

Deri Endüstrisinde Krom Kullanımı ve Biyolojik Yöntemlerle Krom Giderimi

Berat ÇINAR ACAR*¹, Zehranur YÜKSEKDAĞ²

^{1,2}Gazi Üniversitesi, Fen Fakültesi, Biyoloji Bölümü, 06500, Ankara

¹<https://orcid.org/0000-0003-4662-0865>

²<https://orcid.org/0000-0002-0381-5876>

*Sorumlu yazar: beratcinar@gazi.edu.tr

Derleme

Makale Tarihiçesi:

Geliş tarihi: 18.03.2022

Kabul tarihi: 19.09.2022

Online Yayınlanma: 10.03.2023

Anahtar Kelimeler:

Deri Endüstrisi

Krom

Biyoremediasyon

Cr(VI) İndirgeme

Biyosorpsiyon

ÖZ

Endüstriyel faaliyetler, zirai ve evsel atıklar sonucu atık sulara bazen eser miktarda bazen de yüksek konsantrasyonda metaller bulunmaktadır. Metaller sulara çözülmüş halde bulunarak ya da su dibinde toplanarak kimyasal kirliliğe ve de çevre kirliliğine neden olmakta ve canlı sağlığı için de tehdit oluşturmaktadır. Deri sanayinde fazla miktarda su kullanılmakta olup, oluşan atık sular yüksek oranda kirletici madde içermektedir. Deri işleme sonucu oluşan atık suyun arıtılmadan alıcı ortama verilmesi durumunda, temiz su kaynakları kirlenmekte ve kullanımı kısıtlanmaktadır. Bu nedenle atık sularının, çevreye deşarj edilmeden önce uygun tekniklerle bertaraf edilip zararlı etkisinin azaltılması ve/veya giderilmesi oldukça önemlidir. Atık suların, ağır metallerin uzaklaştırılmasında fiziksel ve kimyasal yöntemler etkin olarak kullanılırken, özellikle son yıllarda biyolojik yöntemlerle giderim işlemi de yaygınlık kazanmıştır. Kirleticilerin mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanarak, çevreye daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesi biyolojik yöntemlerle uzaklaştırma işleminin temelini oluşturmaktadır. Bu derleme çalışmasında, endüstrinin birçok dalında etkin olarak kullanılan yüksek toksik özellikteki Cr(VI)'nın mikrobiyal yöntemler ile daha az toksik Cr(III)'e indirgenmesinin önemi vurgulanmaya çalışılmıştır.

Chromium Use in Leather Industry and Chromium Removal by Biological Methods

Review

Article History:

Received: 18.03.2022

Accepted: 19.09.2022

Published online: 10.03.2023

Keywords:

Leather Industry

Chromium

Bioremediation

Cr(VI) Reduction

Biosorption

ABSTRACT

As a result of industrial activities, agricultural, and domestic wastes, there are sometimes traces and sometimes high concentrations of metals in wastewater. Metals being dissolved in water or collected at the bottom of the water cause chemical pollution and environmental pollution and pose a threat to the health of living things. A large amount of water is used in the leather industry, and the resulting wastewater contains high levels of pollutants. In case the wastewater generated as a result of leather processing is given to the receiving environment without being treated, clean water resources are polluted and its use is restricted. For this reason, it is very important to eliminate and/or eliminate the harmful effects of wastewater with appropriate techniques before it is discharged into the environment. While physical and chemical methods are used effectively in the removal of heavy metals from wastewater, the removal process by biological methods has also become widespread, especially in recent years. The biological decomposition of pollutants by microorganisms and their conversion to compounds that are less harmful to the environment form the basis of the biological removal process. In this review, the importance of reducing the highly toxic Cr(VI), which is used effectively in many branches

of industry, to less toxic Cr(III) by microbial methods has been tried to be emphasized.

To Cite: Çınar Acar B., Yüksekdağ Z. Deri Endüstrisinde Krom Kullanımı ve Biyolojik Yöntemlerle Krom Giderimi. Osmaniye Korkut Ata Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2023; 6(1): 1006-1029.

Giriş

Ağır metaller doğada kalıcı olduğundan tüm yaşam formları için toksiktir. Sanayileşme, kentleşme ve kontrolsüz tarım uygulamalarının artması, çevreye sürekli ağır metal salınmasına ve bunun sonucunda da su ve toprakta kirliliğe neden olmaktadır (Tayang ve Songachan, 2021). Çeşitli su kaynağı alanlarının jeolojik yapıları, belirli bölgelerde su kirliliğine neden olabilecek farklı ağır metal konsantrasyonlarının bulunmasına yol açmaktadır (Ewuzie ve ark., 2020; Zaimée ve ark., 2021).

Canlı sağlığına ve çevre kirliliğine neden olan kirleticilerden olan kromun, sulu çözeltilerde Cr(VI) ve Cr(III) formu hâkim olarak bulunmaktadır. Cr(VI), kromun en toksik formudur, hücre içindeki toksisitesi indirgeme süreçlerinden ve serbest radikallerin oluşumundan kaynaklanmaktadır (Vaiopoulou ve Gikas, 2020; Bratovic ve ark., 2022). Toprak ve su kaynaklarında kirletici olarak oldukça kalıcı olması nedeniyle büyük bir çevresel endişe kaynağıdır (Gan ve ark., 2018; Sharma ve ark., 2022). Cr(III) indirgenmiş halde suda çözünmez iken, Cr(VI) oksitlenmiş haldeyken suyun içinde çözünebilmektedir. Bu nedenle, sucul ortamlarda Cr(VI) varlığının gözlenmesi, içme suyu kaynakları için oldukça tehlikelidir. Sülfat indirgeyen bakteriler, demir indirgeyen bakteriler, fakültatif aerobik bakteriler ve fermantatif mikroorganizmalar, düşük maliyetli, çevre dostu ve sürdürülebilir olmaları nedeniyle, yüksek toksik özellik gösteren Cr(VI)'nın Cr(III)'e indirgenmesinde son yıllarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Bai ve ark., 2018; Gan ve ark., 2018).

Krom, deri sanayi, tekstil, metalurji, elektrokaplama, boya ve pigment üretimi, kâğıt hamuru ve kâğıt üretimi, madencilik işletmeleri, petrol sanayi gibi birçok endüstride yaygın kullanım alanına sahiptir (Leong ve Chang, 2020; Rahman ve Thomas, 2021; Sharma ve ark., 2022). Uygulama endüstrilerinin yüzey altı bölgelerine istenmeyen miktarlarda salınabildiğinden dolayı kanalizasyon sularına karışması çevre ve canlı sağlığı için önemli tehditler oluşturmaktadır (Cao ve ark., 2018; Ishfaq ve ark., 2019; Nyoja ve ark., 2020). Deri endüstrisinde tabaklama işlemi sırasında kullanılan krom tuzlarının, kontrolsüz ve bilinçsizce kullanılması, atık suların fazla miktarda krom oksit içermesine neden olmaktadır. Atık suya karışan toksik kirleticilerin, çevre ve canlı sağlığı açısından önemli tehlike unsuru olmaları, gerekli giderim yöntemleri ile ortamda iyileştirme yapılmasını gerektirmektedir (Çetinkaya ve Çetinkaya, 2014)

Krom

Kromun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Krom; sert, çelik-gri, parlak, kırılğan, ısı ve korozyona karşı oldukça dayanıklı, doğada genellikle kristal yapıda bulunan, yüksek elektrik direncine sahip bir elementtir (Gautam ve ark., 2022). Ağır metaller arasında krom (CrVI) yerkaşağında en bol bulunan yedinci element olarak kabul

edilmektedir. Ayrıca, krom, yaygın endüstriyel ve metalurjik uygulamaları nedeniyle toprak ve su kaynaklarında en yaygın olarak bulunan ikinci kirleticidir (Sharma ve ark., 2022). Krom, genellikle oksit ve sülfat bileşikleri halinde bulunurken, yüksek sıcaklıklarda birçok element ile reaksiyona girebilmektedir (Mohanty ve Kumar, 2013). Tablo 1’de kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri yer almaktadır.

Tablo 1. Kromun fiziksel ve kimyasal özellikleri (Kaya, 2014)

Ortalama atomik kütle	51,9961 gram
Boyca genleşme katsayısı	62×10^{-7} cm/cm/°C (0°C)
Yoğunluğu	7,19 g/cm ³
Elektrik iletkenliği	$0,0744 \times 10^6$ /cm
Isı iletkenliği	0,937 W/cmK
Niteliği	Sert kırılğan gri renkli geçiş metali
Yanabilirlik sınırı	Yanıcı olmayan katı
Erime noktası	2130 K, 1857°C, 3375°F
Kaynama noktası	2945 K, 2672°C, 4828°F
Molar hacmi	7,78 cm ³ /mol
Fiziki hali	Katı (20°C, 1 atm)
Özgül ısısı	0,45 J/g.K
Nötron/proton/elektron sayısı	28/ 24/ 24
Atomik yarıçapı	1,85 Å
Atomik hacim	7,23 cm ³ /mol
İyonik yarıçapı	0,52 Å
Kovalent yarıçapı	1,18 Å
Kristal yapısı	Kübik merkezli
Elektron dizilimi	$1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 d^5 4s^1$
Her enerji seviyesindeki elektron sayısı	2, 8, 13, 1
Elektronegatiflik	1,66 Pauling ölçeği

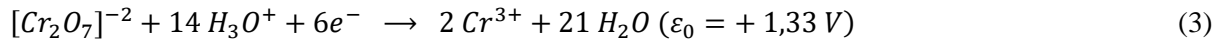
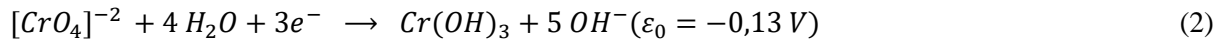
Krom Türleri

Krom, Cr(II) 'den Cr(VI)' ya kadar birçok yükseltgenme basamağında bulunabilmektedir (Chen ve ark., 2018). Cr(IV) ve Cr(V) çevrede ender olarak, kararsız halde bulunurken, krom türlerinden sadece Cr(III) ve Cr(VI) doğada bulunabilecek kararlılığa sahiptir (Zahoor ve Rehman, 2009). Cr(III) düşük ya da yüksek oksidasyon basamaklarına geçerken fazla miktarda enerjiye gereksinim duymaktadır. Bu nedenle oksidasyon basamağı en kararlı krom formu Cr(III)'dür. Oksijenin yok denecek kadar az olduğu koşullarda, Cr(III) ortamda baskın halde bulunmakta ve alkali koşullarda Cr(OH)₃ halinde çökerek çözelti ortamından ayrılmaktadır. Cr(VI) özellikle asidik koşullarda kuvvetli bir yükseltgendir. Cr(VI) iyonu sulu sistemlerde farklı iyon formlarında (bikromat [HCrO₄]⁻, hegzavalent kromat [CrO₄]²⁻, dikromat [Cr₂O₇]²⁻) bulunabilmektedir. pH 1-6 değerleri arasında, asidik koşullarda

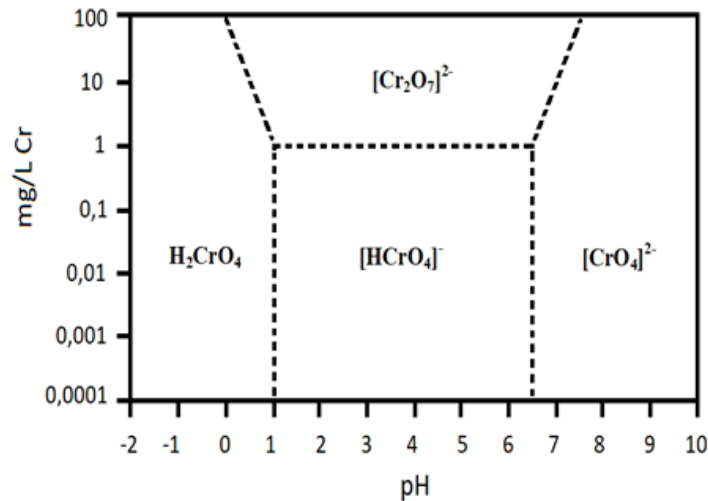
$[Cr_2O_7]^{2-}$ iyonları ortamda daha fazla mevcutken, pH 6'ya doğru yaklaştıkça $[HCrO_4]^-$ iyonu daha baskın hale gelmektedir. $pH \geq 6$ olan koşullarda Cr(VI) tamamen $[CrO_4]^{2-}$ iyonu formunda yer almaktadır (Dey ve Paul, 2016; Bharagava ve Mishra, 2018). Sarı renkli kromat ve turuncu renkli dikromat arasındaki denge reaksiyonu Eşitlik 1'de gösterilmektedir.



Eşitlik 2 ve Eşitlik 3'te gösterilen Le Chatelier prensibine göre; asidik ortamda denge sağa kayar ve $[Cr_2O_7]^{2-}$ baskın duruma geçerken, pH 6,5 ve üzerindeki pH koşullarında, dengedeki protonlar ortamdaki OH^- iyonları ile tüketileceğinden denge sola kayar ve $[CrO_4]^{2-}$ baskın duruma geçer (Eaton ve ark., 1998).



Cr(VI) türlerinin Şekil 1'de belirtilen dağılım grafiğine göre, kuvvetli asidik koşullarda ($pH < 1$) kromik asitin (H_2CrO_4) baskın olduğu görülmektedir. H_2CrO_4 , pH 1'in üzerinde bir protonunu kaybederek hidrojen kromat iyonunu oluşturur $[HCrO_4]^-$, pH 6'dan yüksek pH koşullarında ise, ikinci protonunu kaybeder ve kromat iyonu $[CrO_4]^{2-}$ formuna dönüşür. $[HCrO_4]^-$ iyon derişiminin 1 gL^{-1} 'den yüksek olması durumunda, iki $[HCrO_4]^-$ molekülünün su kaybederek birleşmesi sonucu dikromat $[Cr_2O_7]^{2-}$ iyonunun oluştuğu görülmektedir (Mohan ve Pittman, 2006).



Şekil 1. Cr (VI) türlerinin dağılım diyagramı (Mohan ve Pittman, 2006)

Kromun Çevre ve Sağlık Üzerine Etkileri

Birçok endüstri alanında yaygın olarak kullanılan krom, toksik özelliği nedeniyle çevre kirliliğine neden olan ve canlı sağlığı için tehlike oluşturan başlıca ağır metallere dendir (Sereshti ve ark., 2016;

Chen ve ark., 2018). Krom, kirlenmiş sularda ağırlıklı olarak iki farklı yükseltgenme basamağına sahip (+3 ve +6) katyonlar veya anyonik kökler halinde ($[\text{CrO}_4]^{2-}$, $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$) bulunurken, anyonik formlarda bulunan Cr(VI), kimyasal olarak katyonik formlardaki Cr(III)'den daha aktiftir (İrdemez ve ark., 2017).

Kararlı yapıda olan Cr(III) canlı organizma ve bitkiler için oldukça önemlidir. Cr(III) insülin regülasyonu ve glukoz metabolizması için gerekli kabul edilmektedir (Kan ve ark., 2017; Hamilton ve ark., 2018). Cr(III) bileşikleri, sadece düşük pH'da çözünmektedir. pH değeri 5'in üzerine çıktığı zaman $\text{Cr}(\text{OH})_3$ şeklinde çökelmektedir. Cr(VI)'nın kuvvetli bir yükseltgen olmasına karşın, Cr(III)'ün yükseltgen özellik göstermemesi ve Cr(VI) iyonlarının Cr(III)'e kıyasla, hücre zarından daha hızlı bir şekilde geçebilmesi özelliklerinden dolayı, hegzavalent krom trivalent kroma göre daha zararlı etki göstermektedir. Ayrıca Cr(VI)'nın Cr(III)'den yaklaşık yüz kat daha toksik olduğu tahmin edilmektedir (Vendruscolo ve ark., 2017; Chen ve ark., 2022). Cr(VI) bileşiklerinin büyük çoğunluğu krom içeren endüstriyel atıkların deşarjı ile çevreye verilmekte ve çok düşük konsantrasyonlarda dâhi toksik, mutajenik ve karsinojenik etki gösterebilmektedir (Saranraj ve Sujitha, 2013).

Ağırlıklı olarak deri absorpsiyonu, yutma ve solunum yoluyla canlı yapısına alınan krom bileşiklerinin yüksek miktarlarda vücuda alınması burun, akciğer, karaciğer, mide ve bağırsaklarda önemli ölçüde zarar oluşturmaktadır (Jin ve ark., 2016; Tumolo ve ark., 2020; Bratovic ve ark., 2022). Cilde temas durumunda ciltte alerjik reaksiyonlara yol açarak, cilt ülserine neden olabilmektedir (Chen ve ark., 2018). Krom, eşik konsantrasyonların üzerindeki çoğu ağır metal gibi, güçlü bir çevresel zehirleyici olarak kabul edilmektedir ve su ortamına deşarjı genellikle uluslararası, ulusal veya yerel mevzuatla düzenlenmektedir. AB mevzuatında, metaller ve bileşikleri (ve dolayısıyla krom maddeleri) ana kirleticilerin gösterge listesine dâhil edilmiştir (CoE, 2000; Vaiopoulou ve Gikas, 2020). Su ve gıdalarda bulunabilecek toplam krom miktarına bir sınır değeri koyularak kromun zararlı etkilerinin en aza indirilmesi hedeflenmektedir. Kromun biyolojik etkileri, büyük ölçüde krom türleşmesine bağlıdır. AB'de su ortamında (deniz suyu, göl, nehir ve kanalizasyon sistemi) maksimum deşarj limiti sırasıyla Cr(VI) ve Cr_{total} için 1 ve 5 mgL^{-1} 'dir. Su ortamındaki ve yeraltı sularındaki krom varlığı, ya doğal kaynaklardan (mineraller) kaynaklı olarak (Beukes ve ark., 2017) ya da antropojenik aktivitenin sonucu oluşmaktadır (Jeřábková ve ark., 2018). Buna göre, yağmur suyunda ($0,2-1,0 \mu\text{gL}^{-1}$), deniz suyunda ($0,04-0,5 \mu\text{gL}^{-1}$), yüzey sularında ($0,5-2,0 \mu\text{gL}^{-1}$) ve yeraltı sularında ($<1,0 \mu\text{gL}^{-1}$) krom bulunmaktadır (WHO, 2003; WHO, 2019; Vaiopoulou ve Gikas, 2020). Amerika Çevre Koruma Teşkilatı'na göre, içme sularında izin verilen standart krom miktarı $0,1 \text{mgL}^{-1}$ 'dir (US EPA, 2015). İçme suları için müsaade edilen maksimum Cr(III) ve Cr(VI) seviyeleri ise sırasıyla 5mgL^{-1} ve $0,05 \text{mgL}^{-1}$ 'dir. Eşik değerinden daha yüksek değerlerde kromun canlı vücuduna alınması sonucu akut zehirlenmeler (1-5 g krom tuzu alınımı), gastrointestinal bulgular, kanamalar, kalp damar sisteminde bozukluklar ve şoka bağlı kriz ve ölümler gerçekleşebilmektedir (Çağlarımak ve Hepçimen, 2010; Vendruscolo ve ark., 2017; Gautam ve ark., 2022).

Krom Bileşiklerinin Kullanım Alanları

Deri sanayi, tekstil, metalurji, elektrokaplama, boya ve pigment üretimi, kâğıt hamuru ve kâğıt üretimi, madencilik işletmeleri, petrol sanayi gibi birçok endüstri alanında krom yaygın olarak kullanılmaktadır (Leong ve Chang, 2020; Rahman ve Thomas, 2021; Sharma ve ark., 2022). Tablo 2’de krom ve bazı ağır metallerin endüstrideki kullanım alanları yer almaktadır. Krom bileşikleri seramik ve cam yapımında renk verici madde, soğutma kulelerinde devreden su sistemlerinde pas önleyici, inşaat endüstrisinde pigment, yağ endüstrisinde antikorozyon, tekstil sanayisinde boya maddesi olarak ve bilgisayar sanayinde manyetik depolamada kullanılmaktadır. Ayrıca demir-çelik gibi metallerin yüzeyine kaplama maddesi olarak uygulanarak kırılma, darbe, aşınma ve oksitlenmeye karşı koruma sağlamaktadır. Cr(III) tuzları, amino asit ve proteinlerle kompleks oluşturabilme yeteneklerinden dolayı deri tabaklamada etkin olarak kullanılmaktadır (Abalı ve ark., 2014).

Tablo 2. Bazı ağır metallerin etkin şekilde kullanıldıkları endüstri alanları (Abalı ve ark., 2014).

Endüstri alanı	Cd	Cr	Hg	Pb	Ni	Sn
Kâğıt ve Selüloz Sanayi		+	+	+	+	+
Organik Kimyasal, Petrokimya	+	+	+	+		+
Alkali, Klor, İnorganik Kimyasal	+	+	+	+		+
Kimyasal Gübreler	+	+	+	+	+	+
Petrol Rafinerileri	+	+	+	+	+	+
Demir-Çelik Dökümhanesi	+	+	+	+	+	+
Metal Sanayi	+	+	+	+		+
Motorlu Taşıt, Uçak Kaplaması	+	+	+		+	
Cam, Çimento ve Asbest Üretimi		+				
Tekstil Sanayi ve Deri Tabaklama		+				

Cd: Kadmiyum, Cr: Krom, Hg: Civa, Pb: Kurşun, Ni: Nikel, Sn: Kalay

Metalurji sanayiinde yaygın olarak kullanılan kromun yaklaşık %95’i ferrokrom şeklinde kullanılmaktadır. Ferrokrom özellikle paslanmaz ve ısıya dirençli çelik yapımında geniş kullanım alanına sahiptir. Ferrokrom, kromit cevherinin ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$) karbotermik indirgenmesiyle pirometalurjik olarak üretilir. Ferrokrom üretiminde ana hammadde, temel olarak krom olan kromit ve mineral içeren demir oksitlerdir (Kumar ve ark., 2014). Dünyanın önemli krom üreticileri arasında yer alan ülkemiz, üretmiş olduğu ferrokromun çok büyük bir kısmını ihraç ederken ham cevher, ferrokrom ve krom kimyasallarının dış satımından önemli gelir kaynakları sağlamaktadır.

Deri Endüstrisinde Krom Kullanımı

Deri endüstrisinde üretim sonucu; küçük deri parçaları, çözünmüş proteinler, kıllar, kan, kireç, zırnık, sodyum hidroksit, krom, melas, nişasta, çeşitli glisitler, fenollü bileşikler ve bütün bu maddelerin

ayırışma ürünleri, alifatik asitler, gliserinler, boya madde ve pigment içeren çevre ve canlı sağlığı açısından zararlı atık sular oluşmaktadır (Agrawal ve ark., 2012). Deri tabaklamada çeşitli kimyasal maddeler kullanılmakta olup bunların birçoğu toksik bileşenler içermektedir. Krom, bunlar arasında en fazla kullanılan toksik kirletici özelliğe sahip ağır metaldir. Deri işlemede kullanılan krom yerine alternatif kimyasal kullanarak aynı kalitede ürün elde etmek mümkün olmadığından, deri endüstrisi için krom oldukça önem arz etmektedir. Deri endüstrisinde, derinin kalitesini arttırmak için uygulanan kromla tabaklama işleminin mekanizması, krom kompleksleriyle deri kollajeninin karboksil gruplarının reaksiyona girmesi temeline dayanmaktadır. Deri tabaklama sırasında kromun +3 değerlikli tuzu olan bazik krom sülfat kullanılmaktadır. Bu tuzlar, +6 değerlikli olan sodyum bikromatın ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) su, sülfürik asit, şeker (melas veya glikoz) veya su ve kükürt dioksit gazı ile +3 değerlikli forma indirgenmesiyle elde edilmektedir. Tabaklama esnasında kullanılan Cr(III)'ün %30-40'ı işlemden kullanılmadan doğrudan atık suya karışmaktadır. Kromun geri kazanım işlemleri atık suyun giderilmesi sonucu elde edilen çamurun niteliğini de etkileyebileceğinden dolayı oldukça önemli görülmektedir (Çetinkaya ve Çetinkaya, 2010).

Deri endüstrisi; tabaklama ve deri işleme, saraciye ürünleri, giyim eşyası, kürkten eşya ve ayakkabı sektörüne kadar geniş bir üretim alanında etkinlik göstermektedir. Türk deri sektöründe üretim; altyapısı, teknolojisi ve ihracata yönelik performansı göz önünde bulundurulduğunda belirli bir rekabet gücüne sahip olmakla birlikte son dönemlerde tasarım ve moda alanlarında kayda değer gelişmeler göstermesiyle önemli bir dönüşüm süreci içerisine girmekte ve uluslararası pazarlarda önemli sanayi kollarından birisi haline gelmektedir (Anonim, 2015). Deri sanayisinin, hammaddesi hayvandan elde edilen ham deridir. Devlet Planlama Teşkilatı'nın 2000 yılı verilerine göre; ülkemizdeki hayvan kesimlerinin bir kısmı kontrol altında yapılırken bir kısmı da kontrolsüz olarak gerçekleştirilmektedir. Kontrolsüz yapılan kesimler sonucu deri üzerinde oluşan hatalı yüzüm nedeniyle deri kalitesi düşmekte ve kullanılmaz duruma gelmektedir. Bu durum kesimlerden toplanan ham deri miktarının ülke üretim kapasitesinin çok altında seyretmesine ve ekonomik kayıplara neden olmaktadır (Günay, 2004).

Ham derinin işlenmesi esnasında; budama, ayıklama, ıslatma-yumuşatma, kıl giderme, kireçleme, kireç giderme, sama, pikle, tabaklama, nötralizasyon, yağlama, boyama, zımpara ve dolgu gibi çeşitli işlemler uygulanmaktadır. Bu uygulamalar sırasında deride bulunan kirletici ve toksik maddeler suya karışarak kirlilik oluşumuna neden olmaktadır. Arıtılması oldukça zor olan deri atık sularında organik azot, krom, sülfid, sülfat ve toksik metal tuzları gibi kirleticilerin derişimlerinin fazla miktarda olması, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacının da oluşmasına neden olmaktadır. Ayrıca deri endüstrisi atık suların arıtım yapılmadan doğrudan ortama verilmesiyle sudaki çözülmüş oksijen miktarı önemli derecede azalmakta bu durum oksijene ihtiyaç duyan canlılar açısından hayati tehlikeler oluşturmaktadır. Atık suda bulunan toksik maddelerin doğrudan ortama salınması nedeniyle canlı ölümleri kaçınılmaz bir hâl almaktadır. Bu nedenle endüstriyel atık suların atık su yönetmeliklerine uygun olarak arıtılması daha sonra alıcı ortama deşarj edilmesi gerekmektedir (Doğu ve ark., 2017).

Deri sanayisinde; ham derilerin ıslanması ve yıkanması, kimyasal maddelerin derilerle temasını sağlayacak ortam oluşturulması, boyama-yağlama işlemlerinde kullanılan kimyasal maddelerin taşınması, oluşan kalıntıların deriden uzaklaştırılması, üretim alanlarının ve teçhizatın temizliği gibi amaçlarla oldukça fazla miktarda su kullanılmaktadır. 1 kg ham derinin işlenmesi sırasında 30-50 litre atık su oluşmaktadır. Tabaklama işlemi sonrası oluşan atık su miktarı deri sanayinde kullanılan toplam atık suyun yaklaşık olarak % 8-10'unu oluşturmaktadır (Bharagava ve Mishra, 2018).

Deri endüstrisinde, hayvan derilerinin bozulmadan ve zarar görmeden tabaklanabilir hale getirilebilmesi için, ağırlıklı olarak krom tuzları kullanılmaktadır. Tabaklama için farklı alternatif maddeler geliştirilmiş olsa da, krom tuzlarının daha uygun maliyetli olması ve hiçbir maddenin krom tuzlarının deriye verdiği etkiyi tek başına sağlayamaması gibi nedenlerden ötürü, krom tabaklama işlemi için vazgeçilmez hale gelmektedir. 1 ton ham derinin tabaklanması için ortalama 50 kg krom tuzuna ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4) \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) ihtiyaç duyulmaktadır. Ham deri ağırlığının yaklaşık olarak % 5-8 oranında ortama krom bileşiği ilave edilmektedir (Çetinkaya ve Çetinkaya, 2010; 2014). Tabaklama işlemi öncesi ve sırasında gerekli kontrol ve özenin gösterilmemesi, kromun deri tarafından alınımı etkilemektedir. Ayrıca, krom tuzlarının kontrolsüzce fazla miktarda kullanılması, atık suyun yüksek miktarda krom oksit içermesine neden olmaktadır. Bu durum arıtma tesislerinin yükünü artırmaktadır (Çetinkaya ve Çetinkaya, 2010). Türkiye'de deri işleme sanayi, Balıkesir-Gönen, Bursa, Bolu-Gerede, Hatay, Isparta, İstanbul-Tuzla, İzmir-Menemen, Manisa-Kula, Tekirdağ-Çorlu ve Uşak'ta bulunmaktadır. Türkiye'de deri işleme faaliyetleri çevreye zarar vermeden uygun yöntemlerle yapılmaya çalışılmaktadır. Deri Organize Sanayi Bölgelerinde, Avrupa standartlarında, çevreye duyarlı, modern üretim gerçekleştirilmekte, özellikle deri organize sanayi bölgelerindeki arıtma tesisleri, çevre kirliliğinin önlenmesine önemli katkılar sağlamaktadır (Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı, 2016).

Biyoteknolojik Yöntemlerle Krom Giderimi

Ağır metaller toksik, mutajenik ve karsinojenik özellik göstermesinden dolayı bu metallerin yüzey suları ve yer altı suları ile oluşabilecek herhangi bir kontaminasyon riski önemli bir sorun ve endişe teşkil etmektedir (Shekhar ve ark., 2014; Leong ve Chang, 2020). Ağır metallerin olumsuz etkileri göz önüne alındığında, ortamdan gidermek ve zararlı etkilerini en aza indirmek için çeşitli yöntemler geliştirilmiş ve uygulanmıştır. Ağır metallerin sudan uzaklaştırılmasında klasik fizikokimyasal yöntemler (kimyasal oksidasyon, iyon değişimi, aktif karbon yoluyla adsorpsiyon, membran ayırma, çöktürme vb.) yaygın olarak kullanılmaktadır (Aggarwal ve ark., 2022; Bratovic ve ark., 2022). Ancak, yüksek hacimler söz konusu olduğunda, bu işlemlerin yüksek sermaye ve işletme maliyeti gerektirmesi ve muhtemel ikincil kontaminasyon riski oluşturması bu işlemlerin yetersiz kalmasına neden olmaktadır. Endüstriyel atık sulardan metallerin giderilmesi amacıyla uygulanan fiziksel ve kimyasal yöntemlerin yanı sıra biyolojik yöntemlerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Biyolojik yöntemlerle ağır metal giderimi mikroorganizmaların (bakteri, mantar, alg ve maya gibi) canlı ve/veya

ölü biyokütlesi, endüstriyel veya tarımsal atıklar, doğal olarak oluşan malzemeler (kil, kitin, kitosan, lignin ve zeolit gibi) ve bitkilerin farklı kısımları kullanılarak toksik ağır metal iyonlarının nispeten daha az ve/veya toksik olmayan formlara ayrıştırılmasını ve/veya indirgenmesini içermektedir (Ayele ve Godeto, 2021). Sulardan ağır metal gideriminde kullanılan biyolojik yöntemler arasında; biyosorpsiyon, biyoremediasyon ve fitoremediasyon yöntemleri yer almaktadır (Leong ve Chang, 2020).

Biyoremediasyon

Biyoremediasyon kirlilik oluşturan organik bileşiklerin mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanarak, ekosistem için daha az zararlı bileşiklere dönüştürülmesini sağlayan biyolojik iyileştirme yöntemlerdir. Biyoremediasyon uygulanabilir, düşük maliyetli, çevre dostu ve etkin bir yöntem olması nedeniyle atık sulardan ağır metallerin gideriminde yaygın olarak tercih edilen bir yöntem haline gelmiştir (Gautam ve ark., 2022; Kookhae ve ark., 2022). Düşük ağır metal konsantrasyonunda, bakteri, mikroalg, maya ve mantar gibi farklı organizmalar kullanılarak ağır metallerin biyoremediasyonu, geleneksel yöntemlere alternatif olarak yaygın olarak uygulanmaktadır (Leong ve Chang, 2020). Ağır metallerin ortamdan uzaklaştırılması için kontamine alanlarda doğal olarak bulunan mikroorganizmaların kullanımı tercih edilse de, kirli ortamlardan izole edilmiş olan mikroorganizmalar, adsorpsiyon, metilasyon, oksidasyon ve indirgeme gibi çeşitli mekanizmalarla ağır metal toksisitesinden korunma yetenekleri geliştirdiklerinden ve direnç mekanizmalarına sahip olduklarından dolayı çok dikkat gösterilmelidir (Tayang ve Songachan, 2021).

Mikrobiyal hücrelerin immobilizasyonu, yüksek biyokütle ve metabolik aktivite, stabilite ve toksik kimyasallara karşı güçlü direnç sağlama gibi önemli avantajlar kazandırdığı için atık suların arıtımında oldukça önemlidir (Martins ve ark., 2013; Kumari ve ark., 2016). Yüksek toksisite özelliğe sahip Cr(VI)'nın kroma dirençli bakteriler tarafından daha az toksik olan Cr(III)'e indirgenmesi çevre ve canlı sağlığı açısından oldukça önemlidir. *Arthrobacter*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Brucella*, *Desulfovibrio*, *Enterobacter*, *Escherichia*, *Intrasporangium*, *Leucobacter*, *Methanogens*, *Pseudomonas*, *Rhizopus*, *Shewanella*, *Streptomyces* ve *Thermus* cinsi bakteriler kroma dirençli bakteriler arasında yer almaktadır (Verma ve Kuila, 2019; Hossan ve ark., 2020; Tan ve ark., 2020). Bakteriler, hem aerobik hem de anaerobik ortamlarda Cr(VI)'yı indirgeyebilirler ancak anaerobik koşullarda, krom indirgenmesi sitoplazmik membranın içinde ya da dışındaki çözünür enzimler tarafından katalize edilmektedir ve Cr(VI)'nın elektron taşıma zincirinde alternatif bir elektron alıcısı olarak kullanılmaktadır (Zheng ve ark., 2015). Biyoremediasyon; doğal biyolojik aktivitelerin kullanılmasıyla, kirleticilerin yıkıma uğratılmasını sağlayan bir arıtım yöntemidir. Bu yöntem, diğer remediasyon tekniklerinde (solidifikasyon/stabilizasyon, vitrifikasyon, toprak yıkama, elektrokinetik teknolojiler, vb.) olduğu gibi kirletici, bir fazdan diğerine dönüşmediği için daha kalıcı bir çözüm sağlamaktadır. Kirleticiler, biyolojik aktivitelerle karbondioksit ve su gibi zararsız son ürünlere dönüştürülmektedir (Tacıroğlu ve ark., 2016). Proses biyolojik aktiviteye dayalı olarak gerçekleştiği

için, ortamda yeterli mikroorganizma bulunması, biyoremediasyon boyunca oluşacak ürünlerin toksisite yaratmamasına neden olmakta ayrıca, mikroorganizmaları inhibe edici kimyasalların bulunması durumunda da kimyasalların seyreltilmesi büyük önem taşımaktadır. Biyoremediasyonun gerçekleştirilmesinde mikroorganizmaların büyümesini ve aktivitesini arttıracak besi ortamlarının, oksijenin, diğer elektron alıcılarının, uygun nem oranının, sıcaklığın, karbon ve enerji kaynaklarının sağlanması gerekmektedir (Dindar ve ark., 2010).

Biyosorpsiyon

Biyosorpsiyon, kirleticilerin ortamdan uzaklaştırılması amacıyla sorbent olarak biyolojik kökenli materyallerin kullanıldığı yöntemlerdir (Torres, 2020). Biyosorpsiyon işleminin ana unsuru biyokütledir. Ağır metallerin gideriminde, biyosorbent olarak hem canlı hem de cansız biyokütle kullanımı ile ilgili çalışmalar yer almaktadır (Leong ve Chang, 2020). Ölü biyokütlenin kullanıldığı durumlarda, kirleticiler pasif olarak (metabolizmadan bağımsız) iyonik, kimyasal veya fiziksel mekanizmalar (biyosorpsiyon) yoluyla biyokütleyle bağlanmaktadır. Canlı biyokütle kullanımında süreç biraz daha karmaşıktır çünkü biyokütlenin metabolik aktivitesi pasif mekanizmalara eklenmektedir. Bu metabolik aktivite, kirleticilerin zardan hücre içine aktif olarak taşınmasına izin verirken, kirleticiler hücre içinde birikime uğrayabilmektedir (biyobirikim). Ayrıca, enzimatik aktivite canlı biyokütlerde korunduğu için, farklı enzimatik aktivitelerin kirleticinin durumunu değiştirme olasılığı da bulunmaktadır (biyodegradasyon ve biyotransformasyon) (Torres, 2020). Canlı organizmaların kullanımı her durumda uygun olmadığından ve cansız biyokütle kullanımının herhangi bir toksisite problemi teşkil etmemesi, bakım gerektirmemesi, biyokütle etkinlik kaybı olmadan uzun süre saklanabilmesi ve daha geniş bir çevre üzerinde çalışılabilmesi gibi olumlu etkileri nedeniyle biosorbent olarak kullanılması yaygınlık kazanmıştır. Mikroorganizmalardan elde edilen biyokütlenin yanı sıra, tarımsal-endüstriyel atık malzemeler (Costa ve ark., 2021) çamur (Kulkarni ve ark., 2019; Taki ve ark., 2019), polisakaritler (Hussein ve ark., 2019), bitki türevli malzemeler (Franco ve ark., 2020; Medhi ve ark., 2020; Wang ve Huang, 2020) ve biyopolimerler (Zhang ve ark., 2020) gibi malzemeler de kirleticileri ortadan kaldırmak için biyosorbent olarak kullanılabilir. Biyosorpsiyon yönteminin çevre dostu olması, toksisite kısıtlaması olmaması, ekonomik ve basit bir işlem olması nedeniyle de kullanımı oldukça uygun ve yaygındır (Balaji ve ark., 2016; Abinandan ve ark., 2019).

Fitoremediasyon

Fitoremediasyon, pestisitler, hidrokarbonlar ve ağır metaller gibi çevresel kirleticileri parçalamak, azaltmak, metabolize etmek ve asimile etmek için çeşitli bitkiler ve rizosferik mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik yöntemlerdir (Ojuederie ve Babalola, 2017; Al-Dhabi ve Arasu, 2022). Fitoremediasyon, çok büyük miktarlardaki numunelerin işlenmesi için uygundur ve bunları minimum çevresel bozulma ile düzeltmek mümkündür (Mustafa ve Hayder, 2021). Ayrıca ucuz, çevre dostu ve

özellikle ağır metallere oluşan kirlenmiş ortamların restorasyonu için verimli bir yöntemdir (Tak ve ark., 2013).

Fitoremediasyonda kullanılan bitkiler, çok yüksek ağır metal birikim potansiyeline ve düşük biyokütle verimliliğine sahip hiperakümülatörler ve hiperakümülatörlerden daha az ekstraksiyon kapasitesine sahip olan ancak toplam biyokütle verimi önemli ölçüde daha yüksek olan ve hızlı büyüyen türler olan hiperakümülatör olmayan bitkilerdir (Abbaszadeh-Dahaji ve ark., 2016; Choudhary ve ark., 2017). Fitoremediasyon teknikleri; fitoekstraksiyon, rizofiltrasyon, fitostabilizasyon, fitovolatilizasyon, fitodegradasyon, rizodegradasyon, hidrolik kontrol, vejetatif örtü sistemleri ve kıyı tampon şeritleri olarak sınıflandırılmaktadır (Ojuederie ve Babalola, 2017).

a) *Fitoekstraksiyon (Bitkisel Özümlenme)*; topraktaki metal kirleticilerin bitki kökleri aracılığıyla bitkilerin toprak üstü bileşenlerine alınması işlemidir (Jutsz ve Gnida, 2015). Hiperakümülatör bitkiler, kirlenmiş topraklardan büyük miktarda metalleri alarak, toprak üstündeki organlarda taşır ve biriktirir dolayısıyla bunlar fitoremediasyon için çok uygundur. Yaklaşık 500 takson, bazı metallerin hiperakümülatörleri olarak tanımlanmıştır. Bunlar arasında en fazla bilinen familyalar; *Asteraceae*, *Brassicaceae*, *Caryophyllaceae*, *Cunouniaceae*, *Cyperaceae*, *Euphorbiaceae*, *Fabaceae*, *Flacourtiaceae*, *Lamiaceae*, *Poaceae* ve *Violaceae*'dir (Muszynska ve Hanus-Fajerska, 2015). Bu bitkiler hızlı büyüme yeteneği, bol kök sistemi, sürgünlerde aşırı miktarda ağır metalleri detoksifiye etme ve tutma kapasitesi, metal iyonlarının kökten sürgüne translokasyonunu artırma gibi özelliklerden dolayı tercih edilmektedir. Fitoekstraksiyon yönteminin etkinliğinde kullanılan bitkinin seçimi, yüksek ağır metal konsantrasyonlarına karşı bitkinin tolerans derecesi ve bitkilerin ağır metalleri alması için gerekli köklerden açıkta kalan yüzeylere taşıma kapasitesi gibi etkenler oldukça önemlidir. Fitoekstraksiyon, topraktan ağır metallerin uzaklaştırılmasının yanı sıra katma değerli biyokütle üretimi de gerçekleştirmektedir ve bitki kullanılarak kirlenmiş ortamların iyileştirilmesinde en çok tercih edilen yöntemdir (Ojuederie ve Babalola, 2017).

b) *Rizofiltrasyon (Köklerle Süzme)*; bitki kökleri tarafından filtrasyon yoluyla yeraltı suyundan toksik maddelerin ve/veya kirleticilerin giderilmesini içermektedir. Bu işlem, bitkiler tarafından rizosferik birikim mekanizmasına dayanmaktadır. Karasal bitkiler çevreden belirli elementleri almak için doğal güneş enerjisiyle çalışan pompalar kullandıklarından dolayı su bitkilerine kıyasla rizofiltrasyon için daha uygundur. Hiperakümülatör bitkiler gibi yüksek konsantrasyonlardaki toksik metalleri alma ve direnme kabiliyetine sahip olanlar ise bu işlem için en verimli bitkilerdir. Kontamine alanda çok sayıda kirleticinin bulunduğu durumlarda kirleticilerin bitki materyallerinde birikmesi ve depolanması nedeniyle bu yöntem yetersiz kalabilmektedir (López-Chuken, 2012).

c) *Fitostabilizasyon (Köklerle Sabitleme)*; bu yöntemin amacı bitki kökleri kullanarak, kirleticileri topraktan emmek, rizosfer içinde tutmak, ayrıştırmak ve stabilize etmek böylece zararlı etkisini

azaltarak çevreye yayılmasını engellemektir. Bu yöntem ile kirleticiler bitki kökleri tarafından tutuklanmaktadır. Bu nedenle fitostabilizasyonda kullanılan bitkiler, geniş bir kök sistemine ve köklerden sürgünlere metallerin düşük hareketliliğine sahip olmalıdır (Islam ve ark., 2013). Bir bitkinin fitostabilizasyon yeteneği, biyokömür veya kompost ilavesiyle pH ve organik madde içeriği değiştirilerek arttırılabilmektedir (Ojuederie ve Babalola, 2017).

d) *Fitovolatilizasyon (Bitkisel Buharlaştırma)*; kirleticiler bitkiler tarafından absorbe edilerek, daha az uçucu formlara dönüştürülerek atmosfere salınmaktadır (Rahman ve ark., 2016). Bu teknik ile cıvalı bileşikler gibi oldukça zehirli bileşikler daha az zararlı formlara dönüştürülebilmektedir (Rayu ve ark., 2012). Kirleticilerin fitovolatilizasyon sırasında salınan uçucu formlara dönüşmesi, rizosferde yaşayan mikroorganizmalarla birlikte bitkilerin metabolik potansiyellerinden kaynaklanmaktadır (Tak ve ark., 2013).

e) *Fitotransformasyon-Fitodegradasyon (Bitkilerde Bozunum)*; Fitodegradasyon, organik kirleticilerin bitki enzimleri tarafından tehlikeli olmayan formlara parçalanması işlemidir (Ali ve ark., 2013). Nitroredüktazlar ve dehalojenazlar gibi spesifik enzimler, bitkiler tarafından organik kirleticileri parçalamak için kullanılmaktadır (Favas ve ark., 2014). Topraktaki organik kirleticilerin bozunması, rizodegradasyon süreci yoluyla rizosferik mikroorganizmalar tarafından da arttırılabilmektedir (Ogunmayowa, 2015; Khanam, 2016). Ancak ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz olduklarından dolayı bu süreç yalnızca organik kirleticilerin uzaklaştırılmasıyla sınırlı kalmaktadır (Ojuederie ve Babalola, 2017).

f) *Fitostimülasyon*; bitki köklerinden çıkan eksüdatlarla organik kirleticileri parçalamak için mikrobiyal aktivitenin arttırılması işlemidir. Düşük konsantrasyonda etilen, kök uzamasını uyarırken yüksek seviyelerde hücre bölünmesini ve DNA sentezini engellemektedir. Ayrıca, bitkilerde abiyotik stresi azaltan 1-aminosiklopropan-1-karboksilaz deaminaz enzimi kullanılarak da bitkilerdeki etilen konsantrasyonu azaltılabilmektedir (Donot ve ark., 2012; Gaiero ve ark., 2013).

g) *Rizodegradasyon (Köklerle Bozunum)*; Fito-stimülasyon olarak da bilinen rizodegradasyon, mikrobiyal aktivite yoluyla rizosferdeki (bitkilerin köklerini çevreleyen toprak alanı) kirleticilerin bozulması işlemidir (Hamutoğlu ve ark., 2012). Polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ler) rizodegradasyonu, bitki ve bakteri arasındaki karmaşık etkileşimlerin bir ürünüdür. Rizodegradasyon, düşük maliyeti ve düşük çevresel yükü nedeniyle topraktaki PAH'ları iyileştirmede etkili bir yoldur. Topraktaki PAH'lar parçalanırken bitkinin rizosfer bakterilerinin büyümesini ve aktivitesini uyarma yeteneğinden yararlanılmaktadır (Dominguez ve ark., 2020). Maya, mantar veya bakteri gibi mikroorganizmalar kirleticileri enerji ve besin kaynağı olarak tüketirler. Biyolojik bozunma sürecinde, belirli mikroorganizmalar, yakıtlar veya çözücüler gibi tehlikeli kirleticileri toksik olmayan ve zararsız ürünlere parçalayabilmektedir. Ayrıca bitkiler de, şeker, alkoller ve asit gibi doğal karbon içeren maddeleri serbest bırakarak mikroorganizmalara aktivitelerini uyaran ek besinler sağlayabilirler. Rizodegradasyon amacıyla *Morus rubra L.*, *Mentha spicata*, *Medicago sativa* ve *Typha latifolia* bitkileri kullanılabilmektedir (Hamutoğlu ve ark., 2012).

h) *Vegetatif Örtü Sistemleri*; kirliliğe neden olan metallerin kavak ağacı gibi dışarıdan ekstra müdahale gerektirmeden kendiliğinden yetişen bitki sistemi ile kontrol altına alınması tekniğidir (Hamutoğlu ve ark., 2012).

ı) *Kıyı Tampon Şeritleri*; akarsulara doğru akan yeraltı ya da yüzey sularında bulunan kirleticilerin uzaklaştırılması için, akarsu kıyılarına uygun bitkilerin ekilmesiyle uygulanan işlemdir (Hamutoğlu ve ark., 2012).

Tabakhane Atıksularının Biyolojik Arıtımı

Endüstriyel atık sular arasında deri endüstrisi tabakhane atıksuları ekosistem için ciddi bir sorun kaynağıdır. Tabaklama işleminde yalnızca sınırlı miktarda atık su yeniden kullanılırken, bunların birçoğu asitler, çözücüler, ağır metaller (özellikle krom), boyalar ve diğer birçok organik ve inorganik bileşik gibi çeşitli tehlikeli kirleticiler içermektedir (Vijayaraj ve ark., 2018). Bu tür toksik kirleticilerle yüklü tabakhane atıklarının çevreye salınımı, insan ve diğer canlı organizmaların sağlığını etkileyen toprak ve su kirliliğine yol açarak bu suları tüketen canlılar için genotoksik, kanserojen ve sitotoksik etkiler göstermektedir (Kumar ve ark., 2022). Bu nedenle atıklarının çevreye bırakılmadan önce arıtılması oldukça önemlidir. Atıksuların biyolojik yöntemlerle arıtılması, diğer fizikokimyasal yöntemlere kıyasla daha ucuz ve etkin bir teknik olması nedeniyle yaygın kullanılan bir yöntem haline gelmiştir.

Bacillus sp. (Martins ve ark., 2013), *Cellulosimicrobium* sp. (Bharagava ve Mishra, 2018), *Stenotrophomonas* sp. (Raman ve ark., 2018) gibi çeşitli mikroorganizmalar, oksijen varlığında veya yokluğunda kirleticilerin içeriğini enerji ve besin kaynağı olarak kullanarak önemli ölçüde azaltma yeteneğine sahiptirler. Ilias ve ark. (2011) çalışmalarında, tabakhane atıklarından izole ettikleri kroma dirençli *Staphylococcus aureus* ve *Pediococcus pentosaceus* (IFR-2 ve IFR-3) bakterilerini kullanmışlardır (Ilias ve ark., 2011). IFR-2 ve IFR-3 suşlarının sırasıyla 20 mgL⁻¹ Cr(VI)'yı 6 ve 24 saatte tamamen Cr(III)'e indirgediğini tespit etmişlerdir. Başka bir çalışmada, tabakhane suyundan izole edilen *Ochrobactrum intermedium* Rb-2, suşunun 100, 500 ve 1000 µgmL⁻¹ Cr(VI) konsantrasyonlarında ve farklı sıcaklıklarda indirgeme yeteneği araştırılmıştır. Buna göre; 100 µgmL⁻¹ Cr(VI) konsantrasyonunda, 28, 37 ve 42°C'de sırasıyla %88, 96 ve 92 oranında indirgeme olduğu gözlenmiştir. 500 µgmL⁻¹ konsantrasyonunda ve aynı sıcaklık koşullarında %86, 94 ve 89 oranında azalma ve son olarak 1000 µgmL⁻¹ konsantrasyonunda ve aynı sıcaklıklarda %87, 91 ve 90 oranında indirgeme olduğu rapor edilmiştir (Rida ve ark., 2012).

Deri endüstrisi tabakhane atıksularındaki kirleticilerin uzaklaştırılması için çeşitli biyolojik arıtma yöntemleri kullanılmaktadır;

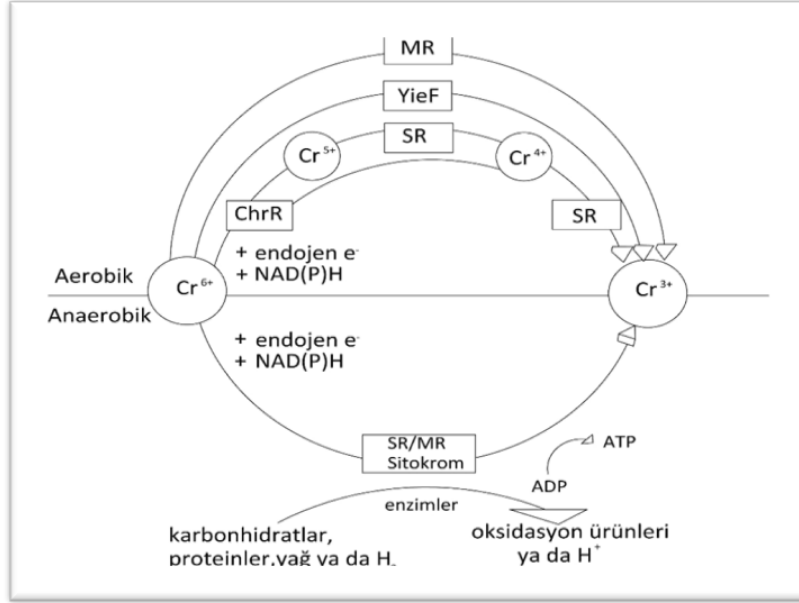
a) *Aerobik arıtım*; oksijen varlığında mikroorganizmalar tarafından atıksu içindeki organik maddelerin parçalanarak giderilmesi işlemidir. Atık çamur oluşumunun gözlenmesi ve enerji maliyetinin yüksek olması aerobik arıtımın dezavantajıdır (Küçükpelvan ve ark., 2017).

b) *Anaerobik arıtım*; oksijensiz ortamda anaerobik mikroorganizmalar tarafından organik ve inorganik maddelerin ayrıştırılması işlemidir. Organik kirleticiler az miktarda aktif çamura (bakteri hücre kütlesi) ve büyük miktarda biyogaza (metan ve karbondioksit) dönüştürülmektedir (Biswas ve ark., 2015).

Bakterilerin yanı sıra algler ve mantarlar da atıktaki bulunan organik maddeleri parçalama yeteneği göstermektedirler. Mantarlar tabakhane atıklarında çok yüksek asidik pH koşullarında bile arıtma sağlayabilmektedirler. Ayrıca mantarlar, hifleri aracılığıyla materyali yakalama, emme ve metabolizmaya yardımcı olma yeteneğine sahiptirler. Bu nedenle, organik bileşenleri parçalamak için asidik ortamda mantarlar kullanılabilir (Christophe ve ark., 2016).

Mikrobiyal Cr(VI) İndirgeme Mekanizması

Yüksek derecede toksik Cr(VI)'nın daha az zararlı ve hareketli Cr(III)'e biyolojik olarak indirgenmesi, prokaryotik ve ökaryotik hücrelerin Cr(VI) toksisitesini engellemek için kullandıkları mekanizmalardır (Vijayaraj ve ark., 2018). Elektron donörlerinin ve diğer indirgeyici etkenlerin kısıtlı bulunması nedeniyle oluşan düşük verimlilik ve zayıf uyumluluk büyük ölçekli uygulamalarda Cr(VI) biyoremediasyonunu sınırlandırmaktadır (Malaviya ve Singh, 2016; Beretta ve ark., 2019; Wang ve ark., 2020). Cr(VI)'ya dirençli tüm mikroorganizmaların Cr(VI)'yı indirgeme yeteneği bulunmazken (Rahman ve Thomas, 2021), *Aeromonas*, *Bacillus*, *Enterobacter*, *Microbacterium* ve *Pseudomonas* gibi mikroorganizmalar toksik Cr(VI)'yı indirgeyebilmektedir (Ma ve ark., 2018; Hossan ve ark., 2020). Mikrobiyal Cr(VI) indirgenmesi, direk enzimatik indirgeme ve indirek indirgeme olmak üzere iki yolla gerçekleşmektedir (Rahman ve Thomas, 2021); (I) Direk enzimatik indirgeme de redüktaz sistemiyle, metalin daha az toksik formuna indirgenmesi sağlanır ve Cr(VI) nihai elektron alıcısı olarak hareket etmektedir, (II) İndirek indirgeme de ise mikroorganizmalar indirgeyici ajanlar olarak hareket edebilen belirli metabolitler üretmektedir ve Cr(VI)'nın ya proteinler aracılığı ile hücre dışına atılımını gerçekleştirirler ya da bu metalin hücre içerisine alınımını durdurarak direnç yolları oluşturmaktadırlar (Vijayaraj ve ark., 2018). Doğrudan biyolojik Cr(VI) indirgenmesi, aerobik veya anaerobik koşullar altında üretilebilmekte ve genellikle NADH veya NAPH'ye bağlı hücre içi (zarla ilişkili) veya hücre dışı (çözünür) kromat redüktaz enzimleri tarafından gerçekleştirilebilmektedir. Aerobik ve anaerobik şartlar altında enzimatik Cr(VI) indirgeme mekanizması Şekil 2'de gösterilmektedir.



Şekil 2. Aerobik ve anaerobik şartlar altında enzimatik Cr(VI) indirgeme mekanizması (Pradhan ve ark., 2017).
YieF: FMN kofaktörü içeren flavoprotein, MR: çözümlü ve membrana bağımlı redüktaz, SR: çözümlü ve membrana bağımlı redüktaz

Cr(VI)'nın aerobik olarak indirgenmesinde; Cr(VI) ilk olarak Cr(V) ve Cr(IV) formuna dönüşmekte ardından son ürün olan Cr(III)'e indirgenmektedir. Ancak Cr(V)'in Cr(IV)'e ve Cr(IV)'ün de Cr(III)'e indirgenmesi işleminin enzim aracılığıyla mı yoksa kendiliğinden mi gerçekleştiği kesin olarak bilinmemektedir. Bu indirgenme reaksiyonunda NADH, NADPH ve endojen elektron rezervleri, elektron verici olarak işlev görmektedir. Kromat redüktaz enzimi (ChrR), bir elektronu ile Cr(VI)'yı Cr(V)'e indirgerken, diğer bir elektronunu Cr(IV)'e aktarmaktadır. Cr(V)'in iki elektron transferi ile Cr(III) oluşmaktadır. YieF enzimi ise dört elektron transferi ile (üç elektronun Cr(III)'e verildiği ve birinin de oksijene transfer edildiği) Cr(VI)'nın Cr(III)'e doğrudan indirgemesini gerçekleştirmektedir (Cheung ve Gu, 2007). Cr(VI)'nın anaerobik indirgenme mekanizmasında, hem çözümlü kısımda hem de zarda indirgenmeden sorumlu enzimler bulunmaktadır. Aerobik koşuldaki enzimlerden farklı olarak anaerobik koşulda bulunan enzimlerde sitokrom içeren elektron taşıma sistemleri yer almaktadır (Dey ve Paul, 2016). Anaerobik koşullarda sülfat indirgeyen bakteriler tarafından üretilen H₂S gibi doğal anaerobik metabolitler, önemli Cr(VI) indirgeyicileridir. Oksijenin bulunmadığı koşullarda Cr(VI), solunum zincirinde karbohidratlar, proteinler, yağlar, hidrojen, NAD(P)H ve endojen elektron rezervlerini içeren uzun bir dizi donörler için terminal elektron akseptörü olarak görev almaktadır (Cheung ve Gu, 2007).

Sonuçlar

Sanayi, evsel ve tarımsal atıkların neden olduğu ağır metal kirliliği önemli bir çevre ve sağlık tehlikesi olarak kabul edilmekte ve bu ağır metaller çeşitli tiplerde toksikolojik belirtiler sergilemektedir (Priyadarshane ve Das, 2021). Ağır metaller arasında yer alan ve toksik özellik gösterdiği bilinen

kromun, Cr(VI) ve Cr(III) formlarının oksidasyon basamaklarının sulu çözeltilerde yüksek oranda bulunması ve çözünürlükleri nedeniyle bu formlar oldukça önem taşımaktadır. Ayrıca Cr(VI)'nın sulu ortamlarda, tüm pH aralığında çözünmesi nedeniyle potansiyel zararını artıran yüksek hareketliliğe sahiptir (Njoya ve ark., 2020). Yüksek toksisiteye sahip Cr(VI)'nın kirletici etkisini azaltmak ve/veya etkisizleştirmek için çok çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Geleneksel iyileştirme yöntemlerinin pahalı olması ve çevreyi olumsuz etkileyen toksik yan ürünler üretmesi nedeniyle bakteri, alg, maya ve mantar gibi biyolojik ajanları kullanıldığı giderim yöntemleri yaygınlık kazanmaya başlamıştır (Priyadarshane ve Das, 2021). Biyolojik yöntemler yüksek uzaklaştırma verimliliği, düşük maliyeti ve bulunabilirliği gibi nedenlerden dolayı ağır metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanılması için daha fazla ilgi görmeye başlamıştır (Rahman ve Thomas, 2021). Bu derleme, biyolojik yöntemlerle krom giderilmesi ve yüksek toksisiteye sahip Cr(VI)'nın daha az toksik forma indirgenmesi konusunda gelecek çalışmalar için bir kaynak görevi görmektedir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Makale yazarları aralarında herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan ederler.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyan Özeti

Yazarlar makaleye eşit oranda katkı sağlamış olduklarını beyan ederler.

Kaynakça

- Abalı Y., Öztekin B., Çanlı M., Şirin K. Deri sanayi atık sularından krom (VI) iyonunun adsorpsiyonu. Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi 2014; 10(1): 11-24.
- Abbaszadeh-Dahaji P., Omidvari M., Ghorbanpour M. Increasing phytoremediation efficiency of heavy metal-contaminated soil using PGPR for sustainable agriculture. In Plant-Microbe Interaction: An Approach to Sustainable Agriculture; Choudhary, D.K., Varma, A., Tuteja, N., Eds.; Springer: New Delhi, India 2016; 187-204. 91.
- Abinandan S., Subashchandrabose SR., Venkateswarlu K., Perera IA., Megharaj M. Acid-tolerant microalgae can withstand higher concentrations of invasive cadmium and produce sustainable biomass and biodiesel at pH 3,5. Bioresource Technology 2019; 281, 469-473.
- Aggarwal R., Saini D., Sonkar SK., Sonker AK., Westman G. Sunlight promoted removal of toxic hexavalent chromium by cellulose derived photoactive carbon dots. Chemosphere 2022; 287, 3, 132287.
- Agarwal R., Singh R., Verma A., Panwar P., Verma AK. Partial purification and characterization of alkaline protease from *Bacillus* sp. isolated from soil. World Journal of Agricultural Sciences 2012; 8(1): 129-133.

- Ahmad WA., Venil CK., Chirwa EMN., Wang YT., Sani MH., Samad AFA., Kamaroddin MFA., Donati E.R., Urbietta MS., Zakaria ZA. Bacterial reduction of Cr(VI): Operational challenges and feasibility. *Current Pollution Reports* 2021; 7: 115-127.
- Al-Dhabi NA., Arasu MV. Biosorption of hazardous waste from the municipal wastewater by marine algal biomass. *Environmental Research* 2022; 204, 112115.
- Ali H., Khan E., Sajad MA. Phytoremediation of heavy metals-concepts and applications. *Chemosphere* 2013; 91(7): 869-881.
- Anonim. Küresel rekabette İstanbul Sanayi Odası meslek komiteleri sektör stratejileri projesi. *Deri ve Deri Ürünleri İmalatı Sanayi* 2015, İstanbul.
- Ayele A., Godeto Y.G. Bioremediation of chromium by microorganisms and its mechanisms related to functional groups. *Hindawi Journal of Chemistry* 2021; Article ID 7694157, 21.
- Bai YN., Luc YZ., Shenc N., Lau TC., Zeng RJ. Investigation of Cr(VI) reduction potential and mechanism by *Caldicellulosiruptor saccharolyticus* under glucose fermentation condition. *Journal of Hazardous Materials* 2018; 344, 585-592.
- Balaji S., Kalavani T., Sushma B., Pillai CV., Shalini M., Rajasekaran C. Characterization of sorption sites and differential stress response of microalgae isolates against tannery effluents from ranipet industrial area-an application towards phytoremediation. *International Journal of Phytoremediation* 2016; 18 (8): 747-753.
- Beretta G., Daghighio M., Espinoza Tofalos A., Franzetti A., Mastorgio A.F., Saponaro, S., Sezenna, E. Progress towards bioelectrochemical remediation of hexavalent chromium. *Water* 2019; 11:2336.
- Beukes JP., du Preez SP. van Zyl PG., Paktunc D., Fabritius T., Paatalo, M., Cramer, M. Review of Cr(VI) environmental practices in the chromite mining and smelting industry-relevance to development of the ring of fire. Canada. *Journal of Cleaner Production* 2017; 165, 874-889.
- Bharagava RN. and Mishra S. Hexavalent chromium reduction potential of *Cellulosimicrobium* sp. isolated from common effluent treatment plant of tannery industries. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 2018; 147, 102-109.
- Biswas SK., Lisa LA., Rubaya R., Banu NA., Islam A., Roy AK., Islam R. Microbial treatment of tannery effluents: A Review. *Plant Environment Development* 2015; 4(2):13-20. ISSN 1994-1501.
- Bratovic A., Buksek H., Helix-Nielsen C., Petrinic I. Concentrating hexavalent chromium electroplating wastewater for recovery and reuse by forward osmosis using underground brine as draw solution. *Chemical Engineering Journal* 2022; 431, 1,133918.
- Cao W., Wang Z., Ao H., Yuan B. Removal of Cr(VI) by corn stalk based anion exchanger: the extent and rate of Cr(VI) reduction as side reaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2018; 539, 424-432.

- Chen L., Zhang J., Zhu Y., Zhang Y. Interaction of chromium(III) or chromium(VI) with catalase and its effect on the structure and function of catalase: An *in vitro* study. *Food Chemistry* 2018; 244, 378-385.
- Chen W., Li W., Wang T., Wen Y., Shi W., Zhang W., Guo B., Yang Y. Isolation of functional bacterial strains from chromium-contaminated site and bioremediation potentials. *Journal of Environmental Management* 2022; 307, 114557.
- Cheung KH. and Gu JD. Mechanism of hexavalent chromium detoxification by microorganisms and bioremediation application potential. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2007; 59(1): 8-15.
- Choudhary DK., Varma A., Tuteja N. *Plant-microbe interaction: An Approach to Sustainable Agriculture*; Springer: New Delhi, India 2017.
- Christopher JG., Kumar G., Tesema AF., Thi NBD., Kobayashi T., Xu K. Bioremediation for tanning industry: A Future Perspective for Zero Emission. *Management of Hazardous Wastes* 2016; 186.
- CoE. European pollutant emission register (EPER), Commission decision according to article 15 of council directive 96/61/EC concerning the integrated pollution prevention and control (IPPC) official journal of the european communities, Council of Europe, Brussels, Belgium 2000.
- Costa AWMC, Guerhardt F., Junior SERR., Canovas G., Vanale RM., Coelho DF., D., Ehrhardt DD., Rosa JM., Tambourgi EB., Curvelo Santana JCC., Souza RR. Biosorption of Cr(VI) using coconut fibers from agro-industrial waste magnetized using magnetite nanoparticles. *Environ. Technol* 2021; 42(23): 3595-3606.
- Çağlarımak N. ve Hepçimen AZ. Ağır metal toprak kirliliğinin gıda zinciri ve insan sağlığına etkisi. *Akademik Gıda* 2010; 8(2): 31-35.
- Çetinkaya F. ve Çetinkaya Y. Derinin tabaklanması işleminde maskeleyen maddeleri kullanımının krom alımı üzerine etkisinin araştırılması. *Hayvansal Üretim* 2020; 51(1): 40-47.
- Çetinkaya F., Çetinkaya Y. Maskeleyen Maddeleri Kullanılarak Kromla Tabaklanmış Giysilik Mamul Derilerin Bazı Kimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2014; 18(1): 48-54.
- Dey S. and Paul AK. Evaluation of chromate reductase activity in the cell-free culture filtrate of *Arthrobacter* sp. SUK 1201 isolated from chromite mine overburden. *Chemosphere* 2016; 156, 69-75.
- Dindar E., Şağban FO., Başkaya HS. Kirlenmiş toprakların biyoremediasyon ile ıslahı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi* 2010; 15(2): 123-137.
- Doğu İ., Yalçın M., İleri B., Ayyıldız Ö. Deri Atık suyunun Sono-Elektrokimyasal Arıtımı. *Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 2017; 3(1): 1-23.
- Dominguez JJA., Inoue C., Chien MF. Hydroponic approach to assess rhizodegradation by sudangrass (*Sorghum x drummondii*) reveals pH- and plant age-dependent variability in bacterial

- degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Journal of Hazardous Materials* 2020; 387, 121695.
- Donot F., Fontana A., Baccou J., Schorr-Galindo S. Microbial exopolysaccharides: Main examples of synthesis, excretion, genetics and extraction. *Carbohydr. Polym* 2012; 87(2): 951-962.
- Eaton AD., Clesceri LS., Greenberg AE. Franson MAH. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. (19th). Washington: American Public Health Association, 1998; 3-61.
- Ewuzie U., Nnorom I.C., Eze SO. Lithium in drinking water sources in rural and urban communities in Southeastern Nigeria. *Chemosphere* 2020; 245, 125593.
- Favas PJ., Pratas J., Varun M., D'Souza R., Paul MS. Phytoremediation of soils contaminated with metals and metalloids at mining areas: Potential of native flora. In *Environmental Risk Assessment of Soil Contamination*; Maria, C., Hernandez, S., Eds.; InTech: Shanghai, China 2014.
- Franco DSP., Georgin J., Drumm F.C., Netto M.S., Allasia D., Oliveira M.L.S., Dotto G.L. Araticum (*Annona crassiflora*) seed powder (ASP) for the treatment of colored effluents by biosorption. *Environmental Science and Pollution Research* 2020; 27(10): 11184-11194.
- Gaiero JR., McCall CA., Thompson KA., Day NJ., Best AS., Dunfield KE. Inside the root microbiome: Bacterial root endophytes and plant growth promotion. *American Journal of Botany* 2013; 100, 1738-1750.
- Gan M., Lia J., Sunb S., Cao Y., Zhenga Z., Zhua J., Liua X., Wanga J., Qiu, G. The enhanced effect of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on pyrite based Cr(VI) reduction. *Chemical Engineering Journal* 2018; 341, 27-36.
- Gautam A., Kushwaha A., Rani R. Reduction of hexavalent chromium [Cr(VI)] by heavy metal tolerant bacterium *Alkalihalobacillus clausii* CRA1 and its toxicity assessment through flow cytometry. *Current Microbiology* 2022; 79:33.
- Günay D. *Deri ve Deri İşleme Sanayii Sektörü. Türkiye Kalkınma Bankası Sektörel Araştırma Raporu* 2004; 1-43.
- Hamilton EM., Young SD., Bailey EH., Watts MJ. Chromium speciation in food stuffs. *Food Chemistry* 2018; 250, 105-112.
- Hamutoğlu R., Dinçsoy A. B., Cansaran-Duman D., Aras S. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları. *Türk Hijyen Deneysel Biyoloji Dergisi* 2012; 69(4): 235-253.
- Hossan S., Hossain S., Islam MR., Kabir MR., Ali S., Islam MS., Imran KM., Moniruzzaman M., Mou TJ., Parvez AK., Mahmud ZH. Bioremediation of hexavalent chromium by chromium resistant bacteria reduces phytotoxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020; 17, 6013.
- Hussein MH., Hamouda RA., Elhadary AMA., Abuelmagd MA., Ali S., Rizwan M. Characterization and chromium biosorption potential of extruded polymeric substances from *Synechococcus*

- mundulus* induced by acute dose of gamma irradiation. Environmental Science and Pollution Research 2019; 26(31): 31998-32012.
- Ilias M., Rafiqullah IM., Debnath BC., Mannan KSB., Hoq MM. Isolation and characterization of chromium(VI)-reducing bacteria from tannery effluents 2011; 51(1): 76-81.
- Ishfaq A., Ilyas S., Yaseen A., Farhan M. Hydrometallurgical valorization of chromium, iron, and zinc from an electroplating effluent. Separation and Purification Technology 2019; 209, 964-971.
- Islam MS., Ueno Y., Sikder MT., Kurasaki M. Phytofiltration of arsenic and cadmium from the water environment using *Micranthemum umbrosum* (jf GMEL) sf blake as a hyperaccumulator. International Journal of Phytoremediation 2013; 15, 1010-1021.
- İrdemez Ş., Ekmekyapar Torun F., Durmuş G. Montmorillonit mineral kayacı kullanılarak çözümlerden krom (III) iyonlarının giderimi ve etki eden parametrelerin incelemesi. Dokuz Eylül Üniversitesi-Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi 2017; 19(57): 701-711.
- Jeřábková J., Tejnecký V., Borůvka L., Drábek O. Chromium in anthropogenically polluted and naturally enriched soils: A review. Scientia Agriculturae Bohemica 2018; 49(4): 297-312.
- Jin W., Du H., Zheng S., Zhang Y. Electrochemical processes for the environmental remediation of toxic Cr(VI): A review. Electrochimica Acta 2016; 191, 10, 1044-1055.
- Jutsz AM., Gnida A. Mechanisms of stress avoidance and tolerance by plants used in phytoremediation of heavy metals. Archives of Environmental Protection 2015; 41, 104-114.
- Kan CC., Sumalinog II MJR., Rivera KKP., Arazo RO., de Luna MDG. Ultrasound-assisted synthesis of adsorbents from groundwater treatment residuals for hexavalent chromium removal from aqueous solutions. Groundwater for Sustainable Development 2017; 5, 253-260.
- Kaya A. Polimer içerikli membranlarda kompleksometrik yöntem kullanılarak Cr(VI) metal kationunun taşınım kinetiğinin incelenmesi. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, sayfa no:95, Denizli, Türkiye, 2014.
- Khanam A. Phytoremediation: A green bio-engineering technology for cleanup the environmental contaminants. International Journal of Recent Scientific Research 2016; 7, 9925-9928.
- Kookhaee F., Tabatabaee AS., Jabalameli BL. Isolation and characterization of chromium (VI) tolerant bacteria from tannery effluents. Journal of Environmental Health Science and Engineering 2022.
- Kulkarni RM., Vidya Shetty K., Srinikethan G. Kinetic and equilibrium modeling of biosorption of nickel (II) and cadmium (II) on brewery sludge. Water Science and Technology 2019; 79, 888-894.
- Kumar L., Khushbu, Chugh M., Bharadvaja N. Microbial remediation of tannery wastewater. Development in Wastewater Treatment Research and Processes 2022; 303-328.
- Kumar PH., Srivastava A., Kumar V., Majhi MR., Singh VK. Implementation of industrial waste ferrochrome slag in conventional and low cement castables: Effect of microsilica addition. Journal of Asian Ceramic Societies 2014; 2(2): 169-175.

- Kumari V., Yadav A., Haq I., Kumar S., Bharagava RN., Singh SK., Raj A. Genotoxicity evaluation of tannery effluent treated with newly isolated hexavalent chromium reducing *Bacillus cereus*. *Journal of Environmental Management* 2016; 183, 204-211.
- Küçükpelvan H., Yarımtepe CC., Ayman Öz N. Deri Atıksuyunun Arıtım Metotları. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi 2017; 3(1): 59-96.
- Leong YK., Chang JS. Bioremediation of heavy metals using microalgae: Recent advances and mechanisms. *Bioresource Technology* 2020; 303, 122886.
- López-Chuken UJ. Hydroponics and environmental clean-up. In *Hydroponics-A Standard Methodology for Plant Biological Researches*; Toshiki, A., Ed.; InTech: Shanghai, China 2012.
- Ma S., Song CS., Chen Y., Wang F., Chen HL. Hematite enhances the removal of Cr(VI) by *Bacillus subtilis* BSn5 from aquatic environment. *Chemosphere* 2018; 208, 579-585..
- Malaviya P., and Singh A. Bioremediation of chromium solutions and chromium containing wastewaters. *Critical Reviews in Microbiology* 2016; 42, 607-633.
- Martins SCS., Martins CM., Fiúza LMCg., Santaella ST. Immobilization of microbial cells: A promising tool for treatment of toxic pollutants in industrial wastewater. *African Journal of Biotechnology* 2013; 12, 28, 4412-4418.
- Medhi H., Chowdhury PR., Baruah PD., Bhattacharyya KG. Kinetics of aqueous Cu(II) biosorption onto *Thevetia peruviana* leaf powder. *ACS Omega* 2020; 5(23): 13489-13502.
- Mohan D. and Pittman CU. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 137(2): 762-811.
- Mohanty M. and Kumar HP. Effect of ionic and chelate assisted hexavalent chromium on mung bean seedlings (*Vigna Radiata* L. Wilczek. Var K-851) during seedling growth. *Journal of Stress Physiology and Biochemistry* 2013; 9(2): 232-241.
- Mustafa HM., Hayder G. Recent studies on applications of aquatic weed plants in phytoremediation of wastewater: A review article *Ain Shams Engineering Journal* 2021; 12(1): 355-365.
- Muszynska E., Hanus-Fajerska E. Why are heavy metal hyperaccumulating plants so amazing? *BioTechnolia Journal of Biotechnology, Computational Biology and Bionanotechnology* 2015; 96(4): 265-271.
- Njoya O., Shengxin Zhao S., Qu Y., Shen J., Wang B., Shi H., Chen Z. Performance and potential mechanism of Cr(VI) reduction and subsequent Cr(III) precipitation using sodium borohydride driven by oxalate. *Journal of Environmental Management* 2020; 275, 111165.
- Nyoja O., Zhao S., Qu Y., Shen J., Wang B., Shi H., Chen Z. Performance and M potential mechanism of Cr(VI) reduction and subsequent Cr(III) precipitation using sodium borohydride driven by oxalate. *Journal of Environmental Management Volume* 2020; 275, 111165.
- Ogunmayowa OT. Coupling bio/phytoremediation with switchgrass to biofuel feedstock production in mixed-contaminant soils. Tennessee State University PhD. Thesis, Nashville, TN, USA 2015.

- Ojuederie OB., Babalola OO. Microbial and plant-assisted bioremediation of heavy metal polluted environments: A review. *International Journal of Environmental Research Public Health* 2017; 14, 1504.
- Pradhan D., Sukla LB., Sawyer M., Rahman PKSM. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2017; 55, 1-20.
- Priyadarshane M., Das S. Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021; 9, 104686.
- Rahman MA., Reichman SM., De Filippis L., Sany SBT., Hasegawa H. Phytoremediation of toxic metals in soils and wetlands: Concepts and applications. *Environmental Remediation Technologies for Metal-Contaminated Soils* 2016; 8,161-195.
- Rahman Z., Thomas L. Chemical-Assisted Microbially Mediated Chromium Cr (VI) Reduction Under the Influence of Various Electron Donors, Redox Mediators, and Other Additives: An Outlook on Enhanced Cr(VI) Removal. *Frontiers in Microbiology* 2021; 11, 619766.
- Raman NM., Asokan S., Sundari NS., Ramasamy S. Bioremediation of chromium (VI) by *Stenotrophomonas maltophilia* isolated from tannery effluent. *International Journal Environmental Science Technology* 2018; 15(1): 207-216.
- Rayu S., Karpouzas DG., Singh BK. Emerging technologies in bioremediation: Constraints and opportunities. *Biodegradation* 2012; 23(6): 917-926.
- Rida B., Yrjälä K., Hasnain S. Hexavalent Chromium Reduction by Bacteria from Tannery Effluent. *Journal of Microbiology and Biotechnology* 2012; 22(4): 547-554.
- Saranraj P. and Sujitha D. Microbial bioremediation of chromium in tannery effluent. A review: *International Journal of Microbiological Research* 2013; 4(3): 305-320.
- Sereshti H., Farahani MV., Baghdadi M. Trace determination of chromium(VI) in environmental water samples using innovative thermally reduced graphene (TRG) modified SiO₂ adsorbent for solid phase extraction and UV-vis spectrophotometry. *Talanta* 2016; 146, 662-669.
- Sharma A., Vishwakarma K., Singh NK., Prakasha V., Ramawat N., Prasad R., Sahi S., Singh VP., Tripathi DK., Sharma S. Synergistic action of silicon nanoparticles and indole acetic acid in alleviation of chromium (CrVI) toxicity in *Oryza sativa* seedlings. *Journal of Biotechnology* 2022; 343, 10, 71-82.
- Shekhar S., Sundaramanickam A., Vijayansiva G. Detoxification hexavalent chromium by potential chromate reducing bacteria isolated from tannery effluent. *American Journal of Research Communication* 2014; 2(2): 205-216.
- Tacıroğlu B., Kara EE., Sak T. Toprakta ağır metal gideriminde solucanların kullanımı. *KSÜ Doğa Bilimleri Dergisi* 2016; 19(2): 201-207.

- Tak H.I., Ahmad F., Babalola O.O. Advances in the application of plant growth-promoting rhizobacteria in phytoremediation of heavy metals. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*; Whitacre, D.M., Ed.; Springer: New York, NY, USA. 2013; 223, 33-52.
- Taki K., Gogoi A., Mazumder P., Bhattacharya S.S., Kumar M. Efficacy of vermitechnology integration with Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) and activated sludge for metal stabilization: A compliance study on fractionation and biosorption. *Journal of Environmental Management* 2019; 15, 236, 603-612.
- Tan H., Wang C., Zeng G., Luo Y., Li H., Xu H. Bioreduction and biosorption of Cr(VI) by a novel *Bacillus* sp. CRB-B1 strain. *Journal of Hazardous Materials* 2020; 386, 121628.
- Tayang A., Songachan, L.S. Microbial bioremediation of heavy metals. *Current Science* 2021; 120 (6).
- Torres E. Biosorption: A review of the latest advances. *Processes* 2020; 8, 1584.
- Tumolo M., Ancona V., De Paola D., Losacco D., Campanale C., Massarelli C., Uricchio V.F. Chromium pollution in European water, sources, health risk, and remediation strategies: An overview 2020; 17 (15): 1-25.
- Türkiye Cumhuriyeti Ekonomi Bakanlığı. Deri ve Deri Mamulleri Sektör Raporları 2016; Ankara. 1-10.
- United States Environmental Agency. Drinking Water Contaminants Standards and Regulations 2015; URL:<http://www.webcitation.org/query?url=http%3A%2F%2Fwww.epa.gov%2Fsafewater%2Fcontaminants%2Findex.html&date=2018-05-16> Son Erişim Tarihi 17/03/2018.
- Vaiopoulou E., Gikas P. Regulations for chromium emissions to the aquatic environment in Europe and elsewhere. *Chemosphere* 2020; 254, 126876.
- Vendruscolo F., Ferreira G.L.R., Filho N.R.A. Biosorption of hexavalent chromium by microorganisms. *International Biodeterioration and Biodegradation* 2017; 119, 87-95.
- Verma S., Kuila A. Bioremediation of heavy metals by microbial process. *Environmental Technology & Innovation* 2019; 14, 100369.
- Vijayaraj A.S., Mohandass C., Joshi D., Rajput N. Effective bioremediation and toxicity assessment of tannery wastewaters treated with indigenous bacteria. *3 Biotech* 2018; 8:428.
- Wang X., Aulenta F., Puig S., Esteve-Núñez A., He Y., Mu Y., Rabaey, K. Microbial electrochemistry for bioremediation. *Environmental Science and Ecotechnology* 2020; 1:100013.
- Wang Y., Huang K. Biosorption of tungstate onto garlic peel loaded with Fe(III), Ce(III), and Ti(IV). *Environmental Science and Pollution Research* 2020; 27(27): 33692-33702.
- WHO. World Health Organization. Chromium in Drinking-Water 2003; Geneva, Switzerland.
- WHO. World Health Organization. Chromium in Drinking-Water, Draft Background Document for Development of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality 2019; Geneva, Switzerland.
- Zahoor A. and Rehman A. Isolation of Cr(VI) reducing bacteria from industrial effluents and their potential use in bioremediation of chromium containing wastewater. *Journal of Environmental Science* 2009; 21, 814-20.

- Zaimee MZA., Sarjadi MS., Rahman ML. Heavy metals removal from water by efficient adsorbents. *Water* 2021; 13, 2659.
- Zhang J., Wang P., Zhang Z., Xiang P., Xia S. Biosorption characteristics of hg(II) from aqueous solution by the biopolymer from waste activated sludge. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020; 17, 1488.
- Zheng Z., Li Y., Zhang X., Liu P., Ren J., Wu G., Zhang Y., Chen Y., Li X. A *Bacillus subtilis* strain can reduce hexavalent chromium to trivalent and an *nfrA* gene is involved. *International Biodeterioration & Biodegradation* 2015; 97, 90-96.