

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMUKLU MAMULLERİN AĞARTILMASINDA ENZİM KULLANIMI

Tuğba İNKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

BURSA 2006

T.C.  
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PAMUKLU MAMULLERİN AĞARTILMASINDA ENZİM KULLANIMI

TUĞBA İNKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

TEKSTİL MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu Tez 13.07.2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Pervin ANIŞ  
(Danışman)

Prof. Dr. H. Rifat ALPAY  
(Üye)

Prof. Dr. Vedat PINARLI  
(Üye)

## ÖZET

Günümüzde enzimlerin tekstil endüstrisinde kullanımı yaygınlaşmaktadır. Pamuk, yün, keten gibi doğal elyafın enzimler kullanılarak ekolojik yöntemlerle işlem görmesi önem kazanmaktadır. Doğal selüloz esaslı pamuk lifinin ön terbiyesinde çevreye zarar vermeyen, ılımlı şartlar altında kullanılabilen, uygulanması diğer kimyasallara oranla daha kolay ve sağlıklı olan enzim kullanımının artması doğaldır. Pamuklu tekstil mamullerinin ön terbiyesi esnasında tüketilen enerji ve su miktarının azaltılması ile atık su yükünün çevreye zarar vermeyecek standartlarda olması enzim kullanımının her adımda sağlanması ile mümkün olacaktır.

Pamuklu tekstil mamullerinin enzimatik ağartması üzerine yapılan bu çalışmada enzimatik ağartmanın su ve enerji kullanımının yüksek olduğu hidrojen peroksit ağartmasının yerine uygulanıp uygulanamayacağı incelenmiştir. Lakkaz esaslı ve moderatör sistem içeren lakkaz esaslı enzimlerle yapılan denemeler sonucunda enzimatik işlem neticesinde beyazlık derecesinde artış görülmemiştir, aksine sararma tespit edilmiştir. Enzimatik işlemin, hidrojen peroksit ağartması öncesinde gerçekleştirilmesi durumunda hidrojen peroksit konsantrasyonunda azalma söz konusu olup olmadığı araştırılmış, elde edilen beyazlık dereceleri incelendiğinde enzimatik ön işlemin olumlu sonuç vermediği tespit edilmiştir. Saf enzim, iki farklı moderatör sistem ile oksijen ve ya ozon kullanılarak yapılan denemeler neticesinde ticari önem kazanacak beyazlık değeri elde edilememiştir.

Elde edilen sonuçlar, deneylerde kullanılan enzimlerin ticari uygulama alanlarının farklı olması göz önünde bulundurularak değerlendirilmelidir. Enzim teknolojisinin hızla gelişmesi ile yeni ve farklı kökenli enzimler türetilmekte ve hatta kağıt sektöründe ümit vaat eden moderatör sistemlerin bu enzimlerle verimli uygun kombinasyonlarının tespit edilmesi gerekmektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Pamuk, Enzim, Enzimatik Ağartma, Lakkaz ve Moderatör Sistemler.

## **ABSTRACT**

Enzymatic Bleaching of Cotton Fibres.

Enzymatic processes have been increasingly incorporated in textiles over the last years. It's getting vital for natural materials such as cotton, wool, flax are processed by using enzymes which are more eco-friendly. As a matter of fact cotton fibers consisting of natural cellulose, are in an increasing trend of enzymatic pretreatment which provides ecologic processing under mild reaction conditions and easier handling when compared with other chemicals. Enzymes should be used in every step of pretreatment of cotton textiles in order to minimize energy and water consumption while keeping the effluent control within the tolerable standards.

It is investigated whether enzymatic bleaching of cotton textiles could be replaced with hydrogen peroxide bleaching, which is a water and energy consuming step. Fungal laccase and LMS are experimented however, increase on whiteness degree is not observed, and in contrary samples became slightly yellower. So it's examined if enzymatic processing applied before hydrogen peroxide bleaching could decrease the amount of hydrogen peroxide used during bleaching step. It's apparent that pre-processing with laccase enzyme is unnecessary when whiteness results are evaluated. Pure enzyme with two mediator systems have been experimented in oxygen or ozone solutions, however commercially important whiteness degrees haven't been observed.

It should be considered that the commercial laccase enzyme products aimed for different purposes than bleaching cotton. Enzyme technology is developing astoundingly fast and new enzymes being generated. Moreover different combinations of mediator systems used in paper industry are inspiring so that appropriate combinations with the optimum new enzymes could be achieved for enzymatic bleaching of cotton textiles for further research.

**Keywords:** Cotton, Enzyme, Enzymatic Bleaching, Laccase, LMS.

## İÇİNDEKİLER

<b>SİMGELER DİZİNİ.....</b>	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	<b>viii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>2. KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>3</b>
2.1. Pamuk.....	3
2.1.1. Olgun Pamuk Lifinin Anatomik Yapısı.....	3
2.1.1.1. Kütikula ve Mumlu Tabaka.....	4
2.1.1.2. Primer Çeper .....	5
2.1.1.3. Sekonder Çeper.....	6
2.1.1.4. Lumen.....	6
2.1.2. Pamuk Lifinin Kimyasal Yapısı.....	7
2.2. Enzimler .....	9
2.2.1. Enzimlerin Özellikleri.....	10
2.2.2. Enzimlerin Yapısı .....	11
2.2.3. Enzimlerin İsimlendirilmeleri.....	13
2.2.4. Enzimlerin Sınıflandırılması .....	14
2.2.4.1. Oksidoredüktazlar.....	16
2.2.4.2. Transferaz Enzimler.....	16
2.2.4.3. Hidrolaz Enzimler.....	17
2.2.4.4. Liyazlar .....	17
2.2.4.5. İzomerazlar .....	18
2.2.4.6. Ligazlar (Sentetazlar).....	18
2.2.5. Enzimlerin Çalışma Mekanizması .....	18
2.2.6. Enzim Aktivitesi.....	20
2.2.7. Enzimlerin Çalışmasına Etki Eden Faktörler.....	22
2.2.7.1. Sıcaklık .....	22
2.2.7.2. pH.....	23
2.2.7.3. Enzim - Substrat Değişimi .....	23
2.2.7.4. Diğer Kimyasal Maddeler ve Suyun Etkisi .....	23
2.2.8. Tekstil Terbiye İşlemlerinde Enzim Kullanımı.....	24
2.2.9. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Enzimler .....	25
2.3. Ağartma .....	26
2.3.1. Konvansiyonel Ağartma .....	28
2.3.1.1. Hipoklorit Ağartması .....	28
2.3.1.2. Sodyumklorit Ağartması.....	29
2.3.1.3. Hidrojen Peroksit Ağartması .....	29
2.3.2. Enzimatik Ağartma.....	33
2.4. Lakkaz.....	37
2.4.1. Lakkaz ile Katalizlenen Reaksiyonlar.....	39
2.4.2. Lakkazların Substrat Spesifikasyonlarına Göre Sınıflandırılması	41

2.4.3.	Lakkaz Moderatör Sistemler .....	43
2.4.3.1.	Moderatör ABTS .....	46
2.4.3.2.	Moderatör HBT .....	48
2.4.4.	Lakkaz Enzimlerinin Yapısı .....	48
2.4.4.1.	Saf Enzimlerle Yapılan Çalışmalar .....	48
2.4.4.2.	Aktif Kısım.....	51
2.4.5.	Lakkaz Enziminin Biyo-Teknolojik Kullanım Alanları.....	54
2.4.5.1.	Biyo-Ağartma .....	55
2.4.5.2.	Atık Suların Dekolorizasyonu ve Zehirli Maddelerden Arındırılması .....	55
<b>3.</b>	<b>MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>57</b>
3.1.	Materyal .....	57
3.1.1.	Kullanılan Enzimler, Kimyasal Maddeler ve Su.....	57
3.1.2.	Kumaş.....	59
3.1.3.	Kullanılan Cihazlar .....	59
3.2.	Yöntem.....	60
3.2.1.	Enzimatik ve Konvansiyonel Ağartma İşlemlerinin Yürütülmesi..	61
3.2.2.	Gerçekleştirilen Enzimatik ve Konvansiyonel Ağartma Reçeteleri 61	
3.2.3.	Değerlendirme İçin Beyazlık Tespiti.....	62
<b>4.</b>	<b>ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA .....</b>	<b>63</b>
4.1.	Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	63
4.2.	pH Değişiminin Enzimatik Beyazlatma Üzerinde Etkisi .....	63
4.3.	Sıcaklığın Beyazlık Üzerinde Etkisi .....	66
4.4.	İşlem Süresinin Beyazlık Üzerinde Etkisi .....	69
4.5.	Enzim Konsantrasyonunun Beyazlık Üzerinde Etkisi .....	71
4.6.	Açık Ortamda Yapılan İşlemlerin Beyazlık Üzerine Etkisi .....	88
4.7.	Enzimatik İşlem Sonrası Hidrojen Peroksit Ağartması .....	92
4.8.	Ticari Enzim ile Farklı Prosesler Uygulanarak Elde Edilen Beyazlık Değerleri .....	99
4.9.	Saf Enzim Kullanılarak Yapılan Denemelerin Beyazlık Değerleri.....	108
4.10.	Saf Enzim Moderatör Sistemleri ile Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi .....	113
4.10.1.	Saf Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri.....	121
4.10.1.1.	Saf Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları .....	121
4.10.1.2.	Saf Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları .....	128
4.10.2.	Saf Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri.....	132
4.10.2.1.	Saf Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları.....	133
4.10.2.2.	Saf Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları .....	141
4.11.	Ticari Enzim- Moderatör Sistemleri ile Elde Edilen Sonuçlar.....	147

4.11.1. Ticari Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri.....	147
4.11.1.1. Ticari Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları.....	148
4.11.1.2. Ticari Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları.....	153
4.11.2. Ticari Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri.....	156
4.11.2.1. Ticari Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları.....	156
4.11.2.2. Ticari Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları.....	160
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>165</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>169</b>
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	<b>173</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>174</b>

**SİMGELER DİZİNİ**

mkat	mikrokatal
mmol	mikromol
A	Angstrom
IU	Spesifik enzim aktivitesi
mg	Miligram
Mr	Moleküler kütle
T1	Tip 1 (bakır kısmı)
T2/T3	Tip 2 / Tip 3 (bakır kısmı)
U	Uluslararası enzim aktivite birimi
V	Volt

**KISALTMALAR**

ABTS	2,2'azino-bis(3-etilbenzotiazolin-6-sulfonik asit)
C	Konsantrasyon
DAED	Diasetilenetilendiamin
DMP	2,6-dimetoksifenol
EC	Enzim komisyonunun
GOX	Glukoz Oksidaz Enzimi
HBT	1-Hidroksibenzotriazol
HPI	N- Hidroksiftlamid
IUB	Uluslararası Biyokimya Birliği
LMS	Lakkaz moderatör sistemler
M1	Birinci Moderatör, VLA



M2	İkinci Moderatör, TEMPO
TAED	Tetraasetiletilendiamin
TEMPO	Tetrametil-1-piperidiniloksil, serbest radikal
VLA	Violurik Asit Monohidrat (2,4,5,6(1H,3H)-Pirimidinetetron 5-oksim)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Olgun Bir Pamuk Lifinin Tabakalarının Şematik Görünüşü .....	4
Şekil 2.2 Sekonder Çeper Fibrillerinin Şematik Görünüşü .....	6
Şekil 2.3 Enzimler, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek hızlandırırılar .10	
Şekil 2.4 Anahtar kilit modeli . .....	19
Şekil 2.5 Anahtar- Kilit modeli – 2 .....	19
Şekil 2.6 pH ve sıcaklık değerlerine göre enzim aktivitesi .....	21
Şekil 2.7 Tekstil yaş işlem adımları ve kullanılabilir enzimler .....	25
Şekil 2.8 Ağartmayı sağlayan reaksiyonlar .....	30
Şekil 2.9 Hidrojen peroksitin kendi kendine parçalanması . .....	30
Şekil 2.10 Katalitik zarara neden olan reaksiyonlar .....	31
Şekil 2.11 TAED perasit oluşturma mekanizması .....	32
Şekil 2.12 Glukoz oksidaz enzimleri ile peroksidazlar ve ayrıca lakkazların kombine kullanılarak yapılan denemelerin sonuçları .....	35
Şekil 2.13 Odundaki fenolik grupların lakkaz ile katalizlenmesi sonucunda oksidasyonu .....	40
Şekil 2.14 Lakkaz moderatör oksidasyon sisteminin katalitik reaksiyon şeması .....	44
Şekil 2.15 Fenolik olmayan lignin modeli bileşiklerin LMS ile oksidasyonu .....	45
Şekil 2.16 Lakkazın odun üzerinde oksidatif katalitik davranışını gösteren şema .....	47
Şekil 2.17 Ağartılmamış hamur özünün ikincil çeper kesitinin bilgisayar simülasyonu. ....	47
Şekil 2.18 Hidroksibenzotriazol (HBT).....	48
Şekil 2.19 Top-çubuk modeli ile bakır atomlarının ve Coprinus cinereus lakkazın aktif kısmındaki Tip 2 bakır bağların koordinasyonu.....	52
Şekil 2.20 Coprinus Cinereus lakkaz Cu-2 kristalografik yapısı .....	53
Şekil 2.21 C.Cinereus lakkaz konformasyonu, a) β-çubuk, b) β-sandviç.....	53
Şekil 4.1 pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).....	64
Şekil 4.2 pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S). .....	65
Şekil 4.3 Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS). .....	68

Şekil 4.4 Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S).....	68
Şekil 4.5 Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).....	70
Şekil 4.6 Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S) .....	71
Şekil 4.7 Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).....	73
Şekil 4.8 Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S).....	73
Şekil 4.9 Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	75
Şekil 4.10 Enzim konsantrasyonunun 60°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	76
Şekil 4.11 Enzim konsantrasyonunun 60°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	77
Şekil 4.12 Enzim konsantrasyonunun 50°C 30dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	79
Şekil 4.13 Enzim konsantrasyonunun 50°C 30dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	79
Şekil 4.14 Enzim konsantrasyonunun 50°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	81
Şekil 4.15 Enzim konsantrasyonunun 50°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	81
Şekil 4.16 Enzim konsantrasyonunun 50°C 10dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	82
Şekil 4.17 Enzim konsantrasyonunun 50°C 10dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	83
Şekil 4.18 Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	85
Şekil 4.19 Enzim konsantrasyonunun 40°C 20dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	85
Şekil 4.20 Enzim konsantrasyonunun 40°C 30dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	86
Şekil 4.21 Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	86

Şekil 4.22 Enzim konsantrasyonunun 40°C 20dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S). .....	87
Şekil 4.23 Enzim konsantrasyonunun 40°C 30dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S). .....	87
Şekil 4.24 Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk, 20dk ve 30dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S). .....	88
Şekil 4.25 Denilite IIS ile oksijenli açık ortamda farklı konsantrasyonda yapılan denemeler (Berger 76). .....	91
Şekil 4.26 Denilite IIS ile oksijenli açık ortamda farklı konsantrasyonda yapılan denemeler (Stensby). .....	91
Şekil 4.27 Denilite IIS ile oksijenli açık ortamda farklı konsantrasyonda yapılan denemeler (Stensby) .....	92
Şekil 4.28 Enzimsiz ve enzimli hidrojen peroksit ağartmasında farklı miktarda hidrojen peroksit kullanılarak beyazlık dereceleri incelenmesi. ....	96
Şekil 4.29 Enzimsiz ve enzimli hidrojen peroksit ağartmasında farklı miktarda hidrojen peroksit kullanılarak beyazlık dereceleri incelenmesi (Berger76). .....	97
Şekil 4.30 Enzimsiz ve enzimli hidrojen peroksit ağartmasında farklı miktarda hidrojen peroksit kullanılarak beyazlık dereceleri incelenmesi (Stensby). .....	98
Şekil 4.31 Denilite IIS İşlem Tipi – Beyazlık İlişkisi (Stensby) .....	101
Şekil 4.32 Denilite IIS İşlem Tipi – Beyazlık İlişkisi (Berger) .....	101
Şekil 4.33 Art işlemin Denilite IIS - farklı proseslerin beyazlık değerleri üzerine etkisi (Stensby) .....	102
Şekil 4.34 Art işlemin Denilite IIS – farklı proseslerin beyazlık değerleri üzerine etkisi (Berger) .....	102
Şekil 4.35 Denilite IIS- Emdirme yöntemine göre enzim konsantrasyonu – Beyazlık ilişkisi (Stensby) .....	105
Şekil 4.36 Denilite IIS- Pad roll enzim konsantrasyonu – Beyazlık ilişkisi, 55°C art işlemleri (Stensby) .....	105
Şekil 4.37 Denilite IIS- Pad Batch enzim konsantrasyonu – Beyazlık ilişkisi, 20°C art işlemleri (Stensby) .....	106
Şekil 4.38 Denilite IIS- Pad Batch işlem süresi – Beyazlık ilişkisi, 55°C (Stensby) .....	106

Şekil 4.39 Denilite IIS- Pad Batch işlem süresi – Beyazlık ilişkisi, 20°C (Stensby)	107
Şekil 4.40 Denilite IIS Süre- Konsantrasyon- Beyazlık İlişkisi	107
Şekil 4.41 Saf enzim – konsantrasyon ilişkisi (40°C ve 50°C)	110
Şekil 4.42 Saf enzim – süre ilişkisi (40°C ve 50°C)	110
Şekil 4.43 Saf Enzim ile 40°C ve 30dk'da yapılan oksijenli ve ozonlu denemelerin beyazlık sonuçları	111
Şekil 4.44 Saf Enzim ile 40°C ve 30dk'da yapılan oksijenli ve ozonlu denemelerin beyazlık sonuçları-II	112
Şekil 4.45 Saf Enzim – VLA konsantrasyon değişimine göre beyazlık sonuçları	113
Şekil 4.46 Saf Enzim –VLA konsantrasyon değişiminin 25°C ve 40°C' deki beyazlık sonuçları	114
Şekil 4.47 Saf Enzim – TEMPO konsantrasyon değişimine göre beyazlık sonuçları	117
Şekil 4.48 Saf Enzim –TEMPO konsantrasyon değişiminin 25°C ve 40°C'deki beyazlık sonuçları	118
Şekil 4.49 Saf Enzim/VLA ve Saf Enzim/TEMPO sıcaklık değişiminin beyazlık değerlerine etkisi	118
Şekil 4.50 Saf enzim pad-batch konsantrasyon- beyazlık ilişkisi (25°C)	120
Şekil 4.51 Saf enzim pad-roll konsantrasyon- beyazlık ilişkisi (50°C)	120
Şekil 4.52 Saf Enzim-VLA moderatörü, oksijen, ozon (40°C) beyazlık sonuçları	124
Şekil 4.53 Saf Enzim-VLA moderatörü, oksijen, ozon (40°C ve 25°C) beyazlık sonuçları	124
Şekil 4.54 Saf enzim – VLA oksijenli, ozonlu (50°C – 30dk) beyazlık sonuçları	127
Şekil 4.55 Saf enzim – VLA ozonlu (50°C – 30dk) beyazlık sonuçları	127
Şekil 4.56 Saf enzim – VLA oksijenli (50°C – 30dk) beyazlık sonuçları	128
Şekil 4.57 Saf enzim – VLA moderatörü ile emdirme yöntemine göre beyazlık değerleri	130

Şekil 4.58 Saf enzim – VLA ile süre konsantrasyon pad-roll beyazlık sonuçları .....	130
Şekil 4.59 Saf enzim-VLA ile süre konsantrasyon1 pad-roll beyazlık sonuçları .....	131
Şekil 4.60 Saf enzim-VLA ile süre konsantrasyon2 pad-roll beyazlık sonuçları .....	131
Şekil 4.61 Saf enzim-VLA ile süre konsantrasyon3 pad-roll beyazlık sonuçları .....	132
Şekil 4.62 Saf enzim – TEMPO, oksijenli ve ya ozonlu yapılan (40°C – 30dk) beyazlık sonuçları.....	136
Şekil 4.63 Saf enzim – TEMPO, oksijenli ve ya ozonlu 40°C ve 20°C'de yapılan beyazlık sonuçlarının karşılaştırılması.....	138
Şekil 4.64 Saf enzim – TEMPO (M2) ile ozonlu ve oksijenli denemelerin beyazlık değerleri .....	140
Şekil 4.65 Saf enzim – TEMPO (M2) ile ozonlu denemelerin beyazlık değerleri .....	140
Şekil 4.66 Saf enzim – TEMPO (M2) ile oksijenli denemelerin beyazlık değerleri .....	141
Şekil 4.67 Saf enzim – TEMPO pad-roll beyazlık sonuçları .....	144
Şekil 4.68 Saf enzim – TEMPO Pad-roll süre beyazlık ilişkisi .....	145
Şekil 4.69 Saf enzim – TEMPO konsantrasyon1 ile süre değişimi, pad-roll beyazlık sonuçları.....	146
Şekil 4.70 Saf enzim – TEMPO konsantrasyon2 ile süre değişimi, pad-roll beyazlık sonuçları.....	146
Şekil 4.71 Saf enzim – TEMPO konsantrasyon2 ile süre değişimi, pad-roll beyazlık sonuçları.....	147
Şekil 4.72 Ticari enzim-VLA, oksijenli ve ozonlu beyazlık değerleri (40°C) ....	150
Şekil 4.73 Ticari enzim-VLA, oksijenli ve ozonlu beyazlık değerleri (25°C) ....	152
Şekil 4.74 Ticari enzim-VLA pad roll deney sonuçları .....	153
Şekil 4.75 Ticari enzim-VLA pad roll süre-beyazlık ilişkisi .....	155
Şekil 4.76 Ticari enzim-VLA Konsantrasyon1 ile süre beyazlık ilişkisi.....	155
Şekil 4.77 Ticari enzim-VLA Konsantrasyon2 ile süre beyazlık ilişkisi.....	155

Şekil 4.78 Ticari enzim-VLA Konsantrasyon3 ile süre beyazlık ilişkisi.....	156
Şekil 4.79 Ticari enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (40°C) beyazlık değerleri .	158
Şekil 4.80 Ticari enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (25C) beyazlık değerleri ..	160
Şekil 4.81 Ticari enzim-TEMPO moderatör konsantrasyonu ve sürenin beyazlık üzerine etkisi .....	162
Şekil 4.82 Ticari enzim-TEMPO pad roll süre konsantrasyon beyazlık ilişkisi	162
Şekil 4.83 Ticari enzim-TEMPO konsantrasyon1 süre beyazlık ilişkisi.....	163
Şekil 4.84 Ticari enzim-TEMPO konsantrasyon2 süre beyazlık ilişkisi.....	163
Şekil 4.85 Ticari enzim-TEMPO konsantrasyon3 süre beyazlık ilişkisi.....	164

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1 Tekstil işletmelerinde atık su karakteristikleri .....	2
Çizelge 2.1 John Gurti' e göre Pamuk Lifinde Bulunan Maddeler .....	8
Çizelge 2.2 Mary Rollins' e göre Olgun Pamuk Lifi ve Primer Çeperde Bulunan Kimyasal Maddeler.....	8
Çizelge 2.3 Enzimlerin isimlendirilmelerine örnekler .....	14
Çizelge 2.4 Enzimlerin sınıflandırılması .....	15
Çizelge 2.5 Saf lakkazlar ve özellikleri (Bar 2001 p 12).....	50
Çizelge 4.1 pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).....	63
Çizelge 4.2 pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S). .....	64
Çizelge 4.3 Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).....	66
Çizelge 4.4 Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S). .....	67
Çizelge 4.5 Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS) .....	69
Çizelge 4.6 Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S) .....	70
Çizelge 4.7 Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS)....	72
Çizelge 4.8 Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S). .	72
Çizelge 4.9 Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	74
Çizelge 4.10 Enzim konsantrasyonunun 60°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S). .....	76
Çizelge 4.11 Enzim konsantrasyonunun 50°C 30dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S). .....	78
Çizelge 4.12 Enzim konsantrasyonunun 50°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S). .....	80
Çizelge 4.13 Enzim konsantrasyonunun 50°C 10dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S). .....	82
Çizelge 4.14 Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk, 20dk ve 30dk işlem sürelerinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).....	84
Çizelge 4.15 Oksijenli ortamda iki enzimle yapılan ağartma denemeleri. ....	89



Çizelge 4.16 Oksijenli ortamda iki farklı enzimle yapılan konsantrasyon denemeleri.....	90
Çizelge 4.17 Enzimsiz ve enzimatik işlem sonrasında farklı hidrojen peroksit konsantrasyonları ile yapılan ağartma denemeleri.....	93
Çizelge 4.18 50°C'de 20dk işlem süresinde normal yapılan denemeler. ....	94
Çizelge 4.19 Enzimsiz ve 0,5g/L enzimatik işlem sonrası yapılan hidrojen peroksit ağartması sonuçları – Genel liste .....	95
Çizelge 4.20 Denilite IIS enzimi ile yapılan farklı prosesler ile art işlem yapılarak elde edilen beyazlık değerlerinin karşılaştırılması. ....	100
Çizelge 4.21 Denilite IIS Farklı Bekleme Süreleri ile Pad-Batch ve Pad-Roll Deneyleri (Enzim:1g/L).....	103
Çizelge 4.22 Denilite IIS Farklı Bekleme Süreleri ile Pad-Batch ve Pad-Roll Deneyleri (Enzim:2 g/L).....	104
Çizelge 4.23 Saf Enzim Konsantrasyon - Sıcaklık - Süre Deneyleri.....	109
Çizelge 4.24 Saf enzim ile 40C - 30dk Farklı Ozon ve Oksijenli Denemeler ..	111
Çizelge 4.25 Saf Enzim – VLA 25°C ve 40°C'de farklı konsantrasyon deney tablosu.....	115
Çizelge 4.26 Saf Enzim – TEMPO 25°C ve 40°C'de farklı konsantrasyon deney tablosu.....	116
Çizelge 4.27 Saf enzim pad-batch/pad-roll konsantrasyon - sıcaklık - süre deney tablosu.....	119
Çizelge 4.28 Saf enzim-VLA moderatörü ile oksijen ve ya ozon kombinasyonu (40°C) deney tablosu.....	122
Çizelge 4.29 Saf enzim-VLA moderatörü ile oksijen ve ya ozon kombinasyonu (25°C) deney tablosu.....	123
Çizelge 4.30 Saf Enzim-VLA, oksijen, ozon (40°C - 30dk) deney tablosu.....	126
Çizelge 4.31 Saf Enzim-VLA pad-roll 30dk, 60dk ve 120dk işlem süresi (50°C) deney tablosu.....	129
Çizelge 4.32 Saf enzim – TEMPO moderatörü ile oksijenli, ozonlu (40°C – 30dk) deney tablosu.....	134

Çizelge 4.33 Saf enzim – TEMPO moderatörü ile oksijenli, ozonlu (25°C – 30dk) deney tablosu.....	137
Çizelge 4.34 Saf enzim – TEMPO ile 40°C’ de oksijen ve ozon ile yapılan denemelerin beyazlık değerleri.....	139
Çizelge 4.35 Saf enzim – TEMPO pad-roll deney tablosu.....	143
Çizelge 4.36 Ticari enzim-VLA, ozon ve oksijenli işlemler (40°C) deney tablosu .....	149
Çizelge 4.37 Ticari enzim-VLA, ozon ve oksijenli işlemler (25°C) deney tablosu .....	151
Çizelge 4.38 Ticari Enzim-VLA pad-roll deney tablosu.....	154
Çizelge 4.39 Ticari enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (40°C) deney tablosu...	157
Çizelge 4.40 Ticari Enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (25°C) deney tablosu..	159
Çizelge 4.41 Ticari enzim-TEMPO pad roll deney tablosu .....	161

## 1. GİRİŞ

Tekstil işlemlerinde enzimatik uygulamalar üzerine yapılan araştırmalar geçen yüzyıldan beri devam etmektedir. Tekstil sektörünün hemen her alanında enzimler sayesinde yapılacak radikal değişiklikler üzerine yapılan araştırmalar mevcuttur. İlk çalışmalarda, enzimlerin ynn keeleşmesini önlemek için kullanılmasıyla lif mukavemetinin gelişmesi sağlandı. 1960'larda proteazların deterjan formüllerinde kullanılması ile biyolojik deterjan dönemi başlamıştır. 1970'lerde sellazların deterjanlara ilave edilmesi gündeme gelmiştir ve çok kez tekrarlanan yıkamalarda tüylenme engellenmiştir. Günümüzde amilazlar, lipazlar ve selülazlar da deterjan sektöründe yaygın kullanılan enzimler arasındadır (Rowe 1999). Sellazlar lyocel elyafın tylenmesinde ve denim yıkamasında uygulanmakta ve böylece tekstil sektöründe yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Katalaz ezimleri ile ağartma sonrasında hidrojen peroksitin uzaklaştırılması, ayrıca atık sularının geri kazanımında enzimatik yöntemler üzerine devam eden araştırmalar enzimlerin önemini arttırmaktadır. Enzimlerle çalışmanın çekici olduğu bir başka alan ise ağartmadır. Ancak ağartma konusunda ticari önem kazanmış bir çalışma henüz yapılamamıştır (Byrne 1995, Gübitz 2001).

Tekstil ağartma işlemlerinde genellikle sodyum hipoklorit, sodyum hidroksit, hidrojen peroksit, asitler, yüzey aktif maddeler, sodyum silikat, sodyum fosfat gibi kimyasallar kullanılmaktadır. Bu tür kimyasallar atık suda yüksek alkalinite ve sspansiyeye olmuş katı partiküller bırakmaktadır (Wyne ve ark. 2002).

Tekstilde enzimlerin kullanımıyla işlem tipine bağlı olarak su tüketimini %17-50, hava emisyonunu %50-60 oranında azaltmak mümkündür böylece maliyetlerde de azalma olmaktadır. Doğal kaynaklı oldukları için enzimler evre dostudur (Erickson ve Hessler 2004).

Tekstil terbiye işlemleri neticesinde atık su yükü izelge 1.1' de belirtilmiştir. Enzim kullanımı tekstil işlemlerinin her aşamasında

yaygınlaştığında tekstil atık suyunun çevreye verdiği zarar azalacaktır. Enzimlerden, tekstil atık sularının temizlenmesinde de faydalanılmaktadır (Byrne 1995).

**Çizelge 1.1** Tekstil işletmelerinde atık su karakteristikleri (Wyne ve ark. 2002)

DEĞİŞKEN	DOKUMA KUMAŞ	ÖRGÜ KUMAŞ
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (mg/L)	550	250
Süspanse Olmuş Katı Partikül (mg/L)	185	300
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L)	850	850
Sülfid (mg/L)	3	0 – 2
pH	7 –11	6 – 9
Su Tüketimi (L/kg)	297	277

Pamuklu tekstil ürünlerinin enzimatik ağartması üzerine yapılan bu çalışmada, tekstil ön terbiyesinde ağartma işleminde enzimlerin avantajlarından faydalanmak amaçlanmıştır. Bu konu üzerine peroksidazlar, lakkaz moderatör sistemler ve glukoz oksidaz enzimleri ile yapılmış olan denemeler literatürde mevcuttur. Bu çalışmada ticari lakkaz ve moderatör sistemli lakkaz enzimleri ile yapılan denemelerin beyazlık derecesine etkileri incelenmiştir. Pamuğa renk veren maddelerin bu tür enzimlerle oksitlenmesi, parçalanması hedeflenmektedir. Ancak belirtilen enzimlerle yapılan denemeler neticesinde enzimatik ağartma işlemlerinin ticari anlamda kabul edilebilir beyazlık seviyesinin elde edilmesinde tek başına yeterli olmadığı tespit edilmiştir. Gelecekte yeni enzim türleri ile yapılacak denemeler enzimatik ağartmayı ticari boyuta taşıyabilir. Bu amaçla farklı moderatör sistemler, türetilcek ve ya genetik yapısı modifiye edilecek lakkaz enzimleri ile bunların farklı kombinasyonları denenebilir. Fakat moderatör sistemlerin maliyetlerinin düşürülmesi, bu potansiyel yöntemin ticari olarak uygulanabilmesi için önemlidir.

## **2. KAYNAK ARAŞTIRMASI**

### **2.1. Pamuk**

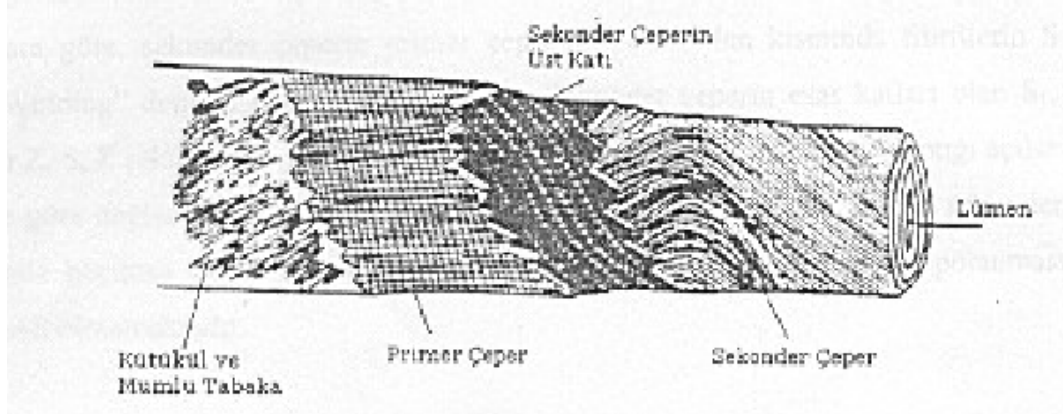
Pamuk, Malvaceae familyasının Gossypium cinsine bağlı türlerden elde edilmektedir. Günümüzde kullanımı en yaygın doğal lifdir. Yüksek oranda selüloz içeren, çok az başka madde bulunduran pamuk lifi selülozik ve selülozik olmayan materyallerden oluşmaktadır (Yazıcıoğlu 1999).

Olgun pamuğun yapısı, uzunluğu 10-50mm ve çapı 10-20mikron arasında değişen biyolojik tek hücre olarak tanımlanmıştır. Lifi en dış kısmında selüloz olmayan maddelerin bulunduğu kütikula mevcuttur. Bu tabakanın hemen altında sargı şeklindeki primer çeper, ardından sekonder çeper yer almaktadır. Bu iki tabaka yoğun olarak selulozdan oluşmaktadır. Bu tabakalardaki seluloz fibrillerinin eksene göre yerleşim yönünün farklılık göstermesi, her tabakanın kristalite durumunu etkilemektedir (Li, 1998).

#### **2.1.1. Olgun Pamuk Lifinin Anatomik Yapısı**

Tek bir hücreden meydana gelen pamuk lifi tam olgunlaştığında %18' lik NaOH ile şişirilip Kongo Kırmızısında boyanıp mikroskop altında incelendiğinde dıştan içe doğru şu tabakalardan meydana geldiği görülür (Şekil 2.1).

1. Kütikula ve mumlu tabaka
2. Primer çeper
3. Sekonder çeper
4. Lumen



**Şekil 2.1** Olgun Bir Pamuk Lifinin Tabakalarının Şematik Görünüşü (Yazıcıoğlu 1999).

#### 2.1.1.1. Kütiküla ve Mumlu Tabaka

Birçok yayında, kütiküla ve primer çeperin pamuk lifinin tek bir tabakasını meydana getirdiği belirtilmektedir. Ancak kütiküla ve primer çeper fiziksel olarak birbirinden ayrılabilir (Yazıcıoğlu 1999, Li 1998).

Pamuk lifleri suya batırıldığında ıslanmadığı, suyun damlacıklar halinde lifin yüzeyinde toplandığı görülür. Bu durum lif yüzeyinde suyu geçirmeyen bir tabakanın varlığına işaret eder. Bu tabakanın mikroskopik incelemesi için pamuk lifleri Sudan III boyar maddesi ile boyanır. Böylece lif yüzeyinde plak ve damlacıklar halinde kırmızı renk belirir. Bu durum kütiküla ve mumlu tabakadan kaynaklanır. Kütiküla ve mumlu tabakası çıkarılmış pamuk lifinde bu reaksiyonun görülmemesi de bu tabakanın var olduğunu ispatlar. Çünkü Sudan III yağ, mum ve kütinin boyarmaddesidir (Yazıcıoğlu 1999).

Kütiküla ve mumlu tabaka, bazı araştırmacılar tarafından primer çeperin bir kısmı olarak düşünülmüştür. Halbuki mum, kütin ve pektik maddeleri alınmış liflerde yukarıda bahsedilen reaksiyon görülmemiştir ve ayrıca primer çeperin varlığı saptanmıştır. Böylelikle bu üst tabakanın primer çeperin bir kısmı olmadığı kanıtlanmıştır. Kimyasal ve mikroskopik yöntemlerle varlığı saptanan bu tabaka primer çeperden kesinlikle ayrı olmasına rağmen bu tabaka ile ilgili mevcut bilgiler azdır (Yazıcıoğlu, 1999). Kütiküla protein, pektik maddeler, mum

ve kütin gibi selulozik olmayan maddelerden oluşur ve lifin dış yüzeyi olarak pamuk lifinin çevresel etkenlerden korunmasını sağlar. Amorf yapıdadır ve kütikülanın ağırlığı, lifin toplam ağırlığının yaklaşık %2,5' u kadardır. Bu sebeple lif mukavemetine katkısı çok azdır. Kütikülanın dışı, mum tabakası ile sarılmıştır, pektik maddeler mum tabakanın altında yer alır (Li 1998).

Kütiküla ve mumlu tabaka lifin yüzey dayanıklılığında önemli rol oynar. Bu tabaka çıkarıldığında lifin kimyasal maddelere ve karşı dayanıklılığının azaldığı tespit edilmiştir.

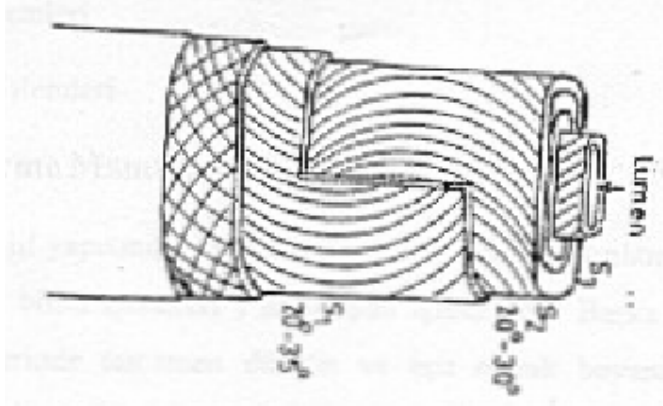
Araştırmacılar, kütiküla ve mumlu tabakadaki mumun yapısına giren alkolün gosipol, asidin ise karbonik asit olduğunu ve bu tabakada yağ da bulunduğunu belirtmektedirler (Yazıcıoğlu 1999).

#### **2.1.1.2. Primer Çeper**

Kalınlığı 1 mikronun altında olan bu çeper, esas hücre çeperidir. Bu çeper bazik boyar maddelerle koyu renk boyanırken kimyasal maddelere karşı daha dayanıklıdır. Lifin ağırlıkça %5' ini oluşturan primer çeperin esas kimyasal yapısı selülozdan oluşmaktadır. Ayrıca önemli oranda pektin içerir. Primer çeper ile onun üzerindeki kütiküla ve mumlu tabaka birlikte incelendiğinde %53' ü selüloz ve hemiselüloz, %5' i pektik maddeler, %7' si mum, %8'i kütin, %3 kadarı da küldür. Elektron mikroskobu ile incelendiğinde selulozik fibriller, primer çeperin dış kısmında lif eksenine paralel, iç kısmında ise eksenin etrafında eksene dik sıralanarak bir tür silindirik ağ formu oluştururlar ve böylece lifin dış ekenlerden korunmasına yardımcı olurlar (Yazıcıoğlu 1999). Primer çeperdeki selulozun yaklaşık %30' u kristalin yapıdadır (Li 1998).

### 2.1.1.3. Sekonder Çeper

Sekonder çeper selülozdan oluşmaktadır. Bu çeperde selüloz lameller halinde bulunur. Sekonder çeper fibrilleri, primer çeperdekilerden farklı olarak lif eksenine boyunca belirli açılarda ilerler, eksene göre helezonlar oluşturarak düzenlenirler. Bu helezonların sağdan sola (S) veya soldan sağa (Z) oluşuna göre sekonder tabakada üç farklı katman bulunur. Bunlar  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$  katmanlarıdır. Araştırmacılara göre sekonder çeperin primer çepere yakın olan kısmında fibrillerin S helezonu yaptığı "Winding" adı verilen geçit tabakası yer almaktadır. Sekonder çeperin asıl katmanları olan  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$  katmanlarındaki helezonlar Z, S, Z şeklindedir (Şekil 2.2). Bu helezonların lif eksenine doğru yaptığı açılar da pamuk çeşidine göre değişmekte, ancak iç katmanlarda açı daralmaktadır. Bir pamuk lifinde sekonder çeper, lif uzunluğu boyunca aynı kalınlıkta değildir. Çünkü selülozun lif içinde depolanması lifin her tarafında eşit olmamaktadır (Yazıcıoğlu 1999).



**Şekil 2.2** Sekonder Çeper Fibrillerinin Şematik Görünüşü (Yazıcıoğlu 1999).

### 2.1.1.4. Lumen

Lumen bitkisel lif hücrelerinde protoplazmik artıkların bulunduğu kısımdır. Lifin ortasında bir boşluk değildir. Lifler olgunlaştıkça sekonder çeperin



içe doğru kalınlaşması ile lumen daralır. Lumenin dar veya geniş oluşu lifin olgunluğuna bağlıdır.

Pamuk lifleri selüloz çözücülerde çözünürken ortasındaki lumen içeriğinin çözünmediği görölmektedir. Bu durum lumen içeriğinin selülozik karakterde olmadığını göstermektedir. Lumen, hücrenin protoplazmik artıklarından oluştuğu için protein karakteri göstermektedir, dolayısıyla amino asitlerden oluşur. Lumendeki proteinler granül halindedir. Lumendeki amino asitler glutamik asit, aspartik asit, valin ve alanindir; az miktarda serin ve arginin içerir (Yazıcıoğlu 1999).

### **2.1.2. Pamuk Lifinin Kimyasal Yapısı**

Pamuk liflerinin kimyasal yapısında bulunan başlıca maddeler selüloz, glukoz, pektik maddeler, yağlı ve mumlu maddeler, protein esaslı maddeler, kütin (yağ ve yağ esterleri) ve inorganik maddelerdir. Bu maddelerin liflerdeki miktarı ve oranı lifin olgunluk derecesine bağlı olarak değişmektedir. O nedenle pamuk lifinin kimyasal yapısı içinde bulunan maddelerin oranlarını kesin olarak belirtmek mümkün değildir. Örneğin pamuk lifleri 20-25 günlük iken pektik maddeler olgun liflere göre 6 kat daha fazladır. Lifler olgunlaştıkça lifteki selüloz oranı artar.

Çizelge 2.1' de olgun pamuk liflerinin kimyasal yapısında bulunan maddelerin oranları John D.Gutri' e göre, Çizelge 2.2' de ise Mary Rollins'e göre primer çeperdeki maddelerin oranları görölmektedir (Yazıcıoğlu 1999).

Selüloz, pamuk liflerinde olgunluk derecesine göre farklı oranlarda bulunur. Selüloz sekonder çeperde yoğunlaşmıştır. Sekonder çeperdeki seluloz, primer çeper göre daha kristalin yapıdadır. Primer çeperde %50 oranında selüloz bulunur. Pamuk lifine asıl fiziksel özelliklerini kazandıran selülozun, lifte yüksek oranda olması makbuldür.

**Çizelge 2.1** John Gurti' e göre Pamuk Lifinde Bulunan Maddeler

Kimyasal Maddeler	Kuru Ağırlık		
	Tipik (%)	En Az (%)	En Çok (%)
Selüloz	94,0	88,0	96,0
Protein	1,3	1,1	1,9
Pektik maddeler	0,9	0,7	1,2
Kül	1,2	0,7	2,6
Mumsu maddeler	0,6	0,3	1,0
Malik, sitrik,vb organik asitler	0,8	0,5	1,0
Glukoz	0,3	-	-
Diğerleri	0,9	-	-

Kaynak: Yazıcıoğlu, 1999, 188s.

**Çizelge 2.2** Mary Rollins' e göre Olgun Pamuk Lifi ve Primer Çeperde Bulunan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Maddeler	Kuru Ağırlık	
	Lif (%)	Primer Çeper (%)
Selüloz	95,3	52,0
Protein	1,0	12,0
Pektik maddeler	1,0	12,0
Mumlu maddeler	0,8	7,0
Kül	0,9	3,0
Kütün	-	3,0
Diğerleri	-	11,0

Kaynak: Yazıcıoğlu, 1999, 188s.

Pamuktaki yağlı veumlu maddelerin, primer alkoller ve normal yağ asitlerinden oluştuğu belirtilmektedir. Palmitik, stearik ve oleik asitler de pamukta az miktarda bulunur. Mum aynı zamanda az miktarda stosterol ile stosterolin, gliserol, reçineli maddeler, anilin ve hidrokarbonları içerir. Mum, pamuk liflerinin daha kolay eğrilmesine yardımcı olur (Yazıcıoğlu 1999).

Pamuktaki mum oranı %0,1' in altında ise pamuk daha sert ve gevrek olmaktadır (Li 1998).

Pamuk liflerindeki protein miktarı pamuk tipi ve ortam koşullarına göre değişebilmektedir. Proteinler lumen ve primer çeperde bulunmaktadır lumendeki ölü protoplazma kalıntılarının tripsin ya da papain gibi enzimlerle sindirilmesi bu duruma işaret etmektedir. (Li 1998).

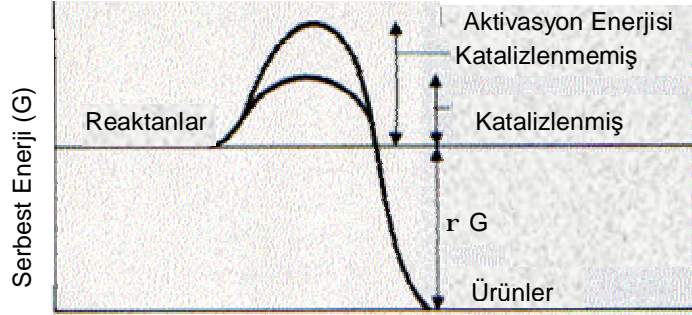
Pektik madde, galaktronik asit ile karakterize olan kompleks karbohidrat türevidir. Pamuk liflerinde poligalaktronik asidin çözünmeyen kalsiyum, magnezyum ve demir tuzları halinde bulunur. Pektik maddeler kiler kaynatması ile tamamen uzaklaştırılmaktadır. Ancak bu işlem sonucunda lifte mum kalmaktadır (Li 1998).

Lifteki inorganik madde miktarı pamuk tipine, yetiştirildiği bölgeye ve olgunluğuna göre farklılık göstermektedir. Bitkilerde fizyolojik olayların oluşmasına sebebiyet vermeyen maddeler olarak tanımlanan inorganik maddeler, pamuk liflerinde iyon halinde ve ya organik moleküllerin birer bileşenleri olarak rol aldığından dolayı gelişme süreci içerisinde değişim gösterebilmektedirler. Pamuk liflerinde bulunan başlıca inorganik maddeler K, Mg, Ca, Na, Fe, Mn, Cu, Zn, Al, Si, P' dur. Belirtilen ilk sekiz element, lif gelişiminin ilk devresinde mineral besin maddeleri olarak görev alır (Yazıcıoğlu 1999).

## **2.2. Enzimler**

Enzimler düşük hızla oluşan reaksiyonları katalizler, canlı organizmada oluşan reaksiyonların çok ılımlı koşullarda gerçekleşmesini sağlarlar ve reaksiyonun dengesini değiştirmeksizin katalitik aktivite gösterirler. Enzimler bir tür katalizördürler (Karapınar 2002, <http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>). Enzimlerin katalitik özellikleri pek çok etki nedeniyle yavaşlayabilir. Isı, kuvvetli asit ve bazlar, denatüre edici ajanlar aktivite kaybına neden olur (Sarıışık 2001).

Enzimler, substratlardan (reaksiyona giren maddeler) bir ya da daha fazlasına geçici olarak bağlanarak kataliz etkisi gösterir. Şekil 2.3' te görüldüğü gibi, reaksiyonun meydana gelmesi için gerekli aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun olağandan daha hızlı gerçekleşmesine yardımcı olurlar (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>).



**Şekil 2.3** Enzimler, reaksiyonun aktivasyon enerjisini düşürerek hızlandırır (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>).

Enzimler, proteinlerden yapılmışlardır ve doğal olarak yalnız canlılar tarafından sentezlenirler. Hücre içerisinde meydana gelen binlerce tepkimenin hızını ve özgüllüğünü düzenlerler. Çok defa hücre dışında da etkinliklerini korurlar (Karapınar 2002).

### 2.2.1. Enzimlerin Özellikleri

Yalıtılan enzimlerin tümü protein yapısındadır ya da protein kısmı bulundurlar. Enzimler çok defa renksizdirler, bazen sarı, yeşil, mavi, kahverengi ya da kırmızı olabilirler. Suda ya da sulandırılmış tuz çözeltisinde çözülebilirler. Enzimlerin etkinlikleri oldukça yüksek derecededir; sığır karaciğerinden elde edilen ve bir molekül demir içeren katalaz enzimi, bir dakikada, 0 C° ' de 5.000.000 hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molekülünü H<sub>2</sub>O ve ½O<sub>2</sub>' e parçalayabilir. Bir molekül katalaz enziminin parçaladığı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'i demir atomu yalnız başına ancak 300 senede parçalayabilir.

Enzimin etki ettiği bileşiğe substrat denir. Bazı enzimler yalnız bir substrata etki ederken bazıları çeşitli substratlara etki eder; dolayısıyla daha az özgüdürler. Her enzim belirli substrat veya substratlar için spesifiktir.



Enzimler reaksiyona girdiklerinde sadece bir ürün oluştururlar, bu durum enzimin etki spesifikliğı olarak adlandırılır (Sarıışık 2001).

Kuramsal olarak enzimli tepkimeler geri dönüşlüdür. Enzim, tepkimenin yönünü değil dengenin oranını saptar.

### 2.2.2. Enzimlerin Yapısı

Tüm enzim proteinleri genler tarafından şifrelenir. Dolayısıyla amino asit dizilimi bir gen-bir enzim kuralına göre kendine özgüdür. Pepsin ve üreaz gibi bazı enzimler yalnız proteinden oluşmuştur. Fakat birçok enzimin yapısında söz konusu proteine protein olmayan daha küçük yapıli organik veya inorganik moleküllerin bağlanmasıyla iki farklı kısım mevcuttur. Enzimin protein kısmına “Apoenzim”, protein olmayan kısmına ise “Prostetik Grup” veya “Koenzim” denilmektedir (Karapınar 2002).

Koenzim (Prostetik Grup) + Apoenzim (Protein kısım) = Haloenzim

Enzimlerin molar kütleleri yaklaşık 12000 ile birkaç milyon arasında değişir (Sarıışık 2001).

Enzimlerin kısımları:

a) Protein Kısmı (Apoenzim): Bu kısım enzimin hangi maddeye etki edeceğini saptar.

b) Koenzim Kısmı: Bir çok enzimde, katalitik etkileri için gerekli olan proteinden farklı kimyasal komponentler vardır, bunlar koenzim olarak tanımlanmaktadır (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>). Organik ya da inorganik, çok defa fosfattan meydana gelmiş, protein kısmına göre çok daha küçük molekülü kısımdır. Koenzimler bir metal ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ...) veya kompleks organik moleküllerdir. Koenzim kısmı metal iyonu ise ( $Ca^{++}$ ,  $K^{++}$ ,  $Mg^+$ ,  $Zn^{++}$ ) "Kofaktör" adını alır. Enzimde işlev gören ve esas iş yapan birimdir. Koenzim kısmı genellikle protein kısmından ayrılabilir ve yapılan analizlerde tiamin, nikotinamid, riboflavin vb gibi birçok vitamini bünyesinde bulundurduğu görülmüştür. Enzimin ne koenzim ne de apoenzim kısmı yalnız başına etkindir. Kofaktörler, enzimin protein kısmına kovalent bağ ile bağlandığında, prostetik grup olarak adlandırılır. Prostetik grupla apoenzim kısmının her ikisine birden de "Holoenzim" denir. Kofaktörler ısıya dayanıklı kısım olmalarına karşın protein kısmı ısıya dayanıksızdır. Bazı enzimler ortama yalnız belirli iyonlar eklendiğinde etkindirler (Sarıışık 2001, <http://web.indstate.edu/thcme/mwking/enzyme-kinetics.html>).

Enzimler genel olarak yapılarına göre üç gruba ayrılabilirler:

1- Yalnız proteinden oluşmuş basit enzimler: Amilaz, proteinazlar vb. gibi bu gruptadır.

2- Kompleks enzimler, proteinden başka koenzim veya prostetik grup denilen proteinden farklı bir parçası bulunan enzimler. Böyle enzimlerde prostetik grup kimyasal etkinlik merkezidir. Böylece aynı prostetik grup, farklı proteinlerle birleşerek değişik enzimleri meydana getirir.

3- Protein ve protein olmayan iki bölümden oluşurlar, ancak bu iki kısım birbirinden ayrıldığında enzimatik özellik yitirilir. Protein olmayan kısmı Fe, Cu, Co vb gibi metalden oluşan enzimler metaloprotein enzimlerdir (<http://web.indstate.edu/thcme/mwking/enzyme-kinetics.html>, Karapınar 2002).

Enzimler proteinli maddeler olduklarından proteinlerin tüm özelliklerini gösterirler. Ortamın pH'ına göre değişik yükte olurlar ve izo-elektrik noktada en az yüklüdürler. Ortamdaki pH değişikliği enzim etkisini tersinir veya tersinir olmayan şekilde iki yönde değiştirilebilir. (Sarıışık 2001, Gutfreund 1965).

### 2.2.3. Enzimlerin İsimlendirilmeleri

Doğada çok sayıda enzim ve enzim–substrat kompleksi oluşma olasılığı bulunmaktadır. Çok sayıda enzimin sınıflandırılmasında karışıklığı önlemek amacıyla 1955 yılında Uluslararası Biyokimya Birliği' nin (IUB) oluşturduğu Uluslararası Enzim Komisyonu bir standart geliştirmiştir. Uluslararası Enzim Komisyonunun çalışmaları doğrultusunda enzimlerin adlandırılmasında üç temel ilke göz önüne alınmıştır.

- Enzimlerin isimleri –az son eki alır. Bu ilke sadece bir tek reaksiyonu katalizleyen enzimler için geçerli kabul edilmiş olup birden fazla enzimi içeren sistemlere uyarlanamaz.
- Enzimler katalizledikleri reaksiyona göre adlandırılıp sınıflandırılırlar. Enzimin reaksiyon mekanizması, ara ürünler, kofaktör ya da prostetik gruplar normalde isme dahil edilmezler. Bu nedenle, herhangi bir enzim katalizlediği reaksiyon tam anlamıyla tanımlanana kadar sistematik olarak isimlendirilemez.
- Enzim komisyonunun (EC) belirlediği temel ilkeler dikkate alınarak yapılan bir adlandırma reaksiyonun geri dönüşlü olduğu deneysel olarak gösterilmiş olsa bile tüm enzim sınıflarında reaksiyonun sadece dikkate alınan yönünü ifade eder. Buna karşılık enzimlerin önerilen isimleri genellikle ilgili reaksiyonların canlı ortamdaki yönlerini göz önüne almaktadır (Karapınar 2002).

Uluslararası Enzim Komisyonunun oluşturduğu standarda göre bir enzim aşağıdaki şekilde tanımlanmaktadır.

- Enzim tarafından katalizlenen reaksiyon,
- Terminolojideki sistematik adı,
- Referans numarası (EC)

Her enzimin 4 rakamlı bir (EC 3.6.1.3) numarası vardır. Soldan ilk basamak enzimin sınıfını, ikinci basamak alt sınıfını, üçüncü basamak alt alt

sınıfını, dördüncü basamak alt alt sınıftaki seri numarasını gösterir (Karapınar 2002, Sarıışık 2001).

Enzimler genel olarak katalize ettikleri kimyasal reaksiyonun tipi veya etkiledikleri substrat esas alınarak isimlendirilirler. Buna göre, substratların veya reaksiyonların sonuna “-az” eki getirilir. Çizelge 2.3’ te enzimlerin isimlendirilmelerine örnekler verilmektedir (Sarıışık 2001).

**Çizelge 2.3** Enzimlerin isimlendirilmelerine örnekler

Substrata göre		Reaksiyona göre	
Substrat	Enzim	Reaksiyon	Enzim
Protein	Proteinaz	Oksidasyon	Oksidaz
Karbonhidrat	Karbonhidraz	Redüksiyon	Redüktaz
Lipid	Lipaz	Dekarboksilasyon	Dekarboksilaz
Üre	Üreaz	Hidrolizasyon	Hidrolaz

**Kaynak:** Sarıışık, M.Ö., Tekstil Terbiye İşlemlerinde Enzimler, 2001, 11 s.

#### 2.2.4. Enzimlerin Sınıflandırılması

Enzimler katalizledikleri reaksiyonlara göre başlıca altı gruba ayrılmaktadır (Sarıışık 2001).



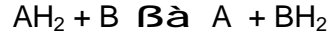
**Çizelge 2.4** Enzimlerin sınıflandırılması

<b>1. Oksidoreduktazlar</b>	<b>Redoks reaksiyonlarını katalizlerler.</b>
EC 1.1	CH-OH grubuna etkileyenler
EC 1.2	C-O grubuna etkileyenler
EC 1.3	C-CH grubuna etkileyenler
EC 1.4	CH-NH <sub>2</sub> grubuna etkileyenler
EC 1.5	CH-NH grubuna etkileyenler
<b>2. Transferazlar</b>	<b>Fonksiyonel grupların transferinde görev alır.</b>
EC 2.1	C <sub>1</sub> gruplarını transfer edenler
EC 2.2	Karbonil gruplarını transfer edenler
EC 2.3	Açıl gruplarını transfer edenler
EC 2.4	Glikozil gruplarını transfer edenler
EC 2.5	N- içeren grupları transfer edenler
EC 2.6	Fosfat gruplarını transfer edenler
EC 2.7	S- içeren grupları transfer edenler
<b>3. Hidrolazlar</b>	<b>Hidroliz reaksiyonlarını katalizlerler.</b>
EC 3.1	Esterleri hidrolizleyenler
EC 3.2	Glikozid bağlarını hidrolizleyenler
EC 3.4	Peptid bağlarını hidrolizleyenler
EC 3.5	Diğer C-N bağlarını hidrolizleyenler
EC 3.6	Asit anhidritlerini hidrolizleyenler
<b>4. Liyazlar</b>	<b>Çift bağa katılma ve çift bağ oluşturan reaksiyonları katalizlerler.</b>
EC 4.1	C-C Liyazlar
EC 4.2	C-O Liyazlar
EC 4.3	C-N Liyazlar
<b>5. İzomerazlar</b>	<b>İzomerleşme reaksiyonlarını katalizlerler.</b>
EC 5.1	Resamazlar
EC 5.3	Intramoleküler oksidoreduktazlar
EC 5.4	Intramoleküler transferazlar
<b>6. Ligazlar</b>	<b>Sentez reaksiyonlarını katalizlerler.</b>
EC 6.1	C-O bağını oluşturanlar
EC 6.2	C-S bağını oluşturanlar
EC 6.3	C-N bağını oluşturanlar
EC 6.4	C-C bağını oluşturanlar

**Kaynak:** Sarıışık, M.Ö., Tekstil Terbiye İşlemlerinde Enzimler, 2001, 12 s.

### 2.2.4.1. Oksidoredüktazlar

Bu tür enzimler iki substrat arasındaki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını katalizler (Sarıışık 2001). H ve O atomlarının yada elektronların bir maddeden diğerine transfer edilmesini sağlar (<http://www.en.wikipedia.org/wiki/enzyme>).



a) Dehidrogenazlar: Elektron kazandırıcı tepkimeleri etkilerler.

b) Oksidazlar: Elektron kaybeden tepkimeleri etkilerler.

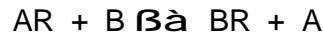
c) Redüktazlar: Substratı bir redüktör aracılığıyla indirgeyen enzimlere denir. Örneğin asetaldehit redüktaz, asetaldehiti alkole redükler.

d) Transhidrogenazlar: Bir molekülden diğerine hidrojen taşıyarak onu indirgerler.

e) Hidroksilazlar: Substratlarına bir hidroksil ya da su molekülü katan enzimlere denir, örneğin fenilalanin hidroksilaz bir hidroksil grubunu fenilalanine ekleyerek onu tirozine dönüştürür ( <http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html> ).

### 2.2.4.2. Transferaz Enzimler

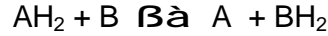
Hidrojen dışında bir atomun veya atom grubunun (metil, karboksil, glikozil, amino, fosfat grupları) bir molekülden diğerine aktarılmasını hızlandırır ( <http://www.en.wikipedia.org/wiki/enzyme> ).



(Sarıışık 2001)

### 2.2.4.3. Hidrolaz Enzimler

Bu tür enzimler iki substrat arasındaki yükseltgenme ve indirgenme reaksiyonlarını katalizler (Sarıışık 2001). H ve O atomlarının yada elektronların bir maddeden diğerine transfer edilmesini sağlar (<http://www.en.wikipedia.org/wiki/enzyme>).



a) Dehidrogenazlar: Elektron kazandırıcı tepkimeleri etkilerler.

b) Oksidazlar: Elektron kaybeden tepkimeleri etkilerler.

c) Redüktazlar: Substratı bir redüktör aracılığıyla indirgeyen enzimlere denir. Örneğin asetaldehit redüktaz, asetaldehiti alkole redükler.

d) Transhidrogenazlar: Bir molekülden diğerine hidrojen taşıyarak onu indirgerler.

e) Hidroksilazlar: Substratlarına bir hidroksil ya da su molekülü katan enzimlere denir, örneğin fenilalanin hidroksilaz bir hidroksil grubunu fenilalanine ekleyerek onu tirozine dönüştürür ( <http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html> ).

### 2.2.4.4. Liyazlar

Hidroliz dışındaki mekanizmalarla substratlardan grup çıkartır veya ilave ederler. Su molekülü çıkarmadan molekülleri yıkan enzimlerdir. C-C, C-N, C-O yada C-S bağlarını parçalayabilirler.



(Sarıışık 2001)

#### 2.2.4.5. İzomerazlar

Moleküldeki karbon atomlarının yerlerini değiştiren yada çeşitli karbon atomundan diğerine kaydıran, bir başka ifade ile optik konfigürasyonunda değişiklik meydana getiren ve katalitik izomerizasyonda görev yapan enzimlerdir (Sarıışık 2001).

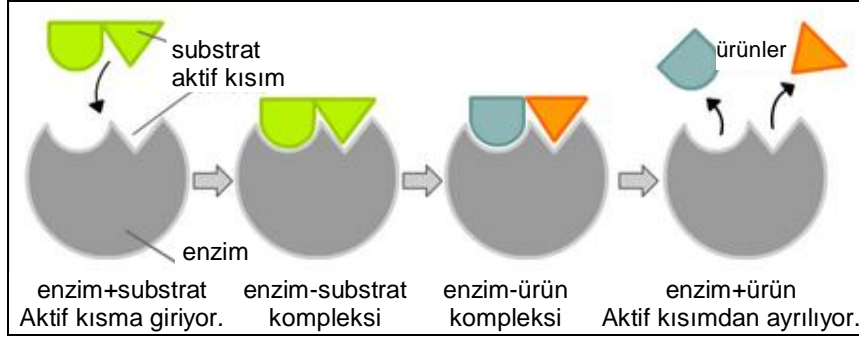


#### 2.2.4.6. Ligazlar (Sentetazlar)

İki substratın birleştiği reaksiyonlarda görev alırlar (Sarıışık 2001). Enerji kullanarak iki substrat molekülünün birbirine yeni C-O, C-S, C-N yada C-C bağları ile bağlanmasını sağlarlar (<http://www.en.wikipedia.org/wiki/enzyme>).

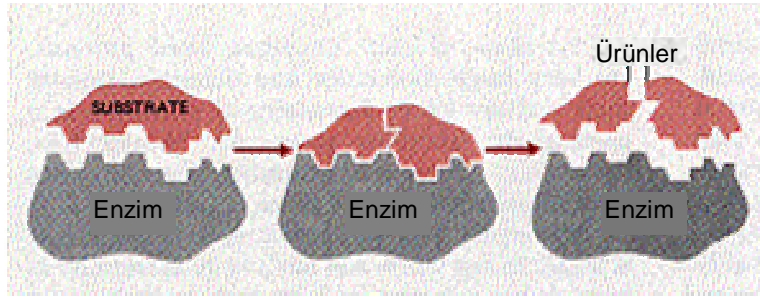
#### 2.2.5. Enzimlerin Çalışma Mekanizması

Enzimler katalizledikleri reaksiyonlara ve substratlara göre spesifiktirler. Bu nedenle enzim ile substratın şekil ve yüklerinin birbirlerini tamamlaması gerekmektedir. 1894' te Emil Fischer enzimlerin, içerisine substratların tam olarak yerleşebileceği özel şekle sahip olduğunu savunmuştur ve bu hipotez anahtar kilit hipotezi olarak adlandırılmıştır. Enzim substratla geçici birleşerek kısa ömürlü enzim-substrat kompleksini oluşturur (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5). Oluşan enzim-substrat kompleksindeki aktivasyon enerjisini düşürüp reaksiyon hızının artması sağlanır. Bu kompleks, reaksiyon ürünlerinin ortaya çıkmasıyla parçalanır ve enzim tekrar kullanıma hazırdır (Chakar 1999, Sarıışık 2001).



**Şekil 2.4** Anahtar kilit modeli (<http://www.en.wikipedia.org/wiki/enzyme>).

Koenzim kısmı daha çok kimyasal bağa yakın olarak işlev gösterir. Enzimin apoenzim kısmı bir ya da birkaç yerinden (aktif bölgelerden) substrat molekülüne bağlanır, bir enzim-substrat kompleksi oluşturur.



**Şekil 2.5** Anahtar- Kilit modeli – 2 (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>).

Enzimlerin, reaktanlarla birleşebilmesi için kovalent olmayan bağlarla bağlanması gerekir. Bu bağlar hidrojen bağları, iyonik ve hidrofobik olabilir. Atomlar birbirlerinden özellikle 1 Angstrom' dan daha uzak olduğunda bu etkileşimler zayıf olur. Dolayısıyla enzim ile substratın başarıyla birleşebilmesi için her iki molekülün oldukça geniş bir yüzeyde birbirlerine yakınlaşmaları ve yapısal olarak uyumlu olmaları gereklidir. Bu yönüyle substrat molekülünün enzime bağlanması, bir anahtarın kilide uygunluğuna benzetilebilir (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>).

Substrat ve enzimlerin konfigürasyonlarının birbirlerini tamamlayıcı olması gerekmektedir, birçok enzimin belirli substratlara özel olduğu tespit edilmiştir. Genellikle bir enzim sadece bir tek kimyasal reaksiyonu katalizler ya da aynı genel yapıya sahip substratları içeren birkaç reaksiyonu katalizler (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>).

Hem substrat hem reaksiyon tipi, enzimin kimyasal yapısı ile yakından alakalıdır. Enzimler küresel proteinler grubundadırlar, lif yapısındaki proteinler diğer gruptadırlar ve ipek, yün bu gruba dahildir. Proteinlerin birincil yapısı amino asit sıralamalarından oluşur, ikincil yapısı protein zincirlerinin konformasyonudur, üçüncül yapısı ise katlanmış ya da düzenli zincir segmentlerinin yerleşimidir ve proteinin üç boyutlu şeklini belirlemektedir. Enzimlerin üç boyutlu şekli, enzimin katalitik özelliklerinden sorumludur (<http://www.eng.auburn.edu/departement/te/ntc/2002/C02-A02.pdf>).

#### **2.2.6. Enzim Aktivitesi**

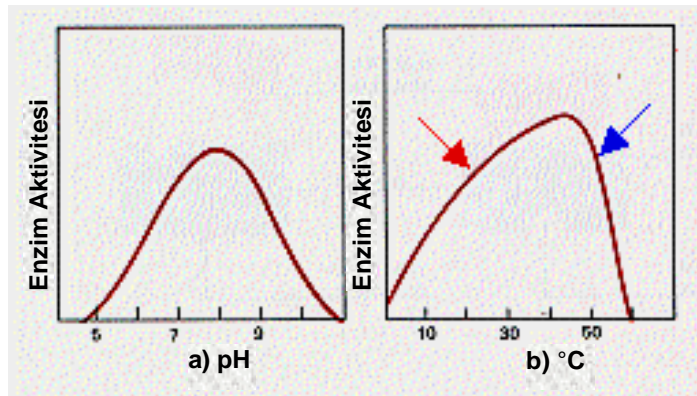
Enzim aktivitesi ile enzim katalizli reaksiyonun hızı ve aktivitesi belirtilmektedir. Enzimlerin aktivitesini belirtmekte kullanılan çeşitli birimler mevcuttur.

- Uluslararası birim (U), standart koşullar altında, doygun substrat konsantrasyonu, optimum pH, inhibitörsüz fakat aktivatör içeren ortamda, 1 dakikada 1  $\text{mmol}$  substratı dönüşüme uğratan enzim aktivitesidir.
- Spesifik aktivite (IU), 1mg enzim tarafından birim zamanda dönüşüme uğratılan substratın  $\text{mmol}$  miktarına denir, birimi  $\text{mmol/mg.dk}$ ' dır.
- Aktif merkez aktivitesi, bir aktif merkez tarafından 1 dakikada dönüşüme uğratılan substrat moleküllerinin miktarıdır.

- Moleküler aktivite, bir molekül enzim tarafından 1 dakikada dönüşüme uğratılan substrat molekülleri sayısı, Turnover sayısıdır. Bu sayının yüksek olması aktivitenin fazla olduğunu gösterir.
- Katal, 1 saniyede 1 mol substratı dönüşüme uğratan enzim aktivitesidir. Katal çok büyük bir birimdir, bu nedenle pratikte mikrokatal ( $\mu\text{kat}$ ) birimi kullanılmaktadır (Karapınar 2002, Sarıışık 2001).

Belirli bir optimum sıcaklığın üzerinde, enzimler bozulurlar ve bunun sonucunda enzim aktivitesi azalır. Enzimlerin bu şekilde bozulması durumuna denatürasyon denir ve geri dönüşümü söz konusu değildir (Sarıışık 2001).

Enzim aktivitesinin en yüksek olduğu pH değeri optimum pH' dır. Bu pH' ın altında ve üzerindeki değerlerde enzimin aktif merkezini oluşturan gruplar değişime uğrayarak inaktif duruma geçer (Sarıışık, 2001). Polipeptit zincirlerindeki iyonlaşabilen yan gruplar, substratın enzime bağlanmasında rol oynar ve substratın katlanmasında, konfigürasyonunda oldukça etkilidirler. Ortamdaki hidrojen iyonlarının konsantrasyonundaki değişikliklere bağlı olarak enzimin bu alt birimlerinin yapısında enzim aktivitesini etkileyecek farklılaşmalar meydana gelebilir. Michaelis' in vurguladığı gibi enzim molekülleri üzerindeki sayısı ve dağılımı katalitik aktiviteyi kontrol eden bir faktördür. Yeni bir enzim, Şekil 2.6 a' da gösterildiği gibi genellikle çan eğrisi formundaki pH-aktivite profili olmadan tanımlanmış sayılmamaktadır (Gutfreund 1965).



**Şekil 2.6** pH ve sıcaklık değerlerine göre enzim aktivitesi (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>)

## 2.2.7. Enzimlerin Çalışmasına Etki Eden Faktörler

### 2.2.7.1. Sıcaklık

Çoğu kimyasal reaksiyonda tepkime hızının yükselmesi, sıcaklıkla doğru orantılıdır. Çünkü reaksiyona giren maddelerin kinetik enerjisi artmaktadır. Fakat enzimlerde belirli bir noktadan itibaren sıcaklık artışıyla tepkime hızı düşmeye başlar ve tamamen durur. Kompleks protein yapısındaki enzim molekülü aşırı enerji absorbladığında tersiyer yapısı bozulmakta ve enzim denatüre olmaktadır. Yüksek sıcaklıklarda enzimler tamamen koagüle olur ve bir daha etkili hale geçemezler. Enzimlerin en etkili çalışabileceği sıcaklık "Optimum Sıcaklık" olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.6 b). Optimum noktanın biraz üzerinde enzimler etkisizdirler, buna rağmen sıcaklık düştüğünde tekrar etkili hale geçebilirler. Fakat sıcaklığın daha fazla yükselmesi enzimlerin etkinliğini tamamen ortadan kaldırır. Enzimlerin aşırı sıcaklık artışıyla etkisiz hale geçmeleri ile proteinlerin koagüle olması arasında yakın ilişkinin olması, enzimlerin büyük oranda proteinlerden oluştuğunu kanıtlar. Doğal olarak enzimler, bazı proteinler gibi üçüncül yapıya sahiptir veya en azından moleküllerinin bir kısmı bu yapıdadır. Ancak yüksek sıcaklıklarda bu helozonik üçüncül yapı parçalandığından ya da birbiri üzerine yığıldığından dolayı, protein koagüle olur ve enzim etkisiz hale gelir (Karapınar 2002, Sarıışık 2001).

Sıcaklık artışıyla hidrojen bağları bölünür, böylece enzimin formu bozulacağından substrata karşı afinitesini yitirir (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html> ). Disülfid bağlarına sahip tek polipeptid zinciri içeren küçük molekül ağırlıklı enzimler, genellikle yüksek molekül ağırlığına sahip oligomerlere göre sıcaklığa karşı daha dayanıklıdır (Karapınar 2001).



### **2.2.7.2. pH**

Enzimler, protein yapısında oldukları için pH değişimine karşı duyarlıdırlar. Enzimlerin aktif merkezleri genellikle iyonlaşabilen gruplardan oluşur ve enzimin etkili olabilmesi, substrata yapışabilmesi için bu grupların uygun iyonik formda olması gereklidir. Genellikle çok asidik ve çok alkalik ortamda etkisizdirler. Enzimlerin en yüksek etkinlik gösterdiği belirli pH derecesine "Optimum pH" denir. pH değişimiyle protein molekölü üzerinde çeşitli elektrik yüklenmeleri ve buna bağlı olarak farklı bir dış yüz şekli (üçüncül yapı) meydana gelmekte ve substratla enzimin birbirlerine uygun olmasını sağlamaktadır. Elektrik yükündeki değişiklik, enzim ile substrat arasındaki çekimi artırmaktadır. Kuvvetli asitler ve bazlar enzimleri koagüle ederler (Karapınar 2002, Sarıışık 2001).

### **2.2.7.3. Enzim - Substrat Değişimi**

Sıcaklık ve pH sabitken, enzim-substrat derişimi arasındaki orana bağlı olarak belirli bir tepkime hızı görülür. Substratın ya da enzimin fazla olması bu hızı değişik yönde etkileyebilir. Substrat yoğunluğunun yüksek olduğu ortama eklenecek enzim, son ürünün miktarını artıracaktır.

### **2.2.7.4. Diğer Kimyasal Maddeler ve Suyun Etkisi**

Birçok kimyasal madde enzimleri etkisiz hale getirir. Enzimlerin büyük bir kısmı işlevlerini su içerisinde gösterdiklerinden, suyun miktarı da enzim işlevinde etken bir koşuldur. Genellikle % 15'in altında su içeren ortamlarda, enzimler işlev göstermezler (<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html> ).

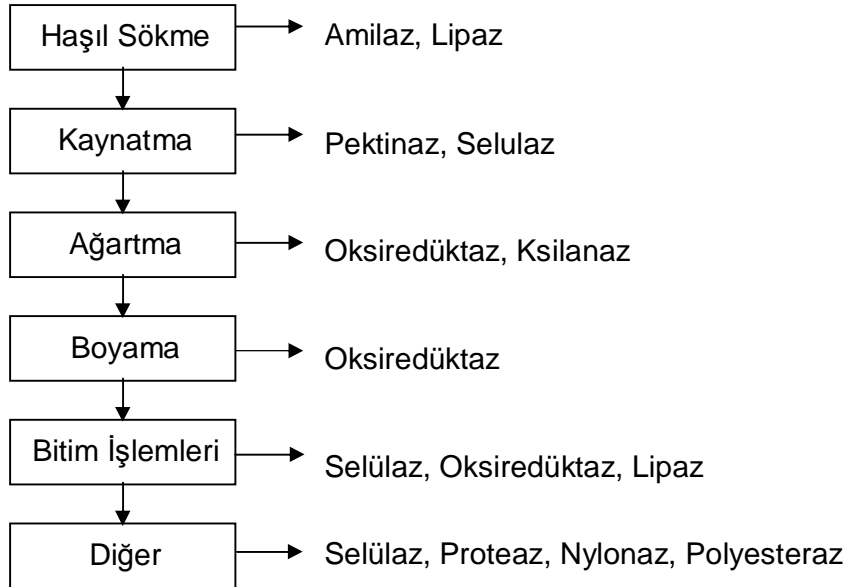
### 2.2.8. Tekstil Terbiye İşlemlerinde Enzim Kullanımı

Tekstil sektöründe, yoğun ve fazla miktarda kullanılmakta olan kimyasal maddeler yerine çevre dostu enzimlerin kullanılması nedenleri aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir.

- **Enzimlerin Katalitik Etkileri:** Enzimlerin katalitik etkisi sayesinde uzun süren ve çok adımlı reaksiyonlar yerine, hızlı ve tek banyolu yöntemler kullanılabilir. Bu sayede daha az su tüketilerek işlem yapılabilir. Hidrojen peroksitin katalazlarla uzaklaştırılması bu duruma bir örnektir.
- **Sadece Belirli Substrata Etki Etmeleri:** Reaksiyon ortamındaki diğer maddelerle liflerin başka kısmına zarar vermeden işlemler gerçekleştirilebilir.
- **Ilıman Şartlarda Etkili Olmaları:** Aşırı asidik ve aşırı bazik koşullardan kaynaklanabilecek zararlar önlenemediği gibi çok yüksek sıcaklıklarda çalışılmadığı için enerji tasarrufu da sağlanmış olmaktadır.
- **Reaksiyon Kontrollerinin Kolay Olması:** Optimum sıcaklık ve pH değerlerinde etki gösterebilen enzimlerin ortamdan uzaklaştırılması, bu etkenlerin değiştirilmesi ile kolaylıkla sağlanabilmektedir.
- **Zararlı Kimyasalların Yerine Kullanılmaları:** Kumaşa, insan sağlığına ve çevreye zarar verecek kimyasalların yerine kullanılabilirler.
- **Biyolojik Olarak Parçalanabilme:** Protein esaslı olan enzimler biyolojik arıtma işlemleri ile kolaylıkla parçalanabilmekte yada tekrar kullanıma sunulabilmektedir(<http://www.science.ntu.ac.uk/research/enzytex>).

### 2.2.9. Tekstil Endüstrisinde Kullanılan Enzimler

Son yıllarda tekstil endüstrisinde enzimlerin kullanımı yaygınlaşmaktadır. Amilaz enzimi eskiden beri nişasta haşılını uzaklaştırmada kullanılıyordu. Selulozu hidrolize eden selulaz enzimleri kumaş yüzeyini düzgünleştirmede, boncuklanma eğilimini azaltmada, biyo-parlatmada, tencel liflerinin fibrilasyon özelliğinin giderilmesinde ve denim kumaşlara eskitilmiş görünüm kazandırmada kullanılmaktadır (Şekil 2.7). Yünlü mamullere keçeleşmez özellik kazandırmada, yünün karbonizasyonunda ve boyarmadde alımını arttırmada, pamuğun hidrofilleştirilmesinde, ipek mamullerde ise serisinin uzaklaştırılmasında proteaz enzimlerinden faydalanılır. Pektinaz enzimleri ağartma öncesi pamuklu mamullerin hidrofilleştirilmesinde; keten, kenevir, rami, jüt gibi bitkisel liflerin ön işleminde kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit ağartmasından sonra flottedeki peroksiti uzaklaştırmak amacıyla katalaz enzimi uygulanmaktadır. Ayrıca deterjan sanayiinde de enzimlerin kullanımında artış meydana gelmiştir (Sarıışık 2001, Karapınar 2002, Aly ve ark. 2003).



**Şekil 2.7** Tekstil yaş işlem adımları ve kullanılabilecek enzimler (Sarıışık, 2001).

### 2.3. Ağartma

Ağartma maddesi, bir materyali aydınlatır veya bir substratı kimyasal reaksiyonlarla beyazlatır. Bir ağartma reaksiyonu, renk sistemlerini oksidatif ya da redüktif prosesle indirgemektedir. Bu prosesler, substratlardaki kromofor (renk veren) grupların yok edilmesi ve ya değiştirilmesinin yanı sıra renkli nesnelerin daha küçük parçalara, daha çözünür birimlere degradasyonunu içermektedir, böylece bu birimler ağartma işleminde kolaylıkla uzaklaştırılmaktadırlar.

En yaygın ağartma maddeleri iki önemli kategoriye ayrılır: klor ve bileşikleri (sodyum hipoklorit gibi) ile peroksijen esaslı ağartma maddeleri (hidrojen peroksit ve sodyum perborat gibi). Redüktif ağartmalar ayrı bir kategoride incelenir. Son dönemde enzimler de ağartma maddesi olarak yeni bir kategoride incelenmektedir. Enzimler tekstil, kağıt ve hamur özü ağartmasında ve temizlik sektöründe kullanılmaktadır.

Klor içeren ağartma maddeleri en ucuz ağartma maddeleridir. Dezenfektan etkileri nedeniyle suyun dezenfekte edilmesinde de kullanılmaktadırlar. Klor içeren ağartma maddeleri dört sınıfta incelenebilirler: Klor, hipokloritler, N-kloro bileşikleri ve klordioksit. Hipokloritin esas formu sodyum hipoklorit olarak üretilir. Diğer N-kloro bileşikleri ve sodyum N-klorobenzen sulfonamid (kloramin B) dir. Klordioksit ise klordan çok daha tehlikeli bir gazdır.

Hidrojen peroksit en yaygın kullanılan ağartma maddelerinden birisidir. Tekstil, kağıt ve temizlik sektöründe kullanılmaktadır. Hidrojen peroksit boratlar, karbonatlar, pirofosfatlar, sülfatlar ile peroksi bileşikleri ya da peroksihidratlar açığa çıkartacak şekilde reaksiyona girmektedir. Perasitler daha elektrofili oldukları için, hidrojen peroksit ile karşılaştırıldığında soğuk suda ağartma kapasiteleri üstündür.

Tekstil endüstrisinde yaygın kullanılan redüktif ağartma maddeleri sülfür dioksit, sülfürik asit, bisülfidler, hidrosülfidler, sodyum sülfoksilat, formaldehid ve sodyum borhidriddir. Bu maddeler daha çok tekstil ve hamur özü ağartmasında kullanılır.

Tekstil endüstrisinde yüksek su, kimyasal ve enerji tüketen ağartma prosesleri, uygun enzim sistemleri ile yer değiştirebilir. Enzimler, serbest ya da immobilize haliyle, ağartmada ihtiyaç duyulan oksidatif maddelerin oluşturulmasında, direkt substratla tepkimeye girerek ve ya peroksit içeren ağartma atık sularının geri kazanımında kullanılabilir. Buna uygun yeni enzimatik sistemler glukoz oksidazlar, kloroperoksidazlar, lakkazlar ve katalazlardır.

Ağartma bir çözeltide yada yüzeyde meydana gelen renk yitilmesi ya da beyazlatma işlemidir. Çözeltideki ve ya lifin üzerindeki renk oluşturan materyaller, tek ve çift bağlar içeren uzun konjüğe zincirlere sahip tipik organik bileşiklerdir. Konjüğe sistemlerinde sıklıkla heteroatomlar, karbonil ve fenil halkaları içermektedirler.

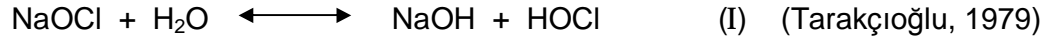
Işıktan bir foton soğuran molekülün parçası, kromofor olarak adlandırılmaktadır. Konjüğe zincirdeki çift bağların bir ve ya birkaçının, konjüğe zincirin bölünmesiyle ya da konjüğe zincirdeki diğer kısımların oksitlenerek yok edilmesi yoluyla ağartma ve renk yitilmesi meydana gelebilir. Bu durumda molekül ultraviyole bölgede ışığı soğurur ve renk oluşmaz. Klorlu ağartmalarda, oksijenli ağartmalardan daha fazla kromofor reaksiyona girmektedir. İndirgen maddelerin, kromoforik karbonil gruplarını indirgediği düşünülmektedir. Hidrojen peroksit esaslı ağartmada yıkama sıcaklıklarının düşmesiyle daha efektif ağartmanın sağlanabilmesi için aktivatör kullanılması gerekmektedir. Avrupa' da deterjanlarda yaygın olarak kullanılan aktivatör tetraasetilendiamin (TAED), Amerika' da nonanoloksibenzen sülfonat (NOBS)' tır (Tzanov ve ark. 2003b).

### 2.3.1. Konvansiyonel Ağartma

Pamuk, kendisine sarımtırak kahve rengi bir renk veren doğal boyarmaddeler içermektedir. Ağartmanın amacı bu boyarmaddeleri parçalayarak liflerin temiz beyaz görünümüne sahip olmasını sağlamaktır. Konvansiyonel ağartma yöntemleri arasında temel olarak üç yöntem sayılabilir.

#### 2.3.1.1. Hipoklorit Ağartması

Sodyum hipoklorit (NaOCl) ağartmasında dikkat edilmesi gereken husus pH, sıcaklık ve katalizörlerin optimum seviyede tutulmasıdır, böylece selüloz makromoleküllerinin oksitlenerek lifin zarar görmesi engellenmiş olur.



Yukarıdaki denge ortam bazikleştikçe sola doğru kayacaktır. Bu nedenle pH 10' un üzerindeki bazik ortamda yalnız NaOCl bulunur. Daha düşük pH değerine sahip ortamlarda, pH 7-8 aralığında hem NaOCl hem de HOCl bulunabilir. Bu durumda aşağıdaki reaksiyona göre NaClO<sub>3</sub> meydana gelebilir.



Asidik ortamda (I) numaralı denge tamamen HOCl tarafına kayar. Bu şekilde meydana gelen HOCl ortamdaki asit ile aşağıdaki denkleme göre tepkimeye girer.



Ağartma maddesinin aktifliği arttıkça sadece yabancı maddeleri parçalamaz, seluloz liflerine de zarar vermektedir. Bu şekilde pH 9-11,5 aralığında yapılan ağartma, life verilen zararın en az olduğu ağartmadır. Sıcaklığın 20°C' nin üzerinde olması durumunda ağartma hızlı olacağından life zararlı olabilir. Bu nedenle yaz aylarında soğutularak işlem yapılması gerekebilmektedir. Ayrıca bazı metaller ağartma çözeltilisinin ağartma gücünü ve hızını arttırdıkları için metal ve iyonlarının banyoda ve mamul üzerinde bulunması önlenmelidir. Ağartma işleminden sonra antiklorlama ve daha sonra nötrleştirme gibi art işlemler yapılması şarttır.

Hipoklorit ağartması ucuz olmasına rağmen uygulamada pH, sıcaklık, metal iyonları ve kullanılan NaOH gibi kimyasalların kontrol altında tutulmasının güç olması, çevreye ve life verilen zararın risk oluşturması nedeni ile günümüzde yaygın kullanılmamaktadır (Tarakçıoğlu, 1979).

#### **2.3.1.2. Sodyumklorit Ağartması**

Seluloz liflerinin zarar görme tehlikesi daha az olmakla beraber iyi temizleme etkisi sağlanamaz. İşlem sırasında açığa çıkacak zehirli klordioksit gazına ve cihazların korozyonuna dikkat edilmesi gerekmektedir. Klordioksit açığa çıkışını azaltmak adına sabiletör kullanılır. Sodyumklorit yükseltgen bir madde olduğu için ve ağartma pH 3,5-4 asidik ortamda yapıldığı için makinelerin paslanmaz çelikten yapılmış olsa bile korozyon kaçınılmazdır (Tarakçıoğlu, 1979).

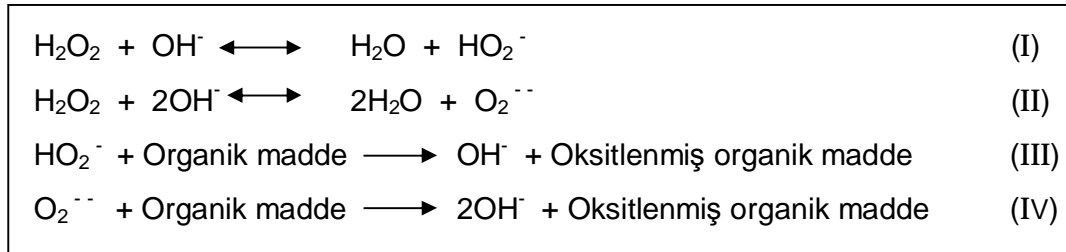
#### **2.3.1.3. Hidrojen Peroksit Ağartması**

Hidrojen peroksit piyasada %35-50' lik çözeltiler halinde mevcuttur. Kolaylıkla su ve oksijen gazına parçalandığı için ışık, ısı, iyonların etkisinden korunmalıdır. pH 10–12 bazik ortamda yapılan pamuklu mamullerin

ağartmasında magnezyum silikat gibi stabilizatörlerin ortama ilave edilmesi şarttır.

Hidrojen peroksit ağartması sırasında meydana gelebilecek reaksiyonlar aşağıdaki gibi gruplanabilir.

- **Ağartmayı Sağlayan Reaksiyonlar:** Bazik ortamda yapılan Şekil 2.8' de gösterilen denklemlerle ifade edilebilir. Organik madde olarak belirtilen bileşikler pamuk üzerindeki oksitlenip parçalanınca rengini kaybeden yabancı maddelerdir. Flotteye fazla hidrojen peroksit ilave edilmesi halinde oksiseluloz meydana gelir ve lifler zarar görür.



**Şekil 2.8** Ağartmayı sağlayan reaksiyonlar (Tarakçioğlu, 1979).

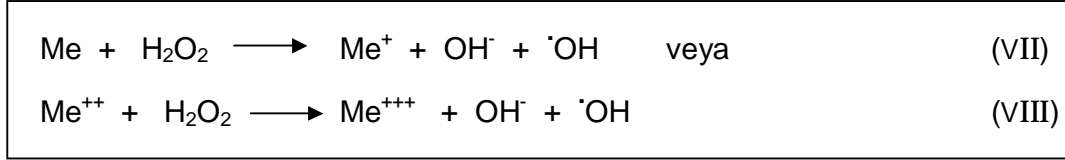
- **Hidrojen Peroksitin Kendi Kendine Parçalanması:** Kendi kendine parçalanan hidrojen peroksit (Şekil 2.9) ağartmaya katılmadığı gibi liflere de zarar verebilmektedir. Bu reaksiyonları önlemek için pH değeri, sıcaklık, ağartma süresi ve kullanılan stabilizatörün cinsi ve miktarına özen gösterilmelidir .



**Şekil 2.9** Hidrojen peroksitin kendi kendine parçalanması (Tarakçioğlu, 1979).



- **Katalitik Zarara Neden Olan Reaksiyonlar:** Katalitik etki gösteren metal ve iyonlar flottede bulunursa hidrojen peroksit molekülleri radikal zincir mekanizmasına göre çok hızlı bir biçimde parçalanmaktadır (Şekil 2.10).



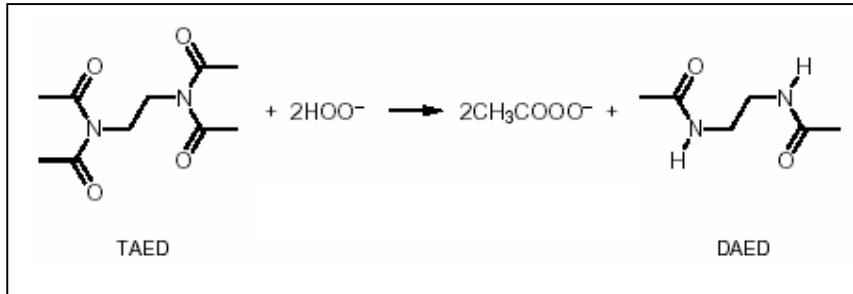
**Şekil 2.10** Katalitik zarara neden olan reaksiyonlar (Tarakçioğlu, 1979).

Alkali hidrojen peroksit sistemlerinde perhidroksil anyonunun temel ağartma kısmını üstlendiği netleşmiştir. Perhidroksilin hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ve sodyum hidroksitin ( $\text{NaOH}$ ) sulu çözeltideki ürünü olduğu belirtilmektedir. Bununla birlikte hidrojen peroksit ağartma mekanizması ile ilgili farklı görüşler ortaya atılmıştır. Brooks ve Moore (2000) tarafından bildirildiğine göre Taher ve Cates hidroksil radikal ( $\text{OH}\cdot$ ) ve perhidroksil radikal ( $\text{OH}_2\cdot$ ) formları zincirleme reaksiyona girerek hidrojen peroksitin oksijen ve suya ayrıştığını belirtmektedir. Ağartma, kumaşın bu radikallerle tepkimeye girmesi neticesinde olmaktadır. Yine Brooks ve Moore (2000) tarafından bildirildiğine göre Dannacher ve Schlenker ağartmada perhidroksil anyonunun rolünü reddetmiştir çünkü optimum bir pH değeri altında ağartma veriminin düştüğünü belirtmişlerdir. Bu durum deneysel olarak kanıtlanmamıştır, fakat  $\text{H}_2\text{O}_2$  ağartmasında pH değerine bu derecede bağımlı olunması aktif ağartma maddesinin perhidroksil anyonu olmadığını düşünmelerine neden olmuştur. Alkali ortamda perhidroksil radikalinden süper oksit ( $\text{O}_2^-$ ) oluşmaktadır. Spiro ve Griffith ise  $\text{HO}_2^-$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'den başka oksitleyici türe ihtiyaç olmadığını belirtmiştir. Brooks ve Moore (2000) çözeltideki perhidroksil anyonu tekstillerin ağartılmasında anahtar rolünü üstlenmektedir ve ağartma sonucunda elde edilen beyazlık derecesi çözeltideki perhidroksil anyonunun konsantrasyonuna bağlıdır.  $\text{H}_2\text{O}_2$  ağartma banyosunda iki rakip tepkime mevcuttur; birincisi renkli maddelerle olan tepkime ikincisi ise oksijene ayrışmasıdır (Brooks ve Moore 2000).

Günümüzde gelişen teknolojik imkanlar sayesinde peroksit ağartmasında farklı aktivatörler araştırma ve yeni yöntemler geliştirme çabaları devam etmektedir.

Hidrojen peroksit ağartması genellikle alkali şartlarda 95°C sıcaklıkta yapılmaktadır. Bu nedenle enerji maliyetleri ve life zarar verilmesi riski yüksektir. Peroksit aktivatörlerinin kullanılmasındaki amaç alkali H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ağartmasında oksidasyon potansiyelini arttırmaktır. Bu aktivatörler peroksit oluşturarak ağartmanın daha düşük sıcaklıklarda ve kısa sürede yapılmasını sağlamaktadır. Son dönemde ev tipi deterjanlarda kullanılmak üzere geliştirilen aktivatörlerden en yaygınları nonanoloksibenzen sülfonat (NOBS) ve tetraasetiletilendiamin (TAED)' dir. Katyonik aktivatörler sayesinde suda negatif yüklenen pamuğun yüzeyine afinite artmaktadır. Sonuç olarak ağartma çözeltisinde hidroliz minimum düzeye inerken substrattaki ilgili birimlerin oksitlenmesi maksimum seviyeye ulaşmaktadır. Yeni katyonik bir ağartma aktivatörü olan *N*-[4-(triethylamonyometil)benzoil]kaprolaktam klorit ile denemeler yapılmıştır (Lim ve ark. 2004).

Tetraasetiletilendiamin (TAED) gibi peroksit aktivatörleri sayesinde peroksit ağartması hem daha düşük sıcaklıklarda hem de düşük pH değerlerinde lifi koruyarak enerji tasarrufu sağlayacak biçimde yapılmaktadır. Şekil 2.11' de görüldüğü gibi deterjan endüstrisinde TAED ve persalt kombinasyonu ile oluşan peroksit, peroksitin tek başına verimli olmayacağı sıcaklık ve şartlarda ağartma işlemini kolaylaştırmaktadır (Mathews 1999).



**Şekil 2.11** TAED peroksit oluşturma mekanizması (Mathews, 1999).

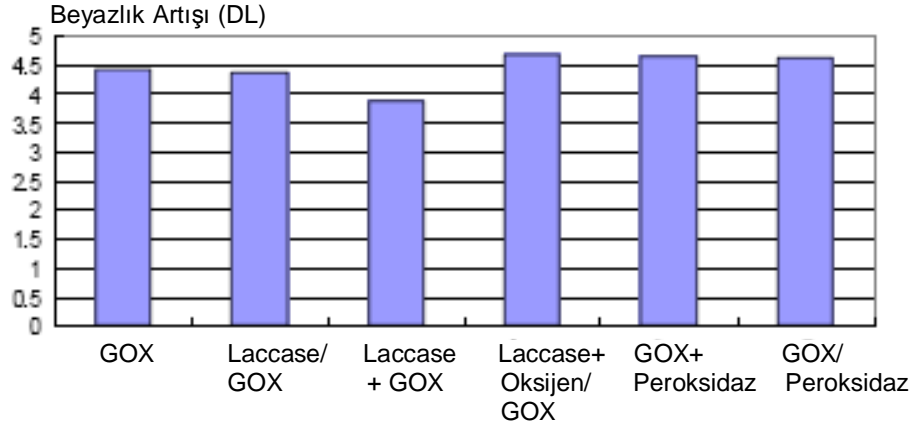
Ağartma, pamuklu kumaşların değer kazanmasında önemli adımlardan birisidir. Tekstil ve kağıt endüstrilerinde halojenli oksitleme maddeleri bol miktarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Fakat bu tür halojenli bileşikler zararlıdır, bunu önlemek amacıyla konvensiyonel klorlu ağartma yöntemleri yerine hidrojen peroksit ağartması uygulanmaktadır. Perasetler, hidrojen peroksitin aktifleşmiş şekli olarak kabul edilebilir. Özellikle perasetik asit ve performik asit selulozik kumaşların ağartılmasında kullanılmaktadır. Ancak peroksiterin dezavantajı, ağartma veriminin klorlu yöntemlerle karşılaştırıldığında düşük olması, kuvvetli kokuları ve patlama tehlikesidir. Ayrıca konvasiyonel yöntemler gibi uzun süreli ve enerji gerektiren bir yöntemdir. Farklı ağartma yöntemleri arasında ozon-oksijen gaz karışımları ile denemeler de yapılmıştır ancak yüksek beyazlık derecelerinde kumaş mukavemetinin düştüğü saptanmıştır. Oda sıcaklığında halojenli bileşikler kullanılmaksızın sodyum peroksikarbonatın sulu çözeltisinde oksidatif fotokimyasal ağartma denemesi yapılmıştır. Bu yöntemin endüstriyel uygulamaya geçirilmesi için enerji maliyetlerini düşürmek adına kullanılan ışık kaynağının geliştirilmesi şarttır (Ouchi ve ark. 2003, 2004).

### 2.3.2. Enzimatik Ağartma

Günümüzde en yaygın endüstriyel ağartma maddesi, tekstil materyaline istenen beyazlığı kazandıran kaynama sıcaklığında pH 10-11 aralığında uygulanan hidrojen peroksittir ( $H_2O_2$ ).  $H_2O_2$  , bozduğunda çevreye zarar vermeyen su ve oksijene dönüşür. Fakat  $H_2O_2$  ağartması esnasında oluşan radikal reaksiyonlar, lifin polimerizasyon derecesinin düşmesine ve özellikle metal iyonlarının aktivatör görevi yaparak lif mukavemetinin azalmasına sebep olmaktadır. Enzimatik ağartma ile ilgili araştırma ve geliştirme çalışmaları devam etmektedir. Enzimatik ağartma için 3 farklı yaklaşım izlenmektedir. Birincisi, lignin ve hamur özü ağartmasında kullanılan lakkaz/moderatör bileşikler incelenmektedir. Moderatörlerin verimliliğine ve zehirli olup olmadıklarına dikkat edilmelidir. Moderatörler, geniş substrat alanı olan lakkaz enzimlerini desteklerler ve elektron transferini gerçekleştiren katalizör benzeri

bileşiklerdir. Ancak reaksiyon sırasında tüketildikleri için gerçek katalizör değildirlirler. Odun hamur özü ağartmasında kullanılan moderatörlerden violurik asit ve HBT (N-hidroksibenzotriazol) ile çalışılmıştır. Lakkaz ve moderatörler farklı konsantrasyonlarda ve sıcaklıklarda uygulanmıştır. Ancak beyazlık derecesi yalnızca %14-18 oranında artmıştır. Yöntemlerden ikincisi, enzimatik ağartmada peroksidaz enzimlerinin kullanılmasıdır. Bu enzimler,  $H_2O_2$  gibi çok çeşitli oksidasyon maddelerini aktiveşitirebilmektedirler. Ağartma işleminde esnasında bu enzimler aktivitelerini çok çabuk yitirdikleri için yeterli beyazlık sonuçları elde edilememiştir. Üçüncü yöntem glukoz oksidaz enzimleri sayesinde glukoz ve oksijenden  $H_2O_2$  ve glukonik asit oluşması esasına dayanmaktadır. Genellikle banyoda 500-600 mg/L  $H_2O_2$  olması, yeterli derecede beyazlık elde edilmesini sağlamaktadır. Bu sistemde, yeterli miktarda  $H_2O_2$  üretilmesi için gerekli glukoz oksidaz ve glukoz miktarları çok iyi ayarlanmalıdır, çünkü banyoda gerekli olandan daha fazla  $H_2O_2$  üretilmesi beyazlık derecesini arttırmamaktadır. Üretilen  $H_2O_2$ ' in fazlası reaksiyon esnasında üretilen glukonik asit tarafından stabilize edilmektedir. Glukoz oksidaz enzimleri, şeker yüklü tekstil ön-işlem atık sularının değerlendirilmesi açısından en parlak yöntemdir (Buschle-Diller ve ark. 1999).

Glukoz oksidaz enzimleri ile peroksidazlar ve ayrıca lakkazlar kombine kullanılarak denemeler yapılmıştır. Peroksidazların tek başına yeterli beyazlatma etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Şekil 2.12' de kombine denemelerin sonuçları karşılaştırmalı olarak görülmektedir (<http://www.eng.auburn.edu/department/te/ntc/2004/C02AE02.pdf>)



**Şekil 2.12** Glukoz oksidaz enzimleri ile peroksidazlar ve ayrıca lakkazların kombine kullanılarak yapılan denemelerin sonuçları (<http://www.eng.auburn.edu/departement/te/ntc/2004/C02AE02.pdf>).

Lakkaz ve peroksidaz enzimleri tekstil endüstrisinde bitim işlemlerinde ve boyarmadde uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Burton 2003). Enzimler genellikle substratlardan daha büyüktür. Glukoz, glukoz oksidazdan çok daha küçük yapıdadır. Bu durumda enzimin tamamının değil, daha küçük yapıdaki aktif kısmının reaksiyonlara katıldığı düşünülebilir. Ancak aktif kısım da üç boyutlu formda değerlendirildiğinde amino asitlerin organizasyonu, ortamın pH ve sıcaklığına göre değişmektedir. Bu sebeple lakkazın spesifikliğini arttırmak adına daha küçük yapıdaki moderatör sistemlerle deneme yapılmıştır. Lakkaz ve moderatörlerle yapılan denemelerde hamur özü ağartmasında yaygın olarak kullanılan violurik asit ve HBT moderatörleri incelenmiştir. Bu deneyler pH 5,5 olacak şekilde fosfat tamponu ile 1/10 flote oranında yapılmıştır. Lakkaz konsantrasyonu %3-6 (kumaş ağırlığı üzerinden) ve moderatör miktarı %3-6 (kumaş ağırlığı üzerinden) arasında değiştirilmiştir. Ortam sıcaklığı 25°C ve işlem süresi 2 saattir. Haşıl sökme işlemi yapılmış olan %100 pamuklu numunelerin başlangıç beyazlık değeri 29 (CIE-beyazlık indeksi)' dur. Ticari pamuğun kabul edilen beyazlık derecesi 70-72 (CIE-beyazlık indeksi)' dir. HBT ile yapılan çalışmalarda beyazlık derecesinde artış gözlenmemiş ancak violurik asitle yapılan denemelerde beyazlık derecesinin %15 arttığı tespit edilmiştir (<http://www.eng.auburn.edu/departement/te/ntc/2002/C02-A02.pdf>).

Selulozik kumaşların ön işleminde tekstil teknolojisini geliştirmek amacıyla haşıl sökme, pişirme ve ağartma gibi ardışık adımlardan oluşan aşamaların performansı iyileştirilmelidir. Tekstillerin beyazlatılması doğal pigment ve materyallerin liflerden uzaklaştırılması ile mümkündür. Glukozun, sulu çözeltide oksijen varlığında glukoz oksidaz tarafından hidrojen peroksit'e dönüştürülmesi mümkündür.  $H_2O_2$  oluşturan benzer enzim sistemleri daha önce deterjan formüllerinde de kullanılmıştır. Enzim reaksiyonunda oluşan glukonik asit, metal iyonlarını tutucu etki yaparak peroksit stabilizatörlerinin ilavesini gereksiz hale getirmektedir. Pamuklu mamullerin ön işleminde enzimatik sistemlerin uygulanması, azalan su ve kimyasal tüketimi, haşıl sökme banyosunun glukoz kaynağı olarak tekrar kullanılması ve atık su kirliliğinin azalması yönünden faydalıdır. Ancak bu sistemlerin endüstriyel uygulamalarda yaygın kullanılmamasının nedeni enzimlerin oldukça pahalı olmasıdır. Bu sebeple yeniden kullanılabilir ve ya birkaç defa kullanıma imkan veren immobilizasyon (sabitleme) tekniklerinin geliştirilmesi şarttır. Immobilizasyon sayesinde enzimler uzun vadeli kullanılabilirler ve maliyetleri azalır. Pamuklu kumaşın ağartılmasında çapraz bağlayıcı glutaraldehid kullanılarak cam ve alüminyum oksit üzerine immobilizasyon denemeleri yapılmıştır (Tzanov ve ark. 2001).

Serbest glukoz oksidaz, -D-glukozu katalizleyerek D-glukonik asit ve  $H_2O_2$  oluşturur. Enzimatik yöntemle üretilen peroksit miktarının, standart peroksit ağartmasında eklenen peroksit miktarından daha fazla olması gerekmektedir. Banyoda mevcut glukozun ağartma ve oksidasyon için substrat gibi davranarak pamuğu ağartmaya karşı koruduğu, bu suretle peroksiti tükettiği ya da stabilizatör görevi gördüğü düşünülmektedir. Bu problemleri serbest enzim yerine immobilize enzim kullanarak aşmak mümkündür (Tzanov ve ark. 2001).

Enzimatik yöntemle  $H_2O_2$ ' in elde edildikten sonra bu çözelti pamuklu kumaşların ağartılmasında kullanılır. Enzimatik reaksiyonda oluşan glukonik asit stabilizatör gibi davrandığı için ayrıca ağartma stabilizatörü ilave edilmesine gerek kalmamıştır. Immobilize enzimle yapılan çalışmalar, serbest enzimle yapılan denemelerden biraz daha iyi beyazlık sonucu vermiştir ve standart

peroksit ile elde edilen beyazlık değerleri ile yakındır. Böylece düşük enzim konsantrasyonu ile yeterli beyazlık derecesi elde edebilecek kadar peroksit üretilmiştir. Camın gözenekli yapısı nedeniyle proteinlerin tutunması kolaydır, peroksit oluşumu daha hızlı meydana gelmiştir. Ancak alüminyum oksit tekrar kullanılmaya daha elverişlidir (Tzanov ve ark. 2001).

Pamuğun enzimatik olarak ağartılması üzerine yapılan çalışmalarda selülaz ve hemiselülaz karışımları ile denemeler yapılmıştır. Denilite ve glukoz (oksidaz) enzimleri ile ağartma denemeleri yapılmıştır. Denilite enzim konsantrasyonunu %4' e (kumaş ağırlığı üzerinden) arttırıldığında beyazlık, ıslanabilirlik ve kumaş ağırlığı değerlerinde gelişme gözlenmiştir. Glukoz ile yapılan demelerde de paralel sonuçlar elde edilmiştir ancak etkili glukoz miktarı 10g/L civarındadır. %2 Denilite enzimi pH6 ve 10g/L glukoz pH12 civarında yapılan deneyler neticesinde en iyi beyazlık değerlerine Denilite için 60°C' de, glukoz için 75°C' de ulaşılmıştır. Sıcaklık ve sürede yapılan değişikliklerle sonuçlardaki belirgin farklılıkların; enzimin sulu çözültiden life difüzyonunun sağlanması, pamuklu kumaşın şişmesi ve pamuklu kumaş ile enzim arasındaki temasın sağlanması gibi nedenlerden kaynaklanması muhtemeldir. Biyolojik olarak pişirilmiş kumaşların glukoz ile yapılan enzimatik ağartmasında, kimyasal ağartma yöntemine yakın sonuçlar elde edilmiştir. Bu denemeler işletme düzeyine yansıtılıp optimize edildiğinde maliyet ve diğer faktörler kimyasal yöntemlerle daha sağlıklı karşılaştırılabilecektir. (Aly ve ark. 2003).

Pamuğun enzimatik ağartmasında peroksidazlar, glukoz oksidazlar, lakkazlar, ve ksilanazlarla yapılan araştırmalar mevcuttur ([http://www.fcs.uga.edu/tmi/ccacti/enzymatic\\_prep\\_bleaching\\_cotton.html](http://www.fcs.uga.edu/tmi/ccacti/enzymatic_prep_bleaching_cotton.html)).

#### **2.4. Lakkaz**

Lakkaz (EC 1.10.3.2, p-difenol oksidaz), 19.yy' dan beri üzerinde çalışmalar yapılan birkaç enzimden birisidir. İlk defa 1883 yılında Yoshida tarafından Japon vernik ağacından, Rhus vernicifera elde edilmiştir. 1896 yılında, Bertrand ve Laborde lakkazın ilk defa mantar esaslı bir enzim olduğunu

kanıtlamıştır. Lakkaz, küçük bir enzim grubu olan mavi bakır proteinleri yada mavi bakır oksidazların bir üyesidir. Bu gruptaki diğer enzimler, bitkisel askorbat oksidazlar ve memeli plazmasındaki seruloplazmin proteinleridir (Bar 2001, Chakar 1999).

Lakkazlar orto ve para-difenoller, amino fenoller, poliaminler ve lignin gibi geniş bir substrat alanına etki ederler. Çeşitli aromatik ve aromatik olmayan bileşikler radikal katalizleme reaksiyon mekanizmasına göre oksitlerler (Claus 2004). İndirgenen substrattan dört elektronu bir oksijen molekülüne transfer ederek oksijenin suya indirgenmesini sağlarlar (Chakar 1999).

Lakkazlar, bir ya da daha fazla bakır içeren oksidazlardır. Enzimin kökenine bağlı olarak yapılarındaki karbohidrat içeriği, protein miktarının %10-45 (ağırlık üzerinden) ine karşılık gelmektedir. Lakkaz zincirinde genel olarak 500 amino asit bulunmaktadır (Chakar 1999, Claus 2004). Pek çok fenolik substratın tek-elektronlu oksidasyonunu katalizlerler. Moleküler oksijen kutup elektron alıcısı olarak hizmet verir ve böylece iki su molekülüne indirgenir. Lakkaz, fenolik bileşikler yükseltgeyebilmesinin yanı sıra, moleküler oksijeni suya indirgeme kabiliyeti nedeniyle üzerinde yoğun çalışmalar yapılan bir enzim olmuştur. Organik sentezlerde organik çözücülerle yapılan uygulamalardaki kuvvetli tutma aktivitesi sayesinde biyo-teknolojik değeri olan enzimlerdir.

Lakkazların fabrika atık sularının renksizleştirilmesinden kağıt hamurunun ekolojik ağartılmasına, şaraptaki fenolik maddelerin uzaklaştırılmasından deterjanlardaki boyarmadde transferini bloke etme fonksiyonuna kadar çoğu patentli geniş uygulama alanları mevcuttur. Normalde fenolik olmayan bileşiklere karşı etkili olmadıkları halde, bu bileşiklere karşı aktifleşmelerini sağlayan lakkaz-moderatör sistemlerle birlikte biyo-teknolojide kullanım alanları oldukça yaygınlaşmıştır.

Lakkaz en yaygın mavi bakır içeren proteinlerdendir; gelişmiş bitki, mantar ve bakterilerde mevcuttur. Bitkilerdeki lakkazlar ağaçlarda, lahana, şeker pancarı, elma, patates, ve diğer çeşit bitkilerde tespit edilmiştir. Ayrıca lakkazlar Ascomyceteous, Deuteromyceteous ve Basidiomyceteous gibi

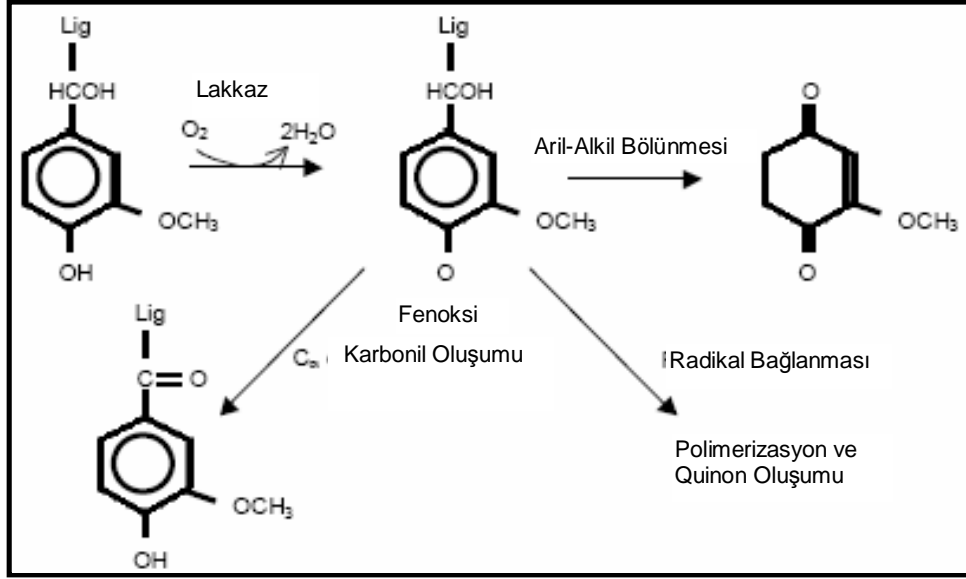


mantarlardan elde edilmişlerdir. Peroksidatif aktivite gösteren ilk lakkaz *Monocillium indicum*' dan elde edilmiştir.

Fenolik bileşikleri fenoksi radikallerine ve kuininlere oksitleyen Manganaz-bağımlı peroksidazlar ile lakkazlar, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> üretimi için glukoz oksidaz ve gloksal oksidaz, kuinon indirgenmesinde ligninin parçalanmasında kullanılmaktadır (Bar 2001).

#### **2.4.1. Lakkaz ile Katalizlenen Reaksiyonlar**

Substrat, tek elektron oluşturan bir serbest radikal tarafından oksitlenir. Substratın tek elektronlu oksidasyonu neticesinde oksijenin dört elektronlu indirgenmesi söz konusudur, dolayısıyla reaksiyon mekanizmasının basit (doğrudan) olması beklenemez. Oluşan ilk ürün tipik olarak kararsızdır ve başka bir enzim tarafından katalizlenen oksidasyon reaksiyonuna katılabileceği gibi diğer taraftan enzimatik olmayan hidrasyon ya da polimerizasyon reaksiyonlarına girebilir. Doğal bir substrat olan ligninde lakkaz tarafından bölünen bağlar, C<sub>α</sub>- oksidasyon, C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> bölünme ve aril-alkil bölünme reaksiyonlarıdır (Şekil 2.13) (Bar 2001).



**Şekil 2.13** Odundaki fenolik grupların lakkaz ile katalizlenmesi sonucunda oksidasyonu (Archibald 1997).

Substratların oksidasyonu sonucunda enzimatik olmayan reaksiyonlara giren reaktif radikaller oluşur.

- Monomerlerin çapraz bağlanması: fenolik bileşiklerin ve anilinlerin lakkaz tarafından enzimatik oksitlenmesi sonucunda birbirine C-C, C-O, C-N bağları ile kovalent birleşebilen dimer, oligomer ya da polimerler oluşmaktadır. Lakkazın bu özelliğinden zehirli toprak ya da atık suların arındırılmasında faydalanılmaktadır.
- Polimerlerin parçalanması: lakkazlar, kompleks doğal polimerlerin parçalayabilmektedirler. Oluşan reaktif radikaller, kovalent bağların bölünmesini ve böylece monomerlerin açığa çıkmasını sağlamaktadır. Enzimlerin ulaşamayıp direkt temas edemediği polimerler, lakkaz tarafından aktiveleştirilen küçük organik bileşikler ya da metal iyonları tarafından depolimerize olabilir.
- Aromatiklerde halka bölünmesi reaksiyonlarının bir çok defa lakkaz tarafından katalizlendiği belirtilmiştir (Claus 2004).

Chakar (1999) tarafından bildirildiğine göre Solomon lakkazdaki dört bakır atomunun oksijenin suya indirgenmesinde büyük rol oynadığını belirtmiştir ve durumu tanımlayan bir mekanizma önermiştir. Solomon' a göre Tip 3 bakır merkezi tarafından indirgenen ilk iki elektron, bir peroksit ara bileşiği oluşturmaktadır. Bu aşama, oksijenin eklenmesi ile mümkün olmaktadır. Tip 2 ve Tip 3 bakır arasında peroksit köprüleri oluşmaktadır. İki adet Tip 3 bakır atomları arasında bulunan su molekülünün, oksitlenmiş Tip 3 bakır kısmındaki peroksit köprüsünü oluşturduğu düşünülmektedir. Peroksidin indirgenmesi ile bir su molekülü çıkar. Bu şekilde ilk ara bileşikteki Tip 2 ve Tip 3 bakırları arasındaki hidroksit bağı parçalanarak enzim ilk haline geri döner.

#### **2.4.2. Lakkazların Substrat Spesifikasyonlarına Göre Sınıflandırılması**

Lakkaz (EC 1.10.3.2), mavi bakır proteindir, fakat aynı zamanda polifenol oksidazların tanımına da uygundur. Polifenol oksidazlar genel özellikleri kapsamında bakır proteinleridir; terminal elektron alıcısı olarak görev yapan moleküler oksijenle aromatik bileşikleri oksitleme yeteneğine sahiptirler (Bar 2001).

Polifenol oksidazlar aktivitelerine göre 3 tiptir,

- Katekol oksidaz ya da *o*-difenol: oksijen oksidoredüktaz (EC 1.10.3.1)
- Lakkaz ya da *p*-difenol: oksijen oksidoredüktaz (EC 1.10.3.2)
- Krezolaz ya da monofenol monooksijenaz (EC 1.18.14.1)

Bu farklı enzimler, substrat özgüllüğü ile birbirlerinden ayrılırlar. Aslında lakkazları substrat özgüllüğüne göre tanımlamada bazı zorluklar vardır, çünkü lakkazların substratları ile tirozinazların substratları kısmen aynıdır. Katekol oksidazlar ya da tirozinazlar, krezolaz aktivitesinin (L-Tirozinin oksidasyonu) yanında *o*-difenol içerirler. Lakkazlar orto ve paradifenol aktivitesine sahiptir, genellikle ikinci gruba karşı aktiviteleri daha yüksektir. Sadece tirozinazlar krezolaz aktivitesi ve yalnızca lakkazlar siringaldazin aktivitesi gösterirler. Hem

tirozinaz hem lakkaz aktivitesi gösteren bir enzim olduğunu belirten bir tek rapor mevcuttur (Bar 2001).

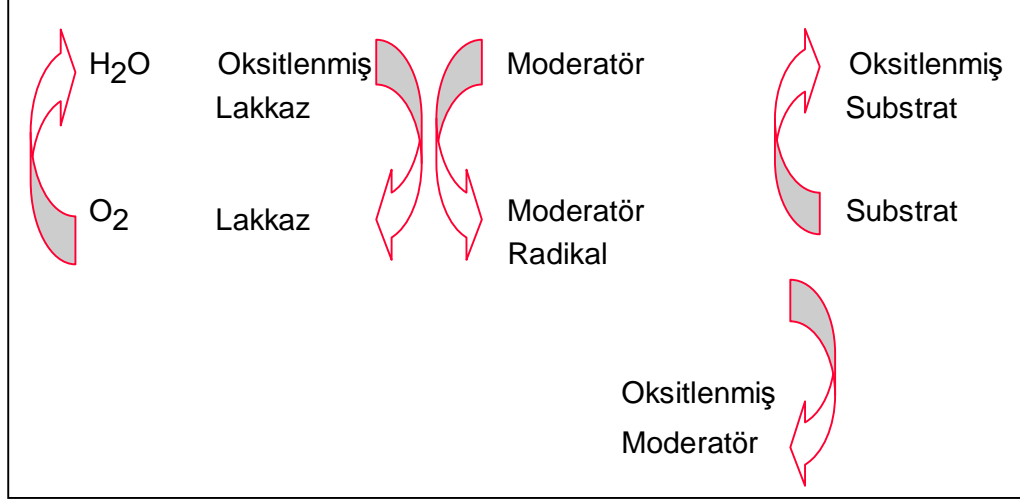
Lakkazların substrat çeşitlerine göre sınıflandırılmasındaki zorluklardan birisi de substrat gruplarına göre spesifik olmamalarıdır. Thurston (1997) hidrokinon ve katekol' un lakkaz için iyi substratlar olduğunu belirtmiştir. Fakat 2,6-dimetoksifenol (DMP) daima olmamakla beraber daha iyidir. Para-fenilendiamin, lakkazın yaygın bir substratıdır; siringaldazin sadece ortak bir substrattır. Böylece lakkaz polifenoller, metoksi substitue fenoller, diaminleri ve geniş bir grup bileşiği oksitleyebilir. *Neurospora crassa* laccase (Germann 1988) sadece para ve orto-difenoller verimli bir şekilde oksitler. *Pyricularia oryzae* dan elde edilen lakkaz, daha önce belirtilen substitue monofenoller substrat olarak kullanamaz. *Cerrena unicolor* ve *Trametes versicolor* kaynaklı lakkazlar meta-substitue fenoller değişen oranlarda oksitlerler. *Cerrena unicolor* kaynaklı lakkaz para-substitue fenoller en yüksek derecede oksitlerken *Trametes versicolor* lakkazı orto-substitue fenoller en yüksek derecede oksitler. Immobilize edilmiş ticari bir lakkazın meta, orto ve para-substitue metoksifenoller, klorofenoller ve krezoller indirgeyebildiği gösterilmiştir. Fakat bu üç tip fenolden elde edilen substitue fenoller farklı sırada ve miktardadır.

Farklı mantarlardan elde edilmiş farklı lakkazların birçok farklı reaksiyonu katalizlediği tespit edilmiştir. Yapılan kapsamlı çalışmalar neticesinde tüm mantar kökenli lakkazların metoksifenolik asitleri, farklı ölçüde de olsa oksitleyebildiği kesinleşmiştir. Lakkazların oksitleme ölçüsü, pH değerine bağlı olarak değişmektedir. Lakkazlar, vanilik asiti dekarboksilatlayarak metoksikinona dönüştürebilmektedirler. Semikinonların lakkaz tarafından katalizlenen reaksiyonlar sonucunda otomatik olarak oksitlenmesi, oksijenin aktifleşmesine neden olur. Lakkaz, 2,6-dimetoksi-1,4-benzohidrokinonu 2-metoksi-1,4-benzohidrokinondan daha verimli oksitleyebilmektedir. Bu, lakkazın DMP' ye daha fazla afinite göstermesi ile ilişkilidir. Lakkazın belirli substratları polimerleştirme ve depolimerleştirme kabiliyetini ispatlamak için damıtılmış lignosulfonatları (Na peritan) kullanılmıştır. Lakkaz tarafından katalizlenen reaksiyonların ürünleri, sıkça oksidatif birleşme yoluyla polimerleşmektedir. Bu tür ürünlerin oksidatif birleşme reaksiyonları,

fenolik substratların C-O ve C-C' dan birleşmeleri ve ayrıca aromatik aminlerin N-N ve C-N' den birleşmeleri sonucunda oluşmaktadır. *Rhizoctonia praticola'* dan elde edilen lakkaz; lakkazların, farklı halojenlenmiş iki fenolün (2,4-diklorofenol ve 4-bromo-2-klorofenol) birleşmesini katalizleme yeteneğini göstermek için kullanılmıştır. Lakkazın katalizlediği reaksiyonlar, asimetrik formasyonda üç dimerin oluşumuna yol açmıştır. Kağıdın ağartılması gibi endüstriyel proseslerde organoklorin bileşikleri oluşmaktadır. Bu bileşikler klorinlenmiş fenoller, katekoller içerir. *Coriolus versicolor'* dan elde edilen lakkazın klor iyonları açığa çıkartarak kloru uzaklaştırdığı gösterilmiştir. *Trametes villosa* ve *Trametes hirsuta* kökenli lakkazlar yağ asitlerini ve reçine asitlerini belirli bir dereceye kadar modifiye edebilirler. Yağ asitlerindeki linoleik, oleik ve pinoleik asitler azalırken reçine asitlerindeki konjüge reçine miktarında azalma gözlenmiştir. Lakkaz ayrıca substrattaki eterik bağı, glikol-b-guaçil eter (lignin bileşiklerine örnek) , bölme kabiliyetine de sahiptir. Lakkaz tarafından oldukça yavaş oksitlenen fenolik bileşiklerden, son dönemde *Trametes versicolor* kökenli lakkazın depolama stabilitesinin artırılmasında ve lakkaz aktivitesinin korunmasında faydalanılmıştır. Stabilitesi artırılmış lakkaz teknolojik öneme sahiptir, çünkü lakkazın kullanıldığı birçok potansiyel uygulama alanı mevcuttur(Bar 2001).

### 2.4.3. Lakkaz Moderatör Sistemler

Moderatörler, elektron taşıyıcı olarak görev alan küçük molekül yapısına sahip bileşiklerdir. Moderatör enzim tarafında oksitlendikten sonra enzimatik cepten çıkarak enzimin cebine uygun olmayan boyuttaki substratı oksitler. Bu durumu inceleyen D'acunzo ve ark. (2002) fenolik yapılar üzerinde yaptıkları araştırmalar sonucunda Şekil 2.14' de gösterilen mekanizmayı desteklemişlerdir.

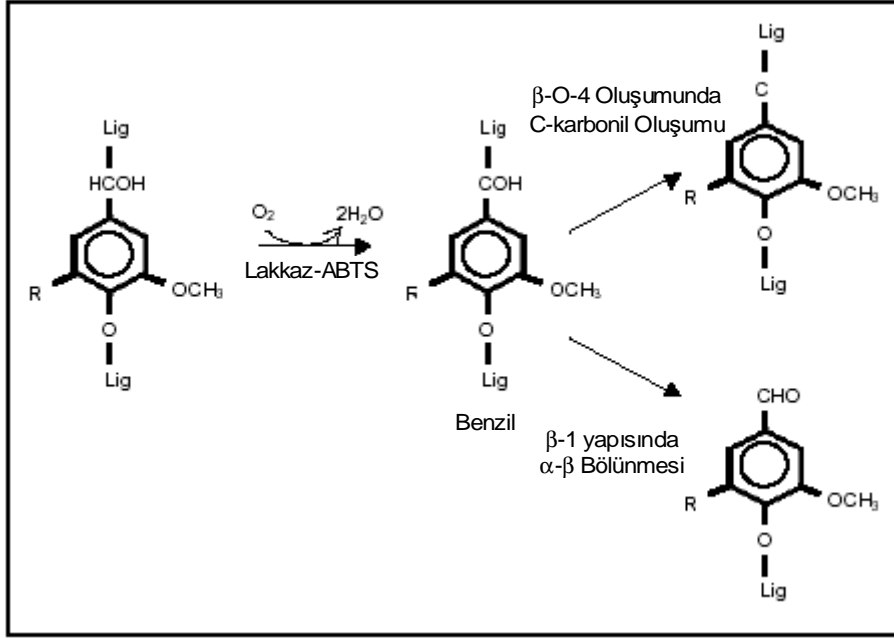


**Şekil 2.14** Lakkaz moderatör oksidasyon sisteminin katalitik reaksiyon şeması (D'acunzo ve ark. 2002).

Lakkaz moderatör sistemler (LMS) aslında odun hamur özünün biyolojik ağartılması için geliştirilmiştir ve Bourbonnais ve Paice (1990)' in ABTS (2-2' azinobis(3-etilbenziazolin-6-sulfonat))' yi ilk defa moderatör olarak kullanması ile ortaya çıkmıştır. Lakkazların, odunun biyolojik parçalanmasında görev almaları düşünülmüşse de bu enzimlerin düşük oksidasyon potansiyeli göstermeleri ve enzim boyutunun substrata tamamen difüzyon edememesi nedeniyle kullanım alanları sadece fenolik bileşiklerle kısıtlanmıştır. Şekil 2.15' te görüldüğü gibi, söz edilen moderatör bileşiklerin varlığında bu enzimlerle yapılan uygulamalar, fenolik olmayan lignin modelindeki bileşiklere karşı yüksek oksidasyon kapasitesine ulaşmasıyla neticelenmiştir.

Aromatik metil grupların, benzil alkollerin, poliçiklik aromatik hidrokarbonların oksidasyonunda ve tekstil boyarmaddelerinin ağartılmasında LMS başarıyla kullanılmıştır.

Çevre Koruma Ajansı (ABD) tarafından seçilen 16 bileşikle ve diğer ulusal enstitüler tarafından zehirli olarak değerlendirilen bileşiklerle yakından ilişkisi olan çeşitli poliçiklik aromatik hidrokarbonlar, LMS tarafından uzaklaştırılabilmektedir. Oksidasyon ürünleri olarak farklı derecelerde poliçiklik aromatik hidrokarbon kuinonlar oluşmaktadır.



**Şekil 2.15** Fenolik olmayan lignin modeli bileşiklerin LMS ile oksidasyonu (Bar 2001).

LMS' in oduna karşı aktiviteleri iki temel faktöre bağlıdır. Birincisi, enzimin redoks potansiyeli ve ikincisi, moderatörün oksidasyonundan oluşan radikalin stabilitesi ve reaktivliğidir. Farklı organizmalardan alınan farklı lakkazların değişik moderatörlerle ve değişik substratlarla tepkimelerinin çeşitlilik gösterdiği bilinmektedir. Bu nedendir ki farklı lakkazların farklı moderatör bileşiklerle denenerek araştırılması zorunludur.

LMS için yaklaşık olarak 100 değişik potansiyel moderatör bileşik olduğu tespit edilmiştir, fakat ABTS ve HBT en yaygın kullanılanlarıdır. Son dönemde fenol, anilin, 4-hidroksibenzoik asit ve 4-hidroksibenzil alkol gibi doğal moderatörlerle LMS üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Doğal moderatörlerin yaygın olarak kullanılan ABTS ve HBT kadar verimli olduğu kanıtlanmıştır. Geçiş metal komplekslerin lakkaz ile birlikte kullanıldığı bir metoda göre kimyasal hamur özünün delignifikasyonundan bahsedilmiştir (Bar 2001).

Trametes villosa esaslı lakkaz enzimi ile yapılan çalışmada TEMPO, ABTS, HBT, HPI gibi farklı moderatörlerin etkileri incelenmiştir. Bu moderatörler arasında TEMPO en etkili moderatör olarak tespit edilmiştir. İyonik mekanizma

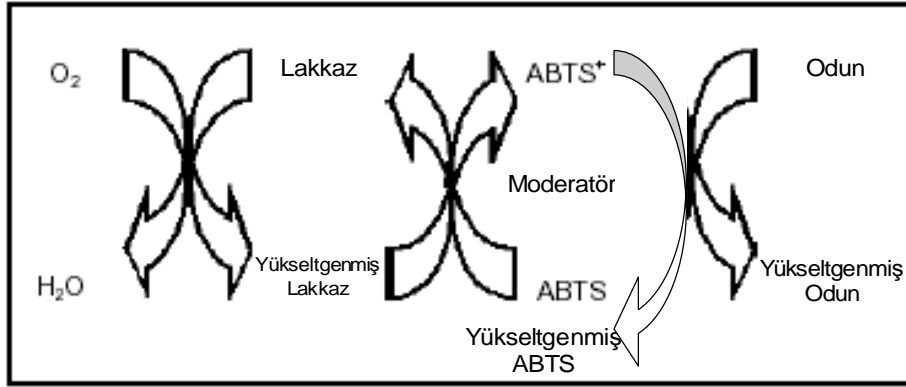
doğrultusunda tepkime verdiği tespit edilmiştir. Elektron transferi mekanizması ile hareket eden ABTS orta derecede iken HBT ve HPI moderatörlerinin radikal mekanizmasına göre tepkimeye katıldıkları belirlenmiştir. Ancak moderatörlerin etki derecelerinin substrat tipi ve yapısı ile enzim çeşidine bağlı olarak değişiklik gösterebileceği unutulmamalıdır (Fabbrini ve ark. 2002).

#### 2.4.3.1. Moderatör ABTS

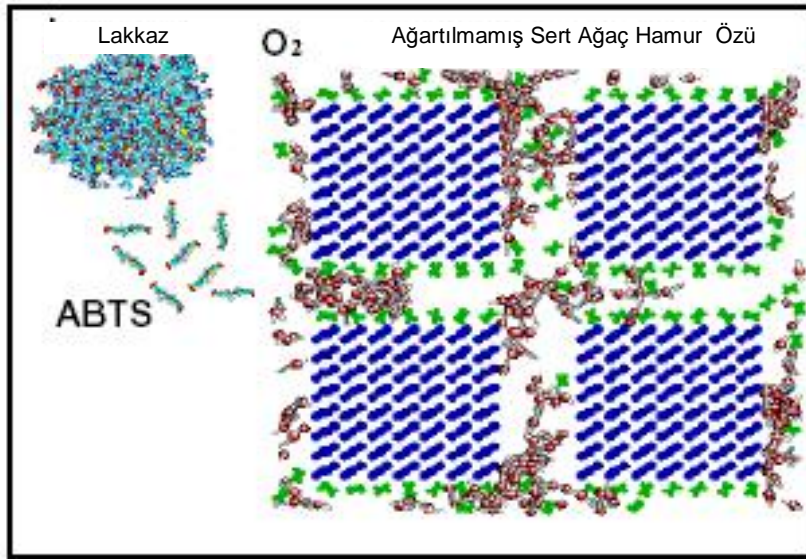
Lakkazın, ABTS bileşimini oksitleyebildiği bilinmektedir çünkü enzim aktivitesinin ölçülmesinde kullanılmaktadır. Bourbonnais ve Paice, *Coriolus versicolor*' dan elde edilen lakkazın ABTS varlığında fenolik olmayan bileşikleri de indirgemıştır. Lakkaz/ABTS ile reaksiyona giren veratril alkol vertaldehide oksitlenmiştir ancak ABTS olmayan ortamda oksidasyon gerçekleşmemiştir. Benzer şekilde ABTS<sup>+</sup> radikal katyonunun varlığında reaksiyon oluşmazken ABTS' in lakkaz tarafından oksitlenmesi ile koyu yeşil ve kararlı ABTS<sup>+</sup> ortaya çıkmaktadır. Böylece enzim ve moderatörün reaksiyon esnasında ortamda bulunması gerektiği anlaşılmıştır.

Şekil 2.16' da görüldüğü gibi lakkaz, ABTS' i kararlı bir katyon radikal oluşturmak üzere yükseltger. Hamur özündeki lignin uzaklaştırılmasında ABTS' in rolü tam olarak anlaşılamamıştır fakat ABTS katyon radikalın, kalan hamur özündeki lif duvarı ile hücre duvarından içeri giremeyecek genişlikteki lakkaz molekülü arasında bir elektron taşıyıcısı olarak çalıştığı önerilmektedir (Şekil 2.17). ABTS<sup>+</sup> ve ya ABTS dikatyonunun oksidasyonu gerçekleştirdiği düşünülmektedir. (Bar 2001, Chakar 1999). Ancak endüstriyel anlamda ABTS kullanımını engelleyebilecek bir unsur maliyetinin yüksek olmasıdır. Lakkaz/ABTS sistemi ile ilgili karşılaştırmalı araştırmalar yapılmakla beraber farklı moderatör arayışı devam etmektedir (Chakar 1999).





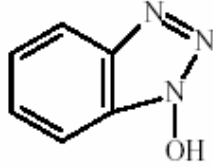
**Şekil 2.16** Lakkazın odun üzerinde oksidatif katalitik davranışını gösteren şema (Bar 2001).



**Şekil 2.17** Ağartılmamış hamur özünün ikincil çeper kesitinin bilgisayar simülasyonu. Lakkaz ve manganaz peroksidazın lif hücre çeperine göreceli boyutları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir (Bar 2001).

### 2.4.3.2. Moderatör HBT

HBT (1-hidroksibenzotriazol Şekil 2.18) NOH kısmı içeren heteroçiklik bir bileşiktir ve lakkaz tarafından yükseltgenirken nitroksit katyon radikali oluşturur. Hamur özünün ağartılması üzerine yapılan denemelerde lakkaz/HBT sistemi iyi sonuçlar vermiştir ve odunda hakim fenolik olmayan  $\beta$ -O-4-bağlı alt üniteleri ve ayrıca  $\beta$ -1 bağlı dimerleri yükseltgeyebilme yeteneğine sahiptir.



**Şekil 2.18** Hidroksibenzotriazol (HBT) (Chakar 1999).

Zille ve ark. (2005), *Trametes villosa* esaslı lakkaz ile HBT moderatörünü kullanarak substitue anilinlerin polimerleşmesini katalizlemeyi başarmışlardır.

Bu moderatör geri dönüşümlü olarak kullanılamamaktadır. Lakkaz/HBT sisteminin nasıl çalıştığı tam olarak anlaşılamamakla birlikte ABTS gibi HBT' nin yapıya girecek kadar küçük olduğu bilinmektedir (Bar 2001).

### 2.4.4. Lakkaz Enzimlerinin Yapısı

#### 2.4.4.1. Saf Enzimlerle Yapılan Çalışmalar

Lakkazlar monomer ve multimer yapıda bakır içeren enzimlerdir. *Podospora anserina* lakkazı, tetramer yapıdaki aynı alt ünitelere sahip multimer enzime bir örnektir. Çizelge 2.5 saf lakkazların özelliklerini de gösteren listesidir. Tipik lakkazların göreceli moleküler kütlesi (Mr) 60.000 ile 80.000 arasındadır.

Bununla beraber *Monocillium indicum* elde edilen lakkazların Mr 100.000, *Aspergillus nidulans* Mr 100.000 gibi istisnalar da mevcuttur.

Bir tek mantar türünün birden fazla sayıda lakkaz enzimi üretebileceği Çizelge 2.5' te gösterilmiştir. Aynı mantar tarafından farklı kültür ortamında farklı izo-enzimler üretilmektedir (Bar 2001).

**Çizelge 2.5** Saf lakkazlar ve özellikleri (Bar 2001 p 12).

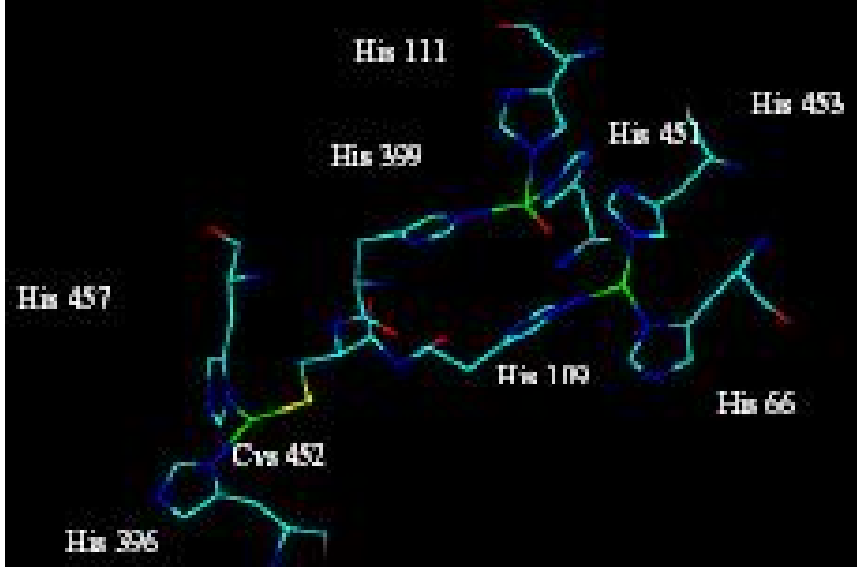
Organizma	İzo-enzim Sayısı	Mk (Da)	Referans
<i>Podospora anserina</i>	3	70 000 80 000 390 000	Thurston, 1994
<i>Neurospora crassa</i>	1	65 000	Germann, 1988
<i>Agaricus bisporus</i>	2	100 000 65 000	Perry, 1993b
<i>Botrytis cinerea</i>	2	72 000 72 000	Thurston, 1994
<i>Phlebia radiata</i>	1	64 000	Saloheimo, 1991
<i>Armillaria mellea</i>	1	80 000	Curir, 1997
<i>Monocillium indicum</i>	1	72 00	Thakker, 1992
<i>Pleurotus ostreatus</i>	2	54 000 59 000 57 000	Palmieri, 1997
<i>Phanerochaete flavido-albans</i>	1	94 000	Perez, 1996
<i>Rhizoctonia solani</i>	4	50 000-100 000	Wahleitner, 1996
<i>Pleurotus ostreatus</i> RK 36	1	67 000	Giardina, 1999
<i>Ceriporiopsis subvermispora</i>	2	71 000 68 000	Fukushima ve Kirk, 1995
<i>Pycnoporus cinnabarinus</i> (a)	1	81 000	Eggert, 1996
<i>Coriolus hirsutus</i>	1	80 000	Shin ve Kim, 1998
<i>Pycnoporus cinnabarinus</i> (b)	1	63 000	Schliephake, 2000
<i>Trametes villosa</i>	1	63 000	Yaver, 1996
<i>Trichoderma</i>	1	71 000	Assavanig, 1992
<i>Marasmius quercophilus</i>	2	61 000	Farnet, 2000

#### 2.4.4.2. Aktif Kısım

Lakkazlar normalde bir monomer molekülünde dört bakır atomu (Cu(II) ) içerirler, fakat seruloplazmin ve askorbat oksidazın her moleküllerinde dört atomdan fazlası vardır. Bu nedenle aktif bölüm üzerinde ve çok bakırlı oksidazların reaktifliği üzerine araştırma yapılması en basit sistem lakkazdır.

UV/görünür ve elektroparamanyetik rezonans spektroskopisini (EPR) kullanarak 3 farklı bakır tespit edilmiştir. Tip 1 bakır, 610nm absorbansta proteine mavi rengini verir ve EPR ile bulunur. Tip 2 bakır mavi renk vermez fakat EPR ile tespit edilir. Tip 3 bakır binükleer konformasyonda bir çift bakır atomu içerir, UV ile tespit edilecek derecede zayıf absorbanası (300nm) vardır ancak EPR sinyali ile bulunamaz .

Aktif olmayan enzimde Tip 1 bakır kısmı Cu(II) türünde mevcuttur. Şekil 2.19' da görüldüğü gibi Tip 1 bakır kısmı genellikle iki histidine iki azot ile ve sülfüre sistin ile bağlanmıştır. Tip 1 bakırdaki sülfür bağı lakkaza tipik mavi rengini verir. Molekül geometrisi, eksen pozisyonunda substratın yerleşmesi için boşluk olan, değiştirilmiş trigonal koordinasyon olarak tanımlanmıştır. Tip 1 bakırın yüksek redoks potansiyeli nedeniyle de substratın bağlanarak oksidasyonun meydana geldiği birimdir (Claus 2004). Bu koordinasyon, Cu(I) ve Cu(II) türlerinin normal koordinasyonlarına göre bir ara form olduğundan sıra dışıdır. Bakır sadece üç atoma bağlanmıştır.



**Şekil 2.19** Top-çubuk modeli ile bakır atomlarının ve *Coprinus cinereus* lakkazın aktif kısmındaki Tip 2 bakır bağlarının koordinasyonu gösterilmektedir. (Bar 2001). Yeşil renk bakır, sarı sülfür ve kırmızı oksijen atomlarını sembolize etmektedir.

Bar (2001) tarafından aktarıldığına göre Leontievsky' in yaptığı çalışmalarda birçok klonlanmış lakkaz geni, kristalografik yapısı bilinen askorbat oksidaz ile karşılaştırılmıştır. Yapı, Tip 2 ve Tip 3 bakırların üç çekirdekli merkezde birbirlerine çok yakın olduğunu göstermiştir (Claus 2004). *Coprinus cinereus* lakkazdaki Tip 2 bakır kısmının kristalografik yapısı (Şekil 2.19) belirtilmiştir (Bar 2001). T2/T3 kısmındaki bakır atomları, His-X-His motifleri ile korunan sekiz histidine bağlanmıştır. İki T3 atomu altı histidinle, diğer T2 atomları kalan histidinlerle bağ yapmıştır (Şekil 2.19). Bir hidroksit bağı bir çift T3 atomuna köprü yapar (Şekil 2.19 kırmızı) ve güçlü anti-ferromanyetik birleştirme özelliği sayesinde T3 çiftinin EPR ile tespit edilememesinden sorumludur (Bar 2001, Claus 2004).

*Aspergillus nidulans* dışındaki klonlanmış lakkaz zincirlerinde on histidin ve bir sistin artıkları bakır bağları bulunur. Bu korunmuş sistin ve histidin artıkları, fenolik substrattan alınan elektronların T1 bakır kısmından üç çekirdekli T2/T3 kısmına iletilmesini sağlayan yolu oluşturur. Üç çekirdekli kısım, suyun

açıya çıkması için gerekli elektronların moleküler oksijene bağlandığı kısımdır (Bar 2001, Claus 2004).

Lakkazın kristal yapısı, dairesel (Şekil 2.20) üç merkez içeren monomerik bir molekül olduğunu göstermektedir (Bar 2001). Tüm mavi bakır oksidazlarda olduğu gibi, moleküler mimarilerinde b-çubuk üniteleri (Şekil 2.21a) mevcuttur. Üçüncü merkez, dört sarmal bölgede olduğu gibi  $\beta$ -sandviç konformasyonundadır (Şekil 2.21b).



**Şekil 2.20** Coprinus Cinereus lakkaz Cu-2 kristalografik yapısı (Bar 2001).



**Şekil 2.21 a)**  $\beta$ -çubuk



**b)**  $\beta$ -sandviç

Ducros ve arkadaşlarının C. Cinereus lakkaz (Cu-2 çıkartılmış) için  $\beta$ -çubuk (a) ve  $\beta$ -sandviç (b) konformasyonları tanımlanmıştır (Bar 2001).

Lakkazların reaksiyon mekanizması dioksijenin suya indirgenmesi ve bunun beraberinde dört tek-elektronlu oksidasyonunun substratı indirgemesi tartışmaya yol açmaktadır. “iki yönlü- ping pong bi-bi” kinetiği önerilmiştir. Bu, mekanizma birden fazla ürün, birden çok substratlı reaksiyon içerir. Yeni substratlar enzime bağlanmadan önce başlangıçtaki ürünlerin açığa çıkarılması söz konusudur (Bar 2001).

Xu (1996) farklı mantar lakkazlar ve fenol, anilin, benzenotoller, vb gibi farklı substratları kullanarak karşılaştırmalı bir çalışma yapmıştır. Substrat ve enzim arasında transfer edilen ilk elektronun dış-alan mekanizması ile yönetildiğini kanıtladı. Metil yada metoksi grupları gibi küçük orto-substitüelerin sterik etkisi, elektronik etki ile karşılaştırıldığında oldukça düşük önemleri olduğu ortaya çıkmıştır. Xu (1996) lakkazdaki Tip 1 bakır kısmının yaklaşık derinliğinin 10Å olduğunu hesaplamıştır (Bar 2001).

Lakkazdaki aktif kısmın redoks potansiyelini Tip 1 bakırın bağ ve koordinasyon geometrisinin belirlediği kabul edilmektedir (Bar 2001).

#### **2.4.5. Lakkaz Enziminin Biyo-Teknolojik Kullanım Alanları**

Lakkazlar, geniş endüstriyel uygulama alanına sahiptir. Kağıt endüstrisinde, şarabın rengini kaybetmesinin önlenmesinde, çevre atıklarının etkisiz hale getirilmesinde, boyarmaddelerin oksidasyonunda, kimyasal ara bileşiklerin enzimatik dönüştürülmesinde ve odundan kimyasal eldesinde kullanılmaktadır. Lakkazlar potansiyel uygulamalardan ticari kullanıma geçmeden önce pahalı olmayan enzim kaynağının elde edilmesi şarttır. Lakkazların potansiyel endüstriyel uygulamaları ligninin uzaklaştırılmasında, hamur özünün ağartılması ve zehirli çevre atıklarının etkisiz hale getirilmesinde yoğun çalışmalar devam etmektedir (Bar 2001).



#### **2.4.5.1. Biyo-Ağartma**

Çevresel etkenler, hamur özü işletmelerini klorlu ağartmaya alternatif metot arayışına itmiştir. Lakkaz ve manganaz peroksidaz gibi mantar esaslı odun parçalayan enzimler ile biyolojik ağartma araştırılmıştır. Her iki enzim de hamur özünün parlaklığını arttırmaktadır. ABTS yada HBT varlığında odun modelindeki fenolik olmayan bileşiklerin lakkaz tarafından bu tür moderatörler kullanılarak oksitlenebilmesi, LMS ' ine olan ilgiyi arttırmıştır.

Ksilanaz ön-ağartması dünyada birçok işletmede kullanılmaktadır, fakat bu teknoloji sayesinde en fazla %20 kazanç sağlanmaktadır. Ağartma esnasında oluşan lakkaz *Trametes versicolor* kökenlidir. Lakkaz hamur özündeki lignini kısmen uzaklaştırır. Kısa bir reaksiyon süresince etkilidir, hafif oksijen basıncı ile ve düşük moleköl ağırlığına sahip elektron taşıyıcısı sayesinde oksidatif döngü gerçekleşebilir (Bar 2001).

#### **2.4.5.2. Atık Suların Dekolorizasyonu ve Zehirli Maddelerden Arındırılması**

Endüstriyel atık sulardan fenolik maddelerin uzaklaştırılması uygulamada önemli bir problemdir. Çünkü bu bileşiklerin bir çoğu zehirlidir ve içme yada sulama suyuna karışması sağlığı tehdit eder. Fenolik atık maddeler fenoksi herbisitler ya da ahşap koruyucuları gibi tarımsal aktivitelerden; petrokimyasallar, boyama ve tekstil atık suları, kağıt endüstrisinin oluşturduğu atıklar ya da organik kimyasallardan kaynaklanıyor olabilir (Bar 2001).

Atık suların serbest enzimlerle arıtılmasında karşılaşılan temel güçlük pH değişimine, sıcaklığa karşı dayanıksız olmalarıdır. Fenolik maddeler üzerinde, diğer enzimler gibi ortamda peroksit varlığına ihtiyaç duymadan etkili olması lakkazı avantajlı kılar. Ayrıca enzimin stabilitesini arttırmak adına serbest lakkaz farklı birçok materyal ile immobilize edilmiştir.

Azo- ve trifenilmetan boyarmaddeleri endüstride yaygın kullanılır fakat biyolojik olarak parçalanmazlar ve bu nedenle boyama atık sularında yaygın olarak bulunurlar. Çoğu durumda rengin uzaklaştırılması lignin peroksidaz ve manganaz peroksidaz aktiviteleri ile gerçekleştirilir. *Pycnopus sanguineus* kökenli lakkaz lignin parçalayan tek enzimdir ve boyarmaddelerin renginin uzaklaştırılmasında başarılı olduğu kanıtlanmıştır.

*P. cinnabarinus*' dan elde edilen lakkazın, C.I. Reactive Blue 19, Direct Red 16 and Acid Blue 113 bileşiklerini içeren boyarmaddelerin parçalanmasını sağladığı ispat edilmiştir (Bar 2001).

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Enzimler, Kimyasal Maddeler ve Su

Bu çalışmada kullanılan enzimler (EC 1.10.3.2) lakkaz esaslı Denilite IIS (Novozymes Firması) ve yine lakkaz esaslı Premlite 6S (Nuy Tekstil) enzimlerdir.

Denilite IIS enzimi *Aspergillus* mikroorganizmasından elde edilmiştir. İçerdiği lakkaz 120 LAMU/g kuvvetindedir. Lakkaz enzimi yanı sıra uygun mediatör sistem ihtiva etmektedir. Denim sektöründe indigo boyarmaddelerinin dekolorizasyonunda bitim işlemlerinde kullanılmak amacıyla üretilmiştir. Toz halindedir. Optimum çalışma şartları pH 4,0-5,0 değerleri arasındadır ve bu aralıkta enzim verimi %80-90 olarak belirtilmiştir. 50-70°C aralığında enzimin %80-90 verimle çalıştığı belirtilmiştir.

Saf lakkaz enzimi EC 1.10.3.2 *Trametes versicolor* esaslı biyo-kimyasaldır ve Fluka'dan temin edilmiştir. İçerdiği lakkaz aktivitesi 20 birim/mg olarak belirtilmiştir. Üretici firma tarafından 1 birim, pH 4,5 ve 25°C' de 1µmol katekolü dakikada dönüştüren enzim miktarı olarak teyit edilmiştir. Toz formunda açık bej renkli enzimin depolama şartı -20°C' dir.

Premlite 6S lakkaz esaslı bir enzimdir. Lakkaz enzimi ile birlikte tampon madde ihtiva etmektedir. Kirli beyaz toz halindedir. Denim mamullerdeki indigo boyarmaddeyi uzaklaştırarak taş yıkama efekti vermeyi hedefleyen bir üründür. Optimum pH aralığı pH 4,5- 5,5 ve işlem sıcaklığı 50-70°C ' dir.

Moderatör sistem olarak iki farklı kimyasal ile çalışılmıştır, TEMPO ve VLA. TEMPO Sigma-Aldrich' ten (21400) temin edilmiştir ve kırmızı renkli toz şeklinde serbest radikaldir. VLA ise Fluka' dan (95120) alınmıştır, açık sarı ince toz halinde %97 saflık oranında diğer moderatör bileşiktir.

Kullanılan diğer kimyasal maddeler, hidrojen peroksit ağartmasında kullanılan hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ), soda, stabilizatör, sodyum hidroksit ve enzimatik işlem sırasında pH ayarlamak amacıyla kullanılan sodyum asetat tampon maddesi ve asetik asittir.

Sodyum asetat Reaktif-Horasan Kimya A.Ş. ürünüdür.

Hidrojen peroksit (%50' lik  $H_2O_2$ ) Ak-kim Kimya San. Ve Tic. A.Ş.' den temin edilmiştir. Renksiz, kokusuz, saydam sıvı halindedir.

Asetik asit (%80' lik) Ak-kim Kimya San. Ve Tic. A.Ş.' den temin edilmiştir. Şeffaf renksiz sıvıdır, keskin sirke kokusu verir. Reaksiyon ortamındaki pH' ın 4,5-5,5 aralığında ayarlanmasında kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan sodyum hidroksit (%30-50' lik) ve soda Ak-kim Kimya San. Ve Tic. A.Ş. ürünüdür. Sodyum hidroksit renksiz, kokusuz sıvı şeklindedir ve 1,0M çözeltisinin 20°C' de pH değeri 14' tür.

Hidrojen peroksit ağartmasında kullanılan stabilizatör Stabilizer SOF.TR Liquid (Clariant)' tir. Sarı sıvı halindedir ve nötrdür. Islatıcı etkisi mevcuttur.

Deneylerde kullanılan su işletme suyudur. pH değeri 7,0–7,7 aralığında değişmektedir.

Ayrıca pamuklu kumaştaki haşılı uzaklaştırmak üzere yapılan enzimatik haşıl sökme işleminde, aşağıda belirtilen kimyasal maddeler kullanılmıştır.

Nearzyme 610 (Nearchimica), kahve rengi nonyonik alfa amilaz esaslı sıvı haşıl sökme enzimidir. Optimum pH aralığı pH 5-8,5' tur. Uygun çalışma sıcaklığı 30-75°C arasındadır.

Nearfil FT-BS (Nearchimica) temin edilen nonyonik tensioaktif maddedir. Hidroglükol çözeltisidir.

Lubriful LV, deterjan ve süspansiyon özellikleri gösteren kıvamlı beyazımtırak nonyonik yumuşatıcı maddedir. %1' lik çözeltisinin pH değeri  $7,5 \pm 1$  dir. pH stabilitesi 2-12 arasındadır.

Kimyasal maddelerin tamamı laboratuvar şartlarında muhafaza edilmiştir. Enzim numuneleri laboratuvar kondisyon odasında normal şartlar altında %65 nem 20°C sıcaklıkta Vindon nem-sıcaklık ayarlama sistemi ile muhafaza edilmiştir.

### **3.1.2. Kumaş**

Bu çalışmada %100 pamuklu düz bez ayağı dokusunda akrilik haşılı kumaş kullanılmıştır. Ham kumaş 112 g/m<sup>2</sup> ağırlığında, 158 cm enindedir. Atkı ve çözgü iplikleri Ne 30/1 %100 pamukludur. Atkı sıklığı 26 tel/cm, çözgü sıklığı 29 tel/cm' dir.

### **3.1.3. Kullanılan Cihazlar**

Haşılı sökümüş numunelerin enzim işlemlerinin gerçekleştirildiği cihaz, laboratuvar numune boyamalarında kullanılan Ahiba Nuance Eco (Datacolor)' dur. Sıcaklık aralığı 20-80°C ve 15 adet 300ml kapasiteli tüp mevcuttur. Isıtma, dört adet kızılötesi lamba sayesinde yapılmaktadır. Sıcaklık kontrolü, referans tüpteki sensör vasıtasıyla yapılmaktadır. 15 adet tüpün dairesel olarak konumlandırıldığı cihazın dönüş hızı 50 rpm' dir ve dönüş yönü dakikada bir ters yöne değişmektedir. Isıtma hızı 4 °C/dk' dir.

Hidrojen peroksit ağartma denemelerinin yapıldığı cihaz Washtec-P&P A2 (Roaches)' dir. 500 ml kapasiteli toplam 16 adet tüpün sıcak su içerisinde dairesel hareket ettiği sistem mevcuttur. Maksimum çalışma sıcaklığı 95°C' dir. Dönüş hızı 40±2rpm' dir.

Su ve çözelti pH ölçümlerinde Seveneasy pH (Mettler Toledo) elektronik pHmetre kullanılmıştır. Elektronik pHmetrenin kalibrasyonu her kullanımdan önce yapılmıştır.

Sıvı kimyasalların ölçümünde EDP Plus EP-1000 (Rainin) elektronik pipet kullanılmıştır. 10-1000 $\mu$ L aralığında dozajlamaya imkan tanıyan elektronik pipet sayesinde 1mL' den küçük değerlerin hassas ölçülerek çözeltilere ilave edilmesi mümkün olmuştur.

Emdirme yöntemine göre yapılan deneyler Werner Mathis AG (Tip Nr VFM32592) numune fuları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Bazı deneylerde işlem yapılan çözeltilere 1,5bar basınçlı 1000ml/dk akışı ile oksijen beslenmiştir. Çözeltilere ozon verilerek yapılan deneyler ise Opal Ozon jeneratörü ile 1,5bar basınçlı 1000ml/dk oksijen beslenerek ozon oluşturulmuştur.

Kondisyon odasındaki sıcaklık ve nem ayarlayıcı kabin Vindon 5594, WI, BS950, RC1 (Vindon Scientific Ltd.)' dir. Kabin, ortam sıcaklığının 20°C ve neminin %65 oranında sabit tutulmasını sağlamaktadır. Sıcaklık kontrolü Eurotherm 2132 kontrol modülü vasıtasıyla yapılmaktadır.

### 3.2. Yöntem

Deneyler daha önce belirtilen numune makinelerinde işleme alınmıştır. Çektirme yöntemine göre çalışılmıştır. Beyazlık tespiti için hazırlanan deney numuneleri 2,5 g – 5g' dir. Her deney iki tekrarlı yapılmıştır ve bu numunelerin ortalaması kullanılmıştır.

Ham kumaştaki haşılın uzaklaştırılması amacıyla enzimatik haşıl sökme işlemi yapılmıştır.

Enzimatik haşıl sökme esnasında kumaş, 1/10 flotte oranında 2 g/L Lubrifil LV, 2 g/L Nearfix FT-BS ve 2 g/L Nearenzyme 610 kullanılarak 60°C sıcaklıkta 30 dk işlem görmüştür. Ardından 5dk 50°C durulama, 30 dk 70°C' de kurutma ve 30 dk soğuk kurutma yapılmıştır.

### 3.2.1. Enzimatik ve Konvansiyonel Ağartma İşlemlerinin Yürütülmesi

Enzimatik işlem deneylerinin yapıldığı cihaz Ahiba Nuance Eco (Datacolor)'dur. Deneyler öncelikle değişken faktör olarak sadece sıcaklık, sadece pH ve sadece süre değiştirilerek serilendirilmiş ve enzimin verimli çalışması için uygun şartlar tespit edilmeye çalışılmıştır. Enzim konsantrasyonunda farklı değerler üzerinde çalışılmış ve elde edilen beyazlık dereceleri tespit edilmiştir.

Enzimatik işlem, hidrojen peroksit öncesinde bir ön işlem olarak kullanıldığında daha düşük hidrojen peroksit konsantrasyonu ile aynı beyazlık derecesine ulaşıp ulaşılamayacağı sorgulanmıştır. Bunun için önce farklı konsantrasyonlarda enzimatik işlem gören numuneler, beyazlık değerleri ölçüldükten sonra hidrojen peroksit ağartmasına tabi tutulmuştur. Bu aşamada en düşük hidrojen peroksit konsantrasyonu ile optimum beyazlık elde edilmesi hedeflenmiştir. Enzimatik işlem sonrasında yapılan farklı hidrojen peroksit konsantrasyonu ile yapılan ağartmalar neticesinde elde edilen beyazlık dereceleri değerlendirilmiştir. Hidrojen peroksit ağartması Washtec-P&P A2 (Roaches) cihazında yapılmıştır.

Oksijen ve ya ozon ile işlem gören numunelerde, sabit sıcaklık ve oksijen akışı (1000ml/dk , 1,5bar) çözeltiliye direkt olarak gönderilmiştir.

Emdirme yönteminde ise alınan flotte oranı %90-100 olacak şekilde işlem gören numuneler uygun sıcaklıkta ve sürede işleme alındıktan sonra sıcak su ile çalkalanıp yıkanarak asılarak kurutulmuş ve beyazlıkları ölçülmüştür.

### 3.2.2. Gerçekleştirilen Enzimatik ve Konvansiyonel Ağartma Reçeteleri

Enzimatik işlem 1/20 flotte oranında farklı pH, sıcaklık, süre ve konsantrasyonlarda denemeler şeklinde yapılmıştır. Uygun pH aralığı 4,5-5,5 arasında tespit edilmiştir. Uygun pH aralığında işlem yapabilmek amacıyla

asetik asit ve sodyum asetat tampon maddesi kullanılmıştır. Asetik asit miktarı suyun pH değeri tespit edildikten sonra 0,5-1 ml/L ilave edilerek istenen değere göre ayarlanmıştır. pH değerinde oluşabilecek dalgalanmaları engellemek için 1g/L sodyum asetat kullanılmıştır. Enzimatik işlem sonrasında deney numuneleri 85-90°C sıcak suda 10dk yıkanmış ve bol su ile durulanmıştır. Numuneler laboratuvar şartlarında asarak kurutulmuş ve beyazlık ölçümleri yapılmıştır.

Enzimatik işlemler neticesinde elde edilen değerler, enzimatik işlemin ardından yapılan hidrojen peroksit ağartması ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Enzimatik işlemin hidrojen peroksit öncesinde yapıldığında, daha düşük hidrojen peroksit konsantrasyonu ile beyazlık derecesinde artış olup olmayacağı sorgulanmıştır.

Hidrojen peroksit reçetesinde pH 10-11 aralığında olacak şekilde 1g/L soda ve 1g/L sodyum hidroksit kullanılmıştır. 1ml/L stabilizatör ilave edilerek 0,5-3g/L aralığında değişen hidrojen peroksit konsantrasyonlarında denemeler yapılmıştır. Flotte oranı 1/15' tir. Numuneler 90°C' de 1 saat işlem gördükten sonra kaynar suda 15dk yıkanmış ve asılarak kurutulmuştur. Ardından beyazlık ölçümleri alınarak enzimatik işlem sonucunda elde edilen değerlerle karşılaştırılmıştır.

### **3.2.3. Değerlendirme İçin Beyazlık Tespiti**

Yapılan tüm deneylerin beyazlık ölçümleri Uludağ Üniversitesi Uygulama Laboratuvarı' nda alınmıştır. Macbeth Color Eye (Gretag Machbeth) spektrofotometresi ile beyazlık ölçüm programı Optiview-Lite versiyon 1.9 kullanılmıştır. D65/10° ile numunelerin 3 farklı noktasından alınan ölçümlerin ortalaması değerlendirilmiştir. Beyazlık derecesi, Stensby ve/ve ya Berger 76 cinsinden ölçülmüştür.



## 4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Lakkaz esaslı enzimlerin haşılı uzaklaştırılmış pamuklu dokuma kumaşı ağartması için en uygun koşullar araştırılmıştır. Enzimlerin en uygun çalışma pH, sıcaklık, süre ve konsantrasyonları araştırılmıştır. Ham kumaşın beyazlık derecesi 56 Stensby olarak ölçülmüştür. Deneyler neticesinde elde edilen beyazlık derecesi ancak %10 düzeyindedir ki, bu oran ticari değer taşımamaktadır.

### 4.2. pH Değişiminin Enzimatik Beyazlatma Üzerinde Etkisi

Çizelge 4.1’de Denilite IIS için ve Çizelge 4.2’de Premlite 6S için bu iki farklı enzime uygulanan farklı pH değerleri görülmektedir.

**Çizelge 4.1** pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).

Deney No	Parça no:	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	25	DENILITE IIS	0,3	4	50	20	61,8
2	B25	-	0	4	50	20	62,6
3	26	DENILITE IIS	0,3	5,5	50	20	60,5
4	B26	-	0	5,5	50	20	62,4
5	27	DENILITE IIS	0,3	7	50	20	62
6	B27	-	0	7	50	20	62,8

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ile enzimatik ağartma

**Değişken:** pH değeri

**Çizelge 4.2** pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Premilite 6S).

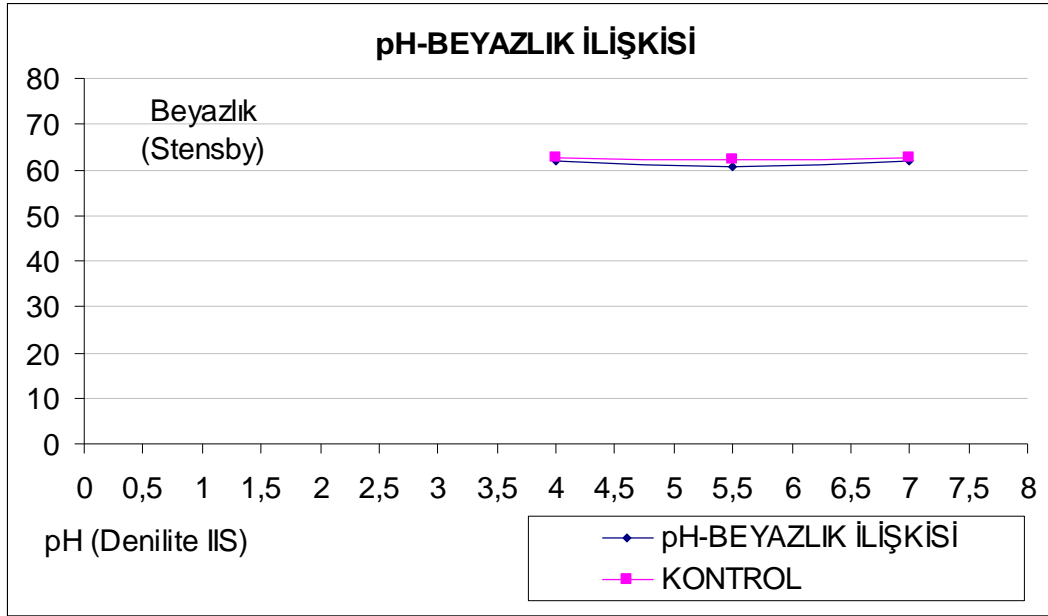
DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	28	PREMILITE 6S	0,3	4	50	20	62,3
2	B <sub>28</sub>	-	0	4	50	20	63,3
3	29	PREMILITE 6S	0,3	5,5	50	20	60
4	B <sub>29</sub>	-	0	5,5	50	20	62,1
5	30	PREMILITE 6S	0,3	7	50	20	62,1
6	B <sub>30</sub>	-	0	7	50	20	62,6

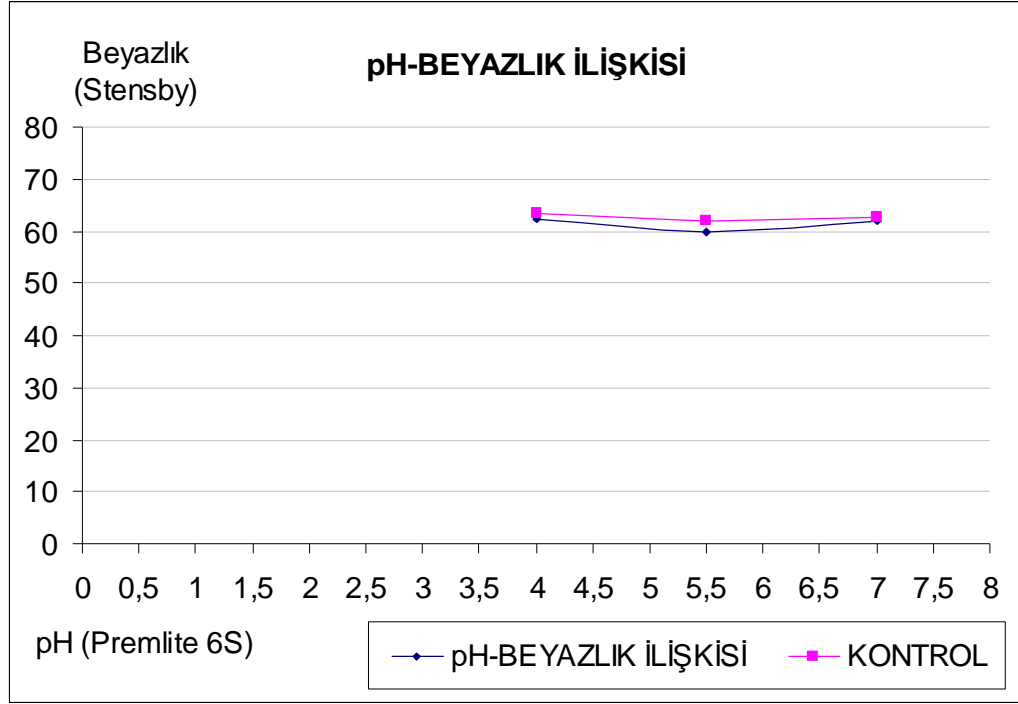
Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Premilite 6S ile enzimatik ağartma

**Değişken:** pH değeri

Premilite 6S ve Denilite IIS için en uygun pH değerleri 5-5,5 aralığı olarak belirlenmiştir (Şekil 4.1 ve Şekil 4.2).

**Şekil 4.1** pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).



**Şekil 4.2** pH değerinin beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S).

Lakkaz esaslı bu ticari enzimlerin yalnız kullanılması durumunda pamuklu kumaşta beyazlama değil, hafif bir miktar sararma gözlenmiştir. Bu durum, Tzanov ve ark. (2003b) tarafından yapılan çalışmada da vurgulanmıştır. Lakkazın, ortamda uygun substratlar bulunması durumunda renkli maddeler oluşturabileceği bilinmektedir. Bunun nedeni, tam olarak anlaşılamamışsa da, nitrojensiz flavon bileşiklerden kaynaklanabileceği sanılmaktadır. Bu bileşiklerde üç halka molekülü bulunur, iki aromatik halka merkezdeki heteroçiklik halka ile birbirine bağlanır. Pamuktaki odunsu kalıntıların lakkaz için substrat olarak görev yaptığı da düşünülebilir. Lakkazın pamuğa renk veren maddelerin bir kısmını daha farklı renkli bileşiklere dönüştürdüğü ve oluşan bu renkli bileşiklerin daha sonraki işlemlerde daha kolay uzaklaştırılabileceği düşünülmüştür.

### 4.3. Sıcaklığın Beyazlık Üzerinde Etkisi

Çizelge 4.3' te Denilite IIS için 40°C, 50°C, 60°C, 65°C ve 70°C gibi farklı sıcaklıklarda işlem gördüğü belirtilmektedir.

**Çizelge 4.3** Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	19	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	40	30	60,4
2	B <sub>19</sub>	-	0	5-5,5	40	30	62,6
3	20	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	50	30	60,9
4	B <sub>20</sub>	-	0	5-5,5	50	30	62,8
5	21	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	60	30	59,5
6	B <sub>21</sub>	-	0	5-5,5	60	30	61
7	22	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	65	30	59,7
8	B <sub>22</sub>	-	0	5-5,5	65	30	62
9	23	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	70	30	59,6
10	B <sub>23</sub>	-	0	5-5,5	70	30	61,9

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Sıcaklık

Çizelge 4.4' te aynı sıcaklık değerlerinde Premlite 6S isimli lakkaz esaslı enzimin deney bilgileri yer almaktadır.

**Çizelge 4.4** Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S).

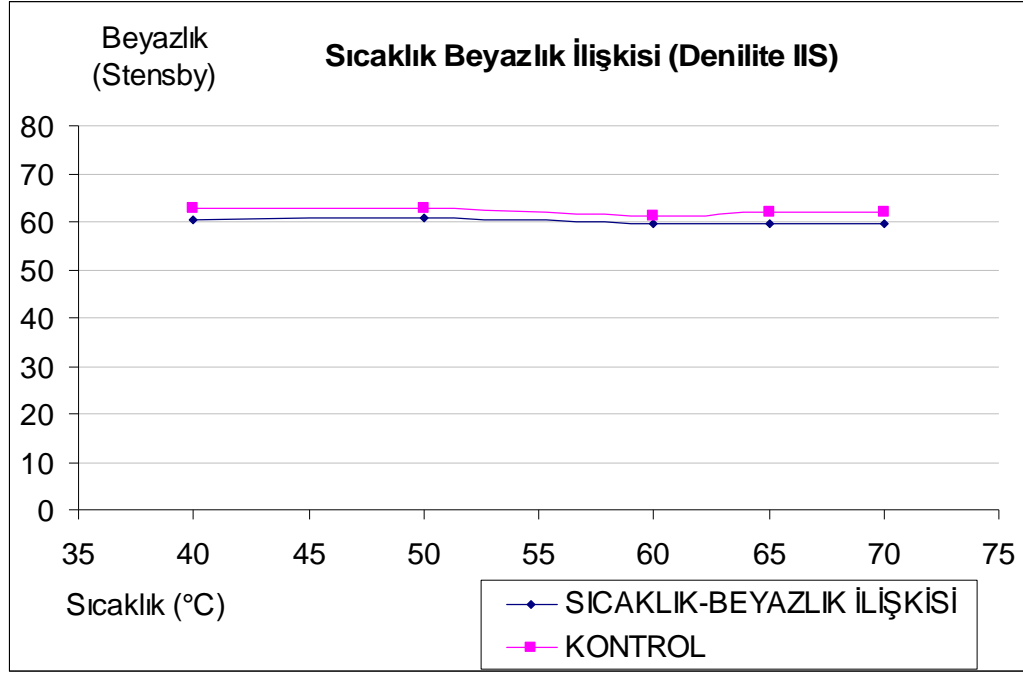
DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	13	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	40	30	60,8
2	B <sub>13</sub>	-	0	5-5,5	40	30	62,1
3	14	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	50	30	61,3
4	B <sub>14</sub>	-	0	5-5,5	50	30	62,9
5	15	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	60	30	59,8
6	B <sub>15</sub>	-	0	5-5,5	60	30	62,5
7	16	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	65	30	59,7
8	B <sub>16</sub>	-	0	5-5,5	65	30	62,9
9	17	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	70	30	59,9
10	B <sub>17</sub>	-	0	5-5,5	70	30	63

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Premlite 6S ile enzimatik ağartma

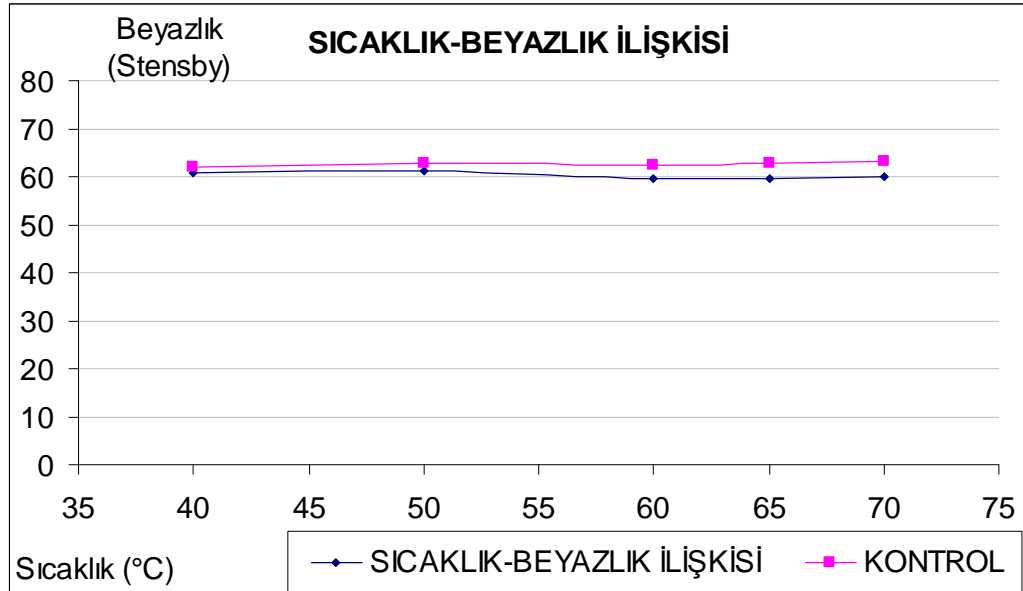
**Değişken:** Sıcaklık

Sıcaklığın enzimlerin verimliliği üzerine etkisini anlamak üzere Denilite IIS için Şekil 4.3 ve Premlite 6S için Şekil 4.4 incelenirse 50°C dolaylarında ölçüm sonuçlarının biraz daha olumlu olduğu görülmektedir. Premlite 6S ile elde edilen sonuçlarda diğer enzimden biraz daha belirgin bir değişim söz konusudur. Aynı sıcaklık değerlerinde enzimsiz flottede elde edilen sonuçlar ile enzimli numunelerin sonuçları karşılaştırıldığında, aralarındaki farklılık enzimsiz numunelerin daha beyaz olduğunu göstermektedir. Dolayısıyla tek başına enzim kullanımının beyazlık derecesini belirgin şekilde arttıracaklarını iddia etmek mümkün değildir. Ancak 50°C ve biraz üzerindeki sıcaklıklarda enzimli numunelerin çizdiği eğrinin biraz daha düşük beyazlık değerleri vermesi nedeniyle enzimlerin bu bölgede daha etkili çalıştıklarını belirtmek mümkündür.



**Şekil 4.3** Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).

Enzimlerin ılıman şartlarda çalıştığı, yüksek sıcaklıklarda protein yapısı ile üç boyutlu konfigürasyonun bozularak aktif kısmının zarar gördüğü daha önce açıklanmıştı.



**Şekil 4.4** Sıcaklığın beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S).

#### 4.4. İşlem Süresinin Beyazlık Üzerinde Etkisi

Daha uzun reaksiyon süresinin beyazlamaya olumlu etkisi olup olmayacağıın yanı sıra en yüksek verimin mümkün olan en kısa işlem süresi içerisinde tespit edilmesi amacıyla farklı sürelerde her iki enzim ile denemeler yapılmıştır.

**Çizelge 4.5** Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS)

Deney No	Parça no:	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	31	DENILITE IIS	0,3	5-5,5	50	10	60,7
2	B <sub>31</sub>	-	0	5-5,5	50	10	63
3	32	DENILITE IIS	0,3	5-5,5	50	15	61,1
4	B <sub>32</sub>	-	0	5-5,5	50	15	63,4
5	33	DENILITE IIS	0,3	5-5,5	50	20	61,7
6	B <sub>33</sub>	-	0	5-5,5	50	20	63,8
7	40	DENILITE IIS	0,3	5-5,5	50	30	61,9
8	B <sub>40</sub>	-	0	5-5,5	50	30	63,7

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Süre

Çizelge 4.5' te Denilite IIS ve Çizelge 4.6' da Premlite 6S üzerinde farklı işlem süreleri ile yapılan deneyler görülmektedir.

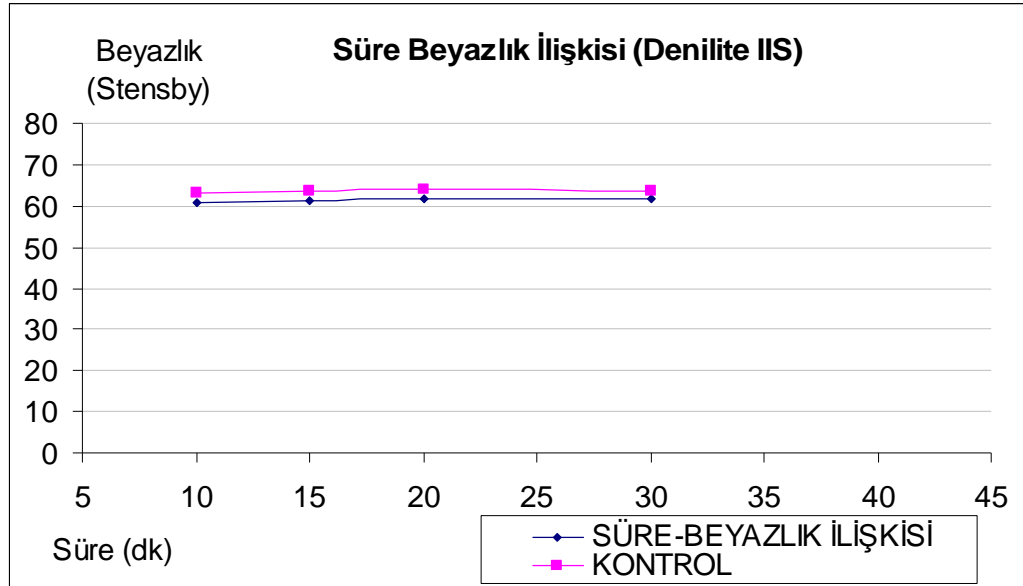
**Çizelge 4.6** Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S)

Deney No	Parça no:	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	31	PREMILITE 6S	0,3	5-5,5	50	10	59,7
2	B <sub>31</sub>	-	0	5-5,5	50	10	61,8
3	32	PREMILITE 6S	0,3	5-5,5	50	15	60,4
4	B <sub>32</sub>	-	0	5-5,5	50	15	62
5	33	PREMILITE 6S	0,3	5-5,5	50	20	60,7
6	B <sub>33</sub>	-	0	5-5,5	50	20	62,7
7	40	PREMILITE 6S	0,3	5-5,5	50	30	60,6
8	B <sub>40</sub>	-	0	5-5,5	50	30	62,8

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Premlite IIS ile enzimatik ağartma

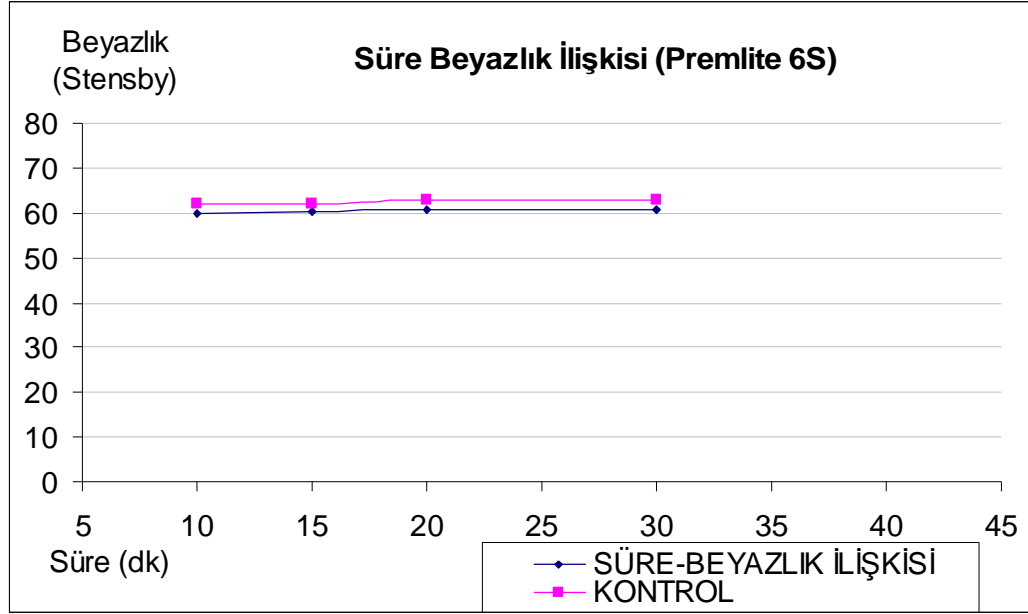
**Değişken:** Süre

**Şekil 4.5** Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS)

Enzimlerin yalnız başına ağartma etkisi gözlenmemiştir (Şekil 4.5 ve Şekil 4.6). Uzun işlem süresi daha fazla enerji harcanmasına neden olacağından maliyetleri arttırdığı gibi çevreye ve doğal kaynakların harcanması



yönünden de zararlıdır. Uzun işlem süresinin avantajı olmadığından dolayı deneylerin devamında 20 ile 30dk işlem süresi kullanılarak devam edilmesi tercih edilmiştir.



**Şekil 4.6** Sürenin beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S)

#### 4.5. Enzim Konsantrasyonunun Beyazlık Üzerinde Etkisi

Enzimlerle 50°C ve 30dk şartları altında önce 0,3-4g/L arasında değişen konsantrasyonlarda denemeler yapılmıştır (Çizelge 4.7 ve Çizelge 4.8).

**Çizelge 4.7** Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	B <sub>7,8,9</sub>	-	0	5-5,5	50	30	63
2	7	DENILITE IIS	0,3	5-5,5	50	30	61,3
3	8	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	50	30	61,4
4	9	DENILITE IIS	1	5-5,5	50	30	60,2
5	10	DENILITE IIS	2	5-5,5	50	30	59,1
6	11	DENILITE IIS	3	5-5,5	50	30	58,7
7	12	DENILITE IIS	4	5-5,5	50	30	57,7

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu

**Çizelge 4.8** Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S).

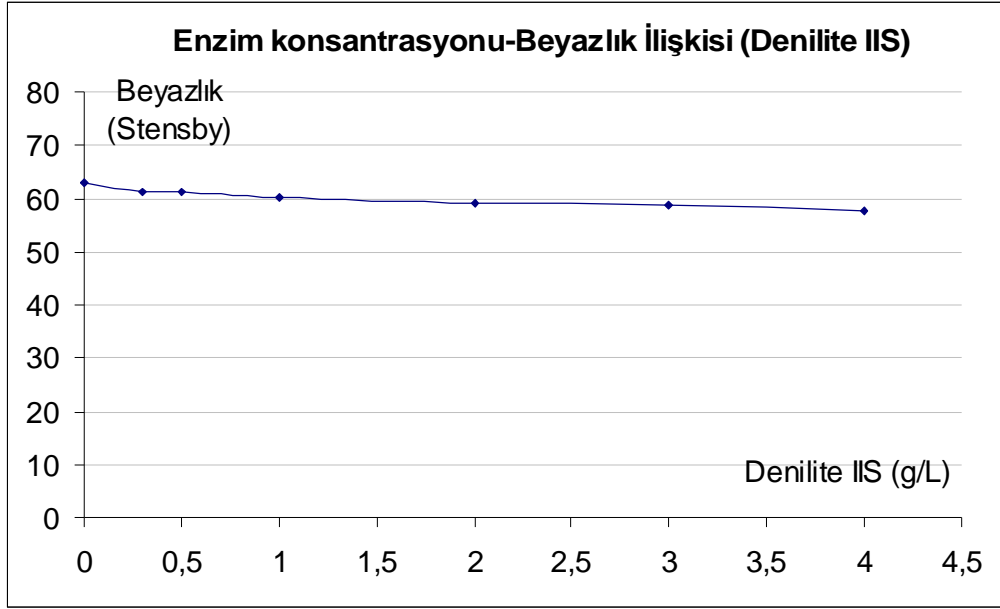
DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	B <sub>1,2,3</sub>	-	0	5-5,5	50	30	62,6
2	1	PREMLITE 6S	0,3	5-5,5	50	30	61,1
3	2	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	50	30	62,3
4	3	PREMLITE 6S	1	5-5,5	50	30	60,9
5	4	PREMLITE 6S	2	5-5,5	50	30	60,1
6	5	PREMLITE 6S	3	5-5,5	50	30	59,1
7	6	PREMLITE 6S	4	5-5,5	50	30	59,3

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

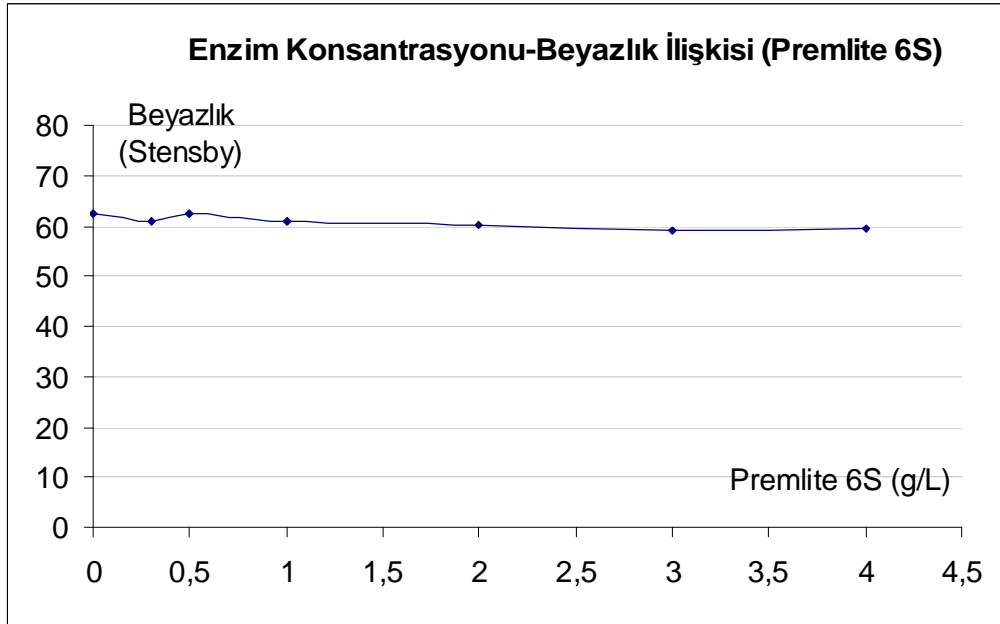
**Yöntem:** Denilite IIS ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu

Elde edilen sonuçlar Şekil 4.7 - Şekil 4.8' de görülmektedir. Her iki enzimle yapılan deneylerde enzim konsantrasyonu arttıkça beyazlık derecesinde azalma gözlenmiştir.



**Şekil 4.7** Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS).



**Şekil 4.8** Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Premlite 6S).

Önceden belirlenen şartlar altında; 50°C ve 30dk işlem süresinde bu kez 0,3-8g/L arasında değişen enzim konsantrasyonları ile işlem yapılmıştır (Çizelge 4.9).

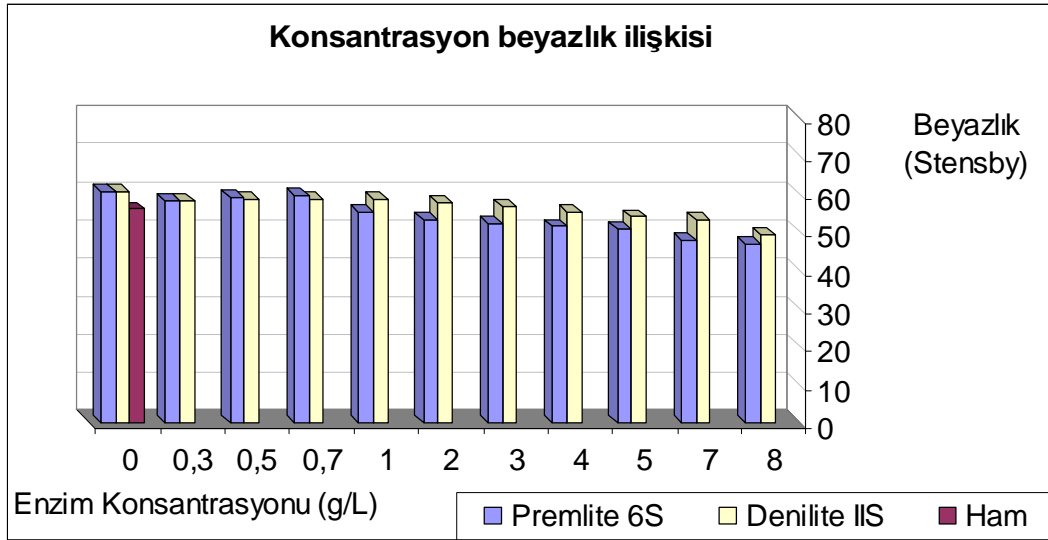
**Çizelge 4.9** Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	HAM	-	-	-	-	-	56
2	1	-	0	5-5,5	50	30	60,7
3	2	PREMLITE 6S	0,3	5-5,5	50	30	58,18
4	3	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	50	30	59,08
5	4	PREMLITE 6S	0,7	5-5,5	50	30	59,8
6	5	PREMLITE 6S	1	5-5,5	50	30	55,3
7	6	PREMLITE 6S	2	5-5,5	50	30	53,48
8	7	PREMLITE 6S	3	5-5,5	50	30	52,5
9	8	PREMLITE 6S	4	5-5,5	50	30	51,55
10	9	PREMLITE 6S	5	5-5,5	50	30	51
11	10	PREMLITE 6S	7	5-5,5	50	30	47,9
12	11	PREMLITE 6S	8	5-5,5	50	30	47
13	12	DENILITE IIS	0,3	5-5,5	50	30	58,2
14	13	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	50	30	58,8
15	14	DENILITE IIS	0,7	5-5,5	50	30	58,7
16	15	DENILITE IIS	1	5-5,5	50	30	58,6
17	16	DENILITE IIS	2	5-5,5	50	30	57,7
18	17	DENILITE IIS	3	5-5,5	50	30	56,6
19	18	DENILITE IIS	4	5-5,5	50	30	55,3
20	19	DENILITE IIS	5	5-5,5	50	30	54
21	20	DENILITE IIS	7	5-5,5	50	30	53,4
22	21	DENILITE IIS	8	5-5,5	50	30	49,3

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ve Premlite 6S ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu



**Şekil 4.9** Enzim konsantrasyonunun beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

Şekil 4.9' a göre enzim konsantrasyonu artışı ile beyazlık derecesinde belirgin azalma görülmektedir. Aynı şekilde Premlite 6S lakkaz esaslı enzimde gözlenen beyazlık derecesinde azalma miktarı, Denilite IIS enziminde gözlenen beyazlık düşüşünden daha fazladır. Beyazlık derecelerinin daha olumlu olduğu konsantrasyon aralığı 0,3-0,7g/L olarak tespit edilmiştir. Bunun üzerine 0,5g/L ve bu değer yakınındaki değerler daha detaylı incelenecektir.

En olumlu değerlerin elde edildiği sıcaklık, süre, konsantrasyon aralıkları ve pH değerleri göz önüne alınarak sıcaklık, işlem süresi ve enzim konsantrasyonu bu aralıklarda değiştirilerek deneylere devam edilmiştir.

60°C sıcaklık ve 20dk işlem süresi ile her iki enzimle denemeler yapılmıştır (Çizelge 4.10).

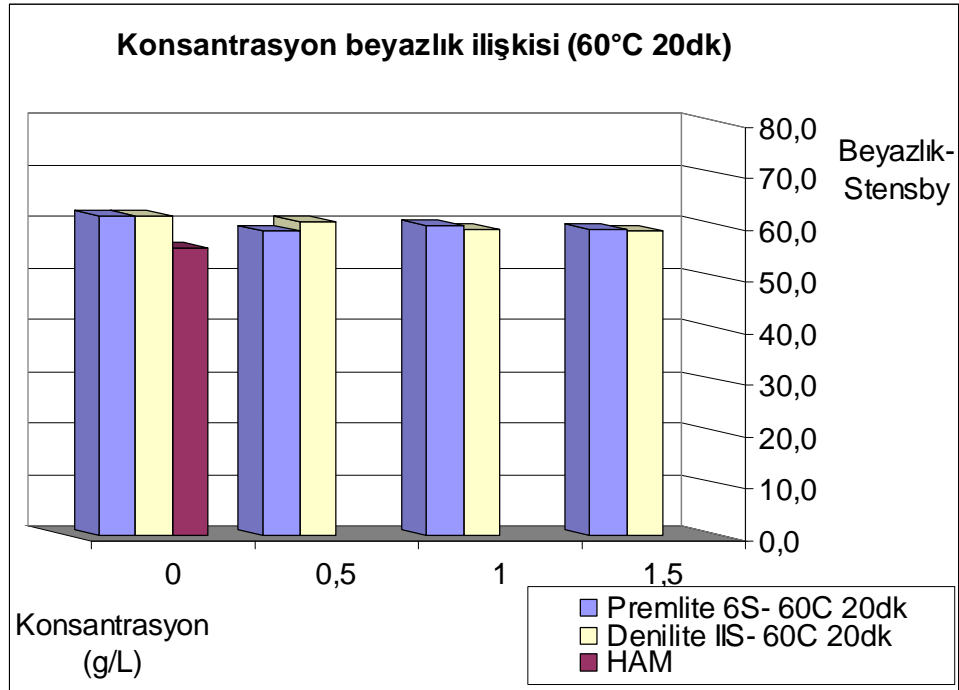
**Çizelge 4.10** Enzim konsantrasyonunun 60°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	HAM	-	-	-	-	-	56
2	225	-	0	5-5,5	60	20	61,9
3	226	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	60	20	59,2
4	227	PREMLITE 6S	1	5-5,5	60	20	60,2
5	228	PREMLITE 6S	1,5	5-5,5	60	20	59,5
6	229	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	60	20	60,8
7	230	DENILITE IIS	1	5-5,5	60	20	59,5
8	231	DENILITE IIS	1,5	5-5,5	60	20	59,2

Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 2,5gr

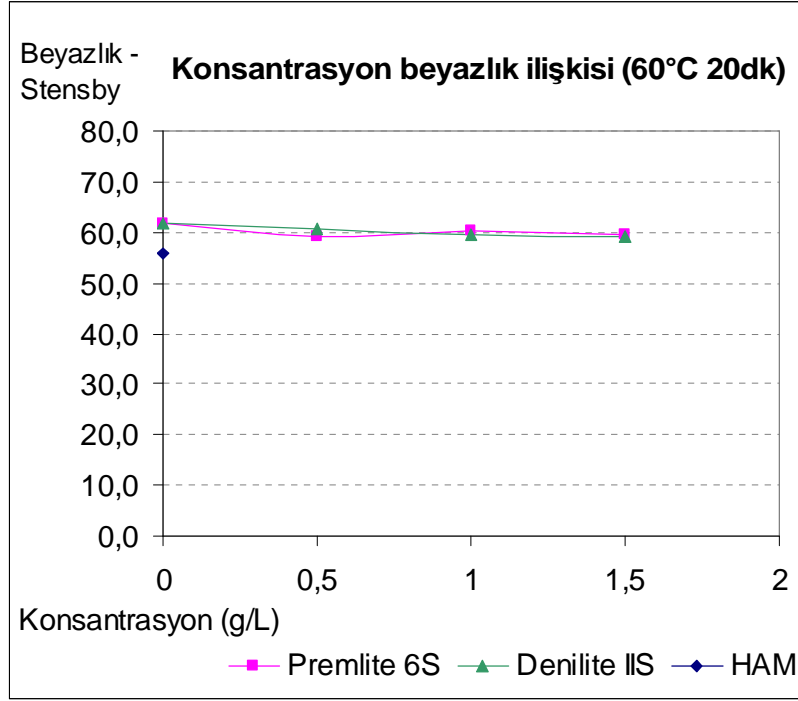
**Yöntem:** Denilite IIS ve Premlite 6S ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu



**Şekil 4.10** Enzim konsantrasyonunun 60°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

60°C' de 20dk işlem gören numunelerin beyazlık değerleri 60 Stensby' in üzerine çıkmamıştır, değerler birbirine yakındır. Sadece enzimin beyazlatma üzerinde olumlu etkisi olduğu söylenememektedir (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11).



**Şekil 4.11** Enzim konsantrasyonunun 60°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

**Çizelge 4.11** Enzim konsantrasyonunun 50°C 30dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	HAM	-	-	-	-	-	56
2	15	-	0	5-5,5	50	30	63,0
3	16	PREMLITE 6S	0,2	5-5,5	50	30	63,2
4	171	PREMLITE 6S	0,4	5-5,5	50	30	60,6
5	17	PREMLITE 6S	0,6	5-5,5	50	30	61,5
6	18	PREMLITE 6S	1	5-5,5	50	30	60,6
7	172	PREMLITE 6S	1,6	5-5,5	50	30	59,2
8	173	PREMLITE 6S	2	5-5,5	50	30	58,4
9	19	DENILITE IIS	0,2	5-5,5	50	30	62,8
10	174	DENILITE IIS	0,4	5-5,5	50	30	60,0
11	20	DENILITE IIS	0,6	5-5,5	50	30	61,6
12	21	DENILITE IIS	1	5-5,5	50	30	61,1
13	175	DENILITE IIS	1,6	5-5,5	50	30	58,5
14	176	DENILITE IIS	2	5-5,5	50	30	59,0

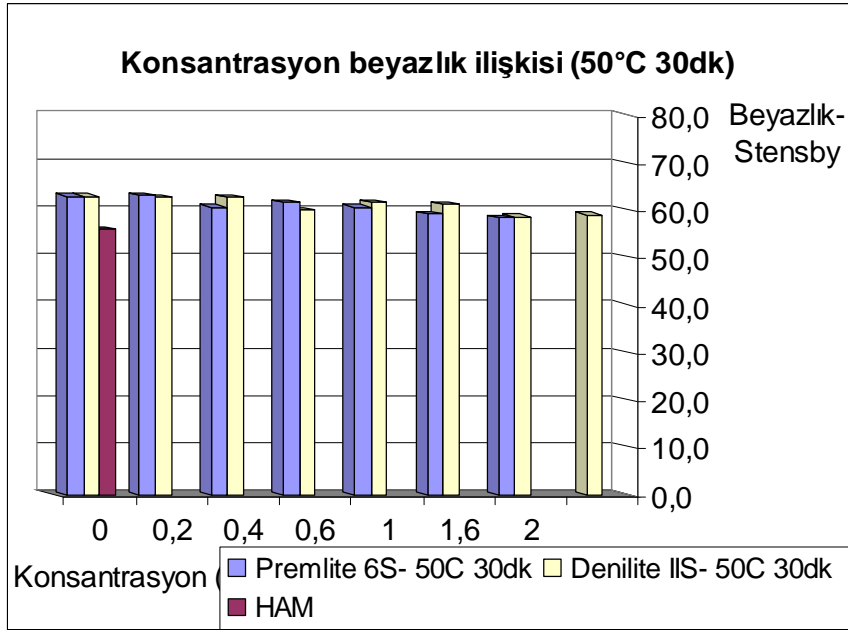
Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 2,5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ve Premlite 6S ile enzimatik ağartma

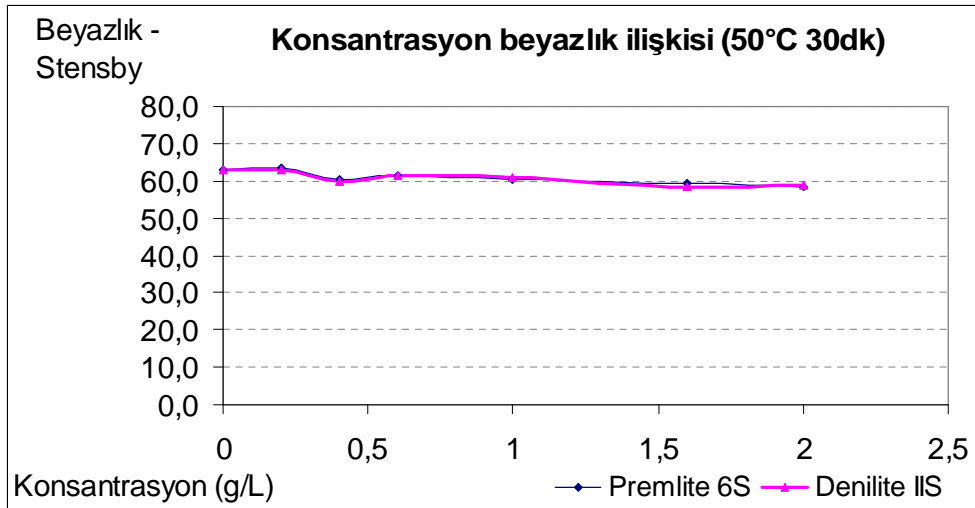
**Değişken:** Enzim konsantrasyonu

Şekil 4.12 ve Şekil 4.13 ' te 50°C ve 30dk, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15' te 50°C ve 20dk, Şekil 4.5.16 ve Şekil 4.17 ' de 50°C 10dk işlem şartları için 0,3-2g/L arasında değişen konsantrasyonlarda yapılmış olan denemelerin sonuçları görülmektedir. 50°C' de farklı işlem sürelerinde 10dk, 20dk ve 30dk işlem sürelerinde elde edilen sonuçlar ortaya koymaktadır ki işlem süresinin beyazlığa belirgin etkisi görülmemekle beraber enzim konsantrasyonundaki artış ile beyazlık derecesinde azalma gözlenmiştir.





**Şekil 4.12** Enzim konsantrasyonunun 50°C 30dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).



**Şekil 4.13** Enzim konsantrasyonunun 50°C 30dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

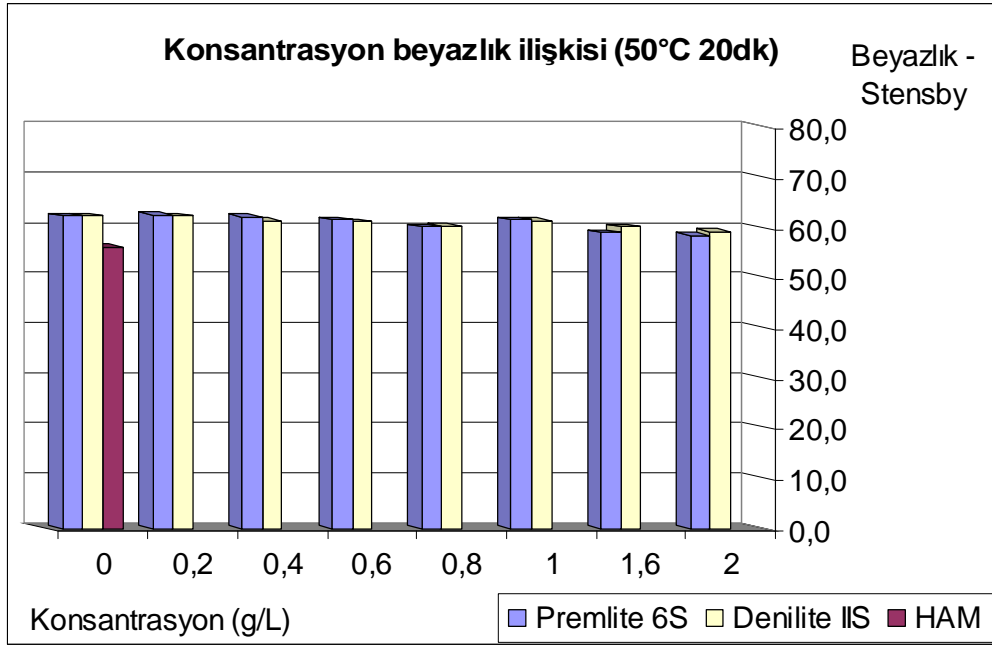
**Çizelge 4.12** Enzim konsantrasyonunun 50°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	HAM	-	-	-	-	-	56
2	96	-	0	5-5,5	50	20	62,2
3	100	PREMLITE 6S	0,2	5-5,5	50	20	62,4
4	130	PREMLITE 6S	0,4	5-5,5	50	20	62,0
5	101	PREMLITE 6S	0,6	5-5,5	50	20	61,6
6	131	PREMLITE 6S	0,8	5-5,5	50	20	60,0
7	102	PREMLITE 6S	1	5-5,5	50	20	61,5
8	132	PREMLITE 6S	1,6	5-5,5	50	20	58,9
9	133	PREMLITE 6S	2	5-5,5	50	20	58,4
10	97	DENILITE IIS	0,2	5-5,5	50	20	62,3
11	126	DENILITE IIS	0,4	5-5,5	50	20	61,5
12	98	DENILITE IIS	0,6	5-5,5	50	20	61,1
13	127	DENILITE IIS	0,8	5-5,5	50	20	60,3
14	99	DENILITE IIS	1	5-5,5	50	20	61,3
15	128	DENILITE IIS	1,6	5-5,5	50	20	60,0
16	129	DENILITE IIS	2	5-5,5	50	20	59,0

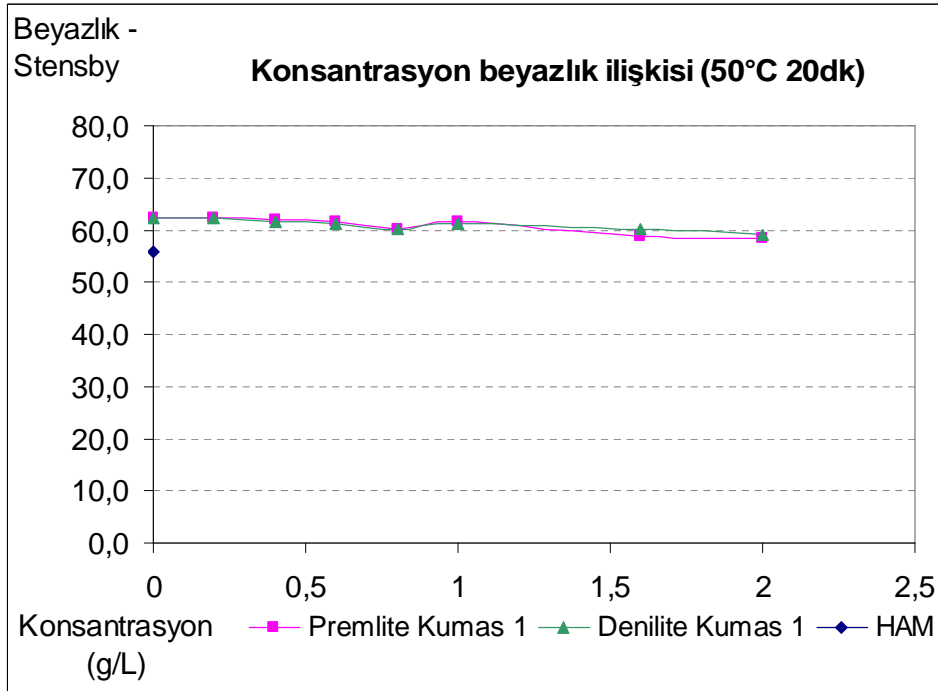
Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 2,5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ve Premlite 6S ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu



**Şekil 4.14** Enzim konsantrasyonunun 50°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).



**Şekil 4.15** Enzim konsantrasyonunun 50°C 20dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

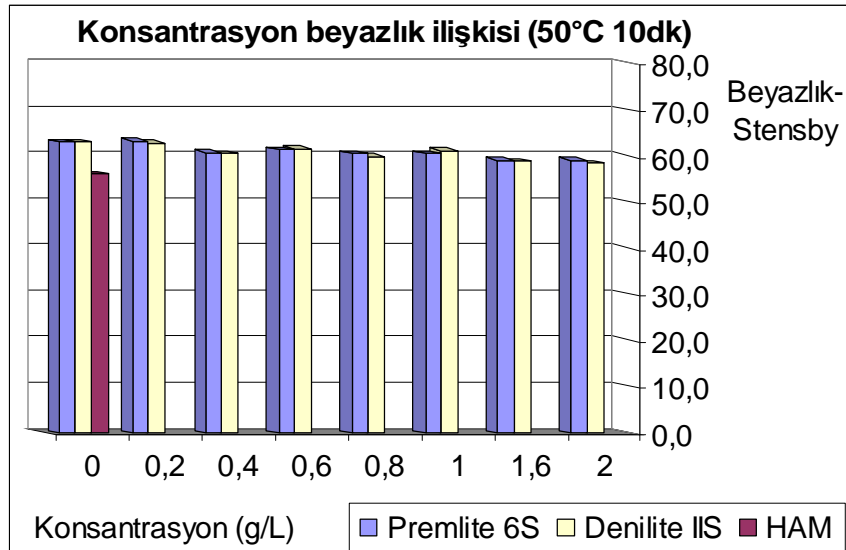
**Çizelge 4.13** Enzim konsantrasyonunun 50°C 10dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	HAM	-	-	-	-	-	56
2	15	-	0	5-5,5	50	10	63,0
3	16	PREMLITE 6S	0,2	5-5,5	50	10	63,2
4	68	PREMLITE 6S	0,4	5-5,5	50	10	60,7
5	17	PREMLITE 6S	0,6	5-5,5	50	10	61,5
6	69	PREMLITE 6S	0,8	5-5,5	50	10	60,5
7	18	PREMLITE 6S	1	5-5,5	50	10	60,6
8	70	PREMLITE 6S	1,6	5-5,5	50	10	59,1
9	71	PREMLITE 6S	2	5-5,5	50	10	59,2
10	19	DENILITE IIS	0,2	5-5,5	50	10	62,8
11	72	DENILITE IIS	0,4	5-5,5	50	10	60,5
12	20	DENILITE IIS	0,6	5-5,5	50	10	61,6
13	73	DENILITE IIS	0,8	5-5,5	50	10	60,0
14	21	DENILITE IIS	1	5-5,5	50	10	61,1
15	74	DENILITE IIS	1,6	5-5,5	50	10	58,9
16	75	DENILITE IIS	2	5-5,5	50	10	58,6

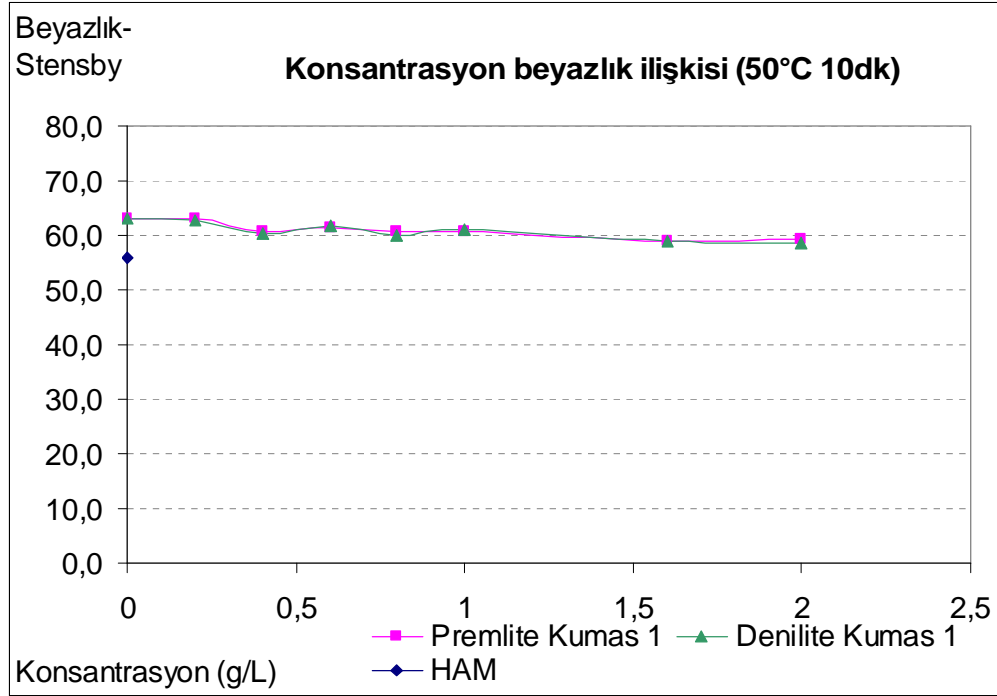
Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 2,5gr

**Yöntem:** Denilite IIS ve Premlite 6S ile enzimatik ağartma

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu



**Şekil 4.16** Enzim konsantrasyonunun 50°C 10dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).



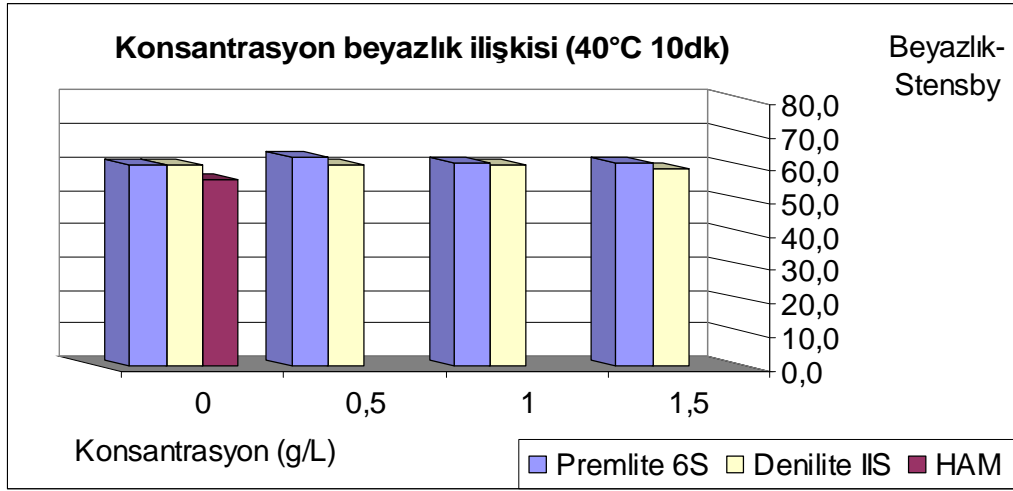
**Şekil 4.17** Enzim konsantrasyonunun 50°C 10dk şartlarında beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

40°C' de 10dk, 20dk ve 30dk süre ile işlem gören numunelerin beyazlık dereceleri Şekil 4.18 – Şekil 4.24 arasında görülmektedir. Ayrıca aynı konsantrasyonda fakat farklı sıcaklıklarda işlem gören numuneler için yüksek sıcaklıkta, örneğin sıcaklık 60°C' de iken daha düşük beyazlık değeri elde edildiği gözlenmiştir. 40°C sıcaklıkta işlem gören numunelerin konsantrasyon ve süre değerleri ele alındığında beyazlık derecelerinde belirgin bir değişiklik gözlenmemiş olması bu sıcaklığın enzimin çalışması için optimum sıcaklık olmadığı, enzimin aktivite olması için düşük olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.24).

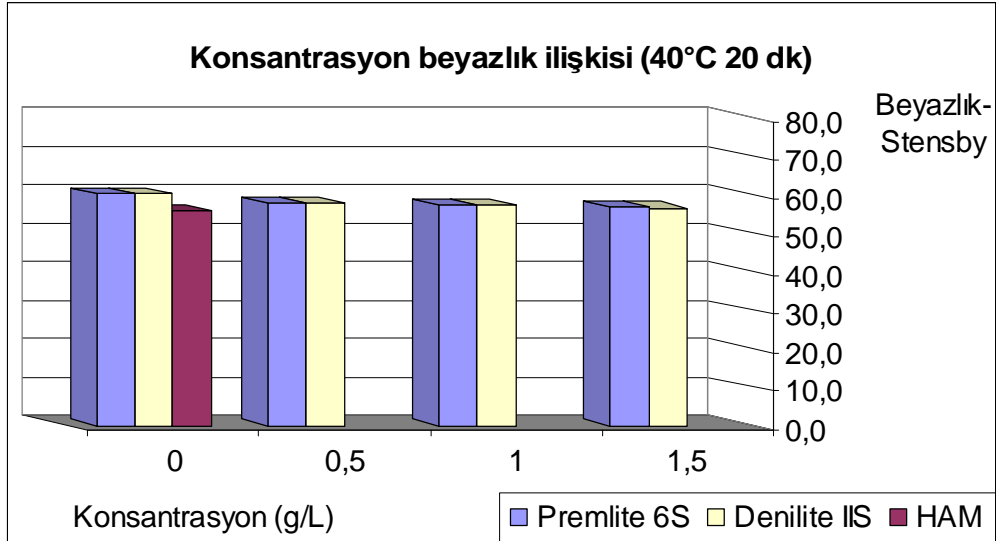
**Çizelge 4.14** Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk, 20dk ve 30dk işlem sürelerinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	BEYAZLIK (Stensby)
1	HAM	-	-	-	-	-	56
2	186	-	0	5-5,5	40	10	60,5
3	183	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	40	10	62,8
4	184	PREMLITE 6S	1	5-5,5	40	10	61,4
5	185	PREMLITE 6S	1,5	5-5,5	40	10	61,1
6	197	PREMLITE 6S	0	5-5,5	40	20	60,4
7	198	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	40	20	57,7
8	199	PREMLITE 6S	1	5-5,5	40	20	57,5
9	200	PREMLITE 6S	1,5	5-5,5	40	20	56,6
10	211	PREMLITE 6S	0	5-5,5	40	30	62,2
11	212	PREMLITE 6S	0,5	5-5,5	40	30	60,7
12	213	PREMLITE 6S	1	5-5,5	40	30	60,6
13	214	PREMLITE 6S	1,5	5-5,5	40	30	56,1
14	186	DENILITE IIS	0	5-5,5	40	10	60,5
15	187	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	40	10	60,9
16	188	DENILITE IIS	1	5-5,5	40	10	60,4
17	189	DENILITE IIS	1,5	5-5,5	40	10	59,5
18	197	DENILITE IIS	0	5-5,5	40	20	60,4
19	201	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	40	20	57,6
20	202	DENILITE IIS	1	5-5,5	40	20	57,1
21	203	DENILITE IIS	1,5	5-5,5	40	20	56,6
22	211	DENILITE IIS	0	5-5,5	40	30	62,2
23	215	DENILITE IIS	0,5	5-5,5	40	30	60,4
24	216	DENILITE IIS	1	5-5,5	40	30	60,0
25	217	DENILITE IIS	1,5	5-5,5	40	30	59,3

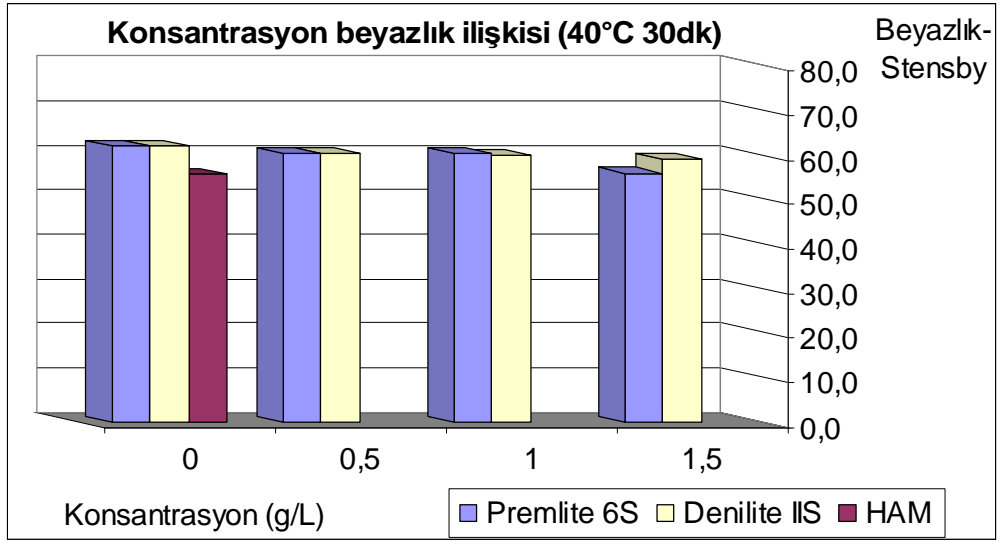
Flotte Oran: 1/20, Kumaş : 2,5gr



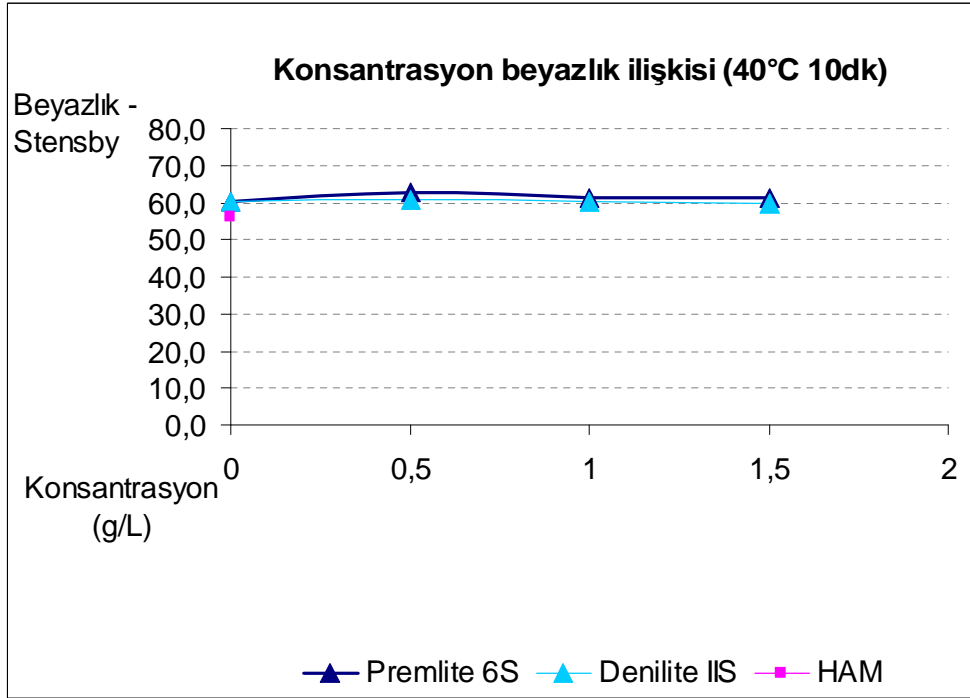
**Şekil 4.18** Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).



**Şekil 4.19** Enzim konsantrasyonunun 40°C 20dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

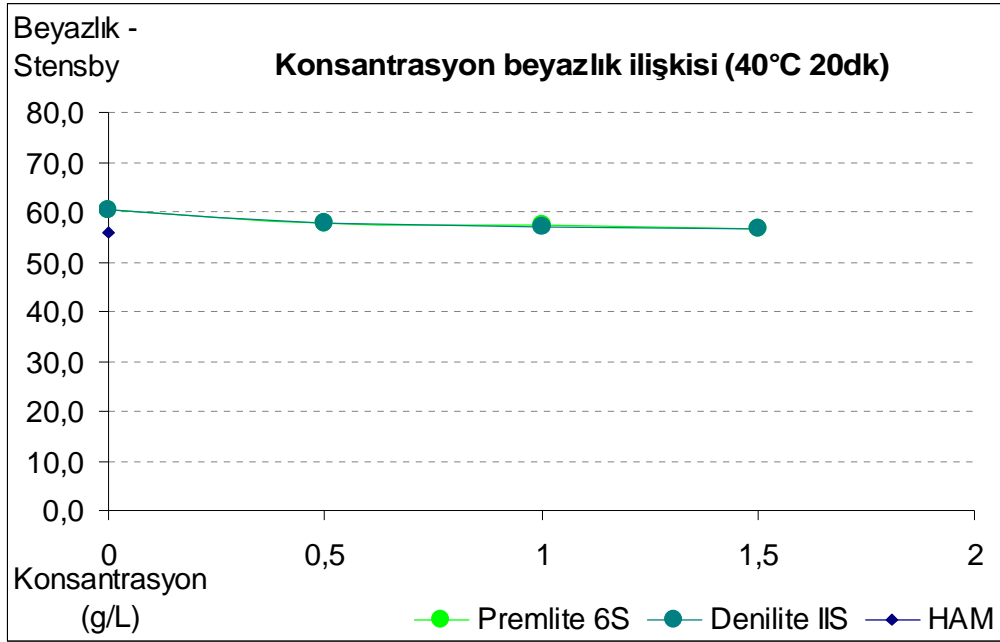


**Şekil 4.20** Enzim konsantrasyonunun 40°C 30dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

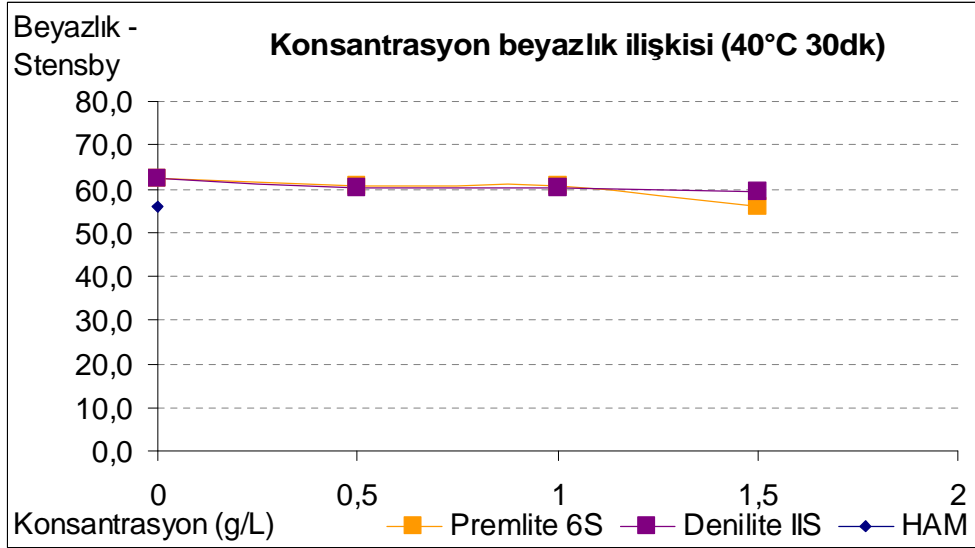


**Şekil 4.21** Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

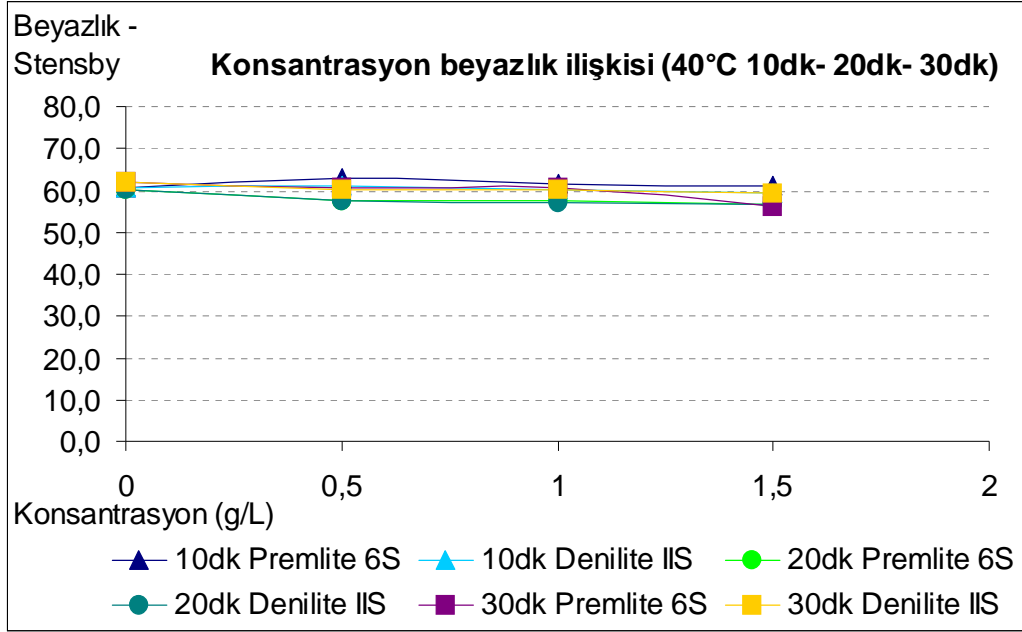




**Şekil 4.22** Enzim konsantrasyonunun 40°C 20dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).



**Şekil 4.23** Enzim konsantrasyonunun 40°C 30dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).



**Şekil 4.24** Enzim konsantrasyonunun 40°C 10dk, 20dk ve 30dk işlem süresinde beyazlık üzerine etkisi (Denilite IIS ve Premlite 6S).

#### 4.6. Açık Ortamda Yapılan İşlemlerin Beyazlık Üzerine Etkisi

Buschle-Diller ve ark. (<http://www.eng.auburn.edu/department/te/ntc/2002/C02-A02.pdf>) tarafından lakkaz enzimleri ile pamuklu tekstillerin ağartmasında, oksijen ilavesiyle lakkaz enziminin verimi arttırılmaya çalışılmıştır. Kapalı tüplerde yapılan deneylere alternatif olarak işlemin açık hava ile teması arttırılacak şekilde beherde karıştırılarak yapılan denemelerin sonuçlarında belirgin bir iyileşme gözlenmemekle beraber daha modern yöntemlerin yardımı ile reaksiyon ortamına oksijen pompalanmasının olumlu etkisi incelenebilir (Şekil 4.25 – Şekil 4.27).

Çizelge 4.15 Oksijenli ortamda iki enzimle yapılan ağartma denemeleri.

ENZİM	DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM (g/L)	ENZİM (gr)	V (ml)	KUMAŞ MİKTARI (gr)	pH ilk enzimli	T (°C)	pH ara kumaşlı	T (°C)	pH son deney son	T (°C)
DENILITE IIS + O <sub>2</sub>	1	N11	0,5	0,025	50	2,5	4,8	49	4,9	55	4,9	42
	2	N12	0,5	0,025	50	2,5						
	3	N13	0,5	0,025	50	2,5						
	4	N14	0,5	0,025	50	2,5						
	5	N15	0,5	0,025	50	2,5						
PREMLITE 6S + O <sub>2</sub>	6	N16	0,5	0,025	50	2,5	5,0	45	5,0	48	5,1	55
	7	N17	0,5	0,025	50	2,5						
	8	N18	0,5	0,025	50	2,5						
	9	N19	0,5	0,025	50	2,5						
	10	N20	0,5	0,025	50	2,5						
DENILITE IIS + O <sub>2</sub>	11	N6	0	0	50	2,5	5,0	45	5,0	50	5,0	50
	12	N7	0,5	0,025	50	2,5	4,8	49	4,9	51	4,9	50
	13	N8	1	0,05	50	2,5	4,8	51	4,8	50	4,9	50
	14	N9	1,5	0,075	50	2,5	4,7	50	4,6	49	4,8	50

Flotte oranı: 1/20, pHsu:7,3 , 1g/L Sodyum asetat ve pH4,-5-5 için Asetik asit

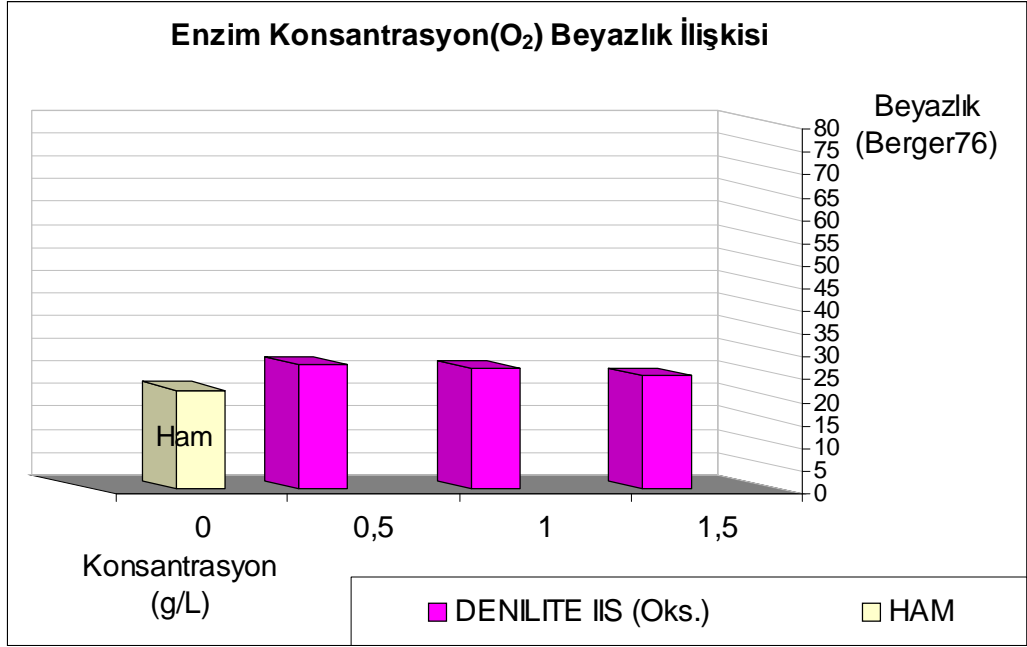
**Konu:** Oksijenli ortamda iki farklı enzimle yapılan konsantrasyon denemeleri

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu

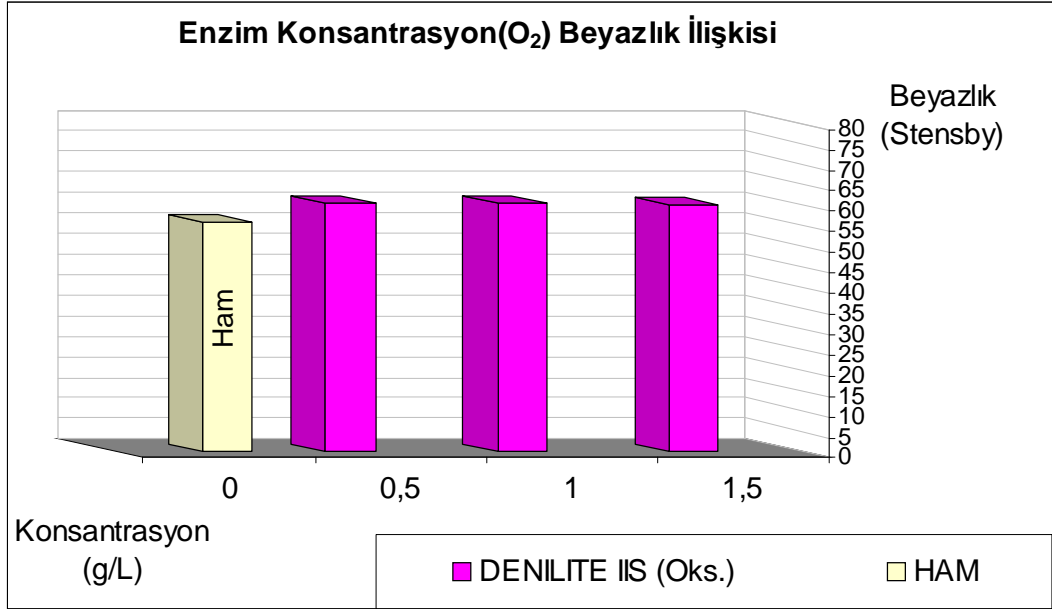
**Çizelge 4.16** Oksijenli ortamda iki farklı enzimle yapılan konsantrasyon denemeleri

Deney No	Parça no:	ENZİM TİPİ	ENZİM (g/L)	ENZİM (g)	Ph HEDEF	SICAKLIK (C)	SÜRE (dk)	pH İLK enzm	pH ARA kms	pH SON son	BEYAZLIK (Stensby)	BEYAZLIK (Berger 76)
1	N11	DENILITE IIS	0,5	0,025	4,5-5	50	20	4,8	4,9	4,9	61,1	27,2
2	N12	DENILITE IIS	0,5	0,025	4,5-5	50	20	4,8	4,9	4,9	60,7	26,9
3	N13	DENILITE IIS	0,5	0,025	4,5-5	50	20	4,8	4,9	4,9	60,9	27,1
4	N14	DENILITE IIS	0,5	0,025	4,5-5	50	20	4,8	4,9	4,9	60,6	26,5
5	N15	DENILITE IIS	0,5	0,025	4,5-5	50	20	4,8	4,9	4,9	60,8	27,1
6	N16	PREMLITE 6S	0,5	0,025	4,5-5	50	20	5,0	5,0	5,1	61,5	28,3
7	N17	PREMLITE 6S	0,5	0,025	4,5-5	50	20	5,0	5,0	5,1	61,2	27,7
8	N18	PREMLITE 6S	0,5	0,025	4,5-5	50	20	5,0	5,0	5,1	61,2	28,0
9	N19	PREMLITE 6S	0,5	0,025	4,5-5	50	20	5,0	5,0	5,1	61,6	28,3
10	N20	PREMLITE 6S	0,5	0,025	4,5-5	50	20	5,0	5,0	5,1	61,1	27,8
11	N6	ENZİM YOK	0	0	4,5-5	50	20	5,0	5,0	5,0	62,9	31,4
12	N7	DENILITE IIS	0,5	0,025	4,5-5	50	20	4,8	4,9	4,9	60,8	27,1
13	N8	DENILITE IIS	1	0,05	4,5-5	50	20	4,8	4,8	4,9	60,5	26,2
14	N9	DENILITE IIS	1,5	0,075	4,5-5	50	20	4,7	4,6	4,8	60,0	24,9
15	HAM	ENZİM YOK	0	0	-	-	-	-	-	-	56,0	21,6

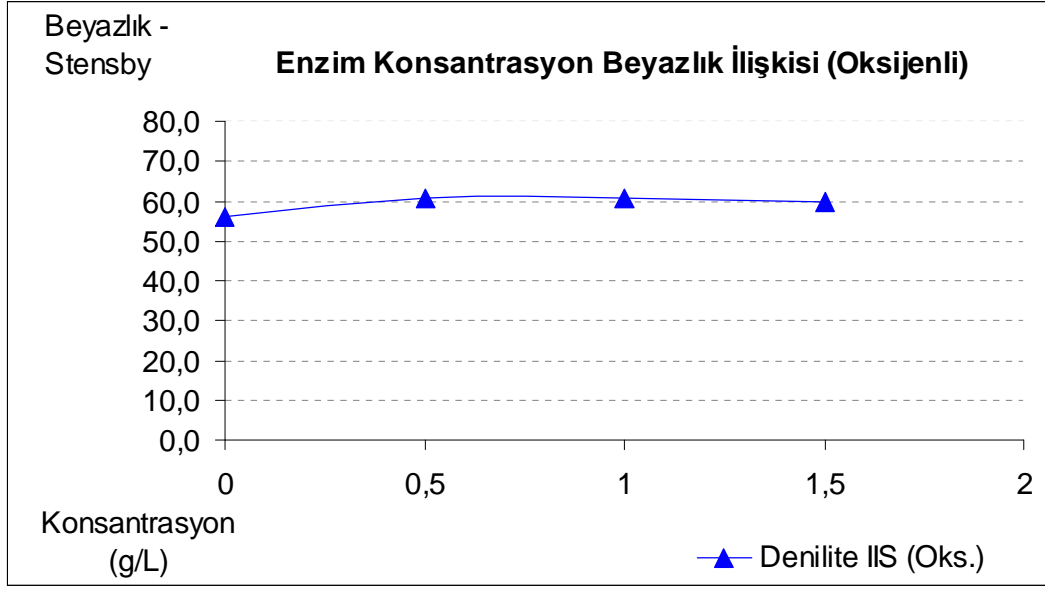
**Konu:** Oksijenli ortamda iki farklı enzimle yapılan konsantrasyon denemeleri –Deney Sonuçları



**Şekil 4.25** Denilite IIS ile oksijenli açık ortamda farklı konsantrasyonda yapılan denemeler (Berger 76).



**Şekil 4.26** Denilite IIS ile oksijenli açık ortamda farklı konsantrasyonda yapılan denemeler (Stensby).



**Şekil 4.27** Denilite IIS ile oksijenli açık ortamda farklı konsantrasyonda yapılan denemeler (Stensby)

#### 4.7. Enzimatik İşlem Sonrası Hidrojen Peroksit Ağartması

Sadece enzimlerle yapılan denemelerde beyazlık artışı sağlanamamıştır. Bunun üzerine Tzanov ve ark. (2003b) yaptığı çalışmaya benzer olarak enzimatik işlem sonrasında yapılan hidrojen peroksit ağartması neticesindeki beyazlık değerleri incelenmiştir. 0,5g/L Denilite IIS ve Premlite 6S ile ayrı ayrı yapılan enzimatik işlem sonrasında numuneler 0,5-3g/L arasında değişen hidrojen peroksit ile elde edilen beyazlık derecelerinin sadece hidrojen peroksit ağartması sonucunda elde edilen beyazlık derecelerinden daha yüksek olması bekleniyordu (Şekil 4.28 – Şekil 4.30). Böylelikle daha az hidrojen peroksit kullanarak enzimatik ön işlem ile pamuktaki renkli materyallerin uzaklaştırılması kolaylaştırılacaktı. Ancak doğal kaynaklı pamuk lifinin kökeni, çevre koşulları, yetiştirildiği bölge, geçirdiği hazırlık işlemleri ve çevreden bulaşan safsızlıklar kolaylıkla değişebileceğinden beklenen sonuç alınmamış olabilir. Ayrıca bu çalışmada kullanılan ticari enzimlerden bir tanesi moderatör sistem ihtiva etmesine rağmen denim mamullerin ağartılmasında kullanılmak üzere üretilmiştir. Pazarlıoğlu ve ark. (2004) yapmış olduğu çalışmada ticari

lakkaz enzimi ile, *Trametes versicolor* esaslı lakkaz enzimi ile yapılan denemelerden daha düşük değerde sonuçlar elde edildiği vurgulanmaktadır.

**Çizelge 4.17** Enzimsiz ve enzimatik işlem sonrasında farklı hidrojen peroksit konsantrasyonları ile yapılan ağartma denemeleri.

ENZİM	Deney No	Kumaş No:	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (g)	V (ml)	Kumaş Miktarı (g)	pH
ENZİM YOK	1	H1	0,5	0,02	40	2,5	10,3
	2	H2	1	0,04	40	2,5	10,3
	3	H3	1,5	0,06	40	2,5	10,3
	4	H4	2	0,08	40	2,5	10,3
	5	H5	3	0,12	40	2,5	10,3
DENILITE IIS (0,5g/L)	6	1N' H	0,5	0,02	45	3	10,3
	7	5N' H	1	0,04	45	3	10,3
	8	3N' H	1,5	0,06	45	3	10,3
	9	2N' H	2	0,08	45	3	10,3
	10	4N' H	3	0,12	45	3	10,3
PREMLITE 6S (0,5g/L)	11	N1 H	0,5	0,02	45	3	10,3
	12	N2 H	1	0,04	45	3	10,3
	13	N3 H	1,5	0,06	45	3	10,3
	14	N4 H	2	0,08	45	3	10,3
	15	N5 H	3	0,12	45	3	10,3

Flotte Oranı: 1/15 , pHsu:7,6 , pH Hedef: 10-11 , Sıcaklık: 90 C , Süre: 60dk

**Konu:** İki farklı enzim ile 0,5 g/L enzimatik işlem sonrasında farklı H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonlarında yapılan denemeler.

**Değişken:** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konsantrasyonu

**Çizelge 4.18** 50°C'de 20dk işlem süresinde normal yapılan denemeler.

ENZİM	DENEY NO	KUMAŞ NO	ENZİM (g/L)	ENZİM (gr)	V (ml)	KUMAŞ MİKTARI (gr)	pH ilk enzimli	T (°C)	pH ara kumaşlı	T (°C)	pH son deney son	T (°C)
DENILITE IIS normal	1	N26	0,5	0,025	50	2,5	4,8	44	4,9	44	4,9	42
	2	N27	0,5	0,025	50	2,5						
	3	N28	0,5	0,025	50	2,5						
	4	N29	0,5	0,025	50	2,5						
	5	N30	0,5	0,025	50	2,5						
PREMLITE 6S normal	6	N31	0,5	0,025	50	2,5	4,9	44	5,0	42	5,1	42
	7	N32	0,5	0,025	50	2,5						
	8	N33	0,5	0,025	50	2,5						
	9	N34	0,5	0,025	50	2,5						
	10	N35	0,5	0,025	50	2,5						

Flotte oranı: 1/20, pHsu:7,3 , 1g/L Sodyum asetat ve pH4,-5-5 için Asetik asit

**Konu:** İki farklı enzimle yapılan konsantrasyon denemeleri

**Değişken:** Enzim konsantrasyonu

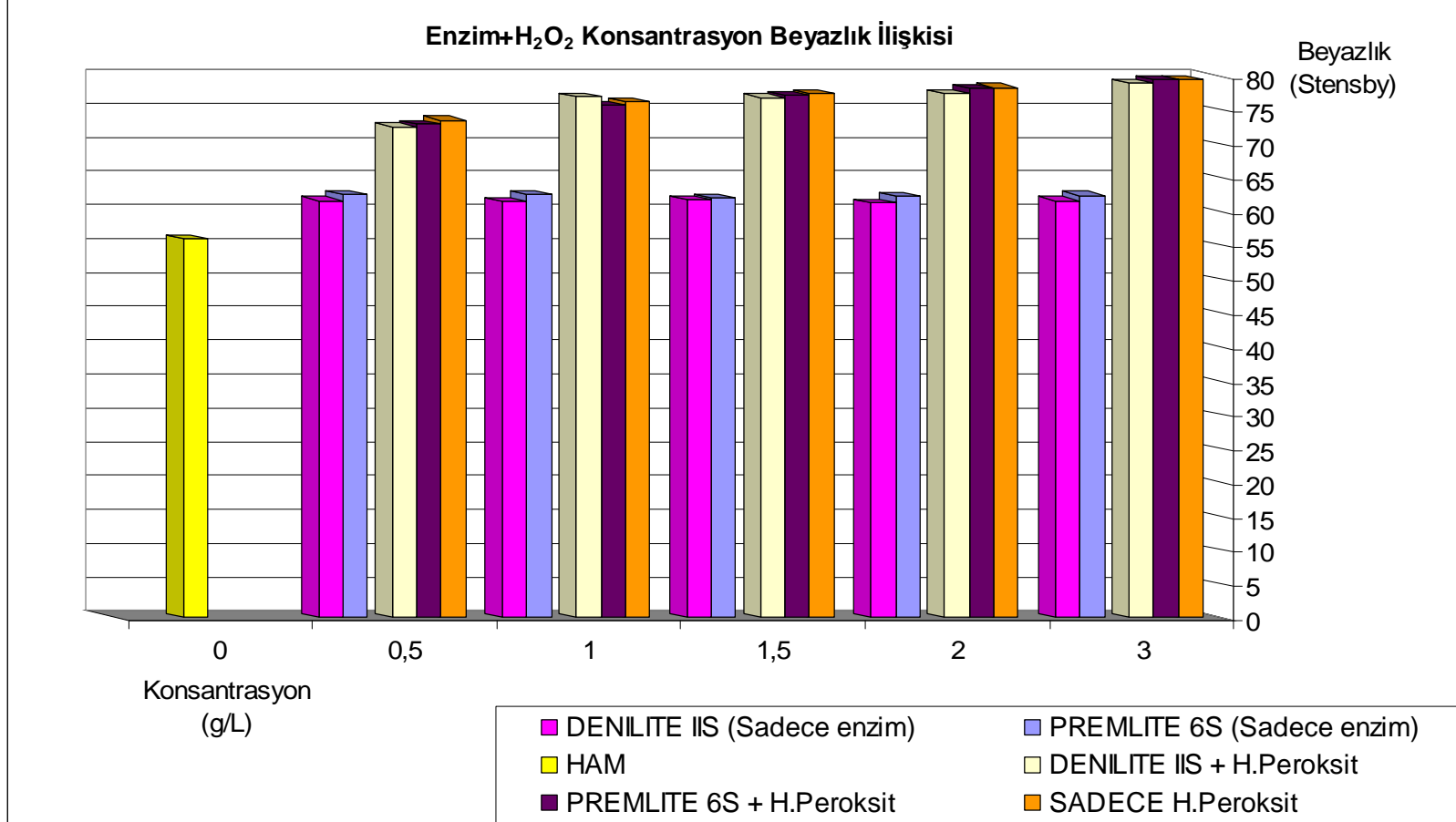


**Çizelge 4.19** Enzimsiz ve 0,5g/L enzimatik işlem sonrası yapılan hidrojen peroksit ağartması sonuçları – Genel liste

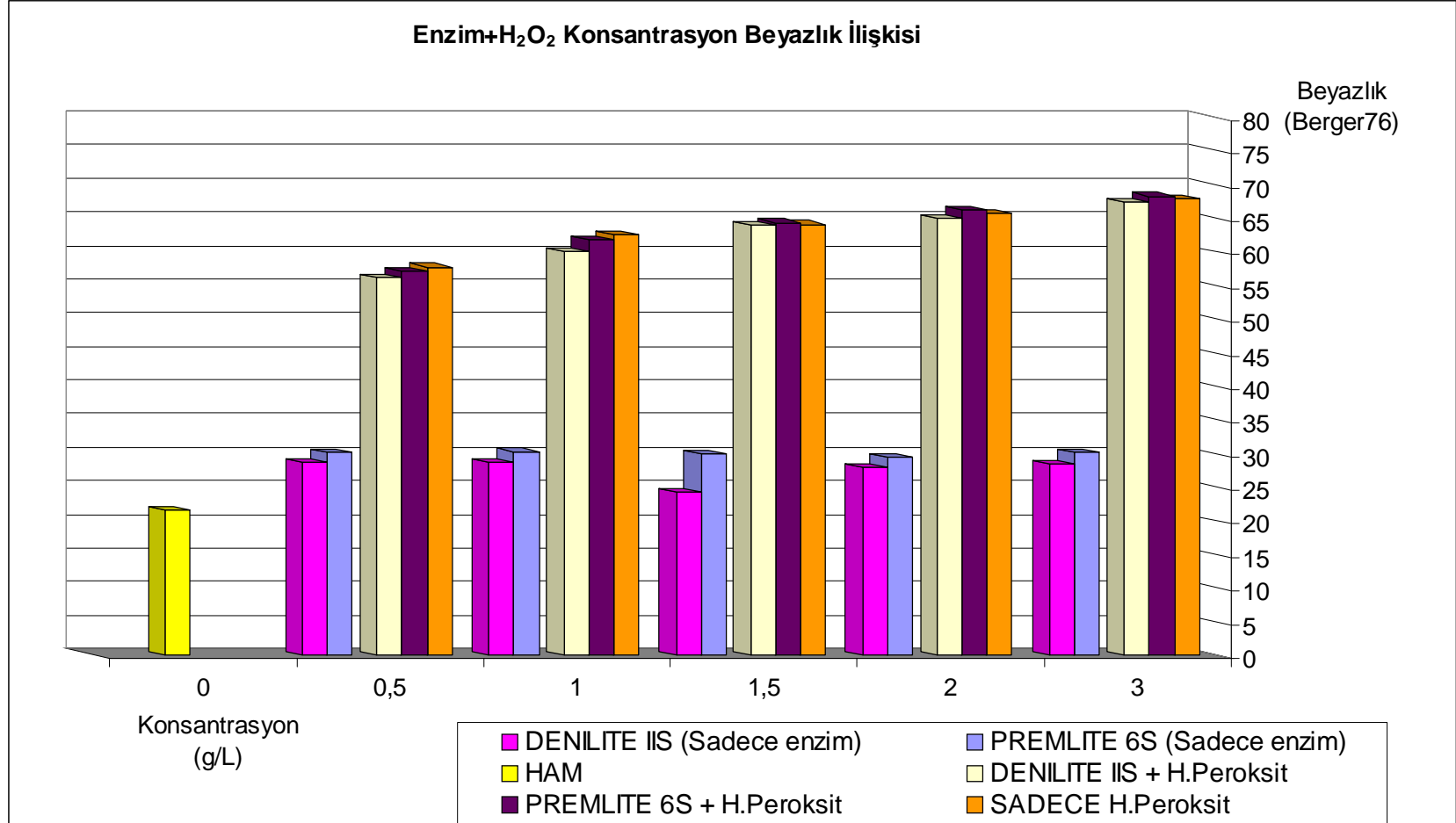
Z	Kumaş No:	Enzim Tipi	Enzim (g/L)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (gr/L)	pH Hedef	Sıcaklık (C)	Süre (dk)	Enzim Sonrası Beyazlık (Stensby)	Enzim Sonrası Beyazlık (Berger76)	Enzim+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Beyazlık (Stensby)	Enzim+ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Beyazlık (Berger76)
1	N21	Enzim yok. Sadece H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	0,5	10-11	50/90	20	-	-	73,5	57,8
2	N22	Enzim yok. Sadece H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	1	10-11	50/90	20+60	-	-	76,2	62,5
3	N23	Enzim yok. Sadece H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	1,5	10-11	50/90	20+60	-	-	77,4	64,2
4	N24	Enzim yok. Sadece H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	2	10-11	50/90	20+60	-	-	78,3	65,8
5	N25	Enzim yok. Sadece H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	3	10-11	50/90	20+60	-	-	79,5	68,0
6	36	Denilite IIS + H.Peroksit	0,5	0,5	10-11	50/90	20+60	61,6	28,7	72,5	56,2
7	37	Denilite IIS + H.Peroksit	0,5	1	10-11	50/90	20+60	61,4	28,7	76,9	60,1
8	38	Denilite IIS + H.Peroksit	0,5	1,5	10-11	50/90	20+60	61,8	24,3	76,8	64
9	39	Denilite IIS + H.Peroksit	0,5	2	10-11	50/90	20+60	61,2	28	77,4	65
10	40	Denilite IIS + H.Peroksit	0,5	3	10-11	50/90	20+60	61,6	28,5	79	67,5
11	41	Premlite 6S + H.Peroksit	0,5	0,5	10-11	50/90	20+60	62,5	30,2	72,9	57,1
12	42	Premlite 6S + H.Peroksit	0,5	1	10-11	50/90	20+60	62,6	30,3	75,6	61,9
13	43	Premlite 6S + H.Peroksit	0,5	1,5	10-11	50/90	20+60	62	29,9	77,2	64,4
14	44	Premlite 6S + H.Peroksit	0,5	2	10-11	50/90	20+60	62,2	29,4	78,1	66,2
15	45	Premlite 6S + H.Peroksit	0,5	3	10-11	50/90	20+60	62,4	30,2	79,4	68,3
16	N6	BOŞ	0	0	4,5-5	50	20	62,9	31,4	-	-
17	HAM	HAM	-	-	-	-	-	56,0	21,6	-	-

Enzimli işlem flote oranı: 1/20, 50°C ve 20dk, 2,5g kumaş ağırlığı.

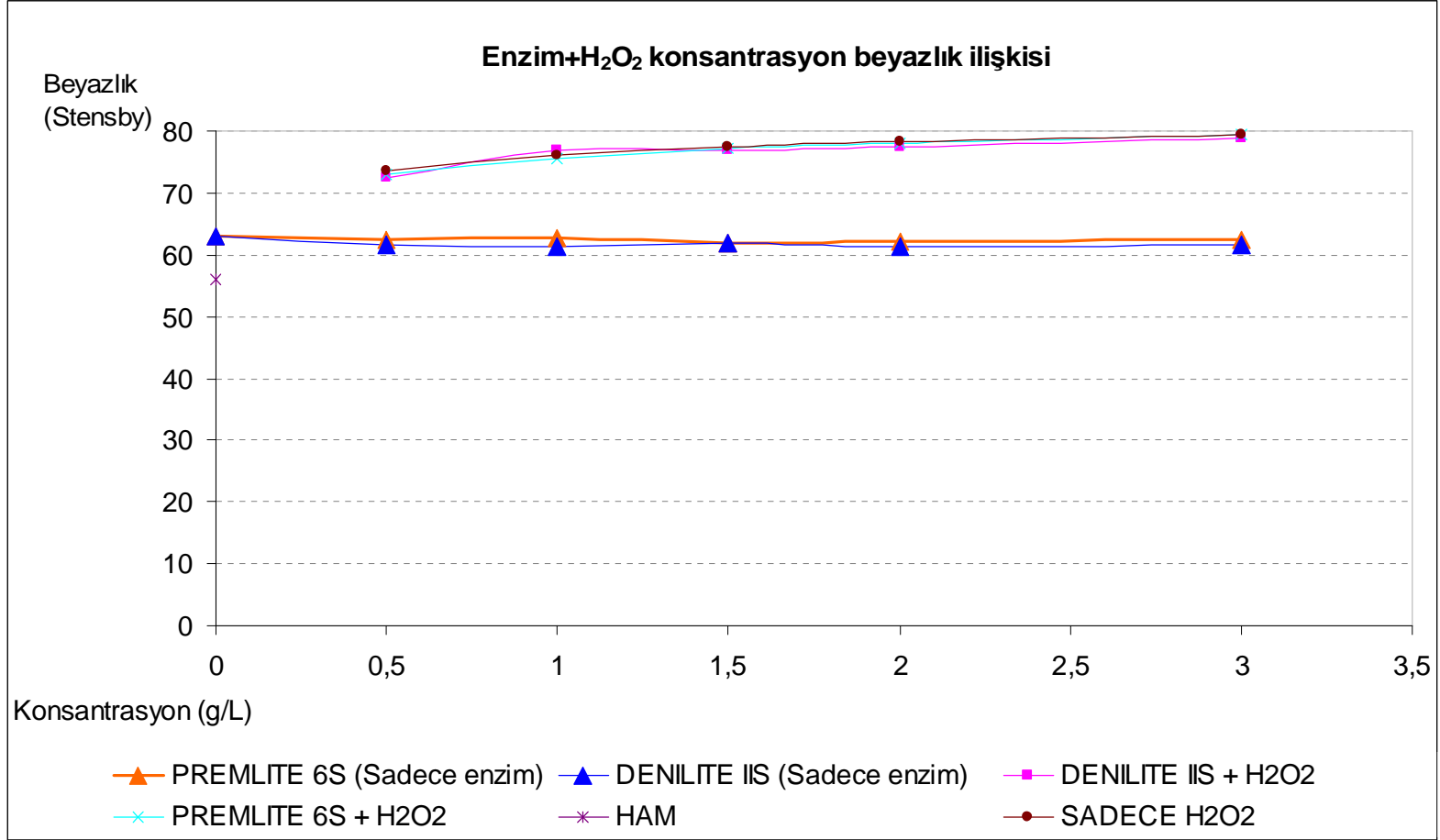
Hidrojen peroksit ağartması flote oranı: 1/15, 90°C ve 60dk, 2,5g kumaş ağırlığı.



**Şekil 4.28** Enzimsiz ve enzimli hidrojen peroksit ağartmasında farklı miktarda hidrojen peroksit kullanılarak beyazlık dereceleri incelenmesi.



**Şekil 4.29** Enzimsiz ve enzimli hidrojen peroksit ağartmasında farklı miktarda hidrojen peroksit kullanılarak beyazlık dereceleri incelenmesi (Berger76).



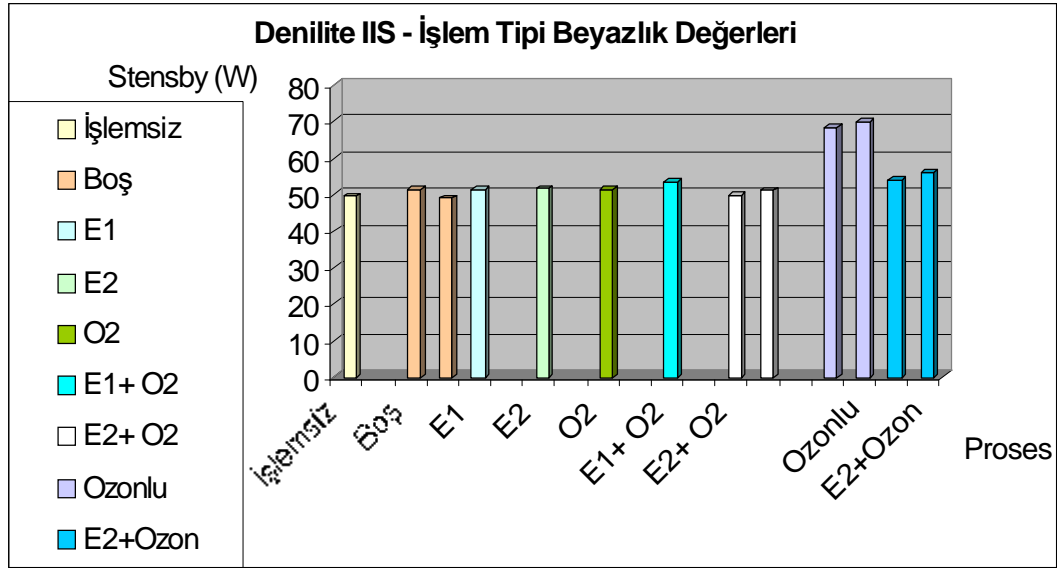
**Şekil 4.30** Enzimsiz ve enzimli hidrojen peroksit ağartmasında farklı miktarda hidrojen peroksit kullanılarak beyazlık dereceleri incelenmesi (Stensby).

#### **4.8. Ticari Enzim ile Farklı Prosesler Uygulanarak Elde Edilen Beyazlık Değerleri**

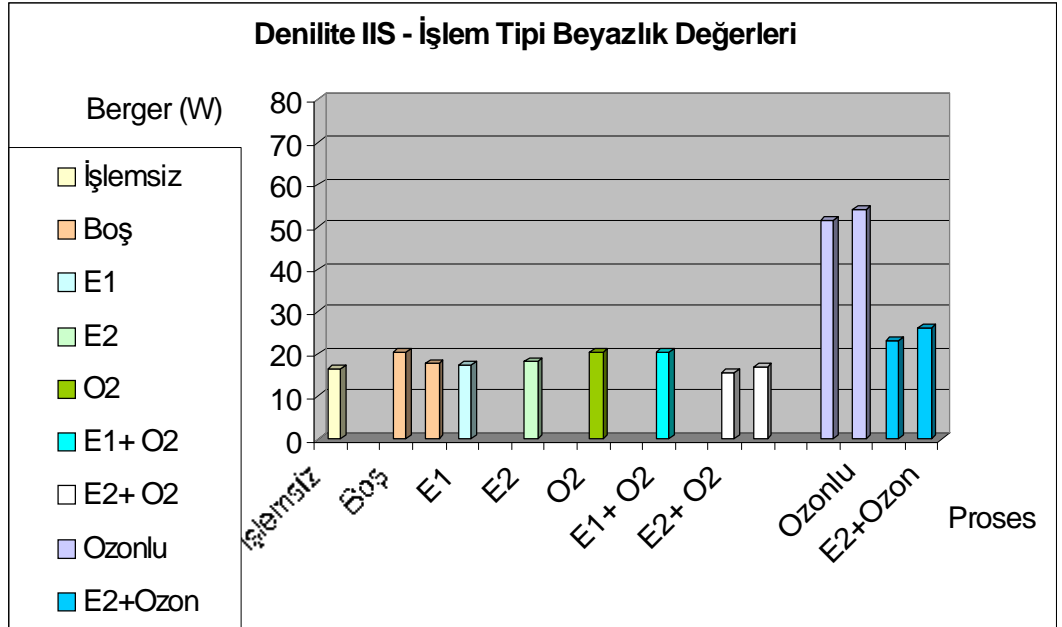
Lakkaz esaslı ticari enzimlerin tek başına kullanılması durumunda beyazlık değerlerinde gelişme olmadığı tespit edilmişti. Lakkaz, çalışma mekanizmasında oksijen tüketerek substratlara etki eden bir enzimdir, dolayısıyla lakkazın işlem çözeltisine oksijen ve ya ozon beslenerek yapılan denemeler Şekil 4.31 ve Şekil 4.32' de görülmektedir. Yapılan denemeler sonunda ozonun yalnız başına pamuklu kumaşı ağartma etkisi olduğu tespit edildiği gibi, enzim ve ya moderatörlerle birlikte uygulandığında enzimin etkisini desteklediği görülmüştür. Ticari enzim ile ozon kombinasyonunda elde edilen beyazlık değerinin sadece ozonlu işlem gören numuneden düşük değerde olması, ticari enzimdeki moderatör bileşiğin ozon etkisi altında oluşturduğu farklı bileşiklerden kaynaklandığı düşünülebilir.

**Çizelge 4.20** Denilite IIS enzimi ile yapılan farklı prosesler ile art işlem yapılarak elde edilen beyazlık değerlerinin karşılaştırılması.

İşlem Kodu	Parça No	Enzim Kons. (g/L)	Ozon Miktarı	Oksij. Miktarı	Sıcaklık (C)	Süre (dk)	pH HEDEF	Beyazlık Stensby	Beyazlık Stensby Art işlem	Beyazlık Berger	Beyazlık Berger Art işlem
İşlemsiz	-	0	0	0	0	0	0	49,53	49,53	16,51	16,51
Boş	2	0	0	0	55-60	20	4,5-5,5	51,23	51,74	20,38	19,00
Boş	11	0	0	0	55-60	20	4,5-5,5	49,04	51,38	17,65	18,19
Ozonlu	6	0	1000ml/dk 1,5bar Ozon	0	55-60	20	4,5-5,5	68,48	67,46	51,54	48,63
Ozonlu	8	0	1000ml/dk 1,5bar Ozon	0	55-60	20	4,5-5,5	69,90	67,50	54,13	48,80
E1	12	1	0	0	55-60	20	4,5-5,5	51,39	51,66	17,27	16,58
E2	4	2	0	0	55-60	20	4,5-5,5	51,61	51,77	18,28	16,85
O <sub>2</sub>	5	0	0	1000ml/dk 1,5bar O <sub>2</sub>	55-60	20	4,5-5,5	51,24	51,95	20,32	19,06
E1+ O <sub>2</sub>	1	1	0	1000ml/dk 1,5bar O <sub>2</sub>	55-60	20	4,5-5,5	53,22	51,77	20,37	17,20
E2+ O <sub>2</sub>	3	2	0	1000ml/dk 1,5bar O <sub>2</sub>	55-60	20	4,5-5,5	49,65	49,51	15,50	14,16
E2+ O <sub>2</sub>	10	2	0	1000ml/dk 1,5bar O <sub>2</sub>	55-60	20	4,5-5,5	51,10	50,75	16,81	15,64
E2+Ozon	7	2	1000ml/dk 1,5bar Ozon	0	55-60	20	4,5-5,5	53,85	55,14	23,33	24,41
E2+Ozon	9	2	1000ml/dk 1,5bar Ozon	0	55-60	20	4,5-5,5	55,90	55,47	26,30	24,50
Sıcaklık:	55-60C		pH:4,5-5,5		Süre:20		dk				



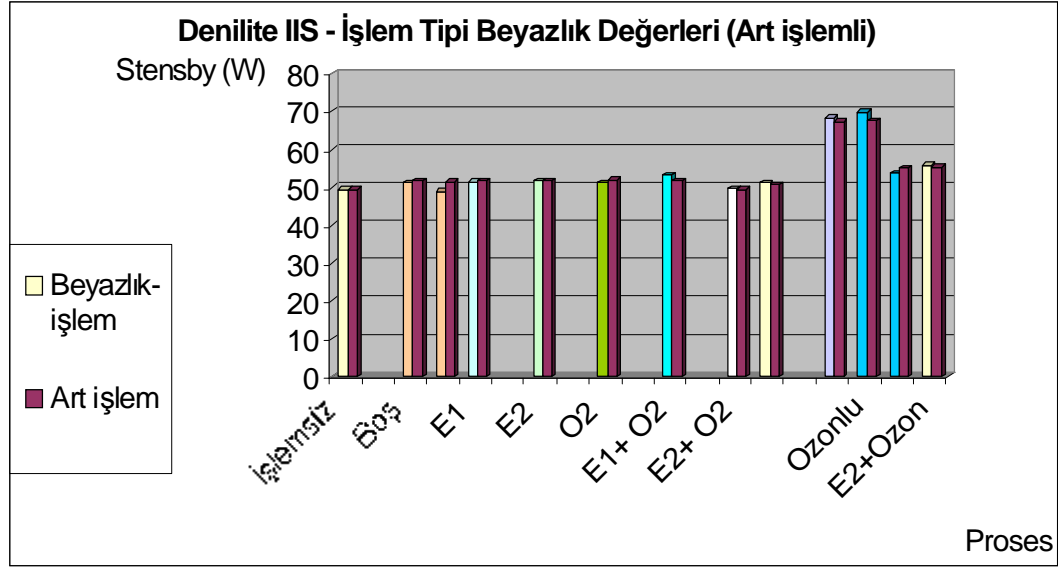
**Şekil 4.31** Denilite IIS İşlem Tipi – Beyazlık İlişkisi (Stensby)



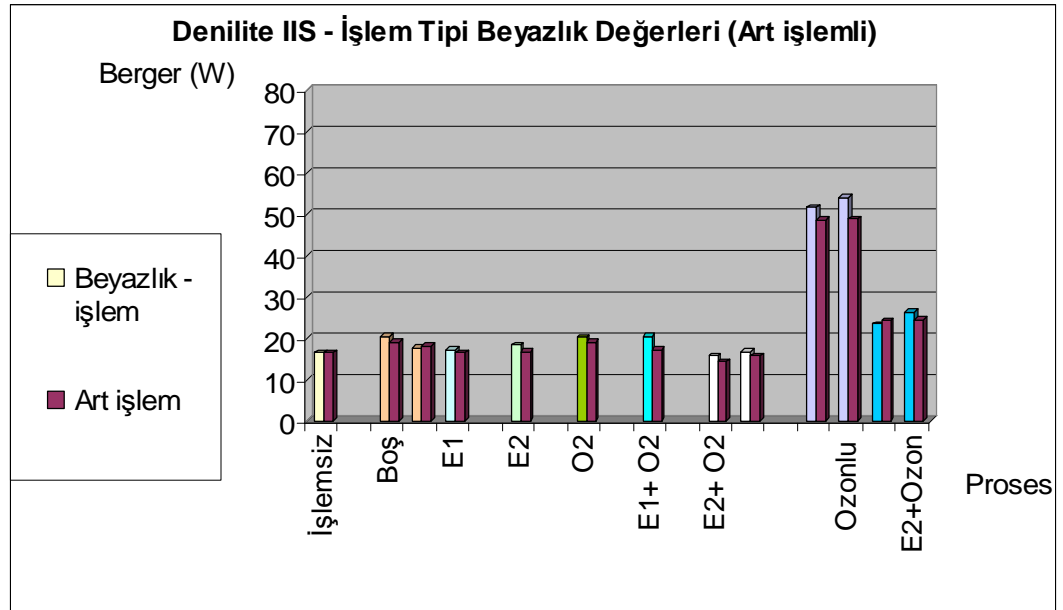
**Şekil 4.32** Denilite IIS İşlem Tipi – Beyazlık İlişkisi (Berger)

Şekil 4.33 ve Şekil 4.34' te 1g/L sabun ile 85°C sıcaklıkta pH 8 olacak şekilde 15dk süre art işlem gören numunelerin beyazlık değerleri art işlem görmeyen numunelerin beyazlık değerleri ile karşılaştırmalı olarak

gösterilmektedir. Art işlem yapılarak ortamdan uzaklaştırılması hedeflenen maddelerin beyazlık derecesini artırıcı etkisi görülmemektedir.



**Şekil 4.33** Art işlemin Denilite IIS - farklı proseslerin beyazlık değerleri üzerine etkisi (Stensby)



**Şekil 4.34** Art işlemin Denilite IIS – farklı proseslerin beyazlık değerleri üzerine etkisi (Berger)

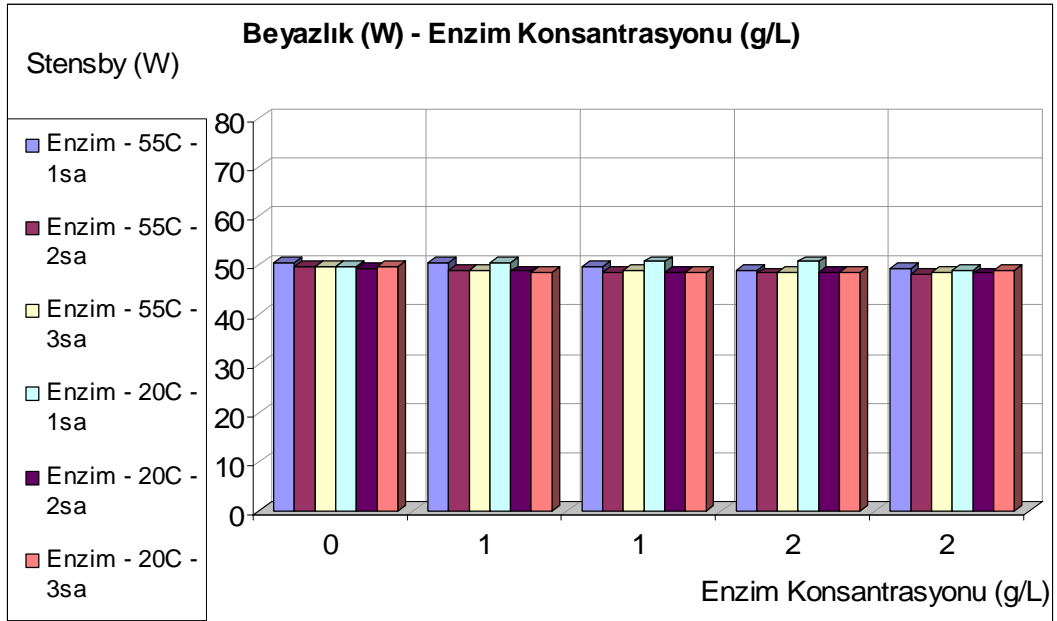


**Çizelge 4.21** Denilite IIS Farklı Bekleme Süreleri ile Pad-Batch ve Pad-Roll Deneyleri (Enzim:1g/L).

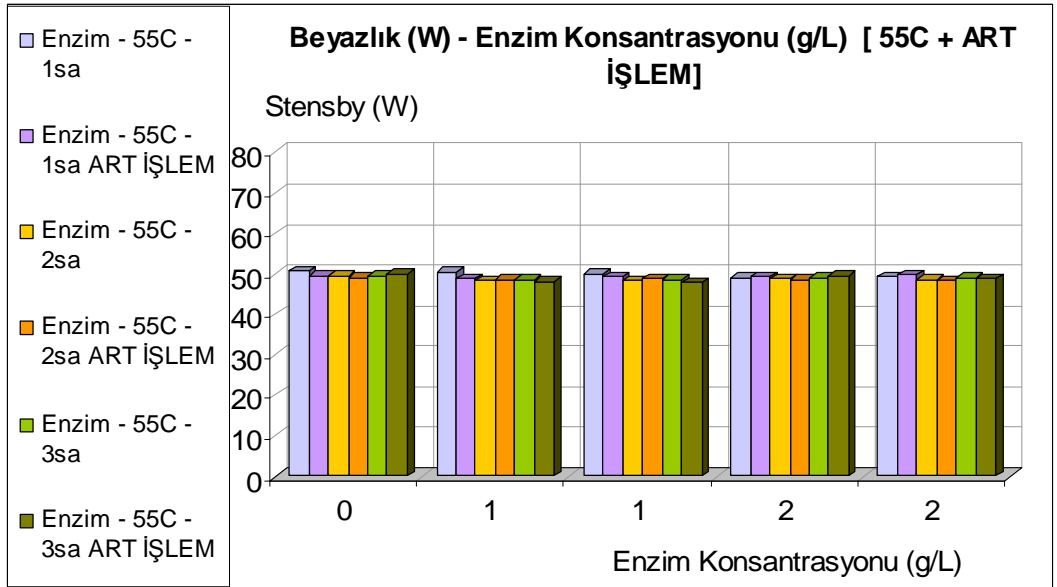
	<b>İşlem Tipi</b>	<b>Enzim Konsan (g/L)</b>	<b>pH hedef</b>	<b>Af</b>	<b>Sıcaklık (C)</b>	<b>Süre (dk)</b>	<b>Beyazlık Berger</b>	<b>Beyazlık Berger Art işlem</b>	<b>Beyazlık Stensby</b>	<b>Beyazlık Stensby Art işlem</b>
1	Kontrol 16	0	4,5-5,5	93	20	1sa	16,05	16,26	49,69	50,25
2	Kontrol 17	0	4,5-5,6	92	20	2sa	16,29	16,36	49,48	50,63
3	Kontrol 18	0	4,5-5,7	94	20	3sa	16,05	16,26	49,69	50,25
4	Enz./55C/ 1sa	1	4,5-5,5	79	55	1sa	15,87	14,22	50,49	49,24
5	Enz./55C/ 1sa	1	4,5-5,5	92	55	1sa	14,98	14,97	49,85	49,82
6	Enz./20C/ 1sa	1	4,5-5,5	83	20	1sa	16,81	15,50	50,74	50,18
7	Enz./20C/ 1sa	1	4,5-5,5	94	20	1sa	17,29	16,56	50,74	50,84
8	Enz./55C/ 2sa	1	4,5-5,5	94	55	2sa	13,73	13,42	48,87	48,50
9	Enz./55C/ 2sa	1	4,5-5,5	95	55	2sa	13,90	13,61	48,65	48,36
10	Enz./20C/ 2sa	1	4,5-5,5	94	20	2sa	14,43	14,15	48,77	48,98
11	Enz./20C/ 2sa	1	4,5-5,5	90	20	2sa	14,30	14,80	48,43	49,17
12	Enz./55C/ 3sa	1	4,5-5,5	94	55	3sa	14,52	14,75	48,93	49,50
13	Enz./55C/ 3sa	1	4,5-5,5	93	55	3sa	14,53	13,90	49,05	48,88
14	Enz./20C/ 3sa	1	4,5-5,5	86	20	3sa	14,06	14,23	48,71	49,01
15	Enz./20C/ 3sa	1	4,5-5,5	87	20	3sa	14,81	15,60	48,92	50,25

**Çizelge 4.22** Denilite IIS Farklı Bekleme Süreleri ile Pad-Batch ve Pad-Roll Deneyleri (Enzim:2 g/L).

	<b>İşlem Tipi</b>	<b>Enzim Konsan (g/L)</b>	<b>pH</b>	<b>Af</b>	<b>Sıcaklık (C)</b>	<b>Süre (dk)</b>	<b>Beyazlık Berger</b>	<b>Beyazlık Berger Art işlem</b>	<b>Beyazlık Stensby</b>	<b>Beyazlık Stensby Art işlem</b>
1	Kontrol 1	0	4,5-5,5	95	55	1sa	18,15	16,17	50,69	49,52
2	Kontrol 2	0	4,5-5,6	96	55	2sa	16,41	15,11	49,67	49,18
3	Kontrol 3	0	4,5-5,7	94	55	3sa	16,50	15,99	49,67	50,12
4	Enz./55C/ 1sa	2	4,5-5,5	93	55	1sa	13,98	13,69	48,94	48,79
5	Enz./55C/ 1sa	2	4,5-5,5	90	55	1sa	11,03	14,30	49,27	49,23
6	Enz./20C/ 1sa	2	4,5-5,5	87	20	1sa	13,35	15,79	50,39	50,43
7	Enz./20C/ 1sa	2	4,5-5,5	88	20	1sa	17,03	15,88	50,71	50,39
8	Enz./55C/ 2sa	2	4,5-5,5	94	55	2sa	13,42	13,50	48,40	48,69
9	Enz./55C/ 2sa	2	4,5-5,5	95	55	2sa	13,50	13,70	48,37	48,86
10	Enz./20C/ 2sa	2	4,5-5,5	88	20	2sa	14,23	14,12	48,84	48,96
11	Enz./20C/ 2sa	2	4,5-5,5	95	20	2sa	14,13	13,89	48,75	47,95
12	Enz./55C/ 3sa	2	4,5-5,5	89	55	3sa	13,72	12,88	48,47	48,21
13	Enz./55C/ 3sa	2	4,5-5,5	89	55	3sa	13,56	12,67	48,58	47,95
14	Enz./20C/ 3sa	2	4,5-5,5	79	20	3sa	13,43	12,96	48,67	48,27
15	Enz./20C/ 3sa	2	4,5-5,5	76	20	3sa	14,08	12,89	48,55	48,30

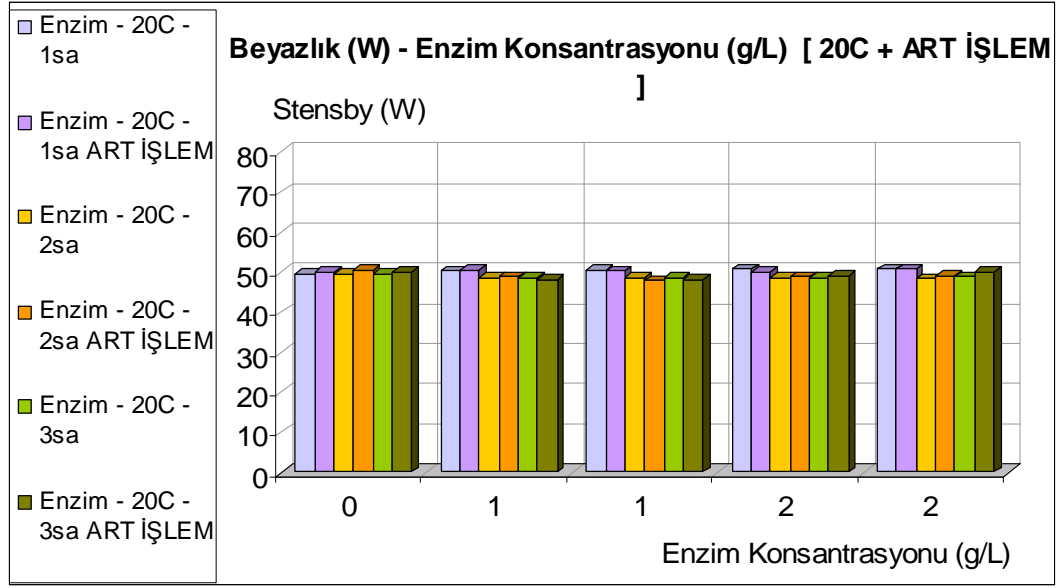


**Şekil 4.35** Denilite IIS- Emdirme yöntemine göre enzim konsantrasyonu – Beyazlık ilişkisi (Stensby)

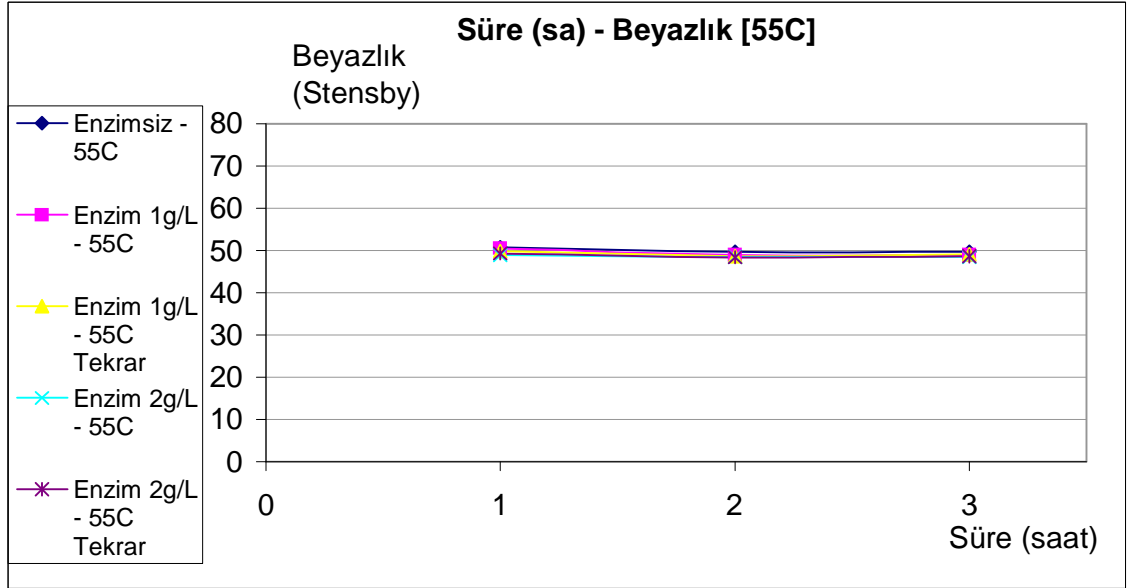


**Şekil 4.36** Denilite IIS- Pad roll enzim konsantrasyonu – Beyazlık ilişkisi, 55°C art işlemleri (Stensby)

Denilite IIS, emdirme yönteminin sonrasında yapılan art işlemleri beklenen beyazlık artışı gözlenmemiştir (Şekil 4.35 ve Şekil 4.36).

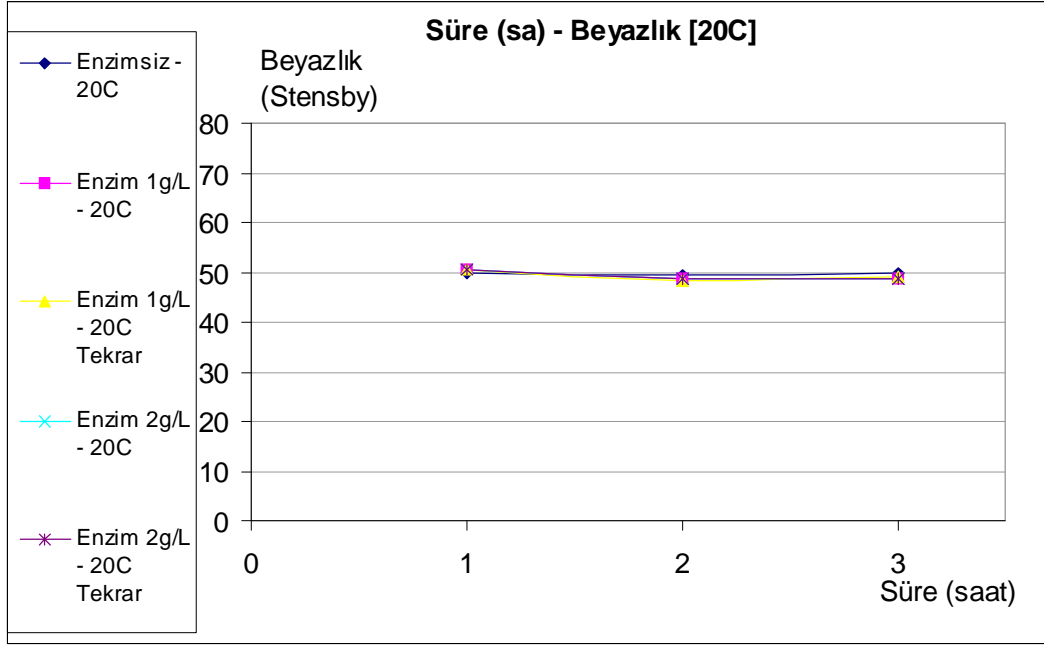


**Şekil 4.37** Denilite IIS- Pad Batch enzim konsantrasyonu – Beyazlık ilişkisi, 20°C art işlemleri (Stensby)

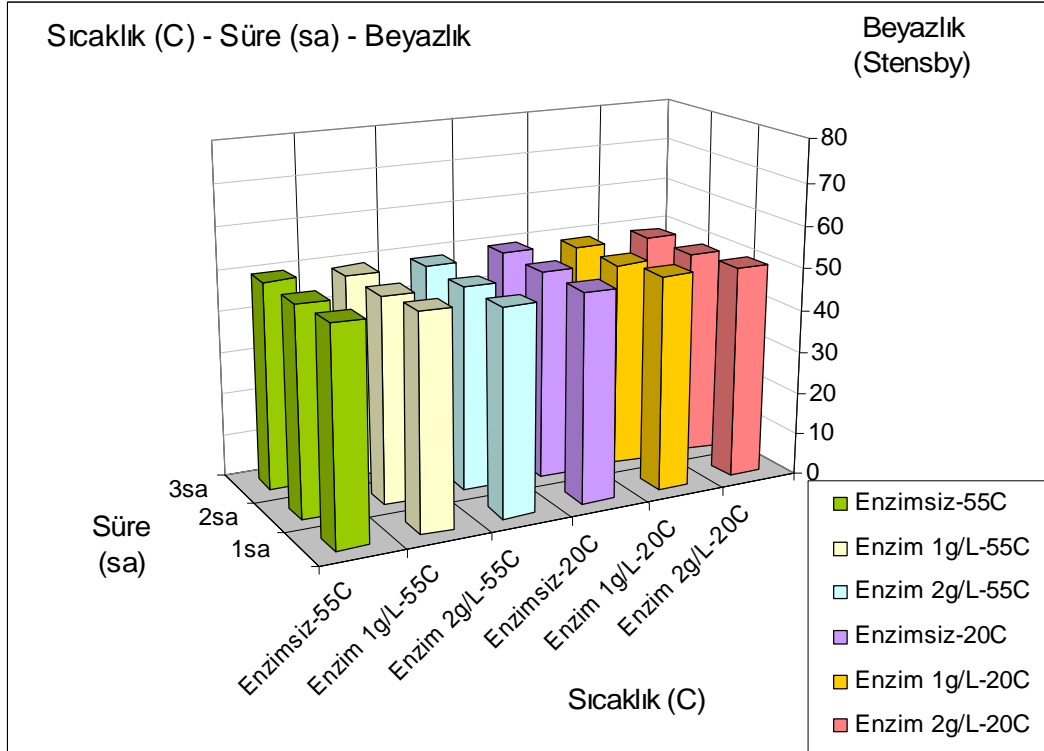


**Şekil 4.38** Denilite IIS- Pad Batch işlem süresi – Beyazlık ilişkisi, 55°C (Stensby)

Enzim konsantrasyonuna göre iki farklı sıcaklıkla ve farklı işlem süreleri ile yapılan denemeler, beyazlık derecesinde olumlu bir gelişme sağlamamıştır (Şekil 4.37 – Şekil 4.40).



**Şekil 4.39** Denilite IIS- Pad Batch işlem süresi – Beyazlık ilişkisi, 20°C (Stensby)



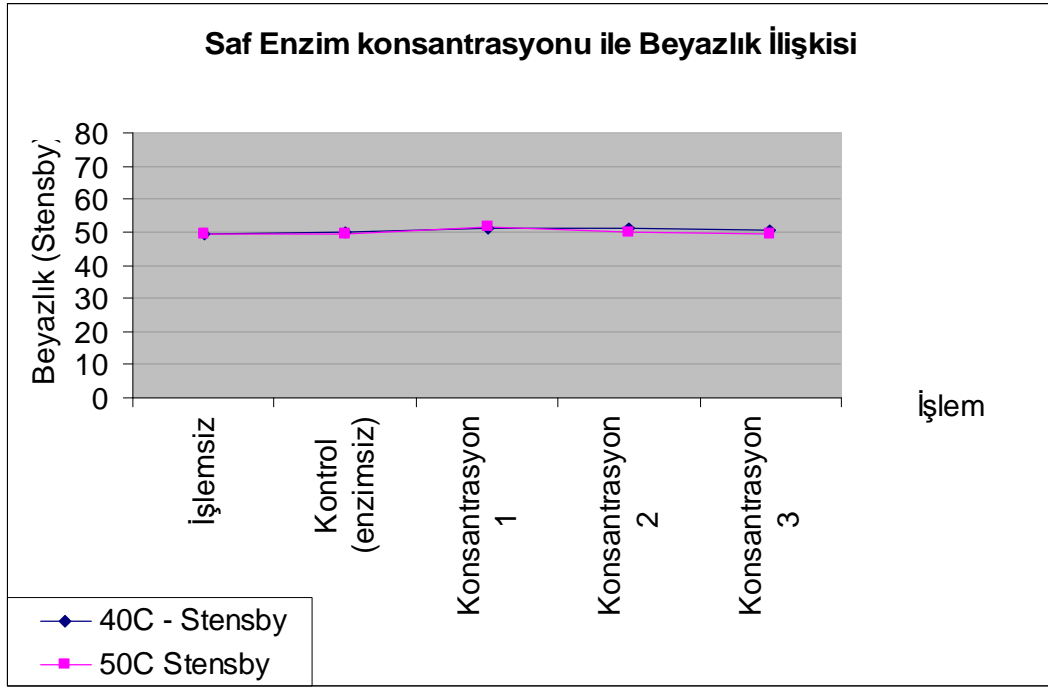
**Şekil 4.40** Denilite IIS Süre- Konsantrasyon- Beyazlık ilişkisi

#### **4.9. Saf Enzim Kullanılarak Yapılan Denemelerin Beyazlık Değerleri**

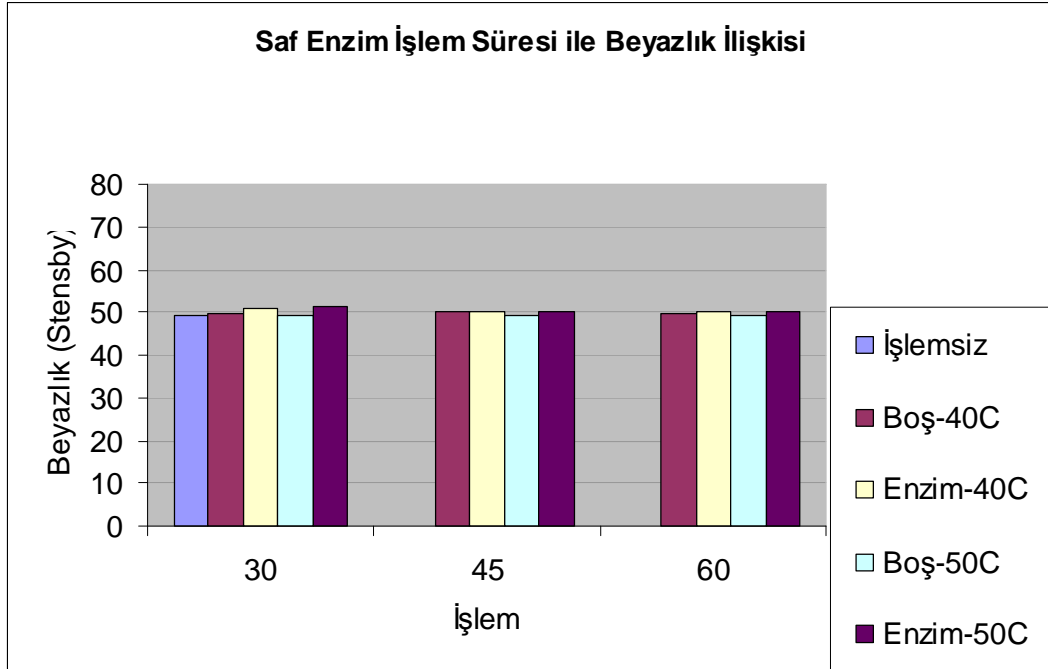
Trametes versicolor esaslı saf enzim kullanılarak farklı enzim konsantrasyonlarında 40°C ve 50°C' de denemeler yapılmıştır. Bu denemeler neticesinde bu iki sıcaklık değerinin enzim aktivitesi üzerinde belirgin etkisi olmadığı belirlenmiştir. Konsantrasyon değerleri incelendiğinde 0,04g/L ile nispeten daha iyi beyazlık elde edilmiştir. Çizelge 4.23' te saf enzim kullanılarak farklı konsantrasyon ve iki farklı sıcaklık değerinde yapılan denemelerin beyazlık sonuçları Şekil 4.41 ve Şekil 4.42' de görölmektedir.

**Çizelge 4.23** Saf Enzim Konsantrasyon - Sıcaklık - Süre DeneYleri

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g) <sub>enzm</sub>	pH	Stensby	Berger 76
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-	49,11	6,07
1	Kontrol (enzimsiz)	Boş - 40 C	3	40	30	0	5,3	49,82	17,17
2	Konsantrasyon 1	K 1 - 40 C	4	40	30	0,02 g/L	5,3	50,82	17,82
3	Konsantrasyon 2	K 2 - 40 C	2	40	30	0,04 g/L	5,3	51,06	18,23
4	Konsantrasyon 3	K 3 - 40 C	8	40	30	0,1 g/L	5,3	50,38	17,19
5	Enzimsiz - 40 C	Boş - 40C-30dk	3	40	30	0	5,3	49,82	17,17
6	Enzimsiz - 40 C	Boş -40C-45dk	10	40	45	0	5,3	50,09	16,93
7	Enzimsiz - 40 C	Boş -40C-60dk	12	40	60	0	5,3	49,77	16,72
8	Süre 1	30dk -40C-E1	4'	40	30	0,04 g/L	5,3	50,82	17,82
9	Süre 2	60dk -40C-E1	14	40	45	0,04 g/L	5,3	50,04	15,47
10	Süre 3	120dk-40C-E1	16	40	60	0,04 g/L	5,3	50,23	17,12
11	Enzimsiz - 50 C	Boş - 50 C	18	50	30	0	5	49,26	17,02
12	Enzimsiz - 50 C	Boş - 50 C	19	50	30	0	5	49,57	17,21
13	Konsantrasyon 1	K 1 - 50 C	20	50	30	0,02 g/L	5	51,43	18,51
14	Konsantrasyon 2	K 2 - 50 C	22	50	30	0,04 g/L	5	50,08	18,20
15	Konsantrasyon 3	K 3 - 50 C	24	50	30	0,1 g/L	5	49,08	17,00
16	Enzimsiz - 50 C	Boş -50C-30dk	18	50	30	0	5	49,26	17,02
17	Enzimsiz - 50 C	Boş -50C-30dk	19	50	30	0	5	49,57	17,21
18	Enzimsiz - 50 C	Boş -50C-45dk	26	50	45	0	5	49,25	17,21
19	Enzimsiz - 50 C	Boş -50C-45dk	27	50	45	0	5	49,13	16,86
20	Enzimsiz - 50 C	Boş -50C-60dk	28	50	60	0	5	49,09	16,48
21	Enzimsiz - 50 C	Boş -50C-60dk	29	50	60	0	5	49,89	17,73
22	Süre 1	30dk -40C-E1	20	50	30	0,04 g/L	5	51,43	18,51
23	Süre 2	60dk -40C-E1	30	50	45	0,04 g/L	5	50,11	16,87
24	Süre 3	120dk-40C-E1	32	50	60	0,04 g/L	5	49,96	16,54



**Şekil 4.41** Saf enzim – konsantrasyon ilişkisi (40°C ve 50°C)

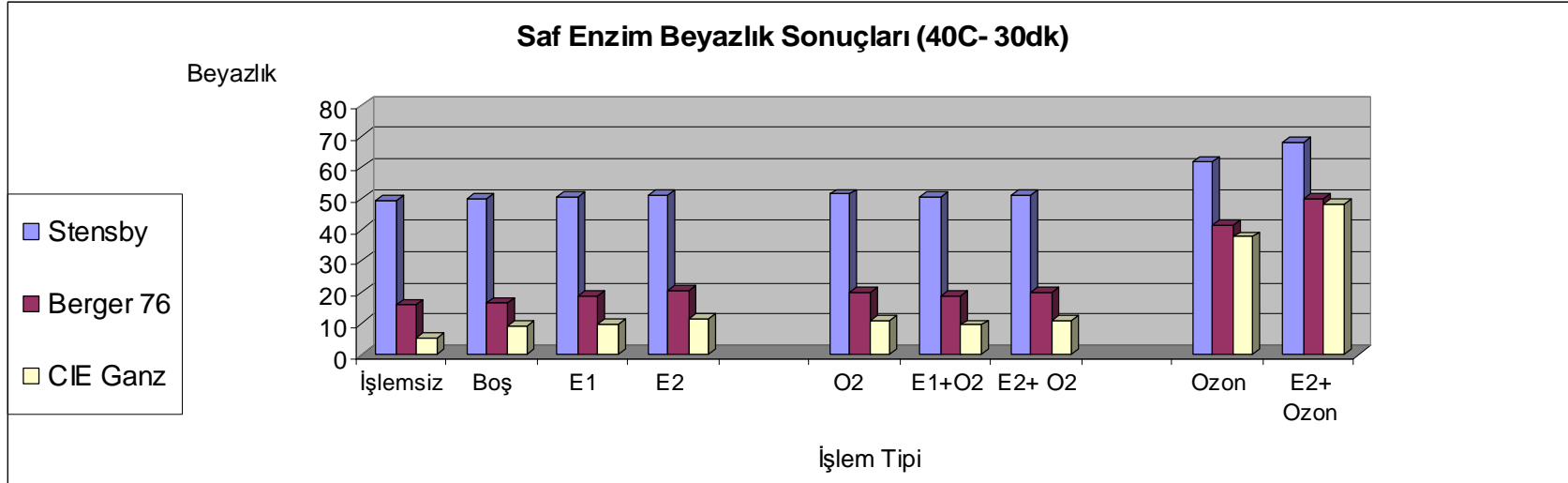


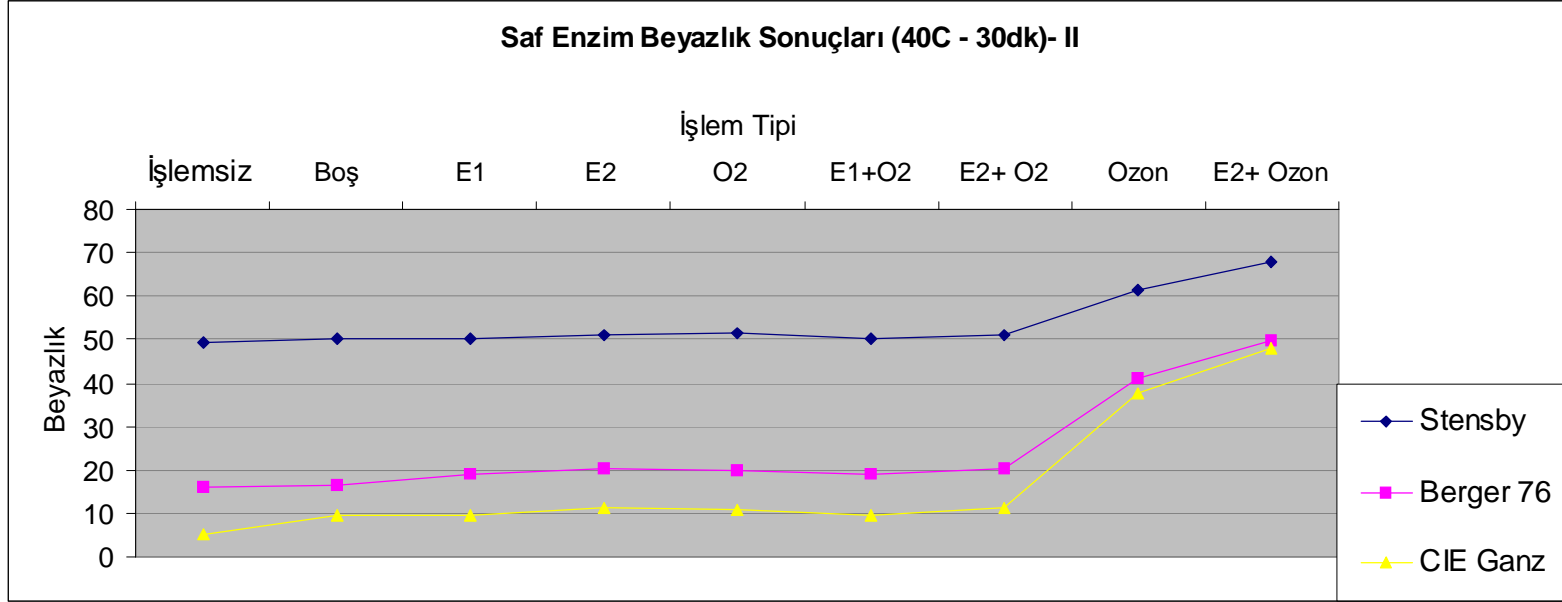
**Şekil 4.42** Saf enzim – süre ilişkisi (40°C ve 50°C)



**Çizelge 4.24** Saf enzim ile 40C - 30dk Farklı Ozon ve Oksijenli Denemeler

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	İşlem	T ( C )	t (dk)	C (g/L) <sub>enz</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
1	İşlemsiz	H.Sokme	1	-	-	-	-	-	-	49,11	16,07	5,16
2	Kontrol (enzimsiz)	Boş	50	-	40 C	30	0	0	5	49,96	16,54	9,40
3	Sadece Enzim1	E1	85	SE	40 C	30	0,01g/L	0	5	50,20	19,02	9,59
4	Sadece Enzim2	E2	86	SE	40 C	30	0,02g/L	0	5	51,19	20,27	11,33
5	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	87	O <sub>2</sub>	40 C	30	0	0	5	51,29	19,99	10,97
6	Enzim1+ Oksijen	E1+O <sub>2</sub>	88	SE+O <sub>2</sub>	40 C	30	0,01g/L	0	5	50,30	18,89	9,49
7	Enzim2+ Oksijen	E2+ O <sub>2</sub>	89	SE+O <sub>2</sub>	40 C	30	0,02g/L	0	5	51,13	20,14	11,17
8	Sadece Ozon	Ozon	84	Ozon	40 C	30	0	0	5	61,62	41,24	37,74
9	Enzim2+ Ozon	E2+ Ozon	90	SE+O <sub>2</sub> +Ozon	40 C	30	0,02g/L	0	5	67,91	49,89	48,14

**Şekil 4.43** Saf Enzim ile 40°C ve 30dk'da yapılan oksijenli ve ozonlu denemelerin beyazlık sonuçları

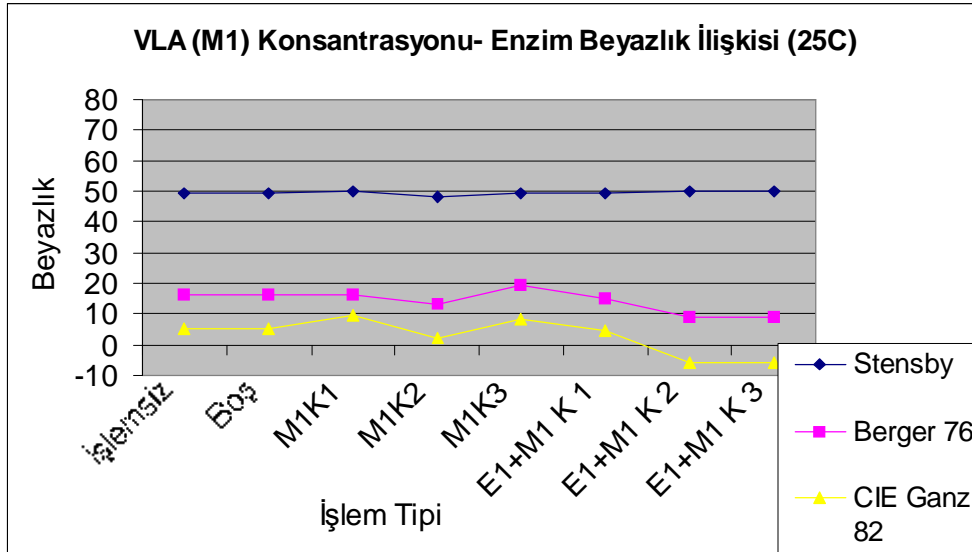


**Şekil 4.44** Saf Enzim ile 40°C ve 30dk'da yapılan oksijenli ve ozonlu denemelerin beyazlık sonuçları-II

Şekil 4.43 ve Şekil 4.44' teki sonuçlar, ozonun tek başına pamuklu kumaşı beyazlatabildiğini, ancak ortamda saf enzim bulunduğunda beyazlık değerinin daha yüksek olduğunu ortaya koymaktadır. Ozon, enzimin işlem adımlarına olumlu katkıda bulunmuştur.

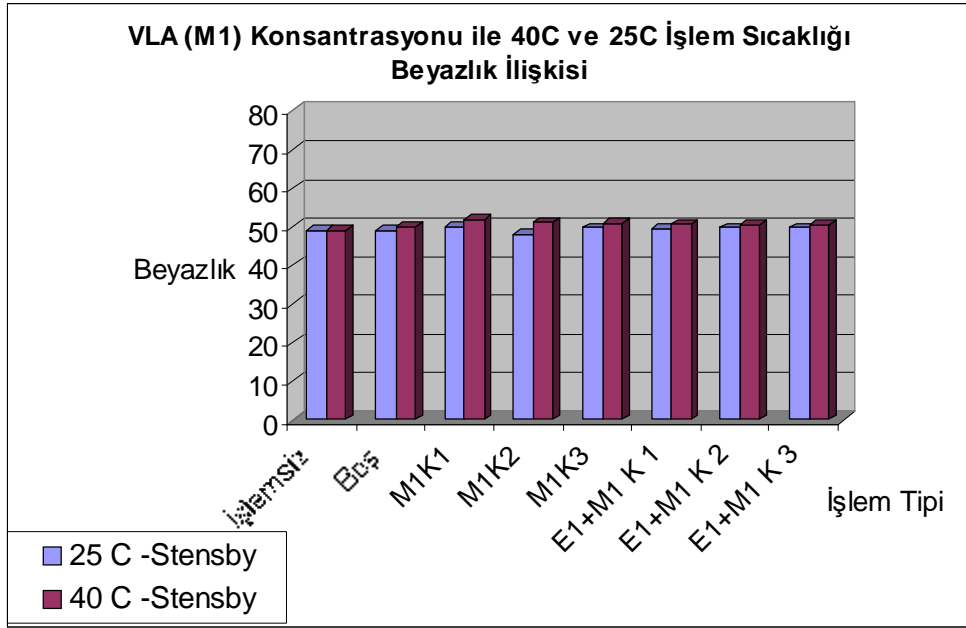
#### 4.10. Saf Enzim Moderatör Sistemleri ile Elde Edilen Sonuçların Değerlendirilmesi

Lakkaz moleküllerinin nüfuz edemediği bölümlere daha küçük molekül yapısına sahip moderatör bileşikler girerek lakkaz enziminin substrat alanını genişletmektedir. Deneylerde VLA (M1) ve TEMPO (M2) farklı konsantrasyonlarda ve iki farklı sıcaklık değerinde saf enzimle beraber kullanılmıştır.



**Şekil 4.45** Saf Enzim – VLA konsantrasyon değişimine göre beyazlık sonuçları

Saf enzim ile beraber kullanılan VLA moderatörünün konsantrasyonunun artırılması, beyazlık derecesini belirli bir seviyeye kadar arttırmakta, ancak daha yüksek oranda uygulandığında beyazlık derecesini düşürmektedir (Şekil 4.45). Sıcaklık 40°C' ye yükseltildiğinde, beyazlık değerlerinde genel olarak artış söz konusudur.



**Şekil 4.46** Saf Enzim –VLA konsantrasyon değişiminin 25°C ve 40°C’ deki beyazlık sonuçları

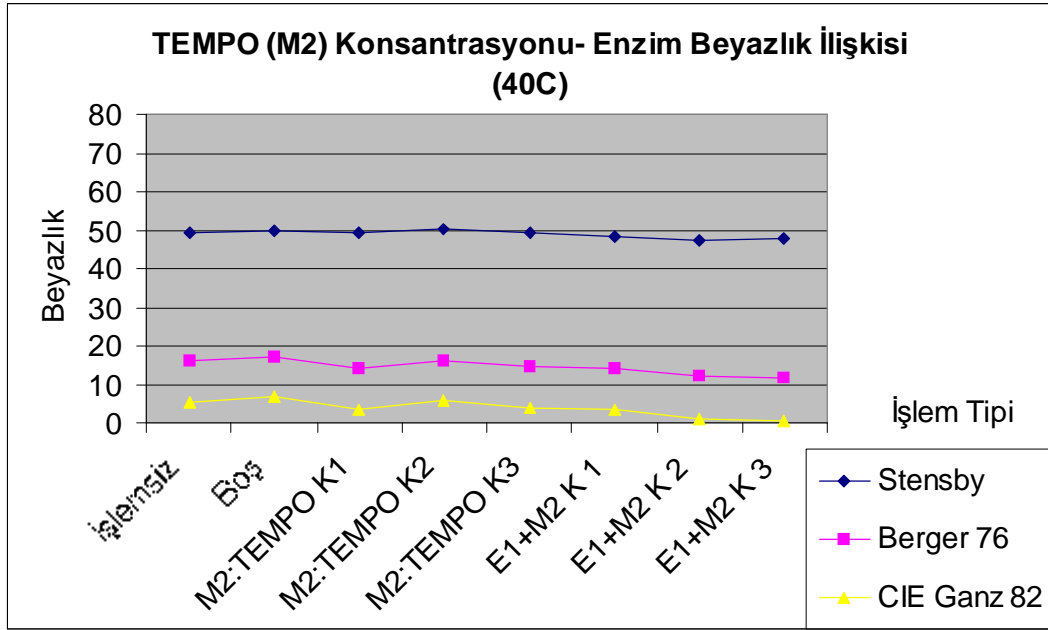
Saf enzim ve VLA moderatör sistemi ile 40°C’de ve 25°C’de aynı deney serileri yapılarak sıcaklığın enzim aktivitesi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Şekil 4.46’da görüldüğü gibi 40°C’de işlem gören tüm numunelerin beyazlık değerlerinde artış söz konusudur.

**Çizelge 4.25** Saf Enzim – VLA 25°C ve 40°C'de farklı konsantrasyon deney tablosu

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g/L) enzim	C (g/L) mediator	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	1	-	-	-	-	-	49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz)	Boş	58	25	30	0	0	5,1	49,11	16,07	5,16
2	M1 Enzimsiz	M1K1	50	25	30	0	0,02 g/L	5,1	49,96	16,54	9,40
3	M1 Enzimsiz'	M1K1'	76	25	30	0	0,02 g/L	5,3	48,70	13,55	2,34
4	M1 Enzimsiz	M1K2	76-1	25	30	0	0,1 g/L	5,2	48,19	13,54	2,06
5	M1 Enzimsiz	M1K3	51	25	30	0	0,1 g/L	5,1	49,69	19,14	8,06
6	M1 Enzimsiz'	M1K3'	76-2	25	30	0	0,2 g/L	5,2	48,79	14,14	3,28
7	M1 Konsantrasyon 1	E1+M1 K 1	52	25	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5,1	49,48	15,30	4,56
8	M1 Konsantrasyon 2	E1+M1 K 2	54	25	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5,1	49,70	9,07	-5,67
9	M1 Konsantrasyon 3	E1+M1 K 3	56	25	30	0,04 g/L	0,2 g/L	5,1	49,70	9,07	-5,67
10	Kontrol (enzimsiz)	Boş	3	40	30	0	0	5,3	49,82	17,17	6,65
11	M1 Enzimsiz	M1K1	60'	40	30	0	0,02 g/L	5,3	51,81	18,15	8,90
12	M1 Enzimsiz	M1K2	60'-2	40	30	0	0,1 g/L	5,3	51,25	17,60	8,22
13	M1 Enzimsiz	M1K3	60'-1	40	30	0	0,2 g/L	5,3	51,10	17,27	7,85
14	M1 Konsantrasyon 1	E1+M1 K 1	62	40	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5,3	50,66	14,43	3,95
15	M1 Konsantrasyon 2	E1+M1 K 2	64	40	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5,3	50,62	14,09	3,33
16	M1 Konsantrasyon 3	E1+M1 K 3	66	40	30	0,04 g/L	0,2 g/L	5,3	50,53	9,67	-3,60

**Çizelge 4.26** Saf Enzim – TEMPO 25°C ve 40°C'de farklı konsantrasyon deney tablosu

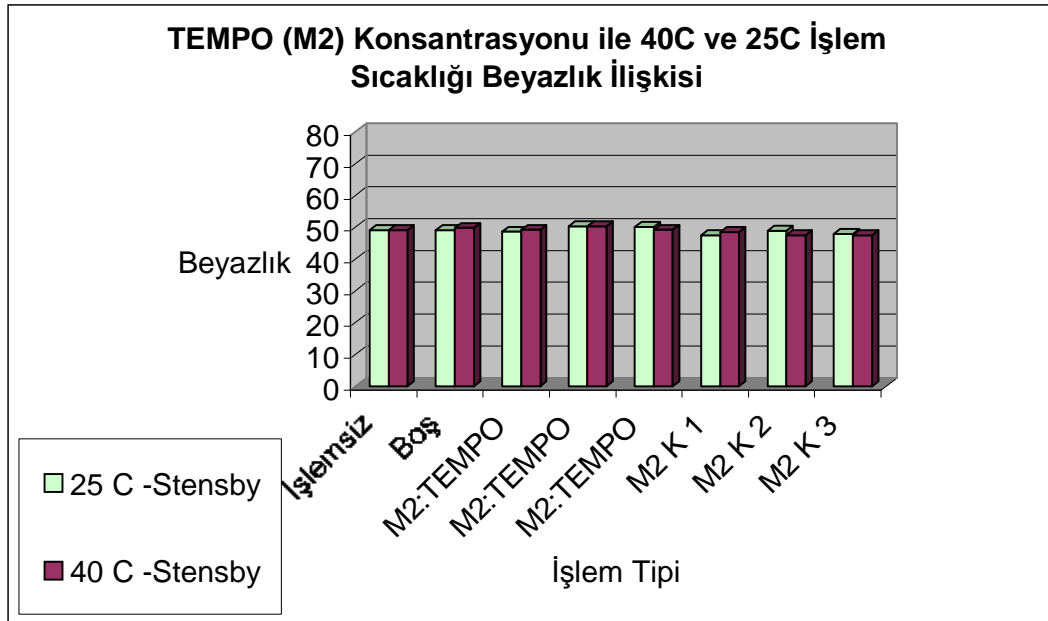
	<b>İşlem Tipi</b>	<b>İşlem Kodu</b>	<b>Parça no</b>	<b>T ( C )</b>	<b>t (dk)</b>	<b>C (g/L) enzim</b>	<b>C (g/L) mediator</b>	<b>pH</b>	<b>Stensby</b>	<b>Berger 76</b>	<b>CIE 82</b>
0	İşlemsiz	İşlemsiz	1	-	-	-	-	-	49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz)	Boş	3	40	30	-	0	-	49,82	17,17	6,65
2	M2:TEMPO Enzimsiz	M2:TEMPO K1	68	40	30	0	0,02 g/L	5,3	49,24	14,10	3,19
3	M2:TEMPO Enzimsiz	M2:TEMPO K2	68-1	40	30	0	0,1 g/L	5,3	50,32	15,98	5,76
4	M2:TEMPO Enzimsiz	M2:TEMPO K3	68-2	40	30	0	0,2 g/L	5,3	49,26	14,53	3,78
5	M2 Konsantrasyon 1	E1+M2 K 1	70	40	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5,3	48,49	14,03	3,44
6	M2 Konsantrasyon 2	E1+M2 K 2	72	40	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5,3	47,54	12,35	1,00
7	M2 Konsantrasyon 3	E1+M2 K 3	74	40	30	0,04 g/L	0,2 g/L	5,3	47,58	11,87	0,62
8	Kontrol (enzimsiz)	Boş	58	25	30	0	0	5,1	49,11	16,07	5,16
9	M2 Enzimsiz	M2:TEMPO	77	25	30	0	0,02 g/L	5,3	48,62	14,07	2,96
10	M2 Enzimsiz	M2:TEMPO	77-1	25	30	0	0,1 g/L	5,3	50,27	15,60	5,17
11	M2 Enzimsiz	M2:TEMPO	77-2	25	30	0	0,2 g/L	5,3	50,15	15,40	4,99
12	M2 Konsantrasyon 1	M2 K 1	78	25	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5,3	47,61	12,17	0,81
13	M2 Konsantrasyon 2	M2 K 2	80	25	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5,3	48,98	13,17	2,59
14	M2 Konsantrasyon 3	M2 K 3	82	25	30	0,04 g/L	0,2 g/L	5,3	47,89	13,17	1,46



**Şekil 4.47** Saf Enzim – TEMPO konsantrasyon değişimine göre beyazlık sonuçları

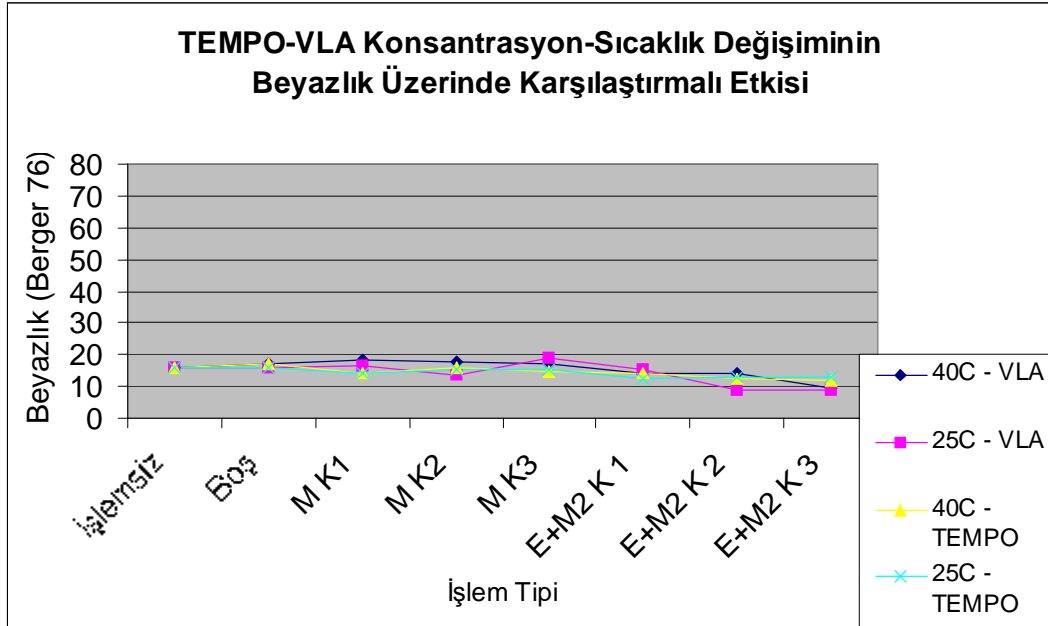
Sabit miktarda saf enzimle, artan konsantrasyonlarda kullanılan TEMPO moderatörünün beyazlık üzerinde olumsuz etkisi olduğu Şekil 4.47’ de görülmektedir.

Şekil 4.48’ de 25°C ve 40°C sıcaklıklarda yapılan deneylerin karşılaştırılması mümkündür, sıcaklığın 40°C’ye artırılması beyazlık değerlerini olumlu etkilememiştir.



**Şekil 4.48** Saf Enzim –TEMPO konsantrasyon değişiminin 25°C ve 40°C'deki beyazlık sonuçları

Şekil 4.49' da her iki moderatörün sıcaklık değişimine göre beyazlık değerlerine etkisi gösterilmektedir.

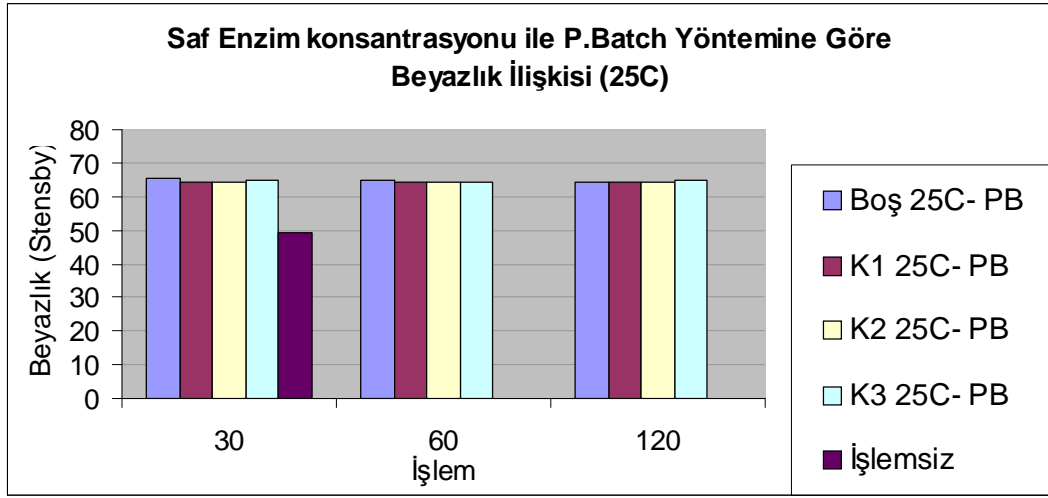


**Şekil 4.49** Saf Enzim/VLA ve Saf Enzim/TEMPO sıcaklık değişiminin beyazlık değerlerine etkisi

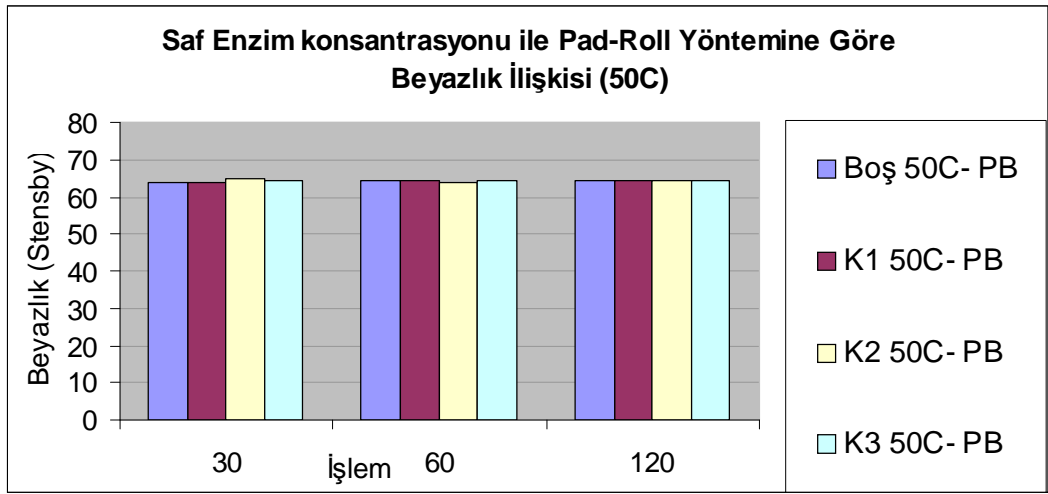


**Çizelge 4.27** Saf enzim pad-batch/pad-roll konsantrasyon - sıcaklık - süre deney tablosu

	<b>İşlem Tipi</b>	<b>İşlem Kodu</b>	<b>Parça no</b>	<b>T ( C )</b>	<b>t (dk)</b>	<b>C (g)<sub>enzm</sub></b>	<b>pH</b>	<b>Stensby</b>	<b>Berger 76</b>
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-	49,11	6,07
1	Enzimsiz – PB	Boş- PB-30dk	34	PB-25	30	0	5	65,66	32,26
2	Enzimsiz – PB	Boş- PB-60dk	34-1	PB-25	60	0	5	64,85	32,99
3	Enzimsiz – PB	Boş- PB-120dk	34-2	PB-25	120	0	5	64,34	32,50
4	Konsantrasyon 1	K 1 -PB-30dk	36	PB-25	30	0,02 g/L	5	64,23	32,18
5	Konsantrasyon 1	K 1 -PB-60dk	36-1	PB-25	60	0,02 g/L	5	64,46	32,47
6	Konsantrasyon 1	K 1 -PB-120dk	36-2	PB-25	120	0,02 g/L	5	64,14	32,17
7	Konsantrasyon 2	K 2 -PB-30dk	38	PB-25	30	0,04 g/L	5	64,46	32,57
8	Konsantrasyon 2	K 2 -PB-60dk	38-1	PB-25	60	0,04 g/L	5	64,22	32,03
9	Konsantrasyon 2	K 2 -PB-120dk	38-2	PB-25	120	0,04 g/L	5	64,37	32,16
10	Konsantrasyon 3	K 3 -PB-30dk	40	PB-25	30	0,05 g/L	5	64,83	32,88
11	Konsantrasyon 3	K 3 -PB-60dk	40-1	PB-25	30	0,05 g/L	5	64,61	32,55
12	Konsantrasyon 3	K 3 -PB-120dk	40-2	PB-25	30	0,05 g/L	5	64,74	32,91
13	Enzimsiz – PB	Boş- PB-30dk	35	PB-50	30	0	5	63,96	31,39
14	Enzimsiz – PB	Boş- PB-60dk	35-1	PB-50	60	0	5	64,16	31,81
15	Enzimsiz – PB	Boş- PB-120dk	35-2	PB-50	120	0	5	64,36	32,36
16	Konsantrasyon 1	K 1 -PB-30dk	42	PB-50	30	0,02 g/L	5	64,00	31,56
17	Konsantrasyon 1	K 1 -PB-60dk	42-1	PB-50	60	0,02 g/L	5	64,12	31,84
18	Konsantrasyon 1	K 1 -PB-120dk	42-2	PB-50	120	0,02 g/L	5	64,39	32,38
19	Konsantrasyon 2	K 2 -PB-30dk	44	PB-50	30	0,04 g/L	5	64,60	32,59
20	Konsantrasyon 2	K 2 -PB-60dk	44-1	PB-50	60	0,04 g/L	5	63,84	31,60
21	Konsantrasyon 2	K 2 -PB-120dk	44-2	PB-50	120	0,04 g/L	5	64,25	31,97
22	Konsantrasyon 3	K 3 -PB-30dk	46	PB-50	30	0,05 g/L	5	64,16	31,57
23	Konsantrasyon 3	K 3 -PB-60dk	46-1	PB-50	30	0,05 g/L	5	64,43	32,38
24	Konsantrasyon 3	K 3 -PB-120dk	46-2	PB-50	30	0,05 g/L	5	64,09	31,86



**Şekil 4.50** Saf enzim pad-batch konsantrasyon- beyazlık ilişkisi (25°C)



**Şekil 4.51** Saf enzim pad-roll konsantrasyon- beyazlık ilişkisi (50°C)

Saf enzim ile, emdirme-soğuk bekletme ve emdirme-ılık bekletme yöntemlerine göre üç farklı konsantrasyon ve üç farklı sürede denemeler yapılmıştır. Deneyler neticesinde beyazlık derecelerinde süre ve konsantrasyona bağlı belirgin gelişme tespit edilmemiştir (Şekil 4.50 ve Şekil 4.51).

#### **4.10.1. Saf Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri**

Saf Enzim-VLA moderatör sistemi kullanılarak elde edilebilecek en yüksek beyazlık değerlerinin tespit edilmesinde optimum koşullar ve yöntemlerin araştırılması gerekmektedir. Bu amaçla çektirme yöntemi ve emdirme yöntemi ile ayrı ayrı deneyler yapılmıştır. Çektirme yönteminde, çözeltiye ozon ve ya oksijen ilave edilerek enzim-moderatör sisteminin veriminin artırılması hedeflenmiştir.

##### **4.10.1.1. Saf Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları**

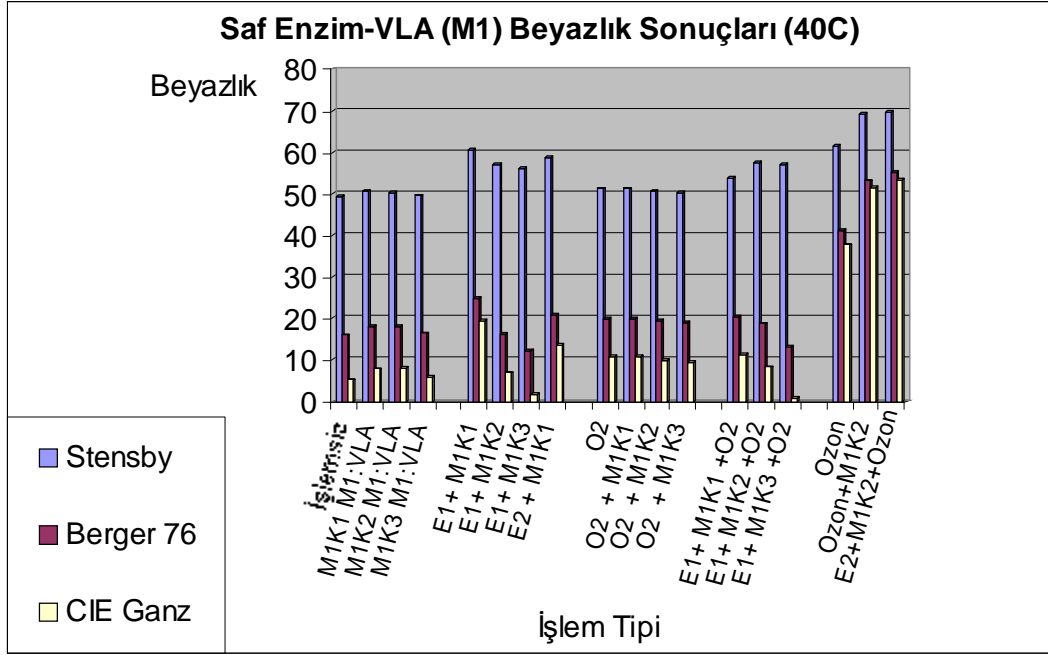
Saf enzim-VLA moderatör sisteminde en iyi koşulları tespit edebilmek için oksijen, ozon, saf enzim farklı konsantrasyon ve kombinasyonlarda kullanılmıştır (Çizelge 4.28). Ayrıca 40°C ve 25°C'de aynı deney serileri yapılarak sıcaklığın etkisi test edilmiştir.

**Çizelge 4.28** Saf enzim-VLA moderatörü ile oksijen ve ya ozon kombinasyonu (40°C) deney tablosu

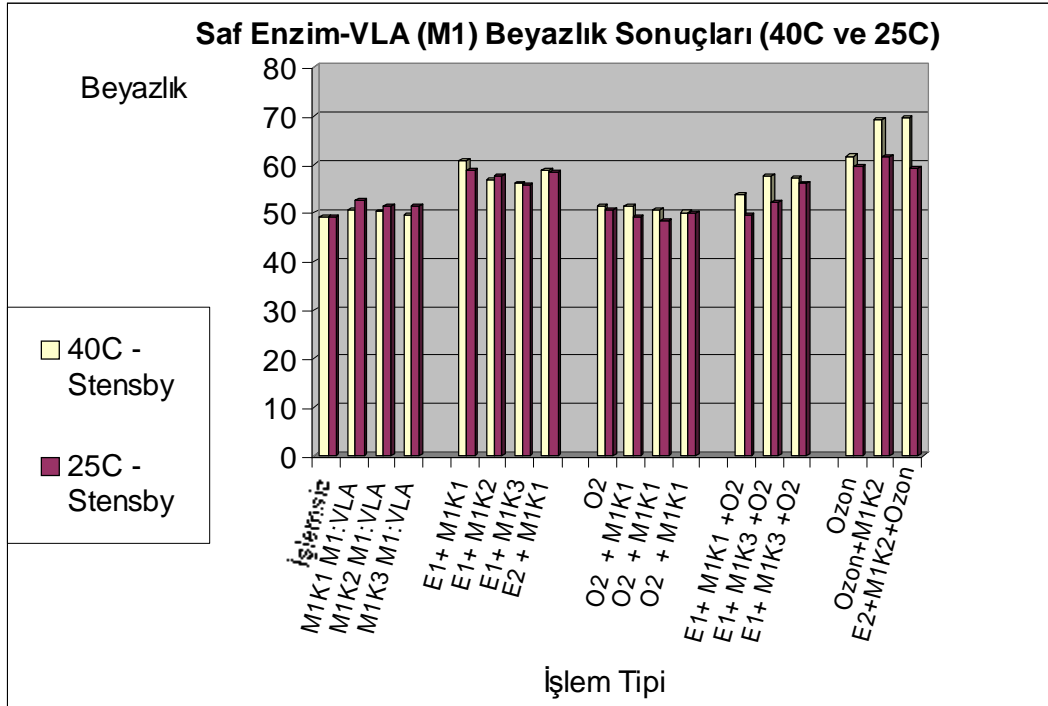
	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g/L) <sub>enzm</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-	-	49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz M1:K1)	M1K1 M1:VLA	50*	40 C	30	0	0,02 g/L	5	50,72	17,96	7,93
2	Kontrol (enzimsiz M1:K2)	M1K2 M1:VLA	50*1	40 C	30	0	0,1 g/L	5	50,31	18,18	8,13
3	Kontrol (enzimsiz M1:K3)	M1K3 M1:VLA	50*2	40 C	30	0	0,25 g/L	5	49,47	16,53	5,98
4	Enzim 1+ M1:VLA(K1)	E1+ M1K1	135	40 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	60,70	25,01	19,48
5	Enzim 1+ M1:VLA(K2)	E1+ M1K2	135-1	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	56,89	16,30	7,04
6	Enzim 1+ M1:VLA(K3)	E1+ M1K3	135-2	40 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	55,97	12,20	1,67
7	Enzim 2 + M1:VLA(K1)	E2 + M1K1	136	40 C	30	0,08 g/L	0,02 g/L	5	58,81	20,72	13,45
8	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	87	40 C	30	0	0	5	51,29	19,99	10,97
9	Oksijen + M1K1	O <sub>2</sub> + M1K1	137	40 C	30	0	0,02 g/L	5	51,34	19,89	10,75
10	Oksijen + M1K2	O <sub>2</sub> + M1K2	137-2	40 C	30	0	0,1 g/L	5	50,79	19,49	10,06
11	Oksijen + M1K3	O <sub>2</sub> + M1K3	144	40 C	30	0	0,25 g/L	5	50,04	18,85	9,34
12	Enzim 1+ M1K1 + Oksijen	E1+ M1K1 +O <sub>2</sub>	138	40 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	53,70	20,43	11,43
13	Enzim 1+ M1K2 + Oksijen	E1+ M1K2 +O <sub>2</sub>	138-1	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	57,43	18,72	8,40
14	Enzim 1+ M1K3 + Oksijen	E1+ M1K3 +O <sub>2</sub>	138-2	40 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	57,07	13,01	0,92
15	Sadece Ozonlu	Ozon	84*	40 C	30	0	0	5	61,62	41,241	6.2
16	Ozonlu M1K2	Ozon+M1K2	152-1	40 C	30	0	0,1g/L	5	69,28	53,141	20.2
17	Enzim 2+ M1K2 + Ozon	E2+M1K2+Ozon	140	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	69,47	55,11	53,27

**Çizelge 4.29** Saf enzim-VLA moderatörü ile oksijen ve ya ozon kombinasyonu (25°C) deney tablosu

	<b>İşlem Tipi</b>	<b>İşlem Kodu</b>	<b>Parça no</b>	<b>T ( C )</b>	<b>t (dk)</b>	<b>C (g/L)<sub>enzm</sub></b>	<b>C (g/L)<sub>mediator</sub></b>	<b>pH</b>	<b>Stensby</b>	<b>Berger 76</b>	<b>CIE 82</b>
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-	-	49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz M1:K1)	M1K1 M1:VLA	60*	25 C	30	0	0,02 g/L	5	52,46	19,70	10,64
2	Kontrol (enzimsiz M1:K2)	M1K2 M1:VLA	60*1	25 C	30	0	0,1 g/L	5	51,25	18,61	9,00
3	Kontrol (enzimsiz M1:K3)	M1K3 M1:VLA	60*2	25 C	30	0	0,25 g/L	5	51,47	19,12	9,64
4	Enzim 1+ M1:VLA(K1)	E1+ M1K1	142	25 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	58,61	21,17	14,12
5	Enzim 1+ M1:VLA(K2)	E1+ M1K2	142-1	25 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	57,42	18,28	10,13
6	Enzim 1+ M1:VLA(K3)	E1+ M1K3	142-2	25 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	55,59	13,44	3,01
7	Enzim 2 + M1:VLA(K1)	E2 + M1K1	143	25 C	30	0,08 g/L	0,02 g/L	5	58,27	20,11	12,70
8	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	o2-25	25 C	30	0	0	5	50,63	19,87	9,89
9	Oksijen + M1K1	O <sub>2</sub> + M1K1	137-1	25 C	30	0	0,02 g/L	5	48,98	17,81	7,09
10	Oksijen + M1K2	O <sub>2</sub> + M1K1	144-1	25 C	30	0	0,1 g/L	5	48,30	16,73	6,03
11	Oksijen + M1K3	O <sub>2</sub> + M1K1	144-2	25 C	30	0	0,25 g/L	5	49,87	18,75	8,66
12	Enzim1+ M1K1 + Oksijen	E1+ M1K1 +O <sub>2</sub>	145	25 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	49,30	16,14	4,99
13	Enzim1+ M1K2 + Oksijen	E1+ M1K3 +O <sub>2</sub>	145-1	25 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	52,00	17,01	5,06
14	Enzim1+ M1K3 + Oksijen	E1+ M1K3 +O <sub>2</sub>	145-2	25 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	56,07	15,14	2,14
15	Sadece Ozonlu	Ozon	84**	25 C	30	0	0	5	59,62	37,24	4.1
16	Ozonlu M1K2	Ozon+M1K2	141	25 C	30	0	0,1g/L	5	61,40	47,22	43,52
17	Enzim 2+ M1K2 + Ozon	E2+M1K2+Ozon	147	25 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	59,23	42,88	38,63



**Şekil 4.52** Saf Enzim-VLA modeatörü, oksijen, ozon (40°C) beyazlık sonuçları



**Şekil 4.53** Saf Enzim-VLA moderatörü, oksijen, ozon (40°C ve 25°C) beyazlık sonuçları

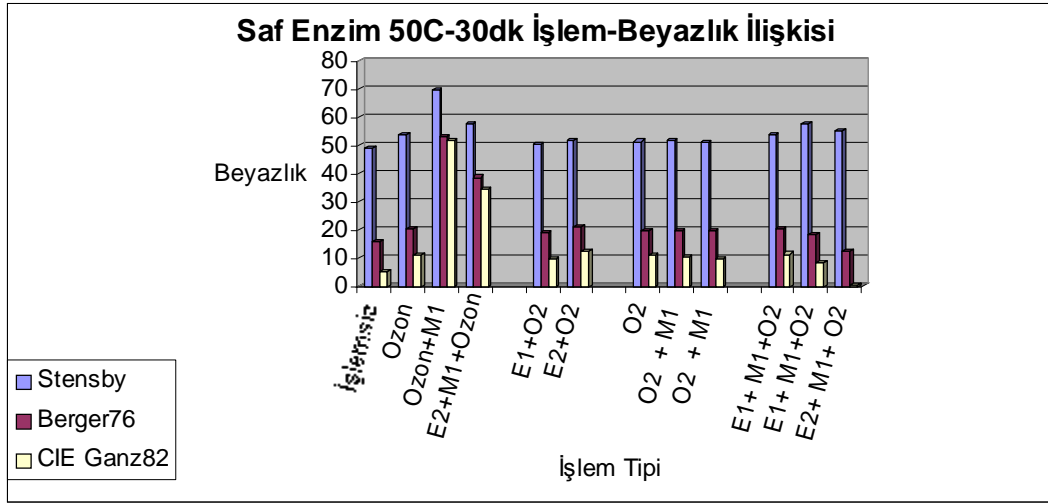
Şekil 4.52 ve Şekil 4.53' de saf enzim ile moderatör VLA ile sadece enzimli-moderatörlü, enzim-moderatör-oksijenli ve enzim-moderatör-ozonlu kombinasyonlar ile bunların kontrol deneylerinin sonuçları bulunmaktadır.

**Çizelge 4.30** Saf Enzim-VLA, oksijen, ozon (40°C - 30dk) deney tablosu

	<b>İşlem Tipi</b>	<b>İşlem Kodu</b>	<b>Parça no</b>	<b>T ( C )</b>	<b>t (dk)</b>	<b>C (g/L)<sub>enzm</sub></b>	<b>C (g/L)<sub>mediator</sub></b>	<b>pH</b>	<b>Stensby</b>	<b>Berger 76</b>	<b>CIE 82</b>
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-	-	49,11	16,07	5,16
1	Sadece Ozon	Ozon	O-40*	40 C	30	0	0	5	53,51	20,41	11,41
2	M1+Ozon	Ozon+M1	152-1	40 C	30	0	0,1 g/L	5	69,28	53,14	51,46
3	Enzim 2+ M1+ Ozon	E2+M1+Ozon	158	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	57,47	38,67	34,06
4	Enzim 1+Oksjen	E1+O <sub>2</sub>	153	40 C	30	0,04 g/L	0	5	50,57	19,29	9,75
5	Enzim 2+Oksjen	E2+O <sub>2</sub>	154	40 C	30	0,08 g/L	0	5	51,74	20,80	12,19
6	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	87	40 C	30	0	0	5	51,29	19,99	10,97
7	Oksjen+ M1K1	O <sub>2</sub> + M1	155	40 C	30	0	0,02 g/L	5	51,34	19,89	10,75
8	Oksjen+ M1K2	O <sub>2</sub> + M1	155-1	40 C	30	0	0,1 g/L	5	50,79	19,49	10,06
9	Enzim 1+ M1+ Oksjen	E1+ M1+O <sub>2</sub>	156	40 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	53,70	20,43	11,43
10	Enzim 1+ M1+ Oksjen	E1+ M1+O <sub>2</sub>	156-1	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	57,43	18,72	8,40
11	Enzim 2+ M1+ Oksjen	E2+ M1+ O <sub>2</sub>	157	40 C	30	0,08 g/L	0,1 g/L	5	54,92	12,37	0,31

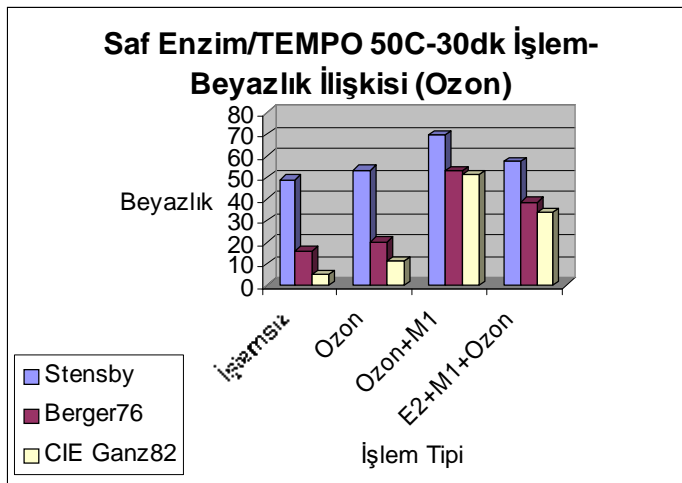


Çizelge 4.30' daki ozonlu ve oksijenli deneyler neticesinde enzim, moderatör VLA ve oksijen kombinasyonu ile beyazlık derecelerinin biraz geliştiği gözlenmektedir. Ozon ilave edilerek yapılan deneylerin arasında en iyi beyazlık derecesi, ozon ve moderatör VLA kombinasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 4.54).

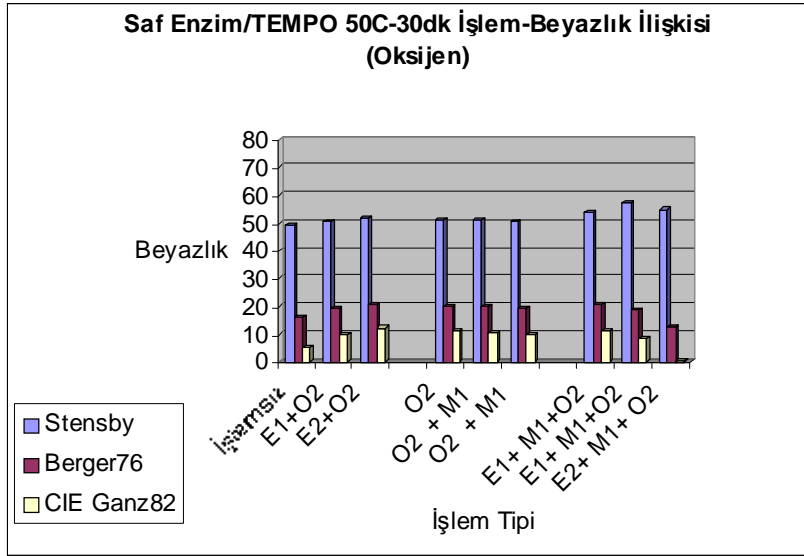


**Şekil 4.54** Saf enzim – VLA oksijenli, ozonlu (50°C – 30dk) beyazlık sonuçları

Şekil 4.55' te moderatör VLA, saf enzim ve ozon kombinasyonlarının beyazlık sonuçlarını birlikte görmek mümkündür.



**Şekil 4.55** Saf enzim – VLA ozonlu (50°C – 30dk) beyazlık sonuçları



**Şekil 4.56** Saf enzim – VLA oksijenli (50°C – 30dk) beyazlık sonuçları

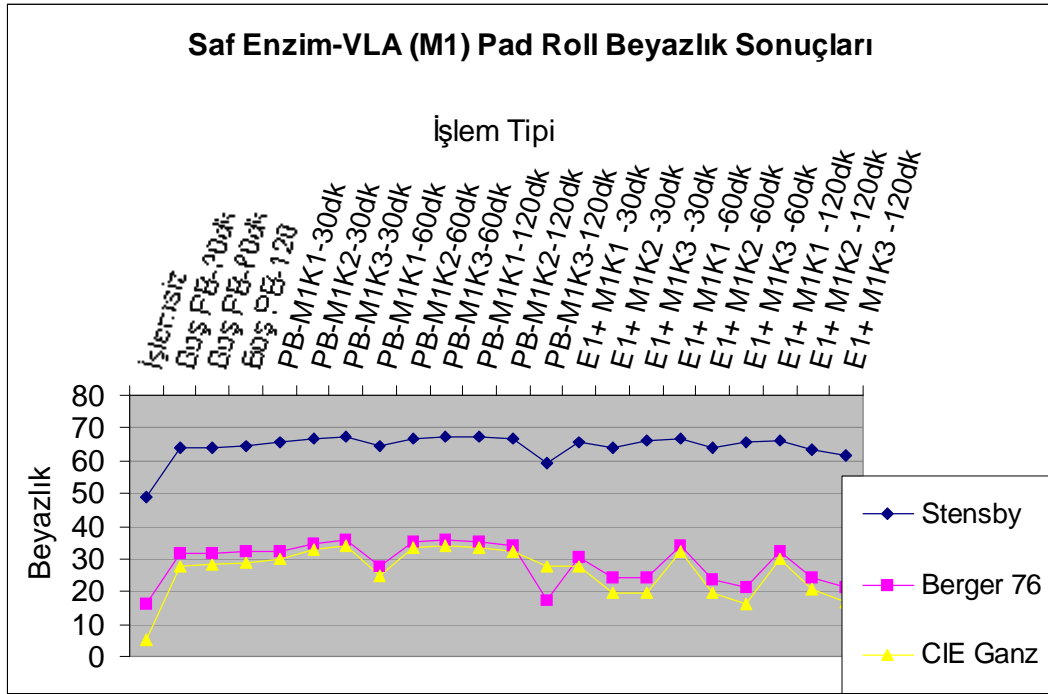
Şekil 4.56'da saf enzim, VLA moderatörü ile oksijenli kombinasyonların beyazlık sonuçları görülmektedir.

#### 4.10.1.2. Saf Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları

Saf enzim ile moderatör VLA bileşiklerinin emdirme yöntemine göre farklı konsantrasyon ve sürelerde yapılan deney tablosu Çizelge 4.31' de görülmektedir.

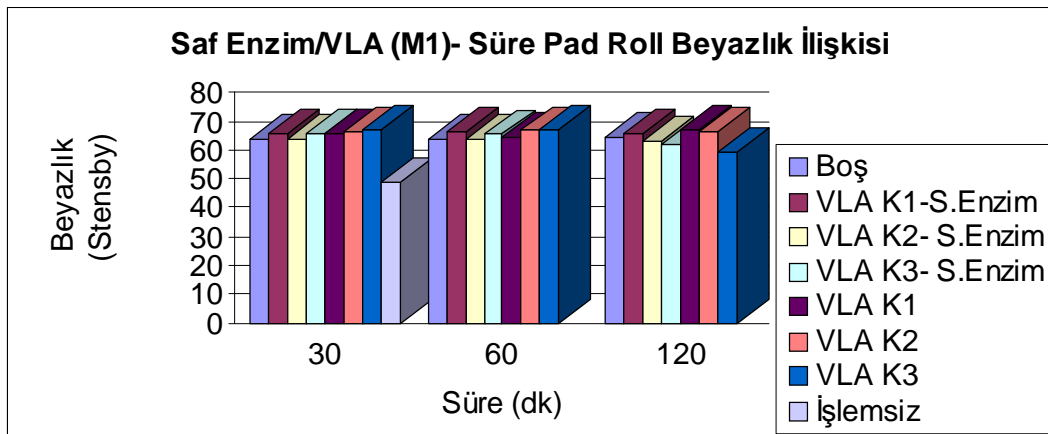
**Çizelge 4.31** Saf Enzim-VLA pad-roll 30dk, 60dk ve 120dk işlem süresi (50°C) deney tablosu

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g/L) <sub>enzm</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-	-	49,11	16,07	5,16
1	Boş PB-T-S1	Boş PB-30dk	35	50	30	0	0	5	63,96	31,39	27,74
2	Boş PB-T-S2	Boş PB-60dk	35-1	50	60	0	0	5	64,16	31,81	28,34
3	Boş PB-T-S3	Boş PB-120	35-2	50	120	0	0	5	64,36	32,36	29,03
4	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M1K1-30dk	P1M13	50	30	0	0,1g/L	5	65,72	32,35	30,21
5	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M1K2-30dk	P1M12	50	30	0	0,5g/L	5	66,58	34,53	32,58
6	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M1K3-30dk	P1M12	50	30	0	1g/L	5	67,21	35,59	34,23
7	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M1K1-60dk	P2M13	50	60	0	0,1g/L	5	64,53	27,60	24,79
8	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M1K2-60dk	P2M12	50	60	0	0,5g/L	5	66,87	35,13	33,58
9	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M1K3-60dk	P2M11	50	60	0	1g/L	5	67,09	35,64	34,01
10	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M1K1-120dk	P3M11	50	120	0	0,1g/L	5	67,34	35,24	33,58
11	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M1K2-120dk	P3M12	50	120	0	0,5g/L	5	66,55	33,72	31,95
12	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M1K3-120dk	P3M13	50	120	0	1g/L	5	59,40	17,35	27,71
13	Enzim + M1:VLA(K1)-S1	E1+ M1K1 -30dk	148	50	30	0,05g/L	0,1g/L	5	65,65	30,29	27,71
14	Enzim + M1:VLA(K2)-S1	E1+ M1K2 -30dk	148-1	50	30	0,05g/L	0,5g/L	5	63,94	24,12	19,82
15	Enzim + M1:VLA(K3)-S1	E1+ M1K3 -30dk	148-2	50	30	0,05g/L	1g/L	5	65,92	23,95	19,76
16	Enzim + M1:VLA(K1)-S2	E1+ M1K1 -60dk	149	50	60	0,05g/L	0,1g/L	5	66,58	34,06	32,31
17	Enzim + M1:VLA(K2)-S2	E1+ M1K2 -60dk	149-1	50	60	0,05g/L	0,5g/L	5	63,96	23,73	19,85
18	Enzim + M1:VLA(K3)-S2	E1+ M1K3 -60dk	149-2	50	60	0,05g/L	1g/L	5	65,57	21,01	16,32
19	Enzim + M1:VLA(K1)-S3	E1+ M1K1 -120dk	150	50	120	0,05g/L	0,1g/L	5	66,02	32,15	30,20
20	Enzim + M1:VLA(K2)-S3	E1+ M1K2 -120dk	150-1	50	120	0,05g/L	0,5g/L	5	63,18	24,31	20,67
21	Enzim + M1:VLA(K3)-S3	E1+ M1K3 -120dk	150-2	50	120	0,05g/L	1g/L	5	61,83	21,13	16,71

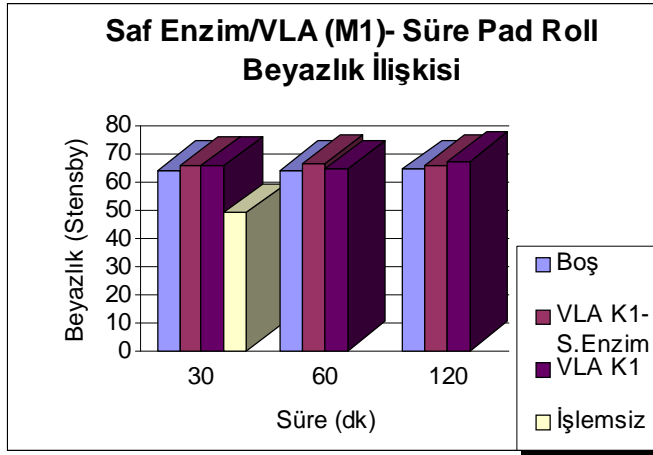


**Şekil 4.57** Saf enzim – VLA moderatörü ile emdirme yöntemine göre beyazlık değerleri

Şekil 4.57, emdirme yöntemine göre yapılan tüm konsantrasyon ve süre beyazlık sonuçlarını göstermektedir. Şekil 4.58’ de bekletme süresine göre enzimli ve enzimsiz moderatör konsantrasyonundaki değişikliklerin beyazlık değerlerine etkisi görülmektedir.

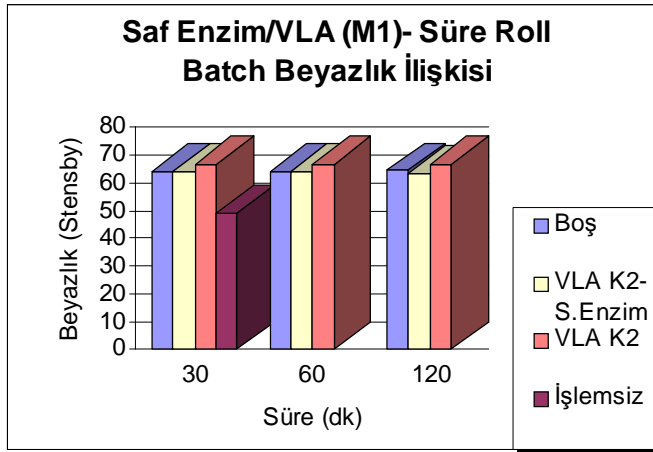


**Şekil 4.58** Saf enzim – VLA ile süre konsantrasyon pad-roll beyazlık sonuçları



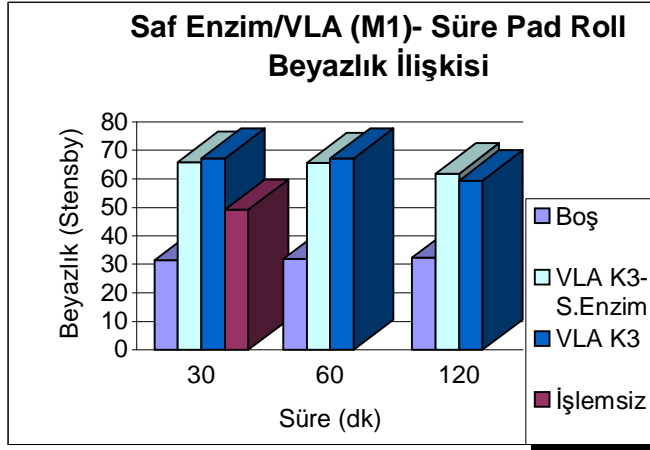
**Şekil 4.59** Saf enzim-VLA ile süre konsantrasyon1 pad-roll beyazlık sonuçları

Şekil 4.59' da en düşük VLA moderatör konsantrasyonundaki enzimli ve enzimsiz beyazlık değerleri her bekleme süresi için gösterilmiştir. VLA moderatörünün, enzim olmaksızın, tek başına hafif beyazlatma etkisi olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.60** Saf enzim-VLA ile süre konsantrasyon2 pad-roll beyazlık sonuçları

Şekil 4.60' da VLA konsantrasyonunun artırılması ile moderatörün tek başına beyazlatma etkisinin devam ettiği gözlenmiştir.



**Şekil 4.61** Saf enzim-VLA ile süre konsantrasyon3 pad-roll beyazlık sonuçları

Şekil 4.58 – Şekil 4.60, her bir VLA konsantrasyonu için süre ile beyazlık ilişkisini ortaya koymaktadır. Bu sonuçlara göre VLA tek başına iken enzim-VLA moderatör sisteminden daha iyi beyazlık sonuçları elde edilmektedir. Ancak en yüksek moderatör konsantrasyonunda yapılan denemeler sonucunda süre arttıkça moderatörün beyazlatma etkisinin düştüğü gözlenmektedir (Şekil 4.61).

#### 4.10.2. Saf Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri

Saf enzim moderatör sistemlerinin etkisini arttırmak amacıyla lakkazın oksidasyon mekanizmasını desteleyebilecek oksijen ve ya ozon işlem çözeltisine belirli oranlarda ilave edilmiştir.

#### **4.10.2.1. Saf Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları**

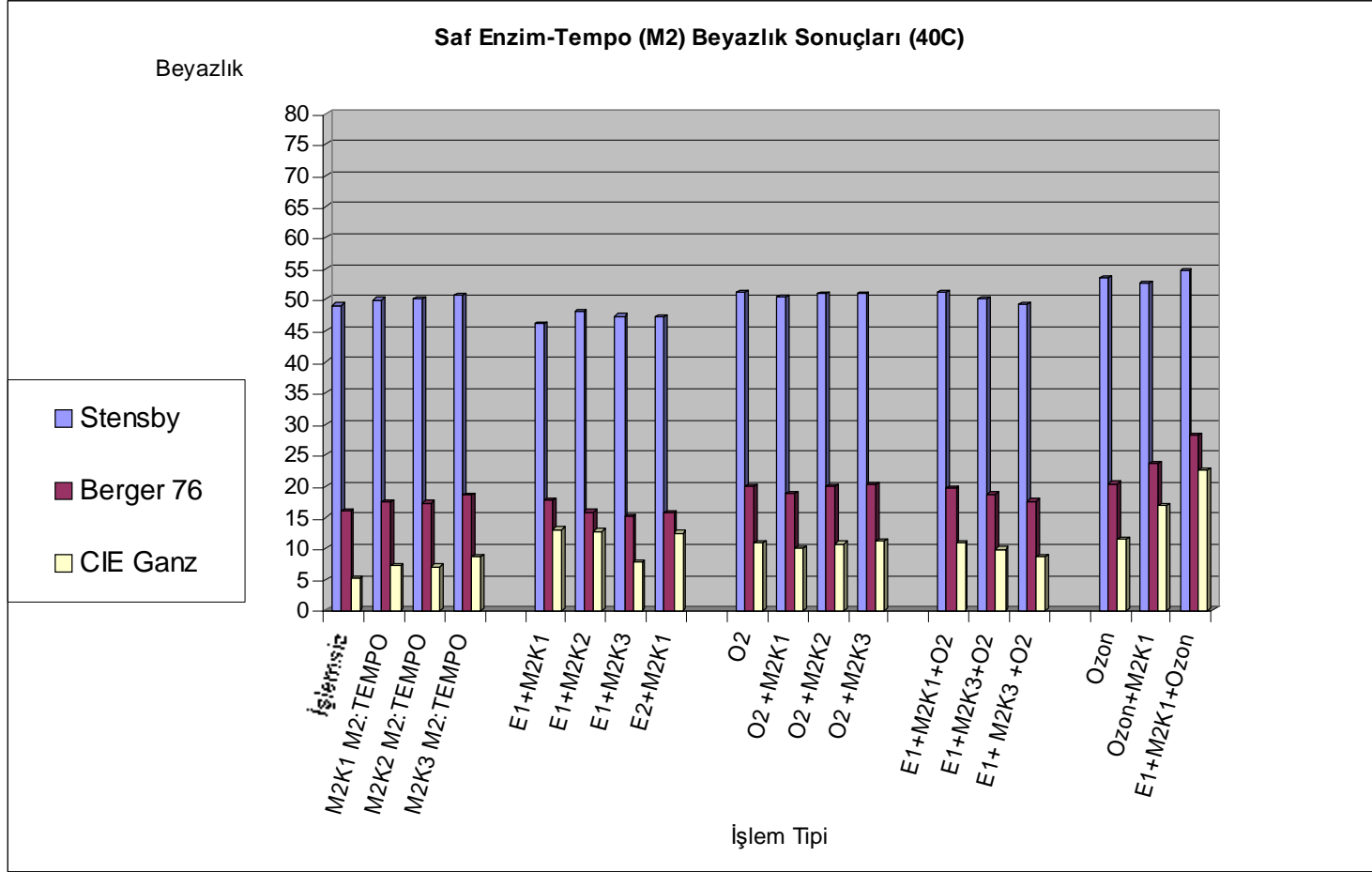
Saf enzim ile moderatör TEMPO çektirme yöntemine göre ozonlu, oksijenli ve farklı enzim, moderatör konsantrasyonları ile denenerek en uygun beyazlık değerleri araştırılmıştır.

**Çizelge 4.32** Saf enzim – TEMPO moderatörü ile oksijenli, ozonlu (40°C – 30dk) deney tablosu

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g/L) <sub>enz</sub> m	C (g/L) mediator	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz M2:K1)	M2K1 M2:TEMPO	76*	40 C	30	0	0,02 g/L	5	49,97	17,41	7,13
2	Kontrol (enzimsiz M2:K2)	M2K2 M2:TEMPO	76*2	40 C	30	0	0,25 g/L	5	50,11	17,27	7,05
3	Kontrol (enzimsiz M2:K3)	M2K3 M2:TEMPO	76*1	40 C	30	0	0,1 g/L	5	50,62	18,47	8,70
4	Enzim 1+M2:TEMPO(K1)	E1+M2K1	160	40 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	46,06	17,68	13,04
5	Enzim 1+ M2:TEMPO(K2)	E1+M2K2	160-1	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	48,08	15,89	12,75
6	Enzim 1+ M2:TEMPO(K3)	E1+M2K3	160-2	40 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	47,42	15,07	7,74
7	Enzim 2+ M2:TEMPO(K1)	E2+M2K1	161	40 C	30	0,08 g/L	0,02 g/L	5	47,32	15,81	12,48
8	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	87	40 C	30	0	0	5	51,29	19,99	10,97
9	Oksijen + M2K1	O <sub>2</sub> +M2K1	162	40 C	30	0	0,02 g/L	5	50,32	18,82	10,01
10	Oksijen + M2K2	O <sub>2</sub> +M2K2	162-2	40 C	30	0	0,1 g/L	5	51,02	19,97	10,75
11	Oksijen + M2K3	O <sub>2</sub> +M2K3	162-1	40 C	30	0	0,25 g/L	5	50,86	20,23	11,17
12	Enzim1+ M2K1 + Oksijen	E1+M2K1+O <sub>2</sub>	163	40 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	51,15	19,67	10,91
13	Enzim1+ M2K2 + Oksijen	E1+M2K3+O <sub>2</sub>	163-1	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	50,08	18,69	9,92
14	Enzim1+ M2K3 + Oksijen	E1+ M2K3 +O <sub>2</sub>	163-2	40 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	49,26	17,58	8,57
15	Ozon	Ozon	O-40*	40 C	30	0	0	5	53,51	20,41	11,41
16	Ozonlu M2K2	Ozon+M2K1	159	40 C	30	0	0,1 g/L	5	52,69	23,77	16,79
17	Enzim 1+ M2K1 + Ozon	E1+M2K1+Ozon	165	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	54,71	28,22	22,49



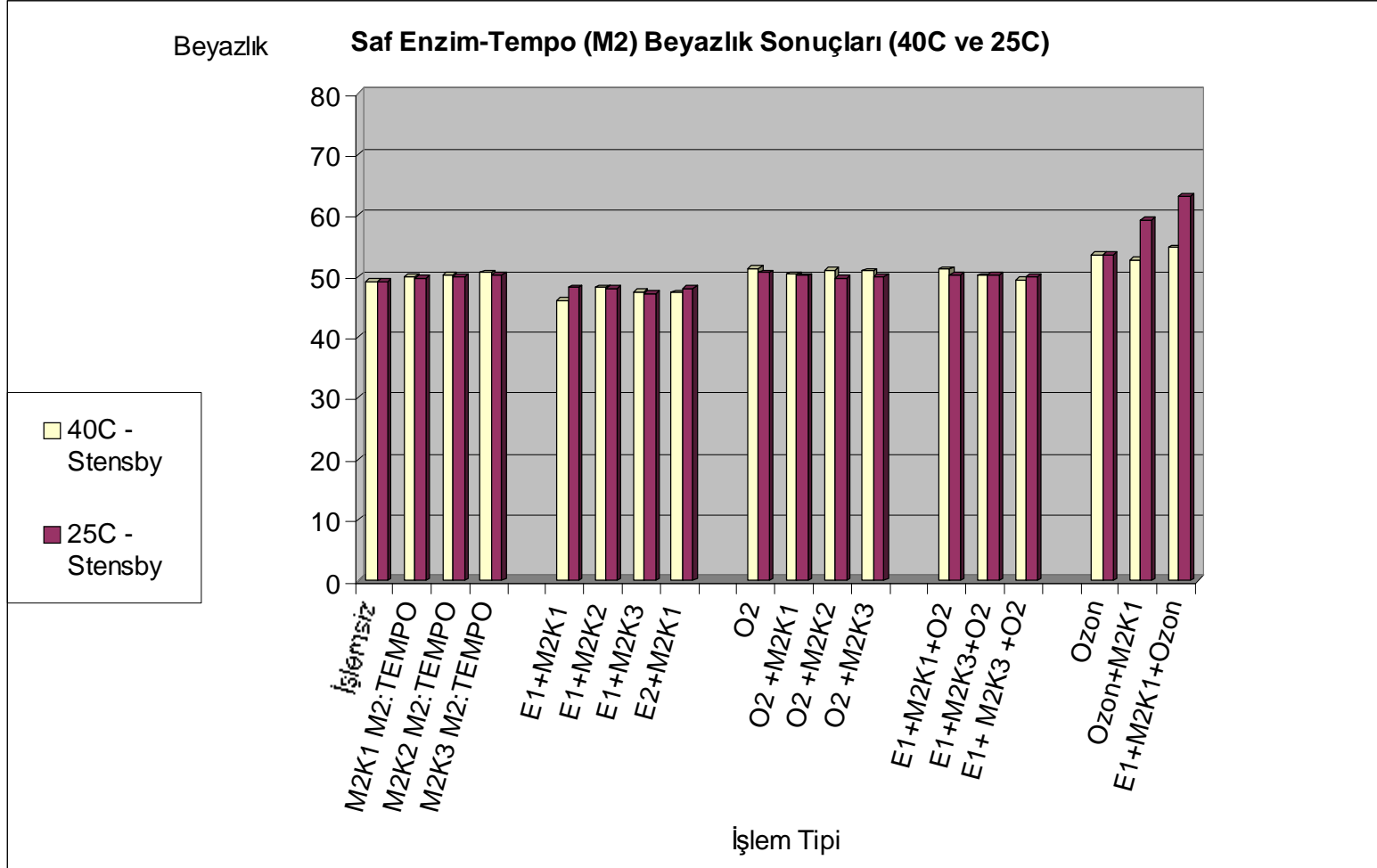
Çizelge 4.32' de 40°C ve 30dk' da yapılan deneylerin tablosu görülmektedir. Şekil 4.62' deki beyazlık değerleri incelendiğinde moderatör bileşik TEMPO' nun tek başına beyazlığı arttırıcı etkisi olduğu görülmektedir. Sadece TEMPO ile elde edilen değerler, enzim-moderatör sisteminden elde edilen beyazlık derecelerinden biraz daha yüksektir. Oksijen ilave edilerek yapılan denemelerdeki beyazlık artışının oksijenin tek başına beyazlatıcı etkisinden kaynaklandığı görülmektedir. Ozon ilave edilerek yapılan deneyler en verimli beyazlık derecelerine ulaşmıştır, ozonun enzim-moderatör sistemini desteklediği tespit edilmiştir.



**Şekil 4.62** Saf enzim – TEMPO, oksijenli ve ya ozonlu yapılan (40°C – 30dk) beyazlık sonuçları

**Çizelge 4.33** Saf enzim – TEMPO moderatörü ile oksijenli, ozonlu (25°C – 30dk) deney tablosu

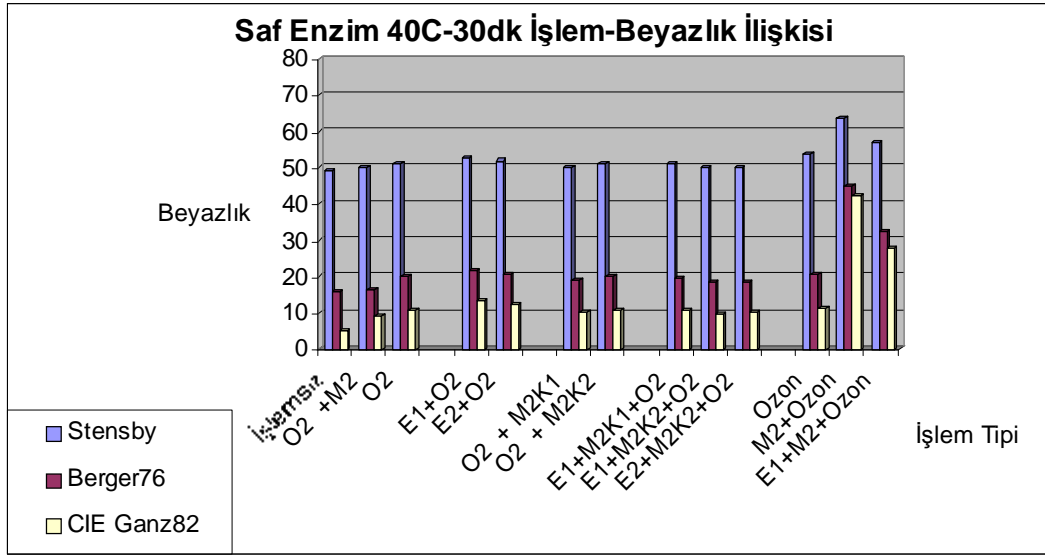
	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T (C)	t (dk)	C (g/L) <sub>enzm</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz M2:K1)	M2K1 M2:TEMPO	68*	25 C	30	0	0,02 g/L	5	49,67	16,96	6,66
2	Kontrol (enzimsiz M2:K2)	M2K2 M2:TEMPO	68*2	25 C	30	0	0,25 g/L	5	49,81	17,06	6,49
3	Kontrol (enzimsiz M2:K3)	M2K3 M2:TEMPO	68*1	25 C	30	0	0,1 g/L	5	50,10	17,31	6,92
4	Enzim 1+M2:TEMPO(K1)	E1+M2K1	167	25 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	48,12	16,68	13,24
5	Enzim 1+ M2:TEMPO(K2)	E1+M2K2	167-1	25 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	47,95	15,87	7,27
6	Enzim 1+ M2:TEMPO(K3)	E1+M2K3	167-2	25 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	47,13	13,16	6,74
7	Enzim 2+ M2:TEMPO(K1)	E2+M2K1	168	25 C	30	0,08 g/L	0,02 g/L	5	48,02	15,89	13,18
8	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	o2-25	25 C	30	0	0	5	50,63	19,87	9,89
9	Sadece Oksijen + M2K1	O <sub>2</sub> +M2K1	169	25 C	30	0	0,02 g/L	5	50,03	19,74	10,62
10	Sadece Oksijen + M2K2	O <sub>2</sub> + M2K2	169-1	25 C	30	0	0,1 g/L	5	49,68	18,72	8,62
11	Sadece Oksijen + M2K3	O <sub>2</sub> + M2K3	169-2	25 C	30	0	0,25 g/L	5	49,87	19,13	9,41
12	Enzim1+ M2K1 + Oksijen	E1+ M2K1 +O <sub>2</sub>	170	25 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	50,14	18,72	9,76
13	Enzim1+ M2K2 + Oksijen	E1+ M2K2 +O <sub>2</sub>	170-1	25 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	50,26	18,78	9,96
14	Enzim 1+ M2K3 + Oksijen	E1+ M2K3 +O <sub>2</sub>	170-2	25 C	30	0,04 g/L	0,25 g/L	5	49,91	19,59	10,33
15	Ozon	Ozon	O-25*	25 C	30	0	0	5	51,52	19,70	10,71
16	Ozonlu M2K2	Ozon+M2K1	166	25 C	30	0	0,1 g/L	5	59,30	40,54	36,24
17	Enzim 1+ M2K1 + Ozon	E1+M2K1+Ozon	172	25 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	63,09	44,61	41,54



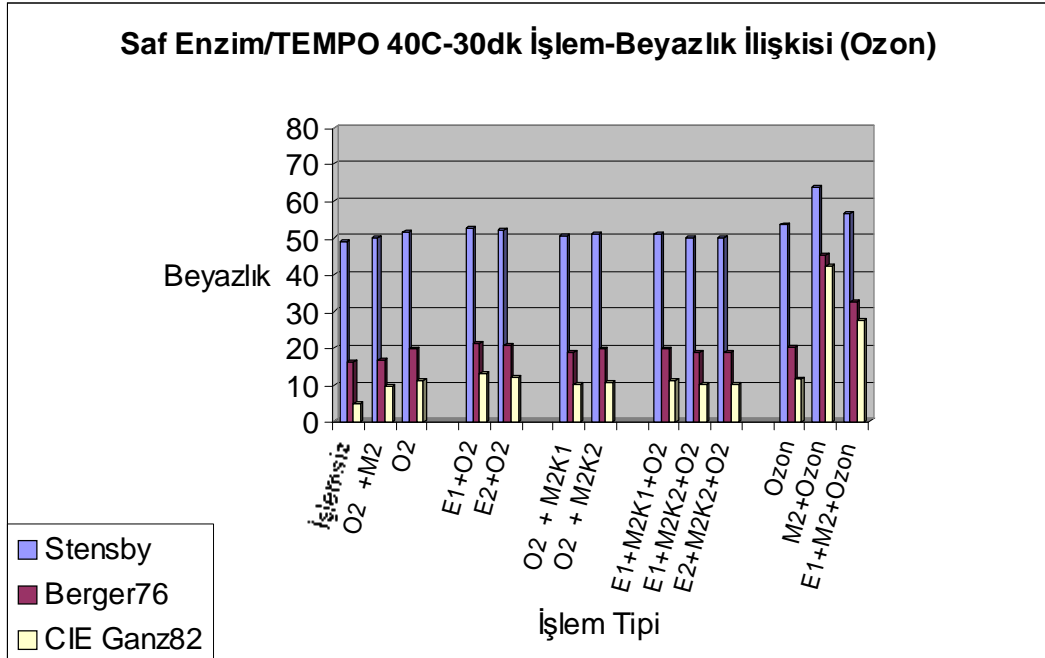
**Şekil 4.63** Saf enzim – TEMPO, oksijenli ve ya ozonlu 40°C ve 20°C'de yapılan beyazlık sonuçlarının karşılaştırılması

**Çizelge 4.34** Saf enzim – TEMPO ile 40°C' de oksijen ve ozon ile yapılan denemelerin beyazlık değerleri

	<b>İşlem Tipi</b>	<b>İşlem Kodu</b>	<b>Parça no</b>	<b>T ( C )</b>	<b>t (dk)</b>	<b>C (g/L)<sub>enzm</sub></b>	<b>C (g/L)<sub>mediator</sub></b>	<b>pH</b>	<b>Stensby</b>	<b>Berger 76</b>	<b>CIE 82</b>
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz)	O <sub>2</sub> +M2	176	40 C	30	0	0	5	49,96	16,54	9,40
2	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	87	40 C	30	0	0	5	51,29	19,99	10,97
3	Enzim 1+Oksjen	E1+O <sub>2</sub>	178	40 C	30	0,04 g/L	0	5	52,56	21,49	13,34
4	Enzim 2+Oksjen	E2+O <sub>2</sub>	179	40 C	30	0,08 g/L	0	5	51,92	20,73	12,14
5	Oksjen+ M2K1	O <sub>2</sub> + M2K1	180	40 C	30	0	0,02 g/L	5	50,32	18,82	10,01
6	Oksjen+ M2K2	O <sub>2</sub> + M2K2	180-1	40 C	30	0	0,1 g/L	5	51,02	19,97	10,75
7	Enzim 1+ M2+ Oksjen	E1+M2K1+O <sub>2</sub>	181	40 C	30	0,04 g/L	0,02 g/L	5	51,15	19,67	10,91
8	Enzim 1+ M2+ Oksjen	E1+M2K2+O <sub>2</sub>	181-1	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	50,08	18,69	9,92
9	Enzim 2+ M2+ Oksjen	E2+M2K2+O <sub>2</sub>	182	40 C	30	0,08 g/L	0,1 g/L	5	50,11	18,61	10,24
10	Sadece Ozon	Ozon	O-40*	40 C	30	0	0	5	53,51	20,41	11,41
11	Ozon+M2	M2+Ozon	177-1	40 C	30	0	0,1 g/L	5	63,67	45,15	42,45
12	Enzim1+ M2+ Ozon	E1+M2+Ozon	183	40 C	30	0,04 g/L	0,1 g/L	5	56,61	32,58	27,59

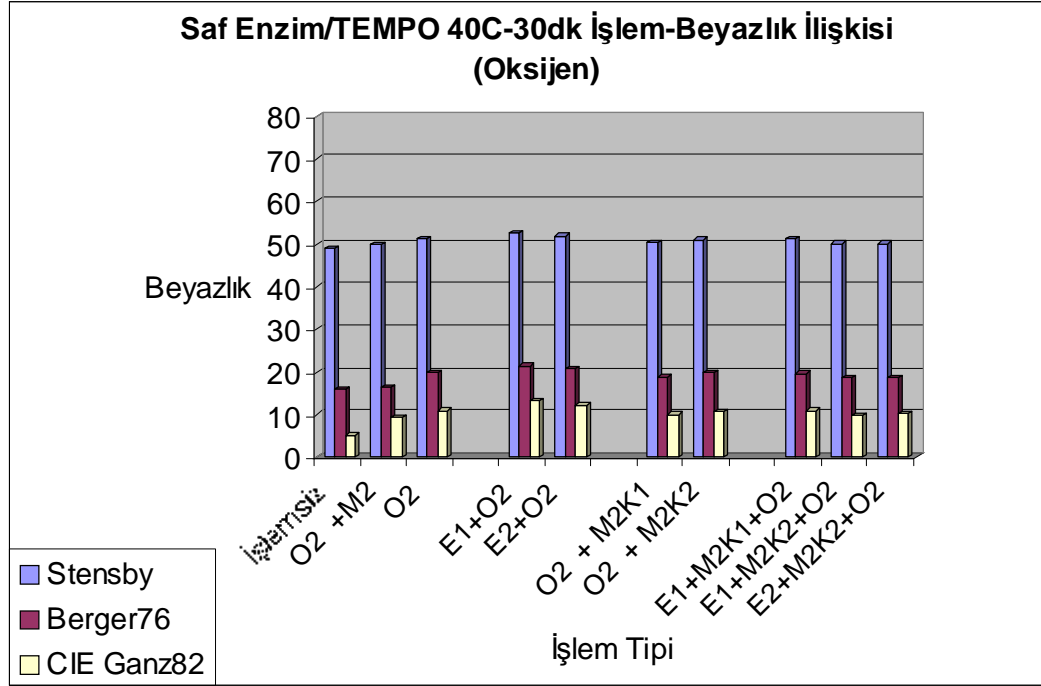


**Şekil 4.64** Saf enzim – TEMPO (M2) ile ozonlu ve oksijenli denemelerin beyazlık değerleri



**Şekil 4.65** Saf enzim – TEMPO (M2) ile ozonlu denemelerin beyazlık değerleri

Saf enzim ve TEMPO sistemi, ancak ozon ilave edildikten sonra daha yüksek beyazlık derecesine ulaşmaktadır. Ayrıca ozon ve TEMPO' nun beyazlığı arttırabildiği görülmektedir (Şekil 4.63 – Şekil 4.65).



**Şekil 4.66** Saf enzim – TEMPO (M2) ile oksijenli denemelerin beyazlık değerleri

#### 4.10.2.2. Saf Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları

Emdirme bekletme yöntemine göre enzim-TEMPO moderatör sisteminin beyazlık değerleri incelenmiştir. Çizelge 4.35' te listelenen deneylerde farklı moderatör konsantrasyonlarının ve bekletme sürelerinin beyazlık üzerine etkisi araştırılmıştır.

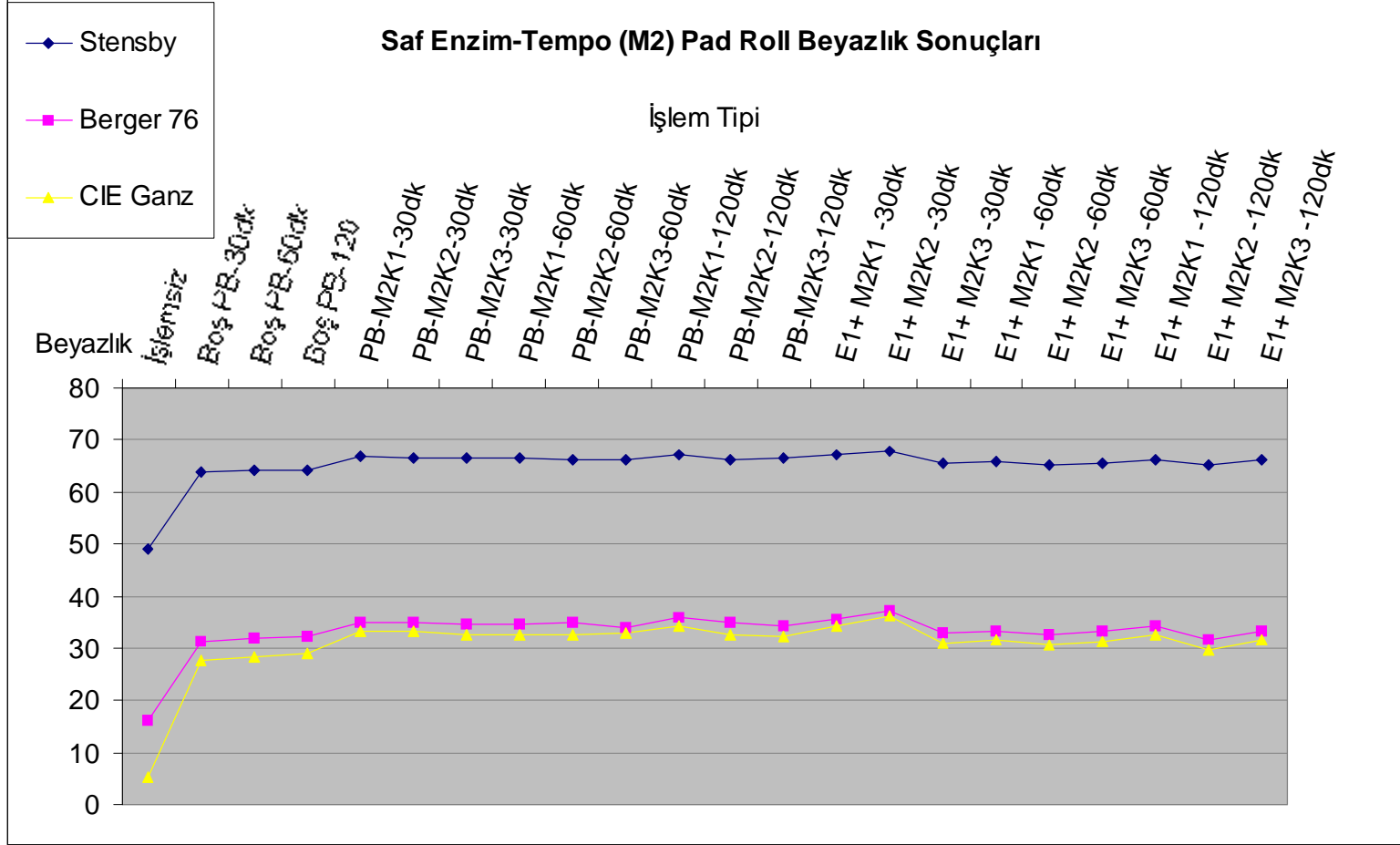
Çizelge 4.35' teki işlemlerin beyazlık değerleri, Şekil 4.67' de görüldüğü gibi birbirlerine yakındır. Ancak 0,05g/L, en düşük enzim konsantrasyonu ile 1g/L, en yüksek TEMPO konsantrasyonu kombine uygulandığında beyazlık

değerinde bir düşüş görülmektedir. İşlem süresi kısa olmasına rağmen reaksiyon ortamında enzime göre fazla miktarda bulunan moderatörün enzimin işleyişine olumsuz etkisi olmaktadır. Moderatör, yan reaksiyonlara girebileceği gibi enzimatik işlem sonrasında oksitlenen moderatörlerin de renk oluşturabileceği göz önünde bulundurulmalıdır.

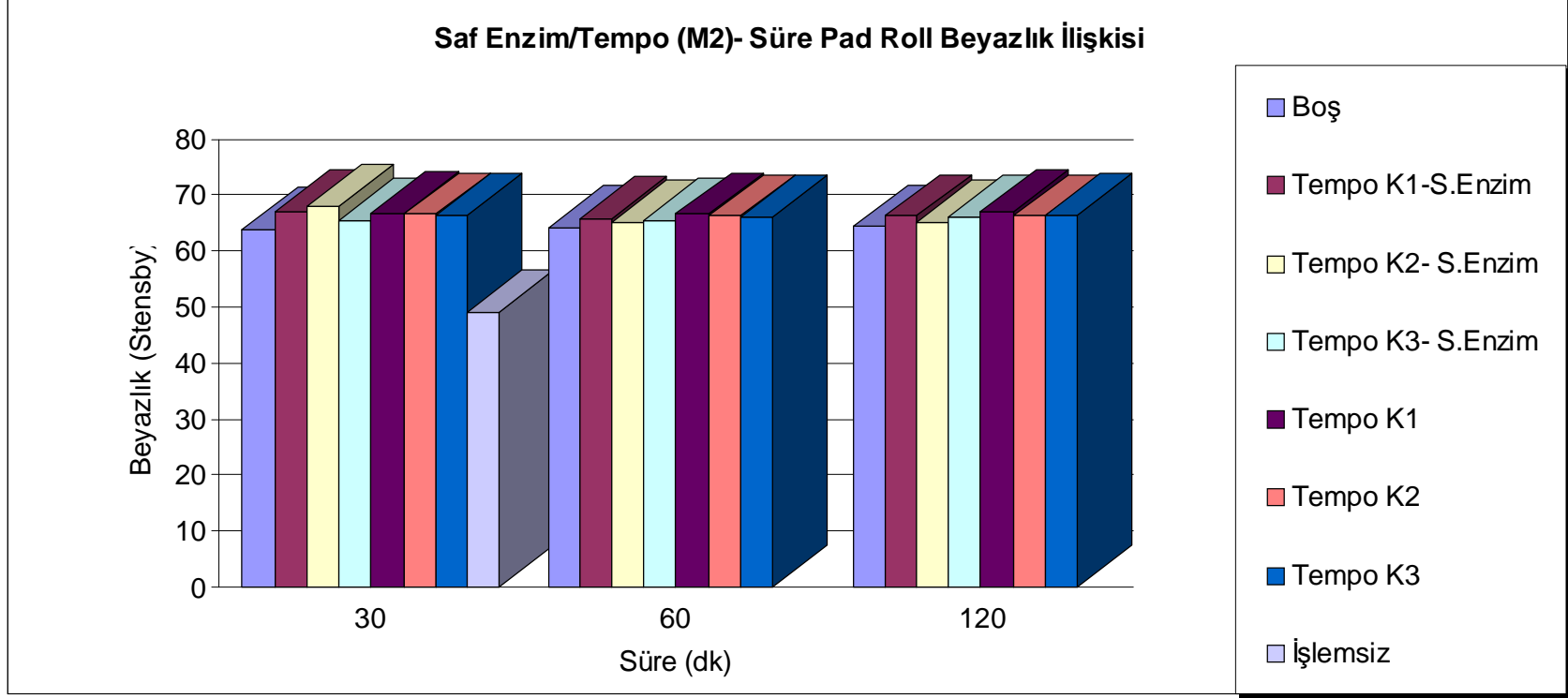


**Çizelge 4.35** Saf enzim – TEMPO pad-roll deney tablosu

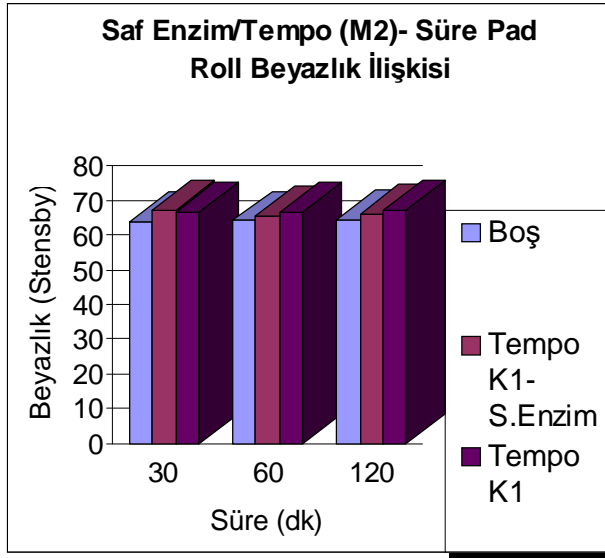
	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T (C)	t (dk)	C (g/L) <sub>enzm</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Boş PB-T-S1	Boş PB-30dk	35	50	30	0	0	5	63,96	31,39	27,74
2	Boş PB-T-S2	Boş PB-60dk	35-1	50	60	0	0	5	64,16	31,81	28,34
3	Boş PB-T-S3	Boş PB-120	35-2	50	120	0	0	5	64,36	32,36	29,03
4	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M2K1-30dk	P1M21	50	30	0	0,1g/L	5	66,81	35,04	33,15
5	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M2K2-30dk	P2M21	50	30	0	0,5g/L	5	66,55	35,06	33,30
6	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M2K3-30dk	P3M21	50	30	0	1g/L	5	66,38	34,70	32,61
7	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M2K1-60dk	P1M22	50	60	0	0,1g/L	5	66,54	34,61	32,54
8	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M2K2-60dk	P2M22	50	60	0	0,5g/L	5	66,24	34,87	32,64
9	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M2K3-60dk	P3M22	50	60	0	1g/L	5	66,11	34,04	32,84
10	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M2K1-120dk	P1M23	50	120	0	0,1g/L	5	67,09	35,86	34,25
11	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M2K2-120dk	P2M23	50	120	0	0,5g/L	5	66,28	34,90	32,73
12	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M2K3-120dk	P3M23	50	120	0	1g/L	5	66,40	34,29	32,31
13	Enzim + M2:TEMPO(K1)-S1	E1+ M2K1 -30dk	123	50	30	0,05g/L	0,1g/L	5	67,12	35,50	34,40
14	Enzim + M2:TEMPO(K2)-S1	E1+ M2K2 -30dk	123-1	50	30	0,05g/L	0,5g/L	5	67,96	37,07	36,22
15	Enzim + M2:TEMPO(K3)-S1	E1+ M2K3 -30dk	123-2	50	30	0,05g/L	1g/L	5	65,45	32,77	31,01
16	Enzim + M2:TEMPO(K1)-S2	E1+ M2K1 -60dk	124	50	60	0,05g/L	0,1g/L	5	65,71	33,39	31,74
17	Enzim + M2:TEMPO(K2)-S2	E1+ M2K2 -60dk	124-1	50	60	0,05g/L	0,5g/L	5	65,17	32,53	30,54
18	Enzim + M2:TEMPO(K3)-S2	E1+ M2K3 -60dk	124-2	50	60	0,05g/L	1g/L	5	65,56	33,34	31,40
19	Enzim + M2:TEMPO(K1)-S3	E1+ M2K1 -120dk	125	50	120	0,05g/L	0,1g/L	5	66,30	34,35	32,66
20	Enzim + M2:TEMPO(K2)-S3	E1+ M2K2 -120dk	125-1	50	120	0,05g/L	0,5g/L	5	65,21	31,68	29,73
21	Enzim + M2:TEMPO(K3)-S3	E1+ M2K3 -120dk	125-2	50	120	0,05g/L	1g/L	5	66,09	33,13	31,65



**Şekil 4.67** Saf enzim – TEMPO pad-roll beyazlık sonuçları

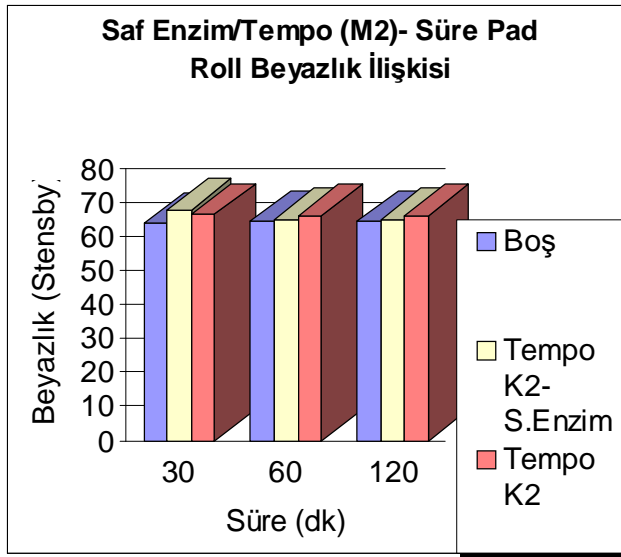


**Şekil 4.68** Saf enzim – TEMPO Pad-roll süre beyazlık ilişkisi

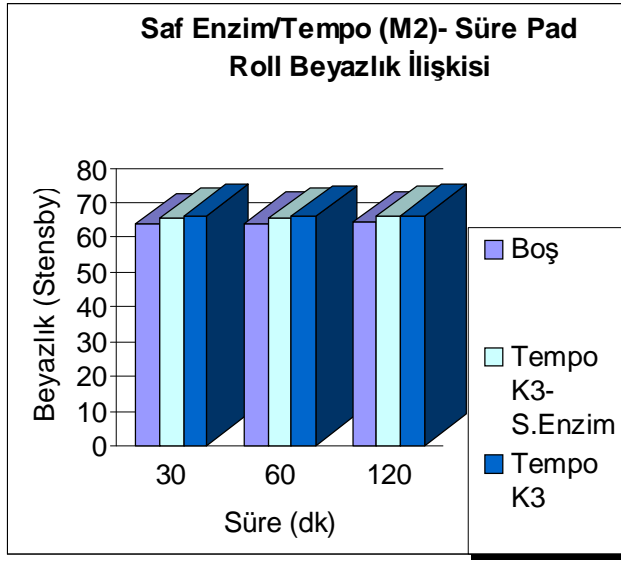


**Şekil 4.69** Saf enzim – TEMPO konsantrasyon1 ile süre değişimi, pad-roll beyazlık sonuçları

Bekletme süresi uzadıkça beyazlık değerleri düşmektedir. Bu deney serisindeki en verimli beyazlık değerleri en kısa bekletme süresinde yapılan deneylerdir. Ancak TEMPO konsantrasyonu arttıkça beyazlık derecesindeki gerileme gözlenmiştir (Şekil 4.68 – Şekil 4.71).



**Şekil 4.70** Saf enzim – TEMPO konsantrasyon2 ile süre değişimi, pad-roll beyazlık sonuçları



**Şekil 4.71** Saf enzim – TEMPO konsantrasyon2 ile süre değişimi, pad-roll beyazlık sonuçları

#### 4.11. Ticari Enzim- Moderatör Sistemleri ile Elde Edilen Sonuçlar

##### 4.11.1. Ticari Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri

Ticari enzim olarak Denilite IIS lakkaz esaslı ürün ile deneyler yapılmıştır. İşlemler esnasında ortama eklenen moderatör VLA' nın, ticari enzimle etkileşmeleri sonucunda elde edilen beyazlık değerleri değerlendirilmiştir.

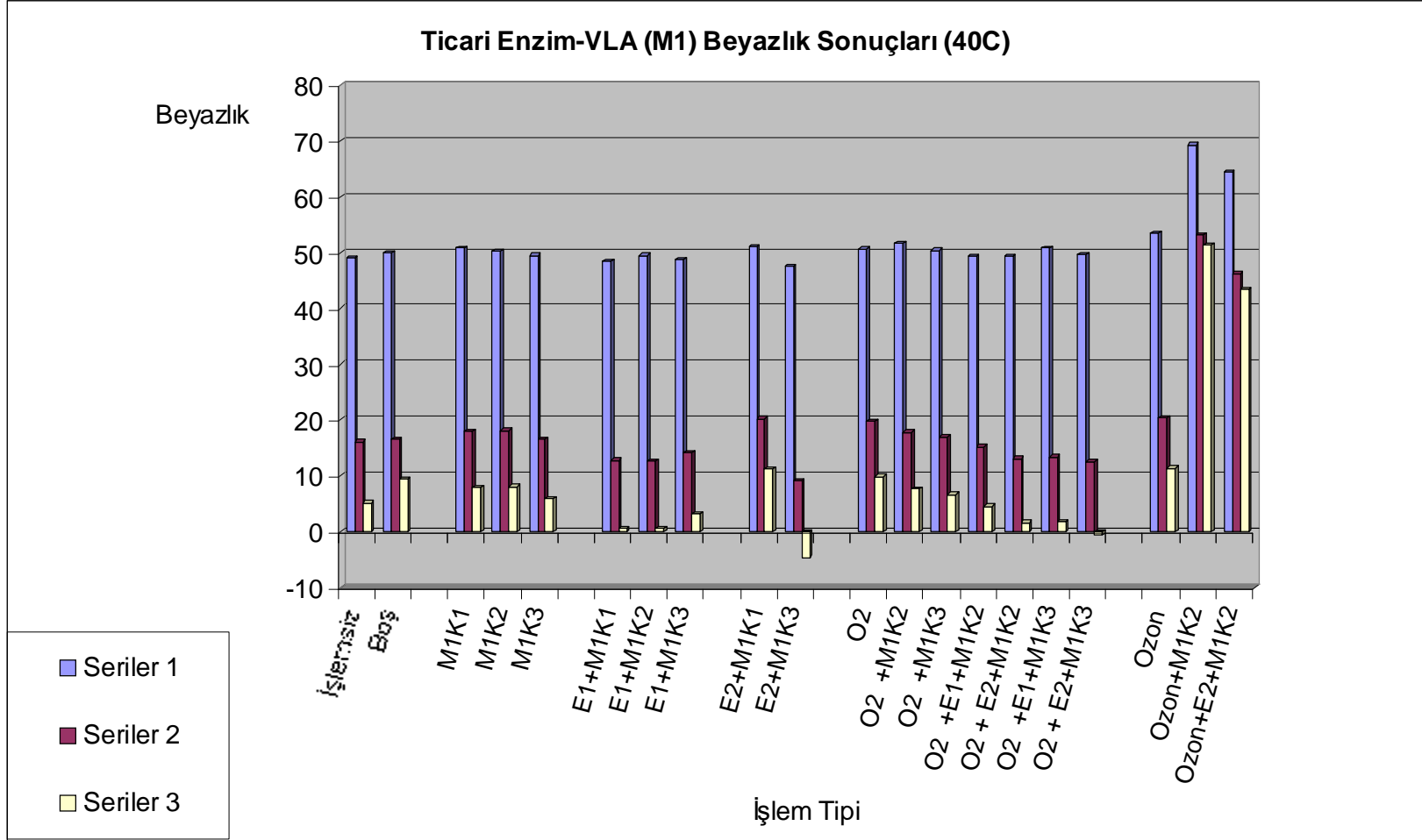
#### **4.11.1.1. Ticari Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları**

Çektirme yöntemine göre sadece ticari enzim kullanımı beyazlık değerini arttırmamıştır. Ancak ticari enzimin VLA moderatörü ile birlikte çözeltiye oksijen ve ya ozon ilave edilmesinin beyazlık üzerine etkisi araştırılmıştır.

Deneyler üç farklı moderatör konsantrasyonu ile yapılmıştır. Deney sonuçları, 40°C'de ticari enzim-VLA sisteminin beyazlık derecelerini yükseltmediği, ancak tek başına enzim kullanıldığında karşılaşılan sararma oranını azalttığını göstermektedir. Ozon ile yapılan deneylerde beyazlık derecesi nispeten artmakla birlikte ozon-moderatör sisteminde en yüksek beyazlık değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.72).

**Çizelge 4.36** Ticari enzim-VLA, ozon ve oksijenli işlemler (40°C) deney tablosu

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g/L) <sub>enzm</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz)	Boş	50	40 C	30	0	0	5	49,96	16,54	9.1
2	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	151	40 C	30	0	0	5	50,63	19,87	9,89
3	M1:VLA K1(enzimsiz)	M1K1	50*	40 C	30	0	0,05g/L	5	50,72	17,96	7,93
4	Enzim 1g/L+M1:VLA(K1)	E1+M1K1	85	40 C	30	1g/L	0,05g/L	5	48,50	12,85	0.1
5	Enzim 2g/L+M1:VLA(K1)	E2+M1K1	86	40 C	30	2g/L	0,05g/L	5	51,19	20,27	11,33
6	M1:VLA K2(enzimsiz)	M1K2	50*1	40 C	30	0	0,1g/L	5	50,31	18,18	8,13
7	Enzim 1g/L+M1:VLA(K2)	E1+M1K2	85-1	40 C	30	1g/L	0,1g/L	5	49,48	12,69	0,69
8	Oksijen+M1K2	M1K2+O <sub>2</sub>	87	40 C	30	0	0,1g/L	5	51,70	17,88	7,64
9	Enzim 1g/L+M1K2+Oksijen	E1+M1K2+O <sub>2</sub>	88	40 C	30	1g/L	0,1g/L	5	49,29	15,21	4,57
10	Enzim 2g/L+M1K2+Oksijen	E2+M1K2+O <sub>2</sub>	89	40 C	30	2g/L	0,1g/L	5	49,25	13,19	1,65
11	Sadece Ozon	Ozon	O-40*	40 C	30	0	0	5	53,51	20,41	11,41
12	Ozonlu M1K2	Ozon+M1K2	152-1	40 C	30	0	0,1g/L	5	69,28	53,14	20.2
13	Enzim 2g/L+M1K2+Ozon	E2+M1K2+Ozon	90	40 C	30	2g/L	0,1g/L	5	64,42	46,25	43,52
14	M1:VLA K3(enzimsiz)	M1K3	50*2	40 C	30	0	1g/L	5	49,47	16,53	5,98
15	Enzim 1g/L+M1:VLA(K3)	E1+M1K3	85-2	40 C	30	1g/L	1g/L	5	48,76	14,28	3,23
16	Oksijen+M1K3	O <sub>2</sub> +M1K3	87-1	40 C	30	0	1g/L	5	50,33	16,95	6,62
17	Enzim 1g/L+M1K3+Oksijen	E1+M1K3+O <sub>2</sub>	88-1	40 C	30	1g/L	1g/L	5	50,72	13,48	1,80
18	Enzim 2g/L + M1:VLA(K3)	E2+M1K3	86-1	40 C	30	2g/L	1g/L	5	47,55	9,26	-4,59
19	Enzim 2g/L+M1K3+Oksijen	E2+M1K3+O <sub>2</sub>	89-1	40 C	30	2g/L	1g/L	5	49,57	12,57	-0,50

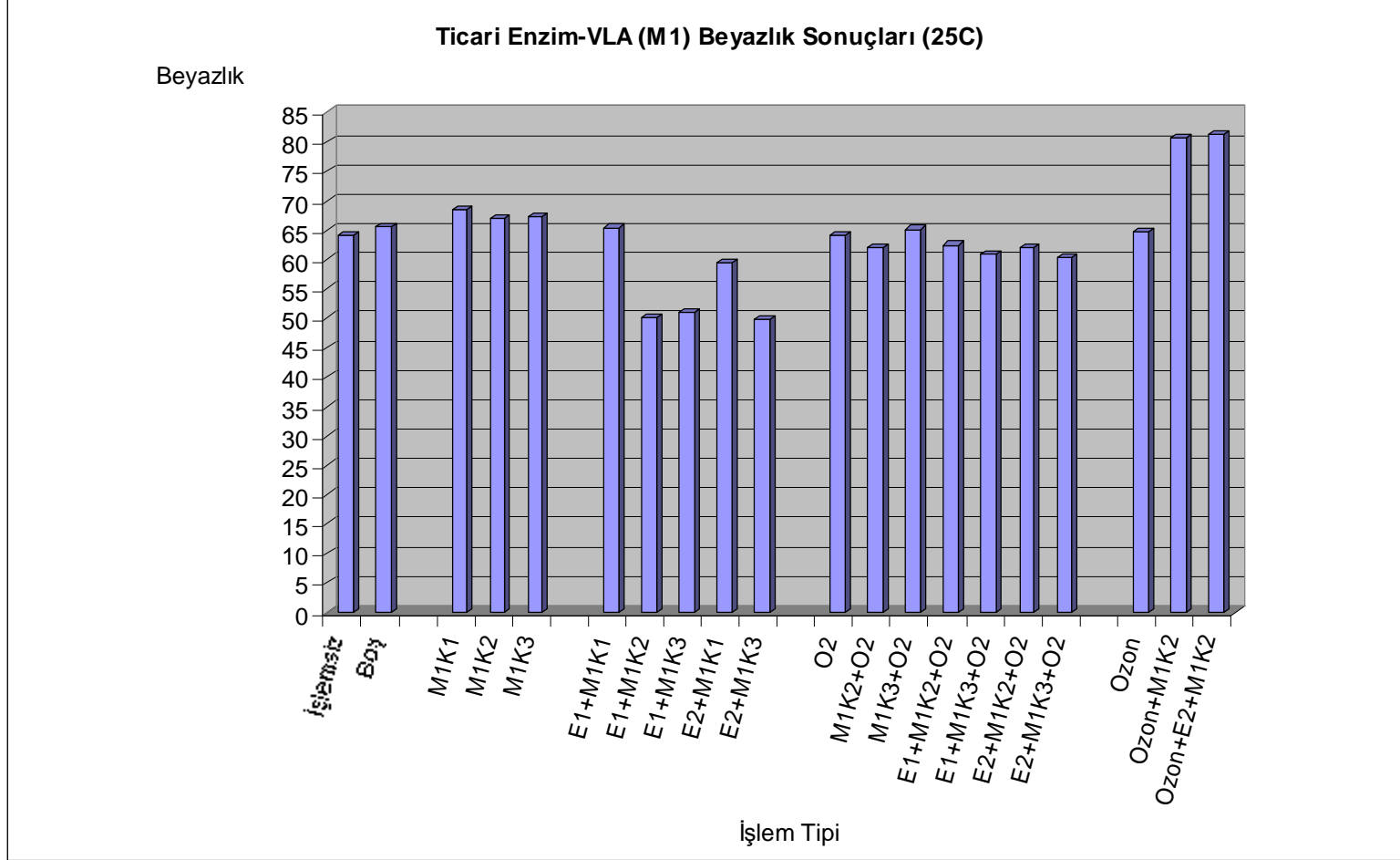


**Şekil 4.72** Ticari enzim-VLA, oksijenli ve ozonlu beyazlık değerleri (40°C)



**Çizelge 4.37** Ticari enzim-VLA, ozon ve oksijenli işlemler (25°C) deney tablosu

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g/L) <sub>enzm</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		64,19	33,10	29,55
1	Kontrol (enzimsiz)	Boş	60	25 C	30	0	-	5	65,64	36,87	32,13
2	M1:VLA K1(enzimsiz)	M1K1	60*	25 C	30	0	0,05g/L	5	68,57	43,83	41,80
3	M1:VLA K2(enzimsiz)	M1K2	60*1	25 C	30	0	0,1g/L	5	66,98	39,12	37,22
4	M1:VLA K3(enzimsiz)	M1K3	60*2	25 C	30	0	1g/L	5	67,27	39,38	37,95
5	Enzim 1g/L+M1:VLA(K1)	E1+M1K1	92	25 C	30	1g/L	0,05g/L	5	65,43	37,23	35,08
6	Enzim 1g/L+M1:VLA(K2)	E1+M1K2	92-1	25 C	30	1g/L	0,1g/L	5	50,10	15,35	4,52
7	Enzim 1g/L+M1:VLA(K3)	E1+M1K3	92-2	25 C	30	1g/L	1g/L	5	50,87	15,16	4,31
8	Enzim 2g/L+M1:VLA(K1)	E2+M1K1	93	25 C	30	2g/L	0,05g/L	5	59,52	23,59	17,85
9	Enzim 2g/L+M1:VLA(K3)	E2+M1K3	93-1	25 C	30	2g/L	1g/L	5	49,85	13,79	2,46
10	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	151-3	25 C	30	0	0	5	64,19	33,10	29,55
11	Oksijen+M1K2	M1K2+O <sub>2</sub>	94	25 C	30	0	0,1g/L	5	62,06	27,64	22,49
12	Oksijen+M1K3	M1K3+O <sub>2</sub>	94-1	25 C	30	0	1g/L	5	65,11	33,93	30,84
13	Enzim 1g/L+M1K2+Oksijen	E1+M1K2+O <sub>2</sub>	95	25 C	30	1g/L	0,1g/L	5	62,46	29,36	24,69
14	Enzim 1g/L+M1K3+Oksijen	E1+M1K3+O <sub>2</sub>	95-1	25 C	30	1g/L	1g/L	5	60,91	26,49	20,91
15	Enzim 2g/L+M1K2+Oksijen	E2+M1K2+O <sub>2</sub>	96	25 C	30	2g/L	0,1g/L	5	62,03	28,63	24,24
16	Enzim 2g/L+M1K3+Oksijen	E2+M1K3+O <sub>2</sub>	96-1	25 C	30	2g/L	1g/L	5	60,32	24,97	18,96
17	Sadece Ozon	Ozon	O-25	25 C	30	0	0	5	64,66	49,80	46,75
18	Ozonlu M1K2	Ozon+M1K2	91	25 C	30	2g/L	0,1g/L	5	80,68	65,96	66,15
19	Enzim 2g/L+M1K2+Ozon	Ozon+E2+M1K2	97	25 C	30	2g/L	0,1g/L	5	81,21	68,87	68,96

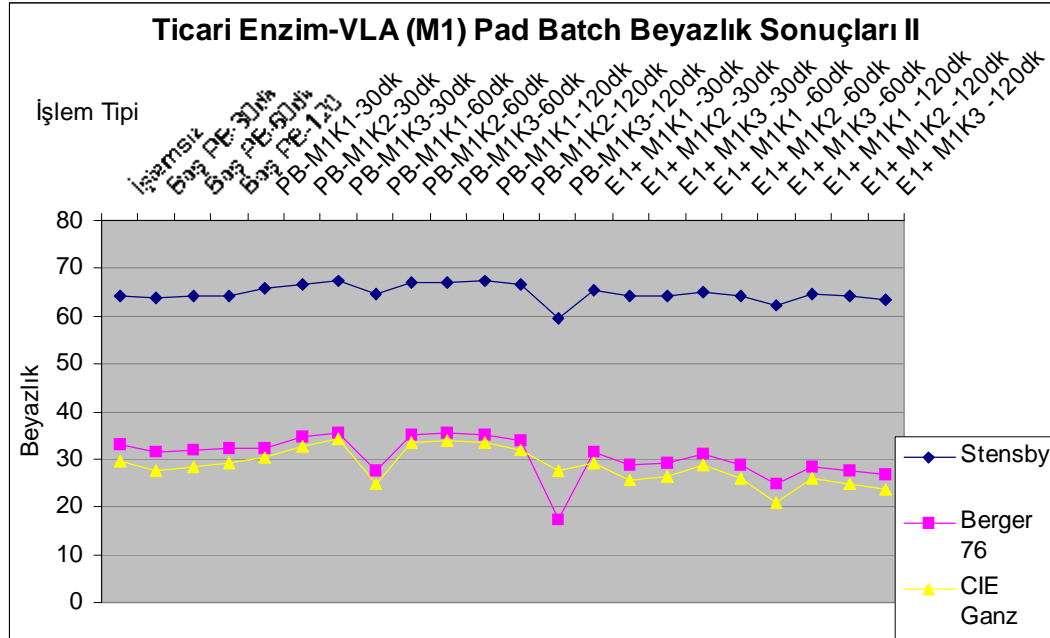


**Şekil 4.73** Ticari enzim-VLA, oksijenli ve ozonlu beyazlık değerleri (25°C)

25°C' de sadece VLA ile işlem gören numunelerin beyazlığında gelişme olmuştur. Ozon-ticari enzim-VLA kombinasyonu ile, oksijen-ticari enzim-VLA kombinasyonundan 15 Stensby yüksek beyazlık değerine ulaşılmıştır (Şekil 4.73).

#### 4.11.1.2. Ticari Enzim-VLA Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları

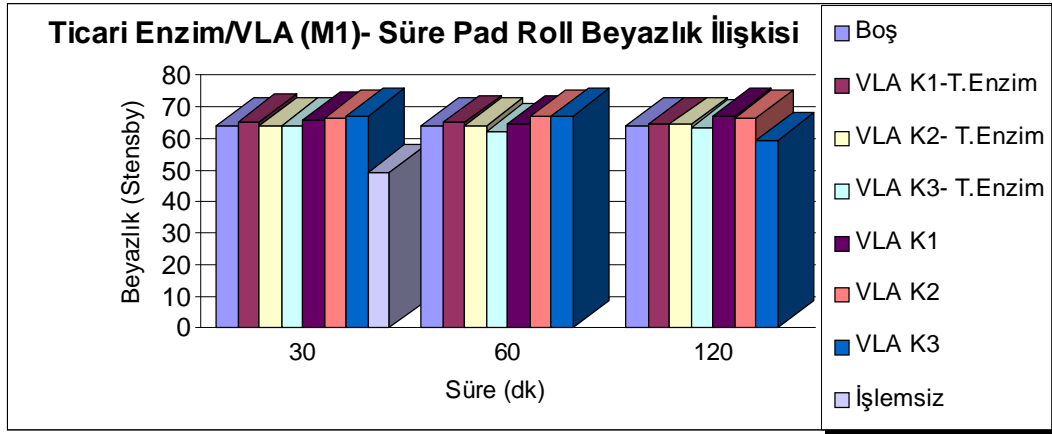
Ticari enzimin emdirme ve 50°C'de farklı sürelerde bekletmek suretiyle yapılan deneyleri neticesinde Şekil 4.74' te, bekletme süresi ve moderatör konsantrasyonu arttıkça, özellikle ticari enzimin kullanıldığı numunelerde beyazlık değerlerinde hafif düşme eğilimi gözlenmektedir.



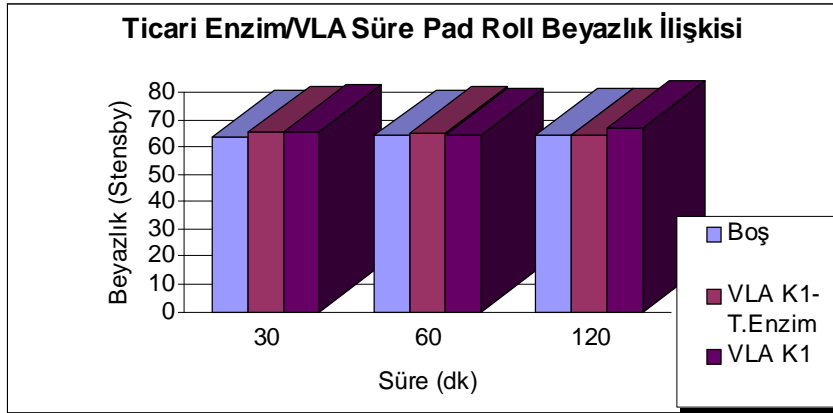
Şekil 4.74 Ticari enzim-VLA pad roll deney sonuçları

**Çizelge 4.38** Ticari Enzim-VLA pad-roll deney tablosu

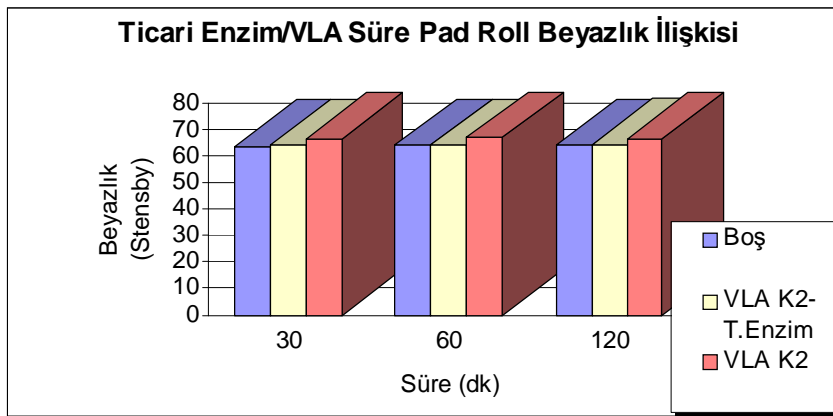
	<b>İşlem Tipi</b>	<b>İşlem Kodu</b>	<b>Parça no</b>	<b>T ( C )</b>	<b>t (dk)</b>	<b>C (g/L)<sub>enzim</sub></b>	<b>C (g/L)<sub>mediator</sub></b>	<b>pH</b>	<b>Stensby</b>	<b>Berger 76</b>	<b>CIE 82</b>
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		64,19	33,10	29,55
1	Boş PB-T-S1	Boş PB-30dk	35	50	30	0	0	5	63,96	31,39	27,74
2	Boş PB-T-S2	Boş PB-60dk	35-1	50	60	0	0	5	64,16	31,81	28,34
3	Boş PB-T-S3	Boş PB-120	35-2	50	120	0	0	5	64,36	32,36	29,03
4	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M1K1-30dk	P1M13	50	30	0	0,1g/L	5	65,72	32,35	30,21
5	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M1K2-30dk	P1M12	50	30	0	0,5g/L	5	66,58	34,53	32,58
6	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M1K3-30dk	P1M12	50	30	0	1g/L	5	67,21	35,59	34,23
7	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M1K1-60dk	P2M13	50	60	0	0,1g/L	5	64,53	27,60	24,79
8	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M1K2-60dk	P2M12	50	60	0	0,5g/L	5	66,87	35,13	33,58
9	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M1K3-60dk	P2M11	50	60	0	1g/L	5	67,09	35,64	34,01
10	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M1K1-120dk	P3M11	50	120	0	0,1g/L	5	67,34	35,24	33,58
11	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M1K2-120dk	P3M12	50	120	0	0,5g/L	5	66,55	33,72	31,95
12	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M1K3-120dk	P3M13	50	120	0	1g/L	5	59,40	17,35	27,71
13	Enzim + M1:VLA(K1)-S1	E1+ M1K1 -30dk	98	50	30	1g/L	0,1g/L	5	65,41	31,57	29,35
14	Enzim + M1:VLA(K2)-S1	E1+ M1K2 -30dk	98-1	50	30	1g/L	0,5g/L	5	64,16	28,69	25,73
15	Enzim + M1:VLA(K3)-S1	E1+ M1K3 -30dk	98-2	50	30	1g/L	1g/L	5	64,36	29,32	26,27
16	Enzim + M1:VLA(K1)-S2	E1+ M1K1 -60dk	99	50	60	1g/L	0,1g/L	5	65,07	31,10	28,72
17	Enzim + M1:VLA(K2)-S2	E1+ M1K2 -60dk	99-1	50	60	1g/L	0,5g/L	5	64,22	28,64	26,06
18	Enzim + M1:VLA(K3)-S2	E1+ M1K3 -60dk	99-2	50	60	1g/L	1g/L	5	62,37	24,77	20,97
19	Enzim + M1:VLA(K1)-S3	E1+ M1K1 -120dk	100	50	120	1g/L	0,1g/L	5	64,44	28,51	25,88
20	Enzim + M1:VLA(K2)-S3	E1+ M1K2 -120dk	100-1	50	120	1g/L	0,5g/L	5	64,43	27,61	24,92
21	Enzim + M1:VLA(K3)-S3	E1+ M1K3 -120dk	100-2	50	120	1g/L	1g/L	5	63,51	26,87	23,65



**Şekil 4.75** Ticari enzim-VLA pad roll süre-beyazlık ilişkisi

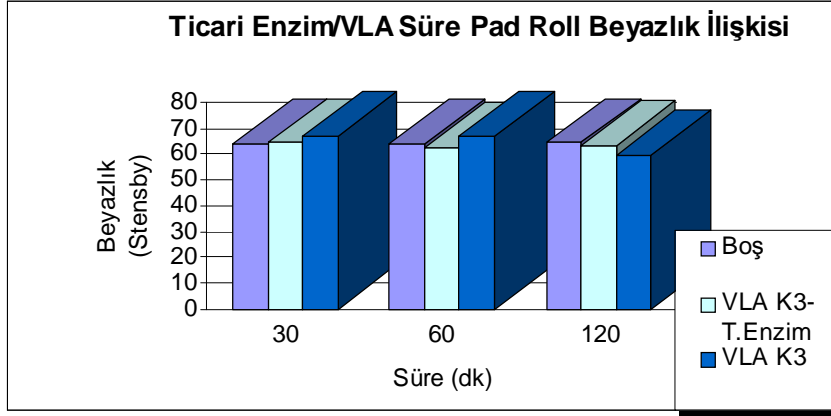


**Şekil 4.76** Ticari enzim-VLA Konsantrasyon1 ile süre beyazlık ilişkisi



**Şekil 4.77** Ticari enzim-VLA Konsantrasyon2 ile süre beyazlık ilişkisi

Şekil 4.75 - Şekil 4.78' de ticari enzimin moderatörle birlikte kullanılması beyazlık değerini arttırmamıştır. VLA konsantrasyonunun 1g/L' den düşük olduğu numunelerde tek başına VLA, VLA-moderatör sisteminden nispeten daha iyi sonuç vermektedir.



**Şekil 4.78** Ticari enzim-VLA Konsantrasyon3 ile süre beyazlık ilişkisi

#### 4.11.2. Ticari Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Farklı Prosesler Sonucunda Elde Edilen Beyazlık Değerleri

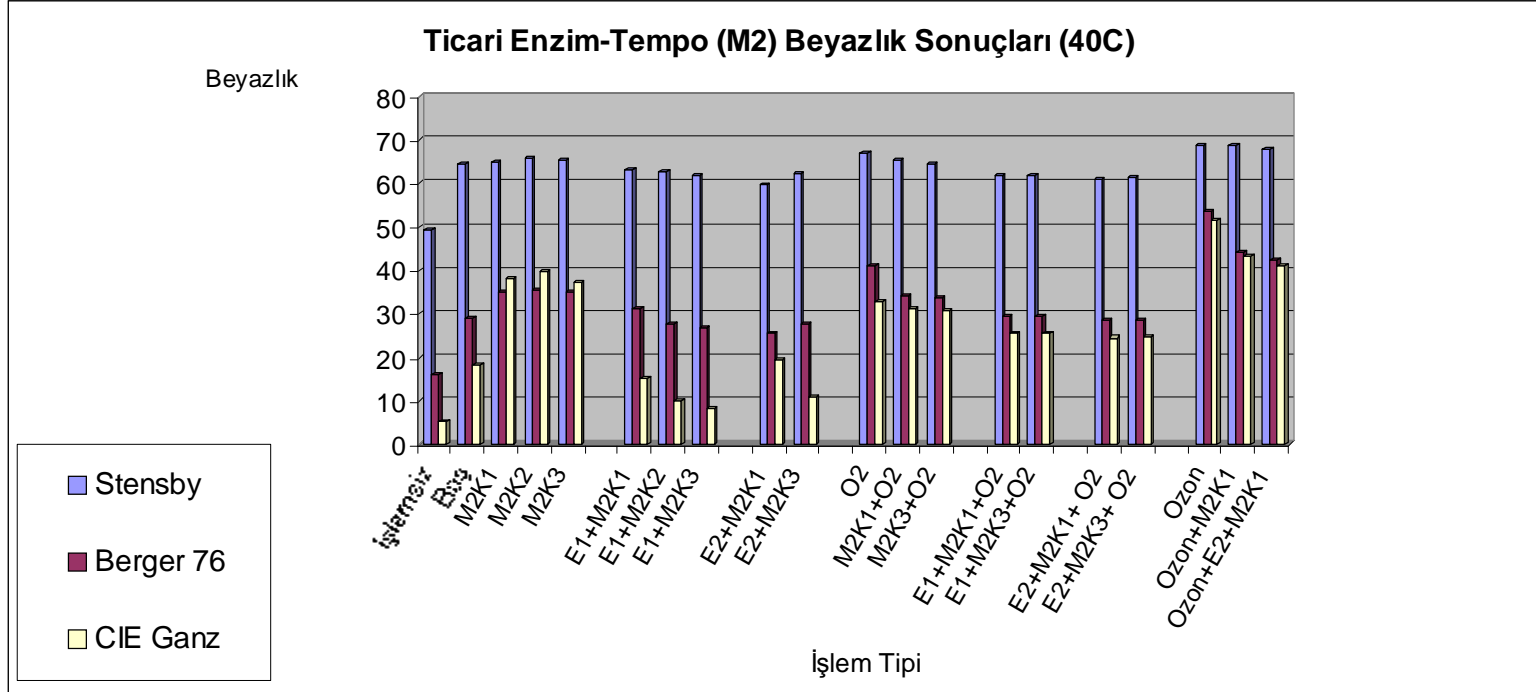
Moderatör olarak TEMPO ve ticari enzim olarak Denilit IIS kullanılmıştır. Hem çektirme hem emdirme yöntemi ile elde edilen beyazlık değerleri incelenmiştir.

##### 4.11.2.1. Ticari Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Çektirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları

Alınan flotte oranı %90-100 olacak şekilde emdirme işleminin ardından, ticari enzim için tavsiye edilen sıcaklık olan 50°C'de farklı sürelerde bekletilerek beyazlık değerleri ölçülmüştür.

**Çizelge 4.39** Ticari enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (40°C) deney tablosu

	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T (C)	t (dk)	C (g/L) <sub>enz</sub> m	C (g/L) mediator	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz)	Boş	68	40	30	0	0	5	64,36	29,03	18,27
2	Kontrol (enzimsiz M2:K1)	M2K1 M2:TEMPO	68*	40	30	0	0,05 g/L	5	64,91	34,92	38,12
3	Kontrol (enzimsiz M2:K2)	M2K2 M2:TEMPO	68*1	40	30	0	0,1 g/L	5	65,47	35,66	39,63
4	Kontrol (enzimsiz M2:K3)	M2K3 M2:TEMPO	68*2	40	30	0	1 g/L	5	65,10	35,14	37,17
5	Enzim 1g/L + M2:TEMPO(K1)	E1+M2K1	110	40	30	1g/L	0,05 g/L	5	63,12	30,96	15,39
6	Enzim 1g/L + M2:TEMPO(K2)	E1+M2K2	110-1	40	30	1g/L	0,1 g/L	5	62,53	27,59	9,97
7	Enzim 1g/L + M2:TEMPO(K3)	E1+M2K3	110-2	40	30	1g/L	1 g/L	5	61,99	26,86	8,50
8	Enzim 2g/L + M2:TEMPO(K1)	E2+M2K1	111	40	30	2g/L	0,05 g/L	5	59,74	25,47	19,56
9	Enzim 2g/L + M2:TEMPO(K1)	E2+M2K3	111-1	40	30	2g/L	1 g/L	5	62,37	27,74	10,80
10	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	O2-40	40	30	0	5	5	67,04	41,18	32,78
11	Oksijen + M2K1	M2K1+O <sub>2</sub>	112	40	30	0	0,1 g/L	5	65,04	34,20	31,25
12	Oksijen + M2K3	M2K3+O <sub>2</sub>	112-1	40	30	0	1 g/L	5	64,44	33,83	30,84
13	Enzim1g/L+ M2K1 + Oksijen	E1+M2K1+O <sub>2</sub>	113	40	30	1g/L	0,1 g/L	5	61,70	29,43	25,48
14	Enzim1g/L+ M2K3 + Oksijen	E1+M2K3+O <sub>2</sub>	113-1	40	30	1g/L	1 g/L	5	61,63	29,23	25,43
15	Enzim2g/L+ M2K1 + Oksij.	E2+M2K1+ O <sub>2</sub>	114	40	30	2g/L	0,1 g/L	5	61,11	28,49	24,47
16	Enzim2g/L+ M2K3 + Oksij.	E2+M2K3+ O <sub>2</sub>	114-1	40	30	2g/L	1 g/L	5	61,47	28,60	24,82
17	Ozon	Ozon	o-40	40	30	0	0	5	68,61	53,41	51,48
18	Ozonlu M2K1	Ozon+M2K1	109	40	30	0	0,1 g/L	5	68,74	44,08	43,04
19	Enzim2g/L+ M2K1 + Ozon	Ozon+E2+M2K1	115	40	30	2g/L	0,1 g/L	5	67,66	42,51	40,98



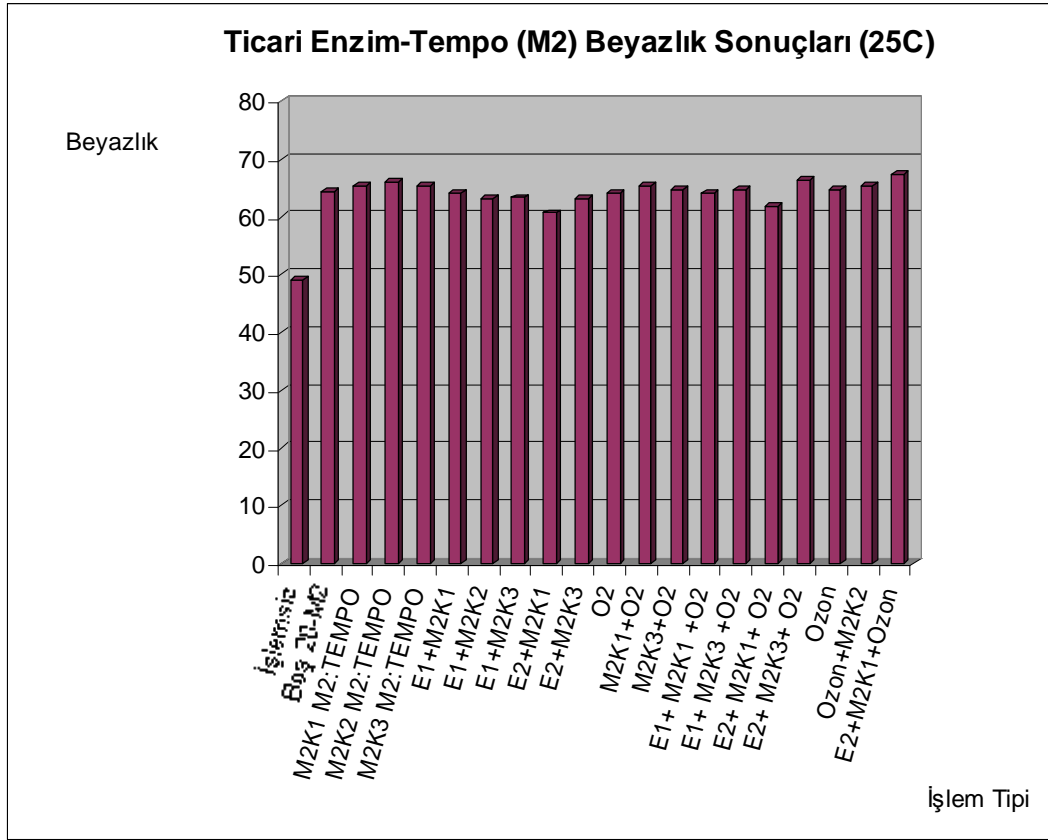
**Şekil 4.79** Ticari enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (40°C) beyazlık değerleri

TEMPO, ticari enzimle beraber kullanıldığında, tek başına TEMPO kullanılan numunelerden daha düşük beyazlık değeri elde edilmiştir. Ozonla birlikte TEMPO-ticari enzimi kombinasyonunda da beyazlık değerinin düştüğü tespit edilmiştir (Şekil 4.79).



**Çizelge 4.40** Ticari Enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (25°C) deney tablosu

	<b>İşlem Tipi</b>	<b>İşlem Kodu</b>	<b>Parça no</b>	<b>T ( C )</b>	<b>t (dk)</b>	<b>C (g/L)<sub>enzm</sub></b>	<b>C (g/L)<sub>mediator</sub></b>	<b>pH</b>	<b>Stensby</b>	<b>Berger 76</b>	<b>CIE 82</b>
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Kontrol (enzimsiz)	Boş 20-M2	76	25 C	30	0	0	5	64,36	29,03	18,27
2	Kontrol (enzimsiz M2:K1)	M2K1	76*	25 C	30	0	0,05g/L	5	65,31	35,85	40,83
3	Kontrol (enzimsiz M2:K2)	M2K2	76*1	25 C	30	0	0,1g/L	5	66,16	38,04	49,78
4	Kontrol (enzimsiz M2:K3)	M2K3	76*2	25 C	30	0	1g/L	5	65,50	35,58	40,35
5	Enzim 1g/L +M2(K1)	E1+M2K1	117	25 C	30	1g/L	0,05g/L	5	64,06	31,31	26,70
6	Enzim 1g/L + M2(K2)	E1+M2K2	117-1	25 C	30	1g/L	0,1g/L	5	63,02	28,57	16,88
7	Enzim 1g/L + M2(K3)	E1+M2K3	117-2	25 C	30	1g/L	1g/L	5	63,28	29,01	18,51
8	Enzim 2g/L + M2(K1)	E2+M2K1	118	25 C	30	2g/L	0,05g/L	5	60,70	25,74	21,28
9	Enzim 2g/L + M2(K3)	E2+M2K3	118-1	25 C	30	2g/L	1g/L	5	63,11	28,16	17,02
10	Sadece Oksijen	O <sub>2</sub>	151-3	25 C	30	0	0	5	64,19	33,1	29,55
11	Oksijen + M2K1	M2K1+O <sub>2</sub>	119	25 C	30	0	0,05g/L	5	65,32	34,30	30,98
12	Oksijen + M2K3	M2K3+O <sub>2</sub>	119-1	25 C	30	0	1g/L	5	64,68	33,97	30,81
13	Enzim1g/L+M2K1+Oksijen	E1+M2K1+O <sub>2</sub>	120	25 C	30	1g/L	0,05g/L	5	64,22	33,27	30,29
14	Enzim1g/L+M2K3+Oksijen	E1+M2K3+O <sub>2</sub>	120-1	25 C	30	1g/L	1g/L	5	64,77	34,15	31,34
15	Enzim2g/L+M2K1+Oksijen	E2+M2K1+O <sub>2</sub>	121	25 C	30	2g/L	0,05g/L	5	61,87	29,62	25,82
16	Enzim2g/L+M2K3+Oksijen	E2+M2K3+O <sub>2</sub>	121-1	25 C	30	2g/L	1g/L	5	66,28	35,41	33,64
17	Ozon	Ozon	o-25	25 C	30	0	0	5	64,66	49,80	46,75
18	Ozonlu M2K2	Ozon+M2K2	116	25 C	30	2g/L	0,1g/L	5	65,43	37,23	35,08
19	Enzim2g/L+M2K1+Ozon	E2+M2K1+Ozon	122	25 C	30	2g/L	0,1g/L	5	67,35	36,29	35,22



**Şekil 4.80** Ticari enzim-TEMPO, ozon ve oksijenli (25C) beyazlık değerleri

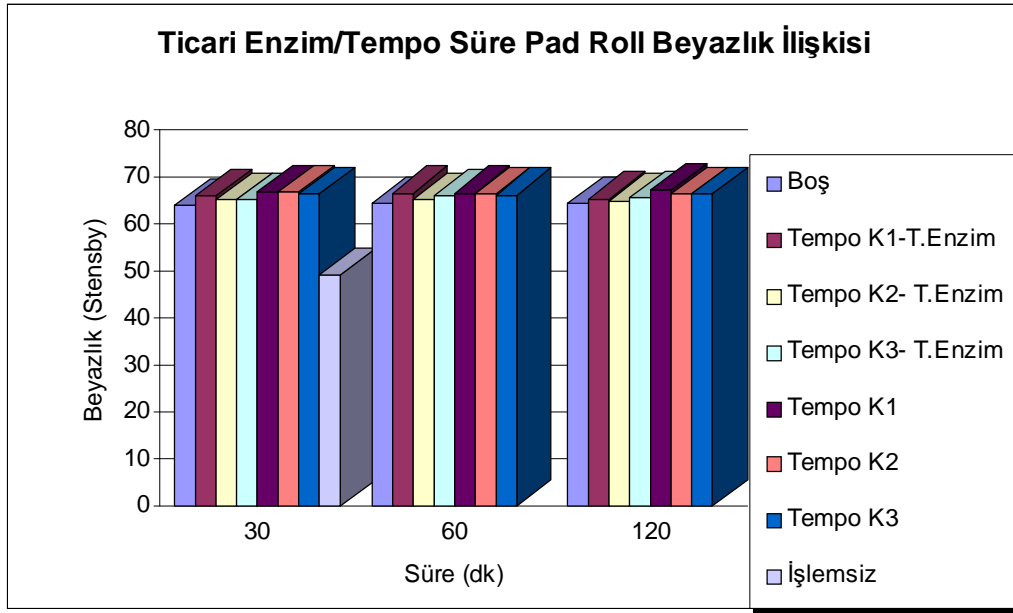
25°C'de gerçekleştirilen deneylerde enzim konsantrasyonu arttıkça beyazlık değerlerinde hafif düşme görülmektedir (Şekil 4.80). ancak oksijen ilave edildiğinde beyazlık değerleri, düşük enzim konsantrasyonlarında eski seviyesine yükselmektedir. Ozon ilavesi ile en düşük moderatör konsantrasyonunda beyazlık derecesinde gelişme görülmektedir.

#### 4.11.2.2. Ticari Enzim-TEMPO Moderatör Sistemi ile Emdirme Yöntemine Göre Yapılan Deney Sonuçları

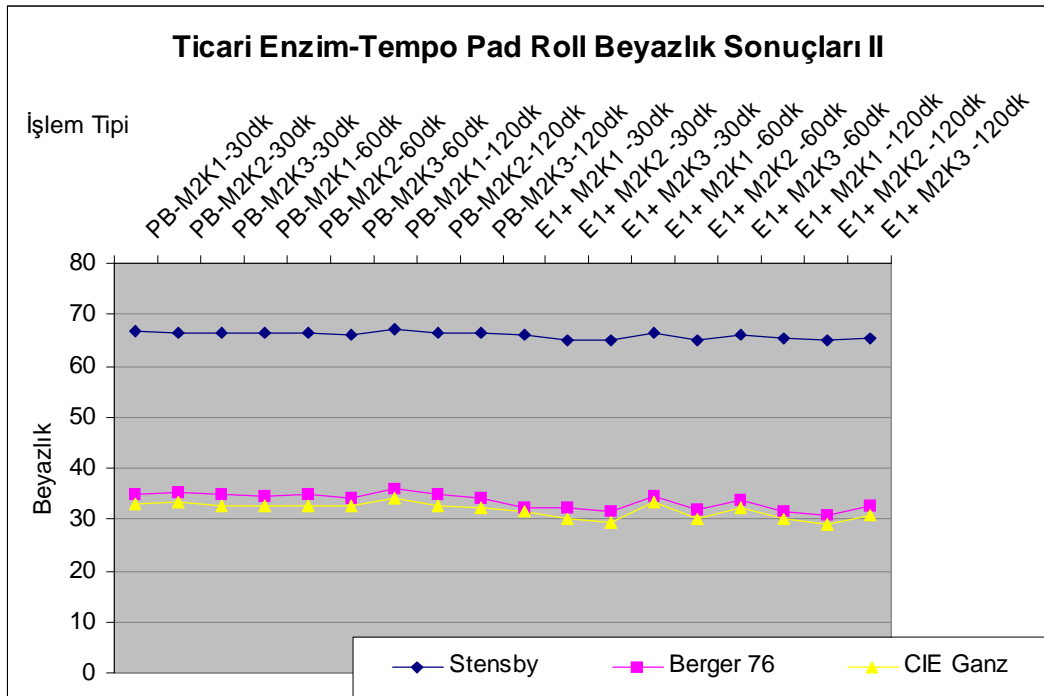
Emdirme işleminin ardından tavsiye edilen sıcaklıkta (50°C); 30dk, 60dk ve 120dk farklı sürelerde bekletilen numunelerin beyazlık değerleri ölçülmüştür.

**Çizelge 4.41** Ticari enzim-TEMPO pad roll deney tablosu

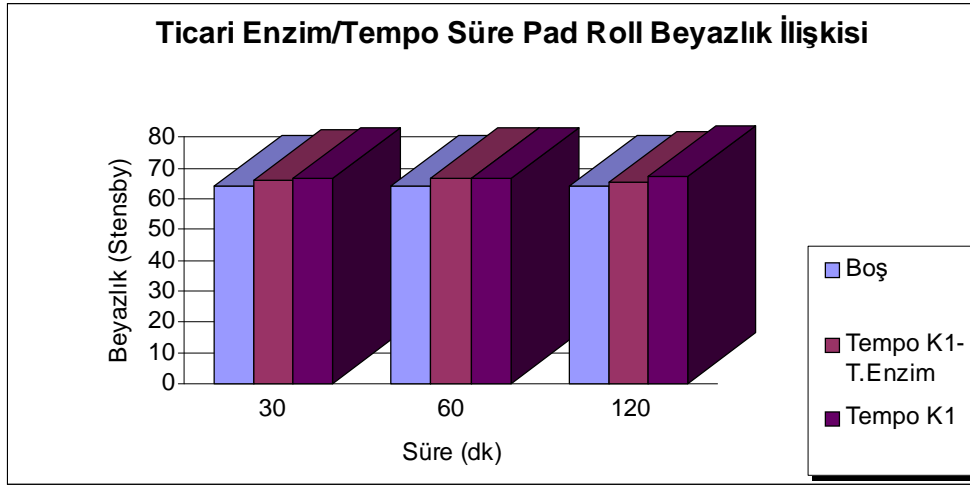
	İşlem Tipi	İşlem Kodu	Parça no	T ( C )	t (dk)	C (g/L) <sub>enzim</sub>	C (g/L) <sub>mediator</sub>	pH	Stensby	Berger 76	CIE 82
0	İşlemsiz	İşlemsiz	-	-	-	-	-		49,11	16,07	5,16
1	Boş PB-T-S1	Boş PB-30dk	35	50	30	0	0	5	63,96	31,39	27,74
2	Boş PB-T-S2	Boş PB-60dk	35-1	50	60	0	0	5	64,16	31,81	28,34
3	Boş PB-T-S3	Boş PB-120	35-2	50	120	0	0	5	64,36	32,36	29,03
4	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M2K1-30dk	P1M21	50	30	0	0,1g/L	5	66,81	35,04	33,15
5	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M2K2-30dk	P2M21	50	30	0	0,5g/L	5	66,55	35,06	33,30
6	Kontrol (enzimsiz)-S1	PB-M2K3-30dk	P3M21	50	30	0	1g/L	5	66,38	34,70	32,61
7	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M2K1-60dk	P1M22	50	60	0	0,1g/L	5	66,54	34,61	32,54
8	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M2K2-60dk	P2M22	50	60	0	0,5g/L	5	66,24	34,87	32,64
9	Kontrol (enzimsiz)-S2	PB-M2K3-60dk	P3M22	50	60	0	1g/L	5	66,11	34,04	32,84
10	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M2K1-120dk	P1M23	50	120	0	0,1g/L	5	67,09	35,86	34,25
11	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M2K2-120dk	P2M23	50	120	0	0,5g/L	5	66,28	34,90	32,73
12	Kontrol (enzimsiz)-S3	PB-M2K3-120dk	P3M23	50	120	0	1g/L	5	66,40	34,29	32,31
13	Enzim + M2:TEMPO(K1)-S1	E1+ M2K1 -30dk	173	50	30	1g/L	0,1g/L	5	65,91	32,34	31,60
14	Enzim + M2:TEMPO(K2)-S1	E1+ M2K2 -30dk	173-1	50	30	1g/L	0,5g/L	5	65,04	32,45	30,24
15	Enzim + M2:TEMPO(K3)-S1	E1+ M2K3 -30dk	173-2	50	30	1g/L	1g/L	5	65,04	31,57	29,44
16	Enzim + M2:TEMPO(K1)-S2	E1+ M2K1 -60dk	174	50	60	1g/L	0,1g/L	5	66,49	34,62	33,36
17	Enzim + M2:TEMPO(K2)-S2	E1+ M2K2 -60dk	174-1	50	60	1g/L	0,5g/L	5	65,11	32,05	30,05
18	Enzim + M2:TEMPO(K3)-S2	E1+ M2K3 -60dk	174-2	50	60	1g/L	1g/L	5	65,99	33,68	32,18
19	Enzim + M2:TEMPO(K1)-S3	E1+ M2K1 -120dk	175	50	120	1g/L	0,1g/L	5	65,31	31,68	29,91
20	Enzim + M2:TEMPO(K2)-S3	E1+ M2K2 -120dk	175-1	50	120	1g/L	0,5g/L	5	64,86	30,80	28,98
21	Enzim + M2:TEMPO(K3)-S3	E1+ M2K3 -120dk	175-2	50	120	1g/L	1g/L	5	65,49	32,50	30,83



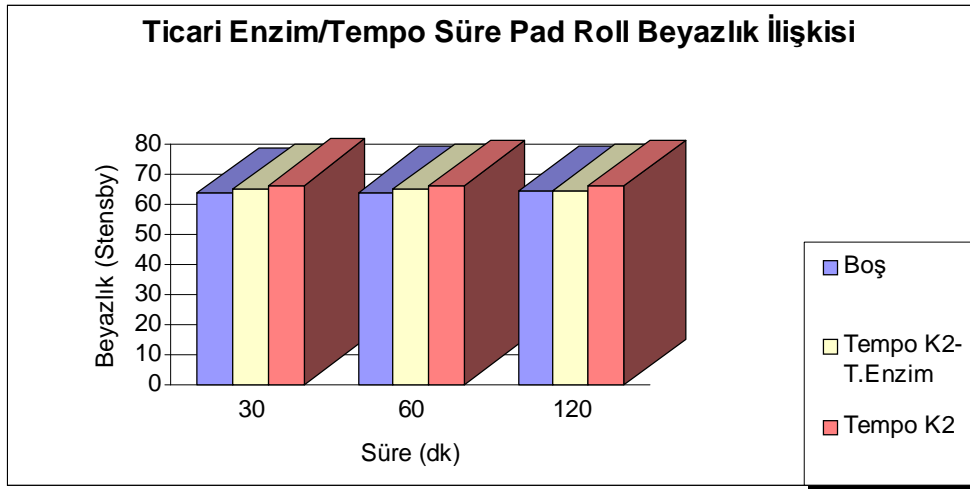
**Şekil 4.81** Ticari enzim-TEMPO moderatör konsantrasyonu ve sürenin beyazlık üzerine etkisi



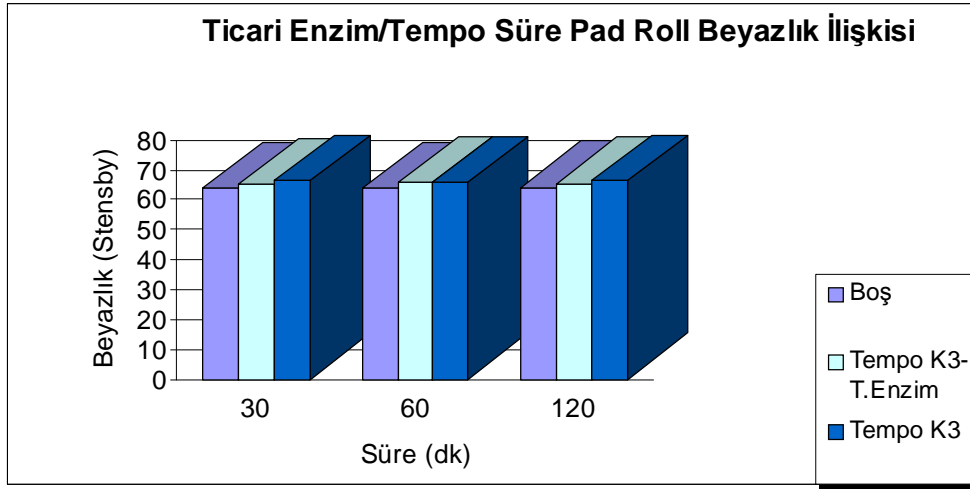
**Şekil 4.82** Ticari enzim-TEMPO pad roll süre konsantrasyon beyazlık ilişkisi



**Şekil 4.83** Ticari enzim-TEMPO konsantrasyon1 süre beyazlık ilişkisi



**Şekil 4.84** Ticari enzim-TEMPO konsantrasyon2 süre beyazlık ilişkisi



**Şekil 4.85** Ticari enzim-TEMPO konsantrasyon3 süre beyazlık ilişkisi

Şekil 4.81 - Şekil 4.85 incelendiğinde, pad-roll yöntemine göre numuneler arasında belirgin fark bulunmama ile beraber ticari enzim ilave edilen işlemlerde beyazlık değerlerinin düştüğü saptanmıştır.

Pamuğun enzimatik ağartılması amacıyla üzerinde denemeler yapılan enzimlerden lakkaz; substrat spesifikliğı en düşük, uygun moderatör sistemler vasıtasıyla farklı tepkimeleri başlatabilen, değişik hedeflere yönelebilen esnek bir enzimdir. Hızla gelişen biyo-teknoloji ve enzim mühendisliğı sayesinde genetik yapısı değiştirilmiş lakkazlar ve bunlara uygun moderatör sistemler, pamuğun enzimatik ağartmasında gelecek vaad etmektedir.

## 5. SONUÇ

Pamuğun enzimatik olarak ağartılmasını amaçlayan ilk denemeler lakkaz esaslı iki tip ticari enzim kullanılarak farklı pH, sıcaklık ve süre koşullarında yapılmıştır. Ticari enzimlerle yapılan bu denemeler neticesinde kullanılan her iki enzimin, pamuklu kumaşın beyazlık derecesini arttırma etkisi tespit edilmemiştir, aksine enzim konsantrasyonu yükseldikçe beyazlık değerlerinin azaldığı gözlenmiştir. Bunun üzerine lakkaz enziminin oksijen ile temasını arttıracak şekilde, enzimleri üreten firmaların tavsiye etmiş olduğu sıcaklık, süre ve pH şartlarında farklı konsantrasyonlar ile yeni denemeler yapılmıştır. Ancak enzim konsantrasyonunun artışı ile beyazlık derecelerinde gelişme görülmemiştir.

Tzanov ve Ark. (2003b) yaptığı çalışmaya benzer olarak enzim ile yapılan işlemin ardından  $H_2O_2$  ağartması yapılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda  $H_2O_2$  kullanılarak gerçekleştirilen ağartma sonuçları, sabit enzim ve farklı konsantrasyonlarda  $H_2O_2$  kullanılarak elde edilen beyazlık değerleri ile karşılaştırıldığında enzim ile yapılan ön işlemin hidrojen peroksit ağartmasında tüketilen  $H_2O_2$  miktarını belirgin ölçüde düşürmediği ortaya çıkmıştır.

Moderatör bileşik ihtiva ettiği belirtilen ticari enzim ile reaksiyon ortamına oksijen ve ya ozon gönderilerek yapılan deneyler, sadece ozonun pamuğun beyazlık değerini belirgin olarak arttırdığını göstermektedir. Ticari enzim ile oksijen kombinasyonunda beyazlık değerlerinde kayda değer bir artış olmamıştır. Ticari enzim ile ozon kombinasyonunda elde edilen beyazlık değerleri, sadece ozon ile elde edilen beyazlık değerlerinden daha düşüktür. Bu durumun, ticari enzimdeki moderatör bileşiğin ozon etkisi altında farklı tepkime vermesinden kaynaklandığı düşünülebilir.

Moderatör bileşik ihtiva ettiği belirtilen ticari enzim ile emdirme soğuk bekletme ve emdirme ılık bekletme yöntemine göre gerçekleştirilen denemelerde, enzim konsantrasyonu artışı ile beyazlık derecelerinde düşme gözlenmemiştir. Farklı bekletme sürelerinde, farklı enzim konsantrasyonları ile yapılan deneylerin beyazlık değerleri birbirine oldukça yakındır. İşlemlerin

sonrasında sabunla yapılan art yıkamanın beyazlık değerlerini arttırmadığı tespit edilmiştir. Aynı ticari enzim-VLA moderatörü ile emdirme ve çektirme yöntemlerine göre farklı prosesler uygulanarak yapılan denemeler neticesinde VLA konsantrasyonunun arttırılması ile birlikte beyazlık değerlerinde azalma gözlenmiştir. Çektirme yönteminde reaksiyon ortamına oksijen ilave edilmesi sonuçları olumlu etkilememiştir. Ozon ile yapılan denemelerde ozon-VLA kombinasyonunda beyazlık değeri artmıştır. Ancak bu ortama ticari enzim ilave edilmesi ile beyazlık değeri 5 Stensby düşmüştür. Bu seri 25°C' de tekrarlandığında ticari enzimin etkisinin azaldığı gözlenmiştir. Emdirme yönteminde VLA ve enzim kombinasyonlarının süreye göre beyazlık değişimi incelendiğinde sonuçların birbirine yakın olduğu görülmüştür. Yalnız VLA moderatörünün en yüksek konsantrasyonda kullanıldığı en uzun bekletme süresinde beyazlık değerlerinin belirgin olarak düştüğü gözlenmiştir. Bu seri 40°C' de çektirme yöntemine göre TEMPO moderatörü ile tekrarlandığında ozon-TEMPO kombinasyonunun ozon-VLA kombinasyonundan daha yüksek beyazlık sonucu vermediği tespit edilmiştir. Enzim-ozon-TEMPO sisteminde elde edilen beyazlık değeri ile sadece ozon kullanılan denemenin beyazlık değeri hemen hemen aynıdır. TEMPO ile emdirme yöntemine göre tekrarlanan seride bekletme süresinin beyazlık üzerinde olumlu etkisi gözlenmemiştir. TEMPO moderatörünün tek başına kullanıldığı deneylerin sonuçları, enzim-TEMPO kombinasyonundan biraz yüksek olmakla birlikte bu fark ticari önem taşımamaktadır.

Saf enzim ile farklı konsantrasyon, süre ve sıcaklıkta denemeler yapılmıştır. Çektirme yöntemine göre optimum konsantrasyon ile 40°C' de 30dk işlem gören kumaşların beyazlık değerlerinde artış tespit edilmiştir. Reaksiyon ortamına ilave edilen oksijen beyazlık değerlerini geliştirmemiştir. Reaksiyon ortamına ozon ilave edilmesi ile beyazlık değerleri %20 artmıştır. En yüksek beyazlık değerlerine ozon-enzim sistemi ile ulaşılmıştır, beyazlık değerleri ilk numuneye göre %36 oranında yükselmiştir. Saf enzim ile emdirme bekletme yöntemine göre 25°C' de yapılan denemelerde beyazlık artışı olduğu tespit edilmiştir. Ancak bekletme süresinin arttırılması sonuçları etkilememiştir. 50°C'



de tekrarlanan denemelerde beyazlık derecelerinin fazla değişmediği görülmüştür.

Saf enzimin moderatör bileşiklerle kombinasyonu sonucunda çektirme yöntemine göre 40°C' de elde edilen beyazlık değerleri incelendiğinde VLA-saf enzim sisteminde VLA konsantrasyonu arttırıldıkça beyazlık değeri azalmaktadır. Ancak VLA moderatörünün tek başına uygulandığı denemelerde beyazlık değerleri aynı oranda azalmamaktadır. Aynı serinin 25°C' de gerçekleştirilmesiyle elde edilen sonuçları, 40°C' de elde edilen değerlere paralel olmakla beraber ulaşılan beyazlık değerleri daha düşüktür. 40°C' de saf enzim-TEMPO ile elde edilen değerler, 40°C' de saf enzim-VLA ile ulaşılan sonuçlar ile paraleldir. Fakat saf enzim-TEMPO sisteminin 25°C' deki beyazlık değerlerinde, saf enzim-VLA sisteminde görülen azalma tespit edilmemiştir.

Saf enzim ve moderatörlerin farklı prosesler neticesinde elde edilen beyazlık değerleri incelendiğinde, çektirme yöntemine göre 40°C' de saf enzim-VLA kombinasyonundaki beyazlık değerleri %20 oranında yükselmiştir. Reaksiyon ortamında eklenen oksijenin beyazlık değerlerini geliştirmedeği görülmüştür. Reaksiyon ortamına ozon ilave edildiğinde ise beyazlık artışı %40 oranında olmaktadır ancak burada VLA moderatörünün etkisinin daha fazla olduğu söylenebilir. Aynı seri 25°C' de tekrarlandığında sonuçların paralel olduğu, fakat beyazlık derecelerinin nispeten düşük olduğu gözlenmiştir. 50°C' de tekrarlanan serideki beyazlık değerleri incelendiğinde ozon-VLA sisteminde elde edilen beyazlık değerlerinin, ozon-VLA-saf enzim sisteminden biraz daha iyi olduğu görülmektedir. Moderatör olarak TEMPO kullanılan deneylerde 40°C' de sadece TEMPO ile, saf enzim-TEMPO kombinasyonundan biraz yüksek beyazlık derecelerine ulaşıldığı görülmektedir. En verimli sonuçlar ozon-saf enzim-TEMPO ile elde edilmiştir. 25°C' de TEMPO ile tekrarlanan serinin sonuçları, 40°C' de yapılan serinin sonuçları ile paraleldir ancak ozon-saf enzim-TEMPO sisteminin verimi daha yüksektir.

Saf enzim ve moderatörlerin emdirme yöntemine göre yapılan denemeleri neticesinde, 50°C' de VLA moderatörünün beyazlık dereceleri üzerinde olumlu etki yaptığı görülmektedir. Ancak VLA ile elde edilen değerler,

saf enzim-VLA ile elde edilen değerlerden biraz daha yüksektir. Bekletme süresinin beyazlık sonuçları üzerine belirgin etkisi olmamakla birlikte en yüksek VLA konsantrasyonunda ve en uzun bekletme süresinde beyazlık derecesinde belirgin düşüş gözlenmektedir. Emdirme yöntemine göre TEMPO moderatörü ile 50°C' de yapılan deneyler sonucunda, TEMPO ve TEMPO-saf enzim sistemlerinin beyazlık değerleri arasında belirgin farklılık gözlenmemiştir. Bekletme süresinin uzatılması beyazlık derecelerini arttırmamıştır.

Yapılan alışmalar neticesinde saf enzim ile elde edilen beyazlık değerleri, ticari enzimlerle elde edilen beyazlık değerlerinden çok daha iyidir. Saf enzimin ozon ve moderatörlerle kombinasyonları sonucunda en verimli beyazlık değerleri elde edilmiştir. Bu çalışmada kullanılan moderatrlerden farklı moderatörlerle yapılacak yeni denemelerle daha yüksek beyazlık derecelerine ulaşılması hedeflenebilir. Saf enzim moderatör sistemlerinin ozon ile birlikte uygulanması, pamuğun ağartılmasında verimli sonuçlar sağlamıştır. Bu sistemler, geliştirilerek gelecekte pamuğun enzimatik ağartmasında kullanılabilir.

**KAYNAKLAR**

ALY A.S., A.B. MOUSTAFA, A. HEBEİSH. 2003. Bio-technological treatment of cellulosic textiles. *Journal of Cleaner Production*. 12 (2004). p 697–705.

BAR M. 2001. *Kinetics and Physico-chemical Properties of White-rot Fungal Laccases*, University of Free State, Bloemfontein.

BOURBONNAİS, R., M.G.PAICE. 1990. Demethylation and delignification of kraft pulp by *Trametes versicolor* laccase in the presence of ABTS. *Applied Microbial Biotechnology*, 36. p 823-827.

BROOKS R. E., S. B. MOORE. 2000. Alkaline hydrogen peroxide bleaching of cellulose. *Kluwer Academic Publishers. Cellulose* 7. p 263–286.

BURTON S. G. 2003. Oxidizing enzymes as biocatalysts. *Trends in Biotechnology*, Vol.21 No.12 December 2003, p 543-549.

BUSCHLE-DILLER G., R. RADHAKRISHNAIAH, H. FREEMAN, S.H. ZERONIAN. 1999. Environmentally Benign Preparatory Process – Introducing a Closed-Loop System. *Annual Report C99-A07*. p 1-6.

BYRNE C., 1995. *Biotechnology in Textiles*. Textile Institute's Dyeing & Finishing Group Conference, Nottingham, p 1-10.

CHAKAR F.S. 1999. *Overview of Laccase Biobleaching Technology for Kraft Pulps*. Unpublished.

CLAUS H. 2004. Laccases: structure, reactions, distribution. *J. Micron*. 35 (2004) p 93–96.

D'ACUNZO F., C. GALLI, B. MASCI. 2002. Oxidation of phenols by laccase and laccase-mediator systems. Solubility and steric issues. *Eur. J. Biochem. FEBS* 2002 269, p 5330–5335.

DUNNILL P., A. WISEMAN, N. BLAKEBROUGH. 1980. *Enzymes – Industrial applications*, Ellis Horwood Ltd., UK.

ERICKSON B., C.J. HESSLER, 2004. New Biotech Tools for a Cleaner Environment Biotechnology Industry Organization. p 1-80.

FABBRINI M., C. GALLI, P. GENTILI. 2001. Comparing the catalytic efficiency of some mediators of laccase. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 16 (2002), p 231-240.

GUTFREUND H. 1965. An Introduction to the Study of Enzymes, Blackwell Scientific Publications, London. p.327

GÜBİTZ G. M., 2001. Biotechnology in the textile industry—perspectives for the new millennium. Journal of Biotechnology, 89 (2001), p 89–90.

<http://users.rcn.com/jkimball.ma.ultranet/BiologyPages/E/Enzymes.html>

<http://web.indstate.edu/thcme/mwking/enzyme-kinetics.html>

<http://www.en.wikipedia.org/wiki/Enzyme>

<http://www.eng.auburn.edu/department/te/ntc/2002/C02-A02.pdf>

[http://www.fcs.uga.edu/tmi/ccacti/enzymatic\\_prep\\_bleaching\\_cotton.html](http://www.fcs.uga.edu/tmi/ccacti/enzymatic_prep_bleaching_cotton.html)

<http://www.science.ntu.ac.uk/research/enzytex>

KARAPINAR E. 2002. Pamuklu Mamullerin Hidrofilileştirilmesinde Enzim Kullanımı. D.E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. s 1-47.

LI Y. 1998. Enzymatic Scouring of Cotton – A Fundamental Study of the Effects on Structure and Properties of Cotton. Ph.D. Thesis, University of Georgia, Athens, p.1-25.

LIM S., N.Ç. GÜRSOY, P. HAUSER, D. HINKS. 2004. Performance of a new cationic bleach activator on a hydrogen peroxide bleaching system. Society of Dyers and Colourists. Color. Technol., 120 (2004), p 114-118.

MATHEWS J. 1999. A new approach to textile bleaching. JSDC Vol.115, p 154-155.

OUCHI A., H. SAKAI, T. OISHI, T. HAYASHI, W. ANDO, J. ITOB. 2003. Oxidative total chlorine free photochemical bleaching of cellulosic fabrics. J. Green Chemistry, 5, 516–523

OUCHI A., T. OBATA, T. OISHI, H. SAKAI, T. HAYASHI, W. ANDO, J. ITOB. 2004. Reductive total chlorine free photochemical bleaching of cellulosic fabrics, an energy conserving process. J. Green Chem., 6, p 198 – 205.

PAZARLIOĞLU N.K., M. SARIŞIK, A. TELEFONCU. 2004. Laccase: production by *Trametes versicolor* and application to denim washing. Process Biochemistry, 5 p.

PEREIRA L., C. BASTOS, T.TZANOV, A.CAVACO-PAULO, G.M. GÜBİTZ. 2005. Environmentally friendly bleaching of cotton using laccases. Environ. Chem. Lett. (2005) 3: p 66-69.

ROWE H.D. 1999. Biotechnology in the textile/clothing industry – a review. J. Consumer Studies&Home Economics, 23, 1, March 1999, p 53-61.

SARIŞIK M.Ö. 2001. Tekstil Terbiye İşlemlerinde Enzimler. DEÜ Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi No:286. İzmir. s 1-52.

TARAKÇIOĞLU I. 1979. Tekstil Terbiyesi ve Makineleri. Cilt I. Ege Üniversitesi Tekstil Fakültesi Yayınları No:2. Ege Üniversitesi Matbaası. İzmir. s 196-228.

TZANOV T., A. CAVACO-PAULO, J.P. FARR. 2003b. Bleaching Agents. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. John Wiley&Sons Inc. University of Minito. Spain. s 1-2.

TZANOV T., C. BASTO, G.M. GÜBİTZ, A. CAVACO-PAULO. 2003a. Laccases to Improve the Whiteness in a Conventional Bleaching of Cotton. Macromol. Mater. Eng. 2003, 288, No 10. p 807-810.

TZANOV T., S.A. COSTA, G.M. GÜBİTZ, A. CAVACO-PAULO. 2001. Hydrogen peroxide generation with immobilized glucose oxidase for textile bleaching. Journal of Biotechnology. 93 (2002). p 87–94.

WYNNE G., MAHARAJ D., BUCKLEY C. 2002. Cleaner Production in the Textile Industry. University of Natal, Durban, p 1-17.

XU, F., W. SHIN, S.H. BROWN, J.A. WAHLEITNER, U.M. SUNDARAM, E.I. SOLOMON. 1996. A study of recombinant fungal laccases and bilirubin oxidase that exhibit significant differences in redox potential, substrate specificity, and stability. *Biochimica Biophysica Acta*, 1292. p 303-311.

YAZICIOĞLU G. 1999. Pamuk ve Diğer Bitkisel Lifler. D.E.Ü.Mühendislik Fakültesi Yayınları No:274. D.E.Ü.Mühendislik Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir. 377 s.

ZILLE A., F.D. MUNTEANU, G.M. GÜBİTZ, A. CAVACO-PAULO. 2005. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 33 (2005), p 23-28.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalıőmanın ortaya çıkmasında yol gösteren ve destek olan Sayın Danıőmanım Prof. Dr. Pervin ANIŞ' e ve Öğr. Gör. Dr. H.Aksel EREN' e, deney çalıőmalarımı yürüttüğüm Low Profile A.Ő.' ine ve hoőgörü ile destekleyen departman müdürüm Sayın Mahmut ZBEBEK ve çalışma arkadaőlarımaya sonsuz teőekkürlerimi sunarım. Ayrıca hayatım ve çalıőmalarım boyunca her zaman her konuda yanımda olan, sevgi ve desteklerini esirgemeyen aileme ve arkadaőlarımaya teşekkür ederim.

**ÖZGEÇMİŞ**

Tuğba İNKAYA 1979 yılında Bursa'da doğdu. İlkokul öğrenimini Ankara Nurettin Ersin İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini Bursa Anadolu Lisesi'nde tamamladı. 2001 yılında Ege Üniversitesi Tekstil Mühendisliği Bölümü Terbiye Opsiyonu'ndan başarı ile mezun oldu. 2003 yılında Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tekstil Mühendisliği Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. Tekstil terbiyesi ve tekstilde enzim kullanımı ile ilgilenmektedir. İyi derecede İngilizce ve orta seviyede Almanca bilmektedir.