



Araştırma Makalesi / Research Article
DECOLORIZATION OF AZO DYES BY THE WHITE ROT FUNGUS
Phanerochaete chrysosporium

Göksel DEMİR*, H. Kurtuluş ÖZCAN, Emine ELMASLAR, Mehmet BORAT

Istanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Avcılar-İSTANBUL

Geliş/Received: 28.11.2005 Kabul/Accepted: 25.07.2006

ABSTRACT

In this study, removal efficiencies of color, COD, copper and aromatics in different concentrations of Remazol Yellow RR Gran, Remazol Red RR Gran and Remazol Blue RR Gran were analyzed by using a White Rot Fungus, namely *Phanerochaete chrysosporium*. Color and COD removal efficiency values were compared with respect to EN ISO 7887 Standards and Turkish Water Pollution and Control Legislation limit values. For color measurements, RES parameter was applied according to the standards of European Norm EN ISO 7887. According to the results of the experimental study, even if the color removal was successful, the aromatic group, giving the color, was not decomposed totally and remained at some certain amount in the wastewater.

Keywords: Decolorization, textile dyes, white rot fungus, *Phanerochaete chrysosporium*.

BİR BEYAZ ÇÜRÜKÇÜL MANTAR TÜRÜ OLAN *Phanerochaete chrysosporium* İLE AZO BOYARMADELERİNDE RENK GİDERİMİ

ÖZET

Bu çalışmada, azo boyarmaddelerinden olan Remazol Blue RR Gran, Remazol Red RR Gran, Remazol Yellow RR Gran'ın belli oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen model atıksuda biyolojik parçalanma verimleri araştırılmıştır. Beyaz çürükçül mantarlardan olan *Phanerochaete chrysosporium* ile çeşitli konsantrasyonlardaki renk, KOL, bakır ve aromatik grup giderim verimleri incelenmiştir. Renk ve KOL giderim verimi değerleri sırası ile EN ISO 7887 ve Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği deşarj sınır değerleri ile kıyaslanmış ve renk ölçümleri için, Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre belirlenen standartlar esas alınarak, RES (Renklilik Sayısı) parametresi uygulanmıştır. Deneysel çalışmaların sonuçlarına göre, renk giderimi başarılı olsa dahi, rengi oluşturan bileşenlerden olan aromatik grubun belli oranlarda atıksu içerisinde bozunmamış halde kaldığı belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Renk giderimi, tekstil boyaları, beyaz çürükçül mantar, *Phanerochaete chrysosporium*.

1. GİRİŞ

Gerek dünyada, gerek Türkiye'de önem taşıyan bir endüstri olan tekstil endüstrisi, kullanılan hammaddelerin, kimyasal maddelerin, gerçekleştirilen işlemlerin ve her işlem için uygulanan teknolojinin çeşitliliği nedeniyle değişken bir yapıya sahiptir. Bu değişken yapı, tekstil atıksularına uygulanan arıtma teknolojilerine de yansımakta ve bundan dolayı standart bir arıtma yönteminin tekstil atıksularına uygulanması güçleşmektedir. Tekstil sektöründe birçok yardımcı

* Sorumlu Yazar/Corresponding Autor: e-mail/e-ileti: demirg@istanbul.edu.tr, tel: (0212) 473 70 70 / 17722

Decolorization of Azo Dyes by the White Rot ...

kimyasal maddenin yanında, sayısız renk ve türde boyarmadde kullanılmakta ve buna bağlı olarak gerek üretim gerekse kullanım sırasında çok miktarda renkli atıksu açığa çıkmaktadır. Oluşan renkli atıksuların doğrudan alıcı ortama deşarj edilmesi sonucunda zaten toksik olan boyarmaddeler özellikle anaerobik şartlarda daha toksik atıkların meydana gelmesine neden olmakta ve önemli çevresel problemler yaratmaktadır [1]. Günümüzde tekstil endüstrisi atıksularına uygulanan en yaygın ve standart arıtma biyolojik veya kimyasal yöntemlerdir [2].

Bazı anaerobik mikroorganizmaların boyarmaddeleri azot bağlarını indirgeyerek parçaladığı ancak biyolojik parçalanma sonunda son ürünler olarak toksik ve kanserojen bileşiklerin oluşabileceği literatürde yer almıştır [3-4]. Bununla beraber, anaerobik parçalanma ürünlerinin oksijenle teması ile renk geri dönebilir [5]. Bu problemler bakterilerle renk gideriminin büyük boyutlarda uygulanmasını sınırlamaktadır. Beyaz çürükçül mantarların, lignin, klorlu aromatik ve alifatik hidrokarbonlar, boyarmaddeler gibi parçalanması güç olan birçok maddeyi hücre dışı enzim sistemi ile parçalayabilme yeteneğine sahip oldukları bilinmektedir [1, 6]. En yaygın kullanılan beyaz çürükçül mantar türleri, *Phanerochaete chrysosporium*'un yanında *Coriolus versicolor* ve *Trametes versicolor*' dır. Mantarlar fotosentetik olmayan bitkiler olarak tanımlanır. Fotosentetik pigmentlerinin olmayışı, mantarları karbon ve enerji kaynağı olarak organik maddeyi kullanmaya zorunlu kılmıştır [7]. Organik maddeyi metabolize etme özelliği, çevre mühendisliği açısından mantarları, bakteriler kadar önemli kılar [8]. Mantarların bakterilere göre iki temel farklılığı, çok daha az rutubetli ortamlarda ve düşük pH değerlerinde gelişebilmeleridir. Bu nedenle mantarlar, çevre mühendisliği açısından kompostlaştırma tesislerinde ve bazı endüstriyel atıkların arıtımında çok önemli bir rol oynarlar. Bir beyaz çürükçül fungus olan "*Phanerochaete chrysosporium*" un toksik ve kanserojen bileşiklerin transformasyonunu katalizlediği, Basidiomycete gurubu olan bu mantarların odunsu bitkilerde bulunan yapısal polimer lignini yıkma yeteneğine sahip organizmalar oldukları ve bu tür kompleks organik bileşiklerin birçoğunu da, çoğunlukla yıkabildikleri kanıtlanmıştır [6].

Bu çalışmada Dystar firması tarafından üretilerek piyasaya verilen ve yeni boyarmaddeler olmalarından dolayı kullanımı yaygın olan azo boyarmaddelerinden olan Remazol Blue RR Gran, Remazol Red RR Gran, Remazol Yellow RR Gran'ın belirlenen oranlarda karıştırılarak elde edilen model atıksuda beyaz çürükçül funguslardan *Phanerochaete chrysosporium* ile renk, KOİ, aromatik grup ve Cu giderimi incelenmiş, elde edilen biyolojik parçalanma verimleri Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği sınır değerleri ile karşılaştırılmıştır. Renk ölçümlerinde Avrupa Normu EN ISO 7887'yi esas alan ve RES (Renklilik Sayısı) adı verilen yeni bir renk parametresi uygulanmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. *Phanerochaete Chrysosporium*

Çalışmalarda lignolitik etkinliğe sahip olan ve aromatik klorlu bileşiklerin yıkımında rol oynayan Basidiomycetes sınıfına giren beyaz çürükçül funguslardan *Phanerochaete chrysosporium ME 466* kullanılmıştır. *Phanerochaete chrysosporium ME 466*'nın sürekliliğini muhafaza edebilmek için her 7 günde bir yatkı malt agarlara (3,9 g potato dextrose agar + 1,5 g agar /100 ml destile su) ekimleri yapılmış ve 37 °C de 6-7 günlük inkübasyon sonrasında elde edilen kültürler çalışmalarda kullanılmak üzere +4 °C de muhafaza edilmiştir.

2.2. Mantar Miselyumlarının Kültürlenmesi

10 g Malt Ekstrakt Broth 0,5 L destile su içerisinde çözüldükten sonra 115 °C ve 1,5 atm basınç altında 10 dakika süreyle sterilize edilmiştir. Sterilizasyonu yapılmış olan bu ortama petri kaplarında (9 cm çaplı) ekili halde bulunan 6 günlük *Phanerochaete chrysosporium* kültüründen 2 petri kutusu 100 ml steril malt extract broth içerisinde Braun marka karıştırıcı yardımıyla

homojenize edilerek steril koşullarda ilave yapılmıştır. Ekim işleminden sonra 3-4 gün süreyle 37°C'de [1, 9] inkübe edilerek çoğaltılmış olan kültürler 0,45 µm çaplı steril Milipore cam filtreden süzülerek yaş mikroorganizma ağırlığı olarak ürün elde edilmiştir. Çalışmalarda biyokütle olarak kesikli reaktörler için 100 ml sıvı besiyerine 1 gr yaş ağırlık olarak mikroorganizma eklenmiştir.

2.3. Temel Besiyerlerinin Hazırlanması

Çalışmalarda temel besiyeri olarak Fu-Ming Zhang ve diğerleri [10] tarafından önerilmiş olan besiyeri kullanılmıştır. Buna göre besiyeri, 2 g/L glikoz, 3 mg/L MnCl₂, 4 mg/L FeSO₄.7H₂O, 40 mg/L MgSO₄.7H₂O den oluşmaktadır. Hazırlanışı Bölüm 2.4'de verilen fosfat tamponundan, 250 ml ilave edilerek pH 5'e ayarlanmıştır. Çok düşük miktarlarda olan besiyeri bileşenleri önce stok çözeltiler şeklinde hazırlanmıştır. Daha sonra yukarıda verilen miktarlarda olacak şekilde stok çözeltilerden kullanılmıştır. Besiyerlerine boyarmaddelerin ilave edilmesinde de aynı yöntem izlenmiştir. Buna göre: hazırlanan konsantr stok boyarmadde çözeltilisinden istenilen miktarlar temel besiyerine ilave edilerek istenilen çalışma konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Son işlem olarak pH kontrolü yapılmıştır. Temel besiyeri bileşenleri ve stok boyarmadde çözeltisi 121 °C ve 1,5 atm basınç altında 15 dakika süreyle sterilize edilmiştir.

2.4. pH Ayarlamada Kullanılan Fosfat Tamponun Hazırlanışı (0,1M)

26,63 g tripotasyum fosfat (K₃PO₄) 500 ml destile suda çözüldükten sonra 12,5 ml konsantr fosforik asit (H₃PO₄) ilave edilerek son hacim yine destile su ile 1 L'ye tamamlanmıştır. Bu tampon çözeltiden temel besiyerinin 1 L'sine 250 ml kullanılmıştır

2.5. Sentetik Atıksuyun Özellikleri

Renk ve kirlilik yükü giderim çalışması yapılan atıksu, Bölüm 2.3'de içeriği verilen besiyerine hazırlanan konsantr stok boyarmadde çözeltilerinden (Remazol Blue RR gran, Remazol Yellow RR gran, Remazol Red RR gran karışımı) istenilen miktarlarda (50mg/L, 25mg/L, 10mg/L) ilave edilerek hazırlanmıştır. Karışımda kullanılan boyarmadde oranları % 55 R. Yellow, %33 R. Red ve % 12 R. Blue olarak ayarlanmıştır.

2.6. Renk Ölçümleri

Çalışmalarda renk ölçümleri için, Avrupa Normu EN ISO 7887'ye göre belirlenen standartlar temel alınarak RES parametresi seçilmiştir. Renk ölçümlerinde görünür ışık spektrumu çerçevesinde çalışan Novespec II marka spektrofotometre kullanılmıştır. Remazol Yellow RR gran için 436 nm'de , Remazol Red RR gran için 525 nm'de, Remazol Blue RR gran için 620 nm'de ölçme yapılarak sonuçlar RES sayısına dönüştürülmüştür. Renk giderim işleminden geçmiş olan atıksu numunesi 11000 devir/dakika'da 10 dakika süre ile santrifüj edilmiştir [11]. Avrupa normuna göre belirlenen limitler 436 nm (Sarı) için 7 m⁻¹, 525 nm (Kırmızı) için 5 m⁻¹, 620 nm (Mavi) için 3 m⁻¹ dir.

Spektral Absorbsiyon değeri λ, aşağıdaki şekilde hesaplanmıştır [12,13]:

$$\lambda = \frac{A}{d} f \quad (1)$$

A: λ dalga boyunda su numunesinin ekstinksiyonu

d: Işık Yolu Mesafesi (mm)

f: Spektral Absorbsiyon değerini 1/m biriminde elde etmek için faktör, burada f= 1000

Decolorization of Azo Dyes by the White Rot ...

Yukarıdaki ifadeler kullanılarak bir renk parametresi olan RES aşağıdaki bağıntıdan elde edilmiştir:

$$RES = 100 \cdot (E_{\lambda} / d) \quad (2)$$

E_{λ} : Ekstinksiyon (belirli dalga boyunda)

d : Işık Yolu Mesafesi (mm)

Bu durumda RES birimi m^{-1} olmaktadır. Tüm bu ifadelerde Lambert-Beer kanunu geçerlidir.

2.7. KOİ, Aromatik Grup ve Metal Analizleri

KOİ deneyleri APHA 5220 B'de belirtilen standart metot (açık reflux, titrimetrik metot) uygulanarak gerçekleştirilmiştir [14]. Aromatik grup analizleri, Jenway marka 6105 UV/vis. Spektrofotometre kullanılarak, 280 nm'de gerçekleştirilmiştir [15]. Çalışmalarda Remazol Blue RR Gran'ın yapısında mevcut olan % 2 oranındaki bakırın mantarlar tarafından giderim oranını saptayabilmek için UNICAM 929 AA atomik absorpsiyon cihazı kullanılmıştır.

2.8. Uygulanan Proses

Çalışma kesikli reaktörlerde yürütülmüştür. Kesikli reaktör olarak 250 ml'lik erlenmayerler kullanılmıştır. Reaktörler 37 °C ve 150 devir/dakika'da 48 saat süreyle Gallenkamp orbital inkübatör ile karıştırılarak inkübe edilmiştir. Çalışmalar saf mantar kültürleri ile yapıldığından bölüm 2.5 de hazırlanışı verilen atıksu 121 °C ve 1.5 atmosfer basınç altında 15 dakika süre ile sterilize edilerek arıtım işlemine geçilmiştir.

3. BULGULAR

3.1. 100 mg Boyarmadde ve Değişik Konsantrasyonlarda Glikoz İçeren Besiyerinde Glikoz Optimizasyonu

Beyaz çürükçül mantarların kullanabildiği en kolay karbon kaynağı glikozdur. Mantar ile yapılan renk giderim çalışmalarında kullanılan glikoz derişimi ise genellikle 1-5 g/L'dir [16,10]. Yapılan besiyeri glikoz optimizasyonu çalışmasında, besiyeri, glikoz konsantrasyonları 1, 2, 5 g/L olacak şekilde değiştirilerek kesikli sistemde renk ve KOİ giderim değerleri araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 1, 2 ve 3' de sunulmuştur. Çizelgeler incelendiğinde 2g/L glikoz içeren besiyeri kullanıldığında en yüksek KOİ giderim verimi elde edildiği görülmüştür. 5 g/L glikoz kullanılması halinde ise yüksek RES giderim verimi elde edilmesine rağmen 2g/L glikoz içeren besiyerine göre hem KOİ giderim veriminin düşük olması hem de fazla glikoz tüketiminin artırım maliyetini yükselteceği düşünülerek 2g/l glikoz içeren besi yeri tercih edilmiştir.

Çizelge 1. 5 g/L Glikoz Kullanılarak 100 mg/L R. Karışım Boyarmaddesinin Renk ve Toplam KOİ Giderimi (%)

Boyarmadde	0. Saat		15. Saat		22. Saat		36. Saat		48. Saat	
	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES
R. Yellow RR Gran (436 nm)	0	0	21	27	44	37	58	40	69	41
R. Red RR Gran (525 nm)		0		15		22		26		26
R. Blue RR Gran (620 nm)		0		10		19		19		19

Çizelge 2. 2 g/L Glikoz Kullanılarak 100 mg/L R. Karışım Boyarmaddesinin Renk ve Toplam KOİ Giderimi (%)

Boyarmadde	0. Saat		15. Saat		22. Saat		36. Saat		48. Saat	
	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES
R. Yellow RR Gran (436 nm)	0	0	84	19	90	20	92	20	94	19
R. Red RR Gran (525 nm)		0		14		17		17		17
R. Blue RR Gran (620 nm)		0		5		10		10		10

Çizelge 3. 1 g/L Glikoz Kullanılarak 100 mg/L R. Karışım Boyarmaddesinin Renk ve Toplam KOİ Giderimi (%)

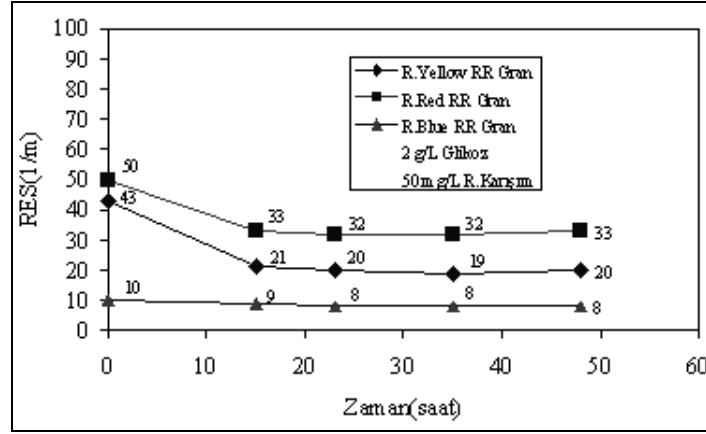
Boyarmadde	0. Saat		15. Saat		22. Saat		36. Saat		48. Saat	
	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES
R. Yellow RR Gran (436 nm)	0	0	76	13	89	14	93	14	93	14
R. Red RR Gran (525 nm)		0		10		12		12		12
R. Blue RR Gran (620 nm)		0		5		10		10		10

3.2. Renk, KOİ, Aromatik Grup ve Cu Giderimine Boyarmadde Konsantrasyonunun Etkisi

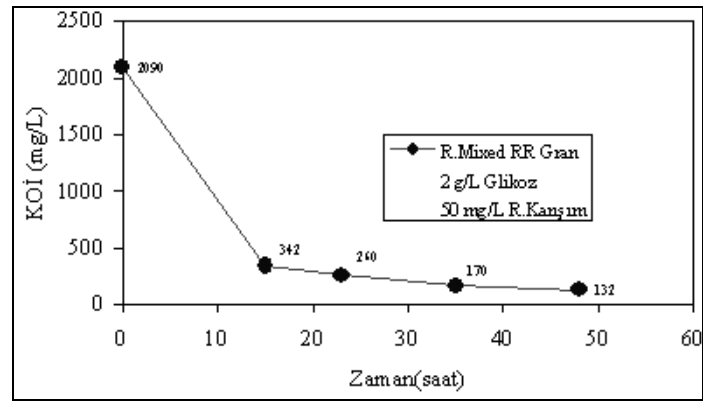
Renk, KOİ ve aromatik grup giderimine boyarmadde konsantrasyonu etkisinin incelenmesi çalışmalarında, 50 mg/L, 25 mg/L ve 10 mg/L boyarmadde (R. Yellow RR Gran, R. Red RR Gran, R. Blue RR Gran karışımı) içeren besiyeri ortamında, renk, KOİ, aromatik grup ve kompleks bağlı bakır giderim verimleri incelenmiştir.

Boyarmaddeler tesislerde tek başlarına kullanılsalar da, farklı zaman ve proseslerden çıkan atıksular bir karışım halindedir. Bu nedenle Remazol Yellow, Remazol Red ve Remazol Blue boyarmaddeleri belli oranlarda karıştırılarak atıksu hazırlanmıştır. Bu boyarmadde karışımı bileşenlerinin oranları bölüm 2.5' de belirtildiği üzere sırasıyla % 55, % 33 ve % 12' dir. Şekil 1'de görüldüğü üzere, 50 mg/L boyarmadde için, 43 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R. Yellow RR Gran 15. saatte 21 m⁻¹RES değerine kadar inmiş, 22. saatte 20 m⁻¹ RES değerine kadar inerek, salınım yapıp 20 m⁻¹RES değerinde sabit kalmıştır.

Şekil 1'den bakılırsa, 50 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R. Red 15. saatte 33 değerine inmiş, salınım yaparak 33 m⁻¹değerinde sabitlenmiştir. Benzer şekilde 10 m⁻¹RES değeriyle başlayan R. Blue 48. saatin sonunda 8 m⁻¹ RES değeriyle sonuçlanmaktadır. 50 mg/L R. Karışım boyarmaddesinin KOİ değeri 0. saatte 2090 mg/L olup, bu değer 15. saatte 342 mg/L değerine ulaşmakta, giderek azalan bir hızla 48. saatte 132 mg/L değeri ile sonuçlanmaktadır (Şekil 2). RES ve KOİ giderim verimleri % değerler olarak ifade edilirse, 48. saat sonunda, R. Yellow için % 53, R.Red için % 33, R. Blue için % 20 RES gideriminin elde edildiği görülmektedir (Çizelge 4). Aynı Çizelge üzerinde 50 mg/L R. Karışım için 48. saat sonunda % 94 toplam KOİ giderim verimi olduğu verilmiştir.



Şekil 1. 50 mg/L R. Karışım'ın Renk Giderimi



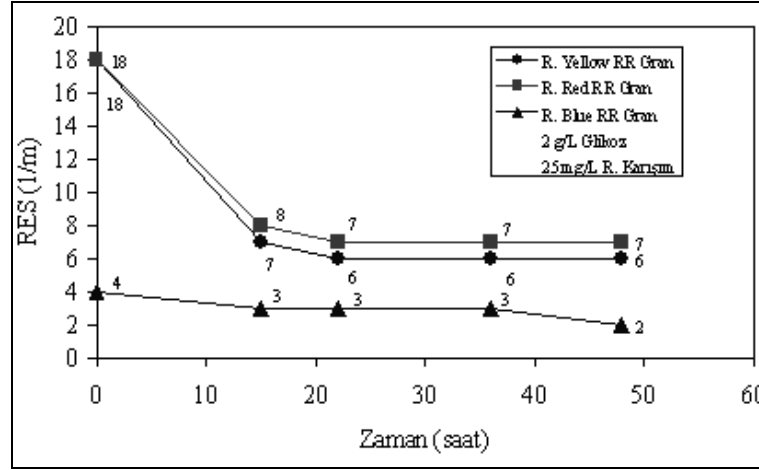
Şekil 2. 50 mg/L R. Karışım RR Gran'ın Biyolojik Parçalanmasında Toplam KOİ Giderimi

Çizelge 4. 50 mg/L R. Karışım Boyarmaddesinin Renk ve Toplam KOİ Giderimi (%)

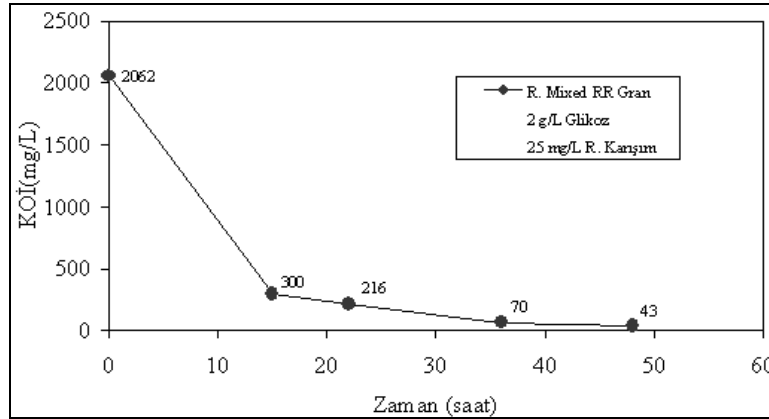
Boyarmadde	0. Saat		15. Saat		23		35		48. Saat	
	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES
R. Yellow RR Gran (436 nm)	0			51		53		56		53
R. Red RR Gran (525 nm)	0	0	84	50	88	33	92	32	94	33
R. Blue RR Gran (620 nm)		0		10		20		20		20

Renk giderimine boyarmadde konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi çalışmalarına 25 mg /L Remazol karışım hazırlanarak devam edilmiştir. 25 mg/L R. Karışım çalışma sonuçlarında, Şekil 3'de görüldüğü gibi, 18 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R.Yellow RR Gran'ın

giderimi, 15. saatte 7 m^{-1} RES değerine kadar indirgenmiş ve 6 m^{-1} RES değerinde sabit kalmıştır. RES değeri 4 m^{-1} ile başlayan R. Blue RR Gran 15. saat sonunda 3 m^{-1} RES değerine ulaşmakta, 48. saat sonunda ise 2 m^{-1} RES değeri ile sonuçlanmaktadır. Aynı şekil üzerinde 18 m^{-1} RES değeri ile başlayan R. Red 15. saat'in sonunda 8 m^{-1} RES değerine inmiş, 22. saat sonunda 7 m^{-1} değerine gelip bu değerde sabit kalmıştır. 25 mg/L R. Karışım boyarmaddesinin biyolojik parçalanmasında toplam KOİ değeri, 0. saatte 2062 mg/L iken bu değer, 15. saat sonunda 300 mg/L değerine ulaşarak, 43 mg/L KOİ değeri ile sonuçlanmaktadır (Şekil 4).



Şekil 3. 25 mg/L R. Karışım'ın Renk Giderimi



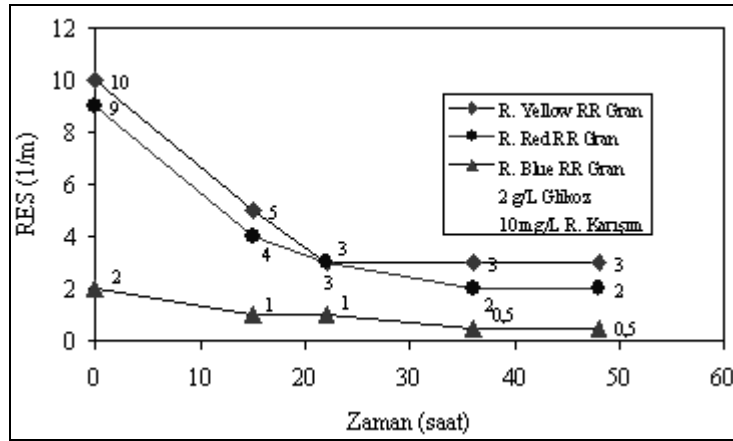
Şekil 4. 25 mg/L R. Karışım RR Gran'ın Biyolojik Parçalanmasında Toplam KOİ Giderimi

RES ve KOİ giderim verimleri % değerler olarak ifade edilirse, 48. saat sonunda R. Yellow için % 67, R. Red için % 61, R. Blue için ise % 50 RES giderimi meydana geldiği görülmektedir. 25 mg/L R. Karışım'ın 48 saatlik süre sonunda toplam KOİ giderim verimi % 98 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 5).

Çizelge 5. 25 mg/L R. Karışım Boyarmaddesinin Renk ve Toplam KOİ Giderimi (%)

Boyarmadde	0. Saat		15. Saat		22. Saat		36. Saat		48. Saat	
	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES
R. Yellow RR Gran (436 nm)	0	0	85	61	90	67	97	67	98	67
R. Red RR Gran (525 nm)		0		56		61		61		61
R. Blue RR Gran (620 nm)		0		25		25		25		50

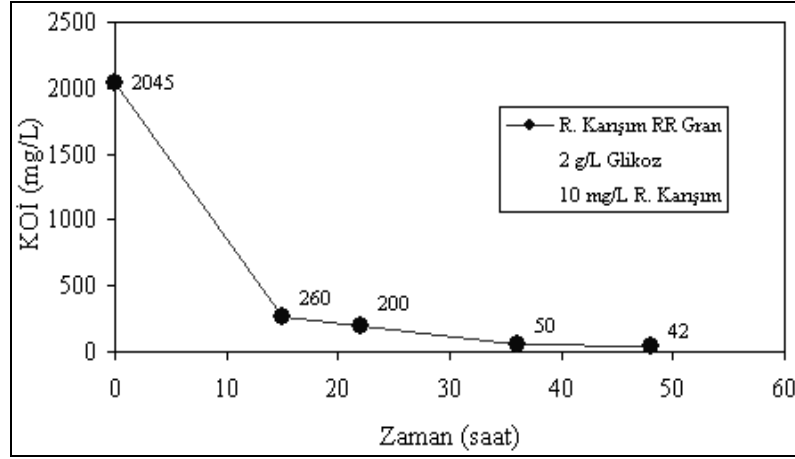
10 mg/L R. Karışım çalışma sonuçlarında, Şekil 5’de görüldüğü gibi, 10 m⁻¹RES değeri ile başlayan R. Yellow RR Gran’ın giderimi, 15. saatte 5 m⁻¹ RES değerine kadar indirgenmiş ve 48. saat sonunda 3 m⁻¹ RES değerinde sabit kalmıştır. Aynı şekil üzerinde 9 m⁻¹RES değeri ile başlayan R. Red, 15. saat’ in sonunda 4 m⁻¹RES değerine inmiş, 36. saat sonunda 2 m⁻¹ değerine gelip, 48. saatte bu değerde sabit kalmıştır.



Şekil 5. 10 mg/L R. Karışım'ın Renk Giderimi

RES değeri 2 m⁻¹ ile başlayan R. Blue RR Gran 15. saat sonunda 1 m⁻¹ RES değerine ulaşmakta, 48. saat sonunda ise 0,5 m⁻¹ RES değeri ile sonuçlanmaktadır (Şekil 5). 10 mg/L R. Karışım boyarmaddesinin biyolojik parçalanmasında toplam KOİ değeri 0. saatte 2045 mg/L iken, bu değer 15. saat sonunda 260 mg/L değerine ulaşarak, 48. saat sonunda 42 mg/L KOİ değeri ile sonuçlanmaktadır (Şekil 6).

RES ve KOİ giderim verimleri % değerler olarak ifade edilirse, 48. saat sonunda R. Yellow için % 70, R. Red % 78, R. Blue için % 75 RES, KOİ için ise % 98 toplam KOİ giderimi meydana geldiği görülmektedir (Çizelge 6).



Şekil 6. 10 mg/L R. Karışım RR Gran' ın Biyolojik Parçalanmasında Toplam KOİ Giderimi

Çalışmada kullanılan Remazol boyarmaddelerindeki aromatik grubun 48 saatlik proses süresince giderim verimleri Çizelge 7'de sunulmuştur. 50, 25 ve 10 mg/l Remazol boyarmaddelerindeki aromatik grubun giderim verimleri incelenirse, en yüksek giderim veriminin % 32 ile 25 mg/l'lik boyarmadde konsantrasyonunda olduğu görülmektedir. 50 ve 10 mg/l'lik konsantrasyonlar için en yüksek giderim verimleri sırasıyla % 22,3 ve % 30 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 7).

Çizelge 6. 10 mg/L R. Karışım Boyarmaddesinin Renk ve Toplam KOİ Giderimi (%)

Boyarmadde	0. Saat		15. Saat		22. Saat		36. Saat		48. Saat	
	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES	KOİ	RES
R. Yellow RR Gran (436 nm)	0	0	87	50	90	70	98	70	98	70
R. Red RR Gran (525 nm)	0	0	87	56	90	67	98	78	98	78
R. Blue RR Gran (620 nm)	0	0	87	50	90	50	98	75	98	75

Çalışmada kullanılan atıksu bölüm 2.5 de açıklandığı üzere %12 oranında Remazol Blue RR Gran içermektedir. Boyarmaddelerden, R. Blue RR Gran, yaklaşık olarak % 2,0 kompleks bağlı bakır içermektedir. Bu kompleks bağlı ağır metal'in renk giderim süreci içerisindeki farklı konsantrasyonlardaki giderim verimi Çizelge 8'de verilmiştir.

Çizelge 8'de verilen 50 mg/L R. Karışım için Bölüm 2.5 de verilen karakterizasyon dikkate alınarak teorik hesap yapıldığında, 0,12 ppm kompleks bağlı bakır içerdiği tespit edilmektedir. Bu konsantrasyonda (0,12 ppm) kompleks bağlı bakır için biyolojik arıtım verimi Çizelgeden % 56 olarak okunmaktadır. 25 mg/L R. Karışım için teorik hesap yapıldığında, 0,06 ppm bakır içerdiği görülmektedir. Bu konsantrasyonda (0,06 ppm) kompleks bağlı bakır için

Decolorization of Azo Dyes by the White Rot ...

biyolojik artım verimi % 71'dir. 10 mg/L R. Karışım için teorik hesap yapıldığında 0,024 ppm bakır içerdiği görülmektedir. Bu konsantrasyonda (0,024 ppm) kompleks bağlı bakır için biyolojik artım verimi % 100 olarak görülmektedir.

Çizelge 7. 50 mg/L R. Karışım, 25 mg/L R. Karışım, 10 mg/L R. Karışım Boyarmaddelerinin Aromatik Grup Giderimi (%)

Zaman	R. Karışım (10mg/L)	R. Karışım (25mg/L)	R. Karışım (50mg/L)
saat	%	%	%
0	0	0	0
15	9	29	22,5
22	31	32	22,4
36	30	32	22,3
48	30	32	22,3

Çizelge 8. Kesikli Reaktörlerle Farklı Konsantrasyonlardaki R. Karışım Boyarmaddelerinin Yüzde Verim Olarak Cu Giderimi

Zaman	50 mg/L R.Karışım	25 mg/L R.Karışım	10 mg/L R.Karışım
0	0	0	0
15	35	56	81
22	47	73	100
36	58	71	100
48	56	71	100

4. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada, Remazol boyarmadde sınıfından olan R. Yellow RR Gran, R. Red RR Gran ve R. Blue RR Gran'ın, beyaz çürükçül mantarlardan olan *Phanerochaete chrysosporium* ile belirlenmiş oranlardaki (% 55 R. Yellow, % 33 R. Red, % 12 R. Blue) R. Karışımıyla renk, KOİ, Cu, ve aromatik grup giderim verimi incelenmiştir.

Beyaz çürükçül mantarların azotun sınırlı olduğu besiyeri ortamında daha etkin bir biyolojik parçalanma ile renk giderimi gerçekleştirdiği bilinmektedir [17,18]. Bu nedenle azotun bulunmadığı, fakat 1, 2, 5 g/L glikoz içeren 3 çeşit besiyeri ortamı kullanılarak glikoz optimizasyonu yapılmış ve uygun besiyeri ortamı tespit edilmiştir. KOİ atıksular için önemli bir kirlenme parametredir. 2g/L glikoz içeren besiyeri kullanıldığında en yüksek KOİ giderim verimi ve optimum RES giderim verimi sağlandığından 2g/l glikoz içeren besiyeri tercih edilmiştir. Glikoz miktarının giderilebilen renk ve KOİ miktarı ile ilgisinin yüksek olduğu literatür çalışmalarından da izlenebilmektedir [10]. Renk giderimi, besiyerinde mevcut başlangıç glikoz konsantrasyonu ile doğrudan ilgili olup, bu durum glikozun hücrel faaliyet için ne denli büyük bir öneme sahip olduğunu göstermektedir.

C=50 mg/L R. Karışımında Şekil 1'den görülebileceği gibi 43 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R. Yellow RR Gran'ın biyolojik parçalanması 48. saat sonunda ancak 20 m⁻¹ RES değerine kadar giderilebilmiştir. Aynı şekil üzerinde 50 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R. Red 33 m⁻¹ değerinde sabitlenmiştir. Benzer şekilde 10 m⁻¹ RES değeriyle başlayan R. Blue 8 m⁻¹ RES değeriyle sonuçlanmıştır. 50 mg/L R. Karışım boyarmaddesinin KOİ değeri başlangıçta 2090 mg/L olup, bu değer, 15. saatte 342 mg/L değerine inmekte ve giderek azalan bir hızla 48. saatte 132 mg/L değerine ulaşmaktadır (Şekil 2). Bu RES değerleri, Bölüm 2.6 da verilen Avrupa

Normu EN ISO 7887'nin limit değerleri esas alınarak değerlendirildiğinde limit üstü değerler olarak görülmektedir. C=50 mg/L Remazol karışımı boyarmadde konsantrasyonunda aromatik grup analizi yapılarak, boyarmaddelerin giderilebilen aromatik grup miktarları yüzde olarak bulunmuştur. 50 mg/L R. Karışımı için % 22,3 aromatik grup giderimi meydana geldiği görülmüştür (Çizelge 7). Bu konsantrasyon için R. Karışım boyarmaddesinde biyolojik parçalanma sonrası giderilen bakır miktarı % 56 olarak belirlenmiştir [11] (Çizelge 8).

C=25 mg/L R. Karışımında Şekil 3'de görüldüğü gibi, 18 m⁻¹ RES değeri ile başlayan proses R. Yellow RR Gran için 48. saat sonunda 7 m⁻¹ RES değerine kadar inebilmiştir. Aynı şekil üzerinde 18 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R. Red 6 m⁻¹ RES değerinde sabitlenmiştir. Benzer şekilde 4 m⁻¹ RES değeriyle başlayan R. Blue 2 m⁻¹ RES değeriyle sonuçlanmaktadır. C=25 mg/L R. Karışım boyarmaddesinin toplam KOİ değeri, 0. saatte 2062 mg/L iken, 15. saatte 300 mg/L KOİ değerine ulaşmakta, giderek azalan bir hızla 48. saatte 43 mg/L KOİ değerine inmektedir (Şekil 4). 25 mg/L boyarmadde konsantrasyonları için bulunan RES değerleri EN ISO 7887 kriterleri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, R. Yellow ve R. Blue'da istenen değerleri sağladığı ancak R. Red için 6 m⁻¹ RES değerinin limit üstü bir değer olduğu görülmüştür. C=25 mg/L boyarmadde konsantrasyonlarında aromatik grup analizi yapılarak, R. Karışım boyarmaddesi için için % 32 aromatik grup giderimi meydana geldiği görülmüştür (Çizelge 7). Aynı konsantrasyon için R. Karışım boyarmaddesinde biyolojik parçalanma sonrası giderilen bakır miktarı % 71 olarak bulunmuştur (Çizelge 8).

C=10 mg/L R. Karışımının biyolojik degradasyonu sonunda Şekil 5'den görüldüğü gibi, 10 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R. Yellow RR Gran 48. saat sonunda 3 m⁻¹ RES değerine kadar indirgenmiştir. Aynı grafik üzerinde 9 m⁻¹ RES değeri ile başlayan R. Red, 2 m⁻¹ değerinde sabitlenmiştir. Benzer şekilde 2 m⁻¹ RES değeriyle başlayan R. Blue 0,5 m⁻¹ RES değerine kadar düşmüştür. 10 mg/L R. Karışımı boyarmaddesinde toplam KOİ, 0. saatte 2045 mg/L iken, 15. saatte 260 mg/L değerine ulaşmakta, giderek azalan bir hızla 48. saatte 42 mg/L değerine inmektedir (Şekil 6). C=10 mg/L için RES değerleri EN ISO 7887 kriterleri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde, bu konsantrasyon için bütün renklerde istenilen değerleri sağladığı görülmüştür. C=10 mg/L boyarmadde konsantrasyonlarında aromatik grup analizi yapılarak, R. Karışım boyarmaddesi için için % 30 aromatik grup giderimi meydana geldiği görülmüştür (Çizelge 7). 10 mg/L R. Karışım boyarmaddesinde biyolojik parçalanma sonrası giderilen bakır miktarı % 100 olarak bulunmuştur (Çizelge 8). KOİ değerleri için Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliği değerleri esas alınarak değerlendirildiğinde; 50 mg/L, 25 mg/L ve 10 mg/L remazol karışım konsantrasyonlarının tümü için sonuç KOİ'sinin istenilen 200-300 mg/L KOİ deşarj sınırının altında kaldığı gözlenmiştir [11].

Sonuç olarak; tekstil sektörü Türkiye ekonomisi açısından gıda sektöründen sonra önde gelen sanayi dalıdır. Dolayısıyla ülke ekonomisine göz ardı edilemeyecek kadar katkı sağlamaktadır. Ancak tekstil sektörünün gerek boyama, gerekse diğer proseslerinden çıkan atıksularının renk ve kirlilik yüklerinin de EN ISO 7887 kriterleri göz önüne alınarak değerlendirildiğinde 10 mg/L veya altındaki konsantrasyonlarda boyarmadde içeren atıksuların renklerinin giderilmesinde *Phanerochaete chrysosporium* gibi beyaz çürükçül mantarlardan arıtmada harcanacak kimyasal madde maliyeti de hesaba katılarak faydalanılmasının yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Kapdan, I., Kargı, F., McMullan, G., et. al., "Comparison of White Rot Fung Cultures for Decolorization of Textile Dyes", *Bioprocess Engineering*, 22, 347-351, 2000.
- [2] Balcıoğlu, İ.A., Arslan, İ., "Tekstil Endüstrisi Atıksularının Fotokatalitik Oksidasyon Yöntemi ile Arıtılabilirliği", *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Türkiye'de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu II.*, 1997 193-199.

Decolorization of Azo Dyes by the White Rot ...

- [3] Brown, M.A, Devito, S.C., “Predicting Azo Dye Toxicity”, *Critical Reviews in Environmental Sciences and Technology*, 23, 249- 324, 1993.
- [4] Chung, K.T., Stevens, S.J.R., “Decolorization of Azo Dyes by Environmental Microorganism and Helmiths”, *Environ. Toxic. Chem.*, 12, 2121- 2132, 1993.
- [5] Knapp, J.S., Newby, P.S., “The Microbiological Decolorization of an Industrial Effluent Containing a Diazo-linked Chromophore” *Water Resources*, 29, 1807-1809, 1995.
- [6] Bumpus, J.A., Aust, S.D., “Studies On The Biodegradation of Organopollutants by a White Rot Fungus”, *International Conference on New Frontiers for Hazardous Waste Management*, 1985, 404-410.
- [7] Stainer, R.Y., Adelberg, E.A., Ingraham, J., “The Microbial World”, Prentic Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1976, 105-118.
- [8] Hawker, L.E., Linton, A.H., “Micro-Organisms:Function, From and Environment”, Edward Arnold Ltd, 1971, 367-402.
- [9] Tatarko, M., Bumpus, J.A., “Biodegradation of Congo Red by *Phanerochaete chrysosporium*”, *Water Resources*, 32,5, 1713-1717, 1997.
- [10] Zhang, F., Knapp, J.S., Tapley, K.N., “Decolourisation of Cotton Bleaching Effluent with Wood Rotting Fungus”, *Water Resources*, 33, 919-928. 1999.
- [11] Demir, G., “Azo Boyarmaddeleri İçeren Tekstil Atıksularının Beyaz Çürükçül Funguslarla (*Phanerochaete Chrysosporium*) Renk Giderimi, Doktora Tezi, İ.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, 2002
- [12] EUROPA NORM, EN ISO 7887, 1994.
- [13] Akgün, T., “Adsorbsiyon Teknikleriyle Tekstil Atıksularının Renklerinin Giderilmesi”, Yüksek Lisans Tezi, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü,. 1999,
- [14] APHA-AWWA-WPCF, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 17th edition, New York, 1989,
- [15] Heinfiling, A., Bergbauer, M., Szewzyk, U., “Biodegradation of Azo and Phthaloccy-nine dyes by *Trametes versicolor* and *Bjerkandera Adusta*”, *Applied Microbiology Biotechnology*, 48, 261-266, 1997.
- [16] Kapdan, K.I., Kargi, F., “Biological Decolorization of Textile Dyestuff Containing Wastewater by *Coriolus versicolor* in Rotating Biological Contactor”, *Enzyme and Microbial Technoloy*, 30, 195-199, 2001.
- [17] Zhang, F., Yu, J., “Decolorization of Acid Violet 7 With Complex Pellets of White Rot Fungus and Activated Carbon”, *Bioprocess Engineering*, 23, 195-301, 2000.
- [18] Zhang, F., Knapp, J.S., Tapley, K.N., “Development of Bioreactor Systems for Decolorization of Orange II Using White Rot Fungus”, *Enzyme and Microbial Technology*, 24, 48-53, 1999.