



TÜRKİYE BİLİMSEL VE  
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL  
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

KAĞIT SANAYİNDE ORTAYA ÇIKAN  
ORGANİK KLORLU ATIKSULARIN  
İNCELENMESİ

1997-1339

PROJE NO: YDABÇAG - 266/A

Yer Deniz Atmosfer Bilimleri ve  
Çevre Araştırma Grubu

Earth Marine Atmospheric Sciences and  
Environmental Researches Grant Group

1995-00095

F

KAĞIT SANAYİİNDE ORTAYA ÇIKAN  
ORGANİK KLORLU ATIKSULARIN  
İNCELENMESİ

1997-1339

PROJE NO: YDABÇAG - 266/A

ODTÜ Çevre Müh.  
Bl.

Araş.Gör. BAŞAK KILIÇ TAŞELİ  
Prof.Dr. CELAL F. GÖKÇAY

R. 11

1-19

Tr, En

OCAK 1996  
ANKARA

## İçindekiler

	Sayfa No
Önsöz	1
Abstract	4
Öz	6
1. Giriş	7
Deneysel	
2. Genel Literatür Araştırması	7
2.1 Klorlu Organik Bileşiklerin Biyolojik	
Yolla Aritılması	8
Deneysel	
3. SEKA Dalaman Müessesesi Atıksuları İle	
Biyolojik Aritılabilirlik Çalışmaları	6
Deney Sonuçlarının İrdelenmesi	13
4. Değerlendirme	16
(Statik)	
5. Sonuç	17
Referanslar	18

Ülkemizde yerli ve yabancı AOX

## Yüksek SFA ve AOX Tabloların Listesi

ve mikroorganizmaların üremesi

taahhütlenmektedir. Bu nedenle

tesisler için AOX ve SFA

Sayfa No

### Tablo 1 Penicillium sp. ile Optimum Sıcaklık

Deneyleri

14

### Tablo 2 Penicillium sp. ile Optimum pH Deneyleri

14

### Tablo 3 Penicillium sp. ile Optimum Karbon Kaynağı

Deneyleri

15

### Tablo 4 Penicillium sp. ile AOX Arıtım Deneyleri

(Çalkalamalı)

16

### Tablo 5 Penicillium sp. ile AOX Arıtım Deneyleri

(Statik) AOX

16

Deneyleri

Deneyleri

Deneyleri

Deneyleri

Yukarıda

## ÖNSÖZ

Ülkemizde kağıt üretimi ile ilgili olarak selüloz üretimi, ağırlıklı SEKA tarafından sekiz müessesede gerçekleştirilmektedir. Bu müesseselerin üçünde üretilen selüloz klor kullanılarak ağartılmaktadır. Klor ile ağartma sonucunda ortaya klorlu organik bileşikler çıkmakta ve bu bileşikler doğada toksik ve mutajenik etkiler yapabilmektedir. Ülkemizdeki bu tür atıklar ile ilgili elde mevcut bilgi çok azdır. Bilgi boşluğunu doldurmaya yönelik olarak bir araştırma projesi başlatılmış ve TÜBİTAK'ta bu projeyi desteklemiştir (TÜBİTAK - KTÇAG 128).

KTÇAG 128 nolu proje, organik klor bileşiklerini (AOX) içeren SEKA atıksularının karakterizasyonunu, bu özelliklerin ham maddeye bağımlı olarak değişimlerinin incelenmesini, selüloz ağartma prosesine bağlı olarak atıksu özelliklerinin değişimlerinin incelenmesini, proses içerisinde yapılabilecek değişikliklerle atıksulardaki organik klorlu bileşiklerin azaltılabilirliğinin araştırılmasını ve yine uygun deney düzeneği tasarlanarak atıksulardaki AOX bileşiklerinin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin araştırılmasını, uygun deney yöntemleri geliştirilerek AOX içeren atıksuların toksik özelliklerinin ve bu özelliklerin değişik AOX arıtım metodları ile azaltılabilirliğinin saptanmasını içermekteydi.

Yukarıda belirtilen çalışmalar sırasında çok sayıda organik

halid (AOX) ölçümü yapılması gerekmiştir. AOX parametresi KÇAG 128 no'lu proje çerçevesinde sağlanan finans desteğiyle satın alınan bir AOX ölçüm cihazında ölçülmüştür. Ancak bu proje desteğinin sadece AOX cihazının satın alınmasına yetecek düzeyde olması AOX ölçümlerinde çok miktarda tüketilen polikarbonat filtrelerinin satın alınmasında güçlüklerle karşılaşılmasına neden olmuştur. Polikarbonat filtrelerinin satın alınması amacıyla bu raporun konusunu teşkil eden TÜBİTAK YDABÇAG 266/A no'lu ilave proje için başvurulmuştur.

Bu raporda sunulan sonuçlar daha ziyade AOX ve renk'in biyolojik arıtımı ile ilgili elde edilen sonuçları içermektedir.

## ABSTRACT

Pulp and paper plants are among the most polluter industries. Their effluents are normally treated biologically for standard parameters such as BOD and COD; but biological treatment is usually not complete. Unconventional parameters unique to these wastes, such as colour and organic halides (AOX), are virtually persistent throughout the treatment cycle. Organic halides, being more important in terms of environmental health, are known to have toxic, mutagenic and carcinogenic repercussions in the environment, and tend to persist in the ecosystem due to lack of necessary enzyme systems to metabolize them. In the recent decade, certain wood rotting fungi have been identified for their ability to degrade halogenated organics originating from lignin. A fungus, which is able to affect over 60% AOX and colour removals from soft wood pulping bleachery effluents, in two days contact, have been isolated and tentatively identified as Penicillium sp. In batch experiments the optimum conditions for this fungus were determined as pH 5, 25 °C; tested on bleachery effluents from the largest pulping plant in this country. The fungus requires a carbon source, 2g/l acetate for instance, for optimum growth. The low agitation speeds preferred by the fungus during culturing indicated its tendency towards immobilization on a solid substrate. Accordingly, packing material, a glass wool, was tested for its effectiveness as solid substrate. Basing on batch experiments a packed bed reactor constructed for the laboratory- scale experiments has been operated

continuously in the laboratory for over one year and about 75 % AOX and colour removal efficiencies were achieved.

KEY WORDS: Pulp and Paper Plants, Bleachery Effluents, Organic Halides, AOX, Colour, Biological Treatment



## ÖZ

Kağıt sanayii en çok kirliliğe sebep olan endüstrilerden biri konumundadır. Bu sanayiden ortaya çıkan atıksular BOİ ve KOİ parametreleri bakımından normalde bir miktar biyolojik olarak arıtılabilir olmakla birlikte biyolojik arıtım genellikle tam olarak gerçekleşemez. Bu atıksulara özgü olarak ortaya çıkan organik halidler (AOX) ve renk parametreleri biyolojik arıtıma girmeden doğrudan alıcı ortama verilirler. Organik halidler toksik, mutajenik ve kanserojenik özellikler göstermekte ve bunları metabolize edecek gerekli enzim sistemlerinin doğada yaygın bulunmaması nedeniyle kalıcı özellik gösterirler. Son yıllarda kloroligninleri parçalayabilen funguslar izole edilmiştir. Bu proje çerçevesinde yürütülen çalışmalar esnasında % 60 dan fazla renk ve AOX arıtabilen bir fungus izole edilmiş ve Penicillium sp. olarak tayin edilmiştir. Erelenlerde yapılan kesikli çalışmalar sonucunda bu fungusun optimum pH'sının 5, optimum sıcaklığının 25 °C olduğu bulunmuştur. İzole edilen fungus optimum üreme için 2g/l asetata ihtiyaç duymaktadır. Çalışmalar esnasında fungusun çalkalamasız ortamı tercih etmesi, katı bir yüzey üzerine tutuklanarak daha başarılı sonuçlar ortaya koyacağını göstermiştir. Bu nedenle bir cam elyafı ile doldurulmuş yukarı akışlı dolgulu kolon çalıştırılmaya başlanmıştır. Sonuçlar, beklendiği üzere son derece başarılı olmuş, % 75 civarında AOX arıtımı ve renk arıtımı elde edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELER: Kağıt ve Kağıt Hamuru Sanayii, Beyazlatma Atıksuları, Organik Halide, AOX, Renk,

Kağıt hamuru ve Biyolojik Arıtım, suyun arıtılması için etkili etkilere sahip olan organik halide ve AOX gibi maddelerden oluşan atıksuların suyun arıtımında kullanılması ve bu maddelerin suyun arıtımında kullanılması için gerekli olan koşulların belirlenmesi ve bu maddelerin suyun arıtımında kullanılabilirliği için gerekli olan koşulların belirlenmesi ve bu maddelerin suyun arıtımında kullanılmasına olan etkilerinin belirlenmesi için yapılan araştırmaların sonuçları aşağıda sunulmaktadır.

### 3. Genel Literatür Araştırması:

Biyolojik arıtım için kullanılan mikroorganizmaların BOD sınıfı ve biyolojik arıtım için kullanılmaktadır. Ancak arıtım için kullanılan mikroorganizmalara zarar vermektedir. Alkali ve oksidasyon maddelerinin kullanılması bu maddelerin zararlıdır. Bu maddelerin zararlı etkilerini ortadan kaldırmaya ve aynı zamanda suyun arıtımını hızlandırmaya çalışılmaktadır.

## 1. Giriş

Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi gerek atıksu miktarı gerekse kirletici etkileri bakımından çevre kirliliğine yol açan en önemli endüstrilerden biri durumundadır. Kağıt hamurunun ağartılmasından çıkan atıksular bu endüstri dalında özellikle üzerinde en çok durulan konulardan biri durumundadır. Çünkü ağartmada klor ve klorlu bileşikler kullanılması lignin ve diğer organik bileşiklerin klorlanmasına yol açmaktadır ve meydana gelen klorlu bileşiklerdeki karbon-klor bağının biyokimyasal olarak ayrılması çok güç olmakta ve sonuçta biyolojik arıtım sonrası önemli bir inert kısım kalmaktadır [1].

## 2. Genel Literatür Araştırması

Biyolojik arıtım uzun yıllarca kağıt hamuru ve ağartmadan çıkan suların BOD sini ve balıklara olan toksisiteyi düşürmek için kullanılmıştır. Ancak, arıtılan suların koyu renge ve klorlu aromatlara sahip olduğu görülmüştür. Ağartma prosesinin birinci alkali ekstraksiyon sonunda çıkan atıksu birçok istenmeyen maddelerin kaynağıdır. Son yıllarda yapılan birçok araştırma, ağartma sonucunda ortaya çıkan klorlu bileşiklerin tamamen ortadan kaldırmayı ve aynı zamanda renk giderimini ve toksik maddeleri yok etmeyi öngörmektedir [2].

## 2.1. Klorlu Organik Bileşiklerin Biyolojik Yollarla

1985 yılında P. Chrysosporium'un PCB lerini hatta DDT'yi bile parçaladığı belirtilmiştir (fungusun dönen disklerin üzerinde üremesi) klorlu bileşiklerdeki klorlu organiklerin mineralizasyonunu (bağlanmış kloru klorid iyonuna çevrilmesi) içermeyen organik klorların % 70'ini inorganik klorlu bileşiklere çevirmektedir ve aynı zamanda BOİ, KOİ ve rüçürmektedir [2].

Ağartma prosesinden çıkan organik olarak hamur tonu başına 4kg olduğu belirtilmiştir ancak tipine göre değişmektedir. Klorlama prosesinden küçük molekül ağırlıklı organik klorlu bileşikler alkali ekstraksiyonundan çıkan atık suyun içinde ağırlıklı organik klorlu bileşiklerin belirtilmiştir. Ayrıca küçük molekül ağırlıklı TOX (halide) arıtımının mevsimsel etkilere bağlı olarak küçük molekül ağırlıklı TOX arıtımının odun tipi belirtilmiştir. Kraft hamurundan çıkan atıksuyun içinde 60 000 mikrogram/l arasında değiştiği rapor

## 2.1. Klorlu Organik Bileşiklerin Biyolojik Yolla Arıtılması

1985 yılında P. Chrysosporium'un PCB leri, dioksinleri ve hatta DDT'yi bile parçaladığı belirtilmiştir. Mycor prosesi (fungusun dönen disklerin üzerinde üremesi) kağıt hamuru atık sulardaki klorlu organiklerin mineralizasyonunu (organik olarak bağlanmış kloru klorid iyonuna çevrilmesi) içermektedir ve bu işlem organik klorların % 70'ini inorganik klorlara 48 saatte çevirmektedir ve aynı zamanda BOİ, KOİ ve rengi yarı yarıya düşürmektedir [2].

Ağartma prosesinden çıkan organik olarak bağlanmış klorun hamur tonu başına 4kg olduğu belirtilmiştir ancak bu değer hamur tipine göre değişmektedir. Klorlama prosesinden çıkan atık suyun küçük molekül ağırlıklı organik klorlu bileşiklerin kaynağı olduğu, alkali ekstraksiyonundan çıkan atık suyun ise büyük molekül ağırlıklı organik klorlu bileşiklerin kaynağı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca küçük molekül ağırlıklı TOX (toplam organik halide) arıtımının mevsimsel etkilere bağlı olduğu ancak büyük molekül ağırlıklı TOX arıtımının odun tipine bağlı olduğu belirtilmiştir. Kraft hamurundan çıkan atıksuyun TOX miktarı 26 000 ile 60 000 mikrogram/l arasında değiştiği rapor edilmiştir [3].

Beyaz çürükçül fungus olan P. Chrysosporium çok geniş çeşitteki organik bileşikleri ve çevrede kalıcı organo kirleticileri parçalama özelliğine sahiptir. Bu fungus organik

bileşikleri CO<sub>2</sub> 'e dönüştürür. DDT, PCB ler, 2,3,7,8-TCDD gibi bileşikler bu fungus tarafından parçalanabilir ve bu bileşikler çevreye ve insan sağlığına zararlı ve biodegradasyona dayanıklı bileşikler olarak nitelendirilmiştir. Beyaz çürükçül funguslar Basidiomycetes grubunun bir üyesidir ve hypae'leri lignosellülozik maddeleri parçalama yeteneğine sahip oldukları için odunun içine sızarlar [4].

P.Chrysosporium tarafından parçalanabilen organik bileşikler [4].

#### **AROMATİK BİLEŞİKLER**

vanillic asit  
ferulic asit  
2,4-dihydroxybenzoic asit  
4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde  
isovanillic asit  
syringic asit  
curcumin  
4-hydroxy-3-methoxyphenylacetic asit  
7-hydroxy-4-methylcoumarin  
2,6 dihydroxybenzoic asit  
2'-hydroxy-3' methoxyacetophenone  
4'-hydroxy-3' methoxyacetophenone  
6,7 dimethoxycoumarin  
7-hydroxycoumarin  
gentisic asit  
gusiacol  
4-hydroxy-3-methoxymandelic asit  
protocolechuic asit  
3',4'-dihydroxyacetophenone  
gallik asit  
2'-3'-dihydroxy-4'-methoxyacetophenone  
6,7-dihydroxy-4-methylcoumarin  
3,5-dimethycatechol  
2',3'4'- trihydroxyacetophenone  
pytogallol  
catechol  
3-methycatechol  
3,4-dimethycatechol  
4-methycatechol  
benzoik asit  
acetoguaiacone

vanillin  
veratryl alkol  
veratraldehyde  
vanillyl alkol

#### **KLORLU AROMATİK BİLEŞİKLER**

4-chlorobenzoic asit  
dichlorobenzoic asit  
2,4,6-trichlorophenol  
4,5-dichloroguaiacol  
6-chlorovanillin  
trichloroguaiacol  
5-chlorovaniilin  
4,5,6-trichloroguaiacol  
tetrachloroguaiacol  
3-chloronaniline  
3,4 dechloronaniline

#### **POLYCYCLIC KLORLU AROMATİK BİLESİKLER**

DDT  
2,3,7,8 tetrachlorodibenzobetadioxin  
3,4,3'4'tetrachlorobiphenyl  
2,4,5,7',4',5' hexachlorobiphenyl  
arochlor 1254

#### **AROMATİK OLMAYAN KLORLU BİLESİKLER**

1,2,3,4,5,6-hexachlorocyclohexane

#### **BIYOPOLİMERLER**

lignin  
selüloz  
kraft lignini  
3-chloroaniline-lignin konjuget  
3,4-dichloroaniline-lignin konjuget

Beyaz çürükçül fungus yüksek-moleküler ağırlıklı klorlanmış ligninlerin yaklaşık yarısını  $^{14}\text{CO}_2$  'e ve suya 50 gün içinde çevrebilir ancak bakteriler yüksek moleküler ağırlıklı bileşiklere etkili olamazlar [5].

Havalandırmalı havuz ve aktif çamur yüksek molekül ağırlıklı kloroligninleri etkili olarak arıtamazlar ve COD miktarındaki

azalma BOD miktarına göre düşüktür [6]. Sert odun hamurunun ağartılması sırasında ortaya çıkan AOX değerinin ve AOX/toplam klor oranının yumuşak odun hamurunun ağartılması sırasında ortaya çıkan AOX'den daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca, klorlanmış fenollerin oranında yumuşak odun hamurunun ağartılması sırasında ortaya çıkan değerden daha düşüktür [7].

Nocardia, Pseudomonas ve Cynobacterium'un izole edilmiş suşlerinin ligninle ilgili fenollü ortamda üredikleri fakat hiçbirisinin ortamdaki lignini parçalayamadıkları belirtilmiştir. [8]. Birçok actinomycetes, fungi imperfekti ve phycomycetes, 12 denizde yaşayan fungus, 18 trichoderma suşini ve Trichoderma harzianum gibi fungus türleri içeren fungus türleri lignini parçalamakta başarılı olamamışlardır [8].

Çalışılan bunca fungus arasında beyaz çürükçül fungusların lignini çok hızlı ve geniş capta parçaladığı bulunmuştur. En çok çalışılan fungus ise bir beyaz çürükçül fungus türü olan Phanerochaete Chrysosporium [= Sporotrichum pulverulentum] dur.

Aromatik bileşiklerin P.chrysosporium POL-88 ligninolytic kültürleri ile parçalanması;



**Bilesik****% Parçalama****Monophenols, m- and p-diphenols**

vanillik asit	100
ferulik asit	100
2,4-Dihydroxybenzoik asit	98
4-Hydroxy-3-methoxybenzaldehit	96
izovanillik asit	83
syringic asit	79
curcumin	74
4-hydroxy-3-methoxyphenylacetic asit	61
7-hydroxy-4-methylcoumarin	55
2,6 dihydroxybenzoic asit	41
2'-hydroxy-3' methoxyacetophenone	39
4'-hydroxy-3' methoxyacetophenone	38
6,7 dimethoxycoumarin	25
7-hydroxycoumarin	20
gentisic asit	19
gusiacol	11
4-hydroxy-3-methoxymandelic asit	10
2-chloroisovanillik asit	4
6,7-dihydroxy-4-methylcoumarin	65
3,5-dimethycatechol	54
2',3'4'- trihydroxyacetophenone	51
pyrogallol	29
catechol	22
3-methycatechol	19
3,4-dimethycatechol	11
3,5 disulfonylcatechol	11
4-methycatechol	8

Kağıt endüstrisinde, beyazlatma prosesi sonucunda kaynaklanan atıksuların rengi, yüksek kromojenik ve polimerik lignin derivatifleri içermelerinden dolayı koyu kahverengidir. Ayrıca, bu atıksular toksik, mutajenik ve organizmalar üzerinde birikime neden olan klorlu organik bileşikler içermektedirler. Bilinen biyolojik arıtım yöntemlerinin, aktif çamur gibi (Bergbaur ve diğerleri, 1992), bu tür suların arıtımında etkisiz kaldığı kanıtlanmıştır. Kloroligninlerin degradasyonu değişik mikro-organizmalar kullanılarak denenmiştir. Örneğin Bergbaur ve diğerleri (1992)

%52.7'lik bir AOX arıtımına Trametes versicolor kullanarak ulaşımlardır. Daha önce Milstein ve diğlerleri 1988'de yapılan çalışmada Penicilium sp. 36 kullanarak 20%, Penicillium sp. 48 kullanarak 24%, Aspergillus japonicus ile 19%, Aspergillus fumigatus ile 23% lük arıtım elde edilmiştir [9, 10, 11].

### 3. SEKA Dalaman Müessesesi Atıksuları ile Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Bu çalışmalarda 1991 yılında Kastamonu atıksularından izole edilen bir fungus ile yürütölen AOX arıtım çalışmalarına devam edilmiştir. Bu çalışmalarda yüksek AOX içeriği, yüksek atıksu debisi, ve biyolojik yıkıma dayanıklı odun lignini içermesi nedeniyle Dalaman Müessesesi atıksuları seçilmiştir.

Bu fungusun ön deneylerde SEKA Dalaman atıksularında, 20 gün içerisinde, 48% civarında AOX arıtımını sağladığı gözlenmiştir. Bu fungus karakterize edilmeye çalışılmış ve biyokimyasal çalışmalar sonunda grubu Penicillium sp olduğu saptanmıştır. İkinci aşamada ise fungusun oldukça yavaş olan arıtım hızının arttırılmasına çalışılmıştır. Bu amaçla ilk olarak bu reaksiyon için optimum pH değeri ve sıcaklık araştırılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda fungus için optimum üreme sıcaklığı, 20-25 °C (Tablo 1) ve pH 5 (Tablo 2) olarak saptanmıştır. Bundan sonra optimum pH ve sıcaklık değerleri kullanılarak AOX arıtımında fungusun kullanabileceği uygun substrat araştırılmıştır.

**Tablo 1** Penicillium sp. ile Optimum Sıcaklık Deneyleri

Sıcaklık (°C)	15	20	25	30
Kuru Ağırlık (mg/l)	720	1,050	1,030	410

Şartlar: 10g/l glukoz+ mineral tuzlar+% 0.05 Tween 80 + Çalkalamalı 80 rpm, 7 günlük inkübasyon.

**Tablo 2** Penicillium sp. ile Optimum pH Deneyleri

pH	2	3	4	5	7	9	10	11
Kuru Ağırlık (mg/l)	90	220	720	1,100	980	240	130	80

Şartlar: 10g/l glukoz+ mineral tuzlar+% 0.05 Tween 80 + çalkalamalı 80 rpm, 7 günlük inkübasyon, 25 °C.

Bilindiği üzere funguslar tarafından gerçekleştirilen AOX arıtımı genellikle bir ko-metabolizasyon sonucunda ortaya çıkmaktadır ve bu sırada bir primer karbon kaynağı gerekmektedir. Bu fungusun ağartma atıksularında bulunan bazı organikleri kullanabildiği daha önce de tarafımızdan gözlenmişti. Ancak ortama kolayca metabolize edilebilecek bir organik karbon kaynağının ilavesinin yararı da açıktır. Bu ilave kaynak AOX metabolizasyonunu hızlandırabileceği gibi biyokütle oluşumuna da katkıda bulunacaktır. Bilindiği üzere gözlenen arıtım hızı ortamdaki biyokütle ve birim reaksiyon hızının fonksiyonudur.

Tablo 3'de sunulan sonuçlardan asetat'ın denenen karbon kaynakları arasında en iyisi olduğu anlaşılmaktadır. Uygulama açısından bu sonuç oldukça sevindiricidir. Zira, evsel atıkların ve benzeri protein, şeker ve/veya lipid içeren organik atıksuların anaerobik fermentasyonu sonucunda asetik ve bütrik asit gibi kısa yağ asitleri elde etmek teknolojik olarak mümkündür.

**Tablo 3** Penicillium sp. ile Optimum Karbon Kaynağı Deneyleri

Karbon Kaynağı	pep-ton	mal-toz	Na-asetat	NH4-asetat	meta-nol	glu-koz	Fe-nol
Kuru Ağırlık (mg/l)	330	420	740	1,120	270	750	30

Şartlar: 2 g/l karbon+ mineral tuzlar+% 0.05 Tween 80 + Çalkalamalı 80 rpm, 7 günlük inkübasyon, 25 °C, pH 5.

Arıtım deneylerinde Dalaman Müessesesi toplam atıksuları (CEHDED) kullanılmıştır. Fungusun statik şartlarda üremeyi tercih etmesine karşın reaksiyon hızının tam karışımli kaplarda artabileceği ve oksijen transferinin kalaylaşacağı düşünülerek bu deneylerde tam karışımli reaktör seçilmiştir. Yine beyaz çürükçül funguslarla yapılan çalışmalardan esinlenerek tam karışımli şartlarda gerekli enzimleri çözünür hale getirmek amacıyla ortama Tween 80 adlı deterjan ilave edilmiştir. Tablo 4'de karbon kaynağı olarak 2 g/l asetat (+ mineral besin tuzları + Tween 80) kullanılan, tam karışımli deneylerde elde edilen AOX arıtım sonuçları sunulmaktadır.

**Tablo 4** Penicillium sp. ile AOX Arıtım Deneyleri

Gün	0	4	10	15	22
AOX (mg/l)	66.5	29.6	28.7	27.8	29.2
TOC (mg/l)	486	385	352	326	377
AOX arıtımı %		55.4	56.9	58.2	56
TOC arıtımı %		20.8	27.6	32.9	22.4
Renk arıtımı %		57.7	58		

Şartlar: CEHDED+ 2g/l Na-asetat+ mineral tuzlar+ % 0.05 Tween 80 + **Çalkalamalı**, 80 rpm, 25 °C, pH 5.

Aynı şartlarda, ancak bu kez STATİK kaplarda yapılan deneylerin sonucu Tablo 5'de sunulmuştur.

**Tablo 5** Penicillium sp. ile AOX Arıtım Deneyleri

Gün	0	4	10	15	22
AOX (mg/l)	66.5	35.2	26	28	26
TOC (mg/l)	486		202		228
AOX artımı %		47	61	58	60.8
TOC arıtımı %			58.4		53
Renk Arıtımı %			57		

Şartlar: CEHDED+ 2g/l Na-asetat+ mineral tuzlar+ **STATİK**, 25 °C, pH 5.

#### 4. Değerlendirme

Yüksek lignin içeriği nedeniyle sıradan mikroorganizmalar tarafından arıtılması güç olan odun selülozu hazırlama atıksularındaki klorlu organiklerin izole edilen bir Penicillium

türü fungus tarafından arıtılabileceği anlaşılmıştır. Kesikli kaplarda yapılan deneylerde bu fungusun mineral tuzlar eşliğinde ve bir yardımcı karbon kaynağına gereksinim göstermeden, 22 günde, %48 oranında AOX 'i arıttığı saptanmıştır. Optimum şartlar olan 25°C, pH 5 ve statik kültür şartlarında yapılan deneylerde ise 4 gün gibi kısa kontak süresi içerisinde fungusun % 55 oranında AOX arıttığı gözlenmiştir. Bu bulgulardan hareketle geliştirilen cam elyafı dolgu malzemesi üzerinde tutunmuş fungusdan ibaret bir kolon tipi yukarı akışlı sürekli reaktörde % 76 AOX arıtımının ve % 50 üzerinde renk arıtımının 7 saat gibi kısa sürede gerçekleştirilebileceği anlaşılmıştır. Bu kolonun çalıştırılması için ilave bir karbon kaynağına ve oksijen teminine gerek yoktur. Kolon bu haliyle aktif çamur türü konvansiyonel biyolojik arıtım sistemlerine nazaran çok daha üstündür.

## 5. Sonuç

KTÇAĞ 128 nolu proje esnasında AOX arıtımını yüksek oranda yapabilen *Penicillum sp.* fungusu izole edildi. İlk çalışmalar esnasında %48'lik bir arıtım 22 gün sonunda sağlandı. Bu arıtım, üreme ortamında ve durumunda değişiklikler yapılarak daha da arttırıldı ve 10 gün içerisinde %61'e çıkarıldı. Bu arıtım sonuçları YDABÇAG-266/A projesi kapsamında laboratuvarda hazırlanan kolon ile daha da arttırılmıştır. Bu deney sonuçları KTÇAG 128 nolu projenin sonuç raporunda sunulacaktır.

## Referanslar

- [1] Çeçen Ferhan, "Kağıt hamuru ve kağıt endüstrisi atıksularının arıtımına yönelik çalışmalara genel bir bakış", Boğaziçi Üniversitesi Çevre Bilimleri Enstitüsü , İstanbul.
- [2] Trotter Patrick C., "Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: a review ", Tappi journal , pp:201-205, 1990.
- [3] Curtis w. Bryant ve Gary L. Amy, "Seasonal and in-mill aspects of organic halide removal by an aerated stabilization basin treating a kraft mill wastewater", Water Science and Technology ,vol 21, pp:231-239, 1989.
- [4] Bumpus John A. ve Steven D. Aust, "Biodegradation of Environmental Pollutants by the White-rot Fungus P. Chrysosporium: Involvement of the Lignin Degrading System", BioEssays, Vol 6, No 4, 1985.
- [5] Karl-Erik Eriksson, "Swedish Developments in Biotechnology Related to Pulp and Paper Industry", Tappi Journal Vol 68, No 7, July 1985.
- [6] Gerkov ve diğerleri, "Chlorinated organic compounds in effluent treatment at Kraft mills", Tappi Proceedings, Environmental Conferance\443, 1988.

- [8] Kent T. Kirk, L. Farrell, "Enzymatic Combustion: The Microbial Degradation of Lignin", Ann. Rev. Microbiol , Vol 41, pp: 465-505, 1987.
- [9] Kirk T.K, Schultz E, Connors W.J., Lorenz L.F., Zeikus J.G., Influence of Culture Parameters on Lignin Metabolism by *P. Chrysosporium*, *Arch. Microbiol*, 117, 277-285, (1978).
- [10] Milstein O, A. Haars, Majcherczyk, J. Trojowski, D. Tautz, H. Zanker, Removal of Chlorophenolics and Chlorolignins from Bleaching Effluent by Combined Chemical and Biological Treatment, *Wat. Sci. Tech*, 20, 161-170, (1988).
- [11] Matthias Bergbauer and Claudia Eggert, Differences in the Persistence of Various Bleachery Effluent Lignins Against Attack by White Rot Fungi, *Biotechnology Letters*, 14, M 869-874, (1992).



## BİYOGRAFİK BİLGİ FORMU

Proje No: YDABÇAG - 266/A

2- Rapor Tarihi: Ocak 1996

Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 1.7.1995, 30.1.1996

Projenin Adı: Kağıt Sanayiinde Ortaya Çıkan Organik Klorlu Atıksuların İncelenmesi

Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar:

Başak (Kılıç) Taşeli, Prof.Dr.Celal F.Gökçay

Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: ODTÜ Çevre Müh. Bölümü  
06531 Ankara

Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TOBİTAK

ÖZ Kağıt sanayii en çok kirliliğe sebep olan endüstrilerden biri konumundadır. Bu sanayilerden ortaya çıkan atıksuların BOİ ve KOİ parametreleri normalde biyolojik olarak arıtılabilirler ancak biyolojik arıtım genellikle tam olarak gerçekleşemez. Bu atıksulara özgü olarak ortaya çıkan organik halide (AOX) ve çok koyu renk bilinen biyolojik arıtım yöntemleri ile arıtılamaz, arıtım esnasında kalıcıdır. Organik halide'ler toksik, mutajenik ve kanserojenik özellikler gösterdikleri ve bunları metabolize edecek gerekli enzimler ekosistemde olmadığından dolayı kalıcı özellik taşırlar ve bu nedenle çevre sağlığı açısından çok önem taşırlar. Son yıllarda ortaya çıkan organik halide'leri arıtabilen çürükçül funguslar bulunmuştur. Bu çalışmalar esnasında % 60 dan fazla renk ve AOX arıtabilen bir fungus izole edilmiş ve *Penicillium sp.* olarak adlandırılmıştır. Flasklarda yapılan çalışmalar sonucunda bu fungusun optimum pH'sinin 5, optimum sıcaklığını 25 °C olduğu bulunmuştur. İzole edilen bu fungus optimum arıtım için 2g/l asetata ihtiyaç duymaktadır. Çalışmalar esnasında bu fungusun düşük çalkalamalı ortamı tercih etmesi için bir yüzey üzerine tutuklama sistemi ile daha iyi çalışacağını ortaya koymuştur. Bu nedenle cam elyafı ile doldurulmuş yukarı akımlı dolgulu kolon çalıştırılmaya başlanmıştır.

Kağıt ve Kağıt Hamuru Sanayii, Beyazlatma Atıksuları, Organik Halide, AOX, Renk, Biyolojik Arıtım.

Proje ile ilgili Yayın/Tebliğlerle ilgili Bilgiler

İTÜ 4. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumunda,  
II. Ulusal Biyoteknoloji Sempozyumunda ve  
8th International Symposium on Env. Pollution and..... Rodos'ta sunuldu.

Bilim Dalı: Çevre Mikrobiyolojisi

Doçentlik B. Dalı Kodu:

ISIC Kodu: 615.01.02

Uzmanlık Alanı Kodu:

Dağıtım (\*):  Sınırlı Sınırsız

Raporun Gizlilik Durumu :

 Gizli Gizli Değil

Projenizin Sonuç Raporunun ulaştırılmasını istediğiniz kurum ve kuruluşları ayrıca belirtiniz