

Deri Sanayi Aritma Çamurunun Kompostlaştırılması Sırasındaki Biyokimyasal Değişiklikler ve Oluşan Kompostun Kalitesi

Hüseyin Hüsnü KAYIKÇIOĞLU

Nur OKUR

**Ege Üniversitesi Ziraat Fakültesi, Toprak Bilimi ve Bitki Besleme Bölümü,
35100 Bornova, İzmir / TURKEY**

Öz: Ülkemizde deri işleme önemli bir ekonomik sektör olmasına karşın, atıklarının bertarafı konusunda halen geçerli bir yöntem bulunamamıştır. Deri sanayi atık çamurları, yüksek miktarlarda azot ve azotça zengin organik materyaller içermektedir. Bu organik maddenin ayrılması sırasında yüksek miktarlarda besin elementinin ortama verilecek olmasının yanında deri atık çamuru, çevre için ciddi bir tehdit oluşturabilecek yüksek miktarlarda krom, fekal orijinli patojenler ve toksik organik bileşikleri içerebilir. Kompostlama, organik atıkların geri kazanımı için en ekonomik ve çevre dostu bir yaklaşım olarak bilinmektedir. Bu çalışmanın amacı; deri sanayi atık çamurunun kompostlaştırılması sırasında meydana gelen bazı biyokimyasal değişimleri izlemek ve oluşan olgun kompostun tarumsal kullanılabilirliğini ortaya koymaktır. Olgun kompost elde edebilmek amacıyla deri atık çamuru 150 günlük kompostlama işlemine tabi tutulmuştur. Oluşan kompostun elektriksel iletkenliği (EC) $6,16 \text{ dS m}^{-1}$, katyon değişim kapasitesi (KDK) $50,24 \text{ me 100 g}^{-1}$, $\text{CO}_2\text{-oluşumu } 1,48 \text{ mg CO}_2\text{-C g}^{-1} \text{ gün}^{-1}$, pH'sı $8,5$ ve C:N oranı $8:1$ olarak saptanmıştır. Toplam ağır metal konsantrasyonlarından ise kurşun (Pb) $39,75 \text{ mg kg}^{-1}$, krom (Cr) $1097,5 \text{ mg kg}^{-1}$, kadmiyum (Cd) $2,43 \text{ mg kg}^{-1}$, kobalt (Co) $9,88 \text{ mg kg}^{-1}$ ve nikel (Ni) $23,53 \text{ mg kg}^{-1}$ düzeylerinde tespit edilmiştir. Komposttaki Cr miktarı, "Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği"nde belirtilen sınır değerine yakın bir konsantrasyona sahip olurken, diğer ağır metaller sınır değerlerin oldukça altında çıkmıştır. Fitotoksik etkinin incelendiği olgun komposta tere (*Lepidium sativum* L.) tohumlarının çimlenmesi gerçekleşmemiştir. Kompost oluşum sürecinde incelenen tüm biyolojik parametrelerde azalmanın gerçekleşmesi, kompostun stabil hale geldiğini göstermektedir. Fakat deri sanayi arıtma çamurundan elde edilen kompostun sınır değere yakın Cr içeriği, fitotoksik etkisi, yüksek pH ve EC değerlerinden dolayı tarım alanlarında kullanılmasının sakincalı olacağını kanıtlamıştır.

Anahtar Sözcükler: Deri sanayi atık çamuru, kompostlaştırma, krom, çimlenme indeksi

Biochemical Changes During Composting of Tannery Sludge and Assessment of Compost Quality

ABSTRACT: Leather processing is an important economic activity in our country whereas a convenient method about the disposal of its waste has not been found yet. Sludge from leather processing contains large concentrations of inorganic nitrogen (N) and N-rich organic residues. Apart from organic material, which releases valuable nutrients for decomposition, tannery sludge may contain chromium (Cr) and pathogens mainly of fecal origin, and toxic organic components, all of which pose a serious threat to the environment. Composting is recognized as one of the most cost-effective and environmentally sound alternatives for organic waste recycling. The aim of this study was to assess the changes in some biochemical properties of tannery sludge during composting and also to reveal agricultural point of view of the appropriateness of mature compost. Tannery sludge was composted for 150 days to achieve mature compost. The compost was analyzed by an electrolytic conductivity (EC) of 6.16 dS m^{-1} , cation exchange capacity of $50.24 \text{ meq 100 g}^{-1}$, a respiration rate of $1.48 \text{ mg CO}_2\text{-C g}^{-1} \text{ compost-C day}^{-1}$, pH 8.5 and C:N ratio 8:1. Total concentration of lead (Pb) was 39.75 mg kg^{-1} dry compost, chromium (Cr) was $1097.5 \text{ mg kg}^{-1}$ dry compost, cadmium (Cd) was 2.43 mg kg^{-1} dry compost, cobalt (Co) was 9.88 mg kg^{-1} dry compost and nickel (Ni) was 23.53 mg kg^{-1} dry compost. Cr concentration in mature compost was close to threshold value allowed by Soil Pollution Control Regulation (TKKY), but the concentrations of the other heavy metals were under their threshold values. In this study phytotoxic effect examined by measuring as cress (*Lepidium sativum* L.) germination in mature compost and no germination was observed. Decrease all of the studied biological parameters during composting indicates that compost has stabilized. But high Cr content, phytotoxic effect, high pH, and EC levels of tannery sludge compost limit its use in agricultural soils.

Keywords: Tannery sludge, composting, chromium, germination index

GİRİŞ

Tarihimizin en eski ve yerleşik sektörlerinden biri olma özelliğini de koruyan deri ve deri ürünlerini sektörü, birçok disiplini alt sektör olarak kapsamakta ve bu sektörlerin içsel uyumuyla birlikte uzun yıllar boyunca ülke ihracatında sürükleyici bir rol oynamaktadır. Sektör, yurt içinde miktar ve kalite bakımından yetersiz olan hammaddesini, yurt dışından ithal ederek karşılamaktadır. İthal edilen ham deri ülkemizde işlenerek ayakkabı, çanta, kemer, deri giyim vb. nihai ürünlere dönüştürülmektedir. Ülkemiz deri ve deri ürünleri sektörü, Avrupa Birliği içerisinde İtalya'dan sonra ürün kalitesi ve üretim miktarı bakımından ikinci sırada, dünyada ise deri üreticisi ülkeler sırasında ilk 10 içerisinde yer almaktadır (Hawaman, 2009). Deri sanayi; Türkiye' nin önemli sektörlerinden biri olmakla birlikte, oluşturduğu atıklar açısından günden güne daha yoğun bir çevresel baskıyla karşı karşıya kalmaktadır. Çevresel kirlenme günümüzde tüm endüstriyel üretimler için en önemli problemlerden biridir. Bu, hem yasal düzenlemelerle ilişkili hem de ekonomik yönü olan bir problemdir. Deri endüstrisi de oluşturduğu katı ve sıvı atıklardan dolayı tüm diğer endüstriyel üretim çeşitlerinde olduğu gibi çevresel bir baskı altındadır.

Deri, ardışık bir dizi işlemler sonunda ortaya çıkan nihai bir mamul ürünüdür. Her bir işlem, derinin ayrı bir özellik kazanmasını ve buna paralel olarak da kullanışlı bir hale gelmesini sağlar. Deri işlenişinde amaçlanan mamul tipine ve kullanılan teknolojiye bağlı olarak değişik miktarda katı ve sıvı atıklar oluşmaktadır. Atıkların özellikleri ve kirlilik yükleri kullanılan kimyasal maddelerin nitelik ve niceliklerine göre değişiklik göstermektedir.

Yirminci yüzyıl öncesinde gerçekleştirilen deri üretiminde yağ, şarap ve bitkisel tanenler kullanılırken, 20. yüzyıl başında krom tuzlarının tabakalamada kullanılmaya başlanması ile deri üretimi kabuk değiştirmiştir. Krom tuzlarının (genellikle krom III sülfat) kullanılmaya başlaması ile birlikte süreç kısaltılmış; derinin ısiya, ışığa ve

yırtılmaya karşı dayanıklılığı artmış; deriye yumuşaklık ve mükemmel boyanabilirlik özelliği kazandırılmıştır. Ülkemizde tabaklanan derilerin % 80 – 90'ının (Hawaman, 2009), dünyada ise % 90'ının tabaklanması krom tuzları (Cr^{+3}) kullanılmaktadır (Anonymous, 2003). 1 ton ham deri için tabaklama işleminde ortalama 50 kg krom tuzu ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) kullanılmaktadır. Krom ile tabaklanmış derilerden budama, yarma, tıraş ve zımparalama gibi mekanik işlemler sonucunda çok fazla miktarda kromlu katı deri atığı meydana gelmektedir (Shanthi ve ark., 2003). Geleneksel krom tabaklama ve/veya krom retenaj işlemleri sonucunda, tuzlu-yaş bir ham derinin % 26-30'u katı atığa dönüşmektedir (Buljan ve ark., 1999). Dünya deri sanayi her yıl 500 000 tonun üzerinde kromlu katı deri atığının oluşmasına sebep olmaktadır (Brown ve ark., 1996). Krom III'ün krom VI'ya oksidasyonu insan sağlığı ve çevre için risk oluşturacağından, bu atıklar özel ilgi gerektirmektedir (Aslan ve ark., 2006). Bu atıkların yasalarca gösterilen alanlara boşaltılması oldukça pahalı bir uygulamadır. Ayrıca bu alanların sınırlı olması ve sayısının giderek azalması deri sanayisinin son yillardaki en önemli problemidir. Bundan dolayı, kromlu katı deri atıkların değerlendirilmesi için tüm dünyada yoğun bir şekilde bilimsel çalışmalar yapılmaktadır (Chackraborty, 2004). Deri endüstrisi atıkları inorganik azotun ve azotça zengin organik atıkların yüksek miktarlarını içermektedir. Bunun yanında deri endüstrisi atık suları; krom (Cr), fekal orijinli patojenler ve toksik organik bileşikler içermektedir ki bunların hepsi ciddi çevre sorunlarına neden olmaktadır.

Özel İhtisas Komisyonu raporunda bulunan 2005 yılı toplam işlenen deri miktarı tahmini rakamları göz önüne alınacak olursa; 40×10^6 adet yıl^{-1} küçükbaş ile 116×10^6 kg yıl^{-1} büyük baş derinin üretim sürecine dâhil edildiği görülmektedir. 1 kg ham derinin işlenmesi sonucu yaklaşık 30-50 litre atık su oluşacağı düşünüldüğünde, bu sanayiye ait atık suların ne denli fazla olduğu daha iyi anlaşılmaktadır. Deri hazır giyim üretimi yapan yaklaşık 1500 adet firma bulunmaktadır. Bu firmaların büyük bir kısmı İstanbul ve İzmir'de,

diğerleri ise Çorlu-Tekirdağ, Uşak, Manisa, Antalya, Denizli ve Bursa-Kemal Paşa'da bulunmaktadır (Anonim, 2006). Büyük bir kısmı ilimiz ve civarı bölgelerde bulunan işletmelerden çıkan atıklar da bölgemizde değerlendirilemeyen başlıca bir atık konumundadır. İşte bu nedenle, değerlendirilemeyen bir atık olan deri sanayi arıtma çamurunun kompostlanması sürecinde bazı önemli enzim aktivitelerinin izlenmesi ve bu parametrelerin kompost kalite ve olgunluğunun saptanmasında yaygın olarak kullanılan diğer kimyasal ve biyolojik parametreler ile kıyaslanması, bu araştırmanın amacını oluşturmuştur.

MATERIAL ve METOT

Materyal

Bir deri işleme fabrikasının; fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtma ünitelerini barındıran atık su arıtma tesisinden çıkan arıtma çamuru, araştırmanın materyalinin oluşturmuştur.

Metot

Deri işleme fabrikasının arıtma tesisinden elde edilen arıtma çamuru, yiğin şeklinde (windrow) kompostlaştırmıştır. Bunun için ikizkenar yamuk şeklinde (1 m yükseklik ve 2x3 m taban genişliği) yiğilmiş ve kompostlama süreci başlatılmıştır. Dış ortam sıcaklığının düşük olması nedeniyle sera koşullarında yürütülen kompostlama sırasında kompostun nemi su tutma kapasitesinin % 60'ı düzeyinde sabit tutulmuştur. Kompost oluşturacak materyalin karıştırılması traktör tıhrikli bir kompost karıştırma makinası ile gerçekleştirilmiştir. İlk ay haftada iki, daha sonraları ise haftada bir kez gerçekleştirilen karıştırma işlemi ile katı materyalin hem havalandırılması hem de parça büyülüklerinin optimum seviyeye gelmesi sağlanmış, bununla birlikte karıştırma makinesine entegre sıvı spreyleme düzeneği ile yiğin içerisindeki nem oranının da kontrol altında tutulması sağlanmıştır.

Kompostlama işlemine 1 Şubat 2010 tarihinde başlanılmış ve 5 aylık bir süre sonunda 1 Temmuz 2010 tarihinde işleme son verilmiştir. Kompostun olgunlaşma sürecini saptamada, karışımın fiziko-kimyasal özellikleri yanında enzymatik aktivitesi de

incelenmiştir. Analizler için kompostlama sürecinin 3 farklı aşamasında 3 tekerrürlü örnekleme yapılmıştır. Bu aşamalar kompost yığının sıcaklığına bağlı olarak mezofilik ($> 20^{\circ}\text{C}$), termofilik ($60 - 70^{\circ}\text{C}$) ve olgunluk (\approx ortam sıcaklığı) aşamaları olarak belirlenmiştir. Bu süreler sonunda alınan örnekler, hava kurusu hale getirildikten sonra 2 mm'lik elekten geçirilmiştir. Kompost örneklerinde yapılan analizlerde kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

CO₂ oluşumu: 0.1 N NaOH çözeltisi kullanılarak ve 25°C 'de 24 saatlik bir inkübasyon süresi sonunda saptanmıştır (Isermeyer, 1952; Jäggy, 1976).

Dehidrogenaz Enzim (EC 1.1) Aktivitesi: Toprak bünyesi ve organik madde miktarına göre farklı konsantrasyonlarda TTC (Trifenil tetrazolium klorür) çözeltisi verilen toprak örneklerinin 16 saat 25°C 'de inkübasyondan sonra oluşan TPF (trifenil formazan)'ın 546 nm dalga boyunda fotometrik ölçümlü ile belirlenmiştir (Thalmann, 1968).

Üreaz Enzim (EC 3.5.1.5) Aktivitesi: Substrat olarak ürenin kullanıldığı topraklar 37°C 'de 90 dakika inkübe edildikten sonra ortaya çıkan amonyum 2 M KCl ile ekstrakte edildikten sonra modifiye edilmiş Bertholet reaksiyonu ile tespit edilmiştir (Kandeler ve Gerber, 1988).

Alkalin fosfataz Enzim (EC 3.1.3.1) Aktivitesi: Tamponlanmış p-nitrophenyl fosfat çözeltisinin ilavesinden sonra toprak örnekleri 37°C 'de 1 saat inkube edilmiş ve fosfomonoesteraz aktivitesi ile ortaya çıkan p-nitrophenol, sodyum hidroksit ile renklendirilmiş ve 400 nm'de fotometrik olarak ölçülmüştür (Tabatabai ve Bremner, 1969; Eivazi ve Tabatabai, 1977).

β-Glukozidaz Enzim (EC 3.2.1.21) Aktivitesi: Toprak örneğinin salicin ile 37°C 'de 3 saat inkübe edilmesinden sonra açığa çıkan Saligen'in spektrofotometrik tayini ile 578 nm'de saptanmıştır (Hoffmann ve Dedekan, 1965).

Aril Sülfataz Enzim (EC 3.1.6.1) Aktivitesi: Substrat olarak p-nitrophenylsulphate çözeltisinin ilavesinden sonra ortaya çıkan nitrofenol, 430 nm

dalga boyunda fotometrik olarak saptanmıştır (Tabatabai ve Bremner, 1970).

N Mineralizasyonu: Su ile doygun hale getirilen topraklar 40 °C'de 7 gün inkubasyonda bırakıldıktan sonra açığa çıkan NH₄-N'u modifiye edilmiş Bertholet reaksiyonu ile saptanmıştır (Keeney, 1982).

Toplam Azot: Modifiye makrokjeldahl yöntemine göre sulfirk asit ile yaş yakılan ve destilasyon işlemiyle borik asit indikatör karışımına alınan örnekler, H₂SO₄ ile titre edilmiştir (Bremner, 1965).

Toplam Potansiyel Toksik Elementler (PTE) (Pb, Cd, Cr, Ni, Co, Cu, Zn): Nitrik (HNO₃) - perklorik (HClO₄) asit (4:1 oranında) karışımı ile yaş yakılan organik materyal süzülerek derecesine tamamlanmış ve Varian spectrAA 220 Fast Sequential AAS ile saptanmıştır (Anonymous, 1994; 1995a).

Organik karbon: Potasyum dikromat (K₂Cr₂O₇) ile yaş yakılarak organik karbon değeri bulunmuştur (Rauterberg ve Kremkus, 1951).

Suda eriyebilir C: 1:20 oranında seyreltilmiş kompostlarda Rauterberg ve Kremkus (1951)'a göre belirlenmiştir.

Ekstrakte edilebilir C: 0,1 M NaOH ile ekstrakte edilen (1:20) kompost çözeltisinde Rauterberg ve Kremkus (1951)'a göre belirlenmiştir.

Cimlenme indeksi: 1:5 w/v oranında saf su ile hazırlanmış kompost süspansiyonu 1 saat orbitak karıştırıcıda çalkalandıktan sonra beyaz bantlı filtre kağıdından süzülmüştür. Petri kabına yerleştirilen kurutma kağıdı üzerine 15 tere tohumu (*Lepidium sativum* L.) yerleştirilmiştir. On gün boyunca kompost ekstraktı ve kontrol olarak saf su içinde 28 °C de karanlıkta inkübe edilmiştir. Fitotoksite cimlenme yüzdesi baz alınarak değerlendirilmiştir (Zucconi ve ark., 1981).

Katyon değişim kapasitesi: Kompost örneklerinin NaOAc ile doyurulması ve NH₄OAc ile ekstraksiyonu sonrası Na⁺'un flame fotometrede ölçülmesi ile belirlenmiştir (Jackson, 1967).

Araştırmada elde edilen sonuçların değerlendirimesinde Tarist istatistik paket programı kullanılmıştır (Açıköz ve ark., 1993).

BULGULAR ve TARTIŞMA

Deri sanayine ait arıtma çamurunun kompostlaştırılma sürecinde meydana gelen kimyasal değişimler Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Farklı kompostlaştırma aşamalarından alınan deri arıtma çamuruna ait bazı fiziksel ve kimyasal özellikler*.
Table 1. Some of the physical and chemical properties of tannery sludge from different stages of composting*.

Parametre (Parameter)	Kompostlama aşamaları (The stages of composting)		
	Mezofilik Mesophilic	Termofilik Thermophilic	Olgunluk Maturity
pH su (pH water)	7,1 c	8,03 b	8,35 a
EC (Electrical conductivity) (dS m ⁻¹)	5,19 c	5,75 b	6,16 a
Organik C (Organic carbon) (g kg ⁻¹)	231 a	207 b	141 c
Suda eriyebilir C (Water soluble carbon) (mg g ⁻¹)	38,83 b	86,13 a	35,63 b
Eks. Edilebilir C (Extractable carbon) (mg g ⁻¹)	66,67 c	93,27 b	115,80 a
Toplam N (Total nitrogen) (g kg ⁻¹)	48,6 a	43,0 b	18,5 c
C:N oranı (C: N ratio)	4,8	4,8	7,6
KDK (CEC-Cation Exchange Capacity) (me 100 g ⁻¹)	67,87 a	66,91 a	50,24 b

*: Farklı harflerle gösterilen rakamlar birbirinden p<0,01 düzeyinde farklıdır. Tüm değerler kuru maddede ve 3 tekerrürün ortalamasıdır.

*: Means followed by different small letters in the same row differ by adjusted LSD test (p< 0,01). All values are an average of three samples, based on dry weight.

Kompostlama süreci boyunca arıtma çamuru örneklerinin pH'ları artmıştır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin pH'sı nötr reaksiyona sahip olurken sonra sırasıyla termofilik ve olgunluk aşamalarında alınan örneklerin pH'ları hafif alkali reaksiyonlara sahip olmuştur. Kompostlama sürecinde pH'nın yükselmesi; organik asitlerin mikrobiyolojik yolla ayrıştırılması ve organik bağlı alkali ve toprak alkali elementlerin serbest hale geçmesi yanında özellikle ortamda organik bağlı azotun ayrışması sırasında oluşan amonyağın birikimi ile açıklanmaktadır (Smith ve Hughes, 2002).

Kompostlama süreci boyunca arıtma çamuru örneklerinin elektriki geçirgenliklerinde (EC) de bir artış ortaya çıkmıştır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin EC'si $5,19 \text{ dS m}^{-1}$ iken termofilik aşamadan alınan örnekte hafif bir yükselme göstererek $5,75 \text{ dS m}^{-1}$ 'e ve daha sonra son aşama olan olgunluk aşamasından alınan örnekte ise $6,16 \text{ dS m}^{-1}$ 'a kadar çıkmıştır. Kompostlama sürecinde organik materyallerin mineralizasyonu sonucu serbest kalan tuzlardan dolayı elektriki geçirgenlikte bir yükselme meydana gelmektedir. Benzer EC artışları Adediran ve ark. (2004), Hachicha ve ark. (2008), Wang ve ark. (2004) ve Kayikcioglu ve Okur (2011) tarafından da farklı kökenli atıkların kompostlanması sırasında saptanmıştır. Buna karşılık Cardoso-Vigueros ve Ramírez-Camperos (2006), vermicompostladıkları deri endüstrisi atıklarında EC değerinin $13,80 \text{ dS m}^{-1}$ den $12,5 \text{ dS m}^{-1}$ 'e düşmüş olduğunu fakat yüksek tuz içeriğinden dolayı deri atıklarının depolanamayacağını ve krom (Cr), kükür (S) ile patojenleri uzaklaştırmak için bir işlemden geçmeleri gerektiğini ayrıca kompostlama veya vermicompostlama gibi biyolojik proseslerle organik maddesi stabilize edildikten sonra arazi veya serada kullanılabileceğini ileri sürmüşlerdir.

Aritma çamuru örneklerinin organik C değerleri kompostlama süreci boyunca azalmıştır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin organik C içeriği 231 g kg^{-1} iken daha sonra sırasıyla termofilik aşamada 207 g kg^{-1} ve olgunluk aşamasında ise 141 g kg^{-1} , a düşmüştür. Organik C kaybı termofilik aşamada % 11, olgunluk aşamasında ise % 64 oranında gerçekleşmiştir. Organik materyallerin ayrışması sırasında organik

karbonun büyük bir kısmı CO_2 olarak açığa çıkar ve gaz halinde kaybolur. Bu nedenle kompostlaşma sırasında organik materyallerin organik C değerlerinde azalmalar kaydedilir. Benzer sonuçlar farklı materyallerle çalışan bir çok araştırcı tarafından da tespit edilmiştir (Zmora-Nahum ve ark., 2005; Goyal ve ark., 2005; Kayikcioglu ve Okur, 2011).

Kompostların suda eriyebilir C miktarları termofilik aşamada artmış, fakat olgunluk aşamasında azalmıştır. Suda eriyebilir C bileşikleri mikroorganizmalar tarafından kolay ayırsızabilir C bileşikleridir. Bu bileşikler mezofilik ve termofilik aşamada mikroorganizmalar tarafından hemen kullanılıp tüketildiği için kompostların olgunluk aşamasında bu tür C bileşiklerinin miktarları azalmaktadır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin kolay ayırsızabilir C içeriği $38,83 \text{ mg kg}^{-1}$ iken daha sonra termofilik aşamada $86,13 \text{ mg kg}^{-1}$, a yükselmiş fakat olgunluk aşamasında $35,63 \text{ mg kg}^{-1}$, a düşmüştür.

Kompostların alkali çözeltide (0.1 N NaOH) ekstrakte edilebilir miktarları en az mezofilik aşamadaki kompostta, en yüksek de termofilik aşamadaki kompostta saptanmıştır. Alkali çözeltide ekstrakte edilebilir C bileşikleri, mikroorganizmalar tarafından ayırmaya dirençli humik maddelerdir. Humifikasyon olayı sonucu meydana gelen bu bileşiklerin miktarları olgun kompostlarda artmaktadır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin kolay ayırsızabilir C içeriği $66,67 \text{ mg kg}^{-1}$ iken daha sonra termofilik aşamada $93,27 \text{ mg kg}^{-1}$, a ve olgunluk aşamasında ise $115,80 \text{ mg kg}^{-1}$, a yükselmiştir.

Aritma çamuru örneklerinin toplam N değerleri de organik C değerlerine benzer şekilde kompostlama süreci boyunca azalmıştır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin toplam N içeriği $48,6 \text{ g kg}^{-1}$ iken daha sonra sırasıyla termofilik aşamada $43,0 \text{ g kg}^{-1}$ ve olgunluk aşamasında ise $18,5 \text{ g kg}^{-1}$, a düşmüştür. Kompostlaşmanın ilk aşamasındaki azot kayipları genellikle azotun amonyak formuna geçerek uzaklaşmasından ortaya çıkmaktadır (Witter ve Lopez-Real, 1988). Bu çalışmada azot kayipları termofilik aşamada % 13, olgunluk aşamasında ise %162 oranında

gerçekleşmiştir. Kirchmann ve Witter (1989) tavuk gübresi kompostunda önemli oranda azot kayıpları saptamışlardır. Bu çalışmada özellikle olgunluk aşamasında çok yüksek bir azot kaybının olması, alkalin pH'a bağlı olarak amonyak veya denitrifikasyon yolu ile diazot (N_2) veya nitroz oksit (N_2O) çıkışının fazla olduğu ihtimalini akla getirmektedir.

C/N oranı, organik maddenin ayrışabilirlik düzeyini göstermesi açısından kompostlama sürecinde önemli bir parametredir. Kompostlardaki organik atıkların hızlı bir şekilde ayrışabilmesi için, kompost karışımının 20-35/1 oranına sahip C/N oranları gereklidir. Daha dar bir C/N oranı kompostlardan amonyak yolu ile azot kaybına neden olurken, daha geniş bir C/N oranı organik materyallerdeki yarayışlı azotun immobilize olmasına neden olarak kompostlaşmayı yavaşlatır (Zibilske, 1998). Araştırma materyali kompostların oldukça dar bir C/N oranına (4,8 ve 7,6) sahip olması, kompostlardaki azot kaybının olası nedenlerinden biri olarak gözükmemektedir.

Kompostların katyon değişim kapasiteleri (KDK) mezofilik ve termofilik aşamalarında yaklaşık aynı düzeylerde olurken (67,87 ve 66,94 me 100 g⁻¹), olgunluk aşamasındaki kompostta biraz azalma göstermiştir (50,24 me 100 g⁻¹). Olgun arıtma çamuru kompostundaki organik C değerlerinin de azalmasına bağlı olarak KDK miktarı da düşmüştür.

Deri sanayine ait arıtma çamurunun kompostlaştırılma sürecindeki biyolojik değişimler

Deri sanayine ait arıtma çamurunun kompostlaştırılma sürecinde meydana gelen biyolojik değişimler Çizelge 2' de verilmiştir.

Kompostlama süreci boyunca arıtma çamuru örneklerinde saptanan CO₂ oluşum miktarları dikkate alındığında; en yüksek CO₂ miktarının (21,94 mg/g/gün) termofilik aşamada, en düşük CO₂ oluşumunun (1,48 mg/g/gün) ise olgunluk aşamasında ortaya çıktıığı görülmektedir. Kompost, mikroorganizmaların büyük rol oynadığı aerobik bir sürecin ürünüdür. Kompost oluşum sürecinde mikroorganizmalar organik maddeyi C-kaynağı olarak kullanırlar. Mikroorganizmaların gelişim ve aktiviteleri sonucu sıcaklık, CO₂, H₂O buharı ve humus oluşur (Epstein, 1997). Kompost oluşumu sırasında termofilik aşamada CO₂ oluşumu maksimuma ulaşırken, daha sonra zaman içerisinde azalmaya başlar. CO₂ üretiminde bir değişikliğin olmadığı aşama, artık kompostun stabil bir hale geldiğini gösterir. U.S. Composting Council' e göre <1 mg/g/gün CO₂-C oluşum değerine sahip bir kompost stabil bir kompost olarak kabul edilmektedir (Thompson ve ark., 2001). Bu değerle kıyaslandığında araştırma materyali kompostun stabil bir kompost haline geldiği söyleyebilir.

Çizelge 2. Farklı kompostlaştırma aşamalarından alınan deri arıtma çamuruna ait bazı biyolojik özellikler*.
Table 2. Some of the biological properties of tannery sludge from different stages of composting*.

Parametre (Parameter)	Kompostlama aşamaları (The stages of composting)		
	Mezofilik Mesophilic	Termofilik Thermophilic	Olgunluk Maturity
CO ₂ -oluşumu (CO ₂ -production) (mg/g/24 h)	12,8 b	21,9 a	1,4 c
Aril sülfsataz (Aryl sulphatase) (μg PNP/g/h)	2638,9 a	633,2 b	553,5 c
Üreaz (Urease) (μg N/g/2h)	18703,9 a	7435,0 b	3138,1 c
Alkalın fosfataz (Alkaline phosphatase) (μg p-NP/g/h)	5086,4 a	3088,0 b	2185,4 c
β-Glukozidaz (β -glucosidase) (μg Saligenin/g/3h)	422,5 a	175,1 b	117,0 c
Dehidrogenaz (Dehydrogenase) (μgTPF/g)	7251,4 a	1800,1 b	1414,0 c
N-Mineralizasyonu (N-mineralization) (μgN/100 g/24 h)	525,5 a	220,3 b	73,3 c

*: Farklı harflerle gösterilen rakamlar birbirinden p<0,01 düzeyinde farklıdır. Tüm değerler kuru maddede ve 3 tekerrürün ortalamasıdır.

*: Means followed by different small letters in the same row differ by adjusted LSD test (p< 0,01). All values which are an average of three samples based on dry weight.

Kompostlama sırasında mikroorganizmalar tarafından salgılanan enzimler, bazı kompleks yapıya sahip organik bileşiklerin basit suda eriyebilir bileşikler haline gelmesini sağlarlar (Benitez ve ark., 1999). Kompost oluşum süreci ile ilgili başlıca enzimler selülozu depolimerize eden selülazlar, glukozidleri hidrolize eden β -glukozidazlar, N-mineralizasyonu ile ilgili bir enzim üreaz, organik bileşiklerden fosfat ve sülfat gruplarını oluşturan fosfataz ve aril sülfataz enzimleridir (Mondini ve ark., 2004).

Kompostlaşma sırasında gerçekleşen enzimatik aktiviteleri belirlemek, organik maddenin ayrışması ve ara dönüşümlerine ilişkin kompost dinamığını ortaya çıkarabilir ve oluşan kompostun olgunluğu hakkında bilgi verebilir. Organik maddenin kalite ve miktarı ile enzimatik aktivite arasındaki ilişki, kompost stabilitesi ile de ilgili bilgiler verebilir. Kompost stabilitesini değerlendirmede kullanılan diğer analitik yöntemlerin aksine, enzimatik aktivite tespiti daha kolay, hızlı ve nispeten daha ucuz bir yöntemdir (Tiquia, 2002).

Aritma çamuru örneklerinin aril sülfataz aktivitesi kompostlama süreci boyunca azalmıştır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin aril sülfataz aktivitesi 2638,9 μg PNP/g/h iken daha sonra sırasıyla termofilik aşamada 633,2 μg PNP/g/h ve olgunluk aşamasında ise 553,5 μg PNP/g/h'a düşmüştür. Komposttaki S-döngüsü ile ilgili bir enzim olan aril-sülfataz, organik kükürtün inorganik S formuna dönüşmesinden sorumludur.

Ürenin CO_2 ve NH_3 'a hidrolizini katalize eden üreaz enzimi azot döngüsü ile ilgili olan bir enzimdir. Aritma çamuru örneklerinin üreaz aktivitesi de kompostlama süreci boyunca azalmıştır. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin üreaz aktivitesi 18703,9 μg N/g/2h iken daha sonra sırasıyla termofilik aşamada 7435,0 μg N/g/2h ve olgunluk aşamasında ise 3138,1 μg N/g/2h'a düşmüştür.

Aynı eğilimi gösteren bir başka enzim alkalin fosfataz aktivitesi olmuştur. Bu enzim aktivitesi mezofilik aşamada 5086,4 μg p-NP/g/h olarak saptanırken, termofilik aşamada 3088,0

μg p-NP/g /h ve olgunluk aşamasında da 2185,4 μg p-NP/g /h olarak belirlenmiştir. Fosfataz enzimleri, organik fosfor bileşiklerini orto-fosfata hidrolize ederek bitkilerin yararlanabileceği forma dönüştürürler (Speir ve Ross, 1978). Sadece mikroorganizmalar tarafından oluşturulması nedeniyle alkalin fosfatazlar kompost oluşumu ile daha fazla ilişkisi olan enzimlerdir (Cayuela ve ark., 2008). Farklı kompost materyallerinde bu enzimin saptanan miktarları ve değişimleri de farklı olmuştur. Tiquia (2002) hayvan gübresinin kompostlanması sırasında bu enzimin miktarlarının kademeli bir şekilde arttığını ve sürecin sonunda ise stabil bir hale geldiğini saptamışlardır. Diğer yandan Ros ve ark. (2006) farklı domuz gübresi yiyeceklerinde 3 haftaya kadar en yüksek değere ulaşan bu enzim miktarının daha sonra azalarak süreci tamamladığını belirtmişlerdir.

Araştırmada incelenen bir başka enzim olan β -glukozidaz enzimi de benzer şekilde mezofilik aşamadan olgunluk aşamasına doğru azalan bir aktivite göstermiştir. Mezofilik aşamadan alınan arıtma çamuru örneğinin β -glukozidaz aktivitesi 422,5 μg Saligenin/g/3h iken daha sonra sırasıyla termofilik aşamada 175,1 μg Saligenin/g/3h ve olgunluk aşamasında ise 117,0 μg Saligenin/g/3h'a düşmüştür. β -Glukozidaz enzimi, sellobiozun hidrolizini katalize eder ve bu nedenle organik C bileşiklerinin ayrışmasında önemli rol üstlenir. Bazı araştırmacılar farklı materyallerin kompostlanması sırasında bu enzim aktivitesinin azaldığını (García ve ark., 1993; Benitez ve ark., 1999), bazı araştırmacılar ise arttığını (Mondini ve ark., 2004) saptamışlardır.

Kompost örneklerinde saptanan son enzim olan dehidrogenaz (DHG) aktivitesinin süreç boyunca değişimi Çizelge 2'de verilmiştir. Tüm kompost örneklerinde belirlenen dehidrogenaz aktivite değerleri 1414,0 – 7251,4 μg TPF g⁻¹ arasında değişmiştir. En yüksek dehidrogenaz aktivitesi mezofilik aşamada, en düşük dehidrogenaz aktivitesi de olgunluk aşamasında saptanmıştır. DHG aktivitesi, organik maddenin oksidasyonu sırasında ATP formundaki enerjiyi üreten metabolik reaksiyonları gerçekleştiren bir grup enzim ile ilişkili bir enzimdir. Bu işlevi nedeni ile özellikle kompost oluşum sürecinde önemli bir enzimdir.

(Barrena ve ark., 2008). Tiquia (2005) domuz gübresinin, Barrena ve ark. (2008) ise kentsel katı atıkların kompostlanması sırasında ölçükleri DHG aktivitesini, bu sonuçlara benzer şekilde sürecin ilk günlerinde yüksek daha sonra ise düşük düzeylerde saptamışlardır.

Organik formdaki azotun inorganik azot formlarına dönüşümü olan N-mineralizasyonu, toprakta farklı fizyolojik özelliklere sahip mikroorganizmalar tarafından yürütülmektedir. Olgun kompostta önemli bir parametre olan inorganik azot formlarından amonyum azotunun saptandığı bu çalışmada; söz konusu azot formunun en yüksek değerlerine ($525,5 \mu\text{g N}/100 \text{ g/gün}$) mezofilik aşamada en düşük değerlerine ($73,3 \mu\text{g N}/100 \text{ g/gün}$) ise olgunluk aşamasında ulaşılmıştır. Kompost oluşumu süresince azotun önemli bir kısmı amonyak halinde komposttan uzaklaşırken bir kısmı da nitrifikasyon olayı ile nitrat formuna dönüştüğü için olgun kompostlarda amonyum miktarı azalabilmektedir.

Olgun kompostun ağır metal içerikleri ile fitotoksitesi

Deri sanayi arıtma çamurunun kompostlaştırılmasından sonra oluşan son üründe yapılan ağır metal analizlerine ait değerler Çizelge 3'de verilmiştir.

Bitkiler için fitotoksik bir element olan Cr, Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği'nde (Anonim, 2005) belirtilen sınır değere çok yakın bulunmuştur. Deri atıklarının tabaklama işleminde sürece dâhil olan krom, süreç sonunda ortaya çıkan atık içerisinde de yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır. Krom dışında başka herhangi bir ağır metal sınır değerlere yaklaşmamıştır. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (Anonymous, 1995b) tarafından biyoatıkların arazi uygulamaları amacıyla kullanılmalarında sahip olması gereken ağır metal sınır değerleri dikkate alınacak olursa hiçbir ağır metalin risk oluşturmadığı görülmektedir.

Olgun kompostun bitkilere fitotoksik etkisinin olup olmadığı yapılan çimlenme indeksi ile ortaya konulmuştur. Saf su ile gerçekleştirilen kontrol uygulamalarında tere (*Lepidium sativum* L.) tohumlarının çimlenmeleri 3. günde görüldürken, her üç aşamadan elde edilen kompost ekstraktlarının

hiçbirisinde tere tohumlarının çimlenmesi gerçekleşmemiştir. 10 gün ve 3 tekerrürlü olarak yürütülen analiz sonuçları, oluşan olgun kompostun bitkilere fitotoksik etkisinin bulunduğu bir göstergesi olarak kabul edilebilir (Zucconi ve ark., 1981). Kompost ekstraktlarında tere tohumlarının çimlenememesinin ana nedeni olarak, organik materyallerin sahip oldukları ve fitotoksik özelliğe sahip yüksek Cr konsantrasyonu gösterilebilir. Contreras-Ramos ve ark (2004); mezbaha atıklarını, sığır gübresi ve buğday samanı ile karıştırarak 90 günde kompostlaştırmışlardır. Elde edilen kompost kriterleri; kompostun olgun hale geldiğini fakat çimlenme indeksinin (tere) % 50'den az olması (% 48) nedeniyle fitotoksik maddelerin muhtemelen kaldığını göstermiştir. Araştırcılar bununla birlikte kompostun yüksek tuz konsantrasyonunun terenin gelişimini engellediği için çimlenme indeksini düşürmüştür.

Çizelge 3. Deri sanayi atık çamur kompostunun ağır metal içerikleri ve TKKY'e göre izin verilen sınır değerler.

Table 3. The heavy metal concentrations of tannery sludge compost and maximum allowed limits as stipulated by TKKY.

Toplam ^a Total ^a	Kompost Compost	TKKY ^b	USEPA ^c
Kurşun (Pb) (Lead)	39,75	1200	300
Kadmiyum (Cd) (Cadmium)	2,43	40	39
Krom (Cr) (Chromium)	1097,50	1200	3000
Bakır (Cu) (Copper)	28,05	1750	1500
Nikel (Ni) (Nickel)	23,53	400	420
Çinko (Zn) (Zinc)	97,50	4000	2800
Kobalt (Co) (Cobalt)	9,88	B ^d	B ^d

^a: mg kg⁻¹ kuru madde ve 3 tekerrürün ortalaması; ^b: Toprak kirliliğinin kontrolü yönetmeliği (Anonim, 2005); ^c: EPA Part 503 Rule EPA/B32-B-93-005 (Anonymous, 1995b); ^d: Belirtilmemiş.

^a: All values which are an average of three samples, based on mg kg⁻¹ dry weight; ^b: Soil Pollution Control Regulation (TKKY) in Turkey (Anonim, 2005); ^c: EPA Part 503 Rule EPA/B32-B-93-005 (Anonymous, 1995b); ^d: Not detectable.

SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, deri sanayine ait arıtma çamurunun kompostlanması sırasında meydana gelen kimyasal ve biyolojik değişimler incelenmiştir. Bu sürecin son aşaması olarak ortaya çıkan olgun kompostun

pH'sının ve elektriği iletkenliğinin yüksek olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında olgun kompostun oldukça dar bir C/N oranına sahip olması, amonyak halinde önemli bir azot kaybının olduğunu göstermektedir. Kompost oluşum sürecinde incelenen tüm biyolojik parametrelerde azalma meydana gelmiştir. Bu durum oluşan kompostun stabil bir kompost haline geldiğini açıklamaktadır.

Tüm sonuçlar toplu olarak değerlendirildiğinde ise ortaya çıkan kompostun mikrobiyolojik açıdan stabil bir kompost haline gelmesine rağmen, kimyasal özelliklerindeki bazı olumsuzluklarından

ve fitotoksik etkilere sahip olmasından dolayı tarım alanlarında kullanılmasında sakıncalı olacağı düşünülmektedir. Deri sanayi artma çamurunun diğer organik atıklarla karıştırılarak kompostlaşdırılması ve içeriğindeki krom miktarının azaltılması yönündeki çalışmalarдан elde edilecek sonuçlar, bu atığın tarımsal alanlarda değerlendirilmesi açısından yol gösterici konumunda olacaktır.

TEŞEKKÜR

Çalışmayı maddi yönden destekleyen Ege Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na (Proje no: 2010-ZRF-064) teşekkürlerimizi sunarız.

LİTERATÜR LİSTESİ

- Açıkgöz, N., M. E. Akkaş, A. Monghaddam ve K. Özcan. 1993. TARİST PC ler için istatistik ve kantitatif genetik paketi. Uluslararası Bilgisayar Uygulamaları Semp. 19 Ekim 1993 Konya, s 133.
- Adediran, J. A., P. N. S. Mnkeni, N. C. Mafu and N. Y. O. Muyima. 2004. Changes in chemical properties and temperature during the composting of tobacco waste with other organic materials and effects of resulting compost on lettuce (*Lactuca sativa* L.) and spinach (*Spinacea oleracea* L.). Biological Agriculture and Horticulture. 22: 101 – 119.
- Anonim. 2005. Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği. Resmi Gazete: 31.05.2005 ve 25831 sayı.
- Anonim. 2006. Tekstil, Deri ve Giyim Sanayii Özel İhtisas Komisyonu, Deri ve Deri Ürünleri Alt Komisyonu Raporu. Dokuzuncu Kalkınma Planı (2007–2013). T.C. Kalkınma Bakanlığı Devlet Planlama Teşkilatı Müsteşarlığı. 158 p.
- Anonymous. 1994. 11466.2 Soil Quality-Extraction of Trace Metals Solubge in Aqua Regia: ISO/Tc 190/SC3.
- Anonymous. 1995a. Soil Quality-Determination of Cadmium, Chromium, Cobalt, Copper, Lead, Manganese, Nickel And Zinc Flame And Electrotermal Atomic Absorbtion Spectrometric Methods.
- Anonymous. 1995b. A guide to the biosolids risk assessment for the EPA Part 503 Rule EPA/B32-B-93-005 (Ch.4). United States Environmental Protection Agency Office of Wasterwater Management. Washinton, DC. pp. 83.
- Anonymous. 2003. Reference Document on Best Available Techniques for the Tanning of Hides and Skins. European Commission: Integrated Pollution Prevention and Control (IPPC). 246 p.
- Aslan, A., G. Gülbümser, and B. Ocak. 2006. Increased chromium tanning efficiency with collagen hydrolysates. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists. 90: 201–204.
- Barrena, R., F. Vázquez, and A. Sánchez. 2008. Dehydrogenase activity as a method for monitoring the composting process. Bioresource Technology. 99(4): 905 – 908.
- Benitez, E., R. Nogales, C. Elvira, G. Masciandaro, and B. Ceccanti. 1999. Enzyme activities as indicators of the stabilization of sewage sludges composting with *Eisenia foetida*. Bioresource Technology. 67: 297–303.
- Bremner, J. M. 1965. Total nitrogen: macro-kjeldahl method to include nitrate. pp. 1149–1178. In Methods of Soil Analysis, Part 2: Chemical and Microbiological Properties. Black, C.A. (Ed.). American Society of Agronomy Inc., Madison, Wisconsin-USA.
- Brown, E. M., M. M. Taylor, and W. N. Marmer. 1996. Production and potential uses of co-products from solid tannery waste. Journal of the American Leather Chemists Association. 10: 270–275.
- Buljan, B., G. Reich, and J. Ludvik. 1999. Mass balance in leather processing. World Leather. 12: 34–46.
- Cardoso-Vigueros, L., and E. Ramírez-Camperos. 2006. Tannery wastes and sewage sludge biodegradation by composting and vermicomposting process. Ingenieria Hidraulica en Mexico. 21(2): 93–103
- Cayuela, M. L., C. Mondini, M. A. Sánchez-Monedero, and A. Roig. 2008. Chemical properties and hydrolytic enzyme activities forthe characterisation of two-phase olive mill wastes composting. Bioresource Technology. 99: 4255 – 4262.
- Chackraborty, R. 2004. Optimization of hydrolysis of chrome shavings by enzyme from *P. lilacinus*. Journal of the American Leather Chemists Association. 99: 103–109.
- Contreras-Ramos, S. M., D. Alvarez-Bernal, N. Trujillo-Tapia, and L. Dendooven. 2004. Composting of tannery effluent with cow manure and wheat straw. Bioresource Technology. 94: 223–228.
- Eivazi, F., and M. A. Tabatabai. 1977. Phosphatases in soils. Soil Biology & Biochemistry. 9: 167–172.
- Epstein, E. 1997. The Science of Composting. Theconomic Publishing Company, Inc. Lancaster, Basel. 459 p.

- García, C., T. Hernández, F. Costa, B. Ceccanti, and A. Gani. 1993. Hydrolases in the organic matter fractions of sewage sludge: Changes with composting. *Bioresource Technology*. 45(1): 47 – 52.
- Goyal, S., S. K. Dhull, and K. K. Kapoor. 2005. Chemical and biological changes during composting of different organic wastes and assessment of compost maturity. *Bioresource Technology*. 96: 1584 – 1591.
- Hachicha, S., F. Sallemi, K. Medhioub, R. Hachicha, and E. Ammar. 2008. Quality assessment of composts prepared with olive mill wastewater and agricultural wastes. *Waste Management*. 28: 2593 – 2603.
- Hawaman. 2009. Rehber Doküman: Deri Sektörü. T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, LIFE06 TCY/TR/292 'HAWAMAN' Projesi. 26 p.
- Hoffmann, G., and M. Dedekan. 1965. Eine methode zur kolorimetrischen bestimmung der glucosidase aktivitaet in böden. *Z. Pflanzenernaehr Bodenkd*. 108: 195–201.
- Isermeyer, H. 1952. Eine einfache Methode zur Bestimmung der Bodenatmung und der Karbonate im Boden. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. 56: 26–38.
- Jackson, M. L. 1967. *Soil Chemical Analysis*. Prentice Hall of India Private Limited, New Delhi.
- Jäggy, W. 1976. Die Bestimmung der CO₂-Bildung als Maß der bodenbiologischen Aktivität. *Schweizer Landwirtschaftliche Forschung*. 15: 371–380.
- Kandeler, E., and H. Gerber. 1988. Short-term assay of soil urease activity using colorimetric determination of ammonium. *Biology and Fertility of Soils*. 6: 68–72.
- Kayıkçıoglu, H. H., and N. Okur. 2011. Evolution of enzyme activities during composting of tobacco waste. *Waste Management & Research*. 29(11): 1124–1133.
- Keeney, D. R. 1982. Nitrogen availability indices. pp. 711–733. *In Methods of Soil Analysis Part 2: Chemical and Microbiological Properties*. Page, A.L., R. Miller and D.R. Kenny. (Eds.). American Society of Agronomy.
- Kirchmann, H., and E. Witter. 1989. Ammonia volatilization during aerobic and anaerobic manure decomposition. *Plant and Soil*. 115: 35–41.
- Mondini, C., F. Fornasier, and T. Sinicco. 2004. Enzymatic activity as a parameter for the characterization of the composting process. *Soil Biology & Biochemistry*. 36: 1587 – 1594.
- Rauterberg, E., and F. Kremkus. 1951. Bestimmung von Gesamt Humus und Alkalischen Humusstoffen in Boden. *Z. für Pflanzenernaehrung, Düngung und Bodenkunde*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim.
- Ros, M., J. A. Pascual, C. Garcia, M. T. Hernandez, and H. Insam. 2006. Hydrolase activity, microbial biomass and community structure in a long-term compost amended field experiment. *Soil Biology & Biochemistry*. 38: 3443 – 3452.
- Shanthi, C., D. C. Shelly, and B. Stennett. 2003. Immobilization of degradative enzyme onto collagen hydrolysate films. *Journal of the American Leather Chemists Association*. 98: 6–12.
- Smith, D. C., and J. C. Hughes. 2002. Changes in chemical properties and temperature during the degradation of organic wastes subjected to simple composting protocols suitable for small-scale farming, and quality of the mature compost. *The South African Journal of Plant and Soil*. 19: 53 – 60.
- Speir, T. W., and D. J. Ross. 1978. Soil phosphatase and sulphatase. pp. 197 – 250. *In Soil Enzymes*. Burns, R.G. (Ed.). Academic Pres, New York.
- Tabatabai, M. A., and J. M. Bremner. 1969. Use of p-nitrophenyl phosphate for assay of soil phosphatase activity. *Soil Biology & Biochemistry*. 1: 301–307.
- Tabatabai, M. A., and J. M. Bremner. 1970. Arylsulfatase activity of soils. *Soil Science Society of America Journal*. 34: 225 – 229.
- Thalmann, A. 1968. Zur methodik der bestimmung der dehydrogenaseaktivitaet im boden mittens triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). *Landwirtsch Forsch*. 21: 249–258.
- Thompson, W., P. Leege, P. Millner, and M. E. Watson. 2001. Test methods for the examination of composts and composting. The US Composting Council, US Government Printing Office. <http://tmecc.org/tmecc/index.html>.
- Tiquia, S. M. 2002. Evolution of enzyme activities during manure composting. *Journal of Applied Microbiology*. 92: 764 – 775.
- Tiquia, S. M. 2005. Microbiological parameters as indicators of compost maturity. *Journal of Applied Microbiology*. 99: 816 – 828.
- Wang, P., C. M. Changa, M. E. Watson, W. A. Dick, Y. Chen, and H. A. J. Hoitink. 2004. Maturity indices for composted dairy and pig manures. *Soil Biology & Biochemistry*. 36: 767 – 776.
- Witter, E., and J. Lopez-Real. 1988. Nitrogen losses during the composting of sewage sludges, and the effectiveness of clay soil, zeolite, and compost in adsorbing the volatilized ammonia. *Biological Wastes*. 23: 279–294.
- Zibilske, L. M. 1998. Composting of organic wastes. pp. 482 – 498. *In Principles and Applications of Soil Microbiology*. Sylvia, D.M., J.J. Fuhrmann, P.G. Hartel and D.A. Zuberer. (Eds.). Upper Saddle River, NJ. Prentice Hall.
- Zmora-Nahum, S., O. Markovitch, J. Tarchitzky, and Y. Chen. 2005. Dissolved organic carbon (DOC) as a parameter of compost maturity. *Soil Biology & Biochemistry*. 37: 2109 – 2116.
- Zucconi, F., A. Pera, M. Forte, and M. DeBertoldi. 1981. Evaluating toxicity of immature compost. *BioCycle*. 22: 54–57.