



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

Tekstil Alanında Kullanılan Antimikrobiyal Maddeler, Çalışma Mekanizmaları, Uygulamaları ve Antimikrobiyal Etkinlik Değerlendirme Yöntemleri

Pınar ARSLAN^{a,*}, Ayşe Ebru TAYYAR^b

^a *Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Öğr., Uşak Üniversitesi, Uşak, TÜRKİYE*

^b *Tekstil Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Uşak Üniversitesi, Uşak, TÜRKİYE*

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: arslan.pinar.64@gmail.com

ÖZET

Doğada hemen hemen her yerde bulunan bakteriler, mantarlar, algler, toz maytları gibi çeşitli türdeki mikroorganizmalar, gerek tekstil ürünleri gerekse bu ürünlerin kullanıcıları için hijyen, estetik ve sağlık açısından bir tehdit unsuru oluşturmaktadırlar. Dolayısıyla mikroorganizmaların tekstil ürünlerinde çoğalmalarının önlenmesi ya da tamamen yok edilmeleri gerekmektedir. Bu gereksinim sonucunda ortaya çıkan antimikrobiyal tekstil uygulamaları, tüketicilerin bu konuda gün geçtikçe daha bilinçli hale gelmesi ve antimikrobiyal tekstil ürünlerine olan talebin artmasına paralel olarak giderek önem kazanmış ve birçok bilimsel araştırmanın odağı olmuştur. Günümüzde araştırmacılar, antimikrobiyal maddelerin ve uygulamalarının geliştirilmesi için yeni çalışmalar yapmaya devam etmektedirler. Bu çalışmada, tekstillerde en sık kullanılan antimikrobiyal maddelerin özellikleri ve kullanım alanları, antimikrobiyal mekanizmaları, antimikrobiyal tekstil uygulamaları ve tekstil materyallerinin antimikrobiyal etkinliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan test metodlarına ilişkin bilgiler çeşitli kaynaklardan toplanarak bir araya getirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: *Antimikrobiyal, Antibakteriyel, Tekstil, Mikroorganizma, Biyosit, Biyostatik*

Antimicrobial Agents Used In Textile Area, Their Working Mechanisms, Applications and Methods for Evaluation of the Antimicrobial Efficiency

ABSTRACT

Various types of microorganisms like bacteria, fungi, algae, dust mites which exist almost everywhere in nature constitute a threat risk in terms of hygiene, esthetic and health. Therefore, it's necessary to prevent the growth of microorganisms on textile products or destroy them completely. Antimicrobial textile applications, the resultant of this requirement, have gained importance day by day correspondingly with increasing awareness of the consumers about this issue and with increasing demand for antimicrobial textile products and became the focus of many scientific researches. Nowadays researchers continue to do new studies to develop antimicrobial agents and their applications. In this study, information related to the properties of the antimicrobial agents most

frequently used in textiles and their areas of usage, antimicrobial mechanisms, antimicrobial textile applications and the test methods used in evaluation of antimicrobial efficiency of the textile materials are compiled from various sources.

Keywords: *Antimicrobial, Antibacterial, Textile, Microorganism, Biocide, Biostatic*

I. GİRİŞ

TEKSTİLLER, uzun zamandır bakteri ve mantar gibi mikroorganizmaların çoğalmasını destekleyen araçlar olarak tanınmışlardır. Bu mikroorganizmalar, doğada hemen hemen her yerde bulunmaktadır ve nem, besinler ve sıcaklık gibi temel gereksinimler bir araya geldiğinde hızlı bir şekilde çoğalabilmektedirler [1]. Liflere ilave edilen kayganlaştırıcı, antistatikler, doğal bazlı yardımcıları (örneğin apre, kıvamlaştırıcı ve tutum değiştirici) gibi kimyasal maddeler ve kir mikroorganizmalar için besin kaynağı oluşturmaktadır. Mikroorganizmaların tekstillerde çoğalması fonksiyonel, hijyenik ve estetik sıkıntılara (örneğin lekelenme) yol açabilmektedir. En çok sorun yaratan organizmalar mantar ve bakterilerdir. Çok nemli koşullar altında, tekstillerde algler de çoğalabilir, fakat alglerin sorun yaratmasının tek nedeni mantar ve bakteriler için besin kaynağı görevi görmesidir. Mantarlar, tekstillerde rengin solması, renk lekeleri ve lif hasarı gibi birçok probleme neden olmaktadır. Bakteriler liflere zarar verici özellikte değildir, fakat biraz lif hasarı, kötü koku, kaygan ve yapışkan his oluşturabilmektedirler. Mantar ve bakteriler, genellikle kumaşta simbiyotik bir ilişki sergilemektedirler [2].

Mikroorganizmaların tekstil ürünlerinde meydana getirdikleri zarar eskiden beri bilinmektedir, dolayısıyla bu alandaki uygulamalar da eskiye dayanmaktadır. Bu konudaki en eski uygulamalardan biri Mısırlılara aittir. Mısırlılar, mumyaların sarıldığı kumaşların korunması için inorganik tuzlar, baharatlar ve bitkilerden yararlanmışlardır. Eski Çinliler tarafından da benzer uygulamaların yapıldığı bilinmektedir. 1970'li yıllarda Çin'in başkenti Şangay'da gerçekleştirilen arkeolojik keşiflerde, ipekten elde edilmiş tekstil materyallerinin binlerce yıldır oldukça iyi korunduğu ortaya konulmuştur. Antibakteriyel uygulamalar, tekstil endüstrisinde ilk olarak 1940'lı yıllarda karşımıza çıkmaktadır. İkinci Dünya Savaşı sırasında, mikropların tentelik ve araç örtüsü olarak kullanılan pamuklu kumaşlarda neden oldukları çürümelerin önlenmesine ihtiyaç duyulmuştur. Bunun üzerine, Amerikan Ordusu tarafından birtakım çalışmalar yapılmış ve kumaşlar klorinlenmiş balmumu, bakır ve antimon tuzlarının karışımı ile muamele edilerek korunmaya çalışılmıştır. Ancak bu tür uygulamalar, pahalı oldukları ve kumaşta mukavemet kaybına neden oldukları için endüstride sınırlı kabul görmüştür. Daha sonra mikroplara karşı dirençliliği doğal liflere göre daha fazla olan naylon, akrilik ve PES gibi sentetik lifler geliştirilmiştir. Buna bağlı olarak, endüstriyel kumaşlarda pamuk lifleri yerine sentetik lifler kullanılmaya başlanmıştır ve sentetik liflerin endüstriyel kumaşlarda kullanımı giderek yaygınlaşmıştır [3].

Sentetik liflerin çoğu, yüksek hidrofoblukları dolayısıyla, mikroorganizma saldırılarına karşı doğal liflerden daha dayanıklıdır [1]. Bununla birlikte, sentetik lifler mikroorganizmalara karşı tamamen duyarsız değildir, örneğin poliüretan lifleri ve kaplamaları hasar alabilmektedir. Doğal lifler değişim geçirdikleri için daha kolay saldırıya uğramaktadırlar [2]. Keratinli liflerdeki proteinler ve pamuk liflerindeki karbonhidratlar, belirli koşullar altında besin ve enerji kaynağı görevi görmektedirler. Toprak, toz, ter ve bazı tekstil bitim işlemi ürünlerinin çözünmesiyle oluşan maddeler de mikroorganizmalar için besin kaynağı olabilmektedirler [1].

Tekstiller ve lifli materyaller, çeşitli kimyasal ve fizikokimyasal bitim işlemi teknikleriyle biyolojik saldırıdan korunabilmektedir. Bu koruma üç gruba ayrılabilir:

1. Tekstil materyalini giyen veya kullanan kişinin bakteri, maya, dermatofitik mantar ve diğer patojenik veya kokuya neden olan mikroorganizmalara karşı estetik, hijyenik ve tıbbi amaçlar için korunması;
2. Tekstilin kendisinin küf ve çürümeye neden olan mikroorganizmaların neden olduğu biyolojik bozunmalardan korunması;
3. Liflerin ve/veya giyen kişilerin böcek ve diğer haşerelerden korunması [2,4].

Mikropların çoğalmasını ve yayılmasını kontrol eden antimikrobiyal bitim işlemlerinin, biyostatikler olarak adlandırılması daha yerinde olmaktadır, örneğin bakteriyostatikler, fungistatikler. Mikropları gerçekten öldüren ürünler biyositlerdir, örneğin bakteriyositler, fungusitler [2].

Antimikrobiyal tekstiller, etken maddenin life katılmasıyla (lif çekimi sırasında polimer çözeltisine katılarak ya da lif çekiminden sonra aplike edilerek), kaplanmasıyla veya life kimyasal olarak bağlanmasıyla olmak üzere temelde üç şekilde üretilmektedirler. Çözünmez hale getirme, aşı (graft) polimerizasyonu, homopolimerizasyon, kopolimerizasyon, reçineler ve çapraz bağlı maddelerin uygulanması, kovalent bağ oluşumu, spreyleme ve kaplama yöntemleri, mikroenkapsülasyon ve polimer nanokompozitler gibi yöntemler, bu üç temel uygulamaya dahil olan işlemler arasındadırlar. Konvansiyonel çektirme ve emdirme yöntemleri ise, doğal ve sentetik liflerden yapılmış kumaşlara antimikrobiyal kimyasalların bitim işlemi ile verilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [3,4].

Antimikrobiyal bitim işlemleri, özellikle havayla temas eden endüstriyel kumaşlar için önemlidir. Brandalar, sinek telleri, çadırlar, muşambalar, halatlar vb. için kullanılan kumaşların çürümeye ve küflenmeye karşı korunmasına ihtiyaç vardır. Halı döşeme, banyo perdeleri, uyku pedleri, kaplama kumaşlar gibi ev eşyaları da çoğunlukla antimikrobiyal bitim işlemi görmektedirler. Patojenlerden enfeksiyon kapma tehlikesinin olabileceği alanlarda kullanılan kumaşlar ve koruyucu giysilerde antimikrobiyal bitim işlemlerinden yararlanılabilmektedir. Hastaneler, bakım evleri, okullar, oteller ve halka açık kalabalık alanlar bunlara dahildir. Müzelerdeki tekstiller, muhafaza nedeniyle sıklıkla antimikrobiyal bitim işlemleriyle muamele edilmektedir. Yüksek sıcaklık (~40 °C veya 100 °F) ve nem koşullarında saklanması veya sevk edilmesi gereken haşılı kumaşlar, çözgü haşılının varlığı nedeniyle artan mikrobiyal çoğalmanın geciktirilmesi veya önlenmesi için antimikrobiyal bitim işlemlerine gereksinim duymaktadırlar. İşlem basamakları arasında uzun bir zaman süresince ıslak kalan tekstiller de çoğunlukla antimikrobiyal muameleye ihtiyaç duymaktadırlar. Antimikrobiyal bitim işlemlerinin kullanımı; bayan iç çamaşırları, iç giyim ürünleri, çoraplar ve spor giysilerde kötü koku oluşumunun önlenmesi için önemli bir pazar ihtiyacıdır. Kötü kokular, ter ve diğer vücut sıvılarının bakteriyel ayrışmasından kaynaklanmaktadır ve bakteri çoğalmasının hijyen bitim işlemleri ile kontrol altına alınması bu problemi azaltmakta veya ortadan kaldırmaktadır [2].

Tekstil materyallerine antimikrobiyal özellik kazandırmak için kullanılan antimikrobiyal maddelerden bazıları metal ve metal tuzları (gümüş, çinko pritiyon), kuaterner amonyum bileşikleri (QAC), poliheksametilen biguanid (PHMB), triklosan, kitosan, yenilenebilir N-halamin bileşikleri ve peroksiasitlerdir. Bunların yanı sıra, boyama işlemi ve antimikrobiyal bitim işleminin eş zamanlı olarak yapılmasına imkan tanıyan antimikrobiyal özellikli boyalar (örneğin metalik boyalar) bulunmaktadır.

Tekstiller için ideal bir antimikrobiyal madde şu temel gereksinimleri karşılamalıdır: Mikropları öldürmeli veya çoğalmasını durdurmalıdır ve bu özelliğini birçok temizlik (kuru temizleme, yıkama, sıcak presleme) periyodu veya havayla temas boyunca sürdürmelidir. Tüketici için zehirliliği düşük ve kullanımı güvenli olmalıdır; örneğin ciltte alerji veya tahriş neden olmamalıdır. Üretici için uygulaması güvenli ve kolay olmalıdır. Hükümet yasalarına uygun olmalı ve çevreye minimum zarar verecek nitelikte olmalıdır. Tekstil materyalinin özelliklerini, kalitesini ve görünümünü olumsuz yönde etkilememelidir; herhangi bir olumsuz etkisi varsa da az olmalıdır. Yaygın olarak uygulanan tekstil prosesleri ve diğer bitim işlemleri ile uyumlu olmalıdır. Antimikrobiyal etkinliği tekrarlı yıkamaya dayanıklı olmalıdır. Maliyeti düşük olmalıdır [2,5]. Bütün bunların yanı sıra, kullanıcının derisine yerleşmiş patojenik olmayan bakteri florasını öldürmemelidir. Deriye yerleşmiş olan bu flora, birkaç bakteri cinsinden oluşmaktadır. Bu bakteri cinsleri, derinin sağlıklı olması için önemlidir; çünkü deri yüzey pH'ını düşürürler ve patojenik bakterilerin çoğalmasına elverişsiz bir ortam oluştururlar [1,6].

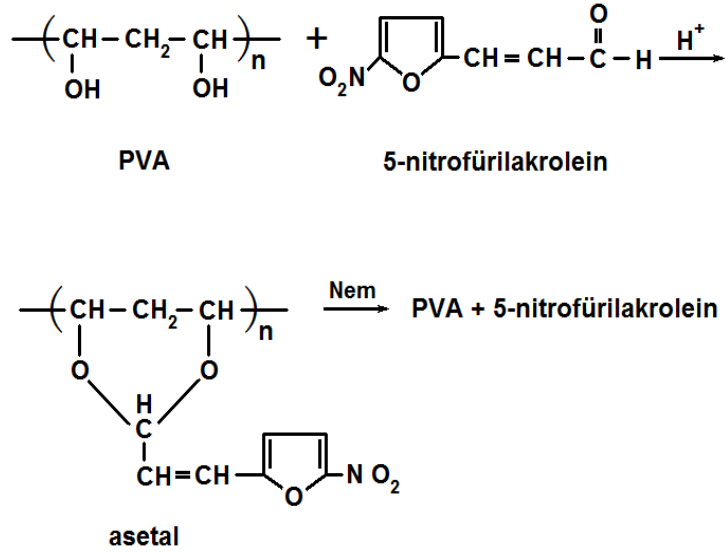
II. ANTİMİKROBİYAL MEKANİZMALARI

Kumaşlarda mikroorganizmalara karşı direnç sağlayan üç mekanizma vardır: kontrollü salınım, yenilenme prensibi ve engelleme veya bloke etme etkisi [4].

A. KONTROLLÜ SALINIM

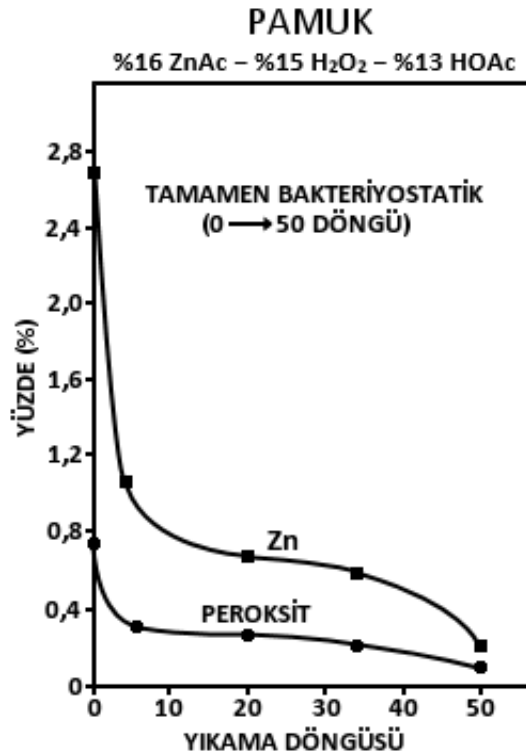
Antimikrobiyal maddelerin çoğu kontrollü salınım mekanizmasıyla çalışmaktadır. Bu mekanizmada, tekstil materyaline önceden uygulanmış olan antimikrobiyal madde, kullanım sırasında kontrollü olarak belli bir hızda salınmaktadır. Tekstil materyali yıkandığında uzaklaşan bu antimikrobiyal türü, lif yüzeyindeki veya çevresindeki mikroplara karşı çok etkili olmaktadır. Bununla birlikte, kullanım sırasında devamlı olarak salındığı için tekstil materyalindeki miktarı gitgide azalan antimikrobiyal madde sonunda tükenmekte ve dolayısıyla uygulanan bitim işlemleri artık etkili olmamaktadır. Diğer yandan, çevreye salınan antimikrobiyal maddeler, atık su arıtma tesislerinde bulunanlar gibi diğer istenilen mikroplara saldırabilir [2,4].

Kontrollü salınım mekanizmasının en iyi örneği, geniş spektrumlu antimikrobiyal lif olan Letilan'ın hazırlanışı Şekil 1'de verilmiştir. Polivinil alkol lifleri, asit katalizörü varlığında 5-nitrofürilakrolein ile reaksiyona girerek asetala dönüşmektedir. Antimikrobiyal etki, nitro bileşiğin nemli ortamda yavaş salınımıyla sağlanmaktadır [4].



Şekil 1. Geniş spektrumlu antimikrobiyal lif olan Letilan'ın hazırlanışı [4]

Antibakteriyel bir maddenin tekrarlı yıkama sonrasında kumaştan kontrollü salınımına bir diğer örnek ise, çinko ve peroksitin yavaş salınımının gerçekleştiği Permax işlemidir (Şekil 2). Bu çalışmada, çinko ve peroksit salınımı azaldığında pamuklu modifiye kumaşların antibakteriyel etkinliğinin azaldığı belirtilmiştir [4].

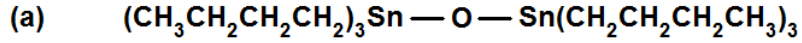


Şekil 2. İlk Permax uygulamasından (85 °C'de 5 dakika) sonra muhafaza edilen peroksit ve çinko yüzdeleri [4]

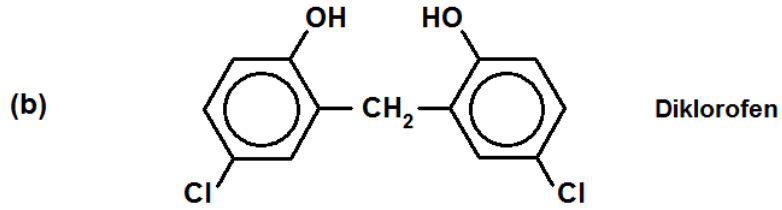
Bakır naftenat, bakır-8-kuinolin ve sayısız organik civa bileşikleri gibi ürünler kontrollü salınım için kullanılan antimikrobiyal grubuna girmektedirler. Özel alanlarda sınırlı kullanıma sahip olan diğer

materyaller şunlardır: tribütil kalay oksit (birçok ülkede yasaklandı, (Şekil 3a), diklorofen (Şekil 3b) ve 3-iyodopropinilbütil karbamat (Şekil 3c). Bu ürünler genellikle bakteri ve mantarlara karşı çok geniş bir aktivite spektrumu göstermektedir, fakat uygulama ve zamana karşı dayanıklılık konusunda problemler ortaya çıkmaktadır. Biraz daha yararlı olan kontrollü salınım ürünleri şunlardır: benzimidazol türevleri, salisilanitler ve undesilenik asitin alkololamit tuzları (özellikle mantarlara karşı etkili). Bu materyallerin reçine ön kondansatları ile uygulanması yıkama dayanımını geliştirebilmektedir, fakat reçine ile reaksiyona girmesi sonucu etkisizleştirme meydana gelebilmektedir [2].

Bunların dışındaki kontrollü salınım antimikrobiyalleri ise, formaldehit, triklosan ve kuaterner amonyum tuzlarıdır. Formaldehit, yaygın olarak kullanılan bir biyosit ve koruyucu üründür. Günümüzde en yaygın kullanılan antimikrobiyallerden biri olan ve genellikle triklosan adıyla bilinen 2,4,4'-trikloro-2'-hidroksidifenil eter (Şekil 3d), tekstil bitim işlemlerinde kullanılan önemli bir maddedir fakat suda çözünürlüğü çok düşük olduğundan, sulu uygulamalarda dispersiyon maddeleri ve binderlerin kullanımına gereksinim duyulmaktadır. Kuaterner amonyum tuzlarının suda çözünürlük derecelerinin yüksek olması, bu maddelerin tekstil bitim işlemlerinde kullanımını sınırlandırmaktadır [2].

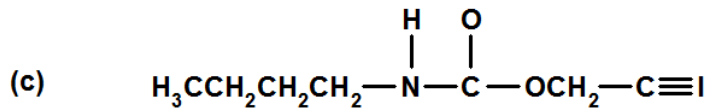


Tribütil tin oksit (TBTO)

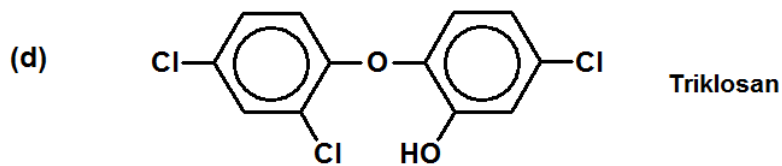


Diklorofen

2,2'-Dihidroksi-5,5'-diklorodifenil metan



3-iyodopropinilbütil karbamat



Triklosan

2,4,4'-Trikloro-2'-hidroksidifenil eter

Şekil 3. Kontrollü salınım antimikrobiyalleri [2]

Tekstil bitim işlemleri için ümit verici maddeler olan organik gümüş bileşikleri ve gümüş zeolitleri de kontrollü salınım antimikrobiyalleri arasındadır. Cam seramiğine katılmış gümüş iyonları, çok az bir zehirliliğe ve mükemmel bir ısı stabilitesine sahiptir. Bu özellikler, kalıcılığı yüksek antimikrobiyal bitim işlemlerine bir alternatif olan lif modifikasyonu için de geçerlidir. Son yıllarda, polyester, naylon, polipropilen ve akrilik türü çeşitli antimikrobiyal modifiyeli lifler geliştirilmiştir. Bu lif modifikasyonlarına bir örnek, birincil yaş veya kuru çekimden önce %0,5-2 oranında organik nitro bileşiklerin (örneğin 5-nitrofurfural) katılmasıdır. Rejenere selüloz lifleri, karboksilli veya sülfonik asit grupları ile modifiye edildikten sonra, katyonik antimikrobiyal çözeltisine daldırılmaktadır. Böylece antimikrobiyalın selüloza tuz bağlarıyla bağlanması sağlanmaktadır [2].

Antimikrobiyallerin kontrollü salınımına başka bir yaklaşım mikroenkapsülasyondur [2]. Mikroenkapsülasyon, mikroorganizmalar ve böcekler karşı dirençli tekstiller elde edilmesini sağlayan fizikokimyasal bir tekniktir. Bu teknikte, bir substrat deposu iki koruyucu plastik tabaka arasında sıkıştırılmış antibakteriyel veya böceksavar bir aktif madde içermektedir, bu madde dış katmanlara göç etmektedir. Aktif madde, su veya ultraviyole ışık etkisiyle ayrışır veya uzaklaştırılırsa, depodan kontrollü salınım mekanizmasıyla ilave aktif madde temin edilmektedir (Şekil 4). Substrat, aktif bakteriyosit veya insektisit içermektedir. İki dış katman polyester, selülozikler, vinil asetat veya polietilen olabilmektedir. Substrat ve dış katmanlarda kullanılan materyallerin seçimi, bakteriyosit veya insektisit kimyasal bileşimine bağlıdır [4].



Şekil 4. Pestisitlerin (böcek ilaçları) polimerik bir yüzeyden kontrollü salınımı için uygulanan mikroenkapsülasyon tekniği [4]

B. YENİLENME PRENSİBİ

Yenilenme modeli 1962'de Gagliardi tarafından formüle edilmiştir. Gagliardi'nin tekstillerde antibakteriyel bitim işlemlerinin prensiplerini konu alan bir makalesinde açıkladığı bu model, yıkama sırasında ağartıcı maddelerin ilave edilmesiyle veya kumaşın ultraviyole ışığa maruz kalmasıyla sürekli olarak yenilenen aktif mikrop öldürücü (antiseptik) maddeler üreten bir kimyasal bitim işlemi ürününün kumaşlara uygulanmasına dayanmaktadır. Bu yenilenme, kimyasal olarak modifiye edilmiş lifteki kovalent bağların, yıkama veya fotokimyasal etki sonucu koparılmasıyla gerçekleşmektedir, böylece model sınırsız bir antibakteriyel madde deposuna sahip olmaktadır [7]. Yenilenme tekniği

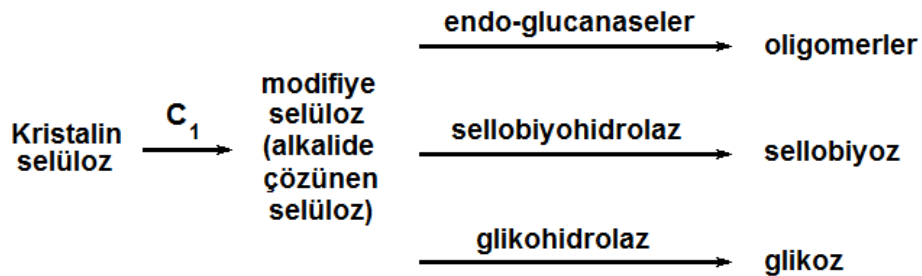
henüz uygulamaya geçmemiş olmasına rağmen, mikroenkapsülasyon tekniği (Şekil 4) bu modelin işlevini yerine getirmeye yakındır. Bununla birlikte, yüzey her ne kadar uzun zaman periyodu için etkili olsa bile, mikrokapsüllenmiş antibakteriyel madde veya insektisit (böcek öldürücü) madde deposu sınırsız değildir [4].

C. ENGELLEME VEYA BLOKE ETME ETKİSİ

Kumaşların mikroorganizmalardan korunması için engelleme veya bloke etme mekanizması ikiye ayrılabilir: (a) Mikroorganizmaların kumaşa geçmesine basit bir şekilde direnç gösteren inert (etkisiz) fiziksel engel tabakaları veya kaplamaları; (b) Mikrobiyal çoğalmaya karşı doğrudan yüzey temas etkisine sahip tabakalar veya kaplamalar [4].

FWWMR (Fire Water Weather and Mildew Resistant) bitim işlemi, engel kaplamasına bir örnektir. Bu işlemde, kumaşlar fungusit içeren organik ve anorganik bileşiklerin bir karışımı ile kaplanmaktadır. Engelleme veya bloke etme mekanizması, reçine kullanılan uygulamalar veya selülozun siyanoetilasyon veya asetilasyonla kimyasal modifikasyonu ile, kumaşların küf ve çürük yapan mantarlardan korunmasında kullanılmıştır. Güç tutuşurluk sağlayan maddeler ve reçineler içeren bitim işlemi ürünlerinin, reçineler lif içinde homopolimerizasyona uğramak yerine lifle kovalent bağlar oluşturduğu zaman, küfe karşı en etkili ürünler oldukları gözlemlenmiştir [4].

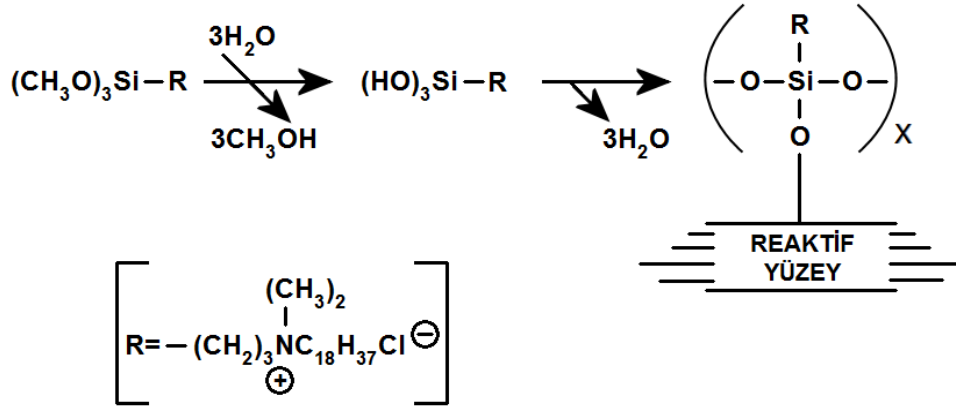
Howard ve McCord'un yaptığı çalışmada, selülozdaki hidroksil gruplarının mantar enzimlerinin saldırısına sterikal olarak engel oldukları veya saldırıyı önlemek için selüloz zincir konfigürasyonunu değiştirdikleri varsayılmıştır [8]. Bununla birlikte, Mahomed tarafından gözden geçirildiği ve ele alındığı üzere, canlı türlerinin lifin merkezindeki lumende çoğaldığına ve lifi içeriden dışa doğru ayrıştırdığına dair bazı kanıtlar olsa bile, mantar enzimlerinin selüloza saldırısı normalde bilinenden daha seçicidir [9]. Wood ve McCrae, mantar enzim saldırısının karmaşık olduğunu doğrulamışlar ve C_1 enzimlerinin (yüksek derecede kristalin selülozdan doğrusal zincir üretimini katalize eden bazı exo-glucanase enzimleri) sadece bazı C_x enzimleri (doğrusal zincirleri sellobiyoz ve glikoz gibi suda çözünen küçük maddelere ayrıştıran endo-glucanase enzimleri) ile sinerjik olarak etkidiklerini belirten bir ifadenin fazla basit olduğunu dile getirmişlerdir. Bunun yerine, selülozda kristalinliği daha yüksek olan bölgelerin selüloz zincirlerinin yüzeyinde enzim-enzim kompleksi oluşturabilen endo- ve exo-glucanase enzimlerinin hızlı ardışık etkisiyle etkin bir şekilde çözündüklerini (Şekil 5) ifade etmişlerdir [10].



Şekil 5. Modifiye edilmiş C_1 - C_x hipotezi [10]

Doğrudan, yüzey temas etkili engel kavramına (Şekil 6) dayanan tek antibakteriyel bitim işlemi ürünü, kumaşa biyobariyer oluşturan asılı kuaterner amonyum grupları içeren bir organosilikon polimeridir

[4]. Mikrobiyostatik bariyerler oluşturan ve böylece bakteriyel çoğalmayı desteklemeyen gelişmiş bitim işlemi ürünlerinin etkinliğinden Radford da bahsetmiştir [11].



Şekil 6. 3-(trimetoksisilil) propildimetiloktadesilamonyum klorürün reaktif fonksiyonel gruplar içeren yüzeylerle hidrolizi ve yoğunlaşması [4]

III. ANTİMİKROBİYAL MADDELER

A. METALLER ve METAL TUZLARI

Birçok ağır metal, gerek serbest halde gerek bileşiklerde, çok düşük konsantrasyonlarda mikroplar için zehirlidir. Mikropları, hücre içindeki proteinlere bağlanmak ve onları etkisiz hale getirmek suretiyle öldürmektedirler. Bakır, çinko ve kobalt gibi ağır metaller, tekstiller için etkili antimikrobiyal maddeler olarak dikkati üzerine çekmiş olmalarına rağmen; yara pansuman malzemelerinin yanı sıra genel tekstillerde en yaygın şekilde kullanılan madde açık ara farkla gümüştür. Gümüşün E. coli türü için MİK (Minimum İnhibitör Konsantrasyonu) değeri 0,05-0,1 mg/l arasındadır [1].

Metallerin doğal liflere uygulanması sadece bitim işlemi aşamasında yapılabilmektedir ve bağlanma ve dayanıklılığın artırılması için çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Pamuk, süksinik asit anhidrit ile ön muamele edilmiştir. Süksinik asit anhidrit, metal iyonları için ligand (merkezi atoma bağlı atom, molekül veya iyon) görevi görmekte ve metal tuzlarının (Ag^+ ve Cu^{2+}) yüzeyde tutunmalarını artırarak çok etkili antibakteriyel etkinlik sağlamaktadır. Protein liflerinde (örneğin yün), aspartil ve glutamil kalıntılarının serbest karboksil gruplarının, büyük ihtimalle metal iyonları için bağlayıcı gruplar oldukları düşünülmektedir. Bağlama kapasitesi, bağlayıcı grupların sayısını arttıran tanen asidi veya metal iyonlarını şelatlama kabiliyetine sahip EDTA (Etilendiamin tetraasetik asit) dianhidrit ile daha da artırılabilir. Bununla birlikte, metal iyonlarıyla yapılan bu tekstil uygulamalarında, teknik ve çevresel problemler nedeniyle ciddi kısıtlamalar söz konusudur; dolayısıyla ticari üretimde kabul görmemiştir [1].

Ağır metaller, genellikle zehirlidirler ve proteinlere karşı çok reaktiftirler. Protein moleküllerini bağladıkları düşünülmektedir; böylece hücre metabolizma engellenmekte ve mikroorganizma ölmektedir. Örneğin, gümüşten bir antiseptik ve dezenfektan olarak bahsedilmektedir [12].

Gümüş; elektrik ve ısı iletkenliği, ışık yansıtıcılığı ve antimikrobiyal etkinlik konularındaki eşsiz özellikleri nedeniyle, üretim yöntemleri ve birçok farklı nihai ürün için önemli bir metaldir [13]. Bakır, çinko, titanyum, altın gibi diğer metal iyonlarının da antimikrobiyal özellikte oldukları

bilinmektedir, ancak bakterilere, virüslere ve diğer ökaryotik mikroorganizmalara karşı en iyi etkinliği gümüş göstermektedir [14].

Gümüşün, su dezenfektasyonunda, yanıklar ve kronik ülserlerin tedavisinde milattan önce 1000'li yıllara kadar uzanan bir kullanım geçmişine sahip olduğu belirtilmektedir [14]. Romalılar ve Arapların, içme sularının temiz kalması için su torbalarında gümüş para tuttıkları ifade edilmektedir [6]. Literatürde, gümüşün 1800'lü yıllarda göz damlası olarak kullanıldığından bahsedilmektedir. Daha sonra penisilin bulunmasıyla birlikte kullanımının azaldığı fakat 1960'lı yıllarda %0,5'lik gümüş nitrat çözeltisinin yanıkların tedavisinde yeniden yaygın bir şekilde kullanılmaya başlandığı belirtilmektedir. Bu yıllarda, gümüşün *S. aureus*, *P. aeruginosa* ve *E. coli* gibi bakterilere karşı etkili olduğu kanıtlanmıştır. 1968 yılında gümüş nitrat, sülfonamid ile kombine edilmiş ve gümüş sülfadiazin krem elde edilmiştir. Birçok mikroorganizmaya karşı etkili olan bu krem, yanıkların tedavisinde yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Literatürde, gümüş sülfadiazinin *E. coli*, *S. aureus*, *Klesiella sp.* ve *Pseudomonas sp.* gibi bakterilerin yanı sıra, mantarlar ve virüslere karşı da etkili olduğu ifade edilmektedir. %1'lik gümüş nitrat çözeltisinin yeni doğan bebeklerde göz antiseptiği olarak kullanımına hala devam edilmektedir. Günümüzde farklı miktarlarda gümüş içeren yara örtüleri kullanılarak, antibiyotiğe dirençli bakterilere karşı etkinlik sağlanmaktadır [14].

Gümüşün antimikrobiyal mekanizması henüz çok net açıklanamamaktadır [14]. Başlangıçta gümüşten salınan Ag^+ iyonları ile negatif yüklü bakteri hücresi arasında oluşan elektriksel çekim sonucunda Ag^+ iyonlarının hücre duvarına yaklaşım, hücre duvarı üzerinde delikler açtığı ve bu delikler sonucu hücre geçirgenliğinin kontrolsüz olarak artmasından hücrelerin öldüğü düşünülüyordu. Ancak son yıllarda yapılan çalışmalar, gümüşün hücresel enzimlere ve DNA'ya etki ederek bunları etkisiz hale getirdiğini göstermiştir. Ag^+ iyonlarının, mikroorganizmalardaki enzimlerin ve DNA'ların yapılarında bulunan tiyoller, karboksilatlar, amidler ve imidazoller gibi elektron taşıyan bileşiklere bağlanarak etkisiz hale getirdikleri saptanmıştır [15]. Metalik gümüş, gümüş iyonları ve gümüş nano partiküllerinin bakteri hücresinde meydana getirdiği morfolojik ve yapısal değişikliklerin incelendiği çalışmalara dayanılarak, gümüşün bakteri hücre duvarına ve hücre zarına bağlandığı, tiyol grupları ile etkileşerek solunum enzimlerini inhibe ettiği ve böylece mikroorganizmanın ölümüne yol açtığı belirtilmektedir. Metalik haldeki gümüş aslında inert haldedir ancak ciltle temas ettiğinde, cilt üzerindeki nem ve yaranın sıvısı onu iyonize hale getirmektedir. İyonize gümüş son derece reaktiftir. Doku proteinlerine bağlanarak bakteriyel hücre duvarında ve daha sonra da nükleer zarda yapısal değişikliklere neden olarak mikroorganizmanın ölümüne yol açmaktadır. Gümüş sülfadiazin, gümüş ve sülfadiazinin kombinasyonundan oluşmaktadır ve geniş spektrumlu bir antimikrobiyal maddedir. Gümüş sülfadiazin, DNA yapısına zarar vererek mikroorganizmayı öldürmektedir [14].

Gümüşün güçlü antimikrobiyal etkinliğinin yaklaşık olarak 650 bakteri türüne karşı etkili olduğu bilinmektedir. Literatürde, gümüşün cilt dostu olduğu ve cilt tahrişine neden olmadığı belirtilmektedir [12].

Dünya çapındaki gümüş tüketiminin çoğunu endüstriyel uygulamalar (%38,2), mücevher ve çatal-bıçak takımları (%32,5) ve fotoğrafçılık (%23,8) kapsamaktadır. Yatırım sektörü (%1,9) ve madeni para ve madalya üretimi (%3,1) ise daha küçük yüzdelere sahiptirler. Biyosidal uygulamalar, gümüş tedarikinin %0,5'inden daha azını kapsamaktadır. Biyosidal gümüş; su arıtma, deterjanlar ve yumuşatıcılar, boyalar ve bitim işlemleri ürünleri, plastikler, tıbbi uygulamalar, sağlık tesisleri ve elyaf ve tekstiller dahil olmak üzere birçok uygulama alanına sahiptir. Yirmi yıl önce, biyosidal gümüşün %90'dan fazlasının su filtreleri için, %3'ünün ise algisit (yosun öldürücü) olarak kullanıldığı tahmin edilmiştir [13].

Biyosidal gümüş, antimikrobiyal etkinlik sağlayan gümüş iyonlarının kaynağı olan farklı gümüş formları içermektedir. Piyasada üç temel gümüş antimikrobiyal grubu mevcuttur: gümüş iyon değiştiriciler, gümüş tuzları ve gümüş metali. Gümüş iyon değiştiriciler şunlardır: gümüş zirkonyum fosfatlar, gümüş zeolitler ve gümüş camlar. Gümüş tuzları şunlardır: gümüş klorür (AgCl), nanogümüş klorür ve gümüş klorür mikrokompozitleri. Gümüş klorür mikrokompozitleri, titanyum dioksit taşıyıcı materyal olarak bağlanmış AgCl nanopartiküllerinden oluşmaktadırlar. Metalik gümüş materyalleri şunlardır: gümüş metal filamentler, elektrolizle kaplanan lifler, nanogümüş metal ve gümüş metal mikrokompozitleri [13].

Gümüşün antibakteriyel madde olarak avantajları; çok geniş spektrumlu bir antibiyotik olması, gümüşe bakteri direncinin neredeyse hiç bulunmaması, düşük konsantrasyonlarda toksik olmaması, çoğu malzemeye göre son ürün haline getirilmesinin daha ucuz olması ve üretim işleminin kolay olmasıdır [3,14].

Gümüşün bu avantajlarının yanı sıra, birtakım olumsuz etkileri de söz konusudur. Geniş yaralarda yüksek miktarda gümüş iyonu içeren yara örtülerinin kullanımı, argiroz denilen bir hastalığa yol açabilmektedir. Ciltte ve mukozada mavimsi ve esmer lezyonların oluşması şeklinde ortaya çıkan bu hastalık, uzun süre açık yaradan gümüş iyonlarının vücuda alınması nedeniyle meydana gelmektedir. Ayrıca nano gümüş partiküllerinin konvansiyonel gümüşe ve diğer ağır metallerin nano formlarına göre çok daha toksik oldukları ve nano gümüş partiküllerinin memelilerde beyin, karaciğer ve üreme hücrelerinde hasarlara yol açtığı, yapılan laboratuvar çalışmalarıyla tespit edilmiştir. 1999 yılında Gıda ve İlaç Dairesi (FDA - Food and Drug Administration) tarafından mikro ya da nano partiküller içeren koloidal gümüş çözeltilerinin kullanımı konusunda bir uyarı yapılmış ve bunların kullanımının nörolojik problemler, baş ağrısı, cilt tahrişi, halsizlik ve mide ve böbrek rahatsızlıklarına yol açabileceği ifade edilmiştir. Bütün bunların yanı sıra, gümüş nano partiküllerinin ırmak, göl ve yer altı sularına karışarak besin zincirine ulaşması halinde, hem doğayı hem de ekosistemi oluşturan canlıların tümünü olumsuz etkileyeceği bildirilmektedir. Bu bağlamda, son yıllarda üretilen nano gümüş teknolojilerine sahip çamaşır makineleri de sakıncalı bulunmaktadır [14].

Sentetik liflerde, gümüş partikülleri lif çekiminden önce polimere ilave edilebilmekte veya nano lif oluşumundan önce elektro lif çekim yöntemiyle (electrospinning) katılabilmektedirler. Gümüş, kullanım sırasında lif yüzeyine yayılmakta ve ortamda nem olması durumunda gümüş iyonları meydana getirmektedir. Gümüş salınım hızı, lifin kimyası ve fiziksel özelliklerinin yanı sıra lifteki gümüş miktarından etkilenebilmektedir. Kademeli (yavaş yavaş) salınım, biyosidal etkinliğin uzun süreli olmasını sağlamaktadır. Doğrudan katılmanın dışında, koloidal çözeltideki nano boyutlu gümüş, sentetik ve selülozik kumaşlara dayanıklı bir bitim işlemi uygulanması için emdirilmiştir. Gümüş aynı zamanda önceden oluşturulmuş SeaCell® Active lifine (mineralleri absorbe etme kapasitesi yüksek olan su yosunundaki selüloz ile üretilen bir lif) doğrudan katılmıştır [1].

Üreyen ve ark., yaş kimyasal yöntemiyle gümüş katkılı kalsiyum fosfat esaslı antibakteriyel toz sentezlemişler ve bu tozun tane boyutunu nano boyuta indirgemişlerdir. Ardından bu tozu kullanarak bir apre kimyasalı geliştirmişler ve bu kimyasalı pamuk, PES ve modal örme kumaşlara uygulamışlardır. Daha sonra, kumaşların E. coli bakterisine karşı gösterdiği antimikrobiyal etkinliği ve bu etkinliğin yıkamaya dayanıklılığını değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, geliştirilen kimyasalla muamele görmüş kumaşların antibakteriyel etkinliklerinin çok güçlü olduğu ve 20 yıkama sonrasında bile bu çok güçlü antibakteriyel etkinliklerini muhafaza ettikleri görülmüştür [3].

Üreyen ve ark., deniz yosunu ve gümüş iyonu içeren SeaCell® Active lifleri ve pamuk liflerini beş farklı karışım oranında karıştırarak örme kumaşlar elde etmişlerdir. Karışımlarda kullanılan SeaCell®

Active lif oranları sırasıyla %3, %5, %14, %27 ve %53'tür. Daha sonra bu kumaşları 60 defa yıkamışlar ve her 10 yıkamadan sonra *S. aureus* ve *K. pneumoniae* bakterilerine karşı gösterdikleri antibakteriyel etkinliklerini değerlendirmişlerdir. Sonuç olarak, %3 SeaCell® Active lifi içeren kumaşlarda bile çok sayıda yıkama sonrasında antibakteriyel etkinliğin elde edildiği görülmüştür. Ayrıca kumaşların gümüş içerikleri ölçülmüş ve gümüş içeriği ile bakteri sayısındaki azalma arasında önemli korelasyon bulunmuştur [16].

Çinko pritiyon (ZnPT); bakteriler, mantarlar, algler ve küflerin çoğalmasına karşı etkili organik metalli geniş spektrumlu bir antimikrobiyaldir. ZnPT'nin antimikrobiyal özelliği, birçok farklı nihai üründe kullanılmaktadır. ZnPT tüketiminin büyük bir bölümünü tekstil dışı kullanımlar kapsamaktadır; bunlar çoğunlukla kepek, seboreik dermatit (yağlı egzama) ve sedef hastalığına karşı yapılan uygulamalardır. Bu bileşik, onlarca yıl özellikle kepek önleyici şampuanlarda fungusit olarak kullanılmıştır. ZnPT, gemilerde kalay bileşikleriyle yer değiştirerek çürümeyi önleyen bir kimyasal olarak da bilinmektedir. Tekstiller, yapıştırıcılar, boyalar, tel/kablo yalıtımı ve yer kaplamaları bu bileşiğin diğer genel uygulamalarıdır [13].

Teknolojideki yeni ilerlemeler sayesinde, bazı metalle muamele görmüş tekstillerin ticari olarak üretimine ilişkin mali, çevresel ve teknik zorluklar aşılmıştır. Sonuç olarak, gümüş günümüzde çok sayıda ticari antimikrobiyal sentetik lif ve iplikte kullanılmaktadır. Örneğin, Thomson Araştırma Birliği tarafından Ultra-Fresh® ve Silpure® üretilmektedir. Gümüş, çok ince metalik partiküller halindedir ve en çok polyester kumaşlara bitim işlemi aşamasında uygulanmaktadır. Miliken, gümüş esaslı bir antimikrobiyal madde olan AlphaSan®'ı geliştirmiştir. Bu madde, gümüş içeren zirkonyum fosfat esaslı seramik iyon değişim reçinesidir ve sentetik liflerin çekimi sırasında ilave edilmektedir. AlphaSan®, birkaç firma tarafından antimikrobiyal tekstillerin üretimi için kullanılmaktadır. Bunlara O'Mara tarafından üretilen polyester ve naylon iplikler (MicroFresh® ve SoleFresh®) ve Sinterama tarafından üretilen bir polyester iplik (Guard-Yarn®) örnek verilebilir. AgION Technologies, iyon değişim mekanizmasını kullanarak gümüş esaslı antimikrobiyal tekstiller üretmektedir. Bu işlemde, çok yüzlü zeolit taşıyıcıların içinde gümüş iyonları elde edilmektedir; bu taşıyıcılar daha sonra bir polimer veya kaplamanın içine katılmaktadırlar. Bakteriyel çoğalmayı destekleyen koşullar altında, zeolit içindeki gümüş iyonları, ortamın neminde mevcut olan soydum iyonlarıyla yer değiştirmekte ve bakteriyel çoğalmayı kontrol altına almaktadırlar. Ayrıca Trevira tarafından üretilen Bioactive® polyester lifleri de, lif içine katılmış gümüş iyonlarına sahiptir. Çok yakın zamanda, gümüş bitim işlemi Nanohorizon Inc. tarafından ticari olarak yüne de uygulanmıştır. Bu uygulamada, gümüş nanopartikülleri (SmartSilver®), tipik kumaş ve giysi boyama sistemleri kullanılarak yüne uygulanmaktadır. Yünün orijinal özellikleri, tutum ve boyanabilirlik dahil, uygulamadan sonra değişmemektedir [1].

B. KUATERNER AMONYUM BİLEŞİKLERİ

Kuaterner amonyum bileşikleri (QAC), katyonik yüzey aktif maddeler grubuna girmektedir. Tekstilde üretim işleminin farklı aşamalarında (örneğin ön muamele; boyama ve bitim işlemi; kondisyonlama maddesi; antistatik veya yumuşatıcı olarak; deterjan olarak) biyositler ve yardımcı maddeler olarak kullanılmaktadırlar. Antimikrobiyal özellikleri dolayısıyla, gıda sektöründe, tıbbi alanda, bitki koruma ürünlerinde ve ilaçlarda yüzey dezenfektanları olarak da kullanılmaktadırlar. QAC terimi, geleneksel olarak karşılıklı birer hidrofob ve hidrofil alkil zincirinden oluşan lineer alkil amonyum bileşiklerinin alt grubuna girmektedir. Antimikrobiyal tekstil uygulamaları için çoğunlukla uzun alkil zincirleri (12-18 karbon atomlu) içeren bileşikler kullanılmıştır [13].

Piyasa bilgilerinden tekstillerde biyosidal QAC kullanımına ilişkin veriler elde edilmiş ve 2004 yılında dünya çapında tekstillerde gerçekleşen 1128 tonluk QAC tüketiminin bir listesi yapılmıştır; bu listede çoğunluğu özel bir Si-QAC türünün, 3-(trimetoksisilil) propil dimetil oktadesil amonyum klorür, oluşturduğu görülmüştür [13].

QAC, özellikle 12-18 karbon atom zinciri içerenler, yaygın bir şekilde dezenfektan olarak kullanılmaktadırlar. Bu bileşikler, çözeltideki N atomlarında pozitif bir yük taşımaktadırlar ve mikroplar üzerinde çeşitli zararlı etkiler (hücre zarlarına zarar vermek, proteinlerin doğasını değiştirmek ve hücre yapısını bozmak dahil) meydana getirmektedirler. Bakteri hücrelerinin etkisizleştirilmesi sırasında, kuaterner amonyum grubu bütün kalmakta ve bileşik tekstillere bağlı olduğu sürece antimikrobiyal özelliğini muhafaza etmektedir [1]. Bununla birlikte, aktif kuaterner amonyum grubu ölü mikroorganizmalarla kaplanmaktadır ve bu nedenle yeni hücrelerle temas kurması engellenmektedir. Kuaterner amonyum grupları tarafından öldürülen bakteri hücreleri yıkamayla uzaklaştırıldığında, QAC'nin antimikrobiyal fonksiyonu yenilenmektedir [6].

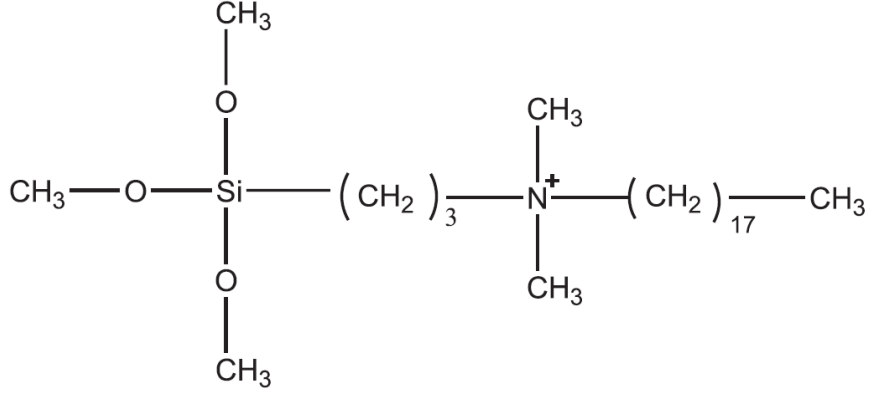
QAC'nin bir tekstil substratına bağlanmasının, ağırlıklı olarak katyonik QAC ve anyonik lif yüzeyi arasındaki iyonik etkileşim vasıtasıyla gerçekleştiği düşünülmektedir. Dolayısıyla karboksilik veya sülfonat grupları içeren Acrilan® (Acrilan firmasından) ve Orlon® (Dupont firmasından) gibi lifler için, QAC hemen hemen kaynama koşullarında doğrudan çektirilebilmektedir. Benzer şekilde, yündeki glutamil ve aspartil kalıntıları, karboksilik gruplar meydana getirmektedirler. QAC'nin, özellikle setilpridinyum klorürün, işlem görmemiş yüne, yünün ağırlığının yaklaşık olarak %5'i kadar çektirilmesi, onu 10 yıkamaya kadar dayanıklı bir antimikrobiyal haline getirebilmektedir. Pamuklu kumaşlar, 4-aminobenzen-sülfonik asit-kloro-triazin eklentisi ile muamele edilmiştir. Bu eklenti, kumaş yüzeyindeki anyonik grupları arttırarak QAC'nin çektirilmesini sağlamıştır. Genelde bu çalışmalarda çektirme; pH, QAC'nin konsantrasyonu, sıcaklık ve çektirme süresinden etkilenmiştir [1].

Naylon 66 gibi diğer sentetik lifler, çok az reaktif grup içermektedir ve antimikrobiyal bitim işlemi dahil olmak üzere kimyasal modifikasyon işlemlerine oldukça dayanıklıdır. Sun ve ark., "Boya molekülleri, fonksiyonel molekülleri lif yüzeyine bağlayan köprü görevi görebilirler." şeklinde bir hipotez ortaya koymuşlardır. Yaptıkları çalışmada, kumaşlar öncelikle asit boyalarla boyanmış; daha sonra kumaşlara alkali koşullarda QAC uygulanmıştır. Boya molekülleri ve QAC arasındaki iyonik etkileşimin, yarı dayanıklı bir antimikrobiyal bitim işlemi sağlanmasına yetecek kadar güçlü olduğu görülmüştür [1].

QAC'nin yüne kovalent olarak bağlanmasına çalışılmıştır. Diz ve ark. tarafından yeni bir QAC sentezlenmiştir: N-dodesil-amino-betain-2-merkaptotilamin hidroklorür (DABM). DABM, bünyesindeki tiyol grubu aracılığıyla yünle reaksiyon verebilmektedir. Bu, sodyum bisülfid ile ön muamele görmüş yünün sistein-S-sülfonat kalıntılarıyla (Bunte tuzları) veya sistin yünün disülfid bağıyla (asimetrik bir disülfid bağı oluşturmakta) gerçekleşmektedir. Kuaterner amonyum yüzey aktif maddesinin böyle kovalent olarak bağlanması, antimikrobiyal etkinlik sağlamaktadır [17,18].

QAC'nin aktif madde olarak kullanıldığı ticari antimikrobiyal tekstil ürünlerinden biri, AEGIS Enviroments tarafından üretilen BIOGUARD®'dir. Aktif maddenin, 3-trimetoksisililpropildimetiloktadesil amonyum klorür (AEM 5700, önceden Dow Corning 5700 Antimikrobiyal Madde olarak bilinen; Şekil 7), Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilerine karşı MİK değeri 10-100 mg/l'dir. AEM 5700, sulu bir çözeltide yapılmaktadır ve emdirme, püskürtme ve köpükleme bitim işlemleriyle uygulanmaktadır. Kurutma sırasında, uçucu olmayan silan tekstille kovalent bağlar oluşturmaktadır; böylece mükemmel bir dayanıklılık sağlanmaktadır. Bu kimyasal, şimdiye kadar ticari olarak pamuk, polyester ve naylon kumaşlarda kullanılmıştır. Bakterilerin bu özel

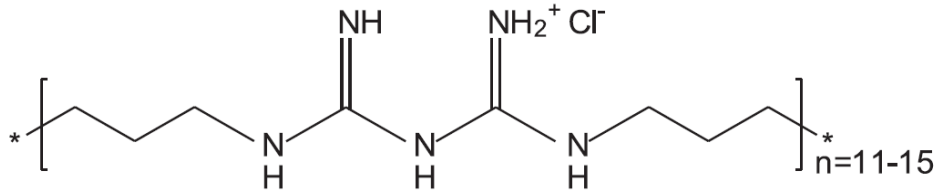
QAC'ye karşı gösterdikleri direnç hakkında az bilgi mevcut iken; diğer QAC'ye karşı gösterdikleri direnç, geniş bir şekilde ele alınmıştır [1].



Şekil 7. 3-(trihidroksisilil) propildimetiloktadesil amonyum klorürün (AEM 5700) yapısı [1]

C. POLİHEKSAMETİLEN BİGUANİD (PHMB)

Polibiguanidler, aynı veya farklı uzunluktaki hidrokarbon zincir bağlayıcılar tarafından ayrılmış tekrarlı katyonik biguanid birimler içeren polimerik polikasyonik aminlerdir. Bunların içindeki en önemli antimikrobiyal maddelerden biri, ortalama olarak 11 biguanid birimi içeren ve ortalama molekül ağırlığı yaklaşık olarak 2500 Da (Dalton) olan poliheksametilen biguaniddir. PHMB'nin antimikrobiyal etkinliği, benzer monomerik veya dimerik biguanidlerden çok daha fazladır [19,20]. PHMB (Şekil 8, ticari adı Vantocil), zehirliliğinin düşük olması (MİK = 0,5-10 ppm) ve güçlü ve geniş spektrumlu bir bakteriyosidal madde olması dolayısıyla, tıpta antiseptik madde olarak, özellikle antibiyotik dirençli bakterilerin neden olduğu yara enfeksiyonlarının önlenmesinde, gıda endüstrisinde dezenfektan olarak ve yüzme havuzlarının sterilize edilmesinde kullanılmaktadır; ağız gargaralarında ve yara pansuman malzemelerinde biyosit olarak kullanılmasına ilişkin araştırmalar yapılmaktadır [1,20]. Bütün bunların yanı sıra, tekstillerin antimikrobiyal bitim işlemlerinde, çoğunlukla selüloz liflerinin korunmasında, ilgi çekmiştir [20]. PHMB, hücre zarının bütünlüğünü bozmakta ve polimerizasyon derecesi arttıkça (ağırlık bazında) etkinliği artmaktadır. Bakterilerin bisbiguanid klorheksidine karşı gösterdiği direnç hakkında çok şey bilinmesine rağmen; PHMB'ye karşı gösterdiği direnç, bugüne kadar nadiren ele alınmıştır [1].



Şekil 8. Poliheksametilen biguanidin (PHMB) yapısı [1]

1997'de selülozik liflere PHMB ile yaptığı bir uygulamanın patentini alan Payne, bu uygulama ile bitim işleminin dayanıklılığını arttırmanın yanı sıra kumaş sararmasını da ortadan kaldırmak için,

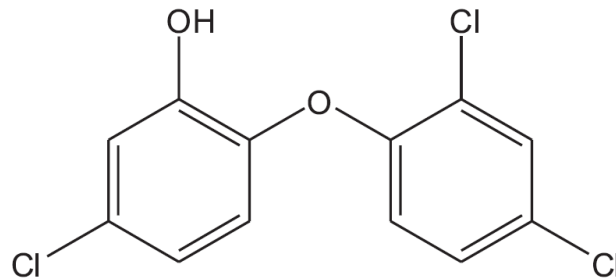
kumaşlara güçlü bir organik asit ile son işlem yapmıştır [21]. Daha sonra Payne ve Yates, kendi kendine çapraz bağlanabilen bir reçine ve katalizör kullanarak, sentetik liflerde de PHMB uygulaması gerçekleştirmişlerdir [22]. PHMB, aynı zamanda pamuğa oda sıcaklığında ve nötral pH'da doğrudan çektirilebilmekte veya emdirme-kurutma-fiksaj işlemiyle uygulanabilmektedir [23]. Katyonik doğası nedeniyle, PHMB'nin pamuğa bağlanmasında, hidrojen bağlarının yanı sıra iyonik bağların da rolü olduğu düşünülmektedir [24]. Pamuklu kumaşlardaki kimyasal bitim işleminden gelen karboksil grupları, bu etkileşimlerden bazılarında dahil olmaktadır [25,26]. Düşük konsantrasyonlarda, PHMB ve selülozdaki karboksil grupları arasındaki elektrostatik etkileşim ağır basmaktadır. Konsantrasyon arttıkça, PHMB'nin selülozla yaptığı ve çok katmanlı adsorpsiyon sağlayan hidrojen bağı giderek baskın hale gelmektedir [20]. Pamuklu kumaşların reaktif boyalarla boyanması, kumaşta ilave anyonik sülfonik gruplar meydana getirmekte ve PHMB'nin bağlanmasını arttırmaktadır [25,26]. Ancak güçlü iyonik bağlar, serbest PHMB'nin salınımını ve antimikrobiyal etkinliği azaltabilmektedir [27]. PHMB ile dayanıklı bir bitim işlemi sağlanması için, lif ağırlığının %2-4'ü kadar; tek kullanımlık öğeler için ise lif ağırlığının %0,25-1'i kadar PHMB uygulanması gerekmektedir [1].

Arch Chemicals, tekstil uygulamaları için özel bir PHMB türü geliştirmiştir: Reputex 20®. Reputex®'in molekül ağırlığı Vantocil'den daha fazladır; polimerde ortalama 16 biguanid birimi içermektedir. Bu uzun polimer zinciri sayesinde, daha yüksek biyosidal etkinlik sağlanmaktadır ve molekül başına düşen katyonik grup sayısı daha fazladır; dolayısıyla tekstil yüzeyine muhtemelen daha güçlü bir şekilde bağlanmaktadır. Reputex®, öncelikli olarak pamuk ve karışımlarına çektirme veya emdirme-kurutma-fiksaj işlemleriyle uygulanmaktadır. Yakın zamanda polyester ve naylona, Purista® ticari adı altında, uygulanmıştır [1].

D. TRİKLOSAN

Triklosan, halojenlenmiş difenil eterdir (2,4,4'-trikloro-2'-hidroksidifenil eter) ve klorlu fenolik bileşikler grubuna girmektedir. Çeşitli ürünlere antimikrobiyal ve koruyucu olarak uygulanmaktadır. Esasen pestisit olarak kullanılmasının yanı sıra dezenfektanlar, sabunlar, diş macunları, tekstiller ve şampuanlar ve deodorantlar gibi kişisel bakım ürünlerinde de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [3,13].

Triklosan (2,4,4'-trikloro-2'-hidroksidifenil eter, Şekil 9), çoğu bakteri türüne karşı 10 ppm'den daha düşük bir MİK değerine sahip geniş spektrumlu bir antimikrobiyal maddedir. Triklosan, tekstillerde kullanılan diğer katyonik biyositlerin çoğundan farklı olarak, bir çözeltide iyonize edilmemektedir. 1960'lardan beri, el sabunları, cerrahi fırçalar, duş jelleri, deodorantlar, cerrahi sabunlar, diş macunları ve ağız gargaraları gibi çeşitli profesyonel ve ticari ürünlerde kullanılmaktadır. Yağ biyosentezini bloke ederek mikrobiyal çoğalmayı engellemektedir [1].



Şekil 9. Triklosanın yapısı [1]

Triklosan, bakterilerdeki aktif ENR enzim (enoyl-acyl taşıyıcı protein indirgeyici) gruplarını bloke etmekte ve böylece yağ asidi sentezini engellemektedir. ENR enzimi, bakterilerde yağ asidi sentezi için temel bir enzimdir. Yağ asidi, hücre zarının oluşturulması ve yeniden yapılması için gereklidir. Triklosan, ENR enziminin insanlarda bulunmaması nedeniyle, insanlar için tamamıyla zararsızdır. Triklosan çok etkili bir antimikrobiyal maddedir ve güçlü bir antibiyotik etki için sadece az bir miktarda kullanılması gerekmektedir [6].

Payne, 2004'de pamuk veya pamuk karışımlarına bir poliüretan reçinesi ve bir plastikleştirici (akışkanlaştırıcı) ile karıştırılmış triklosan ile yaptığı bir uygulamanın patentini almıştır [28]. Triklosan, nispeten küçük bir molekül olması nedeniyle, dispers bir boya işlevi görebilmektedir ve polyester ve naylon liflerine boyamadan önce, boyama sırasında veya boyamadan sonra çektirme vasıtasıyla, lif ağırlığının %5'i kadar uygulanabilmektedir. Madde, kumaşın kullanımı sırasında antimikrobiyal etkinlik sağlamak için, işlem görmüş tekstilin yüzeyine sürekli olarak düşük bir hızda göç etmektedir [29]. Triklosan, daha dayanıklı bir bitim işlemi sağlanması için, β -siklodekstrinlerin içindeki hidrofob oyuklara koyulmuş; elde edilen bu kompleks, daha sonra polimer bir film veya lifin içine yerleştirilmiş [30] veya mikro kürelerin içine kapsüllendikten sonra viskoza bağlanmıştır [31]. Aynı zamanda triklosan, sentetik polimerlerin içine eriyik karıştırma veya süspansiyon polimerizasyonu ile doğrudan katılabilmektedir [32,33].

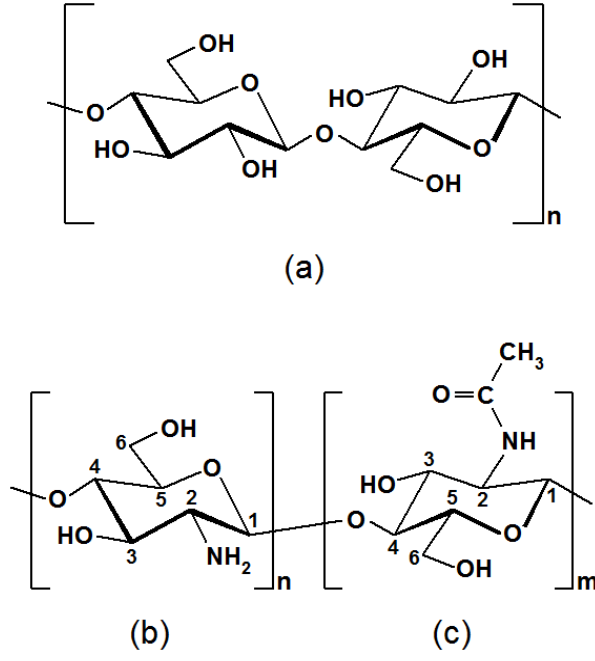
Birkaç firma, triklosan esaslı lifler, iplikler ve kumaşlar üretmektedir. Bunlara naylon ve polyester ürünleri Tinosan AM 100® ve CEL® (Ciba Speciality Chemicals), selüloz asetat iplik Silfresh® (Novaceta) ve Microban® tekstil ürünleri (Microban International) örnek verilebilir. Bu ürünlerin hepsi, aktif antimikrobiyal madde olarak triklosan (bitim işlemi aşamasında uygulanmış veya çekim sırasında life katılmış) içermektedirler [1].

Triklosanın kullanımı, sadece pestisit olarak uygulanıyor olmasından değil, aynı zamanda ürünleri açısından da tartışmalıdır. Triklosanın sentezinde dioksin ve dibenzofuran gibi kanserojen bileşikler görülmektedir [3]. Ayrıca triklosan, doğada güneş ışığına maruz kaldığında, 2,8-diklorodibenzo-p-dioksine ayrışmaktadır; bu madde, kimyasal olarak diğer zehirli poliklorlu dioksinler ile akrabadır. Avrupa'da hükümetlerin yanı sıra birkaç lider perakendeci, bu sağlık ve çevresel unsurlardan dolayı endişe duymaktadırlar ve triklosanın tekstillerde ve diğer bazı ürünlerde gereksiz kullanımını yasaklamışlardır [1].

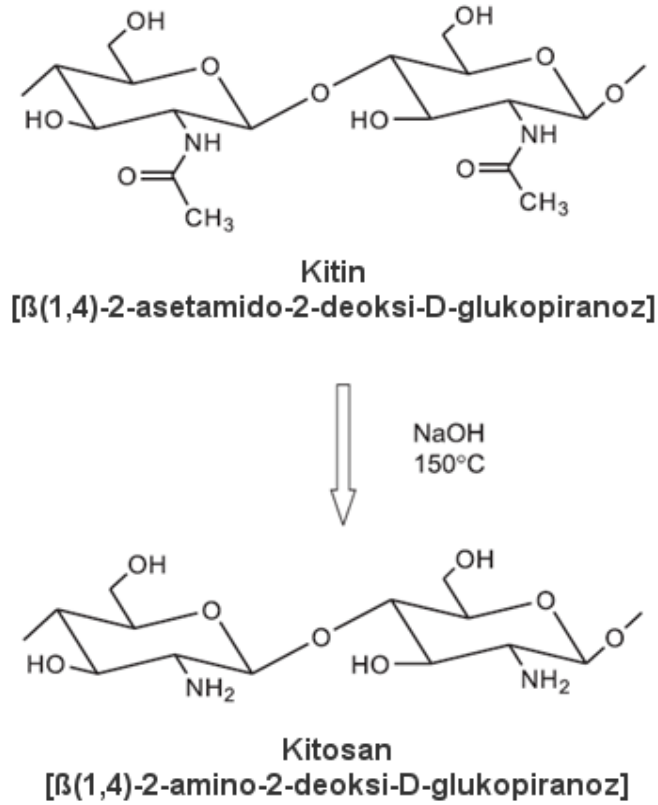
E. KITOSAN

Kitosan; karides, yengeç ve ıstakoz gibi kabuklu hayvanların kabuklarının temel bileşeni olan kitinin deasetillenmiş türevidir (Şekil 10 ve Şekil 11). Su ürünleri endüstrisinin bir yan ürünü olarak büyük miktarlarda kitin üretilmektedir [1]. Bunun yanı sıra, böcek kabuklarında ve iskeletlerinde ve mantarların hücre duvarlarının yapısında da bulunmaktadır. Kitin, dünyada selülozdan sonra ikinci en yaygın biyopolimerdir. Kitosan, birçok sektörde olduğu gibi tekstil sanayisinde de çeşitli alanlarda geniş kullanım alanı bulmuştur. Bunlardan bazıları antimikrobiyal madde, lif eldesi, pamuk boyama, yün boyama ve keçeleşmezlik kazandırmadır [34].

Kitosanın kimyasal yapısı, poli- $[\beta$ -(1,4)-2-amino-2-deoksi- β -D-glukopiranoz] şeklindedir. Kimyasal yapıları selüloza benzeyen birer polisakkarid olan kitin ve kitosan, birbirlerinden biraz farklılık göstermektedir. Kitinde, selülozdaki ikinci karbon atomuna bağlı olan hidroksil (-OH) grubu yerine asetamid (-NHCOCH₃) grubu bağlı iken; kitosanda amin (-NH₂) grubu bağlıdır (Şekil 10) [34].



Şekil 10 (a) Selüloz, (b) kitosan ve (c) kitinin kimyasal yapıları [35]



Şekil 11. Kitinin kitosana deasetilasyonu [1]

Kitosanın antimikrobiyal aktivitesini etkileyen faktörler molekül ağırlığı, deasetilleme derecesi, pH ve sıcaklıktır. Ticari olarak piyasada bulunan kitosanın molekül ağırlığı 100,000–1,200,000 Da arasında

değişmektedir. Kitosan, 280°C üzerinde termal olarak parçalanmaya başlamakta ve molekül ağırlığı düşmeye başlamaktadır. Deasetilleme derecesinin artması, kitosan üzerindeki amin gruplarını arttırmaktadır; böylece asidik koşullarda daha fazla sayıda protolanmış amin grubu oluşmakta ve negatif yüklü mikroorganizma hücre duvarı ile reaksiyona girme oranı artmaktadır [34]. Tsai ve Su tarafından yapılan bir çalışmada, kitosanın pH 5 civarında en yüksek antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğu; pH arttıkça etkinliğinin azaldığı ve pH 9'da hemen hemen hiç antimikrobiyal etkinlik göstermediği gözlemlenmiştir. Ayrıca 4, 15, 25 ve 37 °C sıcaklıklarda inkübe ettikten sonra 150 ppm kitosan içeren fosfat tamponunda (pH 6) hücre süspansiyonları sayılmış ve antimikrobiyal aktivitenin sıcaklıkla orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir. 25 ve 37°C'de yapılan çalışmada E. coli hücrelerinin sırasıyla 5 ve 1 saatte tamamen yok olduğu; daha düşük sıcaklıklarda (4 ve 15°C) ise E. coli miktarının ilk 5 saatte bir miktar azaldığı ve daha sonra değişmediği gözlemlenmiştir. Araştırmacılar, antimikrobiyal aktivitedeki düşüşün, daha düşük sıcaklıklarda kitosan ve hücre arasındaki etkileşimin azalmasından kaynaklandığını ifade etmişlerdir [36].

Demir ve ark., farklı molekül ağırlıklarındaki kitosanın pamuklu kumaşlar üzerindeki antimikrobiyal etkinliğini ve bu etkinliğin yıkamaya karşı dayanımını incelemişlerdir. %1 CH₃COOH içerisinde çözülerek hazırlanan %0,25, %0,5 ve %1'lik kitosan çözeltileri (yüksek, orta ve düşük molekül ağırlıklı) elde edilmiştir. %100 pamuklu dokuma kumaşlar, hazırlanan bu çözeltilerle emdirilmiş ve 80°C'de kurutulmuştur. Daha sonra çeşitli konsantrasyonlardaki çapraz bağlayıcı (DMDHEU - Dimetilol dihidroksietilenüre) ile emdirilerek 150 ve 160°C'de 1, 2 ve 3 dakika sürelerde fikse edilmiştir. Antimikrobiyal etkinliğin değerlendirilmesinde S. aureus, E. coli ve K. pneumoniae kullanılmıştır. Sonuç olarak, her üç kitosan konsantrasyonu için, yüksek molekül ağırlıklı kitosan ile daha yüksek antimikrobiyal etkinlik elde edildiği ortaya koyulmuştur. Ayrıca en yüksek antimikrobiyal etkinliğin, genel olarak kitosan konsantrasyonu %1 olan çözeltilerle emdirilen kumaşlarda olduğu görülmüştür. Yıkama dayanımı açısından en iyi sonuçlar, %1'lik kitosan çözeltisi ile emdirilmiş ve 160°C fiksaj uygulanmış kumaşlarda elde edilmiştir. Bu kumaşların antibakteriyel etkinliklerinin 15 yıkama sonrasında bile %75'in üzerinde olduğu anlaşılmıştır [34].

Lim ve Hudson tarafından yapılan kapsamlı çalışmaların büyük bir kısmında, kitosanın mikropların çoğalmasını engellediği ortaya koyulmuştur [37]. Çoğu bakteri türüne karşı %0,05-0,1 (w/v) arasında bir MİK değerine sahiptir; etkinliği, molekül ağırlığı ve deasetilasyon derecesinden etkilenebilmektedir [37-39].

Kitosanın antimikrobiyal mekanizması net olmamakla birlikte, birkaç olasılıktan söz edilmektedir. İlk olarak, asidik ortamda birincil amin (-NH₂) gruplarının, pozitif yüklü -NH₃⁺ gruplarına dönüşerek mikropların yüzeyindeki negatif yüklü kalıntılarla (hücre zarının bileşiminde bulunan fosforil ve fosfolipidler) elektrostatik etkileşime girdikleri kabul edilmektedir. Bu etkileşim, hücre zarına zarar vermekte ve hücre geçirgenliğinde büyük değişikliklere neden olmaktadır; böylece bakterilerin beslenmesi için gerekli olan besinler hücre dışına sızmakta ve hücre ölümü gerçekleşmektedir [1,34]. İkinci mekanizma olarak, kitosanın (özellikle yüksek molekül ağırlığına sahip) hücre yüzeyinde bir polimer tabakası oluşturduğu ve hücre için gerekli besinlerin içeri girmesini önlediği düşünülmektedir. Üçüncü mekanizma olarak, kitosanın (düşük molekül ağırlığına sahip) hücre içerisine kadar ilerleyip DNA'ya bağlandığı ve RNA ve protein sentezini engelleyerek hücrenin ölümüne yol açtığı düşünülmektedir. Son olarak, kitosanın polikasyonik yapısı dolayısıyla, hücredeki elektronegatif yüklü maddeleri absorbe ettiği, çöktürdüğü ve hücrenin fizyolojik aktivitesini deforme ederek ölümüne neden olduğu düşünülmektedir. Ayrıca hücre zarını stabilize eden toprak alkali metallerin kitosanla etkileşimi sonucu bakteriden uzaklaştırılmasının hücre ölümünü kolaylaştırdığı ifade edilmektedir [34].

Kitosanın antibakteriyel madde olarak avantajları; yüksek emicilik özelliği, nem kontrolü, yara iyileştirici özellikte artış, alerjen olmama, biyolojik uyumluluk, zehirli olmama ve biyolojik olarak parçalanabilmedir. Bu avantajlar, kitosanın gıda, tarım, tıp, eczacılık ve tekstillerdeki yeni uygulamalarda kullanılmasına imkan tanımaktadır [1,2]. Kitosan, mikroenkapsülasyon, selüloza reaktif bağlanma veya kitosanın çapraz bağlanması ile uygulanabilmektedir [2].

Kitosanın bir antimikrobiyal uygulama olarak öncelikli odağı pamuk olmuştur. Kitosanın antimikrobiyal etkisinin bazı mikroplara karşı güçlü olduğu; fakat bitim işleminin dayanıklı olmadığı ortaya koyulmuştur [37]. Kitosan, dayanıklılığının artırılması için, pamuğa DMDHEU, sitrik asit, 1,2,3,4-bütantetrakarboksilik asit (BTCA) veya glutarik dialdehit gibi kimyasallar kullanılarak çapraz bağlarla bağlanmıştır. Bazıları pamuğa buruşmazlık özelliği kazandırmada kullanılan bu kimyasallar, kitosanı hidroksil gruplarla pamuğa çapraz bağlamaktadırlar. Bu çalışmaların bazılarında, 50 yıkamaya kadar dayanıklı bir antimikrobiyal etkinlik sağlandığı bildirilmiştir [40-43]. Başka bir çalışmada, çekirdekleri poli(n-bütül akrilat) ve kabukları kitosan olmak üzere nano boyutlu çekirdek-kabuk partikülleri sentezlenmiş ve bu partiküller emdirme-kurutma-fiksaj işlemiyle pamuklu kumaşlara uygulanmıştır. Antimikrobiyal etkinliğin, 50 yıkamadan sonra %90'ın üzerinde azalma gösterdiği anlaşılmıştır [44,45].

Kitosan, çekmezlik sağlayan bir polimer olarak yüne uygulanmıştır; fakat bu çalışmalarda işlem görmüş yünün antimikrobiyal etkinliği değerlendirilmemiştir. Kitosanın antimikrobiyal etkinliği dikkate alındığında, uygulanan çekmezlik işleminin bir yandan da antimikrobiyal işlevsellik kazandıracağı öngörülmektedir. Yün liflerine kitosan ile muamelede, lif yüzeyinin hidrofob olması ve doğasının reaktif olmaması nedeniyle, polimerin yüzeye bağlanabilmesi için ön işlemler gerekmektedir. Bu ön işlemler; peroksit ile oksidasyon, proteaz sindirim ve plazma uygulamasıdır [1]. Hsieh ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, öncelikle yünün potasyum permanganat ile oksidasyonu gerçekleştirilmiştir; daha sonra kitosan, sitrik asit kullanılarak emdirme-kurutma-fiksaj işlemiyle yüne çapraz bağlanmıştır. Kitosanın, dayanıklı antimikrobiyal etkinlik ve çekmezlik özelliği kazandırmasına rağmen; dezavantaj olarak kumaşın tutum ve diğer bazı fiziksel özelliklerini olumsuz yönde etkilediği ortaya koyulmuştur [46].

Strnad ve ark., plazma uygulamasının bitkisel liflerin yüzey modifikasyonunda ve kitosanın yüzeye bağlanmasında kullanılabileceğini belirtmişlerdir [47]. Bu konuda yapılan bir çalışmada, plazma uygulamasının kitosanla muamele görmüş pamuklu kumaşların antimikrobiyal etkinliklerini artırıcı etki yaptığı ortaya koyulmuştur. Hidrofil yapıdaki bitkisel lifler ile hidrofob polimer kompozitler arasındaki uyumu güçlendiren plazma uygulamasının, selülozun yüzeyindeki aktif fonksiyonel grup sayısını arttırdığı ve dolayısıyla daha fazla miktarda kitosanın yüzeye tutunduğu ifade edilmektedir. Bu durumda, antimikrobiyal etkinliği sağlayan daha fazla amino grubu söz konusu olmaktadır [48-50]. Amino gruplarının artması, protonlanmış amino grubunun bakterinin biyoplazmasıyla karşılaşma olasılığını arttırmakta ve dolayısıyla antibakteriyel etkinliği arttırmaktadır [50].

Esas kitosanın yanı sıra, birkaç kitosan türevi sentezlenmiş ve tekstillerde antimikrobiyal maddeler olarak kullanılmıştır. Bunlar kito-oligosakkarit, N-(2-hidroksi)propil-3-trimetilamonyum kitosan klorür, N-p-(N-metilpridino)metilatlanmış kitosan klorür ve N-4-[3-(trimetilamonyo)propoksi]benzilat kitosan klorürdür. Bu türevlerin çoğu, antimikrobiyal etkinlik sağlaması için kuaterner amonyum grubu içermektedir. Başka bir türev O-akrilamidometil-N-[(2-hidroksil-3-trimetilamonyum)propil] kitosan klorürdür. Akrilamidometil grubu lif reaktiftir ve pamuktaki selülozla kovalent bağ yapabilmektedir; böylece mükemmel bir dayanıklılık elde edilmektedir [1]. Kenawy ve ark.'nın yaptığı çalışmada, birkaç bileşik kitosanın reaktif amino grubuna bağlanmıştır. Bu

modifiye kitosanların, mikroplara, özellikle mantar türlerine, karşı son derece etkili oldukları görülmüştür [51].

Kitosanın pamuk ve polyesterde kullanımını kapsayan bu aktif araştırmalar ve yeni patentlere rağmen; kitosan, henüz bütün ticari tekstil ürünlerinde bitim işlemi maddesi olarak kullanılmamaktadır. Diğer faktörlerden ziyade kötü tutum, kitosanın tekstillerde uygulanmasını kısıtlıyor olabilir. Bununla birlikte, bir İsviçre firması olan Swicofil, kompozit bir kitosan ve viskoz lifi, Crabyon®, üretmektedir. Bu lif, dayanıklı bir antimikrobiyal etkinliğe sahiptir ve çeşitli tekstil ürünleri için uygundur. Ayrıca kitosan, lif halinde çekilebilmektedir; fakat tıbbi ürünlere (örneğin gazlı bezler, cerrahi iplikler ve yara pansuman malzemeleri) uygulanmasının sınırlı olduğu görülmektedir [1].

F. YENİLENEBİLİR N-HALAMİN ve PEROKSİASİTLER

N-halaminler, nitrojen ve bir halojen arasında bir veya iki kovalent bağın olduğu (N-X) heterosiklik organik bileşiklerdir; burada sözü edilen halojen genellikle klor olmaktadır. Farklı stabilitedeki N-Cl bağları, amin, amid ve imid gruplarının seyreltik sodyum hipoklorit çözeltisinde klorlanmasıyla oluşturulabilmektedir. N-halaminler, çok sayıda bakteri, mantar ve virüse karşı etkili biyositlerdir [20].

Bitim işleminin klor içeren N-halamin bileşiklerini kullanarak yenilenebilir hale getirilmesi, dayanıklı antimikrobiyal bitim işlemi sağlanması amacıyla araştırılmış bir yöntemdir. N-halamin bileşiklerini, su arıtmada kullanılan geniş spektrumlu dezenfektanlardır ve antimikrobiyal etkinlikleri, halamin bağının (N-Cl) oksidatif özelliğinden ve N-Cl bağındaki klorun hidrojen ile elektrofilik yer değiştirmesinden ileri gelmektedir. Bu reaksiyon su ile gerçekleştirilebilir ve sonuçta mikroorganizmalardaki alıcı bölgelere bağlanabilen Cl^+ iyonları transfer edilir. Bu durum, mikroorganizmalarda enzimatik ve metabolik prosesleri engeller; böylece mikroorganizmalar öldürülür [1,20]. N-halamin bağının (N-Cl) N-H bağına dönüştüğü bu reaksiyon tersinirdir. Aktif olmayan madde, yıkama sırasında ağartma çözeltisinde klorla yeniden yüklenmekte ve antimikrobiyal özellik yenilenmektedir (Şekil 12a). Bu yenilenme yaklaşımı, ilk olarak 1998'de Sun ve Xu tarafından pamuk uygulaması için önerilmiş ve gösterilmiştir. O zamandan beri, farklı heterosiklik N-halamin bileşiklerini, naylon, polyester, pamuk liflerine ve keratinli liflere kovalent olarak bağlanmış veya selülozik kumaşlar ve sentetik kumaşlara aşılmıştır. Çoğu durumda, yıkamayla ve substratların klor içeren sulu çözeltilerde yeniden yüklenmesiyle, güçlü ve yenilenebilir antimikrobiyal etkinlik sağlanmıştır [1].

a, Yenilenebilir N-halamin



b, Yenilenebilir peroksiasitler



Şekil 12. N-halamin bileşikleri (a) ve peroksiasitler (b) kullanılarak yapılan yenilenebilir antimikrobiyal uygulamaları [1]

Li, N-halamin uygulamasında, kumaş yüzeyinde kovalent olarak bağlanmış N-halaminlere ilave olarak, önemli miktarda yüzeyle tutunmuş klor (veya diğer halojenler) da kaldığını belirtmiştir. Yüzeyle tutunan halojen (örneğin klor), istenmeyen kokuya ve kumaşlarda renk solmasına neden olarak, tekstil endüstrisinde böyle ümit verici bir antimikrobiyal sisteminde problem meydana getirmektedir. Bu problemin aşılması amacıyla, bağlanmamış klorun (veya diğer halojen) kumaş yüzeyinden uzaklaştırılması için, bir azaltma aşaması (örneğin sodyum sülfite ile) uygulanmıştır [52].

N-halamin bileşiklerinin antimikrobiyal etkinliğinin ve dayanıklılığının artırılması amacıyla, yıkama dayanımı mükemmel bir kaplama elde edilmesi için, selüloz liflerinde uygun koşullar altında polimerleşen vinil reaktif grup içeren N-halamid monomerlerinin sentezi ile ilgili araştırmalar da yapılmıştır [20].

Çok sayıda tekstil materyali ve lif, N-halamin fonksiyonel grupları tarafından kopolimerizasyon vasıtasıyla modifiye edilmiştir. Worley ve ark., bir N-halamin öncü maddesi, 3-(2,3-dihidroksipropil)-5,5-dimetilimidazolidin-2,4-dion, sentezlemişlerdir [53]. Bu madde, BTCA'nın çapraz bağlayıcı madde olarak kullanılması vasıtasıyla pamuklu kumaşlara kimyasal olarak bağlanabilen iki hidroksil grubu içermektedir. Sayısız hidroksil grubu içeren pamuk selülozu, BTCA ile reaksiyona girerek ester bağları oluşturmaktadır. Daha sonra N-halamin öncü maddesi esterleşme yoluyla BTCA ile reaksiyona girmektedir. Hidantoin halkarındaki amid nitrojen, seyreltik çamaşır suyuna maruz kaldığında N-halaminlere dönüşmektedir. Worley ve ark. tarafından sentezlenen bu N-halamin öncü maddesi ile işlem görmüş pamuklu kumaşların antimikrobiyal özellik kazandıkları ve mükemmel biyosidal etkinlik gösterdikleri; ancak tekrarlı yıkamadan sonra veya UV radyasyonu sonucu %70'den fazla klor kaybı olduğu ve klorlama işlemiyle yeniden klor yüklemesi yapılabileceği bildirilmiştir [54-56].

Pamuğa antimikrobiyal özellik kazandırmanın başka bir yolu, bir N-halamin siloksan monomer öncü maddesinin sentezlenmesidir. Bu madde, silanol gruplarının selülozla reaksiyona girmesini sağlamaktadır; böylece nanokompozit bir kaplama elde edilmektedir. Ayrıca N-halamin siloksan ve kuaterner amonyum tuzu siloksanın bir araya getirilmesiyle bir dizi kopolimer hazırlanmasının, bileşimdeki maddelerin antimikrobiyal etkinliklerini iyileştirdiği ortaya koyulmuştur [57].

Alternatif bir yenilenebilir antimikrobiyal bitim işleminde, iyi bilinen ve hastanelerde kullanılan güçlü bir dezenfektan olan peroksiasetik asit gibi peroksiasitler kullanılmaktadır. Peroksiasitler, mikropların etkisizleştirilmesinde karboksilik aside dönüştürülmektedirler; fakat bir yükseltgen (örneğin hidrojen peroksit) ile reaksiyona girerek yenilenebilmektedirler (Şekil 12b) [1]. Huang ve Sun, BTCA veya sitrik asidin pamuklu kumaşlara, buruşmazlık bitim işlemine benzer olan emdirme-kurutma-fiksaj işlemi ile aşılmasının elverişli olduğunu ortaya koymuşlardır [58,59]. Aşılma polikarboksilik asit, gereken karboksilik gruplarını oluşturmuştur; bu gruplar daha sonra bir oksijen ağartma banyosunda [58] veya güçlü bir yükseltgen olan sodyum perborat ile [59] peroksiasitlere dönüştürülmüşlerdir. Böyle bir bitim işlemi, polyester kumaşlara da uygulanabilmektedir [60]. Peroksiasitlerin, kumaşın depolanması sırasında uzun süreli olarak kumaşta kaldıkları; fakat birkaç yıkama ve yeniden yüklenme döngüsünden sonra, antimikrobiyal etkinlikte azalma olduğu görülmüştür [58,59]. Liesenfeld ve ark., hidrojen peroksiti özel bir binderle birleştirerek, yumuşatıcı ve kayganlaştırıcı gibi normal bitim işlemi maddeleriyle eş zamanlı olarak pamuklu süprem kumaşlara emdirme-kurutma yöntemiyle uygulamışlar ve işlem görmüş kumaşların yıkamadan önce ve 25 yıkamadan sonra çeşitli bakteri türlerine karşı gösterdikleri antimikrobiyal etkinliklerini değerlendirmişlerdir. İşlem görmüş

kumaşların, hem yıkama öncesi hem 25 yıkama sonrası çalışmada kullanılan bütün bakteri türlerine karşı mükemmel antimikrobiyal etkinlik (AATCC 100 test metoduna göre %99,99'un üzerinde) gösterdikleri; kumaşların 25 yıkamadan sonra antimikrobiyal özelliklerinde hiç kayıp olmadığı sonucuna varmışlardır [61].

G. BOYALAR

Tekstil endüstrisinde kullanılan bazı sentetik boyalar, örneğin metalik boyalar, antimikrobiyal etkinlik göstermektedirler. Dolayısıyla boyama işlemi ve antimikrobiyal bitim işlemi, özel boyaların seçilmesiyle eş zamanlı olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bazı sentetik boyalar, özellikle antimikrobiyal etkinliğe sahip şekilde üretilmektedirler. Örneğin, sülfanilamidodiazonyum klorür türevlerinin indan-1,3-dion ile reaksiyonu vasıtasıyla elde edilen yeni bir azo dispers boya serisinin, yün ve naylonda mükemmel boyama ve antimikrobiyal sonuçları verdiği görülmüştür. Boyama işlemi ve antimikrobiyal bitim işleminin eş zamanlı olarak gerçekleştirilmesine ilişkin başka bir yaklaşım, biyositin boyarmaddeye bir bağlayıcı aracılığıyla kovalent olarak bağlanmasıdır. Örneğin, yeni katyonik boyalar, kuaterner amonyum grubunun amonyan-trakinoid kromofora bağlanmasıyla sentezlenmiştir. Bu boyaların antimikrobiyal etkinlik seviyelerinin, yapılarına göre çeşitlilik gösterdiği; akrilik kumaşlara uygulandıklarındaki antimikrobiyal dayanıklılıklarının ise, beş yıkamadan daha fazlası için devam etmediği görülmüştür [1].

Sentetik boyaların çoğu, insan sağlığında bazı ciddi problemlere yol açtığı ve çevresel risk taşıdığı için, son zamanlarda bitkiler ve mikroorganizmalar olmak üzere iki doğal kaynaktan boya üretimi ve uygulamaları dünya çapında yaygınlaşmaktadır. Tanen, flavonoid, kinonoid gibi renklendirici materyaller içeren bitkilerin çeşitli kısımlarından ve çeşitli türdeki mikroorganizmalardan elde edilen bu doğal boyaların çoğu, aynı zamanda antimikrobiyal özelliğe ve yüksek tıbbi etkinliğe de sahiptirler [62].

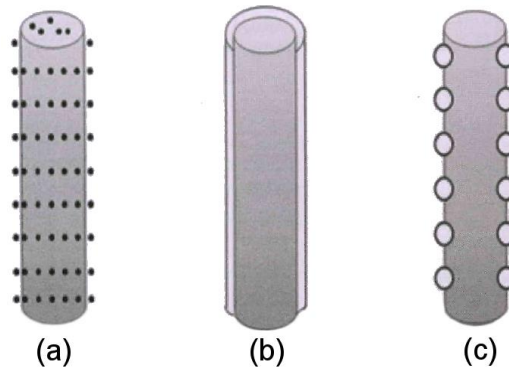
Bitkilerden üretilen bazı doğal boyalar, antimikrobiyal etkinlik açısından incelenmiştir. Kumaş ve gıda renklendirmede yaygın kullanılan bir boya olan kürkümün (zerdeçalda bulunan bir pigment) [63], *Q. infectoria* (mazı meşesi)'dan izole edilen bir boya [64] ve kuaterner amonyum grubu içeren Berberin boyarmaddesinin [65]; tekstillere bağlandıklarında dayanıklı antimikrobiyal etkinlik gösterdikleri ortaya koyulmuştur. Katyonik bir boyarmadde olan Berberin; pamuklu [65], yünlü [66] ve naylon [67] kumaşlara başarı ile uygulanmış ve bu kumaşların mükemmel antimikrobiyal etkinlik gösterdikleri gözlemlenmiştir. Gupta ve ark., on bir adet ticari doğal boyanın bazı patojenik, Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterilere karşı gösterdikleri antimikrobiyal etkinliklerini araştırmışlardır. Bu boyaların antimikrobiyal etkinliklerinin kimyasal yapılarına ve boya moleküllerinde bulunan fonksiyonel gruplara bağlı olduğunu ifade etmişler ve mikrobiyal çoğalmayı önlemede en etkilisinin tanen esaslı doğal boyalar olduğu sonucuna varmışlardır [64,68-70]. Hedge ve ark., kokum (Hindistan'da yetişen bir meyve) ağacından elde edilen *G. indica* boyasının içeriğinin tanen bakımından zengin olduğunu ve çok sayıda bakteriye karşı antimikrobiyal etkinliğe sahip olduğunu ifade etmişlerdir [71]. Çalı ve ark.; nar (*P. granatum*), soğan (*A. cepa*), kökboya bitkisi (*R. tinctorum*) ve bahçe nanesinden (*M. piperita*) elde edilen dört ticari boyarmadde ile muamele görmüş yünlü kumaşların çeşitli bakteri türlerine karşı gösterdikleri antimikrobiyal etkinliklerini değerlendirmişlerdir. Nar, soğan ve kökboya bitkisinden elde edilen boyarmaddelerle işlem görmüş kumaşların en yüksek antimikrobiyal etkinlik gösterdikleri bakteri türünün *B. subtilis* olduğu ve bakteriyel çoğalmanın sırasıyla %80, %86 ve %52 oranlarında önlendiği anlaşılmıştır. Bahçe nanesinden elde edilen boyarmaddelerle işlem görmüş kumaşların ise, en yüksek antimikrobiyal etkinliği *P. aeruginosa* bakterisine karşı %91 oranında

gösterdikleri; ikinci en yüksek antimikrobiyal etkinliğinin, *B. subtilis* bakteri türüne karşı %88 oranında olduğu gözlemlenmiştir [72].

Mikroorganizmaların pigment üretebilen türleri mevcuttur; bu pigmentler, önemli ikincil metabolitlerden bazılarıdır ve biyopigmentler olarak adlandırılırlar. Bunlardan bazıları karotenoid, melanin, flavin, kinon, prodigiosin ve daha spesifik olarak monascin, violacein veya indigodur. Araştırmacılar, bu pigmentlerin üretimi, tanımlanması, tekstillere uygulanması ve boyama ve antimikrobiyal özellikleri ile ilgili çalışmalar yapmışlardır [62]. Venil ve Lakshmanaperumalsamy, *Serratia* bakterisinin ürettiği kırmızı renk pigmentinin antibakteriyel özellik sağladığını ortaya koymuşlardır [73]. Alihosseini ve ark., *V. gazogenes* bakterisinin ürettiği kırmızı renk pigmenti ile boyanan yün, naylon, akrilik ve ipek liflerinin antibakteriyel etkinlik gösterdiklerini bildirmişlerdir [74]. Gulani ve ark., *S. marcescens* bakterisinin ürettiği kırmızı renk pigmenti; yün, ipek, naylon, pamuk ve polyester liflerinin boyanmasında kullanılmış ve bu liflerin bakteri ve mantarlara karşı etkili oldukları sonucuna varılmıştır [75]. Velmurugan ve ark., mantarlarla yaptıkları bir çalışmada, *M. purpureus*, *I. farinosa*, *E. nidulans*, *F. verticilioides*, *P. purpurogenum* mantar türlerinin ürettikleri sırasıyla kırmızı, pembe, kırmızı, sarı ve sarı renk pigmentlerini, mordanlanmış pamuklu kumaşlara ve deriye uygulamışlar ve bu uygulamanın antimikrobiyal etkinlik kazandırdığını gözlemlemişlerdir [76]. Sharma ve ark., *T. virens*, *A. alternate* ve *C. lunata* mantar türlerinin ürettikleri renk pigmentlerinin uygulandığı mordanlanmış yün ve ipek liflerinin mantarlara karşı etkili oldukları sonucuna varmışlardır [77].

IV. ANTİMİKROBİYAL UYGULAMALARI

Antimikrobiyal maddelerin tekstil materyallerine uygulanmasına ilişkin çok çeşitli metotlar mevcuttur. Günümüzde daha etkili ve dayanıklı yeni antimikrobiyal uygulama yöntemleri ve stratejileri geliştirilmeye çalışılmaktadır. Bununla birlikte, antimikrobiyal maddeler tekstillere temelde üç farklı şekilde uygulanabilmektedirler: (a) Sentetik lif üretiminde eriyikten çekim esnasında lifin yapısına katılabilmektedirler; (b) Liflerin yüzeyine kaplanarak uygulanabilmektedirler; (c) Liflere kimyasal bağlarla bağlanabilmektedirler (Şekil 13).



Şekil 13. Antimikrobiyal maddelerin tekstillere uygulanma şekilleri. (a) Sentetik lif yapısına katılma; (b) Lif yüzeyine uygulama; (c) Lif yüzeyine kimyasal olarak bağlanma [20]

Antimikrobiyal maddelerin dayanıklılığının artırılması amacıyla liflere reçineler veya çapraz bağlayıcı maddelerle uygulamalar yapılabilmektedir. Bunlar genellikle üre-formaldehit, melamin-formaldehit veya başka tür azotlu reçinelerden oluşmaktadırlar. Bu reçineler, kumaşlara uygulanan

antibakteriyel ve/veya mantar önleyici maddelerin dayanıklılığını arttırmaktadırlar [4]. Yıkamaya dayanıklı pamuklu ve naylon kumaşların patojenik bakteriler ve dermatofitik ve küf oluşturan mantarlara karşı dirençli olmalarının sağlanması için benzer bir teknik kullanılmıştır. Bu teknikte, tekstiller üre formaldehit reçinesinde merkürük asetat veya fenil merkürük asetatla (antibakteriyel ve mantar önleyici bileşikler) muamele edilmektedir [4]. Aziridinler gibi diğer reçine oluşturan maddelerin suda çözünen geçiş metal tuzları ile birlikte kullanılmasıyla, yıkamaya dayanıklı pamuklu kumaşlara antiseptik özelliği ve çürüme ve küflenmeye dirençlilik özellikleri kazandırılmıştır. Tris(ariridinil)fosfinoksitin veya N-perfloroktilaziridininin Hg^{II} , Ag^I , Zn^{II} veya Cu^{II} tuzları ile metal kompleksleri, böyle antimikrobiyal özellikli kumaşlar elde edilmesi için kullanılmışlardır [4].

A. LİF YAPISINA KATILMA

Antimikrobiyal maddelerin lif yapısına katılması, sentetik liflerde uygulanan bir yöntemdir. Aktif madde, lif çekiminin yapıldığı polimer eriyiğinin içine karıştırılabildiği gibi; lif oluşumu sırasında doğrudan life katılarak karışım elde edilebilmektedir. Bu yöntemde aktif madde fiziksel olarak lif yapısına katıldığı ve kullanım sırasında yavaş bir şekilde salındığı için oldukça dayanıklıdır [20].

Organik metali tin-titanyum tuzlarının antimikrobiyal etki sağlaması için sentetik liflere katılarak çözünmez hale getirilmesi işlemi, lif yapısına katılma uygulamalarına bir örnek olarak verilebilmektedir [4].

Nanoteknolojinin giderek önem kazandığı günümüzde, tekstil materyallerinin fonksiyonelleştirilmesinde de nano boyutlu ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Polimer nanokompozitler, buna en iyi örneklerden biridir ve antimikrobiyal maddelerin lif yapısına katılmasına ilişkin yeni bir uygulama olarak karşımıza çıkmaktadır.

Polimer nanokompozitler, polimer matrislere eriyikten lif çekimi esnasında, tanecik, tüp veya lif formundaki nano boyutlu dolgu maddelerinin karıştırılması ile elde edilmektedirler. Nano boyutlu yeni nesil biyositlerin başında nano boyutlu gümüş (Ag), titanyum dioksit (TiO_2), çinko oksit (ZnO) ve Bakır II oksit (CuO_2) gelmektedir. Nanotaneciklerin boyutları küçüldükçe spesifik yüzey alanları artmaktadır. Bu durumda mikroorganizmalarla temas yüzeyleri artmakta ve dolayısıyla antimikrobiyal etkinlikleri de artmaktadır [15].

Polimer nanokompozitler ile ilgili olarak çok çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Falletta ve ark., gümüş-poli(akrilat) grupları sentezlemişler ve bu grupları, biyomedikal uygulamalar için antimikrobiyal tekstillerin elde edilmesi amacıyla pamuk, yün ve polyester numunelerin fonksiyonelleştirilmesinde kullanmışlardır. İşlem görmüş tekstillerin, çeşitli bakteri türlerine karşı antimikrobiyal etkinlik gösterdikleri anlaşılmıştır [78]. Jasiorski ve ark., hibrid (SiO_2/Ag) silika partiküllerini öncelikle polimer matrisine katmışlar ve tekstil yüzeyine uygulamışlardır. İşlem görmüş tekstillerin antimikrobiyal etkinliklerinin iyi olduğu tespit edilmiştir [79]. Lif, toz ve film gibi katı formlarda kitosan/gümüş nanokompozitlerin elde edilmesi üzerine çalışmalar yapılmıştır [80-84]. Song ve ark., kitosan-gümüş oksit nanopartiküllerinin bir emülsiyonunu geliştirmişlerdir; bu emülsiyonun geleneksel emdirme-kurutma-fiksaj işlemiyle uygulandığı kumaşlardaki bitim işleminin dayanıklı olduğu ve etkinliğinin 20 yıkamadan sonra devam ettiği görülmüştür. Bu uygulama, tekstil endüstrisi için farklı bir antibakteriyel bitim işlemi seçeneği sunmaktadır [85]. Deng ve ark., nano TiO_2 dispersiyonlarının antibakteriyel özelliklerini ve işlem görmüş pamuklu kumaşları incelemişlerdir. Nano TiO_2 'in sulu nanodispersiyonlarının pamuklu kumaşlarda antibakteriyel bitim işlemi maddesi olarak olumlu sonuçlar verdiği görülmüştür [86]. Nigmatullin ve ark., organokilden polimer nanokompozit biyosit elde edilebildiğini ortaya koymuşlardır [87].

Polimer nanokompozitlerin tekstil uygulamaları, oldukça kapsamlı bir konudur ve bu çalışmada geniş yer verilmesi uygun olmayacağından kısaca değinilmiştir. Dural Erem ve Özcan [15] ve Gowri ve ark. [12]; çalışmalarında polimer nanokompozitlerin yapı ve özellikleri, antimikrobiyal etkinlikleri, etki mekanizmaları ve tekstil uygulamalarına ilişkin detaylı bilgilere yer vermişlerdir.

B. KAPLAMA

Yüzey kaplama işlemi, genel olarak bütün lif türlerine uygulanabilmektedir fakat uygulanan antimikrobiyal bitim işleminin yıkama dayanımı kullanılan antimikrobiyal maddenin afinitesine bağlı olmaktadır. Bu nedenle, polimerik kaplama ürünleriyle birlikte uygulanmaktadırlar; polimerler tekstil yüzeyine ne kadar güçlü bağlanırsa, bitim işleminin dayanıklılığı o kadar fazla olmaktadır. PAN lifleri gibi bazı liflerde dikkate alınması gereken bir diğer faktör ise iyon yüküdür [6].

Isquith ve ark. tarafından yapılan bir çalışma, kaplama uygulamalarına örnek olarak verilebilir. Bu çalışmada, kumaşların ve diğer yüzeylerin trialkoksilil kuaterner amonyum tuzunun hidrolizinden elde edilen ürünlerle kaplanması sonucunda, çok çeşitli mikroorganizmalara karşı etkinlik ve yıkamaya ve liçinge dayanıklılık sağlandığı ortaya koyulmuştur. Bu teknik, her türlü doğal ve sentetik kumaşa ve deriye uygulanabilmektedir. Yüzeyine silikon polimer bağlı olan materyallere karşı hassas olan Gram-pozitif ve Gram-negatif bakteriler, mayalar, algler ile dermatofitik, küf ve çürük yapan mantarlar dahil olmak üzere çeşitli mikroorganizmalara karşı etkinlik sağlanmıştır [88].

Pridin-2,5-dikarboksilik asit, dihidrik fenol ve organometalik veya metal tuzlarının polimerik kompleksinin kumaşlara veya liflere uygulanması, tabaka veya kaplamanın çeşitli biyolojik koruma sağladığı iddia edilen diğer bir örneğidir. Örneğin, pridin-2,5-dikarboksilik asit ve difenilolpropandan oluşan bir polyester, CHCl_3 içinde çözündürülmüş, tetrahidrofuranda HgCl_2 ile karıştırılmış, süzölmüş ve daha sonra kumaşlarda böcek, bakteri ve mantara dirençlilik sağlayacak bir kaplama yapılması için kullanılmıştır. Trifenilkalay klorür gibi organometalik tuzlar da polyesterde bu etkilerin sağlanması için kullanılmıştır [4].

C. KİMYASAL BAĞ İLE BAĞLANMA

Antimikrobiyal maddelerin tekstillere kimyasal olarak bağlanması, teorik olarak dayanıklı bir bitim işlemi elde edilmesi için en iyi yöntemdir. Bu yöntem selüloz, yün ve poliamid liflerinde iyi sonuçlar vermektedir. Ancak iyi sonuçlar alınabilmesi için, lif üzerinde uygun reaktif grupların olması gerekmektedir [6].

Kimyasal bağ aracılığıyla antimikrobiyal etkinlik sağlamanın çeşitli yolları mevcuttur. Liflere aşı polimeri, homopolimer ve/veya kopolimerlerin uygulanması, bu yollardan biridir. Aşı polimeri, homopolimer ve kopolimerler; kumaşlara genellikle lif üzerinde pozitif veya negatif yüklü fonksiyonel bir grup oluşturmak için bağlanmaktadırlar. Bu kumaşlar daha sonra karşı yüklü bir çözeltiye daldırılmaktadırlar. Bu konuda yapılan çalışmaların birinde, poli(2-metil-5-vinilpiridin) veya polivinilpirolidon içeren selülozik tekstillerin aşı polimerizasyonu ve daha sonra sulu potasyum iyodüre daldırılması ile kumaşların Gram-pozitif bakteriler ve dermatofitik ve küf yapan mantarlara karşı dirençli olması sağlanmıştır. Bu teknik, kumaşa antibakteriyel ve mantar önleyici özellik kazandırmak için yavaş bir şekilde iyot salınımı yapan bir materyal olan iyodofor meydana getirmektedir [4].

Başka bir kimyasal bağ ile bağlanma yöntemi, kovalent bağların oluşumuyla kimyasal lif modifikasyonudur. Liflerle kovalent bağ oluşumuna dayanan geniş spektrumlu antimikrobiyal bitim işlemine iyi bir örnek, poli(vinil alkol)ün 5-nitrofürilakrolein ile reaksiyonudur [4].

Nispeten yeni bir uygulama olan mikroenkapsülasyon da, tekstillere kimyasal bağ aracılığıyla antimikrobiyal etkinliğin kazandırıldığı yöntemlerden biridir. Antimikrobiyal maddelerin liflerin içinden kontrollü salınımının, sentetik liflerde iyi antimikrobiyal dayanıklılık sağlanması için kanıtlanmış ve uygun bir teknoloji olduğu bilinmektedir. Diğer yandan, bu teknik pamuk için yararlı değildir. Dolayısıyla bağlama ve kontrollü salınımın bir arada olduğu yeni bir sistem, yani mikroenkapsülasyon geliştirilmiştir. Bu sistemle, antimikrobiyaller pamuklu kumaşların üzerinde birçok yıkamadan sonra varlığını sürdürebilmektedir. Çünkü antimikrobiyal içeren kapsüller liflere kovalent olarak bağlanmaktadır. Bununla birlikte, kapsülün antimikrobiyalin kontrollü salınımını gerçekleştirdiğinden emin olunması gerekmektedir. Salınım olmazsa, işlem görmüş pamuklu kumaş iyi antimikrobiyal etkinlik göstermeyecektir. Salınım çok hızlı olduğu zaman, yıkama dayanımı ile ilgili problem yaşanmaktadır. Ayrıca kapsüllerin kumaşlarda yaygın olarak uygulanan proseslere karşı dayanıklı olmaları ve kumaşların tutum ve diğer özelliklerinde herhangi bir değişime neden olmayacak kadar küçük olmaları gerekmektedir. Bu sistemle işlem görmüş pamuklu kumaşlar, 100 yıkamadan sonra bile mükemmel antimikrobiyal özellikler sergilemektedirler [6].

V. ANTİMİKROBİYAL ETKİNLİK DEĞERLENDİRME YÖNTEMLERİ

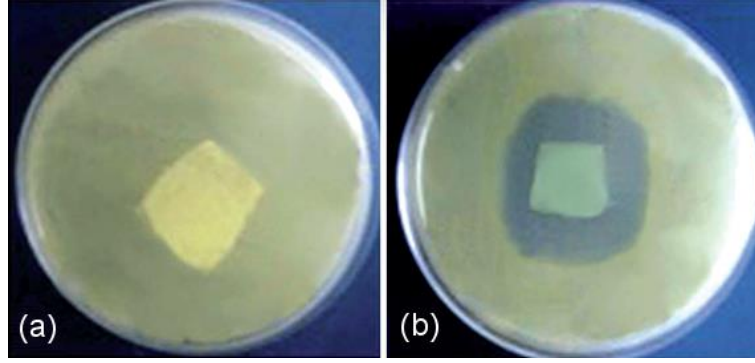
Tekstillerin antimikrobiyal etkinliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan test metotları çok çeşitlidir. Bu metotlar içinde en çok öne çıkanlar agar difüzyon testi, süspansiyon testi ve toprağa gömme testidir. Bu testlerin haricinde, literatürde bahsedilen fakat bu üç metot kadar yaygın olmayan veya özel bir tekstil ürününe ya da mikroorganizma türüne odaklı bazı yöntemler mevcuttur; bu yöntemlerin uygulanması, avantaj ve dezavantajlarına kısaca değinilmiştir.

A. AGAR DİFÜZYON TESTİ

Agar difüzyon testi; AATCC 147 (Amerikan Tekstil Kimyagerliği ve Renk Uzmanları Birliği) [89], JIS L 1902 (Japon Endüstri Standartları) [90] ve SN 195920 (İsviçre Normları)'nı [91] içermektedir. Bunlar sadece nitel testlerdir, fakat uygulaması kolaydır ve antimikrobiyal etkinliğin varlığının çok sayıda numunede gözlemleneceği durumlar için en uygun olan testlerdir [1]. Bakteriler ve mantarlar için hızlı bir test metodudur, test koşullarında çeşitlilik avantajı vardır [2].

Bu metotta, besi yerine önceden hazırlanmış olan bakteri konsantrasyonları dökülmekte ve ardından 25 mm çapındaki kumaş numuneleri yerleştirilmektedir. Numuneler 37 °C'de 24 saat bekletilmektedir. Daha sonra kumaş etrafında oluşan çap (engelleme bölgesinin çapı) ölçülmekte ve kumaş numunesinin etkinliği mm cinsinden tespit edilmektedir [92]. Şekil 14'de antimikrobiyal işlem görmüş kumaş numunesine uygulanan agar difüzyon testi sonucunda oluşan engelleme bölgesi görülmektedir. Antimikrobiyal maddenin tekstile sıkı bir şekilde (örneğin kovalent olarak) bağlanması, onun agar içine difüzyonunu önlemektedir; dolayısıyla engelleme bölgesinin oluşması beklenmez [1]. Bu durumda agar difüzyon testi, bir antibakteriyel maddenin kumaştaki ortamına dağılılırlığına dayandığı için, lifin gerçek antibakteriyel etkinliğini ölçmemektedir [4]. Antimikrobiyal madde agar

içine yayılırsa, belirgin bir engelleme bölgesi oluşmaktadır ve bu bölgenin büyüklüğü, antimikrobiyal etkinliğin gücünü veya aktif maddenin salınım hızını göstermektedir [1].



Şekil 14. Antimikrobiyal işlem görmemiş (a) ve görmüş (b) kumaş numunelerine agar difüzyon testinin uygulanması [93]

B. SÜSPANSİYON TESTİ

Bu test tipi, AATCC 100 [94], JIS L 1902 [90] ve SN 195924'yi [95] içermektedir; bunlar sayma testi olarak da isimlendirilmektedirler. Bu metotlarda, antimikrobiyal bitim işlemine dair nicel değerler elde edilmektedir, fakat agar difüzyon testlerine göre daha çok zaman almaktadırlar [1]. Biyosit ve biyostat arasında ayırım yapılabilmektedir. Ancak sadece bakteriler için olması, zaman alıcı ve pahalı olmaları dezavantajlarıdır [2]. Genellikle bir çoğalma ortamındaki bakteri aşısının az bir kısmı (örneğin 1 ml) uygun büyüklükteki kumaş numunesi tarafından hiç sıvı bırakmaksızın absorbe edilmektedir. Bu, kumaş ve bakteriler arasında yakın temas olmasını sağlamaktadır. Aşılınmış kumaşlar kapalı kavanozlarda 37 °C veya 27 °C'de 24 saate kadar bekletildikten sonra, kumaştaki bakteriler ayrıştırılmakta ve toplam bakteri sayısı, agar besi yerinde sıralı seyreltme ve kaplama yapılarak belirlenmektedir. Azalma yüzdesi olarak ifade edilen antimikrobiyal etkinlik, başlangıçtaki popülasyon büyüklüğünün bekleme sonrasındaki popülasyon büyüklüğüyle karşılaştırılması aracılığıyla hesaplanmaktadır. Bakteri sayısında gözlemlenen azalmanın gerçekten antimikrobiyal etkinlikten kaynaklandığının saptanması için, her deneyde uygun kontrollerin (örneğin antimikrobiyal haricinde fakat benzer bir işlem görmüş numuneler) yapılması gerekmektedir. Hesaplama denkleminin seçilmesi önemli olabilmektedir. İki farklı denklemin, aynı veri grubu için çok farklı sonuçlar verebildiği gözlemlenmiştir [1].

AATCC 100, işlem görmüş tekstil materyallerinin antimikrobiyal etkinlik derecesinin belirlenmesi için uygulanan nicel bir yöntemdir. Bu yöntemde Gram-pozitif ve Gram-negatif bakterileri kullanılmaktadır [2]. Numuneler, alanı yaklaşık olarak 1 cm² olan kareler şeklinde kesilmekte ve teste hazır hale getirilmektedirler. Daha sonra 121 °C sıcaklık 1,5 atm basınçta 15 dakika bekletilerek steril hale getirilmektedirler. Test numunesinin yanı sıra, işlem görmemiş bir numune ve antimikrobiyal aktivitesinden emin olunan bir kontrol numunesi ile de çalışılmalıdır. Numunelere ekim yapıldıktan sonra 37 °C'de 48 saat beklenmektedir. Numune, mikroorganizma yoğunluğunun 10⁵ CFU/ml olduğu 1 ml çözelti ile ıslatılmaktadır (CFU: Koloniyi oluşturan birim sayısı). Kumaş-organizma teması, vida kapaklı tüpler içinde gerçekleşmektedir ve bu temas, deney planında belirlenen süre boyunca devam etmektedir. Vida kapaklı tüpten çıkarılan kumaş numunesi nötralizasyon çözeltisi içine atılarak iyice karıştırılmaktadır. Ardından nötralizasyon çözeltisi belli dilüsyonlara seyreltilerek katı besi yeri üzerine ekilmektedir. Bu işlem, bakteri sayısının sayılabilecek düzeye indirilmesi için yapılmaktadır. Ekim yapılan tüm petripler, 37 °C'de 48 saat bekletilmekte ve daha sonra sayım yapılmaktadır. İlgili

dilüsyonlardaki üreme miktarları, üreyen koloni sayısının dilüsyon oranı ile çarpılmasıyla belirlenmektedir. İlgili antimikrobiyal maddenin etkinlik değerinin yüzde olarak hesaplanması için kullanılan formül Eş. 1’de verilmiştir.

$$R (\%) = 100 (B-A)/B \quad (1)$$

Bu formüldeki R, oransal azalmayı; B, başlangıç anında numune ile temas etmiş olan çözeltideki organizma sayısını; A ise, numune ile temas etmiş olan nötralizasyon çözeltisi içinde bulunan organizma sayısını ifade etmektedir [92].

Süspansiyon testlerinin genellikle bakteriyel çoğalmayı teşvik eden yapay koşullar altında (örneğin aşıda zengin besinlerin olması ve test kumaşlarının neme doygun olması) gerçekleştirildikleri dikkate alınmalıdır. Testlerdeki nem de biyositin etki etmesi için esastır. Sonuç olarak, genellikle antimikrobiyal etkinliğin çok güçlü olması dolayısıyla çarpıcı sonuçlar (örneğin, deneyde bakteri hücrelerinin %99’dan fazlası öldürülmekte) elde edilmektedir. Bununla birlikte, böyle koşullar tekstil ürününün normal kullanımı sırasında nadiren oluşmaktadır. Antimikrobialların normal kullanım koşulları altındaki etkileri, bugüne kadar yapılan çalışmaların çok azında incelenmiştir. JIS L 1902 metodu, gerçek hayattaki durumun en yakın şekilde taklit edilmesi için, aşırı seyreltilmiş besi ortamında bekletilmiş bakteri hücrelerinin kullanılmasını (besin seviyelerinin kısıtlanması için) önermektedir. ISO (Uluslararası Standartlar Örgütü), sulu bir süspansiyon oluşturulmadan, bakterilerin tekstillerin yüzeyine basıldığı bir test metodu (ISO 20743) geliştirmiştir. Basılan numuneler nemli koşullar altında 20 °C’de belirli bir süre (18-24 saat) bekletilmektedirler. Daha sonra yaşayan hücreler sayılmaktadır [1].

C. TOPRAĞA GÖMME TESTİ

Toprağa gömme testleri, tekstillerin küf ve çürüğe karşı dirençliliğinin değerlendirilmesi için gerçek açık hava maruziyetinin yerine oldukça sık kullanılmaktadır [4]. Siu, toprağa gömme metodunun (kumaşların gerçek açık hava maruziyeti ile karşılaştırıldığında) çok etkili olduğunu; toprak sıcaklığı, nem miktarı, topraktaki besinler gibi faktörler ve test sonuçlarının değişkenliğinin yüksek olmasına neden olduğu bilinen diğer faktörler göz önünde bulundurulurken dikkatli bir şekilde yorumlanması gerektiğini ifade etmiştir [96].

Numuneler 28 güne kadar, kaplamalar ve plastikler için daha uzun süre, gömülü kalmaktadırlar. Kopma mukavemeti veya ağırlık kaybına bakılmaktadır. Kontrol numuneleri yaklaşık olarak 7 gün içinde çürümelidir. En sade test metodudur. Ancak uzun sürmektedir ve aynı zamanda pahalıdır [2].

D. DİĞER METOTLAR

Tekstillerde antimikrobiyal etkinliğin değerlendirilmesinde kullanılan fakat yaygın olmayan testlerden biri olan Warburg solunum testi, bakteriyel fonksiyonlardan sadece biri olan oksijen alımını ölçmektedir; dolayısıyla bitim işleminin anaerobik (oksijensiz solunum yapan) bakteriler veya diğer bakteriyel fonksiyonlar üzerindeki etkisini gösterememektedir. Liflerin mantar önleyici etkilerinin ölçülmesinde, agar difüzyon metodu ve manometrik teknik için de benzer dezavantajlar mevcuttur. Karışık mantar kültürleri, açık havaya maruz kalan kumaşları yalnız mantara göre daha çok temsil etmesine rağmen, dikkatli seçilmelidir; mantarla sinerjik ve/veya antagonistik (zıt) etkiler söz konusu olabilir [4].

Başka bir yöntem olan doymuş atmosfer testinde, numunelere karışık bir spor süspansiyonu (mantar) püskürtülmekte ve suda tutulmaktadır. Organizmalar karbonunu test edilen materyalden almalıdır. Mikroskop kullanılarak görsel değerlendirme yapılmaktadır. Özellikle mantar veya mayaların testi için uygundur. Bekleme süresinin uzun olması ise bu testin dezavantajıdır [2].

Diğer yöntemlerden perfüzyon tekniğinin avantajı, üç kumaş numunesinin aynı anda değerlendirilebilmesi ve mantar çoğalmasını önleme kabiliyetleri bakımından birbirlerine göre sıralanabilmesidir. Majör testi, yarı nicel bir yöntemdir ve sadece ürolitik mikroorganizmaların değerlendirilmesinde kullanılabilirdiği için kapsamı sınırlıdır. Quinn ve Lashen testleri nicel testlerdir ve sadece kumaşın sterilizasyondan önceki ön kurutması ve aşılama ve bekletmeden (kuluçka dönemi) sonra kumaş üzerinde kalan bakteri yüzdesini belirleme yöntemleri bakımından farklılık göstermektedirler. Kavanoz testi, etkinlik ve ticari kabul için, Çevre Koruma Kurumu (EPA), kimyasal olarak modifiye edilmiş tekstillerin küf ve çürüğe karşı dirençliliğinin kanıtlanması için 28 gün süreli kavanoz testini en güvenilir test olarak kabul etmektedir [4].

AATCC 30 [97], işlem görmüş tekstil materyallerinin mantar önleyici özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır ve dört metot içermektedir. Metotlardan birinde, kumaşın mantar içeren toprağa gömülmesinin ardından özelliklerinin test edilmesi söz konusudur. İkinci metotta, selüloz kumaş agar besi yerinde *C. globosum*'a maruz bırakılmakta ve sonrasındaki çoğalma görsel olarak saptanmaktadır. Üçüncü metotta, tekstil materyali agar besi yerinde *A. niger*'e maruz bırakılmakta ve mantar çoğalması görsel olarak belirlenmektedir. Dördüncü metotta ise, tekstil materyalleri bir nem kavanozunda mantar sporlarının karışımına maruz bırakılmakta ve tekstil materyali üzerindeki çoğalma görsel olarak saptanmaktadır. AATCC 174 [98], halı numunelerinin mantar önleyici etkisinin nitel olarak değerlendirilmesinde kullanılan bir yöntemdir. Test prosedürü AATCC 147, 100 ve 30'dakine benzemektedir [2].

VI. SONUÇ

Tekstil piyasasında antimikrobiyal ürünlere olan ilginin artmasına bağlı olarak ortaya çıkan yüksek talebin karşılanması için, firmalar çeşitli antimikrobiyal maddeler ve uygulama yöntemlerini kullanarak geniş bir ürün yelpazesi oluşturmuşlardır. Bu ürünlerde sıklıkla kullanılan antimikrobiyal maddeler, bu çalışmada da ele alındığı üzere, metaller ve metal tuzları, kuaterner amonyum bileşikleri (QAC), poliheksametilen biguanidler (PHMB), triklosan, kitosan, yenilenebilir N-halamin ve peroksiasitlerdir. Bunların dışında, boyama işlemi ve antimikrobiyal bitim işleminin eş zamanlı olarak yapılabilmesi için, antimikrobiyal özellikli doğal veya sentetik boyaların kullanımı da söz konusudur. Kontrollü salınım mekanizması, yenilenme prensibi ve engelleme veya bloke etme etkisi olmak üzere üç antimikrobiyal mekanizması mevcuttur ve antimikrobiyallerin çoğu kontrollü salınım mekanizmasına göre çalışmaktadırlar. Antimikrobiyal maddeler, tekstillere sentetik lif çekimi esnasında eriyik içine karıştırılarak veya doğrudan life katılarak, kaplama yoluyla veya kimyasal olarak bağlanmak suretiyle uygulanabilmektedirler. Antimikrobiyal maddelerin etkinliklerinin değerlendirilmesinde kullanılan test metotlarından en yaygın olanları agar difüzyon testi, süspansiyon testi ve toprağa gömme testidir. Ayrıca literatürde yer verilen fakat bu sayılanlar kadar yaygın olmayan test metotları hakkında da kısaca bilgi verilmiştir. Antimikrobiyal maddelerin etkinlikleri ve dayanıklılıkları; antimikrobiyalin kimyasal yapısına, uygulandığı tekstil materyalinin türüne ve hammaddesine ve uygulama yöntemine bağlıdır. Tekstil materyalleri periyodik olarak yıkama işlemine maruz kaldıkları için, antimikrobiyal tekstil uygulamaları özellikle yıkamaya karşı dayanıklı olmalıdır. Bütün bunların dışında, çevre ve sağlık faktörlerinin yüksek hassasiyetle göz önünde

bulundurulması gerekmektedir. Antimikrobiyal tekstil uygulamalarının çevreye verdiği zararın minimum düzeyde olmasına ve bakterilerin klinik kullanımlardaki belli antibiyotiklere dirençli hale getirilmemesine dikkat edilmelidir.

VII. KAYNAKLAR

- [1] Y. Gao, R. Cranston *Text. Res. J.* **78(1)** (2008) 60.
- [2] W.D. Schindler, P.J. Hauser, *Chemical Finishing of Textiles*, 1. Baskı, Woodhead Publishing, (2004).
- [3] M.E. Üreyen, A. Çavdar, A.S. Kopalalı, A. Doğan *Tekstil ve Mühendis* **15(69)** (2008) 25.
- [4] T.L. Vigo, *Protection of Textiles From Biological Attack*, M. Lewin, S.B. Sello, Handbook of Fiber Science and Technology Vol. II: Chemical Processing of Fibers and Fabrics - Functional Finishes Part A, Dekker, (1983).
- [5] R. Purwar, M. Joshi *AATCC Rev.* **4(3)** (2004) 22.
- [6] V.A. Dorugade, K. Bhagyashri *Man-Made Text. India* **53(3)** (2010) 89.
- [7] D.D. Gagliardi *Am. Dyest. Rep.* **51** (1962) 49.
- [8] J.W. Howard, F.A. McCord *Text. Res. J.* **30** (1960) 75.
- [9] R.S. Mahomed, *Antibacterial and Antifungal Finishes, Chapter IX*, H. Mark, N. S. Wooding, S. M. Atlas, Chemical Aftertreatment of Textiles, Wiley-Interscience, (1971).
- [10] T.M. Wood, S.I. McCrae, *Synergism Between Enzymes Involved in the Solubilization of Native Cellulose*, Advances in Chemistry Series, Volume 181, Chapter 10, American Chemical Society, (1979).
- [11] P.J. Radford *Am. Dyest. Rep.* **62** (1973) 48.
- [12] S. Gowri, L. Almeida, T. Amorim, N. Carneiro, A.P. Souto, M.F. Esteves *Text. Res. J.* **80(13)** (2010) 1290.
- [13] L. Windler, M. Height, B. Nowack *Environ. Int.* **53** (2013) 62.
- [14] C. Can, A. Körlü *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* **5(3)** (2011) 54.
- [15] A. Dural Erem, G. Özcan *Tekstil ve Mühendis* **20(89)** (2013) 36.
- [16] M.E. Üreyen, Ö. Gök, M. Ateş, G. Günkaya, Ş. Süzer *Tekstil ve Konfeksiyon* **20(2)** (2010) 137.
- [17] M. Diz, D. Jovic, M.R. Infante, P. Erra *Text. Res. J.* **67** (1997) 486.
- [18] M. Diz, M.R. Infante, P. Erra, A. Manresa *Text. Res. J.* **71** (2001) 695.
- [19] B. Simoncic, B. Tomsic *Text. Res. J.* **80(16)** (2010) 1721.
- [20] A.W. Pohane, P. Dhuppe *Colourage* **61(3)** (2014) 33.
- [21] J.D. Payne, *Antimicrobial Treatment of Textile Materials*, **US Patent**, Patent No: 5700742, (1997).
- [22] J.D. Payne, J.E. Yates, *Fibres Treated with Antimicrobial Agents*, **European Patent Office**, Patent No: EP1697577(A1), (2006).
- [23] Y.Q. Yang, L. Corcoran, K. Vorlicek, S. Li *Text. Chem. Color. Am. Dyest Rep.* **32** (2000) 44.
- [24] R.S. Blackburn, A. Harvey, L.L. Kettle, J.D. Payne, S.J. Russell *Langmuir* **22(13)** (2006) 5636.
- [25] A. Kawabata, J.A. Taylor *Color. Technol.* **120** (2004) 213.
- [26] A. Kawabata, J.A. Taylor *Dyes Pigments* **68** (2006) 197.
- [27] A. Kawabata, J.A. Taylor *Carbohydr. Res.* **67** (2007) 375.

- [28] S.A. Payne, *Antimicrobial Superfinish and Method of Making*, **US Patent**, Patent No: 20040077747, (2004).
- [29] J.W. Mao, L. Murphy *AATCC Review* **1** (2001) 28.
- [30] J. Lu, M.A. Hill, M. Hood, D.F. Greeson, J.R. Horton, P.E. Orndorff, A.S. Herndon, A.E. Tonelli *J. Appl. Polymer Sci.* **82** (2001) 300.
- [31] B. Goetzendorf-Grabowska, H. Krolikowska, M. Gadzinowski *Fibres Text. East. Eur.* **12** (2004) 62.
- [32] B.D. Kalyon, U. Olgun *Am. J. Infect. Contr.* **29** (2001) 124.
- [33] S.M. Iconomopoulou, A.K. Andreopoulou, A. Soto, J.K. Kallitsis, G.A. Voyiatzis *J. Contr. Release* **102** (2005) 223.
- [34] A. Demir, T. Öktem, N. Seventekin *Tekstil ve Konfeksiyon* **18(2)** (2008) 94.
- [35] A. Demir, N. Seventekin *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* **3(2)** (2009) 92.
- [36] C.S. Chen, J.C. Su, G.J. Tsai *Advances in Chitin Science* **3** (1998) 278.
- [37] S.H. Lim, S.M. Hudson *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* **43** (2003) 223.
- [38] H.K. No, N.Y. Park, S.H. Lee, S.P. Meyers *Int. J. Food Microbiol.* **74** (2002) 65.
- [39] Y. Shin, D.I. Yoo, J. Jang *J. Appl. Polymer Sci.* **80** (2001) 2495.
- [40] K.F. El-Tahlawy, M.A. El-Bendary, A.G. Elhendawy, S.M. Hudson *Carbohydr. Polym.* **60** (2005) 421.
- [41] Z.T. Zhang, L. Chen, J.M. Ji, Y.L. Huang, D.H. Chen *Text. Res. J.* **73** (2003) 1103.
- [42] S. Lee, J.S. Cho, G.S. Cho *Text. Res. J.* **69** (1999) 104.
- [43] Y.S. Chung, K.K. Lee, J.W. Kim *Text. Res. J.* **68** (1998) 772.
- [44] W. Ye, M.F. Leung, J. Xin, T.L. Kwong, D.K.L. Lee, P. Li, *Polymer* **46(23)** (2005) 10538.
- [45] W. Ye, J. Xin, P. Li, D.K.L. Lee, T.L. Kwong *J. Appl. Polymer Sci.* **102(2)** (2006) 1787.
- [46] S.H. Hsieh, Z.K. Huang, Z.Z. Huang, Z.S. Tseng *J. Appl. Polymer Sci.* **94** (2004) 1999.
- [47] S. Strnad, O. Sauperl, L. Fras-Zemljic, *Cellulose Fibres Functionalised by Chitosan*, M. Elnashar, Characterization and Application, Biopolymers (Chapter 9), Sciyo Publication, (2010).
- [48] S.H. Lim, S.M. Hudson *Carbohydr. Res.* **339(2)** (2004) 313.
- [49] M.N.V. Ravi Kumar *React. Funct. Polym.* **46** (2000) 1.
- [50] Z. Zitao, L. Cheng, J. Jinmin, H. Yanliu, C. Donghui *Text. Res. J.* **73** (2003) 1103.
- [51] E.R. Kenawy, F.I. Abdel-Hay, A. Abou El-Magd, Y. Mahmoud *J. Bioact. Comp. Poly.* **20** (2005) 95.
- [52] S. Li, *Method of Retaining Antimicrobial Properties on a Halamine-treated Textile Substrate while Simultaneously Reducing Deleterious Odor and Skin Irritation Effects*, **US Patent**, Patent No: 6576154, (2003).
- [53] X.H. Ren, H.B. Kocer, S.D. Worley, R.M. Broughton, T.S. Huang *Carbohydr. Polym.* **75** (2009) 683.
- [54] K.H. Hong, N. Liu, G. Sun, *Eur. Polym. J.* **45** (2009) 2443.
- [55] I. Cerkez, H.B. Kocer, S.D. Worley, R.M. Broughton, T.S. Huang *J. Appl. Polym. Sci.* **124** (2012) 4230.
- [56] J. Lee, R.M. Broughton, A. Akdag, S.D. Worley, T.S. Huang *Text. Res. J.* **77** (2007) 604.
- [57] F. Hui, C. Debiemme-Chouvy *Biomacromolecules* **14(3)** (2013) 585.
- [58] L.K. Huang, G. Sun *AATCC Review* **3** (2003) 17.
- [59] L.K. Huang, G. Sun *Ind. Eng. Chem. Res.* **42** (2003) 5417.
- [60] G. Sun, L.K. Huang, *Regenerable Antimicrobial Polymers and Fibers with Oxygen Bleaches*, **US Patent**, Patent No: 6962608, (2005).
- [61] B. Liesenfeld, A. Mikhaylova, D. Moore, S. Leander, W. Toreki *AATCC Rev.* **13** (2013) 37.

- [62] M.B. Kasiri, S. Safapour *Environ. Chem. Lett.* **12**(1) (2014) 1.
- [63] S.Y. Han, Y. Yang *Dyes Pigments* **64** (2005) 157.
- [64] R. Singh, A. Jain, S. Panwar, D. Gupta, S.K. Khare *Dyes Pigments* **66** (2005) 99.
- [65] T.K. Kim, Y.A. Son *Dyes Pigments* **64** (2005) 85.
- [66] G. Ke, W. Yu, W. Yu *J. Appl. Polym. Sci.* **101** (2006) 3376.
- [67] Y.A. Son, B.S. Kim, K. Ravikumar, T.K. Kim *J. Appl. Polym. Sci.* **103** (2007) 1175.
- [68] D. Gupta, S.K. Khare, A. Laha *Color. Technol.* **120** (2004) 167.
- [69] D. Gupta, A. Jain, S. Panwar *Indian J. Fibre Text. Res.* **30** (2005) 190.
- [70] D. Gupta, A. Laha *Indian J. Fibre Text. Res.* **32** (2007) 88.
- [71] M.G. Hedge, S.K. Bai, M.K. Vijayeendra *J. Tex. Asso.* **72**(4) (2011) 238.
- [72] A. Çalış, G. Yuvalı Çelik, H. Katirciođlu *Afr. J. Biotechnol.* **8**(2) (2009) 291.
- [73] C.K. Venil, P. Lakshmanaperumalsamy *Electro. J. Biol.* **5**(3) (2009) 49.
- [74] F. Alihosseini, K. Ju, J. Lango, B.D. Hammock, G. Sun *Biotechnol. Prog.* **24**(3) (2008) 742.
- [75] C. Gulani, S. Bhattacharya, A. Das *Mal. J. Microbiol.* **8**(2) (2012) 116.
- [76] P. Velmurugan, J. Chae, P. Lakshmanaperumalsamy, B. Yun, K. Lee, B. Oh *Color. Technol.* **125**(6) (2009) 334.
- [77] D. Sharma, C. Gupta, S. Aggarwal, N. Nagpal *Indian J. Fibre Text. Res.* **37** (2012) 68.
- [78] E. Falletta, M. Bonini, E. Fratini, A.L. Nostro, G. Pesavento, A. Becheri, P.L. Nostro, P. Canton, P. Baglioni *J. Phys. Chem. C* **112**(31) (2008) 11758.
- [79] M. Jasiorski, A. Leszkiewicz, S. Brzeziński, G. Bugla-Płoskońska, G. Malinowska, B. Borak, I. Karbownik, A. Baszczuk, W. Stręk, W. Doroszkiewicz, *Textile with Silver Silica Spheres: Its Antimicrobial Activity against Escherichia coli and Staphylococcus aureus*, **5th International Conference on Sol-Gel Materials**, Trzebieszowice-Poland, (2009) 330.
- [80] R.A.A. Muzzarelli, *Natural Chelating Polymers*, I. Baskı, Pergamon Press, (1973).
- [81] N.M. Morni, N.S. Mohamed, A.K. Arof *Mater. Sci. Eng. B* **45** (1997) 140.
- [82] K. Yoshizuka, Z.R. Lou, K. Inove *React. Funct. Polym.* **44** (2000) 47.
- [83] Y. Yi, Y.T. Wang, H. Liu *Carbohydr. Polym.* **53** (2003) 425.
- [84] H. Huang, Q. Yuan, X. Yang *Colloids Surf. B* **39** (2004) 31.
- [85] M.Y. Song, D.K. Kim, K.J. Ihn, S.M. Jo, D.Y. Kim *Nanotechnology* **15**(12) (2004) 1861.
- [86] H. Deng, K. Cheuk, W. Zheng, C. Wen, C.F. Xiao *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **17** (2007) 700.
- [87] R. Nigmatullin, F. Gao, V. Konovalova *J. Mater. Sci.* **43** (2008) 5728.
- [88] A.J. Isquith, E.A. Abbott, P.A. Walters *Appl. Microbiol.* **24**(6) (1972) 859.
- [89] Test Standardı, AATCC 147-2011.
- [90] Test Standardı, JIS L 1902-2008.
- [91] Test Standardı, SN 195920-1994.
- [92] S. Palamutçu, R. Keskin, N. Devrent, M. Şengül, B. Hasçelik *Tekstil Teknolojileri Elektronik Dergisi* **3**(3) (2009) 95.
- [93] A.A. Tayel, W.F. El-Trasb, O.A. Abdel-Monem, S.M. El-Sabbagh, A.S. Alsohim, E.M. El-Refai *Rev. Argent. Microbiol.* **45**(4) (2013) 271.
- [94] Test Standardı, AATCC 100-2012.
- [95] Test Standardı, SN 195924-1983.
- [96] R.G.H. Siu, *Microbial Decomposition of Cellulose, with Special Reference to Cotton Textiles*, Reinhold Publishing Corp., (1951).
- [97] Test Standardı, AATCC 30-2013.
- [98] Test Standardı, AATCC 174-2011.