uygulanır; dairesel şekil minimum etkileşimi, eliptik veya eyer şekilleri ise önemli etkileşimi gösterir. Üç boyutlu çizimler de bu etkileşimleri daha derinlemesine anlamak için kullanılır; kırmızı, yüksek etkileşim

etkisini temsil ederken mavi, daha az etkileşim derecesini ve KOİ giderme verimliliği üzerindeki etkiyi gösterir.

Şekil 3.2.(a-b), 50 dk'lık sabit bir temas süresi için *P. chrysosporium* miktarı ve fenantren konsantrasyonu değişkenlerinin etkileşim etkisini gösterirken, Şekil 3.2.(c-d) 0,43 mg/100 mL sabit bir *P.chrysosporium* miktarı için fenantren konsantrasyonu ve temas süresi değişkenlerinin etkileşim etkisini göstermektedir. Sonuçlar, KOİ gideriminin yaklaşık 0,27 mg/L fenantren konsantrasyonuna kadar azaldığı daha sonra arttığını göstermektedir (Şekil 3.2.(a-b)). Biyosorbent olarak *P. chrysosporium*'un miktarı, biyosorpsiyon süreci için önemli bir parametredir, çünkü adsorbatın belirli bir başlangıç konsantrasyonu biyosorbentin kapasitesini belirler. Sonuçlar, biyosorbent miktarının tüm başlangıç fenantren konsantrasyonlarında KOİ gideriminin verimliliğini artırdığını göstermektedir. *P. chrysosporium* biyosorbent miktarıyla KOİ giderimindeki artış, mevcut biyosorbent yüzeyini ve biyosorpsiyon alanlarını artırmak için önemli olabilir. Bu sonuçlar, artan biyosorpsiyon yüzeylerinin mevcut fonksiyonel grupları artırdığını ve nihayetinde biyosorpsiyon terminallerine daha basit erişim sağladığını bildiren önceki çalışmalarla uyumludur (Rezaei ve ark., 2017). Ayrıca, biyosorbent miktarını sabit tutarken, *P. chrysosporium*'a adsorbe edilen fenantren miktarının daha yüksek başlangıç fenantren konsantrasyonlarıyla arttığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.2.(c-d)). Önceki çalışmalara göre, bir konsantrasyon gradyanının itici gücü daha yüksek fenantren konsantrasyonlarıyla artmış ve daha yüksek fenantren biyosorpsiyonu ile sonuçlanmıştır. Düşük başlangıç fenantren konsantrasyonlarında, *P. chrysosporium* tarafından fenantren adsorpsiyonu çok güçlüdür ve çok hızlı bir şekilde dengeye ulaşır. Bu olgu, biyosorbentin dış arayüzünde fenantren moleküllerinin tek tabaka kaplamasının oluşma olasılığıyla açıklanabilir (Mahmoodi ve ark., 2011; Rezaei, ve ark., 2017). Şekil 3.2.(e-f) 0,28 mg/L sabit bir fenantren konsantrasyonu için *P. chrysosporium* miktarı ve temas süresi değişkenlerinin etkileşim etkisini göstermektedir. KOİ giderim yüzdesinin artan temas süresi ve biyosorbent miktarıyla birlikte arttığı açıktır. Bu, daha yüksek KOİ giderim değerlerinin temas süresi ve biyosorbent miktarında eş zamanlı artışla elde edilebileceği anlamına gelir. Ancak, gözlemlenebileceği gibi, KOİ giderim verimliliğini en üst düzeye çıkarmak için maksimum biyosorbent miktarına ve maksimum temas süresine gerek yoktur. Daha uzun temas sürelerinde biyosorbent miktarının artırılması, biyosorbent parçacıklarının aglomerasyonunun oluşmasına yol açar. Bu olay, biyosorbentin toplam yüzey alanında bir azalmaya neden olur ve bu nedenle boya giderim verimliliği azalır. Öte yandan, temas

süreleri ve adsorbent miktarının daha düşük değerleri ekonomik olarak da uygundur (Torğut ve ark., 2017).

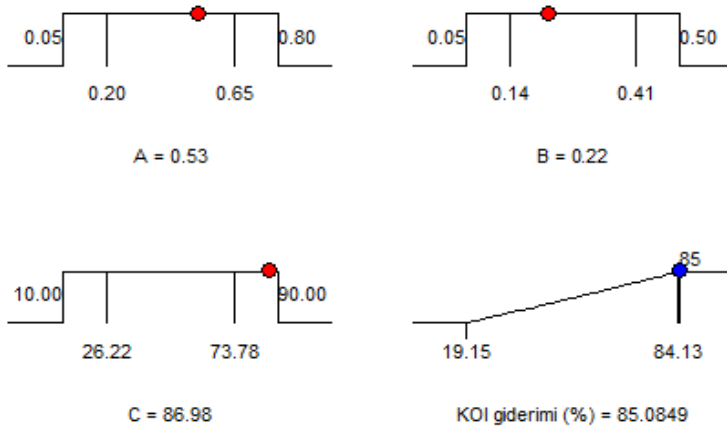


Şekil 3. 2. a) Kontür diyagramı ve b) *P. chrysosporium* miktarının fenantren konsantrasyonu ile etkileşiminin üç boyutlu diyagramı. c) Kontür diyagramı ve d) *P. chrysosporium* miktarının ile zaman arasındaki etkileşimin etkisi için üç boyutlu diyagram. e) Kontür diyagramı ve f) Fenantren konsantrasyonu ile zaman arasındaki etkileşimin etkisi için üç boyutlu diyagramı.

3.3. İşletme Parametrelerinin Optimizasyonu

Yapılan deneylerin optimizasyonunda Design Expert yazılımında bulunan arzu edilebilirlik fonksiyonunu kullanılmıştır. Optimizasyon analizinde, *P. chrysosporium* ile fenantren biyosorpsiyonu için üç bağımsız faktör ve bir bağımlı faktör (cevap) için maksimum değerler olarak bir hedef kriteri belirlenmiştir. İşletme parametrelerini optimize etmek için değişkenler belirlenen aralıklar içinde ayarlanırken, incelenen modelin cevap değişkeni olan KOİ giderim verimliliği seviyesi maksimum değerine ayarlanmıştır. Bağımsız faktörler için amaç, optimum cevabın elde edileceği optimum değerleri elde etmektir. Şekil 3.3'den görüldüğü gibi optimum KOİ giderim veriminin 0,53 mg/100 mL *P. chrysosporium* miktarında, 0.22 mg/L'lik başlangıç fenantren konsantrasyonunda ve 86,98 dakikalık bir temas süresinde %85,08 olduğu ve 1'lik iyi bir arzu edilebilirlik olduğu bulunmuştur. Faktörlerin maksimum değerlerinde elde edilen %85,08'lik yüksek optimum giderim yüzdesi *P. chrysosporium*'un fenantreni sulu ortamdan uzaklaştırma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir.

Modelin geçerliliğini doğrulamak için seçilmiş olan optimum koşullar kullanılarak iki onay deneyi gerçekleştirilmiştir. Doğrulamaya deneyler ile bulunan KOİ giderim verimi %84 olmuştur. Model ile elde edilen giderim verimi bulunan bu değer ile karşılaştırıldığında modelin geçerliliğini ve doğruluğunu göstermektedir. Bu nedenle modelin biyosorpsiyon yöntemi ile *P. chrysosporium* kullanılarak fenantren gideriminin tahmini için yeterli olduğu söylenebilir.



Desirability = 1.000

Şekil 3. 3. Maksimum fenantren giderimi için optimum şartlar.

Bu çalışmada bir beyaz çürükçül mantar olan *P. chrysosporium* ile sulu çözeltilerden fenantrenin adsorpsiyonu çalışılmıştır. Adsorpsiyon verimi direk fenantren ölçümü yerine fenantren kaynaklı KOİ değeri üzerinden değerlendirilmiştir. Ortamlardaki KOİ giderim verimleri dikkate alınarak adsorpsiyon işletme parametrelerinin CYY yöntemi ile optimizasyonu yapılmıştır. Giderim verimi üzerine değişken parametreler olarak; adsorbent miktarı, fenantren konsantrasyonu ve zaman seçilmiştir. En yüksek giderim değeri %84,13 olarak 0,64 mg biyosorbent miktarı, 0,41 mg/L fenantren konsantrasyonu ve 73,78 dakika ortam şartlarında elde edilmiştir.

Rashad ve ark. (2023), Çam odunun talaşından biyokömür elde ederek sulu ortamdan PAH giderme hedefi ile ilgili yaptıkları çalışmada başlangıçta pH sabit tutularak Element analizi, yüzey yapısı ve yüzey alanı özellikliklerine yönelik farklı yöntemler kullanılarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır ve daha sonrasında sulu ortamda bulunan PAH'ların (naftalin, fenantren, antrasen) adsorpsiyonunda yaklaşık olarak %90 oranında giderim sağladığı belirlenmiştir. Yapılan bu adsorpsiyon deneylerinde Çam odunun talaşından elde edilen biyokömür'ün PAH grubundan olan naftalin, fenantren ve antrasenin giderimi için etkili ve aynı zamanda maliyet olarak da aktif karbona bir alternatif olabileceği ortaya konmuştur (Rashad, ve ark., 2023). Benzer şekilde bizim çalışmamızda da biyosorbent olarak kullanılan *P. chrysosporium* ile fenantren kaynaklı KOİ gideriminde etkin sonuçlar elde edilmiştir.

Chen ve ark. (2011), Kirletici olarak en yaygın bulunan PAH türlerini atıksulardan gidermek için Odun yongaları (OY), çavdar uçları (ÇU), portakal kabukları (PK), bambu parçaları (BP) ve Çam iğneleri (Çİ) olarak beş farklı bitkisel atığın biyopsiyon verimliliğini belirlemek amacıyla yaptıkları çalışmada PAH'lardan; naftalin, asenafen, floren, fenantren ve piren giderimi çalışmışlardır. Giderme verimliliğine bakıldığında aktif karbon veya diğer birçok jeosorbent gibi geleneksel adsorpsiyon tekniklerine göre düşük verimli olmasına karşın kolay erişilebilir olması, çevreye uyumlu olması ve düşük maliyeti nedeniyle PAH ve diğer organik kirleticilerin atıksulardan arındırılmasında daha fazla araştırma yapılmasını teşvik eden biyosorbentler olduğunu rapor etmişlerdir. Ayrıca, basit karakterizasyon çalışmaları ile giderme oranlarının daha yüksek yüzdelere çıkarılabileceği belirtilmişlerdir (Chen ve ark., 2011). Çalışmamızda da canlı kökenli biyosorbent kullanılmış ve kullanılan biyosorbentin diğer adsorbentlere göre gerek elde edilebilirlik gerekse de maliyet yönüyle belli üstünlükleri olabileceği görülmüştür.

Chung ve ark. (2007), kahverengi deniz yosunu olan *Sargassum hemiphyllum*'u PAH grubundan olan fenantrenin giderimi için bir biyosorbent olarak kullanmışlardır. Çalışmada çalkalama hızı ve sıcaklığın biyopsiyon hızını etkilediği ancak giderim verimliliği konusunda değişiklik olmadığı sonucu gözlemlenmiştir. PHE gideriminde başlangıç kirletici konsantrasyonu, iyonik güç seviyesi ve ortamın asidik özelliği verimliliğe katkı sunan etkenler arasında olduğunu ortaya koymuşlardır. Sonuç olarak, sulu ortamda %90'ın üzerinde bir giderim oranı yakaladığı ve bu nedenle PAH ve diğer organik kirleticilere karşı mücadelede etkin bir biyosorbent olduğunu rapor etmişlerdir (Chung ve ark., 2007). Benzer şekilde, çalışmamızda kullandığımız biyosorbentin giderim verimi üzerine etkili parametrelerinin özellikle biyosorbent miktarı ve başlangıç kirletici konsantrasyonları olduğu sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle kirletici konsantrasyonu ve biyosorbent miktarındaki artışa bağlı olarak zamanla birlikte bir giderim yüzde artışı tespit edilmiştir.

Nkansah ve ark. (2012), Düşük Genleştirilmiş Kil Bileşimi (DGKB) kullanılarak sulu ortamdan PAH'ları (fenantren, fluoranten ve piren) gidermek için yapılan deneysel çalışmada temas süresi ve adsorbent miktarlarının giderim verimliliğini pozitif yönde etkilediği belirlemişlerdir. DGKB, 0,2 g kullanıldığında PHE, FLU ve PYR için sırasıyla %70,7, %70,83 ve %72,12 verim sağlarken, 4,0 g ile sırasıyla %92,61, %93,91 ve %94,15'e ulaşmışlardır. Sonuç olarak, sulu ortamdan PAH'ların uzaklaştırılmasında etkili

bir yöntem olduğu için alternatif olarak kullanılabileceği gibi, maliyetinin de göz önünde bulundurulmasıyla tercih edilebilecek bir adsorbent olarak önerilmiştir (Nkansah ve ark., 2012). Buna karşın, bizim çalışmamızda her ne kadar yaklaşık %84 oranında bir fenantren giderim sağlasak da, maliyet ve elde edilebilirlik yönüyle modifiye kil bileşenlerine göre daha avantajlı oldukları söylenebilir.

Qiao ve ark. (2018), biyosorbent olarak *Enteromorpha prolifera* biyokömürü kullanarak PAH sınıfından olan piren (PYR) ve benzo[a]pireni (BaP) bertaraf etmişlerdir. Çalışmada PYR ve BaP giderim verimlilikleri sırasıyla %92,5 ve %85,2 olarak tespit etmişlerdir. Son olarak, adsorban miktarı ve pH optimum seviyeleri belirlenerek gerçekleştirilen adsorpsiyon deneyinde, giderim verimlilikleri sırasıyla %93,5 ve %89'a ulaştığını rapor etmişlerdir. Ayrıca yapılan çalışmada, desorpsiyon süreci de incelenmiş olup, ilgili adsorbanın tekrar kullanımında giderim verimliliğinin ciddi derecede düştüğü ortaya koymuşlardır (Qiao ve ark., 2018). Her ne kadar aynı PAH türü ile çalışılmış olmasa da, özellikle bizim de çalışmamızda kullandığımız gibi biyolojik kökenli adsorbentlerin kullanımının özellikle PAH türlerinin gideriminin de etkili olduğu sonucumuzu bu çalışma desteklemektedir.

Hedayati ve Li (2020), doğada hazır olarak bulunan 39 zeolit türünün içinden en çok bulunan klinoptilolit tercih edilmiş ve PAH'ları sulu ortamlardan arındırmak için bir adsorbent malzeme olarak kullanılmışlardır. Daha önceden yapılan buna benzer çalışmalarda sentetik katkılı zeolitler tercih edilerek PAH kirleticilerini gidermek için çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmanın hedefi doğal klinoptilolitin çeşitli fiziksel ve kimyasal uygulamalar ile modifiye ederek antrasen, floranten, floren, fenantren ve pireni sulu ortamdan yüksek oranda arındırmayı hedeflemişlerdir. Adsorbent kabiliyetini arttırmak için yapılan yüzey alanı ve yapısındaki değişimler sonucunda 30 dakika gibi çok hızlı bir zaman diliminde hemen hemen %90 oranında bir giderim verimine ulaşmışlardır. (Hedayati ve Li, 2020). Çalışmamızda yaklaşık %84 oranındaki fenantren giderimini yaklaşık 74 dakikada elde ettik, herhangi bir yüzey modifikasyonu veya kimyasal işlem uygulamadan gerçekleştirilmiş olan bu giderim verimin özellikle ikincil kirletici unsur olarak değerlendirilebilecek olan kimyasalların kullanılmadan gerçekleştirilmesi sebebiyle daha çevre dostu bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir.

Zeledón-Toruño ve ark. (2007) gerçekleştirdikleri çalışmada, düşük mertebeli bir kömür olan ve humik madde ve asitler içeren leonarditin PAH giderimindeki adsorbsiyon kapasitesini incelemişlerdir. Yapılan deneysel çalışmada pH ve temas süresinin

adsorbsiyon verimine etkisi irdelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre adsorbsiyon verimi, artan temas süresi ile ilişkili olarak arttığını rapor etmişlerdir. Buna ek olarak pH'ın, floren haricindeki diğer PAH türlerinin adsorbsiyon verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı ifade etmişlerdir. Sonuç olarak leonardit kullanılarak sulu ortamdan piren, benzo(a)fluoranten, benzo(a)piren ve benzo(a)perilenin %82'den fazlası giderildiğini ortaya koymuşlardır. Çalışmada bu adsorbent malzemenin düşük maliyetli reaktif önleyici bir seçenek olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir (Zeledón-Toruño ve ark., 2007). Mevcut literatüre göre pH'nın etkin bir parametre olmadığı vurgulandığından, çalışmamızda da pH bir değişken olarak tercih edilmemiştir. Özellikle kil ve diğer adsorbentlere göre giderim yüzde değeri açısından çoğunlukla yakın değerler elde edilemese de maliyet ve ikincil kirlenici oluşturmama özellikleri yönüyle ön plana çıkabileceği sonucu değerlendirilmiştir.

4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Mevcut literatürde çoğunlukla canlı kökenli olmayan adsorbentlerin kullanıldığı görülmeye karşın, çalışmamızda bir Fungus biyosorbent olarak tercih edilmiştir. Mantarlar sahip oldukları aktif yüzey bileşenlerinden dolayı yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olmaktadır. Aynı zamanda gerek elde edilebilirlik ve gerekse de maliyet yönüyle biyolojik kökenli adsorbentler bir takım avantajları da barındırmaktadırlar. Sonuç olarak, bu çalışmada, sucul ekosistemler açısından son derece zararlı ve toksik etkiler taşıyan fenantrenin *P. chrysosporium* ölü biyoması ile hazırlanan biyosorbent üzerine adsorpsiyonla gideriminin ortam optimizasyonu yapılmış ve etkin giderim değerleri elde edilmiştir. İleri çalışmalarda çok farklı biyolojik kaynaklı adsorbentler kullanılarak çeşitli PAHların adsorpsiyon yöntemiyle giderilmesine ilişkin çalışılmaların yapılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.

Çalışmamızla ilgili bazı öneriler:

- Çalışmada kullanılan *P. chrysosporium* dışında farklı mantar sınıfına ait yeni türlerin biyosorpsiyon kapasiteleri araştırılmalı ve kıyaslamalı analizler yapılmalıdır.
- Fenantren dışında diğer poliaromatik hidrokarbon türleri için bu mantar türünün biyosorpsiyon potansiyeli detaylı bir şekilde değerlendirilmelidir.
- Laboratuvar ölçeğinde olan bu yöntemin endüstriyel uygulamalara aktarılabilirliği araştırılmalı, büyük ölçekli sistemlerde kullanılabilirlik, etkinlik ve maliyet analizi yapılmalıdır.
- Biyosorpsiyon yöntemi, diğer fiziksel ve kimyasal arıtma teknikleriyle kombine edilerek daha etkili ve kapsamlı bir uzaklaştırma yöntemleri geliştirilebilir.

Bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarının, ekolojik sürdürülebilirlik hedefleri doğrultusunda daha etkili ve ekonomik biyolojik arıtma yöntemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



5. KAYNAKLAR

- Abdel-Shafy, H. I., Mansour, M. S.,** 2016. A review on polycyclic aromatic hydrocarbons: source, environmental impact, effect on human health and remediation. *Egyptian journal of petroleum*, 25(1), 107-123.
- Adeola, A. O., & Forbes, P. B.** (2021). Advances in water treatment technologies for removal of polycyclic aromatic hydrocarbons: Existing concepts, emerging trends, and future prospects. *Water Environment Research*, 93(3), 343-359.
- Aksu, Z.,** 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process biochemistry*, 40(3-4), 997-1026.
- Aksu, Z., Gönen, F.,** 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process biochemistry*, 39(5), 599-613.
- Barathi, S., Gitanjali, J., Rathinasamy, G., Sabapathi, N., Aruljothi, K. N., Lee, J., Kandasamy, S.,** 2023. Recent trends in polycyclic aromatic hydrocarbons pollution distribution and counteracting bio-remediation strategies. *Chemosphere*, 139396.
- Benoit, P., Barriuso, E., Calvet, R.,** 1998. Biosorption characterization of herbicides, 2, 4-D and atrazine, and two chlorophenols on fungal mycelium. *Chemosphere*, 37(7), 1271-1282.
- Berekaa, M. M.,** 2013. Towards efficient crude oil degradation by *Pseudomonas* sp. strain-O2: Application of Plackett-Burman design for evaluation of cultivation conditions. *African Journal of Microbiology Research*, 7(39), 4722-4729.
- Bhatnagar, A., Sillanpää, M.,** 2010. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment—a review. *Chemical engineering journal*, 157(2-3), 277-296.
- Chen, B., Yuan, M., Liu, H.,** 2011. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution using plant residue materials as a biosorbent. *Journal of hazardous materials*, 188(1-3), 436-442.
- Choi, Y. S., Kim, G. H., Lim, Y. W., Kim, S. H., Imamura, Y., Yoshimura, T., Kim, J. J.,** 2009. Characterization of a strong CCA-treated wood degrader, unknown *Crustoderma* species. *Antonie van Leeuwenhoek*, 95, 285-293.
- Chojnacka, K.,** 2010. Biosorption and bioaccumulation—the prospects for practical applications. *Environment international*, 36(3), 299-307.

- Chung, M. K., Tsui, M. T., Cheung, K. C., Tam, N. F., & Wong, M. H., 2007.** Removal of aqueous phenanthrene by brown seaweed *Sargassum hemiphyllum*: Sorption-kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*, 54(3), 355-362.
- Crisafulli, R., Milhome, M. A. L., Cavalcante, R. M., Silveira, E. R., De Keukeleire, D., Nascimento, R. F., 2008.** Removal of some polycyclic aromatic hydrocarbons from petrochemical wastewater using low-cost adsorbents of natural origin. *Bioresource technology*, 99(10), 4515-4519.
- Dashtban, M., Schraft, H., Syed, T. A., Qin, W., 2010.** Fungal biodegradation and enzymatic modification of lignin. *International journal of biochemistry and molecular biology*, 1(1), 36.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., Hartemann, P., 2011.** Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International journal of hygiene and environmental health*, 214(6), 442-448.
- Eggen, T., Majcherczyk, A., 1998.** Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in contaminated soil by white rot fungus *Pleurotus ostreatus*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 41(2), 111-117.
- El-Ghenymy, A., Garcia-Segura, S., Rodríguez, R.M., Brillas, E., El Begrani, M.S., Abdelouahid, B. A., 2012.** Optimization of the electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of sulfanilic acid solutions using a pre-pilot flow plant by response surface methodology, *J. Hazard. Mater.* 221–222 (2012) 288–297.
- Gan, S., Lau, E. V., Ng, H. K., 2009.** Remediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of hazardous materials*, 172(2-3), 532-549.
- Glenn, J. K., Morgan, M. A., Mayfield, M. B., Kuwahara, M., Gold, M. H., 1983.** An extracellular H₂O₂-requiring enzyme preparation involved in lignin biodegradation by the white rot basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium*. *Biochemical and biophysical research communications*, 114(3), 1077-1083.
- Grandclément, C., Seyssiecq, I., Piram, A., Wong-Wah-Chung, P., Vanot, G., Tiliacos, N., Doumenq, P., 2017.** From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water research*, 111, 297-317.
- Gratz, L. D., Bagley, S. T., Leddy, D. G., Johnson, J. H., Chiu, C., Stommel, P., 2000.** Interlaboratory comparison of HPLC-fluorescence detection and GC/MS: analysis of PAH compounds present in diesel exhaust. *Journal of Hazardous Materials*, 74(1-2), 37-46.

- Gutierrez-Urbano, I., Villen-Guzman, M., Perez-Recuerda, R., Rodriguez-Maroto, J. M.,** 2021. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in conventional drinking water treatment processes. *Journal of Contaminant Hydrology*, 243, 103888.
- Hadibarata, T., Kristanti, R. A., Bilal, M., Al-Mohaimeed, A. M., Chen, T. W., Lam, M. K.,** 2022. Microbial degradation and transformation of benzo [a] pyrene by using a white-rot fungus *Pleurotus eryngii* F032. *Chemosphere*, 307, 136014.
- Hagy, J. D., Kurtz, J. C., Greene, R. M.,** 2008. An approach for developing numeric nutrient criteria for a Gulf coast estuary. US Environmental Protection Agency, Office of Research and Development, National Health and Environmental Effects Research Laboratory, Research Triangle Park, NC. EPA 600R-08/004.
- Haritash, A. K., Kaushik, C. P.,** 2009. Biodegradation aspects of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs): a review. *Journal of hazardous materials*, 169(1-3), 1-15.
- He, H. Zhou, Z.,** 2017. Electro-Fenton process for water and wastewater treatment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 47; 2100–2131
- Hedayati, M. S., Li, L. Y.,** 2020. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous media using modified clinoptilolite. *Journal of Environmental Management*, 273, 111113.
- Holdgate, M. W.,** 1979. *A perspective of environmental pollution*. Cambridge University Press.
- Johnsen, A. R., Wick, L. Y., Harms, H.,** 2005. Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental pollution*, 133(1), 71-84.
- Kadadou, D., Tizani, L., Alsafar, H., Hasan, S. W.,** 2024. Analytical methods for determining environmental contaminants of concern in water and wastewater. *MethodsX*, 102582.
- Li, Y., Chen, B., Zhu, L.,** 2010. Enhanced sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aqueous solution by modified pine bark. *Bioresource technology*, 101(19), 7307-7313.
- Lièvremon, D., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J. L.,** 1998. Removal of PCNB from aqueous solution by a fungal adsorption process. *Water Research*, 32(12), 3601-3606.
- Liu, Q., Yang, H. Y., Tong, L. L., Jin, Z. N., Sand, W.,** 2016. Fungal degradation of elemental carbon in Carbonaceous gold ore. *Hydrometallurgy*, 160, 90-97.
- Mahmoodi, N. M., Salehi, R., Arami, M., Bahrami, H.,** 2011. Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, *Desalination* 267(1):64–72.
- Mir-Tutusaus, J. A., Baccar, R., Caminal, G., Sarrà, M.,** 2018. Can white-rot fungi be a real wastewater treatment alternative for organic micropollutants removal? A review. *Water research*, 138, 137-151.

- Mojiri, A., Zhou, J. L., Ohashi, A., Ozaki, N., Kindaichi, T., 2019.** Comprehensive review of polycyclic aromatic hydrocarbons in water sources, their effects and treatments. *Science of the total environment*, 696, 133971.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C., Anderson-Cook, C. M., 2009.** Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments. Italy: Wiley.
- Negi, B. B., Das, C., 2023.** Mycoremediation of wastewater, challenges, and current status: A review. *Bioresource Technology Reports*, 22, 101409.
- Nkansah, M. A., Christy, A. A., Barth, T., Francis, G. W., 2012.** The use of lightweight expanded clay aggregate (LECA) as sorbent for PAHs removal from water. *Journal of Hazardous Materials*, 217, 360-365.
- Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A., 2011.** Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Science of the total environment*, 409(20), 4141-4166.
- Qiao, K., Tian, W., Bai, J., Dong, J., Zhao, J., Gong, X., Liu, S., 2018.** Preparation of biochar from *Enteromorpha prolifera* and its use for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from aqueous solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 149, 80-87.
- Rashad, E., Saleh, H. N., Eltaweil, A. S., Saleh, M. E., Sillanpaa, M., Mostafa, A. R., 2023.** Pinewood sawdust biochar as an effective biosorbent for PAHs removal from wastewater. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 13(15), 13443-13459.
- Rezaei, H., Razavi, A., Shahbazi, A., 2017.** Removal of Congo red from aqueous solutions using nano-chitosan. *Environmental Resources Research*. 5 (1):25–34.
- Sahoo, B. M., Ravi Kumar, B. V., Banik, B. K., Borah, P., 2020.** Polyaromatic hydrocarbons (PAHs): structures, synthesis and their biological profile. *Current Organic Synthesis*, 17(8), 625-640.
- Santos, F. J., Galceran, M. T., 2003.** Modern developments in gas chromatography–mass spectrometry-based environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, 1000(1-2), 125-151.
- Shim, S. S., Kawamoto, K., 2002.** Enzyme production activity of *Phanerochaete chrysosporium* and degradation of pentachlorophenol in a bioreactor. *Water Research*, 36(18), 4445-4454.
- Singh, C., Vyas, D., 2022.** Biodegradation by fungi for humans and plants nutrition. *Biodegradation Technology of Organic and Inorganic Pollutants*, 1-16.

- Singh, M. R., Gupta, A.,** 2016. *Water pollution-sources, effects and control*. Centre for Biodiversity, Department of Botany, Nagaland University, 1-16.
- Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği** (2004). *Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği. Resmi Gazete Sayısı, 25687.*
- Torğut, G., Tanyol, M., Biryen F., Pihtili G., Demirelli K.,** 2017. Application of response surface methodology for optimization of Remazol Brilliant Blue R removal onto a novel polymeric adsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 80:406-414.
- Volesky, B.,** 1987. Biosorbents for metal recovery. *Trends in Biotechnology*, 5(4), 96-101.
- Witek-Krowiak, A.,** 2011. Analysis of influence of process conditions on kinetics of malachite green biosorption onto beech sawdust. *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 976-985.
- Wu, B.,** 2013. Reliability Analysis of Dynamic Systems: Efficient Probabilistic Methods and Aerospace Applications. Hollanda: Academic Press.
- Yadav, A., Rene, E. R., Mandal, M. K., Dubey, K. K.,** 2022. Biodegradation of cyclophosphamide and etoposide by white rot fungi and their degradation kinetics. *Bioresource Technology*, 346, 126355.
- Zambianchi, M., Durso, M., Liscio, A., Treossi, E., Bettini, C., Capobianco, M. L., Melucci, M.,** 2017. Graphene oxide doped polysulfone membrane adsorbers for the removal of organic contaminants from water. *Chemical Engineering Journal*, 326, 130-140.
- Zeledón-Torruño, Z. C., Lao-Luque, C., de Las Heras, F. X. C., Sole-Sardans, M.,** 2007. Removal of PAHs from water using an immature coal (leonardite). *Chemosphere*, 67(3), 505-512.