



İNDİGO BOYAR MADDELERİNİN ANAEROBİK ARITILABİLİRLİKLERİNİN İNCELENMESİ

(THE INVESTIGATION OF ANAEROBIC TREATABILITY OF INDIGO DYES)

Delya SPONZA*, Mustafa IŞIK*, Hülya ATALAY*

ÖZET/ABSTRACT

Bu çalışma indigo boyar maddelerini kullanan tekstil endüstrisi atıksularının anaerobik arıtımına ışık tutmak amacı ile yapılmıştır. Anaerobik ve granül çamur kültürlerinde indigo boyasının anaerobik olarak biyolojik parçalanabilirliği ve bu boyanın bu kültürlerde toksisitesi araştırılmıştır. Granül ve anaerobik çamur kültürleri için toksisiteyi gösteren IC_{50} değerleri sırasıyla 1070 mg/L ve 510 mg/L bulunmuştur. Bu değerler granül çamur kültürünün indigo boyasının toksisitesine daha dirençli olduğunu göstermektedir. Aklimasyon çalışmalarında her iki kültürün de 30, 60 ve 100 mg/L boya derişimlerinde 13 ve 20 günlük inkübasyonları yapılmış % 100 renk giderimi ile maksimum % 45 KOİ giderme verimi gözlenmiştir. Aynı konsantrasyon aralıkları için 50 günlük inkübasyon sonunda % 70 civarında KOİ giderimleri elde edilmiştir. Kinetik çalışmalardan her iki kültür için kinetik katsayılar; maksimum substrat giderim hızı (R_{max}), yarı doyumluk substrat derişimi (K_s) ve maksimum substrat giderim hız sabiti (k_{max}) değerleri hesaplanmıştır. Her iki kültürde K_s 'lerin başlangıç KOİ'sine kıyasla düşük çıkması ortamda substrat/boya akümülyasyonunun olmadığını göstermiştir.

This study was performed to examine the anaerobic treatability of textile wastewaters containing indigo dyestuffs. The anaerobic biodegradability and toxicity of indigo dyestuffs were investigated in anaerobic and granular sludge cultures. IC_{50} values, which represent the inhibitory concentration (as 50 %) were found to be 1070 mg/L and 510 mg/L for granular and anaerobic sludge cultures, respectively. These values showed that the granular sludge culture is more resistant to toxicity of indigo dye. Acclimation studies were carried out in both two cultures at 30, 60 and 100 mg/L of indigo concentrations. %100 colour and 45% maximum COD removal efficiencies were observed at 13 and 20 days sludge incubation period. Nearly 70% COD removal efficiencies were obtained at 50 days sludge incubation period for both dye concentrations. Kinetic coefficients such as maximum substrate removal rate (R_{max}), half-saturation concentration of substrate (K_s) and maximum substrate removal constant (k_{max}) were calculated for both cultures. Obtained lower K_s values showed that the accumulation of substrate/dye not occurred.

ANAHTAR KELİMELER/KEY WORDS

Tekstil atıksuları, İndigo boyama, Anaerobik giderim, IC_{50} değerleri
Textile wastewaters, Indigo dyeing, Anaerobic removal, IC_{50} values

* Dokuz Eylül Ün., Müh. Fak., Çevre Müh. Böl., Kaynaklar Kampüsü, Buca, İZMİR

1.GİRİŞ

Sentetik boyar maddeler ve pigmentler boya, baskı ve tekstil endüstrilerinde yoğun bir şekilde kullanılmaktadır. Yılda ortalama 7×10^5 ton üzerinde yaklaşık 10.000 farklı boya üretilmekte ve bu boyaların % 10'u endüstriyel arıtma tesisi çıkış suları ile sucul alıcı ortamlara verilmektedir (Vaidya ve Datye, 1982). Azo, antraquinon ve indigo çekirdeğine sahip sentetik boyalar mikrobiyal parçalanmaya dirençli olduklarından konvansiyonel aerobik yöntemlerle ayrıştırılamamaktadır (Kulla, 1981). Tekstil endüstrisi atıksularında KOİ/BOİ₅ oranı 3-4 arasında değişmekte olup, bunun anlamı biyolojik olarak zor ayrışabilirliktir (Charmagne ve Coste, 1996).

Tekstil endüstrilerinde kumaşa bağlanmamış kalıntı boyalar atıksularda rengin artışına neden olurlar. Bu endüstride inert KOİ yüksek molekül ağırlıklı sentetik boyalarla onların yan ürünlerinden ve klor ile halojen içeren ağartıcı kimyasal maddelerden (AOX) kaynaklanmaktadır.

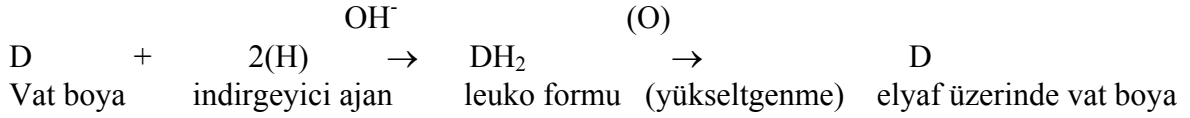
Tekstil endüstrisinde Türkiye'de mevcut arıtma prosesleri istenen renk ve KOİ giderimini sağlayamamakta ve alıcı ortam deşarj limitleri aşılmaktadır. Su Kirliliği ve Kontrolü Yönetmeliğinde renk ve AOX standardı olmadığından boyar maddeleri içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortam kalite ve görüntüsünü estetik açıdan bozmaktadır. Yüzeysel sularda AOX birikimi de karsinojenik ve mutajenik etkilerin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Ayrıca boya ile birlikte inert KOİ'de alıcı ortama verilmektedir.

Indigo boyalar Vat boya gurubuna girmektedir. Vat boyalar; indigoid, indigo ve thioindigo boyalar ile antraquinoid boyalar (Caledon Golden Yellow 3G) olarak iki grupta toplanabilir (Vigo, 1997). Tekstil endüstrisinde kullanılan indigo ve diğer boyar maddeler kimyasal koagülasyon ve flokülasyon proseslerinin tek başına kullanıldığı durumlarda düşük arıtma verimleri ile giderilmekte, konvansiyonel aerobik aktif çamur sistemleri ile de inert boyar maddeleri içeren atıksuda renk ve inert KOİ giderimi yeterince yapılamamaktadır.

Aerobik ortamda, boyaların mikroorganizmalar tarafından parçalanmasının zor olduğu saptanmıştır (Kulla, 1981). Aerobik arıtma sistemlerinde % 40-50 arasında değişen renk giderimi boyanın biyolojik kullanımı ve çamur floklarına adsorbsiyonu ile sağlanır. KOİ gideriminin de % 60 oranında olduğu belirtilmiştir. Biyolojik ve fizikokimyasal proseslerle % 80 KOİ ve % 40-50 arasında renk giderimi sağlanmaktadır. Sözü edilen proseslerle 150-300 mg/L arasında inert KOİ, yüksek oranda toplam KOİ ve renkli su içeren arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortama sürekli deşarj edilmektedir. Tekstil endüstrilerinde kalıntı (giderilemeyen renk) genellikle suda çözünemeyen ve düşük oranlarda ayrışabilir boyar maddelerden kaynaklanmaktadır. Vat boyalardan Vat-violet 21 boyalarının KOİ/BOİ₅ oranı 10.8 olarak belirlenmiştir. Tekstil endüstrisinde bulunan Vat boyalardan Vat 4 ve Vat green 1 sırası ile yaklaşık 1600 ve 1800 g KOİ/g boya oluşturmaktadırlar. Vat boyalar; sülfür, reaktif, asit ve mordan boyalarla kıyaslandığında atıksuya verdikleri KOİ oranlarının daha yüksek olduğu saptanmıştır. Vat boyaların kimyasal reaksiyonlarla koagüle olduğu ancak oluşan flokların zayıf çökelme özellikleri nedeni ile iyi bir renk giderme veriminin oluşmadığı gözlenmiştir. Vat boyalardan blue 4 ve green 1'de membran proseslerden ultrafiltrasyon ve nanofiltrasyonla % 90 KOİ ve renk gideriminin sağlandığı ancak çok pahalı olduğu gözlenmiştir. Mikrofiltrasyonla ise % 30 KOİ ve % 70 renk giderimi saptanmıştır. Aktif karbon adsorbsiyonu ile Vat boyalarda % 0 KOİ giderimi ve % 10 renk giderimi saptanmıştır (Charmagne ve Coste, 1996). O₃ ile yapılan kimyasal oksidasyon işleminde % 3-30 KOİ ve % 10-35 renk giderme verimi elde edilmiştir. Özel bazı mantar türlerinin hiflerine adsorbsiyon ve mantar hifi yüzeyinde salgılanan bazı hücre içi ve dışı özel enzimlerle boya giderimi belli bir boya konsantrasyonuna kadar (80mg/l) verimli olmaktadır (Wang ve Yu, 1998). Yukarıda belirtilen arıtma proseslerden geçirilen ve alıcı ortama verilen çıkış suyu yüksek oranda toplam KOİ, inert KOİ ve boyar madde içermektedir.

Doğal indigo, sentetik indigo'nun kullanılması ile 500 yıl önce Hindistan'da yetişen bir bitki olan *indigo fera*'dan elde edilmiş ve boyacılıkta kullanılmıştır. 1900'lü yıllarda ise indigo'nun antraquinon ve indantron türevleri elde edilmiştir. Indigo bileşikler pamuklu üzerine baskı yapmada ve zayıf alkali ortamda indirgenmeleri nedeni ile yün boyamada kullanılır (Özcan, 1978). Indigo boyar maddeleri, halkaya bağlı ve halka elektronları ile konjuge olmuş en az iki oksijen atomu içeren suda çözünmeyen renkli bileşiklerdir. Alkali ortamda bir indirgen madde ile muamele edildiklerinde bu oksijenler kolaylıkla "fenolat" şekline dönüşerek molekülün suda çözünmesini sağlarlar. Bu olaya eski adı ile "küpeleme" oluşan ürüne de sodyum leuko bileşiği denir.

İndigoid boyar maddeler suda çözünmezler. Ancak NaOH ve Na₂S₂O₄ gibi indirgen maddelerle suda çözünebilir Leuko bileşiklerine dönüştürürler (Vigo, 1997).



Leuko bileşiği, selüloz kumaş yüzeyinde tutulduktan sonra hava ve bazı oksitleme maddeleri ile derhal yükseltgenerek suda çözünmeyen pigmentlere dönüşür. Ancak Vat boyaların çözünebilir leuko esterleri indirgenmeden, doğrudan kumaş boyamada kullanılabilir. Vat boyalar genellikle selülozik ve poliamid türü kumaş türlerine uygulanır. Uygulamadan önce yıkanır, ağartılır ve alkali banyodan geçirilir. Indigo boyar maddeleri selülozik ve kısmen de proteinik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılmaktadır (Vigo, 1997).

Indigo boyar maddelerine örnek olarak, katkısız indigo, indigo carmin, thioindigo, tetra brom indigo boyaları; indigoid boyar maddelere de hidroblue R örnek olarak verilebilir. Karbazol indifenol ve sodyum polisülfürden elde edilen bu boyar maddelerin leuko forma dönüşmesi sırasında disülfür köprüleri parçalanarak tiofenolat gurupları meydana gelir. Durindon, Anthra, Algol, Solindon ve Tinalden bu gurup boyaların ticari isimleri olmaktadır. Leuco vat boyalarının sülfürik asit esterleri (indigosol) de yün, keten boyamada ve polyester ile selülozik tekstil ürünlerinin boyanmasında kullanılmaktadır (Alan, 1989).

Indigo boyama pamuklu kumaşları işleyen tekstil endüstrisinin önemli bir kısmını teşkil eder (Kabdaşlı ve diğerleri, 1996). İndigo boyamada boyar maddelerin indirgenmesinde kullanılan kükürtlü bileşikler ile indigo carmin boyasının yapısından kaynaklanan kükürtlü bileşikler aerobik arıtmada korozyon problemine neden olmaktadır. Arıtma tesisinde beton yapı ve kanallar ile mekanik aksamın bozulmasına neden olmakta ve alıcı ortama S²⁻ ve SO₄²⁻'in verilmesine neden olmaktadır. Anaerobik arıtmada indigo boyalarından kükürt içeren indigo karmin gibi boyalar kullanıldığında ve alkali ortamda kükürtlü bileşikler ile boya muamele edildiğinde KOİ/SO₄²⁻ oranı 2 ve 3'ten büyük olduğunda ortamdaki sülfür ve sülfatlı bileşiklerin metan bakterileri üzerinde inhibisyon etkisi olmamaktadır (Speece, 1996).

Son yıllarda yapılan çalışmalarda Vat boyalarının Na₂S₂O₄ ile leuko forma indirgenmesi sırasında boya banyoları atıksularının yüksek konsantrasyonda sülfürlü bileşikler içerdiği gözlenmiştir. Bunun için tekstil endüstrisinde vat boyalarının indirgenmesinde daha az sülfür içeren thioüre dioksit 'in kullanılması tavsiye edilmektedir. Son yıllarda ise indirgen madde olarak sülfür içermeyen hidroksi aseton kullanımı etkin olarak önerilmektedir. Anaerobik koşullarda metanlaşma safhasında oluşan H₂S gazı toplam gazın Fe veya FeCl₃ emdirilmiş sünger kolonlardan veya Mg(OH)₂ çözeltisinden geçirilerek tutulabilmekte ve havaya verilmemektedir.

Bu nedenle bu çalışmada suda çözünemeyen indigo boyalarının anaerobik arıtılabilirliği renk ve KOİ giderme verimleri açısından incelenmiştir. Kesikli beslemeli bir düzende indigo boyalarının granül çamur ve anaerobik çamura aklimasyonları yapılmıştır. Indigo boyalarının

anaerobik toksisite testleri yapılmış ve metan gazı oluşma verimler incelenmiş, substrat ve boya giderimi ile ilgili kinetik katsayılar bulunmuştur.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Mikroorganizmalar

Pakmaya'dan alınan anaerobik çamur ile D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda işletilmekte olan UASB model reaktöründe oluşturulan granül çamur aşu mikroorganizmalar olarak kullanılmıştır (Sponza, 1999).

2.2. Kullanılan İndigo Boyası

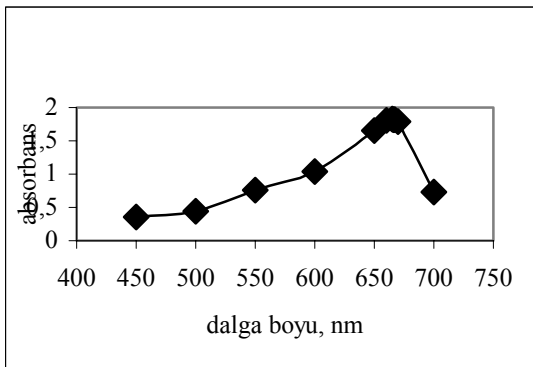
İndigo boyası Kula Mensucat, fabrikasından %42'lik suda çözünür çözeltisi formunda temin edilmiştir.

2.3. Kullanılan Besiyeri ve Co-Substrat

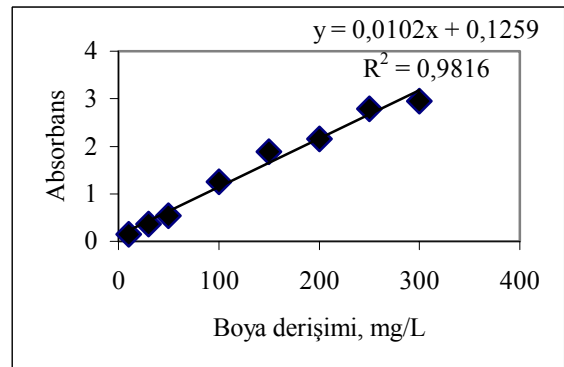
Mineral ortam olarak Vanderbilt mineral ortamı kullanılmış olup bileşimi Çizelge 1'de verilmektedir (Speece, 1996). Mikroorganizmalara karbon ve enerji verecek karbon kaynağı olarak glikoz co-substrat olarak kullanılmıştır. Alkalinite uygun miktarlarda NaHCO_3 ilavesi ile sağlanmıştır. Serum şişelerinin içerisinde anaerobik şartların sağlanması için ortamın redoks potansiyelini düşüren Sodyum tioglikolat ilavesi yapılmıştır.

2.4. Renk Ölçümü

İndigo boyası için renk ölçümü maksimum spektrum piklerinin elde edildiği 666 nm dalga boyunda SQ 300 marka spektrofotometre'de absorbans ölçümleri ile yapılmıştır. İndigo boyasının dalga boyu grafiği ve belirlenen 666 nm maksimum dalga boyundaki kalibrasyon eğrisi Şekil 1 ve 2'deki gibidir.



Şekil 1. İndigo boyası dalga boyu absorbans değişimi



Şekil 2. 666 nm'de indigo boyası kalibrasyon eğrisi

2.5. AKM ve KOİ Ölçümleri

Askıda katı madde ölçümleri çamur örneklerinin membran filtrasyonu ile KOİ reflux kolorimetrik yöntem ile Standart Metod'lara göre yapılmıştır (APHA ve AWWA, 1992). KOİ

hesaplamaları metan KOİ'si cinsinden, 395 ml metanın 1 g KOİ'ye eşdeğer kabulü ile yapılmıştır (Speece, 1996).

Çizelge 1. Vanderbilt mineral ortamı

Stok	Bileşik	Der. (mg/L)
40 g/L	NH ₄ Cl	400
30 g/L	MgSO ₄ .7H ₂ O	400
30 g/L	KCl	400
30 g/L	Na ₂ S.9H ₂ O	300
30 g/L	(NH ₄) ₂ HPO ₄	80
20 g/L	CaCl ₂ .2H ₂ O	50
10 g/L	FeCl ₂ .4H ₂ O	40
5 g/L	CoCl ₂ .6H ₂ O	10
10 g/L	KI	10
10 g/L	(NaPO ₃) ₆	10
10 g/L	Sistein	10
5 g/L	AlCl ₃ .6H ₂ O	0,5
5 g/L	MnCl ₂ .4H ₂ O	0,5
5 g/L	CuCl ₂	0,5
5 g/L	ZnCl ₂	0,5
5 g/L	NH ₄ VO ₃	0,5
5 g/L	NaMoO ₄ .2H ₂ O	0,5
10 g/L	H ₃ BO ₃	0,5
10 g/L	NiCl ₂ .6H ₂ O	0,5
5 g/L	NaWO ₄ .2H ₂ O	0,5
10 g/L	Na ₂ SeO ₃	0,5
10 g/L	Sod. tiyoglik.	3,6
	NaHCO ₃	6000

2.6. Deney Düzenegi

115 ml'lik anaerobik serum şişelerine 20 ml çamur, 35 ml Vanderbilt mineral ortamı ile 1500 mg/L ve 5000 mg/L KOİ'yi verecek glikoz çözeltisi ilave edilerek şişelerin ağızları kauçuk tıpalarla kapatılmış ve kesikli olarak deneyler sürdürülmüştür. Şişeler 37,5 °C sıcaklıkta etüvde inkübe edilmişlerdir.

2.7. Toplam Gaz ve Metan Gazı Ölçümleri

Serum şişelerinde gaz üretimleri sıvı yer değiştirme yöntemi ile ölçülmüştür. Toplam gaz oluşan gazın doymuş NaCl ve % 2'lik H₂SO₄ içeren sıvıdan geçirilmesi ile ölçülmüştür. Metan gazı ise oluşan gazın % 3'lük NaOH içeren sıvıdan geçirilmesi ile ölçülmüştür.

2.8. Anaerobik Toksikite Deneyleri (ATA)

Aklime olmamış anaerobik ve granül çamur içeren Vanderbilt mineral ortamı serum şişelerine karbon kaynağı olarak glikoz konulmuş ve artan derişimlerde değişen indigo boyaları ilave edilmiştir. Artan derişimlerdeki indigo boyalarının aklime olmamış anaerobik ve granül çamur ile 37,5 °C'da 1 gün süre ile inkübasyonları sonucu oluşan metan gazının boya içermeyen kör numunelerde oluşan metan gazlarına kıyaslanması sonucu % aktivite değerleri hesaplanmıştır. Boya konsantrasyonları ile % aktivite değerleri arasında çizilen

grafikten de IC_{50} (aktivitenin % 50'sini inhibe eden boya konsantrasyonu) değerleri hesaplanmıştır.

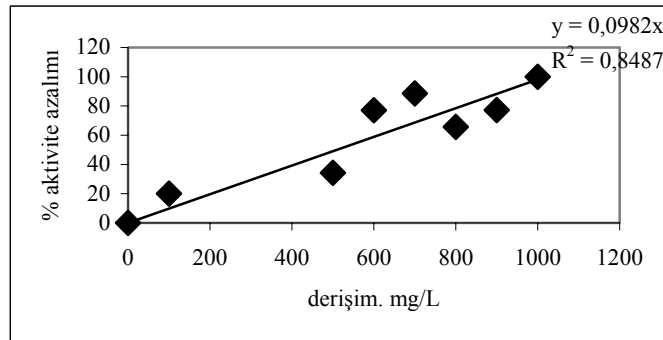
2.9. Boyaların Anaerobik Arıtılabilirlikleri

30, 60 ve 100 mg/L'lik indigo boyaları aklime olmuş anaerobik ve granül çamur kültürlerinde anaerobik biyolojik arıtılabilirlikleri KOİ ve renk giderimi açısından değerlendirilmiştir.

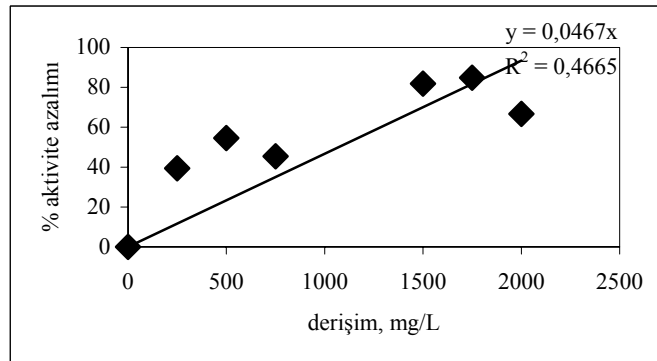
3. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRME

3.1. ATA Sonuçları

İndigo boyaya aklime olmamış anaerobik çamur ve granül çamur sırasıyla 0-1000 mg/L ile 0-2000 mg/L arasında değişen değişik boya derişimlerinde co-substrat olarak glikoz (5000 mg/L KOİ) ve Vanderbilt mineral ortamı kullanılarak serum şişelerinde metan üretimleri izlenmiştir. Metan üretimleri boya içermeyen kör numunenin metan üretimi ile kıyaslanarak artan boya derişimine bağlı olarak % olarak aktivite azalma değerleri hesaplanmıştır. Şekil 4 ve 5'de anaerobik çamur ve granül çamur için indigo boyasının artan derişimleri ile % aktivite azalma değerleri arasında çizilen grafikler verilmektedir. Şekil 3'ten anaerobik çamur için IC_{50} değerinin 510 mg/L, Şekil 4'den de granül çamur için IC_{50} değerinin 1070 mg/L olduğu görülmektedir. IC_{50} değerlerinin her iki kültür için de yüksek bulunması bu boyanın anaerobik olarak arıtılabilirliği göstermektedir. Üstelik bu kültürlerin bu boyaya aklime edilmesi ile daha yüksek IC_{50} değerlerine ulaşılacağı açıktır. Granül çamur için IC_{50} değerinin yüksek çıkması bu kültürün boyanın toksisitesine daha dirençli olduğunu göstermektedir.



Şekil 3. Anaerobik çamur için İndigo boyası ile yapılan ATA testi (IC_{50} = 510 mg/L)

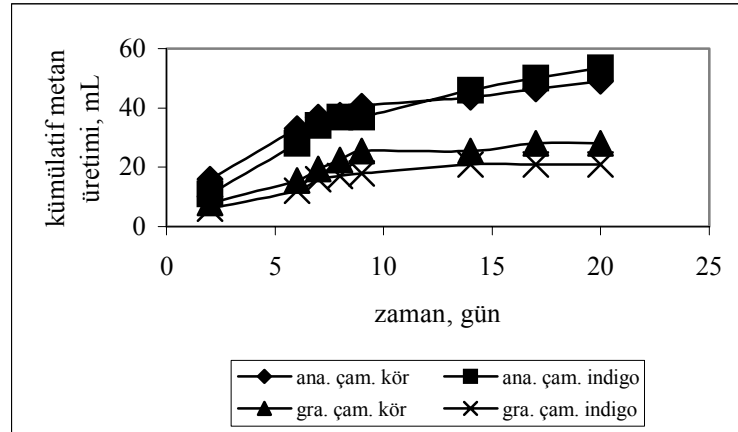


Şekil 4. Granül çamur için İndigo ile yapılan ATA testi (IC_{50} = 1070 mg/L)

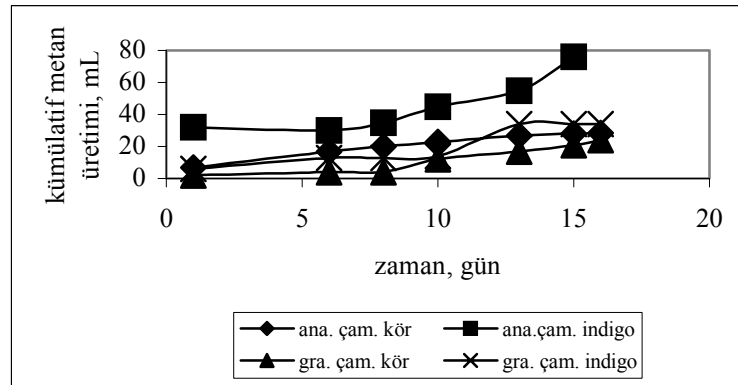
3.2. Arıtılabilirlik Çalışmaları

İndigo boyasının 30 mg/L'lik derişimleri ile başlayarak karbon ve enerji kaynağı olarak glikoz içeren Vanderbilt mineral ortamlarını içeren 115 ml'lik tıkaçlı cam şişelerde anaerobik ve granül çamur mikroorganizmalarına aklımasyonları sağlanmıştır. Sırası ile 30, 60 ve 100 mg/L'lik boya derişimlerinde oluşan metan gazları ml cinsinden kaydedilmiştir. Her bir konsantrasyon aralığı çalışması sırası ile 20, 16 ve 13 gün sürmüş 60 ve 100 mg/L indigo boyası içeren örneklerin inkübasyonları ise 50 gün devam etmiştir. Bu çalışmalarda aynı mikroorganizma kültürleri kullanılarak oluşan metan miktarları da göz önüne alınarak boya konsantrasyonları arttırılmıştır.

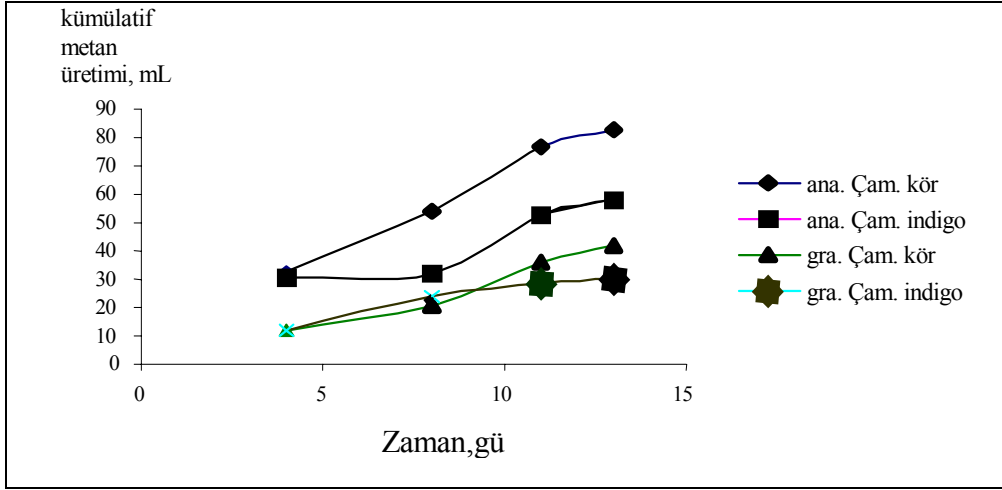
İndigo boya derişimleri 30mg/L ve KOİ konsantrasyonu 1500 mg/L olduğunda anaerobik çamur ve granül çamurda kümülatif metan gazı üretimi Şekil 5'te verilmiştir. Anaerobik çamurda metan gazı üretiminin granül çamura oranla yüksek olduğu gözlenmiştir. Ancak her iki kültürün de yukarıda belirtilen derişimlerdeki indigo boyasından etkilenmediği anlaşılmaktadır. Boya derişimleri 60 ve 100 mg/L; KOİ derişimleri de 5000 mg/L çıkarıldığında kümülatif metan gazı üretimleri Şekil 6 ve 7'deki gibi olmaktadır. Grafiklerden kültürlerin boya derişimlerinden etkilenmediği görülmektedir. Genellikle granül çamurlu inkübasyonların düşük metan üretmesi AKM analizinden görülebileceği gibi serum şişelerine ilave edilen granül çamur aşu kültürünün anaerobik aşu kültürüne oranla daha az yoğun olmasından ileri gelmektedir.



Şekil 5. İndigo Boya konsantrasyonları 30 mg/L olduğunda kümülatif metan gazı üretimleri

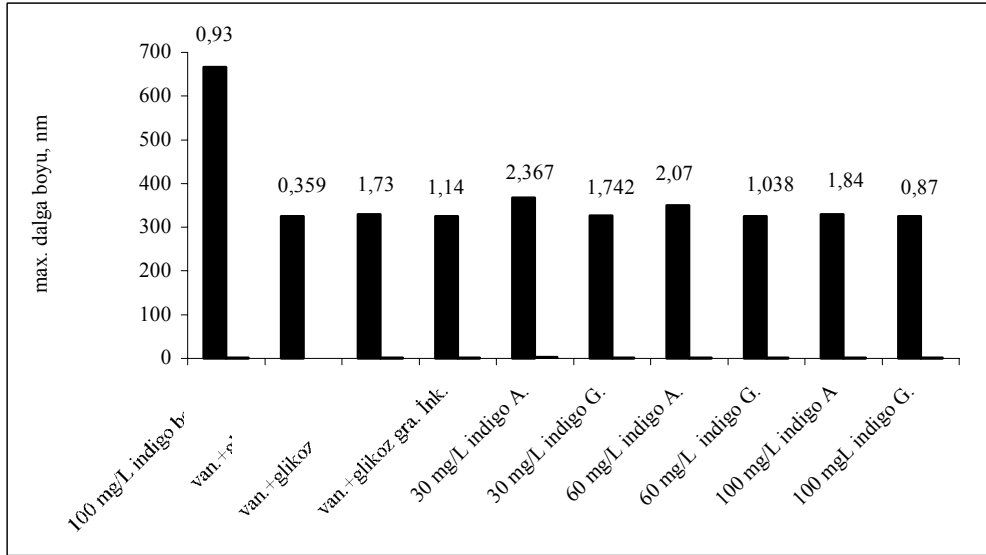


Şekil 6. İndigo Boya konsantrasyonları 60 mg/L olduğunda kümülatif metan gazı üretimleri



Şekil 7. İndigo Boya konsantrasyonları 100 mg/L olduğunda kümülatif metan gazı üretimleri

İnkübasyon öncesi ve sonrası boyalı ve boyasız ortamların maksimum dalga boyları ve o dalga boylarındaki absorbands değerleri Şekil 8’de gösterilmiştir.



Şekil 8. Değişik boya derişimlerinde inkübasyon öncesi ve sonrası çözellilerinin maksimum dalga boyları ve absorbands değerleri

Şekil 8’den renk giderimi açık bir şekilde görülmektedir. Glikozlu ve Vanderbilt mineral ortamı kör örneklerde bir koyulaşma gözlemlenmiştir. Bunun nedeni literatürde de belirtildiği gibi mikrobiyal metabolitler, ölü anaerobik mikroorganizmalara ait hücre dışı enzimler ve anaerobik metabolizma ürünlerine bağlanmaktadır (Ganesh v d.,1994). Boyası giderilmiş her iki örnekte görüldüğü gibi inkübasyondan sonra farklı dalga boylarında farklı maksimum absorbands piklerinin elde edilmesi literatürde belirtildiği gibi her iki kültürdeki mikroorganizmaların farklı olması nedeni ile glikozu parçalarken salgıladıkları enzim ve oluşturdukları ürünlerin de değişik olduklarını göstermektedir. Boyalı örnekler incelendiğinde boya içeren anaerobik çamur kültürünün 3 haftalık inkübasyon sonunda renk giderimi sağlandıktan sonra besiyerinde ölçülen absorbands değerinin granül çamur içeren kültürden oldukça farklı bir absorbandsa sahip olduğu görülmüştür. Bu da farklı anaerobik mikroorganizmaların boya ve substrat giderimde rol oynadığını ve oluşan ara boya ürünlerinin ve metabolitlerin farklı olduğu şeklinde yorumlanabilir.

Örneklerin inkübasyona bırakılmadan önce ve sonra yapılan KOİ ve renk ölçümleri Çizelge 2’de özetlenmiştir.

Çizelge 2. İndigo boyar maddeleri içeren örneklerin arıtılabilirlik çalışmalarının sonuçları(n=2)

Boya derş.	İnküb. süresi	Başln. KOİ,	Başln. Renk	Anaerobik çamur inkübasyon sonunda verim özellikleri				Granül çamur inkübasyon sonunda verim özellikleri			
				KOİ, mg/L	% gid.	Renk (A)	% gid.	KOİ, mg/L	% gid.	Renk (A)	% gid.
30	20	1920	0,352	1520	20,8	-	100	400	79,1	-	100
0(kör)	20	1840	-*	820	55,4	-	-	720	60,8	-	-
60	16	2855	0,654	2358	17,4	-	100	2114	25,9	-	100
0(kör)	16	4395	-*	2078	52,7	-	-	1950	55,6	-	-
100	13	3644	0,925	2004	45,0	-	100	3064	15,9	-	100
0(kör)	13	3140	-*	2395	23,7	-	-	1546	50,8	-	-
60	50	3250	0,695	876	73	-	100	1020	68	-	100
0(kör)	50	3160	-*	575	81	-	-	535	83	-	-
100	50	3230	0,996	900	72	-	100	995	70	-	100
0(kör)	50	3500	-*	492	85	-	-	487	86	-	-

* Vanderbilt mineral ortam ve glikoz içeren besiyerine göre kalibre edilmiştir.

Çizelge 2’den belirli inkübasyon süreleri sonunda renkte % 100 lük bir giderimin meydana geldiği görülmektedir. Ancak buna paralel olarak KOİ gideriminde istenen verim alınamamıştır. 13 ve 20 günlük çamur bekletme sürelerinde, 100 mg/L indigo boya içeren anaerobik çamur için maksimum % 45 KOİ giderme verimi; 30 ve 60 mg/L indigo boya derişimi içeren granül çamurda ise sırası ile maksimum % 79 ve % 26 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Bunun nedeni muhtemelen 20 günlük bekleme sürelerinin indigo boyasının anaerobik aklımasyonu için yeterli olmayışı ile açıklanabilir. Ancak 50 günlük çamur yaşında 60 ve 100 mg/L indigo boyası içeren örneklerde % 70 ve % 73 oranlarında KOİ giderme verimleri saptanmıştır. Rengin kısa sürelerde büyük oranda giderilmesinin bir sebebi de literatürde belirtildiği gibi adsorbsiyon mekanizması ile olabilmektedir. Ancak başlangıçta oluşan olay adsorbsiyon olmasına rağmen boyaların mikroorganizmalar tarafından glikoz ile birlikte kullanımı ve giderimi olmadığı sürece tam bir renk giderimi sağlanamamaktadır. Veriler ışığında muhtemelen anaerobik degradasyonla boyanın ilk yapısı parçalanarak renk verme özelliği kaybolmakta ancak yeni oluşan ara ürünler ve metabolitler bir ara KOİ’ye neden olmaktadır. Ara metabolitlerin daha nihai son/ara ürünlere dönüşümü ise zaman almaktadır. 50 günlük sürede % 70 oranında KOİ giderimi de bunu göstermektedir. Hatta bazı mikroorganizma hücreleri ile hücre dışı enzimlerin kalıcı KOİ ye neden olduğu saptanmıştır (Charmagne ve Caste, 1996). Özellikle azo boyalarının parçalanması sonucu oluşan bu tür ara ürünlerin mikroorganizma kültürüne toksik etki yapabileceği değişik literatürlerde bildirilmiştir (Ganesh ve Michelsen, 1994; Brown ve Devito, 1993).

3.3. Kinetik Çalışmalar

Substrat konsantrasyonunun zamana göre değişimi ve buna bağlı olarak substrat giderim hızları Monod Kinetiği ile ifade edilmektedir (Denklem 1).

$$\frac{dS}{dt} = R = \frac{(R_{max} * S)}{(K_s + S)} \quad (1)$$

Burada, R: Substrat giderim hızı (mg KOİ/ L*saat)

R_{max} : ($k_{max} * X$), Maksimum substrat giderim hızı (mg KOİ/ L*saat)

S: Substrat (KOİ) derişimi(mg KOİ/L)

t : Zaman (saat)

K_s : Yarı doyunluk substrat(KOİ) derişimi (mg/L)

k_{max} : Maksimum substrat giderim hız sabiti(mgKOİ/mg AKM* saat)

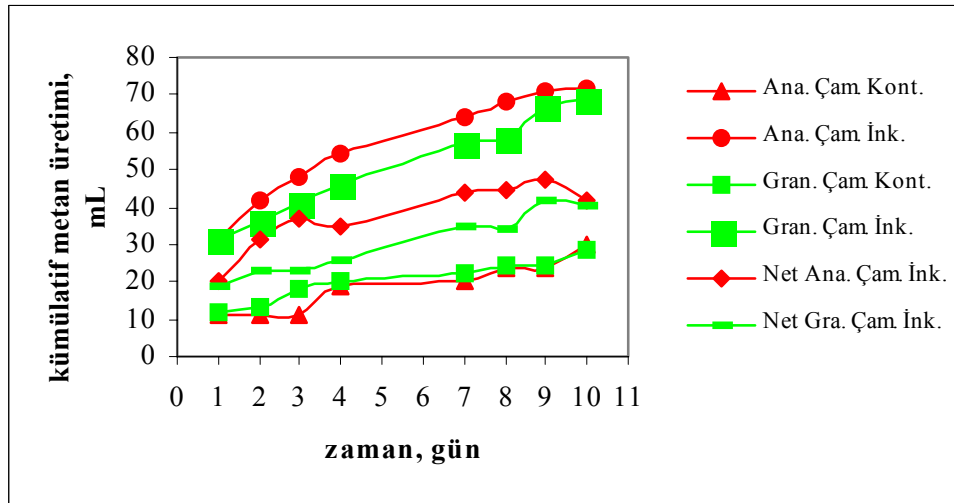
X: Anaerobik çamur ve granül çamurdaki AKM derişimi (mg/L)

$$\frac{1}{R} = \frac{K_s}{R_{max}} \frac{1}{S} + \frac{1}{R_{max}} \quad (2)$$

AKM analizi sonucunda serum şişelerinde mikroorganizma derişimleri anaerobik kültür için 210 g/L, granül kültür için 97g/L bulunmuştur. Her iki kültür için yukarıda verilen Denklem 1'in doğrusal hale getirilmesi ile elde edilen Denklem 2'de 1/S e karşı 1/R'nin grafiğinin çizilmesi ile kinetik katsayılar hesaplanmıştır.

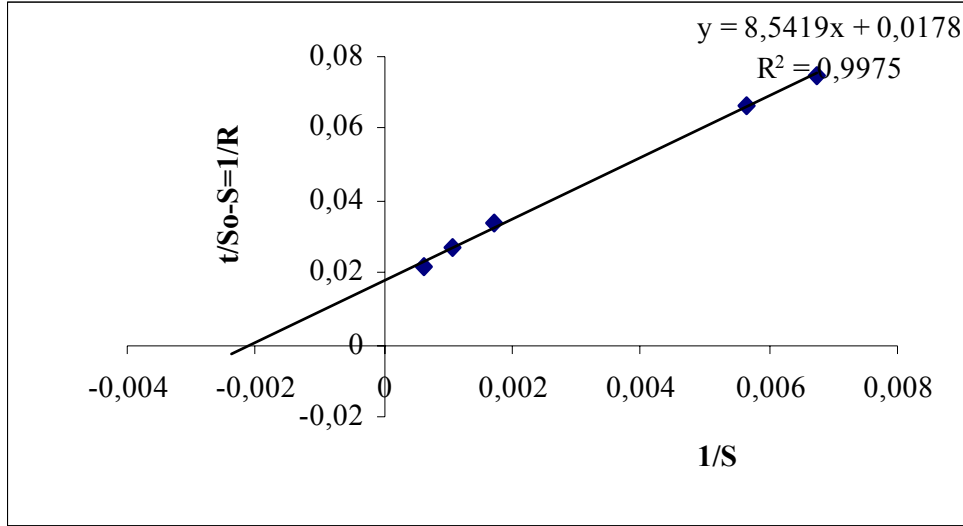
3.4. Biyokimyasal Metan Oluşturma Potansiyeli(BMP)

Başlangıç KOİ si 2720 mg/L ve indigo boya derişimi 300 mg/L olan iki kültürde biyolojik metan üretme verimleri (BMP) izlenmiş ve sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir.

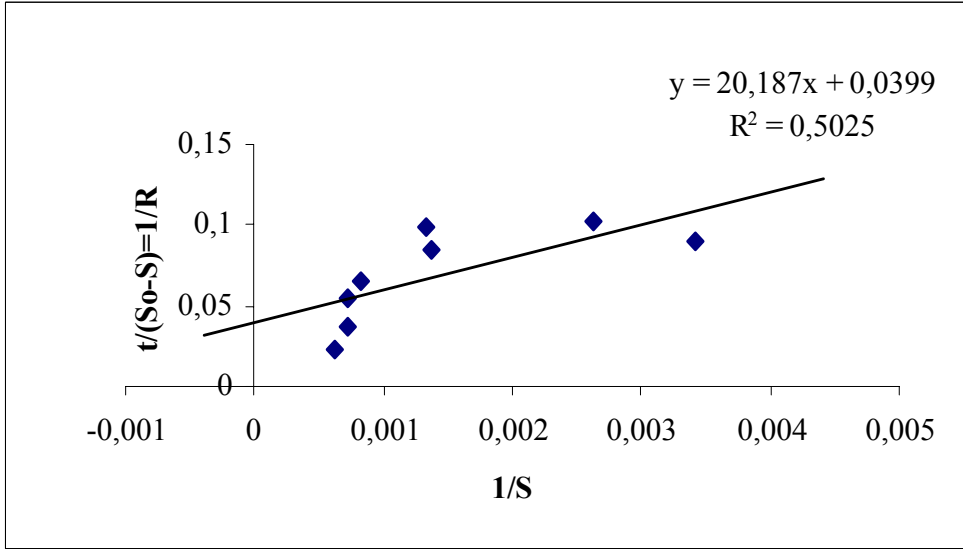


Şekil 9. 300 mg/L indigo boyalı örneklerin biyolojik metan üretme verimleri

Kültürlerde oluşan net metan üretimleri metan KOİ'sine çevrilerek Denklem 2'de yerleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara uygun olarak çizilen grafikler Şekil 10 ve 11'de ve bu grafiklerden elde edilen kinetik katsayılar da Çizelge 3'te verilmektedir.



Şekil 10. Anaerobik Çamur'la inkübasyonda 1/S'e karşı 1/R grafiği (300 mg/L indigo boyası)



Şekil 11. Granül Çamurlu inkübasyonda 1/S'e karşı 1/R grafiği(300 mg/L indigo boyası).

Çizelge 3. 300 mg/L indigo boya derişiminde hesaplanan kinetik katsayılar(n=2)

Boyalı Kültür	R_{max} (mg CH ₄ -KOİ/L. saat)	X (mg AKM/L)	k_{max} (saat) ⁻¹	K_s (mg CH ₄ -KOİ /L)
Anaerobik Çamur İnk.	56,18	210 000	$2,67 \cdot 10^{-4}$	479,9
Granül Çamur İnk.	25,06	97 000	$2,58 \cdot 10^{-4}$	505,9

K_s değerlerinin normal glikoz kullanan anaerobik kültürlerle kıyaslandığında yüksek olmadığı dolayısıyla aşırı bir substrat/boya birikiminin olmadığı gözlenmiştir. Granül çamur ve anaerobik çamur birbirine yakın k değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Granül çamurda hesaplanan K_s değerlerinin biraz yüksek olması organik çamura substratın difüzyon etkisi ile açıklanabilir. Anaerobik aşı kültürü inkübasyonda maksimum substrat giderim hızının (R_{max}) büyük olmasının nedeni granül çamurdan daha yoğun anaerobik kültürün (210 g/L) kullanılması ile açıklanabilir. Bu da anaerobik mikroorganizmaların granül çamur mikroorganizmalarından daha hızlı bir şekilde boya ve glikozu tükettiği anlamına

gelmektedir. Ancak serum şişelerinde çok yüksek konsantrasyonlarda granül çamur (97 g/L) ve anaerobik çamur (210g/L) kullanıldığı için spesifik substrat kullanım hız sabitleri (k_{max}) literatür değerlerinden çok daha düşük bulunmuştur.

4. TARTIŞMA

Türkiye’de indigo boyalarını kullanan tekstil endüstrilerinde atıksular aerobik tam karışımli aktif çamur sistemleri ile arıtılmaktadır. Bu arıtma tipinde renk giderilememekte ve indigo boyalarının aerobik mikroorganizmalara toksik etki yapması sonucunda arıtma verimlerinde düşüşler kaydedilmektedir. Sonuçta arıtma tesisi çıkış suları alıcı ortama verildiklerinde öncelikle renk sucul ekosistemin estetiğini bozmakta boyadan kaynaklanan inert KOİ’de ekosistemde ayrışmadan akümüle olmaktadır. Yapılan bu çalışmada renk gideriminin % 100 olduğu 13 ve 20 günlük çamur yaşlarında granül çamur ve anaerobik mikroorganizmaların tam aklime olmaması nedeni ile düşük KOİ verimleri elde edilmiştir. Ancak 50 günlük çamur yaşlarında granül çamur ve anaerobik çamur mikroorganizmalarının aklimasyonları sonucu % 70 KOİ giderme verimleri elde edilmiştir. Uygulamalarda tekstil endüstrisi arıtma tesislerinde aerobik arıtmanın önüne anaerobik bir reaktörün konması renk giderimini sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

- Alan J., (1989): “The Theory of Coloration of Textiles”, Second Edition, ISBN 090 195 6481, England.
- APHA-AWWA, (1992): “Standard Methods for Water and Wastewater”, 17th edit. Am. Publ. Hlth Assoc., Washington.
- Brown M.A., De Vito S.C., (1993): “Predicting Azo Dye Toxicity”, Crit. Rev. Environ. Sci. Tech. 23, 249-324.
- Charmagne O., Caste C., (1996): “Color Removal from Textile Plant Effluents”, American Dyestuff Reporter, Degremont S.A., Cedex, France.
- Ganesh R., Boardman G.D., Michelsen D., (1994): “Fate of Azo Dye In Sludge”, Water Research, Vol. 28, No. 6, pp. 1367-1376.
- Kabdaşlı I., Tünay O., Orhon D., (1995): “Sulfate Removal from Indigo Dyeing Textile Wastewaters”, Wat. Sci. Tech., Vol. 32, no. 12, pp. 21-27.
- Kulla H.G., (1981): “Aerobic Bacterial Degradation of Azo Dyes”, FEMS symp., 12, 387-399.
- Özcan Y., (1978): “Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği”, İstanbul Üniversitesi yayınları, İstanbul.
- Speece R.E., (1996): “Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters”, Archae Press, Nashville, Tennessee, USA.
- Sponza D., “Değişik Endüstriyel Atıksularda Granül Çamurlu UASB Reaktörlerde Granül Çamur Oluşturulması ve Arıtma Verimliliklerinin İncelenmesi”, TÜBİTAK Projesi, YDAB-ÇAG 485.
- Vaidya A.A., Ve Datye K.V., (1982): “Environmental Pollution during Chemical Processing of Synthetic Fibers”, Colourate 14, 3-10.
- Vigo T.L., (1997): “Textile Processing and Properties; Preparation, Dyeing, Finishing and Performance”, Elsevier, The Netherlands.
- Wang Y., Yu J., (1998): “Adsorption and Degradation of Synthetic Dyes on the Mycelium of Trametes Versicolor”, Wat. Sci. Tech. V.38, n. 4-5, p.232-238.