View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk

brought to you by CORE

itüdergisi/**e**
su kirlenmesi kontrolü
Cilt:20, Sayı:2, 12-24
Kasım 2010

Türkiye'de bir tekstil fabrikasında kimyasal madde değişimine yönelik ön değerlendirme

Ertan ÖZTÜRK, Göksel N. DEMİRER, Ülkü YETİŞ, Filiz B. DİLEK*

ODTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü, 06531, Ankara

Özet

Kirlilik önleme çalışmalarında temel yaklaşımlardan birisi, kirletici özellikteki maddelerin daha az kirletici olanlar ile değiştirilmesidir. Bu çerçevede, biyolojik olarak kolay parçalanan maddelerin zor parçalananlara oranla uzun vadede daha az ekolojik problemlere neden olacağından hareketle, üretimde kullanılan kimyasal maddelerin biyodegradasyon özellikleri göz önüne alınması gereken önemli bilgilerden birisidir. Tekstil kimyasallarının toksik ve biyodegradasyon özellikleri konusunda yayınlanmış sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. Kimyasalların biyodegradasyon potansiyellerini belirleme aşamasında, söz konusu kimyasala uygun yöntem seçilmesi önem arz etmektedir. Bu çalışmada, problemli kimyasalların ve alternatiflerinin biyodegradasyon potansiyellerini belirlemek amacıyla, OECD 302b (Zahn-Wellens) test metodu seçilmiştir. Testler, Türkiye'deki bir tekstil fabrikasında uygulanmakta olan reçetelerde kullanılan 2 adet kompleks yapıcı kimyasal madde (A ve B) ve kullanılma potansiyeli olan 1 adet kompleks yapıcı kimyasal maddenin (B) biyodegradasyon potansiyellerini hem tek başlarına bulunmaları halinde var olan değerlerini doğrulamak, hem de birlikte kullanılmaları durumunda etkileşimlerini tespit etmek ve böylece, kimyasal değişikliğine karar verme aşamasında kullanmak amacıyla uygulanmıştır. Bu amaca yönelik olarak, kompleks oluşturan maddelerin farklı kombinasyonları ile kesikli reaktör deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneysel bulgular faktör analizi yöntemi ile istatistiksel analize tabi tutularak biyodegradasyon (bağlı değişken olarak) ve kompleks yapıcı madde konsantrasyonu (bağımsız değişken) arasındaki ilişki belirlenmiştir. Bu analizler, STATGRAPHIC istatistiksel yazılım programı kullanılarak yapılmıştır. Mümkün olabilecek kimyasal değişimine yönelik ön değerlendirme yapma amacıyla, doğrusal çoklu regresyon yöntemi ile matematiksel model oluşturulmuştur.*

Anahtar Kelimeler: *Biyodegradasyon, doğrusal çoklu regresyon modeli, kimyasal değişimi, kirlilik önleme, kompleks yapıcı madde, tekstil endüstrisi.*

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Filiz B. DİLEK. fdilek@metu.edu.tr; Tel: (312) 210 58 77.
Makale metni 05.04.2010 tarihinde dergiye ulaşmış, 01.09.2010 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 28.02.2011tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Pre-evaluation for the chemical substitution in a textile mill in Turkey

Extended abstract

Substitution of less-pollutant chemicals for more-pollutant ones is a main focus for pollution prevention. In this respect, knowledge of the biodegradability of chemicals is one of the most important factors to be considered. In this study, to measure the biodegradability potential of the problematic chemicals (complexing agents A and B) used in a Turkish Textile Mill and their alternatives (complexing agent B), OECD 302b (Zahn-Wellens) tests were conducted. Experiments were performed at different combinations of complexing agents using unacclimatized activated sludge bacteria as seed. The biodegradability tests results obtained for the combination of complexing agents A and B revealed that the biodegradability of complexing agent B (46-67%, depending on its concentration) is higher than that of complexing agent A (15-21%, depending on its concentration), when they are present alone. When they are together, the biodegradability varies between 36 and 45% depending on their existence levels. From these findings, the negative effect of having complexing agent A besides complexing agent B was apparent.*

The experimental results were also analyzed statistically by using factor analysis in order to clarify the relationship among the biodegradability and complexing agents. The following linear multiple regression model of the type was considered:

$$Y = B1X1 + B2X2 + B12X12 + B11X11 + B22X22$$

Where; Y: Biodegradability of mixture of complexing agents A and B or A and B (%); B1: Coefficient for the effect of complexing agent A; B2: Coefficient for the effect of complexing agent B or B*; B12: Coefficient for combined effects of complexing agents A & B or A & B*; B11: Coefficient for quadratic effect of complexing agent A; B22: Coefficient for quadratic effect of complexing agent B or B*; X1: Complexing agent A (mL/L); X2: Complexing agent B or B* (mL/L); X12 : Interaction term of X1 and X2 ; X11 : Quadratic term of complexing agent A; X22: Quadratic term of complexing agent B or B*.*

The form of the model obtained for the combination of complexing agents A and B is as follows;

$$Y = -19.2502\ X1 + 24.6749\ X2 - 3.59036\ X12 + 16.3031\ X11 - 2.20622\ X22$$

The biodegradability test results for combination of complexing agents A and B revealed that the biodegradability of complexing agent B* is higher than that of B with a biodegradability varying between 79 and 89%, depending on the concentration. When together with the complexing agent A, the biodegradability varies between 58 and 69%. The model obtained is as follows;*

$$Y = -20.0037\ X1 + 34.1467\ X2 - 3.05722\ X12 + 16.707\ X11 - 3.20648\ X22$$

The effects of complexing agent B and B on the biodegradability is found to be both in the positive direction. That is, complexing agents B and B* strongly enhance the biodegradability characteristic of the mixes. When the complexing agents A and B, or A and B* (i.e. the term of X12) are present together, the total effect is inhibitory.*

According to the results of the models, there is an increase in the coefficient magnitude for the term X2 while using the complexing agent B as compared to using the complexing agent B. This means that individual effect of complexing agent B* is higher than the individual effect of complexing agent B on biodegradability. According to the mix cases, the models show that there is also a small increase observed on term of X12 while using the complexing agent B*. The mix of complexing agent A and B has negative effects on biodegradability as understood from the negative sign of the coefficient. For the case of the complexing agent A and B* mix, this effect is again negative but it has a less magnitude value than mix of complexing agent A and B.*

By all things considered, complexing agent B has better biodegradability characteristic than B. This behavior of B* is proven either by biodegradability tests of individual and mix concentrations and mathematical models set up by all experimental results. So, based on the results obtained in this study, if the mill considered to start using of this new chemical B* in the production line, a possible enhancement on biodegradability in wastewater would be achieved by the mill.*

Keywords: *Biodegradability, linear multiple regression model, chemical substitution, pollution prevention, complexing agent, textile industry.*

Giriş

Tekstil endüstrisi, boyama ve terbiye proseslerinde kullandığı büyük miktarda su ile endüstriler arasında en çok su tüketenler arasında yer almaktadır. Bir kilogram tekstil ürünü üretmek için kullanılan su miktarı 95 ile 400 L arasında değişebilmektedir (Steffen, Robertson ve Kirsten Inc., 1993; PRG, 1998; Barclay ve Buckley, 2000). Türkiye'de yapılan bir çalışma ise, bu rakamın Türk tekstil endüstrisi için 1 ton tekstil kumaşı için 20 ile 230 m^3 arasında olduğunu göstermiştir (Orhon vd., 2003). Yüksek su tüketiminin yanı sıra, tekstil endüstrisi yüksek kimyasal madde (yardımcı kimyasal, boya, vb.) tüketimi ile de dikkat çekmektedir. Önişlem, boyama, terbiye, haşıllama ve diğer proseslerden kaynaklanan yüksek kimyasal yük, tekstil fabrikalarında kullanılan proseslere göre değişkenlik göstermekte ve tekstilde kullanılan toplam kimyasal miktarı üretilen tekstil ürünün ağırlık bazında %10'u ile %100'ü arasında değişkenlik gösterebilmektedir (Hendrickx ve Boardman, 1995).

Bu konular dikkate alındığında, tekstil endüstrisinin çevresel etkisini proses sonucu açığa çıkan atıksu ve bu atıksuyun kimyasal yükü belirlemektedir (Smith, 1994; USEPA, 1997). Tekstil endüstrisi son işlemlerinden kaynaklanan atıksular genelde yoğun renk ve yüksek KOİ, iletkenlik ve alkalinite değerlerine sahiptir (Jones, 1973; Cooper, 1978; EMG, 1993; Hendrickx ve Boardman, 1995; Kothuis ve Schelleman, 1995; PRG 1998; Wynne vd., 2001; EC, 2003).

Çevresel açıdan ele alındığında, tekstil proseslerinde kullanılacak olan kimyasal madde yüksek biyodegradasyon (biyolojik olarak ayrışma) potansiyeline, düşük toksisiteye, fosfor ve azot içeriğine sahip olmalıdır (EC, 2003). Özellikle düşük biyodegradasyon potansiyeli ve yüksek toksisiteye sahip kimyasallar, kentsel atıksu arıtma tesislerinin işletimi sırasında problemlere neden olabilmektedirler. Metal veya bakteriyel aktiveye engel teşkil eden maddeler içeren boya bileşikleri de bazı durumlarda bu biyolojik arıtma sistemlerini bozabilmektedirler (Wynne vd., 2001). Bu nedenle, yüksek kirletici özelliğe sahip olan kimyasal maddelerin, daha az kirletici özelliğe sahip olan veya kirletici özelliğe sahip olmayan kimyasal maddeler ile değiştirilmesi, kirlilik önleme çalışmalarının temel odak noktalarından biri olarak değerlendirilmelidir (Smith, 1994; USEPA, 1997).

Kimyasal değişikliği, ürünlerde ve üretimde kullanılan zararlı/tehlikeli olan kimyasalların (maddelerin), aynı işlevselliğe sahip, ürün kalitesini olumsuz etkilemeyecek olan, daha az zararlı/tehlikeli kimyasallar (maddeler) ile değiştirilmesi olarak tanımlanmaktadır (NYSDEC, 1999; Lohse vd., 2003; Thorpe, 2005; Oosterhuis, 2006). Tekstil endüstrisinde gerçekleştirilen örnek kimyasal değişikliği çalışmalarında, haşıl maddesi (Jones, 1973; NCOWR, 1993; Hendrickx ve Boardman, 1995; EC, 2003), yüzey aktif madde (Smith, 1989), üre (Provost, 1992), çözücü (çözgen) madde (Smith ve Whisnant, 1988; NCDEHNR, 1995; USEPA, 1995; Desimone, 2002), asit (RAC/CP, 2002) ve indirgen madde (Snowden-Swan, 1995) değişiklikleri başarı ile uygulanan çalışmalar olmuştur. Literatürdeki birçok örnek, kimyasal değişiklik çalışmalarının, kirlilik önleme adına önemli getiriler sunması yanında maliyet düşürme açısından da önemli rol oynadığını göstermektedir (OTA, 1990; Kranz vd., 1993; Noyes, 1992; OTA, 1995). Atıksu arıtma maliyetleri, tekstil prosesleri sırasında daha yüksek biyolojik olarak ayrıştırılabilen yapıda olan kimyasallar kullanıldığında düşebilmektedir (USEPA, 1997).

Kimyasalların biyolojik olarak ayrıştırılabilirlikleri ile ilgili bilgiler, o kimyasalların çevredeki kaderini belli eden en önemli özelliklerden biridir. Zira, biyolojik olarak parçalanır olan kimyasalların çevresel açısından daha sorunsuz ve daha az ekolojik problemlere sebep olmaları beklenmektedir. Kimyasal bir maddenin biyolojik arıtma tesisinde arıtılabilir olup olamamasının anlaşılması için, kimyasal kullanıcılarının o kimyasala ait biyolojik olarak ayrıştırılabilirlik verilerine sahip olmaları gerekmektedir (Pagga, 1997). Prosesler sırasında, çevreye salınan tekstil yardımcı kimyasallarının türü ve miktarları hakkında birçok veri olmasına rağmen, bu güne

kadar, tekstil proseslerinde kullanılan yardımcı kimyasallarının biyodegradasyon özelliklerine ve toksisitelerine ilişkin sınırlı sayıda çalışma yayımlanmıştır (Park ve Shore, 1984; Arslan-Alaton, 2003, 2004).

İncelenecek olan kimyasalın biyolojik olarak ayrıştırılabilirliğini test etmek için uygun bir yöntem kullanılmalıdır. 1980'lerden beri, kimyasalların biyolojik olarak ayrıştırılabilirlik karakteristikleri hakkında nicel ve/veya nitel bilgilere ulaşmak için tahmin programları geliştirilmeye çalışılmıştır (Howard, 2000). Günümüze kadar, OECD, Avrupa Komisyonu (EC) ve Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) gibi uluslararası birçok teşkilat ve örgüt bu konu hakkında çeşitli test kılavuzları hazırlamışlardır. Kimyasalların biyolojik olarak ayrıştırılabilir olup olmadığına ait ölçütler, analitik yöntemler ve deneysel koşullar bu kılavuzlarda listelenmiştir (Howard vd., 1987). Bunun yanında, pestisitlerin ve uçucu organik bileşiklerin biyodegradasyonları hakkında kesin bilgilere ulaşmak zor olabilmektedir (Cowan vd., 1996).

Zahn-Wellens test metodu, kimyasal bir maddenin bir aktif çamur tesisinde arıtılabilir olup olmadığı konusunda fikir vermesi için uygulanan ilgi çekici bir yöntem olup, deney koşulları aktif çamur tesisi koşullarına çok benzerdir (Lapertot ve Pulgarini, 2006). Ayrıca, Zahn-Wellens test yöntemi, biyodegradasyon özelliğini tayin eden mevcut en önemli standart yöntemler arasında kabul edilmektedir (Norr vd., 2000). Bu yöntem 2 temel nedenle seçilmiştir. Birinci neden, bu test yönteminin çevresel açıdan problemli bulunan ve alternatif olarak belirlenen kimyasalların madde güvenlik bilgi formlarında (MGBF) referans test yöntemi olarak belirtilmesidir. İkincisi ise, yine aynı metodun IPPC-BREF Tekstil Dokümanı'nın içerisinde yer almasıdır (EC, 2003).

Bu çalışma, IPPC kapsamına giren ve denim üreten bir örnek bir tekstil kuruluşunda IPPC Direktifi'nin uygulaması hedefi ile gerçekleştirilmiş olan bir projenin kimyasal madde değişikliği çalışmalarının bir parçasını teşkil etmektedir. Adı geçen proje kapsamında yapılan kimyasal madde değişikliğine yönelik elde edilen genel bulguların yer aldığı bir makalemiz (Ozturk vd., 2009) yayınlanmıştır. Bu yayınlanmış olan makalede, üç adet kompleks yapıcı madde (A, B ve C) ile gerçekleştirilen biyodegradasyon test sonuçları yer almakta ve B maddesinin bir başka madde (B*) ile değiştirilmesi öngörülmektedir. Bu makalede ise, söz konusu kimyasal değiştirme önerisine baz olan yöntemin ve ön değerlendirilmesinin detayının aktarılması hedeflenmiştir. Bu hedefe yönelik olarak, bu çalışmada, ilk olarak, kompleks yapıcı maddelerden A ve B ile biyodegradasyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu maddelerin, fabrikada birlikte kullanımları da söz konusu olduğundan, birlikte bulundukları durumlardaki biyodegradasyon özellikleri de test edilmiştir. Elde edilen deneysel bulgular faktör analizi ile istatistiksel analize tabi tutulmuş ve biyodegradasyon (bağlı değişken) ve kompleks yapıcı madde konsantrasyonu (bağımsız değişken) arasındaki ilişki ortaya konulmuştur. Bir başka deyişle, atıksuda birlikte bulundukları durumlarda, bu maddelerden hangisinin biyolojik ayrışma üzerinde daha baskın etkisi olduğunun belirlenmesine çalışılmıştır. Bu faktör analizinin sonuçları, daha sonraki aşamada, B maddesinin B* maddesi ile değiştirilmesi durumunun ön değerlendirmesi bağlamında kullanılmıştır.

Materyal ve metot

Tesis bilgisi

Bu çalışmada ele alınan tesis, İç Anadolu Bölgesi'nde yer almakta olup, yılda 20000 ton koton iplik, 45 milyon metre yünlü dokuma ve 12 milyon metre denim üretmektedir. Günlük su tüketimi yaklaşık 3500-5000 ton'dur. Tesiste 100'den fazla farklı kimyasal ve boyama reçeteleri uygulanmaktadır. Kullanılan kimyasallar, boyar maddeleri, ıslatma ve aşındırma ajanlarını, yardımcı kimyasalları, kompleks yapıcı ajanları, dispersanları, stabilizatörleri, indirgeyicileri, yağlayıcı maddeleri, alkali ve yumuşatıcıları içermektedir. Tesiste ortalama aylık kimyasal tüketimi yaklaşık 1000 ton'dur.

Test edilen kimyasallar

Gizlilik gereksinimi nedeniyle, kimyasalların ticari (gerçek) isimleri verilememektedir.

Kompleks yapıcı kimyasal maddeler (A ve B) terbiye bölümünde kullanılan bir reçetede birlikte kullanılmaktadırlar. Bu reçetede, 5 g/L ıslatıcı, 1.1 mL/L kompleks yapıcı A, 4 mL/L kompleks yapıcı B, 30 mL/L peroksit (%50) ve yeteri kadar kostik yer almaktadır. Düşük biyodegradasyon özellikleri nedeniyle, tesis yetkilileri bu kimyasalların daha yüksek ayrışabilir özellikteki başka kimyasallar ile değiştirilmesini önermişlerdir. Ancak, kimyasal temin eden firma, A kimyasalı için eşlenik kimyasal mevcut olmadığını belirtmiş ama B kimyasalı için bir eşlenik kimyasal (B*) önermiştir.

Kompleks yapıcı A kimyasalı fabrikada sonlandırma işlemleri sırasında iyon tutucu olarak kullanılmaktadır. MGBF'sinde bu kimyasalın sıvı organik bir karışım olduğu vurgulanmaktadır. Bu kimyasalın aylık tüketim miktarı 1100 kg civarındadır. Kompleks yapıcı B kimyasalı fabrikada sonlandırma işlemleri sırasında stabilizatör olarak kullanılmaktadır. Sıvı halde kullanılan bu maddenin MGBF'sinde kimyasalın fosfonik asit ürünü olduğu belirtilmektedir. Bu kimyasalın aylık tüketim miktarı 1000 kg civarındadır. Bu kimyasalların kullanımı ile ilgili çevresel problem hepsinin biyodegradasyon potansiyellerinin düşük olmasıdır. Kompleks yapıcı A kimyasalının MGBF'sinde biyodegradasyon potansiyelinin çok düşük olduğu belirtilirken, kompleks yapıcı B kimyasalının biyodegradasyon potansiyelinin %20 ile %70 arasında olduğu vurgulanmaktadır.

Alternatif kimyasal B* bir fosfonik asit olmasının yanında, tıpkı kimyasal B gibi sıvı halde bulunmaktadır. Alternatif kimyasalın MGBF'sinde, biyodegradasyon potansiyelinin %80 olduğu belirtilmektedir. Bu bilgiler ışığında, alternatif kimyasal B* maddesinin biyodegradasyon potansiyelinin mevcut kimyasal B maddesinden daha yüksek olduğu söylenebilir. MGBF'lerden edinilen biyodegradasyon bilgilerinin yanı sıra, hem bu bilgileri doğrulamak hem de kimyasal maddelerin birlikte bulundukları durumu ortaya koyabilmek amacıyla, bu kimyasal maddeler ile kapsamlı biyodegradasyon deneyleri de gerçekleştirilmiştir.

Bu kimyasallar ve karışımları ile laboratuvarda sentetik olarak atıksu numuneleri hazırlanmıştır. Bu numuneler saf su ile hazırlanmış, proseste kullanılan diğer kimyasalların matriks etkileri, amacın söz konusu kimyasalların sadece biyodegradasyon özelliklerini test etmek olması nedeniyle, ihmal edilmiştir. Sentetik olarak hazırlanmış numunelerde kimyasal madde konsantrasyonları, her kimyasalın KOİ değeri baz alınarak, biyodegradasyon testinin gerektirdiği oranda ayarlanmıştır.

Deneysel yöntem

Tesiste boyama ve terbiye proseslerinde kullanılan ve çevresel açıdan problemli gözüken iki adet kompleks yapıcı maddenin ve bunlardan birisinin eşleniği olan kimyasalın biyodegradasyon değerlerinin tespiti için deneyler yürütülmüştür. Bu deneylerin amacı, uçucu olmayan ve suda çözünebilen organik maddelerin biyodegradasyon potansiyellerini değerlendirmektir. Bu deneyler için OECD 302b Test Yöntemi uygulanmıştır (ECB, 2002). Bu metoda göre, sentetik olarak hazırlanan atıksu numunesinin KOİ değerinin 100 ila 1000 mg/L değerleri arasında olması gerekmektedir. Nispeten yüksek görünen KOİ değerleri deney sonu yapılacak olan analitik değerlendirmeler için bir avantaj teşkil etmektedir. Böylece, deneyler öncesi ve sonrası KOİ değerlerinde oluşabilecek farklar daha kolay analiz edilebilecektir. Sentetik atıksu hazırlamak için kullanılan maddeler (ki bu deneylerde problemli kimyasallar ve eşlenikleri kullanılmaktadır) eğer toksik özellik gösterirlerse biyodegradasyon sürecini olumsuz yönde etkileyebilmektedirler.

Bu deneyde biyodegradasyon (BD) derecesi,

$$BD_t = \left[1 - \frac{(C_T - C_B)}{(C_A - C_{BA})}\right] \times 100 \qquad (1)$$

ile ifade edilmektedir. Burada;

BD_t : t zamanında biyodegradasyon yüzdesi (%);

C_A : deney başladıktan 3 saat sonra alınan numunenin KOİ değeri (mg/L),

C_T : deney süresince reaktörlerden her gün alınan numunenin KOİ değeri (mg/L);
C_B : deney süresince şahit (blank) reaktörden her gün alınan numunenin KOİ değeri (mg/L);
C_{BA} : deney başladıktan 3 saat sonra şahit reaktörden alınan numunenin KOİ değeri (mg/L)'dir.

Maksimum süresi 28 gün olan deneyde, bir biyolojik arıtma tesisinden temin edilen aerobik biyolojik çamur, OECD 302-b yönteminde tarif edilen besin çözeltisi ve adı geçen kimyasallar ile hazırlanan atıksu numunesi kullanılmaktadır. Test edilecek kimyasallar ve alternatiflerinin her biri için atıksu numunesi, belirtilen KOİ aralığında olacak şekilde sentetik olarak hazırlanmıştır. Biyolojik çamur, ODTÜ Yerleşkesi içinde yer alan atıksu arıtma tesisinden temin edilmiştir.

Reaktör olarak 2.5 L hacminde ışık geçirmeyen koyu renkli şişeler kullanılmıştır. Reaktörler içindeki çözünmüş oksijen ihtiyacını karşılamak için akvaryum hava pompaları kullanılmıştır (Şekil 1). Çözünmüş oksijen değerlerinin deney süresince en az 2 mg/L olması sağlanmıştır. Sıcaklık 25°C, pH değeri 7-8 arasında tutulmuştur. Deney yönteminde belirtildiği üzere, kullanılacak olan aşı çamurunun reaktördeki nihai askıda katı madde (AKM) değerinin 0.2 ile 1 g/L olması gerekmektedir. Yapılan AKM ölçümlerinde ODTÜ Yerleşkesi'nde bulunan atıksu arıtma tesisinden alınan aşı çamurunun AKM değerinin 6.8 g/L civarında olduğu tespit edilmiştir. Bu ölçüme dayanarak, sıvı hacmi 2 L olan her bir reaktör içine 150 mL kadar aşı çamur konulmuş olup, reaktör içindeki biyolojik aşı çamur AKM konsantrasyonu 0.5 g/L olarak ayarlanmıştır. Besin çözeltisi anılan deney yönteminde tarif edildiği gibi hazırlanmıştır (Tablo 1).

Analitik yöntemler

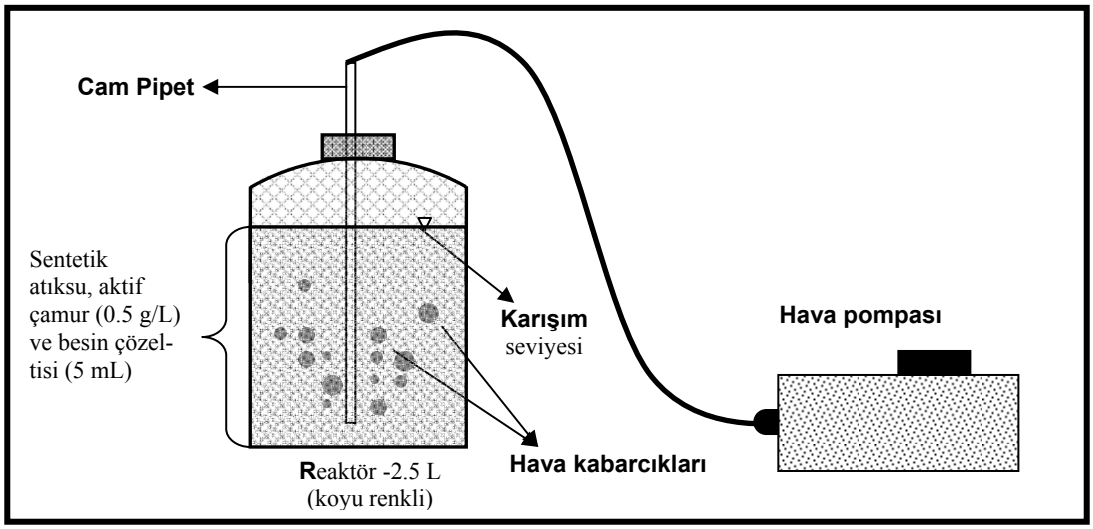
KOİ ölçümlerinde Hach marka KOİ kitleri kullanılmıştır (HACH, 1992). pH değerleri, pH metre (Model 2906, Jenway LTD., UK) ve pH probu (G-05992-55, Cole Parmer Instrument Co., USA) kullanılarak, sıcaklık ise aynı ekipmanın sıcaklık ölçer özelliği kullanılarak ölçülmüştür. Katı madde (AKM) analizleri Standart Metotlar (APHA, 1997) da belirtilen yöntem ile ölçülmüştür. Çözünmüş oksijen değeri Hach Sension 378 "pH, iletkenlik ve çözünmüş oksijen ölçer" ekipmanı kullanılarak ölçülmüştür.

İstatistiksel analiz

Deney sonuçları STATGRAPHICS istatistiksel yazılım ile değerlendirilmiştir. Analizler yapılırken, yazılımın çoklu regresyon (multiple regression) özelliğinden yararlanılmıştır.

Deneysel sonuçlar

Kompleks yapıcı madde A ve B ile A ve B* karışımları ile gerçekleştirilen kesikli sistem



Şekil 1. Deneysel düzenek

Tablo 1. Deneylerde kullanılan besin çözeltisi içeriği

İçindekiler	Miktar
Deiyonize su	1 L
Amonyum klorür (NH_4Cl)	38.5 g
Sodyum dihidrojenfosfat ($NaH_2PO_4.2H_2O$)	33.4 g
Potasyum dihidrojenfosfat (KH_2PO_4)	8.5 g
Di-potasyum mono-hidrojenfosfat (K_2HPO_4)	21.75 g

biyodegradasyon testlerinde elde edilen bulgular, faktör analizi yöntemi ile istatistiksel olarak analiz edilmiş ve biyodegradasyon (bağımlı değişken) ve kompleks yapıcı madde konsantrasyonları (bağımsız değişken) arasındaki ilişki ve etkileşim ortaya konmaya çalışılmıştır. Bu sırada, göz önüne alınan doğrusal çoklu regresyon modeli

$$Y = B1X1 + B2X2 + B12X12 + B11X11 + B22X22 \quad (2)$$

şeklindedir.

Burada;

Y : A ve B veya A ve B* kimyasallarının karışımlarının biyodegradasyon değerleri (%);
B1 : A kimyasalının etki katsayısı (birimsiz);
B2 : B veya B* kimyasalının etki katsayısı (birimsiz);
B12: A ve B veya A ve B* kimyasallarının karışımlarının etki katsayısı (birimsiz);
B11: A kimyasalının ikinci dereceden (kuadratik) etki katsayısı (birimsiz);
B22: B veya B* kimyasalının ikinci dereceden etki katsayısı (birimsiz);
X1 : A kimyasalının konsantrasyonu (mL/L);
X2 : B veya B* kimyasalının konsantrasyonu (mL/L);
X12: X1 ve X2'nin etkileşim terimi;
X11: A kimyasalının ikinci dereceden etki terimi;
X22: B veya B* kimyasalının ikinci dereceden etki terimidir.

Kompleks yapıcı madde A ve B

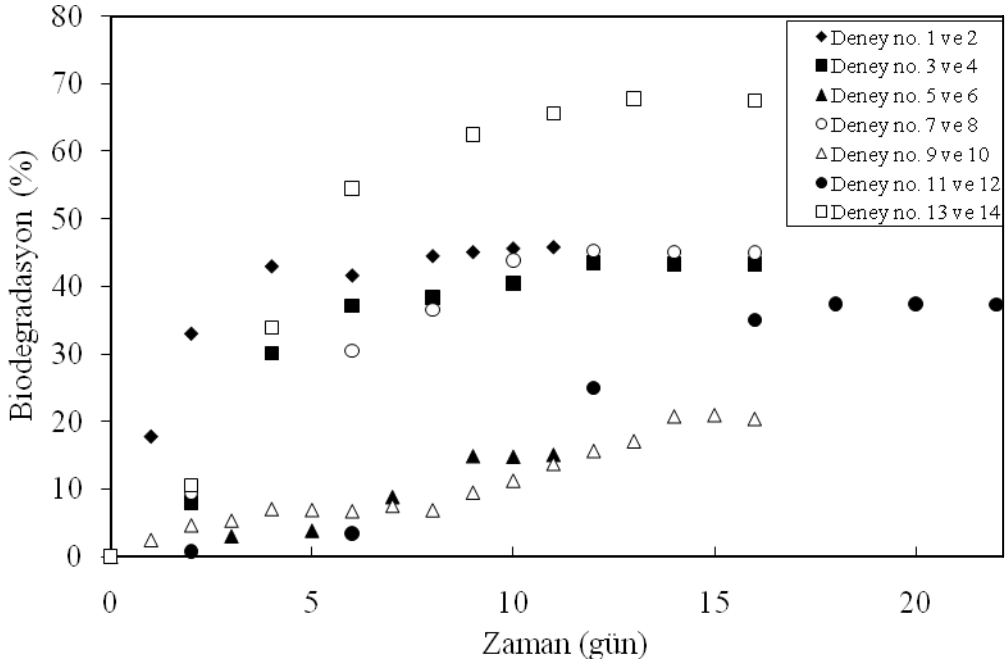
Kompleks yapıcı kimyasal madde A ve B'nin karışımları ile gerçekleştirilen biyodegradasyon test bulguları Şekil 2'de sunulmaktadır. Çalışılan bağımsız değişken değerleri ve karşılık gelen bağımlı değişken değerleri Tablo 2'de belirtilmektedir. Şekil 2 ve Tablo 2'den görüldüğü üzere, tek başına bulundukları durumda, kompleks yapıcı madde B'nin biyodegradasyon değeri (konsantrasyona bağlı olarak, %46-67), kompleks yapıcı madde A ile elde edilen değerden (konsantrasyona bağlı olarak, %15-21) daha yüksektir. Birlikte bulundukları durumda ise, yine konsantrasyonlarına bağlı olmak üzere, biyodegradasyon değerleri %36 ve 45 arasında değişmektedir. Bu bulgulardan, kompleks yapıcı madde A'nın, B ile birlikte bulunduğunda biyodegradasyon üzerindeki olumsuz etkisi açıkça görülmektedir. Bununla beraber, bu iki madde arasındaki etkileşimi ve her bir maddenin net katkısını görebilmek için, elde edilen sonuçlar STATGRAPHIC yazılımı aracılığı ile istatistiksel analize tabi tutulmuştur. Elde edilen doğrusal modelin etki katsayıları, standart hataları, t-statistik ve p-değerleri Tablo 3'te sunulmaktadır. Elde edilen doğrusal model

$$Y = -19.2502\ X1 + 24.6749\ X2 - 3.59036\ X12 + 16.3031\ X11 - 2.20622\ X22 \quad (3)$$

şeklindedir.

Bilindiği üzere, p-değerinin 0.10 ya da daha büyük olması durumunda, ilgili değişken parametre, istatistiksel olarak, %90 veya daha fazla güvenilirlik seviyelerinde, önemsiz olarak değerlendirilmekte ve modelde göz ardı edilebilip elenebilmektedir. Tablo 3'ten görüldüğü üzere, 0.10 değerine eşit ya da daha büyük p-değeri gözlenmemiştir. Dolayısıyla, modelden herhangi bir parametre elenmemiştir.

Elde edilen lineer regresyon modelinin çoklu korelasyon katsayısı (R-SQ) %97.553 olarak bulunmuştur. Modelin, bağımlı değişken üzerindeki değişkenliğin %97.553'ünü açıkladığını ifade eden bu değer, bulguların modele yüksek derecede uyumunu işaret etmektedir. Gözlenen biyodegradasyon ile modelden öngörülen (hesaplanan) değer arasındaki ilişki Şekil 3'te görülmektedir. Noktaların diagonal doğru etrafında oldukça üniform dağılımı, modelin doğruluğunun bir göstergesi olarak alınmıştır.



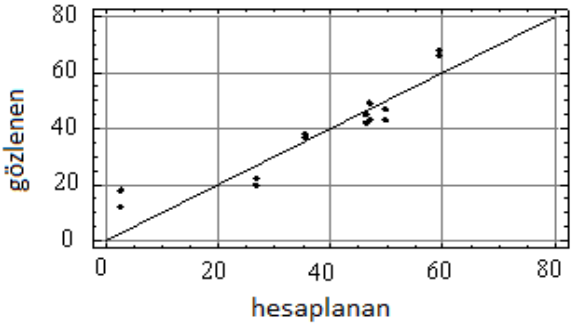
Şekil 2. Kompleks yapıcı madde A ve B karışımlarının biyodegradasyonu

Tablo 2. Kompleks yapıcı A ve B kimyasalları ve karşılık gelen biyodegradasyon (BD) değerleri

Deney no.	Kompleks yapıcı madde A (mL/L)	Kompleks yapıcı madde B (mL/L)	BD (%)
1	0	8.75	43
2	0	8.75	49
3	1.1	4	42
4	1.1	4	45
5	1.3	0	12
6	1.3	0	18
7	1.7	5.5	43
8	1.7	5.5	47
9	2	0	20
10	2	0	22
11	3	9	37
12	3	9	38
13	0	3.5	66
14	0	3.5	68

Tablo 3. İstatistiksel analiz özeti (kompleks yapıcı madde A ve B için)

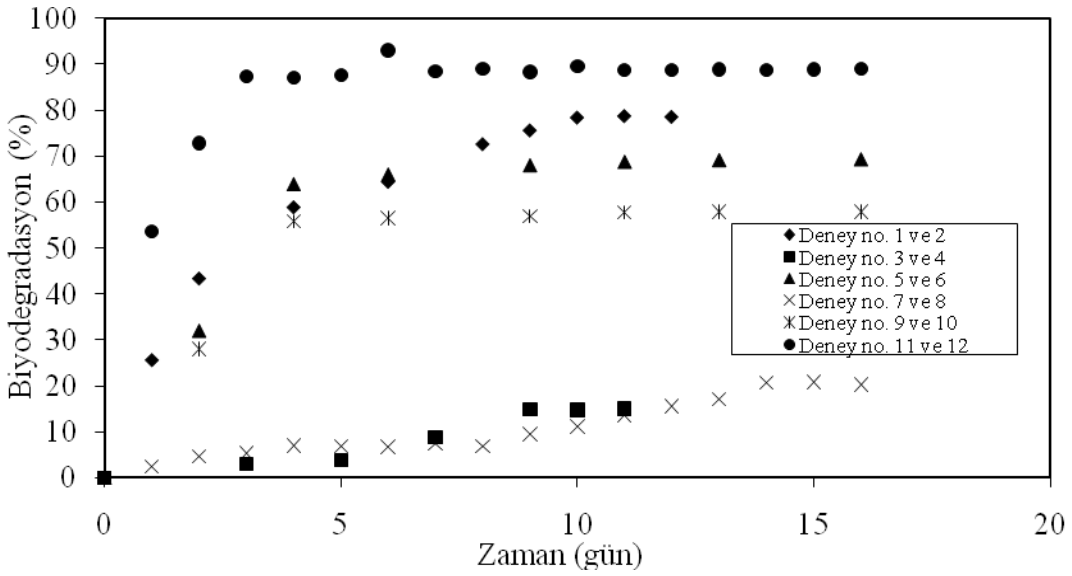
Bağımsız değişken	Katsayı	Standart hata	t-değeri	p-değeri
X1	-19.2502	8.03727	-2.39512	0.0402
X2	24.6749	2.49545	9.88795	0
X12	-3.59036	0.714361	-5.02597	0.0007
X11	16.3031	4.50521	3.61872	0.0056
X22	-2.20622	0.305944	-7.21117	0.0001



Şekil 3. A ve B karışımı için gözlenen ve hesaplanan biyodegradasyon değerleri

Kompleks yapıcı madde A ve B*

Kompleks yapıcı madde A ve B*'nin karışımları ile gerçekleştirilen biyodegradasyon test bulguları Şekil 4'te sunulmaktadır. Çalışılan bağımsız değişken değerleri ve karşılık gelen bağımlı değişken değerleri Tablo 4'te belirtilmektedir. Şekil 2 ve Şekil 4'ün karşılaştırılmasından kompleks yapıcı madde B*'nin biyodegradasyonunun (konsantrasyona bağlı olarak %79-89 arasında) kompleks yapıcı madde B'ninkine göre çok daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır. Kompleks yapıcı madde A ile birlikte bulunduğu durumda ise, yine konsantrasyonlarına bağlı olmak üzere, biyodegradasyon değerleri %58 ve 69 arasında değişmektedir.



Şekil 4. Kompleks yapıcı madde A ve B karışımlarının biyodegradasyonu*

Tablo 4. Kompleks yapıcı A ve B kimyasalları ve karşılık gelen biyodegradasyon değerleri*

Deney No.	Kompleks yapıcı A (mL/L)	Kompleks yapıcı B* (mL/L)	BD (%)
1	0	7.1	80
2	0	7.1	78
3	1.3	0	12
4	1.3	0	18
5	1.7	5.5	70
6	1.7	5.5	68
7	2	0	20
8	2	0	22
9	3	9	57
10	3	9	59
11	0	3.5	90
12	0	3.5	88

Elde edilen veriler STATGRAPHIC yazılımı aracılığı ile istatistiksel analize tabi tutulmuştur. Elde edilen doğrusal modelin etki katsayıları, standart hataları, t-statistik ve p-değerleri Tablo 5'te sunulmaktadır. Elde edilen doğrusal model

$$Y = -20.0037\ X1 + 34.1467\ X2 - 3.05722\ X12 + 16.707\ X11 - 3.20648\ X22 \quad (4)$$

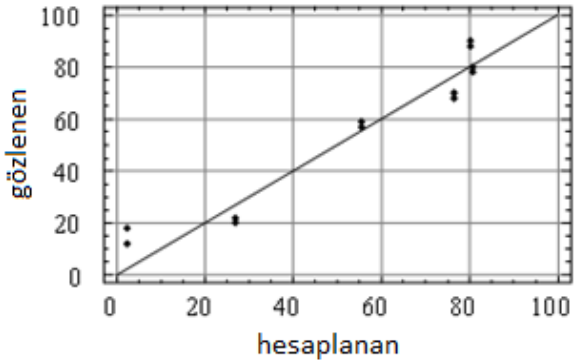
şeklindedir.

Tablo 5'ten görüldüğü üzere, p-değerleri, X1 için hariç, 0.1'den küçüktür. X1 için elde edilen p-değerinin 0.1 değerinden yüksek olması, bu parametrenin modelden elenebileceğini gösterse de, bu yola gidilmemiştir. Şöyle ki; öncelikle p-değeri 0.1'den çok az farklıdır ve bu parametrenin elenmesi, parametre farklılığı nedeniyle, bir önceki durumla (kompleks yapıcı madde A ve B) tam ve sağlıklı bir karşılaştırma yapılmasını engelleyebilecektir.

Tablo 5. İstatistiksel analiz özeti (kompleks yapıcı madde A ve B için)*

Bağımsız değişken	Katsayı	Standart hata	t-değeri	p-değeri
X1	-20.0037	11.0145	-1.81612	0.1122
X2	34.1467	3.60679	9.46733	0.0000
X12	-3.05722	0.885524	-3.45244	0.0107
X11	16.707	6.13799	2.7219	0.0297
X22	-3.20648	0.555619	-5.77101	0.0007

Elde edilen lineer regresyon modelinin çoklu korelasyon katsayısı (R-SQ) %98.4583 olarak bulunmuştur. Modelin, bağımlı değişken üzerindeki değişkenliğin %98.4583'ünü açıkladığını ifade eden bu değer, bulguların modele yüksek derecede uyumunu işaret etmektedir. Gözlenen biyodegradasyon ile modelden öngörülen (hesaplanan) değer arasındaki ilişki Şekil 5'te görülmektedir. Noktaların diagonal doğru etrafında oldukça üniform dağılımı, modelin doğruluğunun bir göstergesi olarak alınmıştır.



Şekil 5. A ve B karışımı için gözlenen ve hesaplanan biyodegradasyon değerleri*

Kompleks yapıcı madde B'nin eşleniği B* ile değiştirilmesine yönelik değerlendirme

Tablo 3 ve 5, sırasıyla, kompleks yapıcı madde B ve B* için elde edilen modeldeki her bağımsız değişkenin katsayısının işaretini ve değerini göstermektedir. X1 değişkenin negatif işareti, kompleks yapıcı madde A'nın biyodegradasyon üzerine inhibisyon etkisinin olduğunu göstermektedir. Katsayı değerinin göreceli büyüklüğü ise, söz konusu etkinin kuvvetli bir etki olduğuna işaret etmektedir.

Kompleks yapıcı madde B ve B*nin her ikisinin de biyodegradasyon üzerine pozitif yönde bir etkisi olduğu anlaşılmaktadır. Diğer parametrelerle karşılaştırma sonucunda, X2 parametresinin biyodegrdasyon üzerine etkisi, gerek işareti gerekse değeri göz önüne alındığında, en yüksek etkiye sahip olduğu görülmüştür (Tablo 3 ve 5). Yani, her iki model de, kompleks yapıcı madde B ve B* karışımlarının biyoparçalanabilirliğini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir.

Kompleks yapıcı madde A ve B, veya A ve B* birlikte bulundukları durumda (yani X12), toplam etki negatif olmakta, diğer bir deyişle inhibisyon söz konusu olmaktadır. Etki değerinin büyüklüğü çok çarpıcı olmamakla beraber (Tablo 3 ve 5), çalışılan aralıkta, kompleks yapıcı madde A ve B, veya A ve B* arasında bir etkileşim etkisinin (yani kombine etki) olduğu görülmektedir.

Kompleks yapıcı madde A'nın tek başına etkisinin aksine, ikinci derece (kuadratik) etkisinin (X11) pozitif yönde olduğu anlaşılmaktadır. Biyodegradasyon üzerine olan bu pozitif yöndeki etki, aynı zamanda güçlü bir etkidir (Tablo 3 ve 5).

Diğer taraftan, X22 parametresi, ki bu parametre, kompleks yapıcı madde B veya B*'ın ikinci derece (kuadratik) etkisini göstermektedir, negatif yönde bir etkileşime işaret etmektedir (Tablo 3 ve 5). Diğer taraftan, katsayı değeri bu etkinin az olduğunu da göstermektedir. Bununla beraber, kuadratik etki X2'nin karesini içerdiğinden, kompleks yapıcı madde B veya B*'ın konsantrasyonları düşük bile olsa, etkinin göreceli büyük olabileceği göz ardı edilmemelidir. Dolayısıyla, bu kuadratik etki ihmal edilmemelidir.

Model sonuçlarına göre, kompleks yapıcı madde B kullanıldığında, kompleks yapıcı madde B* kullanıldığı duruma göre, X2 parametresinin katsayısının daha düşük gerçekleştiği anlaşılmaktadır (Tablo 3 ve 5). Bu da kompleks yapıcı madde B*'ın tek başına etkisinin kompleks yapıcı madde B'ye göre daha yüksek olduğunu açıkca göstermektedir. Bu durum, deneysel verilerden de gözlenebilmektedir. Kompleks yapıcı madde B*, aynı konsantrasyonlarda uygulandığında, kompleks yapıcı madde B'den daha yüksek ayrışabilirlik özelliğine sahiptir. Örneğin, 3.5 mL/L konsantrasyon seviyesinde, kompleks yapıcı madde B*'ın biyodegradasyon değeri ortalama %89 iken, bu değer kompleks yapıcı madde B için % 67 olmuştur (Şekil 2 ve 4).

Birlikte uygulama durumlarında, model, kompleks yapıcı madde B* kullanıldığında, X12 parametresinin katsayısının az da olsa arttığını göstermiştir. Model, kompleks yapıcı madde A ve B'nin karışımının, negatif katsayı değerinden (-3.59036) (Tablo 3) anlaşıldığı üzere, biyodegradasyon üzerine olumsuz bir etkisi olduğunu ortaya koymuştur. Bu etki kompleks yapıcı madde A ve B* karışımı için de negatif yönde olmakla beraber katsayı değeri daha küçüktür (-3.05722) (Tablo 5). Bu model sonucu, deneysel verilerden de gözlenebilmektedir. Aynı karışım seviyelerinde, kompleks yapıcı madde A ve B* karışımı, kompleks yapıcı madde A ve B karışımına göre, daha iyi biyodegradasyon özelliği sergilemiştir (Tablo 2, 4 ve Şekil 2, 4).

Bütün bu özetlenen bulgular göz önüne alındığında, kompleks yapıcı madde B*'ın kompleks yapıcı madde B'ye göre daha biyolojik olarak ayrışabilir olduğu anlaşılmaktadır. Kompleks yapıcı madde B*'ın bu davranımı, tek başına ve/veya birlikte bulunma durumlarında gerçekleştirilen biyodegradasyon testleri ile ve elde edilen bulguların matematiksel modele uygulanması yoluyla net olarak gösterilmiştir.

Sonuçlar

Kompleks yapıcı madde B ve yerine kullanılması olası kompleks yapıcı madde B* ile gerçekleştirilen biyodegradasyon deneylerinden elde edilen bulguların istatistiksel değerlendirmesi sonucu, bu kompleks maddeleri, ayrı ayrı ya da kompleks yapıcı madde A ile birlikte içeren atıksuyun biyolojik olarak ayrışabilirliği üzerine olan net etkiyi görmek mümkün olmuştur. Elde edilen sonuçlar, böyle bir analizin fabrikada kimyasal madde değişimine karar verme aşamasında ön değerlendirme bağlamında kullanılabileceğini göstermiştir. Bulgular ışığında, eğer fabrika kompleks yapıcı madde B yerine kompleks yapıcı madde B*'ı kullanmaya başlarsa, tesis atıksuyunun biyolojik olarak ayrışabilirlik özelliğinin iyileşeceği söylenebilir.

Teşekkür

Bu çalışma, TÜBİTAK tarafından desteklenen 105Y088 no'lu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Yazarlar, çalışmanın gerçekleştirildiği tesis yetkilerine sergiledikleri işbirliği için teşekkür ederler.

Kaynaklar

APHA, (1997). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 19th edition, American Public Health Association, Washington, DC, USA.

Arslan-Alaton, I., (2003). The effect of preozonation on the biocompatibility of reactive dye hydrolysates, *Chemosphere*, **51**, 825-833.

Arslan-Alaton, I., (2004). Homogenous photocatalytic degradation of a disperse dye and its dye bath analogue by silicadodecatungstic acid, *Dyes and Pigments*, **60**, 2, 167-176.

Barclay, S. ve Buckley, C., (2000). *Waste minimization guide for the textile industry: A step towards cleaner production*, Volume I, The South African Water Research Commission, The Pollution Research Group, South Africa.

Cooper, S.G., (1978). *The textile industry: Environmental control and energy conservation*, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.

Cowan, C.E., Federle, T.W., Larson, R.J. ve Feijtel, T.C., (1996). Impact of biodegradation test methods on the development and applicability of biodegradation QSARs, SAR and QSAR, *Environmental Research*, **5**, 37-49.

Desimone, J.M., (2002). Practical approaches to green solvents, Department of Chemical Engineering, North Carolina State University, Raleigh, NC, USA.

EC, (2003). Integrated pollution prevention and control (IPPC) reference document on best available techniques for the textiles industry, European Commission.

ECB, (2002). C.9 biodegradation: Zahn-Wellens test, European Chemical Bureau, Ispra (VA), Italy.

EMG, (1993). A preliminary assessment of the need and potential for the introduction on clean technology in some industrial sectors in South Africa, Environmental Monitoring Group, Western Cape, South Africa.

HACH, (1992). *Water analysis handbook*, 2nd edition, Loveland, HACH Company.

Hendrickx, I. ve Boardman, G.D., (1995). Pollution prevention studies in the textile wet processing industry, Department of Environmental Quality, Office of Pollution Prevention, Virginia, USA.

Howard, P.H., (2000). *Biodegradation* in Mackay, D. ve Boethling, R.S., *eds*, *Handbook of Property Estimation Methods for Chemicals: Environmental and Health Sciences*, CRC Press, 281-310, Boca Raton, FL, USA.

Howard, P.H., Hueber, A.E. ve Boethling, R.S., (1987). Biodegradation data evaluation for structure/biodegradation relations, *Environmental Toxicology and Chemistry*, **6**, 1-10.

Jones, H.R., (1973). Pollution control in the textile industry, Park Ridge, Noyes Data Corporation, New Jersey, USA.

Kothuis, B. ve Schelleman, F., (1995). Rough overview of the textiles industry and the environment. discussion paper for the workshop on biotechnology for cleaner production, Institute for Applied Environmental Economics, The Netherlands.

Kranz, P.B., Williamson, T.R. ve Randall, P.M., (1993). Replacement of hazardous material in wide web flexographic printing process, US Environmental Protection Agency, EPA/600/SR-93/149.

Lapertot, M.E. ve Pulgarini C., (2006). Biodegradability assessment of several priority hazardous substances: Choice, application and relevance regarding toxicity and bacterial activity, Ecole Polytechnique Fe´de´ rale de Lausanne, Laboratory of Environmental Biotechnology, Lausanne, Switzerland.

Lohse, J., Wirts, M., Ahrens, A., Heitmann, K., Lundie, S., Lißner, L. ve Wagner, A., (2003). Substitution of hazardous chemicals in products and processes, Final report, Revision 1, Directorate General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection of the Commission of the European Communities, O¨ kopol GmbH and Kooperationsstelle Hamburg, Hamburg, Germany.

NCDEHNR, (1995). Case studies: A compilation of successful waste reduction projects implemented by North Carolina businesses and industries, North Carolina Department of Environment, Health and Natural Resources, Office of Waste Reduction, Raleigh, North Carolina.

NCOWR, (1993). Pollution prevention case studies, North Carolina Office of Waste Reduction, Raleigh, NC., USA.

Norr, C., Meinecke, S. ve Brackemann, H., (2000). Modification of the Zahn–Wellens test, Federal Environmental Agency, Berlin, Germany.

Noyes, R., (1992). *Pollution prevention technology handbook*, Noyes Publication, New Jersey, USA.

NYSDEC, (1999). Environmental compliance and pollution prevention guide for the electronics and computer industry, New York State Department of Environmental Conservation Pollution Prevention Unit, USA.

Oosterhuis, F., (2006). Substitution of hazardous chemicals: A case study in the framework of the project, Assessing innovation dynamics induced by environment policy, Institute for Environmental Studies, Amsterdam, The Netherlands.

Orhon, D., Kabdasli, I., Germirli Babuna, F., Sozen, S., Dulkadiroglu, H., Dogruel, S., Karahan, O. ve Insel, G., (2003). Wastewater reuse for the minimization of fresh water demand in coastal areas-selected cases from the textile finishing industry, *Journal of Environmental Science and Health A* **38**, 1641-1657.

OTA, (1990). Coolent substitution at presmet corporation, pollution prevention case study, Office of Technical Assistance, Commonwealth of Massachusetts, Executive Office of Environmental Affairs, USA.

OTA, (1995). Carbon dioxide replaces sulfuric acid for pH adjustment. Toxic use reduction case study, Cranston Print Works, Office of Technical Assistance, Commonwealth of Massachusetts, Executive Office of Environmental Affairs, USA.

Ozturk, E., Yetis, U., Dilek, F.B. ve Demirer, G.N., (2009). A chemical substitution study for a wet processing textile mill in Turkey, *Journal of Cleaner Production*, **17**, 2, 239-247.

Pagga, U., (1997). Testing biodegradability with standardized methods. BASF Aktiengesellschaft, Ecology Department, Ludwigshafen, Germany.

Park, J. ve Shore, J., (1984). Water for the dyehouse: Supply, consumption, recovery and disposal, *Journal of Society of Dyers and Colourist*, **100**, 383-399.

PRG, (1998). Waste minimisation guide for the textile industry – a step towards cleaner production, Volumes 1 and 2, Pollution Research Group, University of Natal, Durban, South Africa.

Provost, J.R., (1992). Effluent improvement by source reduction of chemicals used in textile printing, *Journal of the Society of Dyers and Colourists*, **108**, 260-264.

RAC/CP, (2002). Mediterranean action plan: pollution prevention in the textile industry within the Mediterranean region, Annual Technical Publication, Regional Activity Center for Cleaner Production, September, 80-219.

Smith, B., (1994). *Future pollution prevention opportunities and needs in the textile industry* in Pojasek, B., *eds*, *Pollution Prevention Needs and Opportunities*, Center for Hazardous Materials Research, Pittsburgh, USA.

Smith, B., (1989). Pollutant source reduction: Part II - Chemical handling, American Dyestuff Reporter, **78**, 4, 26-32.

Smith, J.E. ve Whisnant, R.B., (1988). Evaluation of a Teflon-based ultraviolet light system on the disinfection of water in a textile air washer, North Carolina Office of Waste Reduction, Raleigh, NC.

Snowden-Swan, L., (1995). *Pollution prevention in the textile industry* in Freeman, H.M., *eds*, *Industrial Pollution Prevention Handboo*k, 829-845, NewYork: McGraw-Hill Inc.

Steffen, Robertson and Kirsten Inc., (1993). Water and waste-water management in the textile industry, Steffen Robertson and Kirsten Ltd., Water Research Commission, Pretoria, South Africa.

USEPA, (1997). EPA office of compliance sector notebook project: profile of the textile industry, Washington: Office of Compliance, Office of Enforcement and Compliance Assurance, U.S. Environmental Protection Agency.

USEPA, (1995). Manual - best management practices for pollution prevention in the textile indus-

try, Washington: Office of Compliance, Office of Enforcement and Compliance Assurance, U.S. Environmental Protection Agency.

Wynne, G., Maharaj, D. ve Buckley, C., (2001). Cleaner production in the textile industry – lessons from the Danish experience. South African Dyers and Finishers Association, Natal Branch Pollution Research Group, School of Chemical Engineering, University of Natal, Durban, South Africa.

Thorpe, B., (2005). The substitution principle: How to really promote safer chemical use, Clean Production Action, retrieved from http://www.cleanproduction.org/library/CPA_Substitution_CPPR2005.doc.