

## TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FUNGAL BİYOREAKTÖRDE ARITILABİLİRLİĞİ

Ece Ümmü DEVECİ\*

Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

Geliş / Received: 27.05.2016

Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form: 02.11.2016

Kabul / Accepted: 08.12.2016

### ÖZ

Bu çalışmada fungal biyoreaktörler ile tekstil endüstrisinde yaygın olarak kullanılan boya madde çözeltilerinin (Reactive Red 180 ve Acid Red 88) biyolojik parçalanması incelenmiştir. Fungal biyolojik prosesin kullanıldığı sistemde 100 mg/L boya konsantrasyonunda, optimum çalışma pH değerleri *Phanerochaete chrysosporium* için 4,5, *Pleotrus ostreatus* için 5,0 olarak bulunmuştur. Fungal biyoreaktörde, *P. chrysosporium* için kimyasal oksijen ihtiyacı gideriminin %94 ve *P. ostreatus* için ise %98 olduğu ve renk gideriminin ise *P. chrysosporium* için %98,0 ve *P. ostreatus* için %99,5 olduğu belirlenmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Biyolojik parçalanma, renk giderimi, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleotrus ostreatus*

## TREATABILITY OF WASTEWATER FROM TEXTILE INDUSTRY IN FUNGAL BIOREACTOR

### ABSTRACT

In this study, biological degradations of widely used textile dyes, Reactive Red 180 and Acid Red 88, in the fungal bio-reactor were examined. In 100 mg/L dye concentration optimum working pH for *Phanerochaete chrysosporium* and *Pleotrus ostreatus* was found as pH 5.0 and 4.5, respectively. During degradation in fungal bioreactor, 94% and 98% of chemical oxygen demand were removed by *P. ostreatus* and *P. chrysosporium*, respectively. 98.0% and 99.5% colour removal were achieved by *P. chrysosporium* and *P. ostreatus*, respectively.

**Keywords:** Biodegradation, colour removal, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleotrus ostreatus*

### 1. GİRİŞ

Sanayileşme ve nüfus artışına bağlı olarak dünyadaki kullanılabilir su kaynakları hızla tükenmektedir. Bu nedenle, endüstrinin türüne ve alıcı ortamın planlanan kullanım amacına bağlı olarak oluşan atıksulardaki bazı maddelerin deşarj edilmeden önce uzaklaştırılması gerekmektedir. Tekstil endüstrisi proses atıksuları, içerdikleri boya maddeler ve boya yardımcı kimyasal maddelerin kompleks yapısından dolayı genellikle toksik yapıdadır ve biyolojik olarak ayrışmaya karşı dirençli olduklarından konvansiyonel arıtma yöntemleri ile verimli bir şekilde arıtılarak giderilememektedir [1]. Bu nedenle son yıllarda sentetik boyaları içeren atıksuların deşarjı ile karşılaşılacak sıkıntılar oldukça dikkat çekmektedir [2]. Dünya çapında 280 000 ton tekstil boyası endüstriyel atıksularla deşarj edilmektedir [3]. Reaktif boyanın 1 kg pamuğu boyanması için 0,6-0,8 kg NaCl, 30-60 g boya ve 70-150 L su kullanılması gerekmektedir. Kumaş veya iplik boyamada kullanılan boyanın %20-30'luk kısmı fikse olmadan atıksu içerisinde atılmaktadır [4]. Tekstil sektörü, üretim prosesi sonucu büyük miktarlarda

\*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 388 225 4017; e-mail/e-posta: ecedevceci@gmail.com

E.Ü. DEVECİ

kirlenmiş suyu alıcı ortama deşarj etmekte ve böylelikle gerek harcadığı su kaynağı ve gerekse kirlettiği alıcı ortam etkileri sebebiyle, çevre kirliliği kontrolünde büyük önem taşımaktadır. Bu nedenle konvansiyonel arıtma yöntemlerine ilave olarak yenilikçi ve uygulanabilir teknolojilerin geliştirilmesi zorunlu hale gelmiştir [5]. Azo boyalar, ticari olarak kullanılan sentetik boyalar arasında renk aralığı ve yapı çeşitliliği açısından %70'lik bir oranla en büyük sınıfı oluşturmaktadır [6]. Azo boyalar gıda, ilaç, kozmetik ve deri endüstrisinde birçok uygulamada aktif bir şekilde kullanılmaktadır [7]. Doğal ve sentetik malzemeleri boyama işinde yaygın olarak kullanılan azo boyar maddeler; azot-azot çift bağ (-N=N-) yapısındadır ve biyolojik olarak aerobik koşullarda giderilememektedir. Anaerobik koşullarda renk giderimi azo bağların kırılması ile sağlanmakta, ancak bu durumda da boyar maddeden daha toksik olan aminler oluşabilmektedir [7]. Ayrıca yeterli arıtım işlemlerinden geçmemiş bu tip boyalar çevrede uzun sürelerde kalabilirler. Örneğin hydrolysed Reactive Blue 19 (RB19)'un yarılanma ömrü pH 7 ve 25°C'de yaklaşık 46 yıldır [8].

Tekstil endüstrisinde kullanılan boyar maddeleri içeren atıksuların arıtımı için birçok değişik arıtma prosesleri geliştirilmiş ve uygulanmıştır [1]. Tekstil atıksularının arıtımında düşük maliyetli ve basit olması nedeniyle genel olarak biyolojik arıtım tercih sebebidir. Tekstil atıksularının biyolojik arıtımında ya iki basamaklı aerobik/anaerobik aktif çamur prosesleri ya da immobilize biyofilm prosesleri kullanılmaktadır. İki basamaklı biyolojik sistemde ilk basamağında azo halkasının kırılması ile renk azalması gözlenir. Azo halkasının kırılması ile ortaya çıkan aromatik aminler boyadan daha toksik ve tehlikeli olduğundan ikinci basamakta anaerobik sistemde giderimi sağlanmaktadır [9, 10].

Azo boyalarının biyolojik parçalanması ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalarda ise yüksek enzim aktiviteleri, dayanıklı yapıları ve güçlü adaptasyonları dolayısıyla bazı bakteriler ve beyaz çürükçül funguslar odak noktası haline gelmiştir [11]. Boyaların yapılarında renk veren aromatik amin grupları özellikle bakterilerin aktivitelerini inhibe etmektedir [12,13]. Konvansiyonel arıtma sistemlerindeki bakterilerin aksine beyaz çürükçül funguslar tekstil boyalarının içerdiği parçalanmaya dirençli bir çok çeşitli aromatik bileşiği spesifik olmayan ekstraselüler enzimler yardımıyla parçalayabilirler [13, 14]. Kompleks yapıyı parçalamaktan sorumlu lakkaz, mangan peroksidaz ve lignin peroksidaz gibi enzim gruplarına sahip olan beyaz çürükçül funguslar bu kompleks yapıyı biyolojik olarak parçalayabilmektedir. [15]. *Pleurotus ostreatus*, *Trametes versicolor*, *P. chrysosporium* *Pichia sp.*, *Penicillium sp.*, *Candida tropicalis* gibi birçok fungi türü ile azo boyaların biyolojik parçalanabilirliği veya adsorpsiyon çalışması yapılmıştır [16-21].

## 2. MATERYAL VE METOT

### 2.1. Materyal

#### 2.1.1. Boyalara Ait Genel Özellikler

Fungal Biyolojik parçalanma için seçilen boyalar Reactive Red 180 (RR180, Remazol Brilliant Red F3B Dystar) ve Acid Red 88 (AR 88, TCI Co Ltd.)'dir. Çalışmada bu boyaları içeren sentetik atıksu kullanılmıştır. Kullanılan boyalara ait genel özellikler Tablo 1'de verilmektedir.

#### 2.1.2. Mikroorganizma

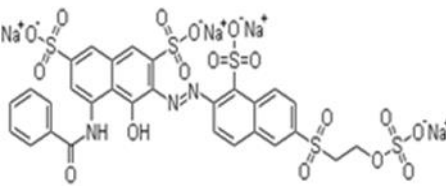
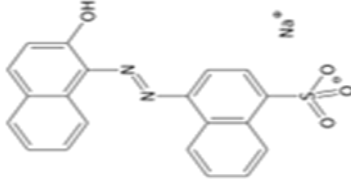
Çalışmada kullanılan *P. chrysosporium* ve *P. ostreatus* saf kültürleri Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mikrobiyolojisi Laboratuvarından sağlanmıştır. Patato Dekstroz Agar'a ekim yapıp inkübatörde, 30°C'de inkübe edilerek kültürler hazırlanmıştır. Kültürlerin devamlılığı, PDA besiyerinde periyodik pasajlarla sağlanmıştır.

##### 2.1.2.1 Mikroorganizmaların Renk Giderim Çalışması için Hazırlanması

Mikroorganizmaların hazırlanması sırasında spor süspansiyonu kullanılmıştır. Bu süspansiyon için 50 mL %0,9'luk NaCl (Fizyolojik Tuz) çözeltisi ve %1'lik Tween 80 çözeltisi hazırlanıp ayrı ayrı steril edilmiştir. Normal tuz çözeltisi üzerine %1'lik Tween 80 çözeltisi ilave edildikten sonra bu çözeltiden 6 mL alınarak *P. chrysosporium* ve *P. ostreatus*'nin 7 günlük yatık agar kültürü üzerine ilave edilip vortex yardımıyla homojen karışımı sağlandıktan sonra steril cam pamuğundan süzülerek miseller uzaklaştırılmış ve stok spor süspansiyonu hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok süspansiyon pelletlerin hazırlanmasında kullanılmıştır.

## TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FUNGAL BİYOREAKTÖRDE ARITILABİLİRLİĞİ

Tablo 1. RR180 ve AR88 boyalarına ait genel özellikler

RR 180		AR 88	
			
Özellikleri		Özellikleri	
Molekül formülü	C <sub>29</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>17</sub> S <sub>5</sub> .4Na	Molekül formülü	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S
Molekül ağırlığı	933,76 g/mol	Molekül ağırlığı	400,38 g/mol

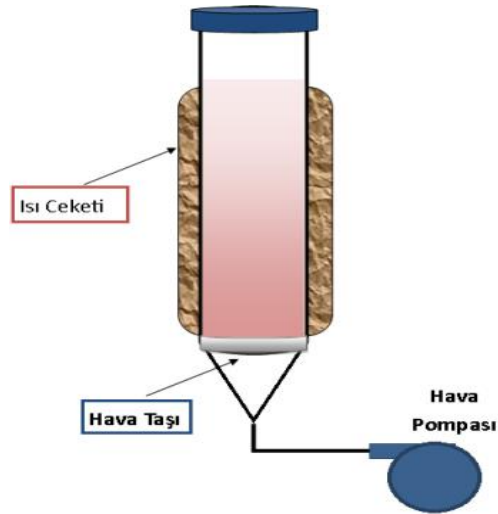
## 2.1.2.2. Pelletlerin hazırlanması

*P. chrysosporium* ve *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusların büyümesi için besin ortamı hazırlanıp otoklavda 121°C, 1,2 atm basınçta 15 dakika sterilize edilmiştir. Besiyeri içeriği 250 mL'lik erlenlerde 50 mL stok basal ortam olacak şekilde hazırlanmıştır. Besiyeri içeriği; 2 g/L glikoz, 2 g/L peptone, 2 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,1 g/L CaCl<sub>2</sub>, 0,5 g/L MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 0,001 g/L thiamine ve 1 mL/L iz element çözeltisidir. Kullanılan iz element çözeltisinin içeriği; 0,08 g CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 0,05 g NaMoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 0,07 g MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,043g ZnSO<sub>4</sub>, 0,05g Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> olup tüm çözeltiler saf su içerisinde çözülmüştür.

Sterilizasyondan sonra stok spor süspansiyonundan ekim yapılarak inkübasyon başlatılmıştır. İnkübasyon İKA Marka çalkalamalı inkübatörde 175 rpm, 30°C'de pelletler belli bir büyüklüğe gelinceye kadar yetiştirilmiştir. Optimum koşulların bulunması amacıyla, pellet oluşumu tamamlanan bazal ortamdan alınan pelletler, boya içeren ortama steril koşulda aktarılmıştır.

## 2.1.3. Çalışmada Kullanılan Fungal Biyoreaktör

500 mL kapasiteli pyrex cam kolon, dışı rezistanlı ısı yalıtımlı kauçuk bantlarla sarılmış ve ısı kontrol ünitesi ile sıcaklık kontrolü sağlanarak fungal biyoreaktör sistemi oluşturulmuştur (Şekil 1). Cam kolonun alt kısmında süzme taşı bulunmaktadır ve sisteme oksidasyon için gerekli hava girişi bu alt kısımdan gerçekleşmektedir. Hava beslemesi aynı zamanda reaktörün içinde karışımı sağlamaktadır. Beslenen havanın çıkışı, kolonun açık üst kısmından sağlanmıştır. Biyoreaktör içerisinde işletim sıcaklığı 30°C'de rezistanlı ısı yalıtımlı ceket ile sağlanmıştır. Sentetik olarak hazırlanmış boyalı atıksu sisteme yüklendikten sonra biyoreaktör içine 30°C'de bazal ortamda geliştirilen fungal pellet ekimi steril koşullarda yapılmıştır. Arıtım süresi içerisinde belirli zaman aralıklarıyla steril koşullarda reaktör içerisinden örnekler alınmıştır.



Şekil 1. Çalışmada kullanılan fungal biyoreaktör

E.Ü. DEVECİ

## 2.2. Metot

### 2.2.1. AR 88 ve RR 180 Boyalarının *P. ostreatus* ve *P. chrysosporium* ile Gideriminde Optimum Koşulların Belirlenmesi

Optimum koşulların belirlenmesi amacıyla yapılan çalışmada 250 mL'lik erlenlerde 50 mL ortam olacak şekilde 175 rpm çalkalama hızında, 30°C'de yürütülen inkübasyonda pellet oluşumu sağlanmıştır. Elde edilen pelletler inkübasyon ortamı olan biyoreaktöre aktarılarak, ortama (50-100-150 mg/L) boya ilavesi yapılmış ve 72 saat inkübasyon süresinde 1, 6, 12, 24, 36, 48, 60 ve 72. saat aralıklarında örnekler alınmıştır.

### 2.2.2. Analitik Ölçümler

Çalışma sırasında optimum giderim veriminin belirlenmesi amacıyla kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), toplam protein analizi, pH ve renk analizleri yapılmıştır. KOİ analizi kapalı reflux yöntemine göre yapılmıştır. İnkübasyonda oluşan protein miktarı modifiye Lowry metodu [22] ile analiz edilmiştir. pH değeri elektrometrik metoda göre [23]. WTW marka pH metre ile ölçülmüştür.

AR88 ve RR180 boyalarının konsantrasyonları Hach-Lange DR 2800 marka spektrofotometre cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Dalga boyu taramasında belirlenen etkin ölçüm dalga boyları sırasıyla her iki boya için 510 nm ve 540 nm'dir.

Aritım verimleri ise denklem (1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$Verim = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

C<sub>0</sub>: Başlangıç boya konsantrasyonu (mg/L)

C<sub>t</sub>: Ölçüm yapılan andaki konsantrasyon (mg/L)

## 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1. AR 88 ve RR 180 Boyalarının *P. ostreatus* ile Gideriminde Optimum Koşulların Belirlenmesi

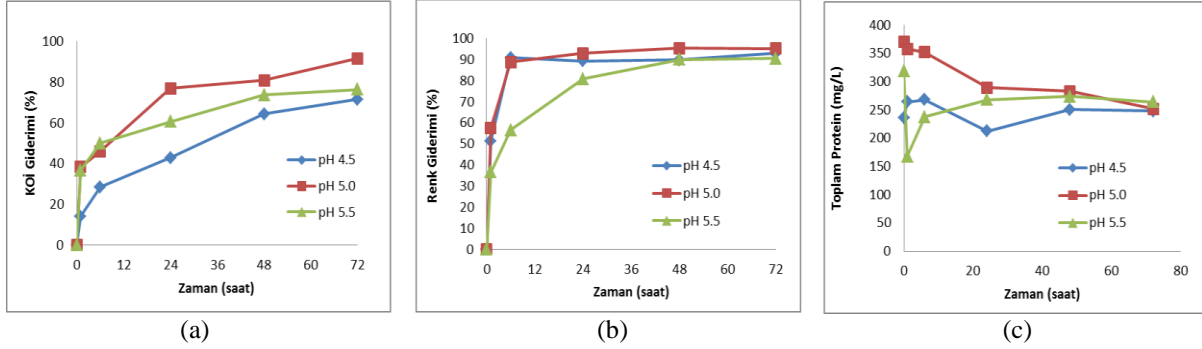
#### 3.1.1. pH Optimizasyonu

*P. ostreatus* pelletleri yetiştirildikten sonra pelletler 100 mg/L boya içeren ortama aktarılmıştır. Numune zamanında alınan 0,5 mL'lik örneklerde KOİ, renk ve toplam protein analizleri yapılmıştır. AR 88 boyası giderimi için *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusu ile elde edilen sonuçlar Şekil 2'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre *P. ostreatus* fungusu ile optimum renk giderimi, pH değerinin 5,0 olduğu Şekil 2'de de açık olarak görülmektedir. Ortamda boya parçalanmasının olduğu ve boyanın fungus tarafından karbon kaynağı olarak kullanıldığı Şekil 2a'da görülmektedir. İnkübasyonun 24. saatine kadar boyanın hızlı bir şekilde kullanıldığı rengin 12. saatte tamamen giderildiği gözlenmiştir. Ortamdaki protein konsantrasyonunda ilk 24 saatte dalgalanma olduğu daha sonraki inkübasyon zamanlarında ise sabitlendiği tespit edilmiştir. Bu dalgalanma boyanın öncelikli olarak fungus tarafından absorbe edildiğini ve daha sonra boyanın parçalandığını göstermektedir. Görsel olarak pelletler inkübasyon sonunda beyaz-açık pembe olması boyanın fungus tarafından kullanıldığını göstermektedir. Bu durum boyanın pH 5,0 koşullarında ilk 24 saatte etkili bir şekilde kullanıldığını göstermektedir. İlk 24 saatte pH 5,0'da 100 mg/L boya derişiminde KOİ'nin %77 ve rengin %91 oranında; 72 saat sonunda ise KOİ'nin %89 ve rengin %98 oranında giderildiği deneysel ölçümlerle belirlenmiştir.

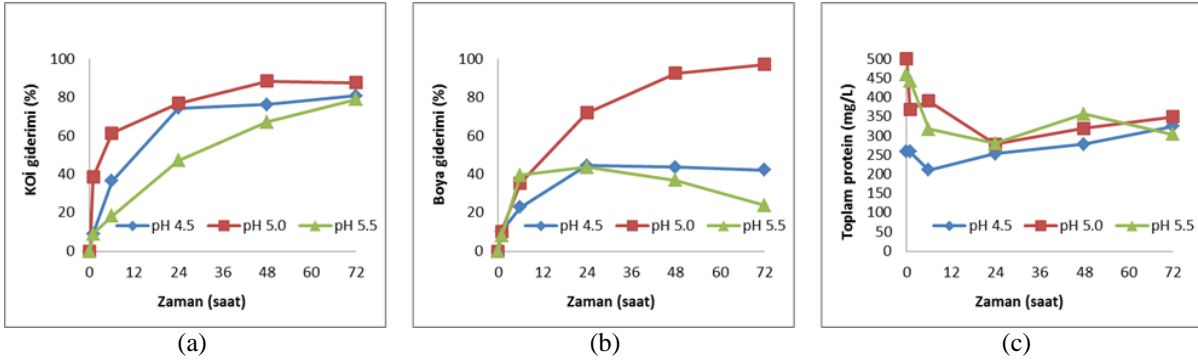
Çalışmada kullanılan diğer boya olan RR 180 boyası *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungus ile giderimi çalışmasında da, optimum boya giderim pH'sının belirlenmesine çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre optimum pH değerinin 5,0 olduğu belirlenmiştir (Şekil 3). Bu pH değeri boyanın yapısı değişse de *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusu için değişiklik göstermemiştir. Bu durum, boya degradasyonunda enzim sisteminin etkili olduğunu göstermektedir. *P. ostreatus* fungusu ile bir azo boya olan RR 180 boyasının gideriminde pH parametresinin çok önemli olduğu görülmektedir. Beyaz çürükçül fungusların biyodegradasyondan sorumlu enzim sistemleri olan mangan peroksidaz (pH 2,6-4,5), lakkaz (pH 2,0-5,0) ve katalaz (pH 2,0-8,5) enzimlerinin aktivitelerini en iyi şekilde gösterdiği pH aralığı 4-5 aralığındadır. Ortam pH değerindeki ± 0.5'lik bir değişim direk enzim sistemini etkilediği için KOİ giderimi de doğrudan etkilemektedir [24]. Şekil 3b'de görüldüğü gibi pH 4,5 ve pH 5,5'de inkübasyon ortamlarında renk gideriminin oranı, pH 5,0 ortamından elde edilen değerlere

## TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FUNGAL BİYOREAKTÖRDE ARITILABİLİRLİĞİ

göre çok düşük verimliliktedir. Boyanın parçalanması açısından KOİ değişimi incelendiğinde düşük pH değerlerinde de verimli KOİ giderimi olduğu ancak en verimli olarak pH 5,0'de aktivite gösterdiği gözlenmiştir ki pH 5,0 değeri enzim sisteminin de en iyi çalışarak en yüksek renk gideriminin görüldüğü değerdir. (Şekil 3a). Toplam protein değerlerinde ilk 24 saatteki dalgalanmalar boyanın parçalanması sırasında salgılanan enzimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu durum boyanın ilk 24 saatte etkili bir şekilde kullanıldığını göstermektedir. İlk 24 saatte pH 5,0'da 100 mg/L boya derişiminde KOİ'nin %77 ve rengin %87; 72 saat sonunda ise KOİ'nin %87 ve rengin %97 giderildiği deneysel ölçümlerle belirlenmiştir. Bu şekilde örnekleme yapılmasının nedeni 24 saat içinde renkte açılma olması ve KOİ değerinde hızlı bir azalış olmasıdır.



Şekil 2. AR 88 boyası ve *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusunda pH'nın boya giderimine etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi



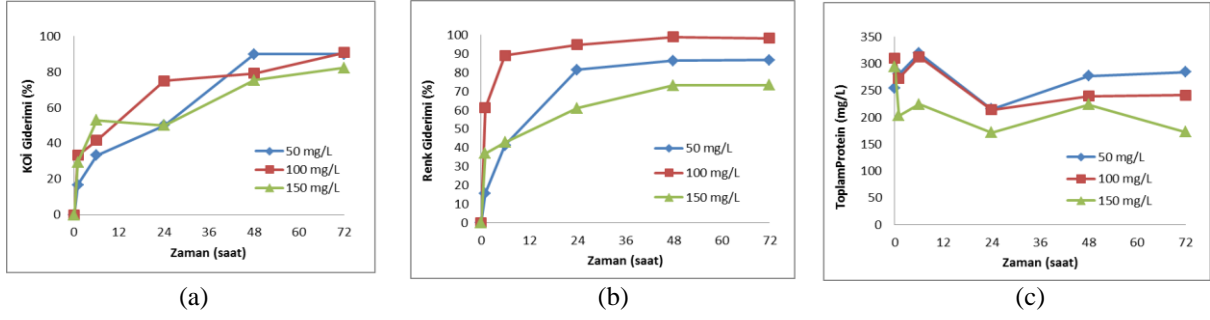
Şekil 3. RR 180 boyası ve *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusunda pH'nın renk giderimine etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi

Hai ve ark. [25] tarafından azo boyar madde içerikli sentetik tekstil atıksuyunun sürekli beslemeli, batık fungal membran biyoreaktörde uzun süreli performansı incelenmiştir. Steril kesikli deneylerde, bu çalışmada kullanılan boya ile benzer özelliklere sahip Asit Orange II boyarmaddesine nazaran polimerik boyar maddelerin daha yavaş olarak biyolojik yollarla bozduğu ve daha yüksek biyosorpsiyonu gözlenmiştir. MBR'da %93 renk giderimi gerçekleşmiştir.

### 3.1.2. Boya Konsantrasyonu Optimizasyonu

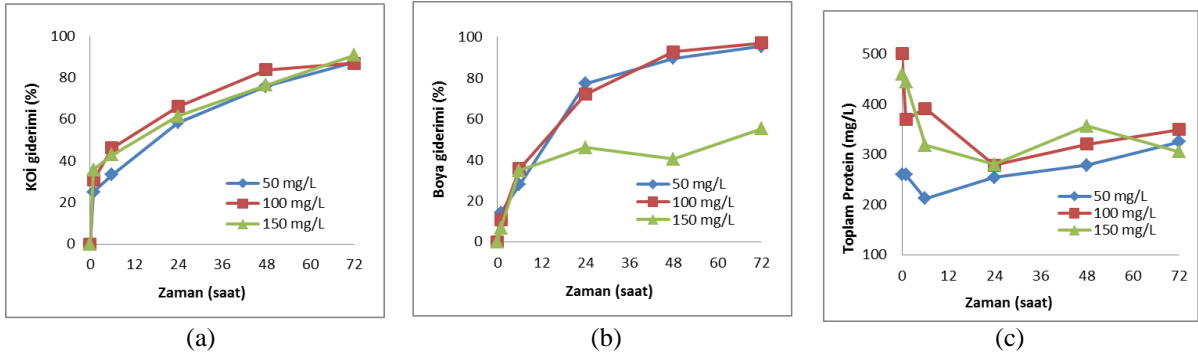
Boya derişimi optimizasyon çalışmasında başlangıç boya konsantrasyonu 50, 100, 150 mg/L olacak şekilde ayarlanmıştır. Boya derişiminin, yüksek konsantrasyonları toksik etki yaratabilmektedir (Şekil 4). KOİ giderim verimine bakıldığında en yüksek giderimin 50 mg/L başlangıç konsantrasyonunda olduğu ve optimum değer ise 100 mg/L boya derişimde sağlandığı bulunmuştur (Şekil 4a). Renk gideriminin en yüksek 50 mg/L'de olduğu ve rengin 12. saatte %90 oranında giderildiği gözlenmiştir. Boya yükü arttıkça boya renk giderim süresinin uzadığı belirlenmiştir (Şekil 4b). Bu durumda boyanın adsorpsiyon ve adsorpsiyon mekanizması da etkili olabilir. Boyanın derişiminin artmasının fungus açısından toksik etki yarattığı toplam protein değişim grafiğinden de açık olarak görülmektedir. 150 mg/L'de protein üretimi 50 ve 100 mg/L boya derişimindeki ortamlara göre daha düşüktür (Şekil 4c).

E.Ü. DEVECİ



Şekil 4. AR 88 boyası ve *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusuna boya derişimin etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi

*P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusunun RR 180 boya yükünün, giderime etkisi Şekil 5’de verilmiştir. Elde edilen deneysel verilere göre boya yükünün KOİ gideriminde çok etkili olmadığı, renk giderimi açısından 50 ve 100 mg/L boya yükünün optimum olduğu ve 150 mg/L boya derişiminde boyanın verimli giderilemediği belirlenmiştir (Şekil 5a,b). Toplam protein değerinin AR 88 boyasındaki etkiye benzer olduğu gözlenmiştir (Şekil 5c). RR 180 boyasının giderimi çalışmasında 150 mg/L boya derişiminde KOİ ve protein değişimine paralel olmayan renk değişimi enzim sisteminin inhibe olduğunu göstermektedir. Yapılan çalışmalarda fungal sistem tarafından boya renk giderimi sağlanırken proses içerisinde gerçekleşen enzim aktiviteleri oldukça önemlidir. Fungal enzim sistemlerinin işletilmesinde ortam pH’sı ve organik yük derişimi oldukça önemlidir [26]. Enayatzamir ve ark. [27] tarafından yapılan çalışmada boya derişimi artıkça %83 olan boya giderimi %40’lara kadar düşmüştür.



Şekil 5. RR 180 boyası ve *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusuna boya derişimin etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi

## 3.2. AR 88 ve RR 180 Boyalarının *P. chrysosporium* ile Gideriminde Optimum Koşulların Belirlenmesi

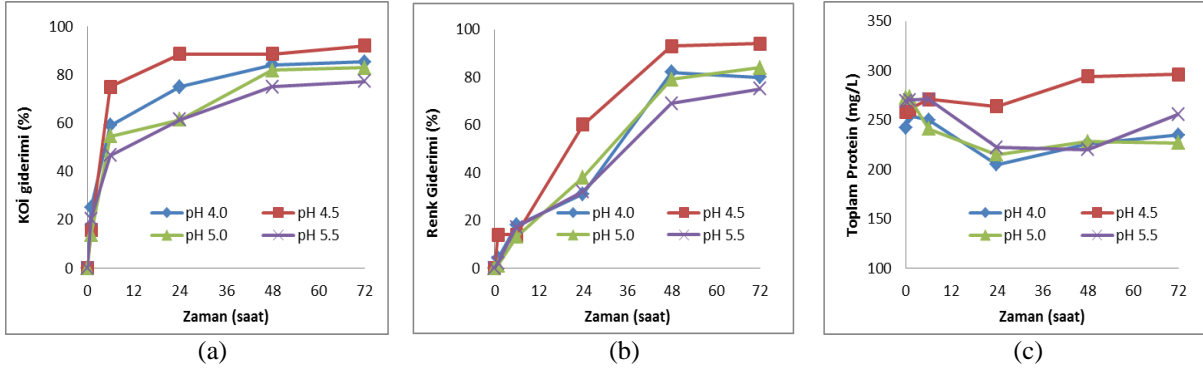
### 3.2.1. pH Optimizasyonu

Bu çalışmada çalışma ortamında pH optimizasyonu yapılmıştır ve *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusundan pH değerlerine göre farklı aralıkta çalışılmıştır. *P. chrysosporium* fungusu toksik bileşiklerin ve boyar maddelerin gideriminde oldukça verimli olduğu bilinmektedir. pH optimizasyonunda KOİ giderimi, renk giderimi ve toplam protein açısından pH 4,5 inkübasyon ortamının optimum olduğu Şekil 6’da verilmiştir. *P. chrysosporium* fungusunda KOİ değerinin ilk 24 saatte %89 oranında giderildiği ancak rengin 48. saatte %94 oranında giderildiği tespit edilmiştir. Toplam protein içeriğinin ise zamana bağlı olarak ilk 24 saatte azaldığı belirlenmiş olup bu durum organik yapının parçalanması ve KOİ giderimi ile paralellik göstermiştir.

Fungus tarafından RR 180 azoboyasının, AR 88 boyasına göre daha verimli bir şekilde kullandığı tespit edilmiştir. Şekil 7’de açık bir şekilde görülmektedir. Kimyasal yapı olarak AR 88 daha basit bir yapıya sahip olmasına rağmen RR180 boyasının daha verimli tüketilmesinin nedeni *P. chrysosporium* sahip olduğu enzim sisteminden kaynaklanmaktadır. KOİ giderimi açısından ortam pH’sı çok önemlidir. pH değerinde  $\pm 0,5$  değişiklik KOİ gideriminde %30-40 oranında azalmaya neden olmaktadır (Şekil 7a). Renk gideriminde de KOİ

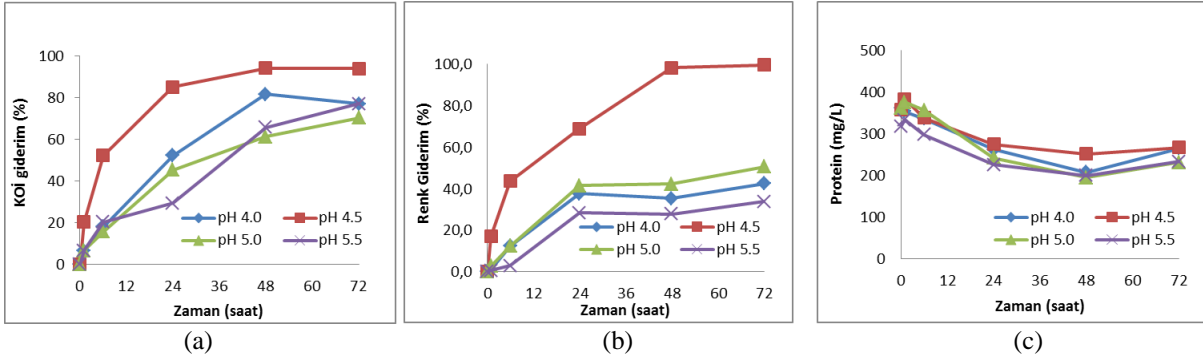
## TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FUNGAL BİYOREAKTÖRDE ARITILABİLİRLİĞİ

giderimine paralel olarak pH oldukça etkili olup  $\pm 0,5$  değişiklik rengin giderimini etkilemektedir (Şekil 7b). Boyanın biyolojik olarak parçalanması sırasında protein içeriği de belli bir denge içinde etkili olmaktadır ve toplam protein içeriği pH değişimi ile değişmemektedir (Şekil 7c). Bu durum ise pH'nın fungusdaki enzim içeriğini ve biyolojik parçalamada etkili olan enzim sistemlerinin aktivitesini değiştirdiğini göstermektedir. RR 180 boyası ve *P. chrysosporium* fungusu ile ilk 24 saatte pH 4,5'da 100 mg/L boya derişiminde KOİ'nin %85 ve rengin %70; 72 saat sonunda ise KOİ'nin %94 ve rengin %99,5 oranında giderildiği deneysel ölçümlerle belirlenmiştir.



Şekil 6. AR 88 boyası ve *P. chrysosporium* beyaz çürükçül fungusuna pH'nın etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi

Zhang ve ark. [27], 2,4-DCP, 4-CP ve 2 CP'nin lakkaz enzimi ile yıkımı için yaptıkları çalışmada optimum pH'nın 5,0-6,0 arasında olduğunu bildirmişlerdir. pH değerinin 7'den büyük olduğu durumlarda lakkaz enziminin aktivitesini kaybettiği de rapor edilmiştir [29].



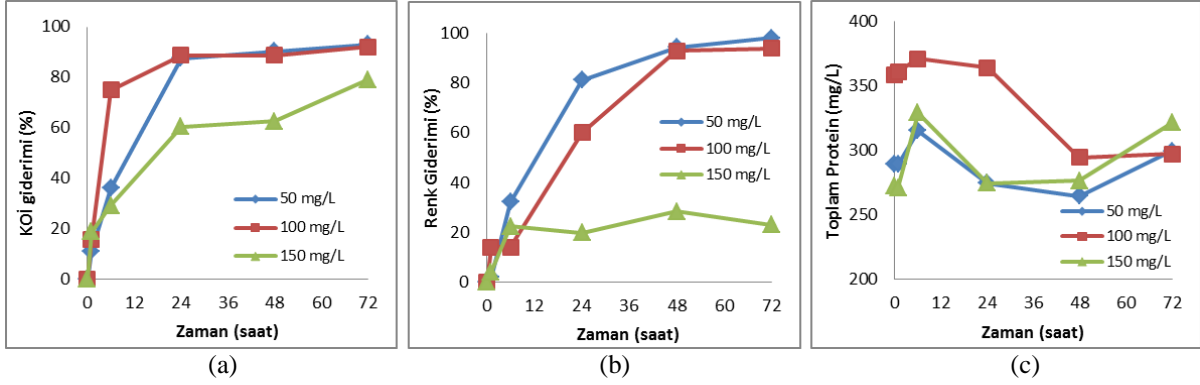
Şekil 7. RR 180 boyası ve *P. chrysosporium* beyaz çürükçül fungusuna pH'nın etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi

### 3.2.2. Boya Konsantrasyonu Optimizasyonu

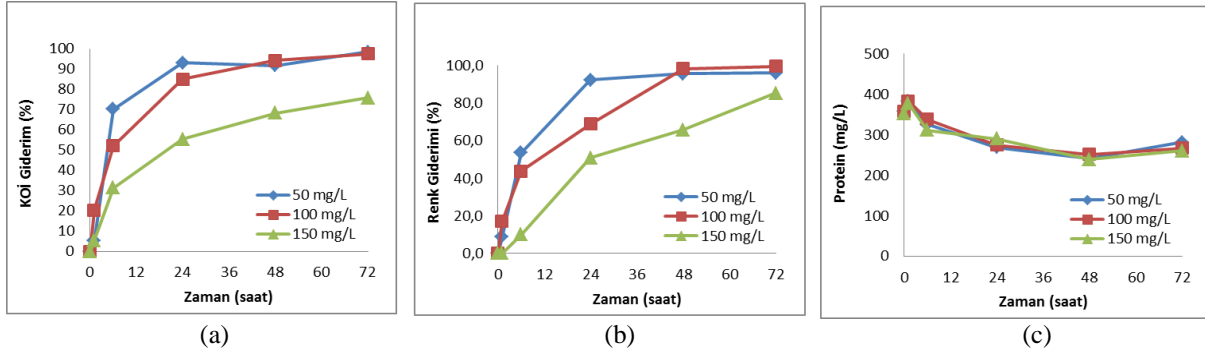
AR 88 reaktif asidik boya yükünün *P. chrysosporium* beyaz çürükçül fungusuna etkisi bu bölümde incelenmiştir (Şekil 8). Yapılan çalışmada asidik boyanın azo boyaya göre daha zor parçalandığı belirlenmiştir. Boya yükünün çok etkili olduğunu 100 mg/L üzerindeki boya derişimlerinde hem KOİ hem de renk giderim verimliliğinin düştüğü (Şekil 8a-b) ve protein üretiminin optimum 100 mg/L boya yükünde daha etkili olduğu bulunmuştur (Şekil 8c).

RR 180 azo boya yükünün *P. chrysosporium* beyaz çürükçül fungusuna etkisi bu bölümde incelenmiştir. Elde edilen verilere göre boya derişiminin *P. chrysosporium* fungusu için KOİ giderim verimini ve renk giderimini oldukça etkilediği tespit edilmiştir (Şekil 9). 50 mg/L ve 100 mg/L boya derişimlerinde KOİ ve renk giderim oranlarının yakın olduğu ancak 150 mg/L boya derişimde verimliliğin düştüğü belirlenmiştir. Protein içeriği açısından tüm boya derişimlerinde benzer salınımları gösterdiğinden boya derişiminin bu fungus için çok etkili olmadığı düşünülebilir. Gerçek atıksu çalışmalarında da benzer şekilde *P. chrysosporium* verimli sonuçlar vermiştir [19].

E.Ü. DEVECİ



Şekil 8. AR 88 boyası ve *P. chrysosporium* beyaz çürükçül fungusuna boya derişiminin etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi



Şekil 9. RR 180 boyası ve *P. chrysosporium* beyaz çürükçül fungusuna boya derişiminin etkisi ile (a) KOİ giderim verimi (b) renk giderimi (c) toplam protein değişimi grafikleri

Fungal proseslerin kullanıldığı birçok çalışmada renk gideriminin ve KOİ gideriminin bakteriyel proseslere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Hai ve ark. [30]'na ait çalışmada batık mikrofiltrasyon membran biyoreaktör kullanılmış, beyaz çürükçül mantar olarak da *Coriolus versicolor* seçilmiştir. Hollow-fiber modülleri bir örgü kafes içerisine yerleştirilerek çamur birikimi sağlanmıştır. Reaktör, 29°C'de pH 4,5'te hidrolik bekleme süresi 15 saat ve ortalama membran akısı 0,021 mL/dk şartarı altında işletilmiş ve %97 TOC ve %99 renk giderimi sağlanmıştır.

#### 4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, *P. chrysosporium* ve *P. ostreatus* beyaz çürükçül fungusları ile RR180 ve AR88 reaktif boyalarının giderimi için optimum ortam pH'sı ve başlangıç boya derişim koşulları belirlenmiştir. Ortam koşulları boyar madde türünde farklılık göstermemiş ancak fungus türüne göre sadece ortam pH'sında farklılık göstermiştir. Çalışma sonucunda optimum boya derişimi 100 mg/L olarak belirlenmiştir.

*P. ostreatus* fungus ile pH 5,0 koşullarında, AR 88 boyası ilk 24 saatte etkili bir şekilde tüketilmektedir. Bu zaman diliminde pH 5,0'da 100 mg/L boya derişiminde KOİ'nin %77 ve rengin %91; 72 saat sonunda ise KOİ'nin %89 ve rengin %98 giderildiği deneysel ölçümlerle belirlenmiştir. RR 180 boyası ve *P. ostreatus* fungus ile ilk 24 saatte pH 5,0'da 100 mg/L boya derişiminde KOİ'nin %77 ve rengin %87; 72 saat sonunda ise KOİ'nin %87 ve rengin %97 giderildiği deneysel ölçümlerle belirlenmiştir. Boya derişimi 100 mg/L üzerinde çıktığında KOİ ve renk giderim verimliliği düşmektedir.

*P. chrysosporium* beyaz çürükçül fungusunun olduğu ortamlarda optimum giderim pH değerinin 4,5 olduğu tespit edilmiştir. AR 88 boyası ve *P. chrysosporium* fungusunda KOİ değerinin ilk 24 saatte %89 oranında giderildiği ancak rengin 48. saatte %94 giderildiği tespit edilmiştir. Toplam protein içeriğinin ise zamana bağlı olarak ilk 24 saatte azaldığı belirlenmiş olup bu durum organik yapının parçalanması ve KOİ giderimi ile paralellik göstermiştir. RR 180 boyası ve *P. chrysosporium* fungus ile ilk 24 saatte pH 4,5'da 100 mg/L boya



**TEKSTİL ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ FUNGAL BİYOREAKTÖRDE ARITILABİLİRLİĞİ**

değişiminde KOİ'nin %85 ve rengin %70; 72 saat sonunda ise KOİ'nin %94 ve rengin %99,5 giderildiği deneysel ölçümlerle belirlenmiştir.

Her iki fungus da ortamda toplam protein ve KOİ değişimleri incelendiğinde her iki fungus da boyanın renk giderimi ve biyolojik parçalanması başarı ile tamamlamıştır. Ancak en verimli giderim *P. chrysosporium*'de olduğu belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçların paralelinde, gerçek tekstil atıksuları üzerine çalışmaların devam etmesi ve endüstriyel ölçekli pilot tesis denemelerinin yapılması gerekmektedir. İleri arıtım teknolojileri ile yapılacak entegre sistemler arıtım verimliliğinin artırılması açısından önemli olacaktır.

**TEŞEKKÜR**

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından 113Y334 numaralı proje ile desteklenmiştir.

**KAYNAKLAR**

- [1]. LAU, W.J., ISMAIL A.F., “Polymeric Nanofiltration Membranes for Textile Dye Wastewater Treatment: Preparation, Performance Evaluation, Transportmodelling, and Fouling Control - A Review”, *Desalination*, 245, 321–348, 2009.
- [2]. MIRANDA, RDE, C., GOMES, EDE, B., PEREIRA, N., MARINMORALES, M.A., MACHADO, K.M., GUSMAO, N.B., “Bio-treatment of Textile Effluent in Static Bioreactor by *Curvularia lunata* URM 6179 and *Phanerochaete chrysosporium* URM 6181”, *Bioresour. Technol.*, 142, 361-367, 2013.
- [3]. JIN, X.C., LIU, G.Q., XU, Z.H., TAO, W.Y., “Decolorization of A Dye İndustry Effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6”, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 74, 239-243, 2007.
- [4]. BABU, B.R., PARANDE, A.K., RAGHU, S., KUMAR, T.P., “Cotton Textile Processing: Waste Generation and Effluent Treatment”, *J. Cotton Sci.*, 11, 141-153, 2007.
- [5]. OZDEMİR, S., CİRİK, K., AKMAN, D., SAHİNKAYA, E., CİNAR, O., “Treatment of Azo Dye Containing Synthetic Textile Dye Effluent using sulfidogenic Anaerobic Baffled Reactor”, *Bioresour. Technol.*, 146, 135-143, 2013.
- [6]. LANG, W., SIRISANSANEYAKUL, S., NGIWSARA, L., MENDES, S., MARTINS, L.O., OKUYAMA, M., KIMURA, A., “Characterization of A New Oxygen-İnsensitive Azo Reductase from *Brevibacillus laterosporus* TISTR1911: toward Dye Decolorization using A Packed-Bed Metal Affinity Reactor”, *Bioresour. Technol.*, 150, 298, 2013.
- [7]. SARATALE, R.G., GANDHI, S.S., PURANKAR, M.V., KURADE, M.B., GOVINDWAR, S.P., OH, S.E., SARATALE, G.D., “Decolorization and Detoxification of Sulfonated Azo Dye C.I. Remazol Red and Textile Effluent By İsolated *Lysinibacillus sp.* RGS”, *J. Biosci. Bioeng.*, 115, 658-66, 2013.
- [8]. HAO, O.J., KIM, H., CHANG, P.C., “Decolorization of Wastewater” *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.*, 30, 449–505, 2000.
- [9]. LIBRA, J.A., VIGELAHN, L., BORCHERT, M., STORM, T., “Two Stage Biological Treatment of A Diazo Reactive Textile Dye and the Fate of the Dye Metabolites”, *Chemosphere*, 56:167-180, 2004.
- [10]. SPONZA, D.T., ISIK, M., “Reactor Performances and Fate of Aromatic Amines Through Decolorization of Direct Black 38 Dye Under Anaerobic/Aerobic Sequential”, *Proc Biochem*, 40:35–44, 2005.
- [11]. DOS SANTOS, A.B., MADRID, M.P., DE BOK, F.A.M., STAMS, A.J.M., VAN LIER, J.B., CERVANTES, F.J., “The Contribution of Fermentative Bacteria and Methanogenic Archaea to Azo Dye Reduction by Thermophilic Anaerobic Consortium”, *Enzyme Microbiol. Technol.*, 39, 38–46, 2006
- [12]. QU, Y., SHI, S., MA, F., YAN, B., “Decolorization of Reactive Dark Blue K-R by the Synergism of Fungus and Bacterium using Response Surface Methodology”, *Bioresour. Technol.*, 101, 8016-8023, 2010.
- [13]. SEN, S.K., RAUT, S., BANDYOPADHYAY, P., RAUT, S., “Fungal Decolouration and Degradation of Azo Dyes: A review”, *Fungal Bio. Rev.*, 30,3. 112-133, 2016.
- [14]. YANG, S., HAI, F.I., NGHIEM, L.D., PRICE, W.E., RODDICK, F., MOREIRA, M.T., MAGRAM, S.F., “Understanding the Factors Controlling the Removal of Trace Organic Contaminants by White-Rot Fungi and Their Lignin Modifying Enzymes: A Critical Review”, *Bioresource Technol*, 141, 97-108, 2013.
- [15]. GOMI, N., YOSHIDA, S., MATSUMOTO, K., OKUDOMI, M., KONNO, H., HISABORI, T., SUGANO, Y., “Degradation of the Synthetic Dye Amaranth by the Fungus *Bjerkandera adusta* Dec 1: İnference of the Degradation Pathway from an Analysis of Decolorized Products”, *Biodegradation* 22, 1239-1245, 2011.
- [16]. KALMIS, E., AZBAR, N., KALYONCU, F., “Evaluation of Two Wild Types of *Pleurotus ostreatus* (MCC07 and MCC20) İsolated from Nature for Their Ability to Decolorize Benazol Black ZN Textile Dye

E.Ü. DEVECİ

- in Comparison to Some Commercial Types of White Rot Fungi: *Pleurotus ostreatus*, *Pleurotus djamor*, and *Pleurotus citrinopileatus*", *Can. J. Microbiol.*, 54, 366-370, 2008.
- [17]. GOU, M., QU, Y., ZHOU, J., MA, F., TAN, L., "Azo Dye Decolorization by A New Fungal Isolate, *Penicillium* sp. QQ and Funga-bacterial Cocultures", *J. Hazard. Mater.*, 170, 314-319, 2009.
- [18]. TAN, L., NING, S., ZHANG, X., SHI, S., "Aerobic Decolorization and Degradation of Azo Dyes by Growing Cells of a Newly Isolated Yeast *Candida tropicalis* TL-F1", *Bioresour. Technol.*, 138, 307-313, 2013.
- [19]. DEVECİ E.Ü., DİZGE N., YATMAZ H. C., AYTEPE Y., "Integrated Process of Fungal Membrane Bioreactor and Photocatalytic Membrane Reactor for the Treatment of Industrial Textile Wastewater", *Bio. Eng. J.*, 105, 420-427, 2016.
- [20]. DEVECİ E.Ü., DİZGE N., YATMAZ H.C., TANSEL, B., "Degradation of Recalcitrant Textile Dyes by Coupling Fungal and Photocatalytic Membrane Reactors", *Clean - Soil, Air, Water*, 44 (10), 1345-1351, 2016.
- [21]. ASGHER, M., SHAH, S.A.H., IQBAL, H.M.N., "Statistical Correlation between Ligninolytic Enzymes Secretion and Remazol Brilliant Yellow-3GL Dye Degradation Potential of *Trametes versicolor* IBL-04", *Water Env. Research*, 88 (4), 338-345, 2016
- [22]. LOWRY, O.H., ROSEBROUGH, N.J., LEWIS, FARR, A., RANDALL, R.J., "Protein Measurement with Folin Phenol Reagent", *J. Biol. Chem.* 193, 265-275, 1951.
- [23]. CLESCERI, L.S., EATON, A.D., GREENBERG, A.E., "American Public Health A, American Water Works A, Water Environment F. American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Series, 1998.
- [24]. WESENBERG, D., KYRIAKIDES, I., AGATHOS, S.N., "White-rot Fungi and Their Enzymes for the Treatment of Industrial Dye Effluents, *Biotechnology*", *Advances*, 22, 161-187, 2003.
- [25]. HAI, F.I., YAMAMOTO, K., NAKAJIMA, F., FUKUSHI, K., "Removal of Structurally Different Dyes in Submerged Membrane Fungi Reactor-Biosorption/PAC-adsorption, Membrane Retention and Biodegradation", *Journal of Membrane Science*, 325, 395-403, 2008.
- [26]. ADOSINDA, M., MARTINS, M., LEMA, N., ARMANDO, J.D., SILVESTRE, J.Q., "Comparative Studies of Fungal Degradation of Single or Mixed Bio-Accessible Reactive Azo Dyes", *Chemosphere*, 52, 967-973, 2003.
- [27]. ENAYATIZAMIR, N., TABANDEH, F., RODRIGUEZ-COUTO, S., YAKHCHALI, B., ALIKHANI, H.A., MOHAMMADI, L., "Biodegradation Pathway and Detoxification of The Diazo Dye Reactive Black 5 by *Phanerochaete chrysosporium*", *Bioresour. Technol.*, 102, 10359-10362, 2011.
- [28]. ZHANG, Z., CISSOKO, N., WO, J., XU, X., "Factors Influencing the Dechlorination of 2,4-Dichlorophenol by Ni-Fe Nanoparticles in the Presence of Humic Acid", *Journal of Hazardous Materials*, 165, 78-86, 2008.
- [29]. BOLLAG J.M., SHUTTLEWORTH, K.L., ANDERSON, D.H., "Laccase-mediated Detoxification of Phenolic Compounds", *Appl. Environ. Microb.*, 54, 3086-309, 1988.
- [30]. HAI, F.I., YAMAMOTO, K., FUKUSHI, K., "Development of A Submerged Membrane Fungi Reactor for Textile Wastewater Treatment", *Desalination* 192, 315-32, 2006.