T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOREAKTÖR DEPO SAHALARINDA NANOMALZEMELERİN DAVRANIŞLARI VE ATIKLARIN AYRIŞMA PROSESLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

SENEM YAZICI GÜVENÇ

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MEHMET SİNAN BİLGİLİ

İSTANBUL, 2017

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOREAKTÖR DEPO SAHALARINDA NANOMALZEMELERİN DAVRANIŞLARI VE ATIKLARIN AYRIŞMA PROSESLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

SENEM YAZICI GÜVENÇ

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. MEHMET SİNAN BİLGİLİ

İSTANBUL, 2017

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BİYOREAKTÖR DEPO SAHALARINDA NANOMALZEMELERİN DAVRANIŞLARI VE ATIKLARIN AYRIŞMA PROSESLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Senem YAZICI GÜVENÇ tarafından hazırlanan tez çalışması 21.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Güleda ENGİN
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Barış ÇALLI
Marmara Üniversitesi _____

Prof. Dr. Ahmet DEMİR
Yıldız Teknik Üniversitesi _____

Prof. Dr. Osman Atilla ARIKAN
İstanbul Teknik Üniversitesi _____

Bu çalışma, TÜBİTAK-ÇAYDAG tarafından 112Y320 numaralı araştırma projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının yürütülmesi ve yönlendirilmesindeki engin katkıları için Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ'ye en içten şükranlarımı sunarım.

Doktora tez izleme süreci başından sonuna kadar destek ve katkılarını esirgemeyen, Tez İzleme Komitesi'nin değerli üyeleri Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Güleda ENGİN'e ve Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Barış ÇALLI'ya teşekkür ederim.

Akademik çalışmalarım süresince hiçbir konuda desteğini esirgemeyen ve doktora tez jürimde yer alan Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Ahmet DEMİR'e ve doktora tez jürimde yer alan Saygıdeğer Hocam Prof. Dr. Osman Atilla ARIKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma kapsamında katı atıkların hazırlanması ve temini için İSTAÇ A.Ş. Genel Müdürlüğü'ne, deneysel çalışmaların gerçekleştirilmesine destek ve imkan veren YTÜ İnşaat Fakültesi Dekanlığı'na ve YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü'ne teşekkürü bir borç bilirim.

Bu tez çalışmasına vermiş olduğu büyük emek ve katkıları için Çevre Yüksek Mühendisi Burcu ALAN'a; reaktörlerin hazırlanması aşamasında yardım ve destek veren YTÜ Çevre Mühendisliği Bölümü stajyer ve lisans öğrencilerine, çalışmanın laboratuvar analizlerinin gerçekleştirilmesindeki desteklerinden dolayı Özgecan ERTÜRK ve Sultan Cansu GÖNENÇ'e, arkadaşım Teknisyen Gülhan SAĞLAM'a, Teknisyen Müşerref ÖZGEN'e ve katkıda bulunan herkese teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitimim boyunca 2211-E Doğrudan Yurt İçi Doğrudan Doktora Burs Programı kapsamında sağladığı destekten ötürü TÜBİTAK – Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı birimine teşekkürlerimi sunarım.

Tüm hayatım boyunca bana güvenerek, kalbi destek ve ilgileriyle her zaman yanımda olan canım annem Birsen YAZICI, canım babam Mustafa YAZICI ve canım kardeşim Halil İbrahim YAZICI'ya çok teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman ve her koşulda varlığı ile beni yüreklendiren sevgili eşim Lokman GÜVENÇ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2017

Senem YAZICI GÜVENÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ ix

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xv

ÖZET xvii

ABSTRACT xix

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1
1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 3
1.3 Hipotez 4

BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ 6
2.1 Nanomalzemelerin Tanımı ve Özellikleri 9
2.1.1 Gümüş Nanopartiküller (AgNPs) 13
2.1.2 Titanyumdioksit Nanopartiküller (TiO_2NPs) 15
2.2 Nanopartiküllerin Farklı Çevresel Ortamlardaki Davranış ve Taşınımı 16
2.2.1 Sıvı Ortamlarda Nanopartikül Taşınımı 21
2.2.2 Hava Ortamında Nanopartikül Taşınımı 22
2.2.3 Katı Kütle Üzerinde Nanopartikül Taşınımı 23
2.3 Nano Atık Oluşumu ve Yönetimi 25
2.4 Nanopartikül Toksisitesi 32
2.5 Nanopartiküllerin Çevresel Etkileri Üzerine Yasal Düzenlemeler 36
2.6 Nanopartiküllerin Çevresel Etkileri Üzerine Yapılmış Çalışmalar 37

BÖLÜM 3

KATI ATIKLAR 46

3.1 Katı Atıkların Miktar ve Özellikleri 47
3.2 Katı Atıkların Bertaraf Yöntemleri 49
3.3 Düzenli Depolama 51
3.3.1 Atıkların Anaerobik Ayrışması 52
3.3.1.1 Anaerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler 56
Oksijen 57
Hidrojen 57
pH ve Alkalinite 58
Sülfat 58
Nutrientler 58
İnhibitörler 59
Sıcaklık 59
Nem muhtevası 60
3.3.2 Atıkların Aerobik Ayrışması 60
3.3.2.1 Aerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler 61
Su muhtevası 62
Havalandırma 62
Sıcaklık 63
Karbon/Azot oranı (C/N) 64
pH 64
Mikroorganizmalar 64
3.3.3 Düzenli Depo Sahalarında Sızıntı Suyu Oluşumu ve Özellikleri 65
3.3.4 Düzenli Depo Sahalarında Depo Gazı Oluşumu ve Özellikleri 70
3.3.5 Düzenli Depo Sahalarının Biyoreaktör Olarak İşletilmesi 74
3.3.5.1 Aerobik Biyoreaktörler 77
3.3.5.2 Anaerobik Biyoreaktörler 78

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT 80
4.1 Katı Atık Reaktörleri 80
4.1.1 Reaktörlere Depolanan Atık Miktarı ve Bileşenleri 82
4.1.2 Havalandırma ve Sızıntı Suyu Geri Devri 83
4.2 Deneysel Çalışmalar 85
4.2.1 Sızıntı Suyu Analizleri 86
4.2.2 Katı Atık Analizleri 86
4.2.3 Yeraltı Suyu Analizleri 88
4.2.4 Depo Gazı Analizleri 88
4.2.5 Atık Kütlesi Sıcaklık Değişimi 88
4.2.6 Mikrobiyal Tür Analizleri 89
4.2.6.1 Aerobik Mikrobiyal Tür Analizleri 89
Nükleik Asit Ekstraksiyonu 89
Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PCR) 89
Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE) 90
DNA dizi analizi 90
Moleküler mikrobiyolojik analizleri 90
4.2.6.2 Anaerobik Mikrobiyal Tür Analizleri 91
4.2.7 Nanopartikül Karakterizasyonu 92

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR 94
5.1 Nanopartikül Karakterizasyonu 94
5.2 Aerobik Reaktörlerin Havalandırma Oranı 95
5.3 Sızıntı Suyu Analizleri 97
5.3.1 Sızıntı Suyu Miktarı 97
5.3.2 pH 101
5.3.3 Alkalinite 104
5.3.4 İletkenlik 107
5.3.5 Klorür 110
5.3.6 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) ve Amonyak Azotu (NH_3-N) 113
5.3.7 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK) 117
5.3.8 Alkali Metal Analizleri (Ca, Fe, K, Na) 124
5.3.9 Ağır Metal Analizleri (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn) 130
5.3.9.1 Cd, Cr, Cu, Ni Pb, Zn 130
5.3.9.2 Ag ve Ti 137
5.3.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri 140
5.4 Katı Atık Analizleri 147
5.4.1 Nem Muhtevası 147
5.4.2 pH 151
5.4.3 Uçucu Katı Madde (UKM) 155
5.4.4 Toplam Organik Karbon (TOK) 159
5.4.5 Alkali Metal Analizleri (Ca, Fe, K, Na) 163
5.4.5.1 Ca, Fe, K, Na 163
5.4.6 Ağır Metal Analizleri (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn) 169
5.4.6.1 Cd, Cr, Cu, Ni, Zn 169
5.4.6.2 Ag ve Ti 173
5.4.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri 175
5.5 Yeraltı Suyu Analizleri 182
5.5.1 pH 183
5.5.2 Alkalinite 185
5.5.3 İletkenlik 187
5.5.4 Klorür 189
5.5.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK) 191
5.5.6 Toplam Azot (TN) 195
5.5.7 Alkali Metal Analizleri (Ca, Fe, K, Na) 197
5.5.8 Ağır Metal Analizleri (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn) 202
5.5.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri 205
5.6 Depo Gazı Analizleri 213
5.7 Atık Kütlesi Sıcaklık Değişimi 218
5.8 Mikrobiyal Tür Analizleri 221
5.8.1 Aerobik Mikrobiyal Tür Analizleri 221
5.8.2 Anaerobik Mikrobiyal Tür Analizleri 235

BÖLÜM 6

SONUÇ ve ÖNERİLER 238

KAYNAKLAR 246

ÖZGEÇMİŞ 271

SİMGE LİSTESİ

Ag	Gümüş
$BOİ_5$	Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı
Ca^{+2}	Kalsiyum
$CaCO_3$	Kalsiyum Karbonat
Cd	Kadmiyum
CH_4	Metan
Cl^-	Klorür
CO_2	Karbondioksit
Cr	Krom
Cu	Bakır
Fe^{+2}	Demir
H_2S	Hidrojen Sülfür
HCO_3^-	Bikarbonat
K^+	Potasyum
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
Mg^{+2}	Magnezyum
Mn^{+2}	Mangan
Na^+	Sodyum
NH_3-N	Amonyak-Azotu
NH_4^+-N	Amonyum
Ni	Nikel
O_2	Oksijen
Pb	Kurşun
SO_4^{-2}	Sülfat
TiO_2	Titanyumdioksit
TKN	Toplam Kejhdahl Azotu
TN	Toplam Azot
TOK	Toplam Organik Karbon
UKM	Uçucu Katı Madde
UYA	Uçucu Yağ Asitleri
XOC	Ksenobiyotik Organik Bileşikler
Zn	Çinko

KISALTMA LİSTESİ

A-Ag	Ag Nanopartikül İlaveli Aerobik Reaktör
AB	Avrupa Birliği
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
AgNPs	Gümüş Nanopartiküller
A-K	Aerobik Kontrol Reaktörü
AN-Ag	Ag Nanopartikül İlaveli KlasikAnaerobik Reaktör
AN-G-Ag	Ag Nanopartikül İlaveli Anaerobik Geri Devirli Reaktör
AN-G-K	Anaerobik Geri Devirli Kontrol Reaktörü
AN-G-TiO_2	TiO_2 Nanopartikül İlaveli Anaerobik Geri Devirli Reaktör
AN-K	Klasik Anaerobik Reaktör
AN-TiO_2	TiO_2 Nanopartikül İlaveli Klasik Anaerobik Reaktör
A-TiO_2	TiO_2 Nanopartikül İlaveli Aerobik Reaktör
BET	Yüzey Alanı Ölçüm Cihazı
DGGE	Denature Gradyan Jel Elektroforezi
EDS	Enerji Dağılım Spektrofotometresi
ENMs	Geliştirilmiş Nano Malzemeler
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
KKA	Kentsel Katı Atıklar
NPs	Nanopartiküller
ORTE	Jel Görüntüleme Sistemi
PCR	Polimeraz Zincir Reaksiyonu
REACH	Avrupa Birliği Kimyasallar Politikası
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SS	Sızıntı Suyu
TiO_2NPs	Titanyumdioksit Nanopartiküller
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UV	Ultraviyole
YTÜ	Yıldız Teknik Üniversitesi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 Maddenin makro, mikro ve nano boyut dağılımı 7
Şekil 2.2 Nanoteknolojinin uygulandığı sektörlerin dağılımı 8
Şekil 2.3 Tüketici ürünlerindeki önemli nanomalzeme kompozisyon çiftleri 12
Şekil 2.4 AgNPs'in çevresel ortamlardaki yayılım ve transferi 14
Şekil 2.5 Nanomalzemelerin çevresel ortamlardaki yayılım ve dönüşümleri 18
Şekil 2.6 NPs'in çevresel ortamdaki döngüsü, transferi ve davranışları 21
Şekil 2.7 Birincil kuvvetlerin etkisi altında solüsyon içindeki nanopartiküllerin davranış ve taşınımları 22
Şekil 2.8 Nanopartikül için çözünme ve korozyon prosesleri süresince ve yığın oluşumunun şematik gösterimi 24
Şekil 2.9 Nano atık oluşum süreci 28
Şekil 2.10 Nanopartiküllerin bakteriler üzerine olası etkileri 33
Şekil 2.11 Ag Nanopartikülü ile indüklenen Genotoksisite ve Sitotoksisitenin Olası Mekanizması 35
Şekil 3.1 Bazı ülkelerdeki katı atık miktarları (kg/kişi-gün) 47
Şekil 3.2 Türkiye'de oluşan katı atık miktarı 48
Şekil 3.3 Türkiye'de uygulanan katı atık bertaraf yöntemlerinin yüzdesel dağılımı . 51
Şekil 3.4 Türkiye'de atık bertaraf yöntemleri ve miktarı 51
Şekil 3.5 Düzenli depolama sahalarında madde döngüsü..... 52
Şekil 3.6 Anaerobik ayrışma sırasında görev alan substratlar ve önemli bakteri grupları 54
Şekil 3.7 Metan oluşumunu etkileyen temel faktörler 57
Şekil 3.8 Anaerobik arıtmada sıcaklığın gaz üretimine etkisi 59
Şekil 3.9 Katı atık düzenli depo sahası için su dengesi 65
Şekil 3.10 Katı atık bileşenleri ve sızıntı suyuna geçiş durumları, A: doğrudan çözünme, B: biyolojik ayrışma, C: kimyasal çözünme 68
Şekil 3.11 Düzenli depolama sahasının farklı fazlarında depo gazı kompozisyonu 72
Şekil 3.12 Aerobik biyoreaktör depo sahalarının genel akış şeması 78
Şekil 3.13 Anaerobik biyoreaktör depo sahaları genel akış şeması 78
Şekil 4.1 Katı atık reaktörlerinin şematik görünümü..... 81
Şekil 4.2 Reaktörlerin işletmeye alma aşamaları 1: taban örtüsünün hazırlanması 2: taban örtüsünün sıkıştırılması 3: geomembran tabakasının serilmesi 4: drenaj tabakasının hazırlanması 5: reaktörlere doldurulan KKA'ların tartılması 6: KKA'ların reaktörlere depolanması..... 84
Şekil 4.3 Her bir reaktör için katı atık numune alma noktaları 87

Şekil 4.4 Reaktörlerden katı atık numune alma yöntemi 88
Şekil 4.5 Moleküler analiz yöntemlerinin uygulama akış şeması 91
Şekil 4.6 Elde edilen karışık kültürler ve bazı saf kültürler 92
Şekil 5.1 Partikül boyut analizi sonuçları ((a) TiO_2NPs, (b) AgNPs)..... 95
Şekil 5.2 Aerobik reaktörlere verilen hava miktarlarının zamanla değişimi 97
Şekil 5.3 Reaktörlerde sızıntı suyu oluşumunun zamanla değişimi..... 98
Şekil 5.4 Reaktörlerde oluşan kümülatif sızıntı suyu miktarları 99
Şekil 5.5 Sızıntı suyunda pH'nın zamanla değişimi 102
Şekil 5.6 Sızıntı suyunda alkalinitenin zamanla değişimi..... 106
Şekil 5.7 Sızıntı suyunda iletkenliğin zamanla değişimi..... 109
Şekil 5.8 Sızıntı suyunda klorür konsantrasyonu değişimi 111
Şekil 5.9 Sızıntı suyunda TKN konsantrasyon değişimi..... 115
Şekil 5.10 Sızıntı suyunda NH_3-N konsantrasyon değişimi 116
Şekil 5.11 Sızıntı suyunda KOİ konsantrasyonunun zamanla değişimi..... 119
Şekil 5.12 Sızıntı suyunda TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi 123
Şekil 5.13 Aerobik reaktörlerin sızıntı suyu metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 125
Şekil 5.14 Anaerobik geri devirli reaktörlerin sızıntı suyu metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi..... 127
Şekil 5.15 Klasik anaerobik reaktörlerin sızıntı suyu metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi..... 129
Şekil 5.16 Aerobik reaktörlerin sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 131
Şekil 5.17 Anaerobik Geri Devirli reaktörlerin sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi..... 133
Şekil 5.18 Klasik anaerobik reaktörlerin sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi..... 135
Şekil 5.19 Reaktörlerde oluşan sızıntı sularının Ti ve Ag konsantrasyonları 139
Şekil 5.20 A-TiO_2 reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri 141
Şekil 5.21 A-Ag reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri..... 142
Şekil 5.22 AN-G-TiO_2 reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri143
Şekil 5.23 AN-G-Ag reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri.. 144
Şekil 5.24 AN-TiO_2 reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri... 145
Şekil 5.25 AN-Ag reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri 146
Şekil 5.26 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevasının zamanla değişimi..... 149
Şekil 5.27 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevasının zamanla değişimi..... 150
Şekil 5.28 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevasının zamanla değişimi..... 151
Şekil 5.29 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi 153
Şekil 5.30 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi..... 154
Şekil 5.31 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi 155

Şekil 5.32 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM değerlerinin zamanla değişimi 157
Şekil 5.33 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM değerlerinin zamanla değişimi 158
Şekil 5.34 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM değerlerinin zamanla değişimi 159
Şekil 5.35 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK değerlerinin zamanla değişimi 161
Şekil 5.36 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK değerlerinin zamanla değişimi 162
Şekil 5.37 Klasik anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK değerlerinin zamanla değişimi 163
Şekil 5.38 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 165
Şekil 5.39 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 166
Şekil 5.40 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 168
Şekil 5.41 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 170
Şekil 5.42 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 171
Şekil 5.43 Anerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 173
Şekil 5.44 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde Ag ve Ti konsantrasyonlarının zamanla değişimi 175
Şekil 5.45 A-TiO_2 reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 177
Şekil 5.46 A-Ag reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 178
Şekil 5.47 AN-G-TiO_2 reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 179
Şekil 5.48 AN-G-Ag reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 180
Şekil 5.49 AN-TiO_2 reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 181
Şekil 5.50 AN-Ag reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 182
Şekil 5.51 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde pH'nın zamanla değişimi 184
Şekil 5.52 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde alkalinitenin zamanla değişmi 186
Şekil 5.53 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde iletkenliğin zamanla değişimi 188
Şekil 5.54 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde klorürün zamanla değişimi 190

Şekil 5.55 Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi 192
Şekil 5.56 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi 193
Şekil 5.57 Klasik anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi 194
Şekil 5.58 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde TN değerlerinin zamanla değişimi 196
Şekil 5.59 Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 199
Şekil 5.60 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 200
Şekil 5.61 Anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 201
Şekil 5.62 Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyunda ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 204
Şekil 5.63 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyunda ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 204
Şekil 5.64 Anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyunda ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi 205
Şekil 5.65 A-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 207
Şekil 5.66 A-Ag reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 208
Şekil 5.67 AN-G-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 209
Şekil 5.68 AN-G-Ag reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 210
Şekil 5.69 AN-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 211
Şekil 5.70 AN-Ag reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri 212
Şekil 5.71 Aerobik reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi 216
Şekil 5.72 Anaerobik geri devirli reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi .. 217
Şekil 5.73 Anaerobik reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi 218
Şekil 5.74 Aerobik reaktörlerin atık kütlesi sıcaklık değişimi 219
Şekil 5.75 Anaerobik geri devirli reaktörlerin atık kütlesi sıcaklık değişimi 220
Şekil 5.76 Anaerobik reaktörlerin atık kütlesi sıcaklık değişimi 221
Şekil 5.77 Aerobik reaktörlerden alınan sızıntı suyunda bakteriyel türlerin DGGE profili (%40-60) 222
Şekil 5.78 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde bakteriyel türlerin DGGE profili (%40-60) 228
Şekil 5.79 Aerobik reaktörlerin yeraltı suyunda bakteriyel türlerin DGGE profili (%40-60) 232

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 Nanomalzemelerin çevresel iyileştirme, izleme ve enerji verimliliğinde uygulamaları 8
Çizelge 2.2 Nanomalzemelerin yapısal özellikleri ve kullanım alanları 10
Çizelge 2.3 Doğal çevrede nanomalzemelerin tahmin edilen konsantrasyonları 11
Çizelge 2.4 Dünyada en çok üretilen nanomalzemelerin ülkelere göre üretim miktarları (ton/yıl) 11
Çizelge 2.5 Nano atıkların tehlike ve risk derecesine göre sınıflandırılması 31
Çizelge 2.6 Çeşitli endüstrilerde kullanılan nanopartiküllerin insana ve çevreye olası etkileri 34
Çizelge 3.1 Bazı ülkelere ait katı atık kompozisyonu 48
Çizelge 3.2 İstanbul ili katı atıklarının kompozisyonu (% Yaş ağırlık) 49
Çizelge 3.3 Bazı ülkelerde kullanılan katı atık bertaraf yöntemlerinin yüzdesel dağılımı (ABD verileri 2014 yılına, diğer ülkelerin verileri 2015 yılına ait) 50
Çizelge 3.4 Anaerobik ayrışmayı gerçekleştiren dört grup bakteri tarafından gerçekleştirilen önemli reaksiyonlar 56
Çizelge 3.5 Mikroorganizmaların ortam sıcaklığına göre değişimi 63
Çizelge 3.6 Sızıntı suyu genel kompozisyonu 69
Çizelge 3.7 Depo sahası yaşına bağlı olarak sızıntı suyu karakterizasyonu 70
Çizelge 3.8 Depo gazında bulunan bileşenler ve yüzde içerikleri 71
Çizelge 3.9 Klasik ve biyoreaktör depo sahaları arasındaki farklılıklar 77
Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reaktörlerin özellikleri ve depolanan KKA ve NP miktarları 83
Çizelge 4.2 Sızıntı suyu, yeraltı suyu, katı atık ve depo gazı analiz yöntemleri ve uygulama sıklığı 86
Çizelge 5.1 Reaktörlerin işletme süreleri ve oluşan sızıntı suyu miktarları 100
Çizelge 5.2 DGGE profili gösterilen sızıntı suyu numunelerine ait bilgiler 223
Çizelge 5.3 Sızıntı suyu numunelerinden elde edilen DGGE bandlarına ait en yakın mikrobiyal türler 224
Çizelge 5.4 DGGE profili gösterilen katı atık numunelerine ait bilgiler 228
Çizelge 5.5 Katı atık numunelerinden elde edilen DGGE bandlarına ait en yakın mikrobiyal türler 229
Çizelge 5.6 DGGE profili gösterilen yeraltı suyu numunelerine ait bilgiler 233
Çizelge 5.7 Yeraltı suyu numunelerinden elde edilen DGGE bandlarına ait en yakın mikrobiyal türler 233
Çizelge 5.8 Sızıntı suyu numunelerinden elde edilen en yakın mikrobiyal türler 236

Çizelge 6.1 Aerobik biyoreaktörlerden elde edilen sonuçların özeti 241
Çizelge 6.2 Anaerobik geri devirli reaktörlerden elde edilen sonuçların özeti 243
Çizelge 6.3 Anaerobik reaktörlerden elde edilen sonuçların özeti 244

ÖZET

BİYOREAKTÖR DEPO SAHALARINDA NANOMALZEMELERİN DAVRANIŞLARI VE ATIKLARIN AYRIŞMA PROSESLERİ ÜZERİNDEKİ ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Senem YAZICI GÜVENÇ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

Nanopartiküllerin malzemeye kazandırdıkları özellikler sebebiyle, tüketici ürünlerinde kullanımları giderek artış göstermektedir. Düzenli depolamanın, sağlamış olduğu ekonomik avantajlar sebebiyle ülkemizde ve dünyada katı atıkların bertaraf yöntemleri arasında halen sıklıkla tercih edilen bir yöntem olması sebebiyle, nanopartikül içeren ürünler faydalı kullanım ömürleri sonunda doğrudan kentsel katı atıklar (KKA) ile birlikte düzenli depo sahalarında bertaraf edilmektedir. Bu çalışmada, nanomalzeme üretiminde en yaygın olarak kullanılan gümüş nanopartiküller (AgNPs) ve titanyum dioksit nanopartiküllerin (TiO_2NPs) KKA ile birlikte aerobik ve anaerobik geri devirli ve klasik anaerobik düzenli depo sahalarında bertaraf edilmesi halinde, depo sahalarında oluşan sızıntı suyu, depo gazı bileşenleri ve yeraltı suyu karakterizasyonu ile biyolojik ayrışma sürecinde etkin mikrobiyal kompozisyon üzerinde meydana gelebilecek etkiler araştırılmıştır.

Bu amaçla, AgNPs ve TiO_2NPs'in aerobik ve anaerobik düzenli depo sahalarındaki ayrışma üzerine etkilerini belirleyebilmek için üçü aerobik biyoreaktör, üçü anerobik biyoreaktör ve üçü klasik anerobik olmak üzere 9 adet pilot ölçekli reaktör (iç çapı 80 cm, yüksekliği 350 cm) işletilmiştir. Reaktörlere İstanbul KKA'ını temsil edecek yaklaşık 900 kg KKA ve NP/10000 KKA oranında Ag ve TiO_2 nanopartikül yüklenmiştir. Her bir üçlü reaktör takımında birer adet nanopartikül içermeyen kontrol reaktörü, bir AgNPs ve bir TiO_2NPs içeren reaktör kullanılmıştır. Çalışmada, aerobik biyoreaktörler 250 gün, anaerobik biyoreaktör ve klasik reaktörler ise 900 gün işletilmiştir.

Aerobik biyoreaktörler (A-K, A-TiO_2 ve A-Ag) sırasıyla 0,02; 0,019 ve 0,016 L/dk-kg atık oranlarında havalandırılmış ve atık stabilizasyonları havalandırmanın etkisiyle anaerobik reaktörlere göre daha kısa sürede gerçekleşmiştir. 250 günlük depolama süresince A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde 161, 112 ve 129 L sızıntı suyu oluşumu tespit edilmiştir. Aerobik şartlar altında amonyağın oksidasyonu sebebiyle sızıntı suyu amonyak konsantrasyonları 250 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için sırasıyla 450, 100 ve 300 mg/L değerlerine düşmüştür. Organik maddenin aerobik şartlar altında hızlıca ayrışması ile 250 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için sırasıyla sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları 5000, 1300 ve 1750 mg/L değerlerine düşmüştür. TiO_2NPs ve AgNPs'in atıkların aerobik ayrışması üzerine herhangi bir etkisi olmadığı bulunmuştur. A-TiO_2 reaktörü sızıntı suyu, yeraltı suyu ve katı atık numunelerinde Ti konsantrasyonları sırasıyla 0,05 mg/L, <0,0001 mg/L ve 376 mg/kg kuru atık; A-Ag reaktörü için Ag konsantrasyonları sırasıyla 0,1 mg/L, <0,0001 mg/L ve 400 mg/kg kuru atık değerlerinde tespit edilmiştir. Aerobik biyoreaktörlerde nanopartiküllerin katı faz üzerinde tutunma ve yığın oluşturma özelliğine bağlı olarak sızıntı suyu ve yeraltı suyunda konsantrasyonları düşük, katı atık üzerinde ise çok daha yüksek olarak ölçülmüştür.

Anaerobik biyoreaktörlerde sızıntı suyu geri devir uygulaması sebebiyle klasik anaerobik reaktörlere göre atık stabilizasyonu daha kısa sürede gerçekleşmiştir. AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri sızıntı suyu oluşum miktarları sırasıyla 444, 230 ve 252 L değerlerinde iken, AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri için sırasıyla 317, 281 ve 274 L değerlerinde ölçülmüştür. AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları depolamadan 460, 470 ve 650 gün sonra; AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri için 650, 730 ve 820 gün sonra 5000 mg/L değerlerine düşmüştür. Nanopartiküllerin anaerobik ayrışma sürecinde mikrobiyal faaliyeti engelleyerek, atıkların ayrışmasını ve metan oluşumunu yavaşlattığı belirlenmiştir. AN-G-TiO_2 ve AN-TiO_2 reaktörleri için 900 gün sonunda sırasıyla Ti konsantrasyonları sızıntı suyu için 0,15 ve 0,04 mg/L ve katı atık numunelerinde 430 ve 320 mg/kg kuru atık; AN-G-Ag ve AN-Ag reaktörleri için sırasıyla Ag konsantrasyonları sızıntı suyu için 0,13 ve 0,15 mg/L ve katı atık numunelerinde 300 ve 190 mg/kg kuru atık değerlerinde tespit edilmiştir. Anaerobik reaktörlerin tüm yeraltı suyu numunelerinde Ti ve Ag konsantrasyonları 0,0001 mg/L'den düşük olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörlerde olduğu gibi anaerobik reaktörlerde de nanopartiküller katı faz üzerinde bir araya gelme ve yığın oluşturma eğiliminde olup, daha yüksek konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Ag ve TiO_2 nanopartiküller, katı atık, aerobik ve anaerobik düzenli depolama, biyoreaktörler, sızıntı suyu.

ABSTRACT

THE FATE OF NANOMATERIALS IN BIOREACTORS LANDFILLS AND THEIR EFFECTS ON SOLID WASTE DEGRADATION

Senem YAZICI GÜVENÇ

Department of Environmental Engineering

PhD Thesis

Advisor: Prof. Dr. Mehmet Sinan BİLGİLİ

Utilization of nanoparticles in consumer products shows an increase due to bringing innovation to materials. Since landfills are the most widely used disposal method in our country and in all over the world, materials containing nano particles thereafter are disposed with municipal solid wastes (MSW) as they completed their economic life. Silver nanoparticles (AgNPs) and titaniumdioxide nanoparticles (TiO_2NPs) are widely used in nanomaterial production. In this study; the effects of AgNPs and TiO_2NPs on leachate, landfill gas, groundwater characterization and active microbial composition in biological degradation process as these nanomaterials are disposed in landfills with municipal solid wastes was investigated.

To determine the effect of AgNPs and TiO_2NPs on degradation in aerobic and anaerobic landfills, three aerobic bioreactors, three anaerobic bioreactors and three conventional anaerobic reactors with inner diameter of 80 cm and height of 350 cm were operated. About 900 kg of solid wastes representing İstanbul MSW were disposed in reactors. Ag and TiO_2 was added with the ratio of NP/10000 MSW to the reactors except for the control reactors. The three reactor groups were operated aerobically with leachate recirculation, anaerobically with leachate recirculation and anaerobically without leachate recirculation. These reactors groups comprise of one control reactor without any nanoparticle addition, one with Ag addition and one with TiO_2 addition. Aerobic biorectors were operated for a period of 250 days whereas anaerobic biorectors and conventional anaerobic reactors were operated for a period of 900 days.

Aerobic bioreactors (A-C, A-TiO_2 and A-Ag) were operated with aeration rates of 0.02; 0.019 ve 0.016 L/minute-kg waste, respectively. Higher stabilization rates were obtained by aeration in aerobic reactors as compared with anaerobic reactors. The amount of leachate generated in A-C, A-TiO_2 ve A-Ag reactors were determined to be 161, 112 ve 129 L respectively. Ammonia concentrations of leachate in A-C, A-TiO_2 ve A-Ag were found to be 450, 100 ve 300 mg/L after 250 days whereas COD concentrations were determined to be 5000, 1300 ve 1750 mg/L, respectively. No significant effect of TiO_2NPs and AgNPs was observed on aerobic solid waste degradation. Ti concentrations of leachate, groundwater and solid waste samples were determined as 0.05 mg/L, <0.0001 mg/L ve 376 mg/kg dry waste in A-TiO_2 reactor, Ag concentrations in leachate, groundwater and solid waste samples were determined as 0.1 mg/L, <0.0001 mg/L ve 400 mg/kg dry waste in A-Ag reactor. Concentrations of the nanoparticles in leachate and groundwater samples were found to be lower as compared with solid phase concentration of the nanoparticles. This can be attributed to the tendency of the nanoparticles to sorption and accumulation mechanisms.

Stabilization rate was higher in anaerobic bioreactors because of the leachate recirculation. Amount of leachate generated in AN-R-C, AN-R-TiO_2 and AN-R-Ag reactors was found to be 444, 230 and 252 L whereas amount of leachate generated in AN-C, AN-TiO_2 ve AN-Ag reactors was found to be 317, 281 and 274 L, respectively. COD concentrations of leachate in AN-R-C, AN-R-TiO_2 and AN-R-Ag reactors decreased to the value of 5000 mg/L after 460, 470 and 650 days, respectively. In AN-C, AN-TiO_2 and AN-Ag reactors COD concentrations decreased to 5000 mg/L after 650, 730 and 820 days, respectively. It can be concluded that nanoparticles decreases the waste degradation and metan generation rate by inhibiting microbial activity in anaerobic decomposition process. In AN-R-TiO_2 and AN-TiO_2 reactors, Ti concentrations were determined to be 0.15 and 0.04 mg/L in leachate samples and 430 and 320 mg/kg dry waste in solid waste, respectively after 900 days of operation. In AN-R-Ag and AN-Ag reactors Ag concentrations were found to be 0.13 and 0.15 mg/L in leachate samples and 300 ve 190 mg/kg dry waste in solid phase, respectively. Ti and Ag concentrations were determined to be below 0.0001 mg/L in groundwater samples of all anaerobic reactors. Similar with aerobic reactors nanoparticles show tendency to be adsorbed on solid wastes and accumulate.

Key words: Ag and TiO_2 nanoparticles, solid waste, aerobic and anaerobic landfill, bioreactors, leachate.

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Gelişen ve değişen üretim teknolojilerine bağlı olarak insanoğlunun günlük yaşamını kolaylaştıran farklı özelliklere sahip yeni nesil ürünler dünya pazarında hızla yer bulmaktadır. Bu yeni nesil ürünlere hayatı kolaylaştıran birbirinden farklı özellikler kazandırabilmek için nano boyuttaki malzemelerden faydalanılmaktadır. Çünkü malzeme nano boyuta geçtiğinde farklı fiziksel, kimyasal ve quantum özellikleri (reaktiflik, antibakteriyel, UV absorblayabilme vb.) kazanabilmektedir. Literatür verilerinde dünya çapında nanomalzeme içeren tüketici ürünleri sayısının 1600'den fazla olduğu ve gelecekte daha da artacağı belirtilmiştir [1]. Bu amaçla kullanılan nanomalzemeler arasında Ag ve TiO_2 nanopartiküller (NPs) yeni nesil ürünlerde sıklıkla kullanılan nanomalzemeler olarak sayılabilir. Dünya çapında Ag ve TiO_2 NPs için yıllık üretim miktarlarının 500 ton ve 550-5500 ton arasında değişim gösterdiği raporlanmıştır [1], [2]. Üretim sektöründe bu kadar geniş yer bulan bu nano ürünlerin faydalı kullanım ömürleri sonunda atık olarak değerlendirilmesi ve atık yönetimine uygun olarak kontrollü bertarafı kaçınılmazdır.

Nanomalzeme içeren bu tüketici ürünleri günlük hayatta kullanımları sonucu yeraltı ve yüzeysel su kaynakları, atmosfer ve toprağa girişleri mümkün olmaktadır. Bu nedenle, nanomalzemelerin çevresel ortamlara girişi ve yayılımı ile çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerini belirlemek için toksisite üzerine birçok çalışma yapılmıştır [3], [4]. Nanomalzemelerin sadece giriş yaptıkları ortamlarda değil, doğal atmosfer olaylar sonucu uzun mesafeli bölgelere de ulaşabildikleri görülmüştür. Ayrıca nanomalzemelerin çözünürlüklerinin düşük olması ve biraraya gelen partikül yığınları

(agregasyon) oluşum özellikleri çevresel ortamlara yayılımının izlenmesi ve kontrol edilmesi gerekliliğini doğurmuştur.

Yeni nesil bu atık sınıfı “nano atık” olarak isimlendirilmektedir. Faydalı kullanım ömürleri sonuda bu atık türlerinin % 50’sinin [5], dünya üzerinde sağladığı ekonomik faydalar sebebiyle atık bertaraf yöntemi olarak sıklıkla tercih edilen düzenli depolama sahalarına girişi söz konusudur. Bu nano atıkların düzenli depo sahalarına yüksek miktarlardaki girişi, düzenli depo sahalarında gerçekleşen atık ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerini belirlemeyi ve atıkların ayrışmasında görev alan mikroorganizma toplulukları üzerindeki toksik etkileri belirleme çalışmalarını zorunlu kılmıştır.

Ülkemizde oluşan atıkların % 64’ü olmak üzere, dünyadaki pek çok ülkede de sağlamış olduğu avantajlar atık bertaraf yöntemi olarak düzenli depolamanın tercih edilmesini etkin kılmaktadır. Düzenli depolama, hem ekonomik hem de atık stabilizasyonunun kontrollü olarak inert ve stabilize olmuş maddelere kadar dönüşümü açısından avantajlı bir yöntemdir. Bu yöntem, genel olarak atıkların fiziksel, kimyasal ve biyolojik reaksiyonlara maruz kalarak anaerobik şartlar altında stabilizasyonu ile tamamlanmaktadır. Düzenli depolama sahalarına depolanan atıklar mikroorganizma faaliyetleri ile ayrıştırılmaktadır. Klasik düzenli depo sahalarında ilk olarak oksijen varlığında aerobik şartlar altında ayrışma süreci başladıktan sonra, ortamdaki oksijenin tükenmesinden sonra anaerobik mikroorganizmaların faaliyetleri ile anaerobik ayrışma süreci başlamaktadır. Ancak, klasik depolama sahalarında atık stabilizasyonunun uzun yıllar sürmesi, oluşan sızıntı suyu ve depo gazının insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkilerinden dolayı son yıllarda daha hızlı ayrışma sağlayabilmek ve depolama sahası çıktılarını kontrol altına alabilmek için çeşitli teknik uygulamalar geliştirilmiştir. Bu teknik uygulamaların başında, atığın organik içeriğinin daha kısa sürede stabilize edildiği ve biyoreaktör olarak adlandırılan depolama sahaları gelmektedir. Biyoreaktör olarak işletilen depolama sahalarının birincil özelliği sızıntı suyu geri devir uygulaması ile yüksek kirletici yüküne sahip sızıntı sularının yerinde arıtımının sağlanması, depo gövdesi nem muhtevasının arttırılması, oluşan sızıntı suyu miktarının azaltılması ve depo gazı oluşumunun hızlandırılması sayılabilmektedir. Bir diğer teknik uygulama ise depolama sahalarının tamamiyle aerobik olarak işletilmesidir. Ekonomik açıdan uygulanabilirliği mümkün olan aerobik depolama sahaları atıkların ayrışma hızlarının

artması, depo gazı ve sızıntı suyu oluşum miktarlarının azalması ve depolama sahası kullanım ömrünün artması gibi avantajlar sağlamaktadır.

Günümüzde nano malzeme içeren atıkların sınıflandırılması ve bertarafı ile ilgili herhangi bir yönetmelik bulunmamaktadır. Bu sebeple, nano malzeme içeren atıklar diğer kentsel katı atıklar ile birlikte 27533 sayılı ve 26.03.2010 tarihli "Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik" esaslarına uygun olarak hazırlanan II. sınıf düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmektedir [6]. Kentsel katı atıklar ile birlikte depolanan nano malzeme içeren atıkların düzenli depolama sahalarında gerçekleşen prosesler üzerindeki etkilerini tespit etmek, günümüz teknolojik araştırma konularının başında gelmektedir.

Literatürde katı atık düzenli depolama sahalarına giren nanomalzemelerin atıkların ayrışma prosesleri üzerine etkileri ve depolama sahalarındaki davranış ve taşınımı üzerine genellikle laboratuvar ölçekli az sayıda yapılmış çalışmada, bazı nanomalzemelerin konsantrasyona da bağlı olmakla birlikte biyogaz ve metan üretim potansiyelini düşürdükleri, malzeme türüne bağlı olarak katı faz ya da sıvı fazda biraraya gelen yığınlar oluşturabildikleri, yine malzeme türüne bağlı olarak aerobik ve anaerobik mikroorganizmalar üzerinde inhibe edici etkileri olduğu görülmüştür. Bu nedenle yapılan çalışmalara ilave olarak, pilot ölçekli bir çalışma ile aerobik ve anaerobik biyoreaktör depo sahaları ile klasik anaerobik depo sahalarında nanomalzemelerin davranış ve taşınımlarını araştırmak, atıkların ayrışma prosesleri üzerine etkilerini belirlemek, sızıntı suyu ve depo gazı bileşenlerini izlemek, yeraltı suyu kirlenme potansiyelini analiz etmek ve mikroorganizma türlerinin inhibisyonunu tespit etmek büyük önem arz etmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Bu doktora tez çalışması kapsamında, dünya genelinde yeni nesil ürün pazarında yaygın olarak yer bulan Ag ve TiO_2 NPs'inin faydalı kullanım ömürleri sonunda katı atıklarla birlikte düzenli depolama sahalarında bertaraf edilmesi göz önünde bulundurularak; bu nanopartiküllerin aerobik ve anaerobik biyoreaktör ve klasik anaerobik reaktörler kullanılarak atık ayrışma prosesleri üzerine etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Ayrıca Ag ve TiO_2 NPs'in düzenli depolama sahası çıktılarından olan katı atık, sızıntı

suyu ve yer altı suyu karakterizasyon değişimi üzerine etkileri ile depo gazı oluşum potansiyeline etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir. Çalışma kapsamında, nanopartiküllerin düzenli depolama sahalarındaki davranış ve taşınım hareketlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, çalışmada aşağıda özellikleri verilen 3 adet aerobik biyoreaktör, 3 adet anaerobik biyoreaktör ve 3 adet klasik anaerobik biyoreaktör işletilmiştir.

- A-K, aerobik kontrol biyoreaktörü (nanopartikül ilavesiz)
- A-TiO_2, 100 mg/kg TiO_2 nanopartikül ilaveli aerobik biyoreaktör
- A-Ag, 100 mg/kg Ag nanopartikül ilaveli aerobik biyoreaktör
- AN-G-K, anaerobik kontrol biyoreaktörü
- AN-G-TiO_2, 100 mg/kg TiO_2 nanopartikül ilaveli anaerobik biyoreaktör
- AN-G-Ag, 100 mg/kg Ag nanopartikül ilaveli anaerobik biyoreaktör
- AN-K, anaerobik kontrol reaktörü
- AN-TiO_2, 100 mg/kg TiO_2 nanopartikül ilaveli anaerobik reaktör
- AN-Ag, 100 mg/kg Ag nanopartikül ilaveli anaerobik reaktör

Bu reaktörlerde nanopartiküllerin atıkların ayrışma prosesleri üzerine etkilerini belirlemek için; sızıntı suyu ve depo gazı bileşenlerinin işletme süresince değişimleri ve atık kütlesi sıcaklığı izlenmiş, nanopartiküllerin düzenli depolama sahalarındaki taşınım ve geçişini tespit etmek için; katı atık, sızıntı suyu ve yeraltı suyunda Ag ve Ti konsantrasyon ölçümleri ile bu bileşenlerin SEM-EDS görüntüleme çalışmaları yapılmış, nanopartiküllerin aerobik ve anaerobik mikroorganizma türleri üzerine etkilerini belirlemek için; katı atık, sızıntı suyu ve yeraltı suyunda mikrobiyal tür analizleri gerçekleştirilmiştir.

1.3 Hipotez

Üretimi her geçen gün artan nano malzemelerin, teknoloji pazarında edindiği yer çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin ortaya konmasını gerekli kılmaktadır. Faydalı kullanma ömrü sona eren bu nano malzemelerin nano atık olarak, dünyada ve

ülkemizde yaygın olarak tercih edilen atık bertaraf yöntemi düzenli olan depolama sahalarına girişi beklenmektedir. Ancak, hem katı atığın heterojen yapısı, hem de malzemenin nano boyutlardaki farklı fiziksel, kimyasal ve biyolojik özellikleri sebebiyle, bu nano atıkların düzenli depolama sahalarında gerçekleşen prosesler ve aktif mikroorganizma türleri üzerindeki etkileri kesin olarak belirlenememiştir. Bu doktora tez çalışması ile pilot ölçekli uygulamalar kullanılıp, söz konusu nanopartiküllerin farklı işletme yöntemlerine bağlı olarak, atıkların ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri düzenli depolama sahası tüm çıktıları ile tespit edilebilecektir.

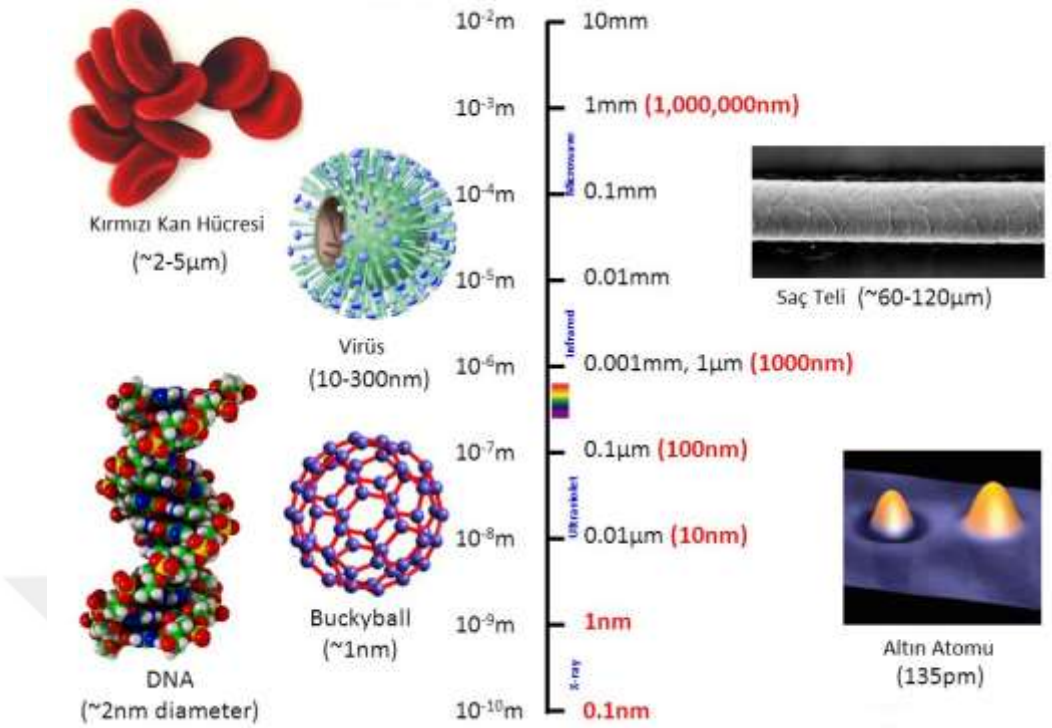
BÖLÜM 2

NANOTEKNOLOJİ

Bilim ve teknolojideki temel gelişmelere bağlı olarak 21. yy'ın başlarından itibaren baskın olan 4 önemli teknoloji dalından bahsedilebilir. Bunlar sıklıkla değişen ve şekillenen üretim proseslerini içeren bilişim teknolojileri, biyoteknoloji, enerji teknolojileri ve nanoteknolojidir.

Nanoteknoloji; biyoloji, fizik, kimya gibi birçok disiplinin sağlandığı bir teknolojidir [7]. Nanoteknoloji, 1-100 nm arasında boyutlara sahip ürün, sistem ve malzeme üretimi ile ilgilenen, malzemeyi atomik ve moleküler seviyede inceleyen bir bilim dalıdır. Nanoteknoloji, maddenin boyutlarını, şeklini ve özelliklerini kontrol ederek nanomalzemeler, nanosistemler ve nanoaygıtların dizaynı, karakterizasyonu ve üretiminde kullanılmaktadır [8]. Şekil 2.1 incelendiğinde, maddenin nano boyutundan bahsederken hangi büyüklükte bir yapıdan söz edildiği daha kolay anlaşılabilir.

Nanoteknoloji bilimi 1980'lerde K.E. Drexler'in bir konuşmasında dile getirilerek ortaya çıkmış olup günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır [9]. Nanoteknoloji alanındaki çalışmalar hızla ve katlanarak büyüme gösterirken, araştırma ve geliştirme laboratuvarlarında üretilen ürün ve malzemeler hızla ticari pazarlarda yerini almaktadır. Literatüre bakıldığında nanomalzeme içeren tüketici ürünlerinin 1814 çeşit olduğu kaydedilmiştir [10]. Bu ürünlerin yaklaşık ¼'nü Ag nanopartikül içeren ürünler oluşturmakta ve dünya çapında Ag nanopartikül içeren ürün sayısı 500 ton/yıl [1] ve TiO_2 nanopartikül içeren ürün sayısı 550-5500 ton/yıl [2]'dır. Nanoteknoloji kullanımı için dünya çapında yapılan yatırım 1997 yılında 432 milyon $ iken, 2005 yılında yaklaşık dokuz kat artarak 4100 milyon $ ulaşmıştır [9]. 2020 yılında nano bazlı ürünlere yapılan yatırımın 3 trilyon $ olması beklenmektedir [11].

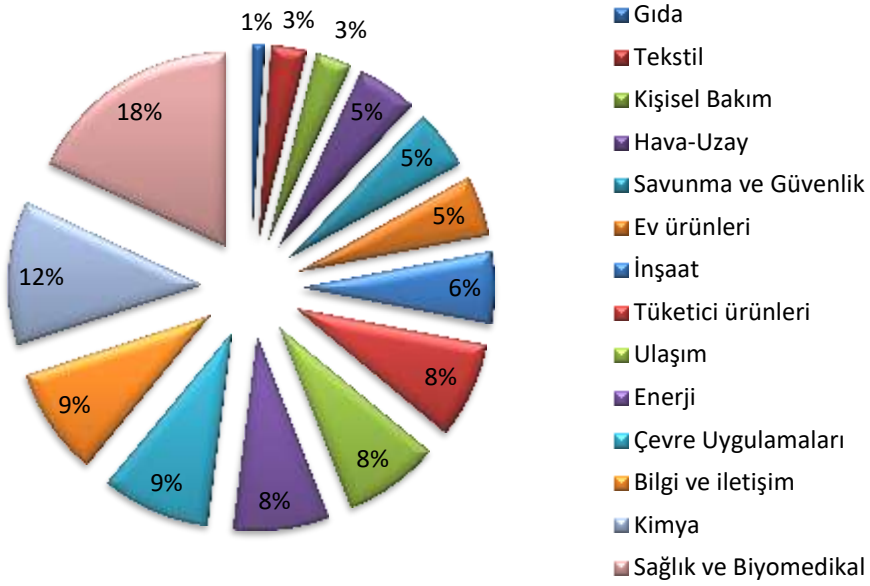


Şekil 2.1 Maddenin makro, mikro ve nano boyut dağılımı [12]

Nanoteknoloji kullanılarak üretilen bu nanomalzemelerin günlük yaşam ve ticari uygulamalarda bu derece hızlı yer edinmesinin temel nedeni; nano boyutlarda (metrenin milyarda biri = 10^{-9}) malzemenin, makro ve mikro boyutlara göre farklı fiziksel, kimsayal ve quantum özellikleri kazanmasıdır. Malzeme nano boyutlara sahip olduğunda makro ve mikro boyutlara göre daha dirençli, daha güçlü, daha hafif, daha stabil, elektrik, ısı iletiminde veya ışığı yansıtmada daha etkili, farklı manyetik özelliklere sahip veya kimyasal olarak daha aktif olabilmektedir [13]. Örneğin; gümüş metali nano boyutlarda daha ileri anti-mikrobiyal özellik göstermekte, makro boyutlarda inert olan platinyum ve altın nano boyutlarda katalizör özelliği kazanmakta, makro boyutlarda stabil olan alüminyum ise nano boyutlarda yanıcı özellik göstermektedir [13].

Nanoteknoloji kullanılarak üretilen ürün ve sistemlerin yelpazesi her geçen gün genişlemektedir. Nano ürünlerin kullanıldığı endüstriyel sektörler arasında elektronik, enerji, biomedikal, kişisel bakım, otomotiv, yüzey kaplama, sensör, optik, tekstil, askeri teçhizat sayılabilmektedir [11], [14], [15]. Şekil 2.2'de verilen nanoteknolojinin uygulama alanlarının dağılımına bakıldığında %18 ile sağlık ve biyomedikal sektörü en

büyük paya sahiptir. Çevresel iyileştirme, izleme ve enerji verimliliği uygulamalarında kullanılan bazı nanomalzemeler Çizelge 2.1'de verilmiştir [16].



Şekil 2.2 Nanoteknolojinin uygulandığı sektörlerin dağılımı [5]

Çizelge 2.1 Nanomalzemelerin çevresel iyileştirme, izleme ve enerji verimliliğinde uygulamaları [16]

Çevresel iyileştirme, izleme ve enerji verimliliği					
Hava kirliliği	**Atıksu ve endüstriyel atıksu arıtımı**	**Toprak ve katı atık yönetimi**	**Kirlilik izlenmesi ve sürdürülebilir tarım**	**Güneş pili verimliliğini artırma**	**Enerji depolama**
Karbon nanotüpler	Nano Fe	Nano Fe	Karbon nanotüpler	Nano Al_2O_3	Nano TiO_2
Silika titanya nanokompozit	Bimetalik Ni-Fe, Nano Al_2O_3-TiO_2	Nano Ferrihydrite	Grafen	Nano CuO	Nano Al_2O_3
Nano Au	Karbon nanotüp	Dendrimer	Manyetik nanopartikül	Nano ZnO	Nano ZnO
	Dendrimer	Polimerik nanopartikül	Nano Ag	Nano Fe_2O_3	Karbon nanotüp
			Nano Silika	Nano TiO_2	Nano por silika
			Nano ZnO	Nano Au-SiO_2çekirdek-kabuk	Nano Pt
			Nano IrO_2	InP nanotel	Tekrar kaplanmış grafen yaprağı

2.1 Nanomalzemelerin Tanımı ve Özellikleri

Nanomalzeme, nanoteknoloji biliminde kullanılan malzemelere verilen genel bir isimdir. Nanomalzemeler doğal yollar ile veya insanların müdahil olması sonucu oluşabilmektedirler. Doğal yollarla ortaya çıkan nanopartiküller deniz serpintileri, volkanik patlamalar, kum fırtınaları ve erozyon gibi olaylar sonucunda oluşmaktadır. Üretilmiş ve sonradan geliştirilmiş nanomalzemeler (ENMs) ise madencilik faaliyetleri, dizel motorlar, yangınlar ve laboratuvar faaliyetleri sonucu ortaya çıkmaktadır.

Avrupa Komisyonu tarafından 2013 yılında yayınlanan rapora göre nanopartiküller; taneciklerin en az % 50'sinin boyut dağılımı 1-100 nm arasında değişen; doğal olarak, kaza sonucu veya üretim ile oluşan malzemeleri içeren [17]; bir araya gelmiş partikül yığınları veya birbirinden bağımsız halde bulunan partiküller olarak tanımlanmıştır [18]. Nanomalzemeler, yapısal olarak protein molekül komplekslerine benzemesine rağmen belirgin yapısal özellikleri (mekanik, elektriksel, optik, manyetik ve biyolojik özellikler gibi), kimyasal bileşimleri, şekilleri, boyutları, yoğunlukları, birikme özellikleri ve yüzey tipleri bakımından farklılık göstermektedir [15], [19].

Malzemenin boyutu nano seviyelere ulaştığında bilinen klasik davranışların yerini kuantum davranışları almaktadır ve fiziksel özellikleri kesikli bir değişim göstermektedir. Nano yapılarda elektronlar birkaç nm'lik alana hapsolduklarından, yapının geometrisine bağlı olarak yapının bilinen mekanik ve elektronik özellikleri önemli ölçüde değiştirmektedir. Kimyasal ve fiziksel özellikler, yapının büyüklüğüne ve atom geometrisinin ayrıntılarına, sonradan bağlanan yabancı bir atomun cinsine ve bağlanma geometrisine göre çok farklı ve olağanüstü davranışlar sergilemektedir. Mevcut nano yapıya yabancı bir atomun yapışması, elektronik özellikleri, örneğin elektrik iletkenliğini fark edilebilir şekilde değiştirmekte ve eğer geçiş elementiyse bir nano yapıya manyetik özellik de kazandırabilmektedir [20].

Nanomalzemeler, nanoboyutlarda tek, iki veya üç boyutlu olabilen malzemelerdir. Tek boyutlu nanomalzemeler tabakalar, çoklu-tabakalar, ince filmler, levhalar ve yüzey kaplamalardan oluşmaktadır. Tek boyutlu nanomalzemeler, son on yıldır özellikle elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. İki boyutlu nanomalzemeler, karbon ve nanotüpler dışında çeşitli elementlerden yapılan nanoteller ve nanolifleri

içermektedirler. Üç boyutlu nanomalzemeler, nanopartiküller olarak bilinir ve kolloidler, çökeltiler ve quantum dotlarını içermektedir [21]. Çizelge 2.2'de nanoteknoloji alanında kullanılan nanomalzemelerin yapısal özellikleri ve bazı kullanım alanları verilmiştir. Nanomalzemeler gelişen teknolojiye bağlı olarak birçok farklı uygulama alanında kendilerine yer bulmaktadır. Nanomalzemelerin kullanıldığı ürünler ile daha düşük maliyet yanında ürüne kazandırdıkları özellikler sayesinde sektörel bazda uygulama perspektifi giderek genişlemektedir.

Çizelge 2.2 Nanomalzemelerin yapısal özellikleri ve kullanım alanları [9], [15], [22], [23], [24], [25]

Yapısı	Nanomalzeme	Kullanım Alanları
Partikül	Karbon Black	Pigment yapımı
	Sıfır Değerlikli Demir (Fe^0)	Arıtma sistemleri
	Gümüş (Ag)	Ev eşyalarında antibakteriyal malzeme (buzdolabı, klimalar vb.)
	Çinko oksit (ZnO)	Kozmetik
	Titanyumdioksit (TiO_2)	Boya, UV-koruyucu, Çevresel uygulamalarda iyileştirici
Tüp	Karbon Nanotüp	Elektronik, Adsorpsiyon proseslerinde kirletici giderimi
Diğer	Fulleren	Kozmetik

Nanomalzemelerin hava, su ve toprak gibi doğal çevredeki miktarını tespit etmek hala bazı zorluklar içermektedir. Bu zorlukların nedeni; nanomalzemelerin kolayca bir araya gelen yığınlar oluşturması, ortamın pH, iyonik güç, zeta potansiyeli ve doğal organik madde varlığı gibi özelliklerine bağlı olarak farklı davranışlar sergilemesidir. Nanomalzemelerin doğal ekosistem içerisinde konsantrasyonunu belirlemek zor olduğu için geliştirilen model çalışmaları ile araştırmacılar bu konu üzerine tahmin çalışmaları yürütmektedirler. Doğal çevrede nanomalzemelerin tahmini konsantrasyonlarının verildiği bir çalışma sonuçları Çizelge 2.3'de verilmiştir. Ayrıca farklı yüzeysel su kaynaklarında Ag NPs'in konsantrasyonlarının belirlenmesine yönelik yapılan farklı modelleme çalışmalarında Ag naopartikül konsantrasyonları İngiltere'de 0,016 ng/L [26] ve 100 ng/L [27], İsviçre'de 0,16-2,3 ng/L [26] ve 8-10 ng/L [28]. Sun vd. [29] tarafından yapılan çalışmada TiO_2 NPs'in farklı çevresel ortamlardaki konsantrasyonları Avrupa Birliğin'de yüzeysel sularda 0,4-1,4 µg/L, toprakta 0,09-0,24

µg/kg-y ve havada 0-0,001 µg/m^3 olarak tahmin edilmiştir. Yapılan tahmin çalışmalarına göre nanomalzemelerin doğal çevresel ortamlara yayılımı mümkün olmaktadır. doğal çevresel ortamlarda özellikle TiO_2 ve Ag nanomalzemelerin diğer nanomalzemelere oranla daha yüksek konsantrasyonları tahmin edilmiştir.

Çizelge 2.3 Doğal çevrede nanomalzemelerin tahmin edilen konsantrasyonları [30]

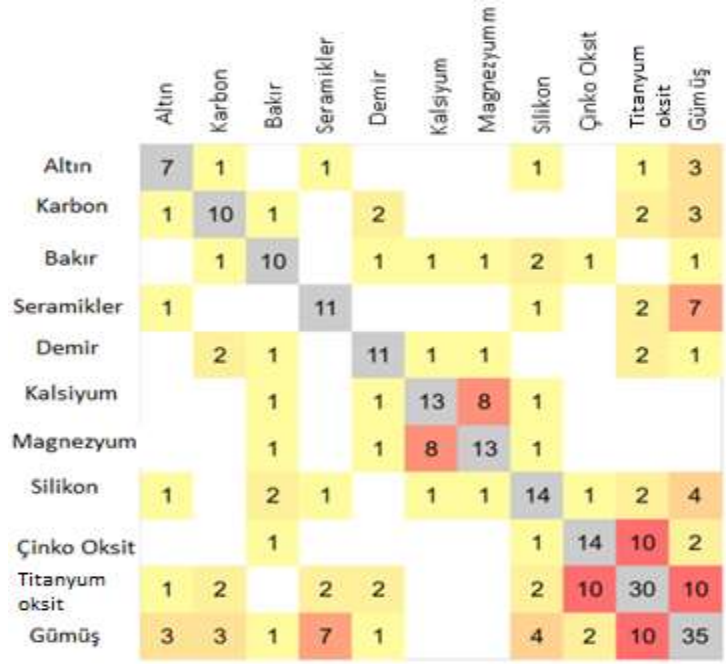
Nanomalzeme	**Su (µg/L)**	**Toprak (µg/kg)**	**Hava (µg/m^3)**
Ag	0,01-0,03	0,02-0,43	0,0014-0,0017
TiO_2	0,7-24,5	0,4-1030	0,0015-0,042
Au	0,14	5,99	-
Karbon nanotüp	0,0005-0,0008	0,001-0,02	0,0015-0,0023
CeO_2	<0,0001	<0,01	-
Fulleren	0,31	13,1	-
ZnO	76	3194	-
SiO_2	0,0007	0,03	-

Ekosisteme ulaşan nanomalzeme miktarını ve etkilerini belirleyebilmek için en önemli kaynak malzemenin üretim bilgisi olmaktadır. Bu nedenle dünya üzerinde bazı ülkeler tarafından üretimi gerçekleştirilen nanomalzeme miktarı envanter çalışmaları ile kayıt altına alınmaktadır. Dünya çapında ve ülkeler bazında üretilen nanomalzemelerin miktarları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Dünyada en çok üretilen nanomalzemelerin ülkelere göre üretim miktarları (ton/yıl) [31]

Ülke	**TiO_2**	**ZnO**	**CeO_2**	**SiO_2**	**Fulleren**	**CNT**	**Ag**
Dünya	>60000	>1400000	0,55-2800	55-55000	0,15-80	>4065	>550
ABD	7800-38000	>1000	35-700	-	2-80	55-1101	2,8-20
Avrupa	55-3000	5,5-28000	>55	55-55000	0,6-5,5	180-550	0,6-55
İsviçre	435	70	-	75	-	1	3.1
Almanya	400	>500	-	-	-	>260	>8
Avustralya	~40000	>15	-	-	-	>3	-
Çin	2000	>1000	-	-	-	>560	>200
Japonya	1250	480	-	13500	2	>500	-
Kore	>1600	-	-	-	-	7-90	~390

Nanomalzemelerin çevresel ortamlara yayılımı ve potansiyel etkileri üzerine çalışabilmek için öncelikle nanomalzeme üretim miktarlarının bilinmesi gerekmektedir. Üretilen bu nano ürünler faydalı kullanım ömürleri bittiğinde nano atıklar olarak değerlendirilmelidir. Literatür verileri incelendiğinde nanomalzeme içeren atık miktarlarının tespitlerinin oldukça zor olduğu ve gelişen teknolojiler ışığında henüz bu konuda yeterli bilginin yer almadığı görülmektedir. Bu nedenle, nano atık miktarları hakkında öngörüde bulunmak için nanoteknoloji tüketici ürünleri envanteri verileri baz alınmaklıdır. 2014 yılı nanoteknoloji tüketici ürünleri envanterine göre toplam nanoteknolojik ürün sayısı 1814 ve bu ürünlerin 438'inde Ag nanopartikül bulunmaktadır. Bu çerçevede, nanoteknoloji tüketici ürünleri envanteri 2014 verilerine göre Şekil 2.3'de sıklıkla kullanılan 11 nanomalzeme bileşenleri verilmiştir. Gri renkli kutular ürün kombinasyonlarını göstermektedir. Diğer nanomalzemelere kıyasla gümüş ve titanyum sırasıyla 35 ve 30 gibi yüksek oranda kullanılan bileşenlerdir. Kozmetik ve elektronik her on üründen birinde gümüş ve titanyum çifti, güneş kremi, kozmetik ve boya sektöründeki her on üründen birinde titanyum ve çinko oksit çifti kullanılmaktadır. Avrupa Komisyonu'nun kozmetik ürünlerle ilgili yasal düzenlemelerinde titanyum dioksite izin verilirken, çinko oksite izin verilmemektedir [10].



Şekil 2.3 Tüketici ürünlerindeki önemli nanomalzeme kompozisyon çiftleri [10]

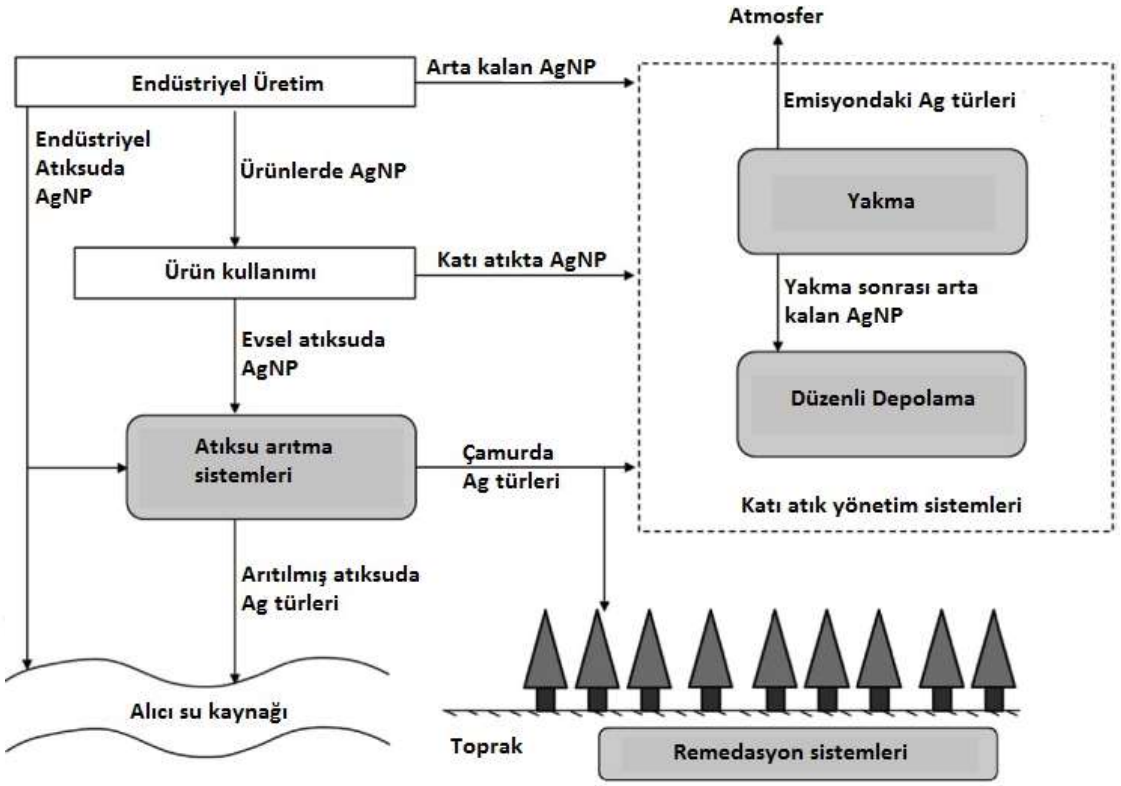
Diğer nanomalzemelere oranla Ag ve TiO_2' in tüketici ürünlerinde çok geniş bir yelpazede ve yüksek oranda kullanılması ve bu nanomalzemeleri içeren nano ürünlerin faydalı kullanım ömürleri sonunda çevresel ortamlara yayılım riski sebebiyle bu tez çalışması kapsamında Ag ve TiO_2 NPs'in çevresel ortamlardaki potansiyel etkileri araştırılmıştır.

2.1.1 Gümüş Nanopartiküller (AgNPs)

Gümüş uzun zamandan beri antibakteriyel bir kimyasal olarak tanımlanmaktadır. Gümüş eski yunan ve Mısır'da savaşta ortaya çıkan hastalıkların iyileştirilmesinde ve 1.Dünya Savaşı'nda, henüz antibiyotikler bulunmadan önce enfeksiyonu önleme ve tedavi amaçlı olarak kullanılmıştır [21]. Ayrıca gümüşün organizma öldürücü kimyasal madde, elektriksel kondaktör, madeni para ve süs eşyaları gibi tıbbi, endüstriyel ve günlük yaşama dair uygulamalarda yararlı olduğu bilinmektedir [32]. Son yıllarda, nano boyutlarda sentezleme işlemi ile bilinen gümüş kimyasalından daha etkili olan gümüş nanopartikül elde edilmektedir [33].

AgNPs'in üretimlerinden bertaraf aşamalarına kadar çevresel ortamlardaki yayılım ve transferi Şekil 2.4'de verilmiştir. Endüstriyel olarak üretilen AgNPs'in kullanımı ve üretimi sırasında oluşan atıklar katı atık yönetim sistemi ve atıksu arıtma sistemlerine erişmektedir. Arıtılmış atıksularda var olan nanopartiküller bu atıksuların alıcı ortamlara deşarj edilmesi ile yüzeysel su kaynaklarına ulaşmaktadır. Nanopartiküllerin arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurlarının katı atıklar ile birlikte bertarafı ile toprağa geçişi mümkün olmaktadır. Ayrıca katı atık yakma tesislerinden kaynaklanan emisyonlar ile bir miktar nanopartikülün atmosfere yayılımı da gerçekleşmektedir. Böylece üretilen AgNPs'in üretim aşamasından hava, su ve toprak gibi doğal kaynaklara ulaşım süreci tamamlanmış olmaktadır [32].

AgNPs, antibakteriyel özellikleri sebebiyle sağlık, tıbbi, hijyen, kozmetik, plastik, su ve atıksu arıtımı gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadır. Bu geniş uygulama alanı sebebiyle de dünya genelinde kullanım miktarı oldukça fazladır.



Şekil 2.4 AgNPs'in çevresel ortamlardaki yayılım ve transferi [32]

AgNPs yeni bir tür atık olmaları sebebiyle henüz atık akımındaki konsantrasyonları ve davranışları tam olarak açıklanamadığı için yapılan çalışmalar atık akımında bu nanopartiküllerin konsantrasyonlarının model yolu ile tahminine dayanmaktadır. Li vd. [34] yaptıkları çalışmada Almanya'da 520000 m^3/gün kapasiteli bir evsel atıksu arıtma tesisine 4,4 g/gün'lük AgNPs yükü olduğunu ve çıkışta % 95 oranında AgNPs giderimi ile konsantrasyonunu 12 ng/L olarak tahmin etmişlerdir.

Blaser vd. [35] yaptıkları çalışmada plastik ve tekstil ürünlerinin kullanımı sonucu AgNPs'in çevresel ortamlara yayılımını araştırmışlardır. Asya, Kuzey Amerika ve Avrupa'da AgNPs'in katı atık yönetim sisteminde kontrol edilerek, düzenli depolama sahalarına ulaştığını raporlamışlardır. Düzenli depolamaya gönderilmeyen AgNPs'in yaklaşık 190-410 t/yıl miktarında olup, evsel atıksu arıtma tesislerine geldiğini ve buradan da 20-130 t/yıl miktarının doğal su kaynaklarına ve 80-190 t/yıl miktarının ise toprağa eriştiğini belirtmişlerdir. Bunun yanısıra çok küçük bir miktar olan 8-17 t/yıl miktarının katı atık yakma tesislerinden atmosfere salındığını kaydetmişlerdir.

AgNPs'in yüzeysel sularda tahmini konsantrasyonlarının ng/L mertebelerinde olduğu tahmin edilmekte, ancak tüketici ürünlerinde hızla artan AgNPs miktarlarına bağlı

olarak yüzeysel sulardaki konsantrasyon mertebelerinin de yükselmesi beklenmektedir. Diğer nanomalzemelere (ZnO, TiO_2, fullerene, karbon nanotüp) oranla yüzeysel sularda AgNP konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu ve bu nedenle sucul ortamlarda potansiyel risk oluşturabileceği belirtilmiştir [36].

AgNPs, anti bakteriyel özellikleri sebebiyle kullanılan nanomalzemelerin başında gelirler. Tekstil, boya gibi Ag nanpartikül içeren ürünlerin normal kullanımları sonucu serbest olarak yayıldıkları görülmektedir. Bazı durumlarda boya gibi AgNP içeren ürünlerin dökülüp saçılması ile doğrudan toprağa karışabilmektedirler. Kanalizasyon sistemleri aracılığı ile bu nanopartiküllerin atıksu arıtma tesislerine ulaşacağı tahmin edilmektedir. Örnek olarak; arıtma çamurlarının yaklaşık % 60 kadarı ABD'de tarımsal arazilere uygulanmaktadır. Bu nedenle, tarımsal toprakların ve erozyon ve yüzeysel akış nedeniyle sucul ortamların AgNPs açısından önemli bir risk taşıması beklenmektedir. AgNPs'in agregasyon ve çözünme davranışlarının, ortam toksisitesi ve taşınımı üzerinde önemli etkileri olabileceğini göstermektedir [37].

2.1.2 Titanyumdioksit Nanopartiküller (TiO_2NPs)

Titanyum, rutil (TiO_2) ve ilmenit ($FeTiO_3$) minerallerinde bulunan bir elementtir. Titanyum aynı zamanda anataz, rutil ve broksit minerallerinden doğal olarak meydana gelen ve yeryüzü kabuğunda % 0,5 oranında bulunan kayaç oksidantıdır [38].

TiO_2 pigment olarak, kaynak elektrotlarında, seramik ve kataliz malzemelerinde kullanılmaktadır. Birincil beyazlatıcı pigment olarak ise renkli boya, plastik, kağıt ve mürekkep içinde kullanılmaktadır. TiO_2'in öncelikli fonsiyonel etkisi, farklı dalga boylarında ışığı absorblayabilme ve yansıtabilme özelliğidir. Ayrıca TiO_2 UV radyasyonunu absorblayabilmektedir. Bu nedenle, fotokimyasal bozunmalara karşı malzemeye koruyucu etki sağlaması için TiO_2 ile kaplama yapılabilmektedir. UV ışığı absorpladıktan sonra TiO_2 hidroksil radikalleri meydana getirebilmektedir. Organik bileşenlerin parçalanması için TiO_2 pigmenti fotokatalizör olarak davranmaktadır. Nano boyutta TiO_2 partiküllerin kristal yapısı, bu partiküllerin UV ışığının yanısıra görülebilir ışığın da absorblamasına izin vermektedir [21]. Ayrıca en çok kullanılan yarı-iletken fotokatalizör özelliğindedir [15], [24].

TiO_2NPs, malzemeye sağladığı dayanıklılık, su geçirmezlik ve aşınmazlık özelliklerden dolayı genellikle boya ve vernikleme endüstrisinde beyazlatıcı kimyasal olarak kullanılırlar [25]. Dünyada her yıl ortalama 3000 ton nano-TiO_2 üretimi yapılmaktadır [23].

Nanopartiküllerin çevresel ortamlara yayılım, transfer ve davranışlarının belirlenmesi için en önemli faktör nanopartiküllerin üretim miktarıdır. Malzemelerin üretim miktarlarından yola çıkılarak çevresel ortamlara ulaşabilecek konsantrasyonlarının tahmininde modelleme çalışmaları yapılmaktadır. Gottschalk vd. [39] yaptıkları çalışmada TiO_2 nanopartikül konsantrasyonunu yüzeysel sularda 21 ng/L ve kanalizasyon sisteminde 4 µg/L olarak tahmin etmişlerdir. Avrupa ve ABD için arıtma çamurlarında tahmin edilen TiO_2 nanopartikül konsantrasyonu 89 µg/kg olmuştur [39].

Kentsel uygulamalar sonucu sentetik olarak hazırlanıp kullanılan nanopartiküllerin sucul ekosistemlere ulaşma süreci ve hızı da önem arz etmektedir. Bu çerçevede Kaegi vd. [40] yaptıkları çalışma ile dış cephe boyalarında kullanılan sentetik TiO_2NPs'in yağışlar ve yüzeysel akış yoluyla yüzeysel su kaynaklarına taşınımını araştırmışlardır. Özellikle yoğun yağışlı hava şartlarında yüksek oranda yüzeysel akışın gerçekleşmesi sonucu sentetik TiO_2NPs'in hızlı bir şekilde yüzeysel su kaynaklarına taşındığını belirlemişlerdir.

Literatürde, TiO_2NPs'in toksisitesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Birçok çalışma olmasına rağmen, boya malzemeleri içerisinde kullanılan bu TiO_2NPs ortamdaki yayılımı ve sirkülasyonu tam anlamıyla bilinmemektedir [41]. TiO_2NPs sucul ortamdaki davranışlarının yüzey alanları ile ilgili olmayıp, suyun pH'sı ve kompozisyonu ile ilgili olduğu belirlenmiştir [31]. Lazic vd. [42] pamuk dokuma uygulamalarında antibakteriyel, kendi kendini temizleme ve UV ışınlarından koruma amaçlı olarak kullanılan Ag ve TiO_2NPs'in biyolojik bozunma üzerine etkilerini araştırdıklarında özellikle TiO_2NPs'in negatif etkisi olduğunu ve pamuk liflerine zarar verdiğini belirlemişlerdir.

2.2 Nanopartiküllerin Farklı Çevresel Ortamlardaki Davranış ve Taşınımı

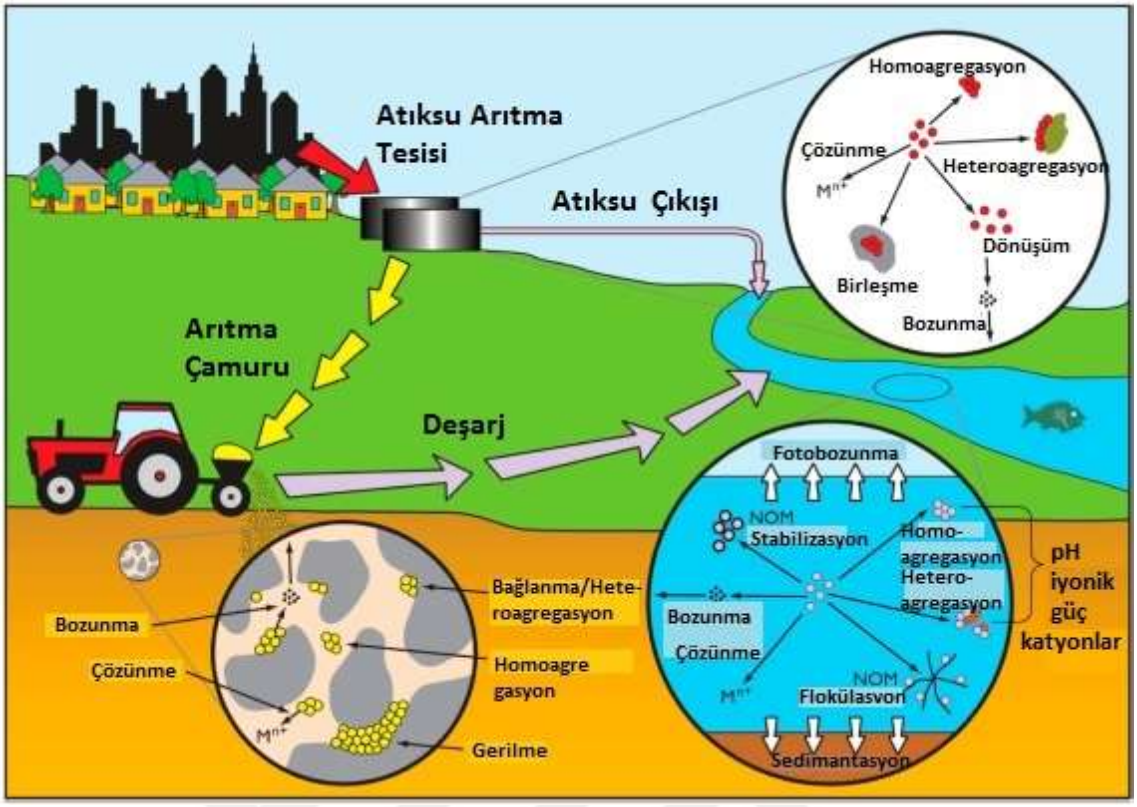
Bir kimyasalın çevresel ortamlardaki davranış ve taşınımı karakteristik özelliklerine bağlı olarak belirlenebilir veya tahmin edilebilir. Bu özellikler genellikle faz

karakteristiği (kaynama noktası, erime noktası, buhar basıncı), çekim kuvveti (hava/su, su/toprak vb.), reaktivitesi (hidroliz, fotoreaktivitesi) ve biyolojik parçalanma hızıdır [21].

Nanomalzemeler, kirlenmiş içme suyu kaynakları veya besin zinciri transferi ile insanlara ulaşabilirler. Noktasal veya noktasal olmayan kaynaklardan çıkan nanomalzemeler sucul ortamlarda serbest kalabilirler. Nanomalzemeler için noktasal kaynaklar, nanomalzeme üretim tesislerinden gelen atıksular, sızıntı suyu arıtma tesisleri ve kanalizasyon sularıdır. Suya salınan naomalzemelerin çoğu, diğer kirleticiler ile nanomalzeme içeren tekstil ürünlerinin kullanımı gibi noktasal olmayan kaynaklardan, bazı kullanılan ürünler (güneş kremi, kozmetik ürünleri, boyalar vb.) ile veya düzenli depolama sahalarından sızma ya da yağmur sonrası yüzeysel akış ile taşınmaktadır. Çoğu nanomalzemeler atıksu içine kaza sonucu salınırlar, bu nedenle atıksu arıtma tesisleri için nanomalzeme deşarjı önemli bir noktasal kaynaktır [43].

Nanomalzemelerin çevresel ortamlarda var olabileceği muhtemel yollar Şekil 2.5'de verilmiştir.

Nanopartiküllerin hava, su ve toprak gibi farklı çevresel ortamlarda davranış, taşınım ve transferi söz konusu ortamlardaki canlı topluluklarının etkileşimleri açısından büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle nanopartiküllerin bu ortamlardaki etkilerini belirleyebilmek için öncelikle nanopartiküllerin nasıl bir davranış sergilediğini belirlemek gerekmektedir. Nanopartiküller, boyutsal fonksiyonları neticesinde her ortamda aynı davranışları göstermemektedir.



Şekil 2.5 Nanomalzemelerin çevresel ortamlardaki yayılım ve dönüşümleri [44]

Nanomalzeme içeren ürünlerin kullanımı bazı taşınım ve transfer proseslerinin oluşmasını sağlamaktadır. Bu taşınım ve transfer prosesleri ile serbest kalan nanomalzemeler, fotokimyasal dönüşümler, oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonları, çözünme, çökelme, adsorpsiyon, desorpsiyon, yanma, biyolojik dönüşümler, aşınma gibi birçok reaksiyona maruz kalmaktadır [45], [46]. Bunlardan başka nanomalzemeler aglomerasyon veya agregasyon ve çökelme proseslerinden de etkilenmektedir [47].

Fotokimyasal dönüşüm proseslerinde, ürün üzerine gelen ışık süzülüp, fotoreaktif nanomalzeme üzerine ulaşabilir, serbest radikallerin veya ürünün diğer bileşenlerinin oluşumunu sağlayabilir. Fotokimyasal dönüşümler, ışıklar hedefe ulaştığında çok hızlı gerçekleşmektedir. Fotokimyasal prosesler nanomalzemeler ile çevresel bileşenler arasındaki etkileşimleri de değiştirebilmektedir [45]. Örneğin; TiO_2'in fotoaktivasyonu çözünmüş organik maddelere bağlanmasını değiştirebilmektedir [48].

Termodinamik şartlar altında malzemeler oksidasyon ve redüksiyon proseslerine yatkındırlar. Bir malzemenin duyarlılığını tahmin etmek için redoks potensiyeli kullanılmaktadır [45]. Redoks reaksiyonları, büyük ölçüde çevresel şartlardan,

indirgenen yükseltgenen kimyasal varlığından, ortam pH'sından, redoks reaksiyonunun gerçekleşmesini sağlayacak olan kimyasal varlığından ve nanomalzeme yüzeyinde dönüşüm hızını düşürebilecek adsorblanmış madde varlığından etkilenmektedir [49].

Çözünme prosesi, yüzey moleküllerinin, serbest iyonik formların, malzeme bileşenlerinin çözünmesini veya çözünmüş bileşenlerin difüzyon transferini kapsamaktadır [45], [50]. Çökelme prosesi ise iyonik türlerin çözünmesi transferi ve çözünmüş veya askıdaki maddelerin reaksiyonu veya çökelmesi sonucu yeni bir katı malzemenin oluşmasıdır [51].

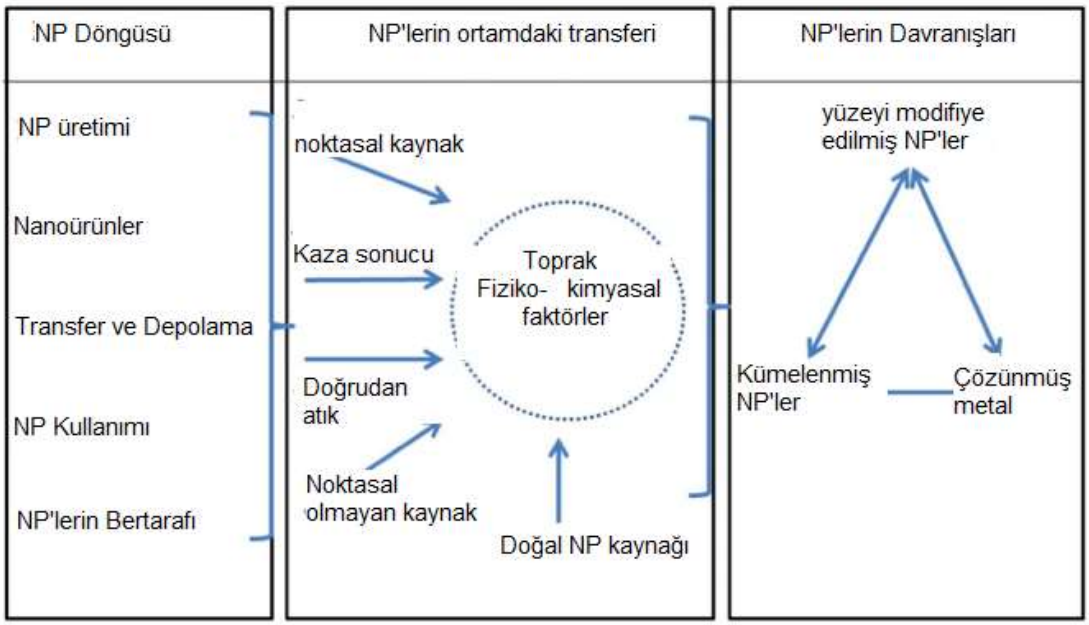
Nanomalzemeler, yüksek reaktiviteleri nedeniyle aglomerasyon ve agregasyon proseslerine maruz kalmaktadırlar [44]. Aglomerasyon; zayıf bağlı partiküllerin, veya yüzey alanları ile birbirine bağlanan karışımların bir araya gelerek yığın oluşturmasıdır. Agregasyon; güçlü bağlı partiküllerin veya daha küçük partiküllerin büyük partiküllere tutunması ile birbirine kaynaşmış partiküllerin bir araya gelmesidir [52]. Agregasyon, partiküller arası kimyasal etkileşimleri ve reaksiyon koşullarını dengede tutmaktadır. Agregasyon, yüzey yükü, partikül boyutu, iyonik kuvvet, pH, çözeltinin katyon kapasitesi, partikül şekli ile kontrol edilmektedir. Nötr yüklü partiküller hızlı bir şekilde bir araya gelmektedir [44]. Agregasyon sebebiyle sistemin toplam serbest enerjisi düşerse, partiküllerin dispersiyonu termodinamik olarak stabil kalmaz ve bir araya gelen partiküllerin boyutları büyüyerek çökelme hızlarında artış görülür [21]. Nanopartiküller arasında çarpışmanın meydana gelme nedenleri arasında Brownian hareketi, şiddetli akım ve farklılık gösteren sedimentasyon etkisi sayılabilmektedir. İlk olarak nanopartiküller küçük boyutları sebebiyle Brownian hareketi yaparlar ve partikül yığın çapları büyür. Ardından şiddetli akımda meydana gelen çarpışmalar ile boyutları 1-10 µm'ye yükselir. Daha sonra sedimentasyon etkisi ile boyutları 10 µm'den daha fazla büyür ve çökelme eğilimi gösterirler [52]. Nanopartiküller elektrostatik kuvvetleri ile Van der Wals etkileşimine karşı koyabildiklerinde çökelmezler. Ayrıca küçük boyutlu nanopartiküller doğal organik maddeler üzerinde adsorplanırlar. Bu adsorpsiyon ile hem nanopartiküllerin askıda kalma özelliğinde artış hem de agregasyon bozulmalarında süreklilikler meydana gelir, böylece nanopartiküllerin çökelmeden süspansiyon içerisinde askıda formda kalması mümkün olur [21].

Adsorpsiyon prosesi; Van der Wals bağları, elektrostatik etkileşimler veya kimyasal bağlar aracılığıyla katı yüzeyde madde tutunmasıdır. Küçük inorganik veya organik moleküllerin kimyasal sorpsiyonu sonrası kolloid stabilitesi elektrokimyasal olarak modifiye olabilir [53]. Partiküller, kirleticileri ya da küçük biyolojik varlıkları bu yolla adsorbe edebilir [54]. Sorpsiyon prosesleri nanomalzeme yüzey yapısında değişiklik oluşturabildiğinden oldukça önemlidir. Doğal su kaynaklarında sıklıkla bulunan doğal organik maddeler nanomalzemeler üzerinde adsorbe olarak malzemenin yüzey özelliklerini değiştirebilmektedir. Yüzey özellikleri değişen nanomalzemelerin aglomerasyon özellikleri de değişmektedir [55]. Bu nedenle nanomalzeme yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon prosesi önemli bir reaksiyondur.

Yanma prosesi; yükselen sıcaklık ile hava reaksiyonu veya malzemenin elementel bileşenlerinin oksidasyonudur [56]. Fuel-oil gibi yakıtlarda bulunan seryumoksit gibi nanomalzemelerin yanması sonucu bu proses meydana gelmektedir [45].

Biyodönüşüm veya biyobozunma prosesleri; nanomalzemenin dönüşümünü veya ürünlerinin değişimini ifade etmektedir [57]. Bu prosesler, yanma prosesi hariç yukarıda sayılan tüm prosesleri içerebilirler. Proseslerin hızı ve oranı, çok hücreli hayvanların mide sindirimi veya mikroorganizmaların enzimatik reaksiyonları gibi farklı biyolojik hücre koşullarına göre değişim göstermektedir [45].

Şekil 2.6'da nanopartiküllerin çevresel döngüsü, davranış ve taşınım süreci şematik olarak özetlenmiştir. Eğer nanopartiküller hava ortamında serbest kalırlarsa, bir aerosol gibi davranarak, çıkış kaynaklarından uzun mesafelere taşınırlar ve sonunda toprak ya da su kaynaklarında depolanırlar. Nanopartiküller su kaynağı bünyesine girdiklerinde, suyun kimyasal özellikleri ve nanopartiküllerin yapısal özelliklerine bağlı olarak, su içerisinde nanopartiküller biraraya gelebilir veya sedimentte çökelebilirler. Sedimentte çökelen NP'ler toprak bünyesinden su akışı ile yeraltısularına taşınırlar [11], [26] [58]. Özellikle toprağın pH, iyonik kuvvet, zeta potansiyeli ve NP'lerin transferinde etkili tekstürüne bağlı olarak NP'ler toprak partikülleri tarafından tutulurlar [59] [11].

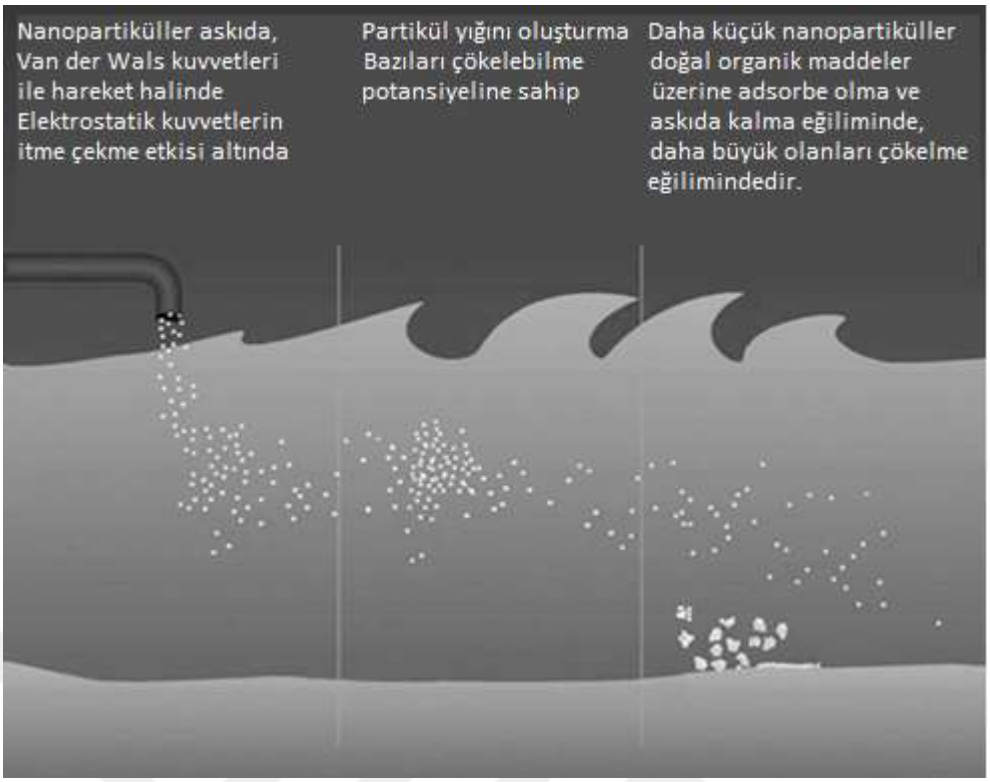


Şekil 2.6 NPs'in çevresel ortamdaki döngüsü, transferi ve davranışları [11]

2.2.1 Sıvı Ortamlarda Nanopartikül Taşınımı

Şekil 2.7'de birincil kuvvetlerin etkisi ile nanopartiküllerin sıvı ortamdaki davranışlarını gösteren bir model yer almaktadır [21]. Nanopartiküller çok küçük boyutları sebebiyle çözelti içerisinde ilk olarak yayıldıklarında askıda kalma eğilimindedirler. Ancak çözelti içerisinde meydana gelen reaksiyonlar sonucu nanopartiküller çökelme eğilimine geçebilmektedirler.

Sıvı ortama verilen nanopartiküller ilk olarak süspansiyon oluştururlar ve süspansiyon içinde askıda halde bulunurlar. Daha sonra, Van der Wals kuvvetlerinin etkisi ile fiziksel sorpsiyon sonucu adsorbe olup, elektrostatik kuvvetler ile birbirlerine itme ve çekme kuvveti uygularlar. Van der Wals kuvvetleri ile fiziksel adsorpsiyon inhibe olmasına rağmen nanopartiküller agregasyon özellikleri ile biraraya gelerek boyutları büyür. Bu daha büyük boyutlu nanopartiküllere "partikül yığını" ismi verilmektedir. Süspansiyon içinde bazı nanopartiküller agregasyon etkileşimi ile partikül yığını oluşturma eğiliminde iken bazıları çözünme eğiliminde olabilirler. Partikül yığınlarının boyutları büyüdükçe süspansiyon içerisinde askıda kalma özellikleri azalıp, yerçekimi kuvvetinin etkisi ile çökelebilirler [21].



Şekil 2.7 Birincil kuvvetlerin etkisi altında solüsyon içindeki nanopartiküllerin davranış ve taşınımları [21]

Sıvı ortamda nanomalzemelerin özellikleri ise zaman ve ortama bağlı olarak değişim eğilimdedir. İyonik kuvvet, biyokimyasal oksijen ihtiyacı, sertlik, alkalinite, pH, organik madde varlığı ve kompozisyon sucul ortamlarda nanomalzeme davranışını değiştiren bazı hidrolojik parametrelerdir. Ayrıca, çözünmüş iyonik çözelti ve pH nanomalzeme agregasyonunda önemli rol oynamaktadır. Doğal organik madde miktarı, pH, iyonik kuvvetteki farklılıklar ve deniz suyundaki yüzey aktif maddeler nanomalzemelerin performans ve agregasyonu üzerinde önemli bir etkiye sahiptir [43].

2.2.2 Hava Ortamında Nanopartikül Taşınımı

Wiesner vd. [46]'ne göre nanopartikül davranışlarını daha iyi anlamak için atmosferde taşınım, difüzyon, aglomerasyon ve kuru/ıslak birikim gösteren ultra ince partiküller ile kıyaslamak gerekmektedir. Ancak, bazı nanopartiküller yüzey kaplamaları nedeniyle farklı davranışlar göstermektedir. Aitken vd. [60]'ne göre aerosol davranışları eylemsizlik, yer çekimi ve difüzyon kuvvetleri ile kontrol edilmektedir. Mikro boyutlardaki partiküller için ise eylemsizlik ve yer çekimi kuvvetleri hakim olmaktadır. Boyutlar küçüldükçe difüzyonel kuvvetler baskın hale gelir ve partiküller gaz veya buhar

gibi davranırlar. Partikül çapı dizfüzyon hızı ile ters, yer çekimi kuvveti ile doğru orantılıdır.

Hava akımında partiküller 3 grupta görülmektedirler;

- Küçük boyutlu partiküller (<80 nm) hava akımında kısa sürede partikül yığını oluşturanlar
- Orta boyutlu partiküller (>80 nm ve <2000 nm) kuru/ıslak birikim yoluyla hava akımında günler ya da haftalarca kalanlar
- Büyük boyutlu partiküller (>2000 nm) yer çekimi kuvveti ile çökelebilenler [61]

Biwas ve Wu [62] 0,1-10 µm boyutlara sahip partiküllerin atmosferde uzun süre kalıcı olduğunu bulmuşlardır. Daha küçük boyutlu partiküllerin ise büyük partiküller ile kısa süre içerisinde hızlı bir şekilde koagüle olması ve yarı uçucu bileşenlerinin buharlaşması sonucu atmosferde kaldıkları zaman dilimi daha kısa olmaktadır. Fakat, nanopartiküller aglomera oluşturmuş halde atmosferde günler ya da haftalarca kalabilirler ve uzun mesafeli atmosferik taşınımları mümkün olabilmektedir. Bir araya gelmiş nanopartiküllerin hava akımında yeniden askıda hale geçmeleri genellikle kolay değildir [61].

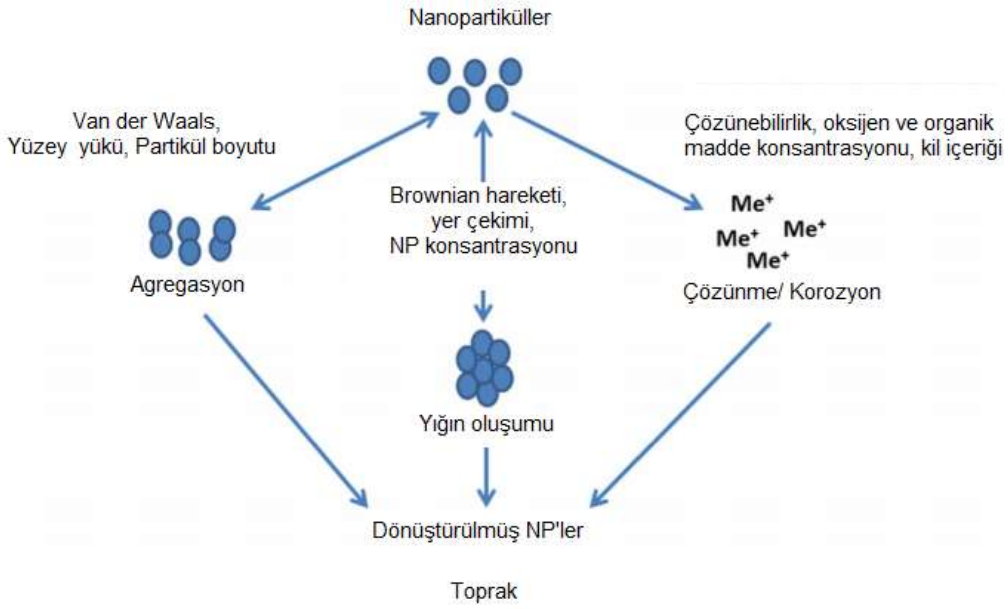
2.2.3 Katı Kütle Üzerinde Nanopartikül Taşınımı

Nanopartiküllerin toprağa geçiş yolları, topraktaki filtrasyonu, taşınım ve davranışları önem arz etmektedir. Çünkü nanopartiküllerin topraktaki konsantrasyonu hava ve su ortamlarına göre daha yüksektir [63].

Nanopartiküllerin toprağa ulaşma yolları, nano ürün üretimi, atıksu arıtma tesislerinden çıkan biyolojik arıtma çamurları, kazalar sonucu veya nanopestisit uygulamaları ile gerçekleşmektedir [64].

Şekil 2.8'de görüldüğü gibi toprakta var olan doğal kolloidal maddelerin yüksek spesifik yüzey alanları nedeniyle, nanopartiküller taşınımlarını sağlayan bu maddelerin yüzeyine adsorbe olurlar. Kolloidal maddelerin yüzeyi çoğunlukla negatif yüklüdür ve elektrostatik etkileşim ile pozitif yüklü nanopartiküller bu maddelerin yüzeyine adsorblanırlar. Ortamda çözünmüş organik maddeler (humik asit, fülvik asit vb.)

bulunduğunda, nanopartiküllerin kolloidal stabilitesi uzun mesafeler boyunca artmaktadır [64], [65]. Osmotik basıç altında adsorbe olmuş humik asitin şişkinliğinin artması ve güçlü yapısal stabilizasyonu nedeniyle nanopartiküller ile kaplanan humik asitin stabilitesinde artış meydana gelmektedir [66]. Nano-oksitler ile kaplanan humik asitin çözelti içerisinde kolayca dağılabilmesi veya askıda kalabilmesi zeta potansiyelinde düşüşe neden olmaktadır [67]. Toprak ile nanopartiküller arasında meydana gelen çarpışma ve birikim etkisi ile nanopartiküllerin hareketliliği azalabilmektedir [68]. Toprak bünyesinde nanopartiküllerin taşınımı ve depolanması iyonik kuvvet ve organik madde içeriği gibi birçok faktörden etkilenmektedir. Ayrıca bu etkileşimleri sağlayan kuvvetler Van der Waals kuvveti ve elektrostatik çift tabakadır [69].



Şekil 2.8 Nanopartikül için çözünme ve korozyon prosesleri süresince ve yığın oluşumunun şematik gösterimi [11]

Toprak bünyesinde nanopartiküllerin taşınımı ile ilgili çok az sayıda çalışma mevcuttur. Bu çalışmalar incelendiğinde; TiO_2 ile kirlenmiş toprak üzerinde yapılan analizler ile nanopartikülün 41,3 cm'den 370 cm'ye kadar ilerlediği belirlenmiştir ve bu durumda nanopartiküllerin yeraltı sularını kirletme potansiyeli ortaya konmuştur [70]. Nanopartiküller ile kaplanan organik ve inorganik bileşenlerin, nanopartikül taşınım ve hareketliliğini arttırabildiği belirtilmiştir [71]. Toprak bünyesinde bio-aktivite, kimyasal değişimler, kolloidal stabilite ve Ag nanopartikül miktarına bağlı olarak Ag NP'lerin bir

çok organizma üzerinde toksik etkisi olduğu anlaşılmıştır [72]. Son yıllarda yapılan bir başka çalışma ile toprağın organik madde içeriği, pH, iyon değişim kapasitesi, iyonik kuvveti gibi özelliklerinin AgNPs'in taşınımını ve hareketliliğini arttırdığı görülmüştür [73].

Partiküllerin yüzey yükü, su veya toprak gibi ortamın iyonik kuvvetine bağlıdır. Yüksek pH değerlerinde, TiO_2NPs negatif yüklüdür ancak NP'lerin yüzey yükünü azaltarak ve partikül yığınlarının homojenliğini arttırarak, çözünmüş katyonikler bu yükün nötralize olmasına yardımcı olurlar. Özellikle kalsiyum gibi +2 değerlikli katyonlar büyük partikül yığınları üzerinde etkilidir [74].

Ayrıca pozitif yüklü NP'ler montmorillonite gibi negatif yüklü yapılar üzerinde kolaylıkla adsorbe olabildikleri için NP'ler su, toprak ya da sedimentasyon gibi ortamlarda partikül yığınlarının heterojen yapısı ortaya çıkmaktadır [75]. Kil malzemesi üzerine adsorblanan NP'ler kilin davranışında da değişimler ortaya koyacaktır.

Nanomalzemeler boyutları nedeniyle toprak bünyesinde Brownian difüzyonuna maruz kalırlar. Yüksek yayılma potansiyelleri çarpışma oranlarını arttırdığı için difüzyon yolu ile kolaylıkla bağlanmaları mümkün olmaktadır. Nanomalzemelerin taşınımları süresince, nanomalzeme davranış ve biyoyararlılığını etkileyen agregasyon, aglomerasyon, çözünme ve sorpsiyon gibi birçok proses meydana gelmektedir [76].

2.3 Nano Atık Oluşumu ve Yönetimi

Nanoteknolojinin insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla yapılacak çalışmaların merkezinde çevreye verilecek nano malzemelerin mevcut ve gelecekteki kaynakları ve miktarlarının belirlenmesi ve üretim aşamasından atık bertaraf aşamasına kadarki süreçte nano malzemelerin ne gibi değişikliklere uğradığının belirlenmesi çalışmalarının yer alması gerektiği görülmektedir. Buna bağlı olarak nano malzemelerin taşınım mekanizmaları, biyokimyasal dönüşümleri ve çevresel davranışları üzerine yoğunlaşan çalışmaların yapılması gerektiği ortadadır.

Teknolojinin her alanında olduğu gibi nanoteknoloji alanında da gerek malzeme üretimi ve geliştirilmesi sırasında ortaya çıkan atıklardan, gerekse üretilen malzemelerin faydalı kulanım ömrü sonunda oluşan atıklardan kaynaklanan bir atık sorunu ortaya

çıkmaktadır. Bu atıkların özelliklerine uygun bir şekilde toplanıp bertaraf edilmesi çevre ve insan sağlığının korunması açısından oldukça önemlidir. Atık bertarafında dünya genelinde düzenli depolama yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu sebeple, piyasadaki ürün miktarları ve türleri çok hızlı bir şekilde artmakta olan nano malzemelerin de yaşam döngülerinin depo sahalarında son bulacağı söylenebilir. Dolayısıyla, nano malzemelerin depo sahalarında atık ayrışma prosesleri ve sızıntı suyu ve katı atık özellikleri üzerindeki etkileri, saha tabanından geçiş ve yüzeysel sulara karışma potansiyeli açısından değerlendirilmesi gerekmektedir. Mueller ve Nowack [77] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada üretilen nanomalzemelerin %50'sinin nihai olarak düzenli depo sahalarında bertaraf edileceği ön görülmektedir.

Nano malzemelerin birçok uygulamadaki mevcut ve tahmini kullanım oranları, nanopartiküllerin su kaynaklarında yeni bir atık kaynağı olarak ortaya çıktıklarını göstermektedir [25].

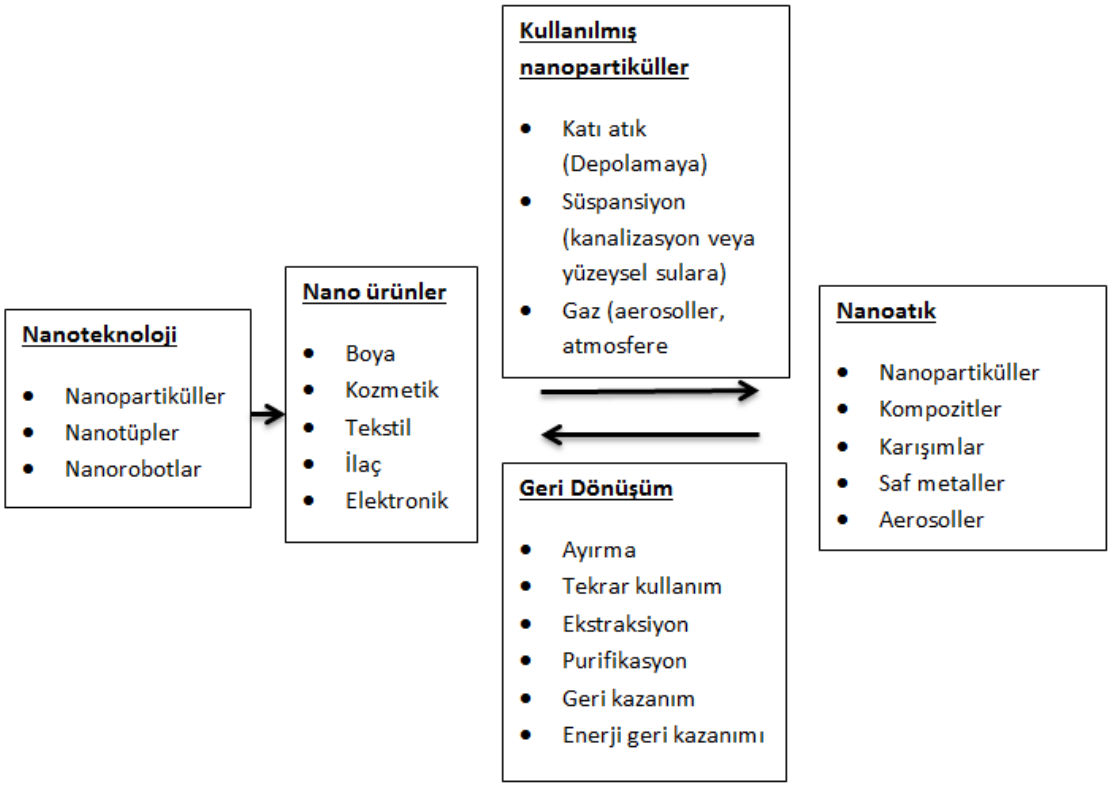
Nano malzeme üretim proseslerinde atık oluşum oranlarının da çok yüksek olduğu görülmüştür. Fulleren üretimi ile kullanılabilir malzemenin sadece %10 oranında olduğu, geri kalan kısmın ise bertaraf edilmesi gereken atık olarak kaldığı belirtilmiştir [78].

Üretimde kullanılan nanomalzemelerin bazılarının, biyolojik sistemler içine girişi kontrol edilememektedir. Ayrıca bu malzemelerin, bu sistemler içindeki davranış, taşınım ve etkileşimleri hakkında literatürde yeterli veri bulunmamaktadır. Son yapılan bilimsel çalışmalar, nanomalzemelerin insanlar ve biyolojik sistemler için yararlı olmadığını göstermiştir [5].

Çevresel sistemlere nanomalzeme girişinin tek ve en önemli yolu nano atıklardır. Su, toprak ve hava gibi çevresel ortamlarda bu nano malzemelerin kontrolsüz olarak serbest kalması, nano atık kavramını ortaya koymaktadır. Nano atıklar, toprak kirliliği yanısıra yüzey ve yeraltı su kaynaklarının kirlenmesine sebep olacaktır. Bu durum, su kaynaklarının uzun vadede sadece güvenliğini tehdit etmekle kalmayıp, aynı zamanda nano malzemelerin geniş coğrafi alana yayılabilmeleri, yüksek arıtma maliyetleri, iyileştirme için uygun teknolojileri ve kirlenmiş alanları belirlemek için izleme araçları eksikliği nedeniyle kaynakların yeniden kullanılabilir hale gelebilmesini de imkansız hale

getirebilecektir. Örnek olarak; yakıtlarda seryum oksit nano partiküllerinin infüzyonu ile katalizör ve kayganlaştırıcı gibi bazı katkı maddelerinin performansları artmaktadır. Bu nedenle küresel ölçekte, bu maddelerin yakıtlarda kullanımında bir artış mevcuttur. Genel olarak, bu yakıt katkı maddeleri hava, su ve toprak gibi sistemlerin çeşitli atık akımlarında emilmeleri muhtemeldir. Sonuç olarak, kanalizasyon drenaj sistemleri veya araçlardan kaynaklanan kaçaklar, kullanım sırasında dökülmeler ya da yüzeysel akış ile sucul ve karasal sistemlerde son bulacaklardır. Hem noktasal hem de noktasal olmayan bu kaynaklar nano atıklar ile ilgili ciddi bir kaygı uyandırmaktadır [5].

Ancak, nano atıkların güvenli bir şekilde taşınması ve bertarafı konuları gelişmemiştir. Bu bölümde nano atık yönetimindeki zorluklara değinilmiştir. Nanomalzeme üretimi üzerine ortaya çıkan eğilimler, nanoürünlerin ticarileşmesi, nano bilim ve nano teknoloji alanında çalışan enstitü ve şirketlerin eksponansiyel olarak büyümesi nano atık yönetim sisteminin ortaya konmasını zorunlu kılmıştır. Şekil 2.9'da görüldüğü gibi çevrede serbest kalan nanomalzeme miktarının, üretimin ve nano atık akımının artışı bu parametrelerin karmaşıklığını tetikleyebilmektedir.



Şekil 2.9 Nano atık oluşum süreci [25]

Şimdiye kadar, nanoteknoloji ile ilgili endüstriyel proseslerden kaynaklı nano atık üretim miktarları, ya da tüketim sonrası atık akımlarından ne ürün kategorisinde ne de sanayi sektöründe üretilen nano atık miktarları üzerine yayınlanmış istatistik yoktur. Bu durum, günümüzde ve gelecekte çevreye kontrolsüz olarak yayılan nano atık miktarını belirlemek için ticarileşen nano ürün üretim potansiyelinin incelenmesi gerektiği anlamına gelmektedir [5].

Şekil 2.9'da nano atık oluşum süreci basitleştirilmiş olarak verilmiştir. Nano atıklar, nano malzeme içeren atık gruplarını; üretim, depolama veya dağıtım aşamalarında ortaya çıkan nano ölçekteki sentetik yan ürünleri; kullanım ömrünü tamamlamış nanoteknolojik malzeme veya ürünleri; ve borular, koruyucu giysiler gibi nano malzemelerle kirlenmiş maddeleri ifade etmektedir. Nanoteknoloji içeren pek çok ürün günümüzde piyasada yer almış olmasına rağmen, bu ürünlerin faydalı kullanım ömrünü tamamladıktan sonra ne şekilde toplanıp bertaraf edileceği ile ilgili herhangi bir bilgi mevcut değildir [79].

Nanoteknoloji ürünlerinin geliştirilmesi araştırmaları ile ilgili son yıllarda çok sayıda çalışma yapılmış olmasına rağmen, nanoteknoloji ürünlerinin geliştirilmesi aşamalarında ortaya çıkan nano atıklarla ilgili çok sınırlı bilgi mevcuttur. Ancak nano atıklar, nano malzemelerin çevresel ortamlara girişine sebep olan en önemli kaynak olarak görülmektedir [79].

Nanomalzemeler yararlı kullanım ömürleri sonunda atık haline geldikleri gibi, nano ürün üretim sırasında da yüksek oranda atık oluşumu söz konusudur.

Sonuç olarak, üretim, kullanım ve tüketim aşamalarında ortaya çıkan nano atıkların yönetimi açısından bu atıkların öncelikle tanımlanması, miktarlarının belirlenmesi, sınıflandırılması ve geri kazanım/bertaraf alternatiflerinin geliştirilmesi ve nano atık yönetiminin gelişmesine katkı sağlayabilecek farklı alternatiflerin değerlendirilmesi gerekmektedir [79].

Nano atıklar 4 formda ortaya çıkabilir:

- Üretim noktasında ortaya çıkan saf nano malzemeler,
- Nanomalzemelerle kirlenmis yüzeyler veya maddeler (konteynerler, kişisel koruyucu giysiler, vb),
- Nanomalzeme içeren sıvı süspansiyonlar,
- Nanomalzeme içeren katılar

Tüketicilerin kullanmış oldukları nanomalzeme içeren ürünlerin, faydalı kullanım ömrünü doldurması sonucu atık haline gelen bu maddeler atıksu ve içme suyuna yayılarak arıtma tesislerinde problemler meydana getirdiği yapılan bazı çalışmalarla belirlenmiştir; Leppard vd. [80] standart atıksu arıtma teknolojilerinde nano malzemelerin çıkış sularında gideriminin mümkün olmadığını belirlemişlerdir. Westerhoff vd. [81] nanomalzemelerin içme suyundan gideriminde mevcut arıtma sistemlerinin yetersiz olduğunu ve mevcut sistem ile giderim verimlerinin % 0 – 40 aralığında kaldığını hesaplamışlardır. Zhang vd. [82] metal oksit nano partiküllerinin içme suyu arıtma sistemlerinde giderimin araştırılmasında nano partiküllerin çökelme yoluyla sudan etkin bir şekilde giderilemediğini belirlemişlerdir. Kaegi vd. [83] yaptıkları çalışmada pilot ölçekli bir atıksu arıtma tesisine giren AgNPs'in davranışlarını

incelediklerinde, AgNPs'in % 85'nin aktif çamur sisteminden giderilmeden doğrudan çamur ile atıldığını bulmuşlardır. Musee vd. [84] metal ve metal oksit nanopartiküllerin biyosorpsiyon sonucu çok büyük bir oranda atıksu arıtma tesislerinden çıkan arıtma çamurları içerisinde bulunduğunu tespit etmişlerdir. Zhou vd. [85] 300-400 nm boyutlardaki ZnO ve TiO_2 NPs'in atıksu ile 4,5 saat süresince muamele edildiğinde biraraya gelen yığınlar oluşturarak atıksu içerisinde oldukça stabil olarak varlıklarını sürdürdüklerini belirlemişlerdir.

Nano atık olarak düzenli depo sahalarına gelebilecek atık miktarının belirlenmesi oldukça zordur. Bunun başlıca sebepleri;

- Nano malzeme uygulamalarındaki farklılıklar,
- Üretim miktarlarındaki değişimler
- Kullanım alanlarının genişliği

olarak sıralanabilir.

Nanomalzemelerin üretim, dağıtım ve tüketim aşamaları arasındaki kompleks ilişkiler sebebiyle atık olusumunda da önemli artışlar ortaya çıkmaktadır.

Şu ana kadar nano atık miktarları ile ilgili herhangi bir veri mevcut değildir. Bu sebeple nano atık miktarları üretilen nano malzeme miktarları ile ilişkili olarak tahmin edilmektedir. Nanoteknoloji uygulamalarının çok geniş bir alana yayılmış olması mevcut ve gelecekte oluşması muhtemel nano atık miktarlarının tahminini oldukça güçleştirmektedir. Eldeki mevcut sınırlı verilere dayanarak nano atık miktarları ile ilgili olarak 4 sonuç çıkarılabilir:

- Mevcut bilgiler nano malzeme üretiminin gelecek yıllarda farklı alanlarda önemli ölçülerde artacağını göstermektedir. Bu artış, nanomalzemelerin farklı atık grupları ile ekolojik sistemlere yayılma potansiyelini arttırmaktadır.
- Nano malzeme üretimi ile ilgili verilerin eksikliği sebebiyle ülkeler bazında ve dünya çapındaki üretim miktarları doğru bir şekilde belirlenemediğinden nano atık miktarları da doğru tahmin edilememektedir.

- Makro ölçekteki kimyasallarla karşılaştırıldığında nano malzeme üretim miktarları düşük olmasına rağmen, insan ve çevre sağlığı üzerindeki potansiyel tehlikeleri sebebiyle önem taşımaktadırlar.
- Eldeki mevcut veriler gerçek değerler yerine maksimum üretim miktarlarının tahmininden ibarettir.

Nano atıkların birbirleri ile ilişkilerini ortaya koymak oldukça zor olduğundan, nano atıkların kesin olarak sınıflandırılmaları mümkün olamamaktadır. Buna rağmen, nano atıklar muhtemel olarak tehlike ve risk derecelerine göre Çizelge 2.5'de sınıflandırılmıştır.

Hem bugün hem de gelecekte etkili ve verimli nano atık yönetiminin gelişmesi gerekmektedir. Hem üretilen ürün miktarının artması hem de geniş coğrafi alanlara yayılması nedeniyle iyi ve etkin bir nano atık yönetim planı gerekmektedir [5].

Çizelge 2.5 Nano atıkların tehlike ve risk derecesine göre sınıflandırılması [5]

Nano Atık Sınıfı	**Tehlike Derecesi**	**Risk Derecesi**	**Açıklama**	**Atık Kaynakları**
Grup I	Non-toksik	Çok Düşük-Yok	Özel bir bertaraf yöntemi gerekli değil	Güneş panelleri, hafıza çipleri, parlatıcılar
Grup II	Zaralı veya tehlikeli	Düşük-Orta	Taşıma, depolama proseslerinin güvenliği açısından toksisite testlerinini gerçekleştirilmelidir.	Boya ve kaplamalar, parlatıcılar, ekran panelleri, güneş panelleri
Grup III	Toksik – Çok Toksik	Orta-Yüksek	Atık yönetim sisteminde tehlikeli atıkların yönetimi de ele alınmalıdır.	Gıda ambalajları, gıda katkıları, kişisel bakım ürünlerini içeren atıksular, pestisitler
Grup IV	Toksik – Çok Toksik	Yüksek	Atıklar tehlikeli atık sahlarında bertaraf edilmelidir.	Boya ve kaplamalar, kişisel bakım ürünleri, pestisitler, vs.
Grup V	Yüksek Derecede Toksik	Yüksek - Çok Yüksek	Sadece tehlikeli atık sahalarında bertaraf edilmelidir.	Pestisitler, güneş kremleri, fulleren içeren süspansiyonlar

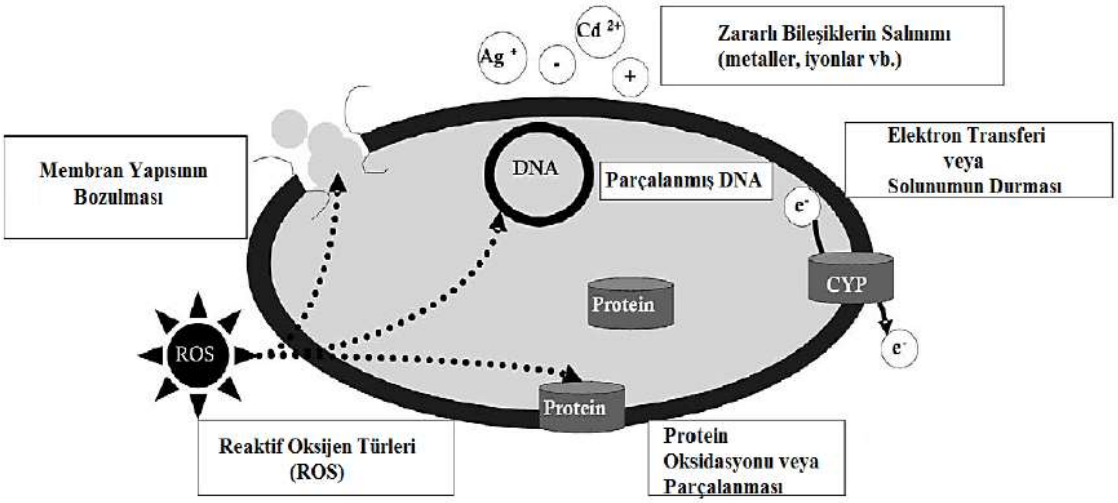
2.4 Nanopartikül Toksisitesi

Toksisite partikülün boyutuna, şekline ve kimyasal kompozisyonuna bağlıdır. Partikül boyutu küçüldükçe, yüzey alanı genişler. Genişleyen yüzeye potansiyel müdahale etkisi artar. Örneğin mikro boyutlarda inert olan TiO_2, nano boyutlarda hem prokaryotik hem de ökaryotik hücrelerde reaktif oksijen türlerin oluşumuna neden olarak hücrelere zarar verir [21].

Nanopartiküller solunum, dolaşım ve hücre içi etkileşim ile canlıya ulaşabilir ve bazı risklere sebep olabilir. Ortamda var olmasına bağlı olarak nanopartiküller canlı bünyesinde birikebilir. Organizma bünyesindeki birikim besin zinciri yoluyla diğer organizmaları ve insanları etkileyebilir. Ayrıca, nanopartiküller ortam şartlarına ve kimyasal bileşenlere bağlı olarak var olan toksik bileşenlerin etkisini arttırabilir ya da canlı besin alım mekanizması üzerine toksik etkilerde bulunabilir.

Nanoteknolojinin günlük hayatı kolaylaştıran yararları dolayısıyla giderek artan kullanımları sonucu, kontrolsüz bir şekilde çevresel ortamlara yayılımı nedeniyle insan ve çevre sağlığı üzerine olumsuz etkileri de bulunmaktadır [86]. Küçük boyutları ve geniş spesifik yüzey alanları nedeniyle, daha büyük boyutlu malzemelere kıyasla, hücrelere nüfuz eder, biyolojik hücre duvarlarından geçer ve serbest radikaller ve reaktif oksijen türleri üretirler [87]. Nanopartiküllerin toksik etkileri henüz tam olarak belirlenememesine rağmen bazı olası toksik etkileri Şekil 2.10'da görüldüğü gibi membran yapısının bozulması, protein oksidasyonu veya parçalanması, DNA hasarı, genotoksik etkileri, enerji transferinin gerçekleşememesi, reaktif oksijen türlerinin meydana gelmesi ve bazı toksik bileşenlerin serbest kalmasıdır [88].

Örneğin; AgNPs birden fazla mekanizma ile toksisiteye sebep olabilmektedir. Morones vd. [89] yüzeye yapışan AgNPs'in membran özelliklerini değiştirebildiğini ve böylece, hücrenin geçirgenliğini ve solunumunu olumsuz yönde etkilediğini belirtmişlerdir. AgNPs bakteri hücresine penetre olarak DNA hasarlarına yol açabilmektedir.



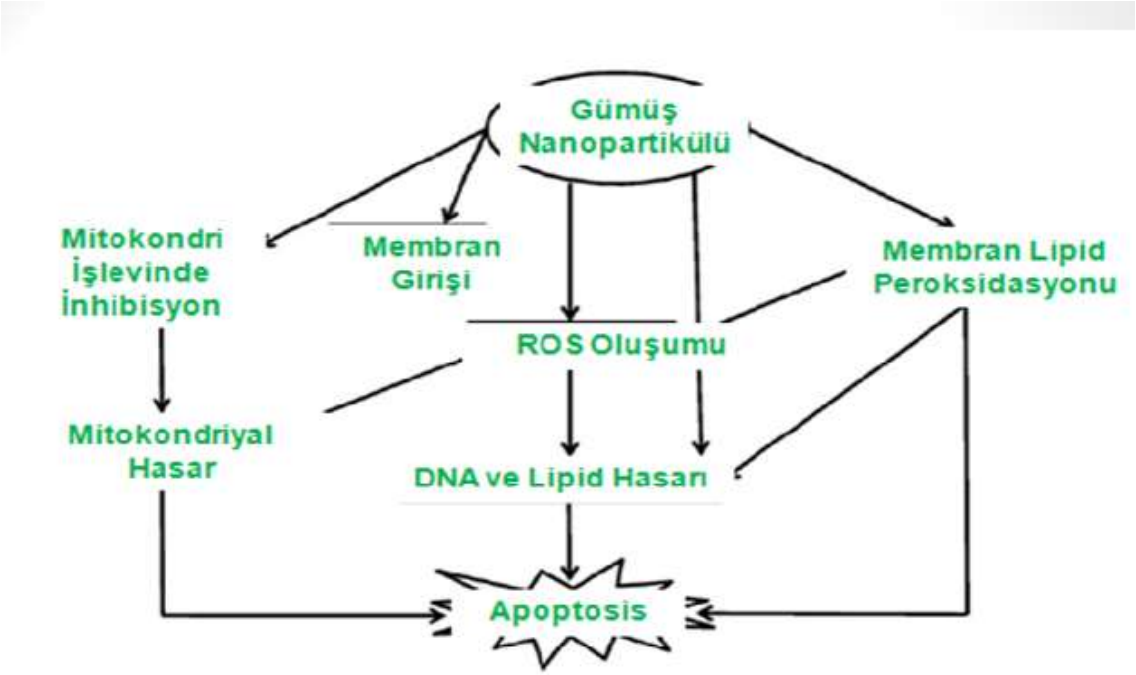
Şekil 2.10 Nanopartiküllerin bakteriler üzerine olası etkileri [88] [90]

Çizelge 2.6'da tekstil, kozmetik, boya, gıda gibi endüstrilerde kullanılan nanopartiküllerin olası etkileşimler sonucu çevrede ve insanda yaratabileceği etkiler verilmiştir. Nanomalzeme yüzey alanı, nanomalzeme toksisitesinde önemli bir faktördür. Çünkü nanopartiküllerin biyolojik sistemler ile etkileşimi nanomalzeme yüzeyi ile gerçekleşir. Nanomalzemelerin epitelyum hücrelere geçebildiği bilinmektedir. Boyut ve yüzey özelliklerinin bir fonksiyonu olarak vücudun diğer bölümlerine de yayılabilirler. Nanomalzemeler farklı biyomoleküller özellikle proteinler ile temas ettiğinde, özellikleri değişir ve nanomalzemelerin biyolojik dağılımını ve hücreler ile etkileşimini değiştirir. Ayrıca, vücut içerisinde nanomalzeme varlığı, farklı tuz konsantrasyonları ve çeşitli pH değerleri, süspansiyonda nanomalzeme aglomerasyonuna (yığılmaya) yol açabilir.

Çizelge 2.6 Çeşitli endüstrilerde kullanılan nanopartiküllerin insana ve çevreye olası etkileri [91]

Dönüşüm prosesi	Etkilenen nanopartikül	Yaşam döngüsü aktivitesi	Partikül dönüşümü	Olası sonuçlar
Oksidasyon	Ag	Yıkama	O_2 oksidasyonu, çözünme	Toksisitede artış
	TiO_2	Havuz suyuyla temas	Yüzey değişimi	Partikül stabilitesinde değişim
Nanopartikül salınımı	Ag, TiO_2	Terleme ve aşınma, terleme ve yıkama	Ag salınımı	Terin pH'sının salınıma katkıda bulunması Fiziksel stresin partiküllerin hareket haline geçmesine neden olabilmesi Diğer yollara nazaran daha küçük çaplı bir maruziyet
UV ışın saçımı	TiO_2	Havuz suyuyla temas	İyon değişimi	
	Ag	Güneşte kullanım	Yüzey değişimi	Nanopartikül kaplamada kırılmalar
	TiO_2	Güneşte kullanım	Yüzey değişimi	Nanopartikül kaplamada kırılmalar
Çözünme	Ag	Yağmur suyuyla temas	İyon değişimi	Toprağa sızma, toksisitenin artması
	Ag Zeolit	Yağmur suyuyla temas	İyon değişimi	Toprağa sızma, toksisitenin artması
	ZnO, SiO_2	Yağmur suyuyla temas	İyon değişimi	Toprağa sızma, toksisitenin artması
Yakma	CNT	Atık yakma	İmha	İleride CNT'lerin tekrar arıtılması ihtiyacı
	Nanopartikül kaplamaları	Atık yakma	Organik kaplamanın çıkarılması	Kaplamanın zarar görmesi
	Ag	Atık yakma	Oksidasyon	Oksitlenmiş partiküller
Birikim	TiO_2	Atık yakma	Birikim	Bileşimlerin termal stabilitesinde azalma
Gıdada kullanılan nanopartiküllerin olası etkileri				
Çözünme	Ag, ZnO, SiO_2	Sindirim sonrası mide-bağırsak sistemi	Asidik ortamda enzimlerle etkileşim	Bilinmiyor
Faz değişimi	Ag	Sindirim sonrası mide-bağırsak sistemi	Sülfidasyon, AgCl kompleksleri oluşumu	Bilinmiyor
Fiziksel değişme	Ag	Ağızdan sindirim	Cl, S ile yığılma, kompleks oluşturma	Karaciğer hasarı (fareler)
Gıda paketlenmesinde kullanılan nanopartiküllerin olası etkileri				
Çözülme	Ag	Gıda depolama	İyon değişimi	Ag iyonlarının paketten gıdaya geçmesi
UV ışın saçımı	TiO_2	Gıda depolama	Yüzey değişimi	Bilinmiyor

Ag nanopartikül kullanımı her geçen gün artmasına rağmen, AgNPs'inin genotoksisitesi ile ilgili bilgilerimiz sınırlıdır. Diğer bir yandan küçük boyutlardaki metaller antimikrobiyal özellikleri ve daha stabil yapıda olmaları nedeniyle ilk keşfedildikleri zamandan bu yana pek çok antimikrobiyal proses ve ürünün temel bileşeni olmuşlardır. Şekil 2.11'de AgNPs'in hücre yapısına girişi ile hücrede meydana getirdiği hasarların oluşumu görülmektedir. Daniel vd. [92], Lankoff vd. [93]'nin yaptıkları çalışmalara göre AgNPsi; ROS üretimi, Sitokininlerin salınımı, DNA hasarı, Apoptoz ve Nekrozis oranını arttırır ve hücrenin döngüsel işleyişini bozmaktadır.



Şekil 2.11 Ag Nanopartikülü ile indüklenen Genotoksisite ve Sitotoksisitenin Olası Mekanizması [94]

AgNPs'in bazı organizmalar üzerine toksik etki gösterdiği konsantrasyonlar şunlardır; *Vertebrates Zebrafish embryo* türü için 72 saat maruz kalma süresinde 10-20 ppt [95], Zebrafish türü için 48 saat maruz kalma süresinde 1000 mg/L [96], *Caenorhabditis elegans* türü için 72 saat maruz kalma süresinde 0,5 mg/L [97], *Nitrifying bacteria* türü için 18 saat maruz kalma süresinde 1 mg/L [98], *Pseudomonas Fluorescens* türü için 24 saat maruz kalma süresinde 0-2000 ppb [99].

TiO_2NPs'in toksik etkileri üzerine yapılan bazı çalışmalarda; TiO_2 nanopartikül konsantrasyonunun 3 µg/mL'den 600 µg/mL'ye artması *mouse fibroblast cells* türleri üzerine toksik etkilerin görünmesine neden olmuştur [100]. *Vibria fischeri*, *Escherichia*

coli ve *Bacillus subtilis* türleri büyümesine inhibisyon etkisi gösteren TiO_2 nanopartikül konsantrasyonları sırasıyla 20 g/L [101], 5 g/L ve 1 g/L [102]'dir. *Desmodesmus subspicatus* isimli yeşil alg türü üzerine TiO_2 nanopartikül için 72 saat maruz kalma süresinde toksik konsantrasyon 44 mg/L olarak belirlenmiştir [103].

2.5 Nanopartiküllerin Çevresel Etkileri Üzerine Yasal Düzenlemeler

Günümüzde nanopartiküller çevresel etkileri bakımından tehlikeli atık olarak herhangi bir yasal düzenleme bulunmamaktadır. Breggin ve Pendergrass [104] yayınladıkları raporda, nanoteknolojik ürünlerin kullanım ömürlerinin bir sınırı olduğunu vurgulamışlardır.

Ülkemizde; nanomalzemelerin çevresel etkileri üzerine herhangi bir düzenleme ve yönetmelik bulunmamaktadır. Avrupa Birliği ve Amerika dahil olmak üzere dünyanın gelişmiş ülkeleri bu konuda araştırmalar yapmakta, Türkiye'de AB üyelik müzakere sürecinde bir ülke olduğu için, standartlar ve direktifler yayınlanınca bunların ülkemiz şartlarına uyumlaştırılması Çevre, Sanayi ve Ticaret ve Çalışma ve Sosyal Güvenlik Bakanlıkları için kaçınılmaz olacaktır. Fakat mevcut olan REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals - Avrupa Birliği Kimyasallar Politikası), kimyasalların kaydı, değerlendirilmesi, izni ve kısıtlanmasını öngören yeni bir Avrupa Birliği mevzuatıdır. Bu düzenleme özellikle nanopartiküller için değildir. Ancak bu düzenleme gereği, AB'de yılda bir tonun üzerinde malzeme üretimi yapan (ya da ithal eden) her üretici (ya da ithalatçı) bir kayıt dosyası (registration dossier) oluşturmak zorundadır. Eğer, bu miktar yılda on tonun üzerindeyse, ek olarak bir de Kimyasal Güvenlik Raporu (Chemical Safety Report (CSR)) hazırlama zorunluluğu bulunmaktadır. Ayrıca yeni gıdalar (Novel foods and novel food ingredients) için uyulması gereken 258/97 sayılı ve gıda ambalaj malzemelerinde uyulması gereken 1935/2004 sayılı AB direktifinde, REACH benzeri kayıt zorunlulukları getirilmektedir. Henüz hiçbir ülkede nanoparçacık içeren ürünleri etiketleme mecburiyeti ve bu tür ürünlerin uyması gereken özellikleri tanımlayan bir mevzuat bulunmamaktadır [105].

2.6 Nanopartiküllerin Çevresel Etkileri Üzerine Yapılmış Çalışmalar

Mueller ve Nowack [106] tarafından yapılmış çalışmada, 21. yüzyılda nanoteknoloji kullanılarak elde edilen nano ürünlerin % 50'sinin faydalı kullanma ömürleri sonunda nihai olarak düzenli depo sahalarında bertaraf edilmelerinin kaçınılmaz olduğu vurgulanmıştır. Bunun sonucu olarak, son yıllarda nanomalzemelerin katı atıkların ayrışma prosesleri üzerine etkileşimleri, nanomalzemelerin sızıntı suyu ve depo gazı oluşum kapasitesi ve karakterizasyonuna etkileri ve anaerobik çamur çürütme işlemlerine etkileri üzerine araştırmaların sayısı giderek artmaktadır. Bazı araştırmacıların bu konular ile ilgili yapmış olduğu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Johnson vd. [38]

200000 kişiye hizmet veren bir aktif çamur tesisinde TiO_2NPs'in davranışları araştırmışlardır. Bu nedenle TiO_2NPs'in kullanıldığı güneş kremleri ve kozmetik ürünler ile ilgili toksikolojik çalışmalar ve kanalizasyon sisteminde incelemeler yapılmıştır. Kanalizasyon sistemindeki giderim oranları ve ticari olarak tüketim miktarlarına bakılarak Güney İngiltere'nin Anglian ve Thames bölgelerinde güneş kremlerinde kullanılan TiO_2NPs'in nehir sularındaki konsantrasyonları tahmin edilmiştir. Her dört kişiden birinin güneş kremi kullandığı Thames bölgesinde, TiO_2NP'nin en yüksek tahmin edilen değer 8,8 µg/L olmuştur. Ekotoksikolojik çalışmalar ile 1000 µg/L konsantrasyonunun nehirdeki bakteri topluluğunun yaşayabilirliği üzerine bir etkisi olmadığı bulunmuştur.

Mu vd. [107]

Substrat olarak aktif çamurun kullanıldığı anaerobik parçalanma üzerine 6,30 ve 150 mg/g TSS konsantrasyonlarında metal oksit nanopartiküllerin (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 ve ZnO) etkileri araştırılmıştır. TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 nanopartiküllerin 150 mg/ kg TSS'ye kadar herhangi bir inhibisyon etkisi olmazken, aynı dozda ZnO nanopartiküllerin inhibisyon etkisi olduğu bulunmuştur. Tüm konsantrasyonlarda TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 NPs'in ilavesi metan üretimini etkilemezken, 30 ve 150 mg/g TSS konsantrasyonlarında ZnO nanoaprtikül ilavesi metan üretimini sırasıyla % 77,2 ve 18,9 oranında düşürmüştür.

Yang vd. [108]

Düzenli depo sahalarında doğrudan veya dolaylı olarak endüstriyel aktiviteler ve tüketici ürünlerinin kullanımı sonucu depolanan AgNPs'in kentsel katı atıkların anaerobik ayrışması üzerine etkilerini belirlemeyi amaçlamışlardır. 9 L hacme sahip biyoreaktör depo sahasını temsil eden reaktörlere 21 nm boyutlarında 0, 1 ve 10 mg/kg Ag nanopartikül ilave ederek işletmişlerdir. Reaktörler 25 gün boyunca işletilmiş, kümülatif biyogaz üretim potansiyeli ve sızıntı suyu kimyasal özellikleri kaydedilmiştir. 1 mg/kg Ag nanopartikül ilavesinin kümülatif biyogaz üretim potansiyeli ve gaz üretim hızına herhangi bir etkisi olmazken, 10 mg/kg Ag nanopartikül ilavesi biyogaz üretimini düşürmüş, uçucu yağ asidi birikimi ve sızıntı suyu pH değerinin uzun süre 5-6 aralığında kalmasına neden olmuştur. Ayrıca, 1 mg/kg Ag nanopartikül yüklemesi metanojenik bakteri büyümesi üzerine minimal düzeyde etkisi olurken, 10 mg/kg Ag nanopartikül yüklenmesi ise anaerobik bakteriyel popülasyon üzerinde inhibe edici etkiye sebep olmuştur.

Wang vd. [22]

Nano malzeme içeren tam ölçekli ardışık kesikli reaktörlerde atıksudan organik karbon giderimi üzerine Ag, TiO_2 ve C_{60} nanopartiküllerin etkileri incelenmiştir. Aktif çamur sisteminde, nano malzemelerin çoğu atıksudan daha çok biyokütle üzerinde birikmiştir. Biyokütle üzerinde TiO_2 nanopartikül birikiminin Ag nanopartiküle oranla 2,5 kat daha fazla olduğunu belirlemişlerdir. Askıda büyüyen biyolojik atıksu arıtma tesislerinin hem negatif yüklü hem de partikül yığınları halinde bulunan nanomalzemelerin atıksulardan giderimi konusunda verimli bir proses olduğunu tespit etmişlerdir.

Garcia vd. [109]

Biyogaz üretimi ve aerobik solunum analizleri ile CeO_2, TiO_2, Ag ve Au nanopartiküllerin atıksu arıtımında görev alan önemli mikrobiyal topluluklar (heterotrofik, azot bakterileri, termofilik ve mezofilik anaerobik bakteriler) üzerine etkilerini incelemişlerdir. CeO_2 nanopartiküllerin yaklaşık olarak hem biyogaz üretimi hem de diğer biyokütleler üzerinde % 100 oranında inhibisyon etkisi, AgNPs'in % 33-50 oranlarında biyogaz üretimi üzerine ani inhibisyon etkisi ve diğer biyokütleler üzerine az oranda inhibisyon etkisi, Au ve TiO_2 NPs'in ise neredeyse hiç inhibisyon etkisi

olmadığı görülmüştür. Ayrıca TiO_2NPs'in (1120 mg/L konsantrasyon ve 7,5 nm boyutunda) sadece % 10 oranında biyogaz üretim oranını arttırdığı belirlenmiştir.

Gonzalez-Estrella vd. [110]

Farklı konsantrasyonlarda nanopartiküllerin (Ag, Al_2O_3, CeO_2, Cu, CuO, Fe, Fe_2O_3, Mn_2O_3, SiO_2, TiO_2 ve ZnO) anaerobik granül çamurun anaerobik ayrışması üzerine etkilerini araştırmışlardır. Nanopartiküllerin boyutları 10-100 nm boyutlarında değişmekte olup, herbir nanopartikül için 1500 mg/L konsantrasyonlara kadar çalışılmıştır. Tüm nanopartiküller içerisinde sadece Cu ve ZnO metanojenik inhibisyona sebep olmuştur. 62 ve 68 mg/L Cu ve 87 ve 250 mg/L ZnO konsantrasyonları metanojenik fazda %50 oranında inhibisyon etkisi oluşturmuştur.

Yang vd. [111]

Biyoreaktör olarak işletilen düzenli depolama sahalarında endüstriyel ve çeşitli tüketici ürünlerinden açığa çıkan nanogümüş ve gümüş iyonlarının anaerobik ayrışma ve metan üretim potansiyeli üzerine etkileri araştırılmıştır. 200 gün boyunca yürütülen çalışmada 10 mg Ag^+/kg katı atık konsantrayonunda yükleme yapılmıştır. Gümüş iyonları oluşan metan hacmini ve metan üretim hızını etkilemezken, nanogümüş konsantrasyonunun metan üretimini yaklaşık %80 oranında düşürdüğü ve sızıntı suyunda uçucu yağ asidi birikimine yol açtığı tespit edilmiştir. Ayrıca nanogümüşün varlığının metajonik bakteri büyümesini inhibe ettiği ve toksik etkilerde bulunduğu belirtilmiştir.

Khan vd. [112]

Karışık kentsel katı atıkların düzenli depolandığı koşullarda, tek-duvarlı karbon nanotüplerin (SWNTs) taşınımı üzerine organik madde tipi ve konsantrasyonunun etkileri araştırılmıştır. Ayrıca, kağıt, plastik ve cam gibi katı atıklar üzerine SWNT taşınımı ile genç ve yaşlı sızıntı sularını temsil eden sıvı ortamlarda SWNT hareketliliği incelenmiştir. Yaşlı sızıntı suları koşullarında hümik asit konsantrasyonu düştükçe, SWNT hareketliliğinin de düştüğü gözlemlenmiştir. Genç sızıntı suyunu temsil eden koşullarda asetik asit varlığında SWNT hareketliliği inhibe olmuştur. Atık materyalleri üzerinde yapılan incelemelerde SWNT taşınımının en fazla cam atıklarda ve en az kağıt atıklarında olduğu belirlenmiştir. Elde edilen tüm verilere bakılarak, sızıntı suyu yaşı,

düzenli depolanan atık kompozisyonunun değişimi SWNT taşınımı üzerinde etkili değişkenler olarak tespit edilmiştir.

Bolyard, vd. [113]

Düzenli depolama sahası sızıntı sularındaki nanopartiküller ile sızıntı suyu bileşenleri arasındaki etkileşimler ve davranışlar üzerine incelemelerde bulunmuşlardır. ZnO, TiO_2 ve AgNPs'in biyolojik düzenli depolama prosesleri üzerine etkileri ve nanopartikül ilavesi sonucu sızıntı suyundaki Zn, Ti ve Ag yapıları araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bu nanopartiküllerin sızıntı suyundaki konsantrasyonları aglomerasyon, dispersiyon veya çözünme prosesleri ile artış göstermiştir. Ancak, sızıntı suyunda bu nanopartiküllerin çözünmüş iyonik formdaki konsantrasyonlarının düşük olması nedeniyle biyolojik ayrışma prosesleri üzerine önemli bir etkilerinin olmadığı tespit edilmiştir. Çalışmada yapılan kimyasal tür modelleme tahminlerine göre birincil olarak sızıntı suyunda çözünmüş Zn'nin çözünmüş organik madde ile, Ti'nin hidroksit ile ve Ag'nin hidrojen sülfür ve amonyak ile ilişkili olduğu tespit edilmiş.

Gitipour vd. [114]

Kentsel katı atıkların kompostlaştırılması üzerine Ag nanopartikül kaplanmış polivinilpirolidonun (PVP-AgNPs) etkisini incelemişlerdir. Kompostlaştırma çıktıları olan sızıntı suyu, gaz oluşumu ve biyokütle kalitesi üzerinde herhangi önemli bir farklılık gözlemlememişlerdir. Ancak, kompostlaştırma prosesi boyunca aktif olan bakteriyel topluluk tamamen farklılık göstermiştir. Bakteriyel topluluk oluşumunda meydana gelen gelişim kompost oluşum performansını düşürmemiş ve AgNPs'in AgCl ve Ag_2S dönüşümleri organik madde içeren kompleks oluşumuna fırsat vererek toksik etkiyi azaltmıştır. Elde edilen verilere göre yüksek organik içeriğe sahip atık sistemlerinde Ag nanopartikül varlığının etkisi olmayabileceği kanısına varmışlardır.

Keller vd. [115]

Kişisel bakım ürünlerinin kullanımı ile maruz kalınan, çevre ve düzenli depolama sahalarına ulaşan nanomalzemelerin miktar ve özelliklerinin tahmini üzerine araştırma yapmışlardır. Yapılan tahminlere göre ABD'de kişisel bakım ürünleri kullanımı sonucu nanomalzemelerin %94'ünü temsil eden 1800-2100 ton/yıl ZnO ve 870-1000 ton/yıl TiO_2 nanopartikül çevre ortamına salınmaktadır. Kişisel bakım ürünlerinden kaynaklı

çevresel ortama salınan nanomalzemelerin yaklaşık %36-43'ü düzenli depolama sahalarına, %24-36'sı toprağa, %0,7-0,8'i havaya ve %28-32'si su kaynaklarına ulaşması tahmin edilmiştir. Güneş kremlerindeki UV ışınları önleyici ZnO ve TiO_2 nanomalzemeler, toplamda serbest kalan nanomalzemelerin %81-82'sini, nemlendirici yüz kremlerindekiler % 7,5'ini, fondötenlerdekiler % 5,7'sini ve saç boyalarındakiler % 3,1'ini temsil etmektedir. Şampuan, duş jeli ve yumuşatıcı gibi günlük bakım ürünleri kişisel bakım ürünlerine göre çok daha fazla oranda kullanılmaktadır. Ancak bu ürünlerden kaynaklı nanomalzeme yayılımı ya çok azdır ya da yoktur. İleride günlük bakım ürünlerinde nanomalzeme kullanımlarının artması durumunda, nanomalzemelerin çevresel ortamlara yayılımı büyük oranda artış gösterecektir.

Massari vd. [41]

TiO_2 nanopartikül içeren katı boya atıklarının yakılması sırasında bu nanopartiküllerin gösterdiği davranışları incelemişlerdir. Laboratuvar ölçekli yakma işlemi 950 °C'de ve O_2 varlığında gerçekleştirilmiştir. Yanma sonucu elde edilen kül camsı bir yapıya sahip olmuştur. Ayrıca serbest kalan Ti sızdırma testleri ile değerlendirilmiştir. Yanma sonucu atmosfere serbest formda Ti yayılımı olmayıp, yanma sonucu oluşan külde Ti bağlandığını belirlemişlerdir. Elde edilen külün karakterizasyon çalışmasında, TiO_2NPs'in yanma süresince kalsiyum titanat oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Serbest kalan Ti konsantrasyonu 1 mg/kg olarak ölçülmüştür. Yapılan çalışma ile boya maddesine eklenen TiO_2NPs'in fizikokimyasal dönüşümlere uğradığı ve külün camsı yapısı ile içerisindeki Ti, büyük oranda hareketsiz hale geldiği belirlenmiştir.

Chen vd. [116]

Aktif çamurun anaerobik fermantasyonu üzerine TiO_2NPs'in uzun süreli maruz kalma (105 gün) durumundaki potansiyel riskleri araştırılmıştır. Çalışmada kullanılan aktif çamurun karakterizasyonu; pH 6.7,toplam katı madde 10070 mg/L, KOİ 10710 mg/L, toplam protein 5685 mg KOİ/L ve toplam karbonhidrat 899 mg KOİ/L'dir. Aktif çamur fermantasyonu süresince 6 mg/g TSS'den 150 mg/g TSS'e kadar değişen konsantrasyonlarda TiO_2 nanopartikül varlığının biyogaz üretimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığı bulunmuştur.

Caballero-Guzman vd. [117]

İsviçre'de uygulanan geri dönüşüm sisteminde nano-TiO_2, nano-Zn, nano-Ag ve CNT (Karbon nano tüp)'lerin akışını modellemişlerdir. Nanomalzeme içeren geri kazanılan malzemelerden üretilen yeni ürünlerin nanomalzeme içermediğini belirlemişlerdir. Tüketici ürünlerinde bulunan nano-TiO_2, nano-Zn ve nano-Ag'nin geri kazanım prosesleri ile geri dönüştürülemedikleri anlaşılmıştır. CNT'ler ise pil ve yazıcı kartuşları gibi ürünler ile İsviçre'den ihracatı sağlandığı için geri dönüşüm proseslerine uğramamaktadır. Nano-TiO_2 ve nano-Ag'nin düşük oranda atıksu akımında yer aldığını tespit etmişlerdir. Geri dönüşüm, yakma ve düzenli depolama tesislerinde mesleki olarak bu nanomalzemelere maruz kalma durumları ve risk değerlendirilmesine odaklanılması gerekliliğini vurgulamışlardır.

Sakarya vd. [118]

Yaygın kullanımları sonucu atıksu arıtma sistemlerine girişleri mümkün olan TiO_2, ZnO ve AgNPs'in birincil çamurların mezofilik şartlar altında anaerobik parçalanması süresince metanojenler üzerine etkileri araştırılmıştır. Çalışmada 0,1 ve 10 mg NP/g TS oranlarında 100 nm'den küçük boyutlarda ve toz halde nanopartiküller kullanılmıştır. Bu nanopartiküller için kısa süreli maruz kalma durumlarında (15 gün) metan üretimi üzerine herhangi bir olumsuz etki görülmemiştir. Ancak, biyogaz ve metan üretim potansiyellerinin üç nanopartikül varlığında da dalgalandığı belirlenmiştir. Nanopartiküllerin tümünün çamur üzerinde adsorbe olduğu tespit edilmiştir.

Dulger vd. [119]

Taze kentsel katılar içerisinde nano-TiO_2'in filtreleme davranışı araştırılmıştır. Kentsel katı atık içeren kesikli reaktörlere 10, 25 ve 100 mg/L gibi farklı nano-TiO_2 konsantrasyonları, pH ve iyonik kuvvet şartları uygulanmıştır. Yaklaşık 12-24 saat aralığında sızıntı suyunda Ti konsantrasyonu hızla düşerek kararlı hale gelmiştir. Deneysel çalışma sonuçlarına göre reakörlere eklenen nano-TiO_2'in yaklaşık % 3-19'u sızıntı suyunda tespit edilmiştir. Nano-TiO_2'in katı atık bileşenleri üzerindeki filtrelenme potansiyelleri organik atıklar için % 5,2; cam atıklar için % 3,3; hem tekstil hem kağıt atıkları için % 1,7 ve metal atıklar için % 0,6 gibi düşük oranlarda bulunmuştur.

Wang vd. [87]

Çevresel ortamda maruz kalınan nano silika miktarı ve yüzeysel sularda oluşturduğu risklerin değerlendirilmesi üzerine çalışmışlardır. Avrupa Birliği ve İsviçre'de olası malzeme akış modelleme tekniği kullanılarak hava, toprak, yüzeysel sular ve sedimantasyon gibi 4 çevresel ortam ile atıksu ve katı atık gibi 2 teknik ortam içerisinde nano silika konsantrasyonları hesaplanmıştır. Hesaplamalara göre AB'de yüzeysel sularda nano silika konsantrasyonu ortalama değeri 0,12 µg/L ve sedimentte 0.43 mg/kg-yıl olarak çevresel ortamlar arasında en yüksek değer bulunmuştur. Ayrıca, yapılan risk değerlendirmeleri ile yüzeysel sularda sucul organizmalar üzerinde herhangi bir risk oluşturmadığını tespit etmişlerdir.

Stamou ve Antizar-Ladislao [120]

Kentsel katı atıkların kompostlaştırılması üzerine AgNPs ve TiO_2 katkılı AgNPs'in mikrobiyol bozunma ve kompost ürününün toprak şartlandırıcı olarak kullanımına etkileri araştırılmıştır. 5-225, 10-450, 20-900 ve 50-2250 mg Ag-Ti / kg organik madde ve 5, 10, 20 ve 50 mg Ag nanopartikül/ kg organik madde konsantrasyonları kullanılarak gerçekleştirilen laboratuvar çalışması sonuçlarına göre; söz konusu konsantrasyonların kentsel katı atıkların aerobik mikrobiyal ayrışması üzerine herhangi bir inhibisyon etkisi tespit edilmemiştir. Yüksek nanopartikül içeren koşullarda daha yüksek inorganik karbon gideriminin gerçekleştiği belirlenmiştir. Nanopartikül varlığının hümifikasyon prosesini etkilemediği ve dolayısıyla da kompost stabilitesine de etkide bulunmadığı tespit edilmiştir. Kompost kütlesinde Ag %5, Ti %15 oranında analiz edilmiş ve büyük bir kısmının kompost kütlesinden ortama sızdığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, kentsel katı atıkların kompostlaştırılması sonucu elde edilen nanopartikül ile kontamine olmuş kompost ürünün toprak iyileştirici olarak kullanımı ile nanopartiküllerin toprak yapısında birikimi beklenen bir durum olacaktır.

Sakallioglu vd. [121]

Tüketici ürünlerinde yaygın kullanılan nanomalzemelerden olan nano ZnO'nun katı atık kütlesinden taşınımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Çalışmada üç farklı özellikte nano ZnO kullanılmıştır. 250 g ıslak ağırlığa sahip MSW'ye 0, 25 ve 100 mg/L konsantrasyonlarda toz halde nano ZnO (< 100 nm), dispers halde nano ZnO (< 35 nm)

ve kaplanmış nano ZnO (< 200 nm) yüklenmiştir. Kesikli çalışmalar asidik, bazik ve iyonik gücü yüksek koşullarda izlenmiştir. Sonuçlar, toz halde, kaplanmış ve dispers haldeki nano ZnO'nun büyük ölçekte katı matris üzerinde biriktiğini ve çok azının sızıntı suyuna geçtiğini göstermiştir. Toz haldeki nano ZnO'nun taşınımı üzerine pH değişiminin bir etkisi yokken, iyonik kuvvetin artışının sızıntı suyuna taşınımını minör düzeyde etkilediği belirtilmiştir. Bir diğer farklılık ise, dispers haldeki nano ZnO yüzey stabilizasyonu ile kaplanmış nano ZnO'ya oranla sızıntı suyunda daha yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüştür. Nano ZnO'ların sızıntı suyuna geçiş yüzdeleri dispers, toz ve kaplanmış için sırasıyla % 20, 14 ve 7 olarak hesaplanmıştır.

Temizel vd. [122]

Düzenli depo sahalarında biyogaz üretimi üzerine nano-ZnO'nun etkileri araştırmışlardır. Mezofilik sıcaklıklarda (35 °C) yaklaşık 1 yıl boyunca % 52 oranında organik atık içeren MSW kullanılarak iki konvansiyonel ve iki biyoreaktör işletilmiştir. Reaktörlere 18 kg MSW ve iki tanesine 100 mg/kg oranında nano ZnO yüklenmiştir. Nano ZnO'nun pH, KOİ ve UYA değişimleri açısından atık stabilizasyonu üzerine düşük ölçekte etkisi olduğunu belirlemişlerdir. Reaktörlerde Zn analizleri yapılarak, yaklaşık % 98 ve 99 oranlarında Zn'nun katı kütlede tutunduğunu bulmuşlardır. Hem konvansiyonel hem de biyoreaktör olarak işletilen reaktörlerde nano ZnO varlığı biyogaz üretimini yaklaşık % 15 oranında düşürmüştür.

Yazici Guvenc vd. [123]

80 cm iç çap ve 350 cm yükseklikteki üç adet pilot ölçekli aerobik biyoreaktörlerden biri kontrol olmak üzere diğer ikisi 100 mg/kg oranında Ag ve TiO_2 nanopartikül ilavesi ile 250 gün boyunca işletilmiştir. 0,03 L/dk-kg oranında havalandırılan reaktörlerde sızıntı suyu, katı atık ve gaz bileşenleri karakterizasyonu incelenmiştir. Kontrol reaktörü ile nanopartikül ilaveli reaktörler arasında, düzenli depolama sahalarının işletilmesinde en önemli gösterge parametreleri olan sızıntı suyu karakterizasyonu, gaz bileşenleri, katı atık kalite parametreleri, atık kütlesi sıcaklığında önemli bir değişim belirlenmemiştir. Nanopartikülleri katı faz üzerinde biraraya gelen yığınlar halinde tutunma eğilimi dolayısıyla başlangıç Ag ve Ti konsantrasyonları sızıntı suyunda 0,1 ve 1,2 mg/L, katı atıkta 96 ve 130 mg/kg yüksek konsantrasyonlarda ölçülmüştür. Ayrıca, atıkalrın

aerobik ayrışması süresince nanopartiküllerin toksik etkilerinin pH seviyesi, iyonik güç ve nanopartiküllerin Cl^- iyonları ile kompleks oluşturma kapasitesine bağlı olarak indirgenebildiği tespit edilmiştir.

BÖLÜM 3

KATI ATIKLAR

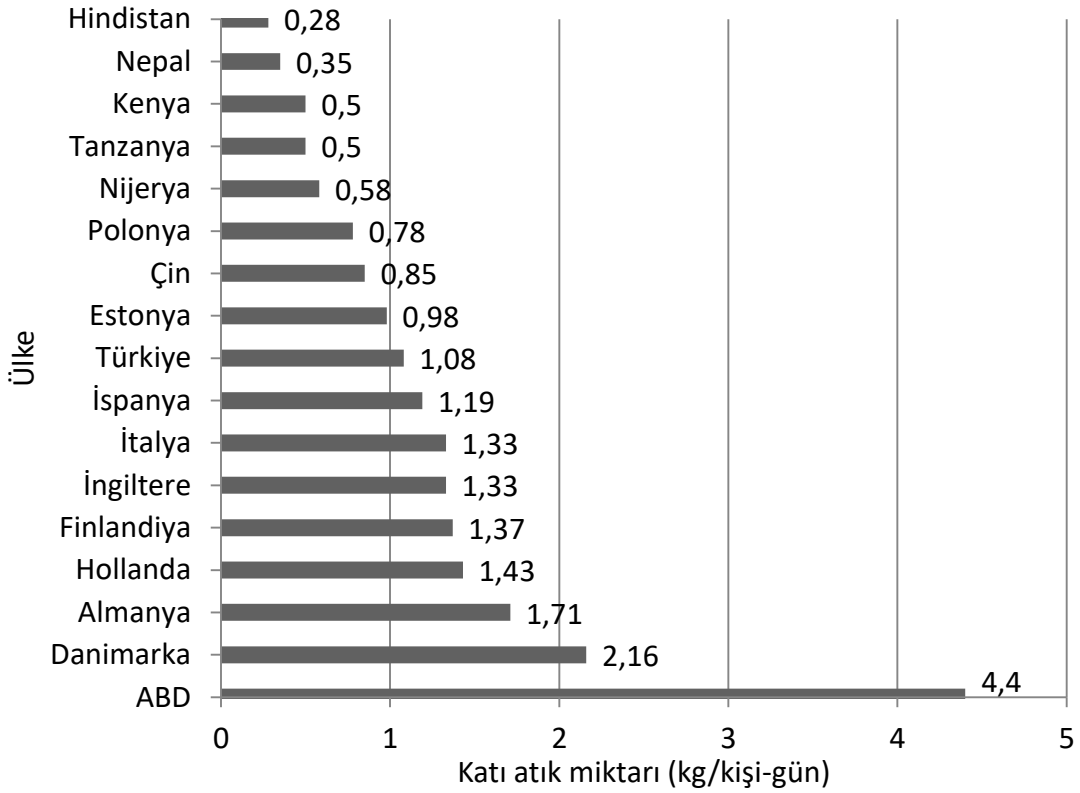
Gün geçtikçe artan teknolojik çalışmalar ve dünya nüfusuna bağlı olarak dünya üzerinde ortaya çıkan katı atık sorunu, en önemli çevresel problemlerden biridir. 2015 yılında yürürlüğe giren "Atık Yönetimi Yönetmeliği" ne göre atık; üreticisi veya fiilen elinde bulunduran gerçek veya tüzel kişi tarafından çevreye atılan veya bırakılan ya da atılması zorunlu olan herhangi bir madde veya materyali ifade etmektedir [124]. Tchobanoglous vd. [125]' e göre katı atıklar, kullanılmamak üzere atılan veya istenmeyen ve normalde katı halde olan, insan ve hayvan aktivitelerinden kaynaklanan atıklardır. Oluşan katı atıkların doğru ve etkin bir yolla bertaraf edilebilmesi öncellikle katı atığın içeriğinin bilinmesinden geçmektedir. Katı atıklar içeriklerine göre genel olarak 11 gruba ayrılmaktadır [126].

- Organik atıklar
- Tıbbi atıklar
- Zirai atıklar
- Ambalaj atıkları
- Tekstil atıkları
- Endüstriyel atıklar
- Tehlikeli atıklar
- Ömrünü tamamlamış lastikler
- Hafriyat toprağı, inşaat ve yıkıntı atıkları
- Radyoaktif atıklar

- Elektrikli ve elektronik atıklar

3.1 Katı Atıkların Miktar ve Özellikleri

Katı atık miktarı, toplumların sosyo-kültürel özelliklerine, bölgelerin yerel koşullarına, mevsimlere, ekonomik yaşam standarlarına ve tüketim alışkanlıklarına göre ülkeden ülkeye hatta şehirden şehre farklılık göstermektedir [127]. Yapılan araştırmalar sonucunda gelişmekte olan ülkelerde kişi başına katı atık miktarının, gelişmemiş ülkelere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir [128]. Bazı ülkelere ait kişi başı katı atık miktarları Şekil 3.1'de verilmiştir.

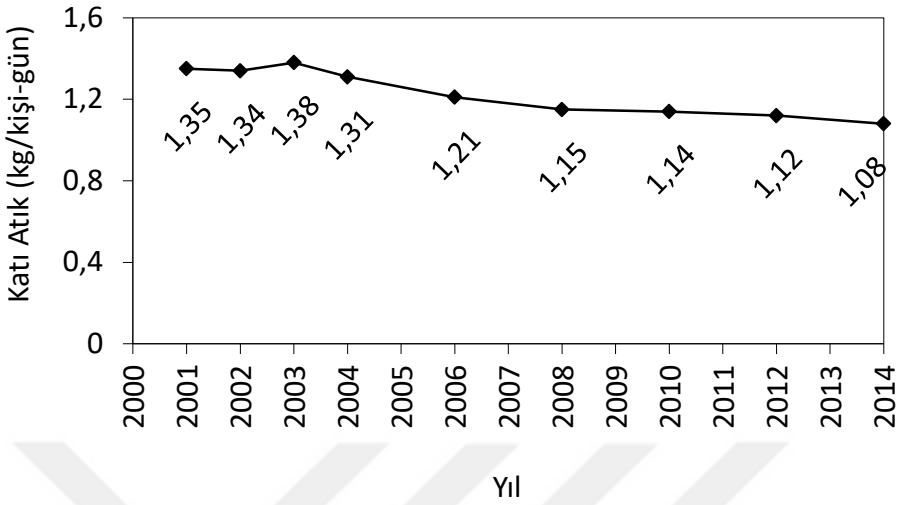


Şekil 3.1 Bazı ülkelerdeki katı atık miktarları (kg/kişi-gün) [129], [130], [131], [132][1]

Türkiye'de kişi başına oluşan katı atık miktarı Şekil 3.2'de görülmektedir. Gelişen teknolojik çalışmalara bağlı olarak atıkların geri kazanımı ve yeniden kullanımı gibi proseslerin endüstriyel platformda yer bulması sonucu ülke çapında oluşan katı atık miktarında düşüş meydana gelmiştir. TÜİK [133] verilerine göre; Türkiye için katı atık

[1] Nepal (2007-Katmandu), Hindistan (2010-Doddaballapur), Kenya (2009-Nakuru), Tanzanya (2010-Darüsselam), Estonya, İspanya, Finlandiya, Danimarka, Polonya, İngiltere, Hollanda, İtalya, Almanya (2015), Nijerya (2009), Türkiye, ABD (2014), Çin (2009)

miktarı 1,08 kg/kişi-gün iken üç büyük şehirden İstanbul için 1,16 kg/kişi-gün, Ankara için 1,10 kg/kişi-gün, İzmir için 1,12 kg/kişi-gün'dür.



Şekil 3.2 Türkiye'de oluşan katı atık miktarı [133]

Çizelge 3.1'de bazı ülkeler için katı atık kompozisyonları verilmiştir. Atık bileşenlerini etkileyen en önemli faktörler yerleşim yerlerinin coğrafik konumu, sosyo-ekonomik yapısı, enerji kaynakları, mevsimsel değişimler ve ülkelerin kişi başına düşen gelir seviyeleridir.

Çizelge 3.1 Bazı ülkelere ait katı atık kompozisyonu [130], [134], [135], [136], [137], [138], [139]

Ülke	Organik	Kağıt	Plastik	Cam	Metal	Lastik vb.	Tekstil	Odun vb.	Diğer
Sri Lanka (Moratuwa)	90	5	3	2	1	-	-	-	-
ABD	29,7	26,5	12,9	4,4	9	3,2	6,3	6,2	1,7
Türkiye	34	16	2	6	1		19		22
Yunanistan[2003]	47	20	8,5	4,5	4,5	-	-	-	15,5
Almanya[2005]	30	24	13	10	1	-	-	-	22
İngiltere[2009]	41	18	7	7	8	-	-	-	19
Çin[2000]	65	9	13	2	1	-	-	-	10
Nepal-Katmandu[2008]	68	8	-	2	11	-	-	-	11
Mısır-Cario[2002]	67	18	3	3	2	-	-	-	7
Gana-Kumasi[2009]	64	3	4	-	1	-	-	-	28
Avusturya-Viyana	23,3	33,6	7	10,4	3,7	-	3,1	-	18,9
Fransa-Paris	16,3	40,9	8,4	9,4	3,2	-	4,4	-	17,4
Hindistan-Bangalore	75,2	1,5	0,9	0,2	0,1	-	3,1	-	19
Kore-Seul	22,3	16,2	9,6	10,6	4,1	-	3,8	-	33,4

İstanbul ilinin yıllar boyunca değişen katı atık kompozisyonu Çizelge 3.2'de verilmiştir. Gelişen ve değişen teknolojiye bağlı olarak insanların tüketim alışkanlıklarındaki değişimler sonucu katı atıkların yapı ve bileşimlerindeki farklılıkların sürekli olarak izlenmesi ve devamlı olarak örnekleme çalışmalarının yapılması gerekmektedir [140].

Çizelge 3.2 İstanbul ili katı atıklarının kompozisyonu (% Yaş ağırlık) [141], [142]

Parametre	Baştürk 1979	WHO/UNDP, (1981)	CH2M Hill, (1992)	Öztürk vd, (1997)	Y.T.Ü, (2003)	Yıldız vd., (2013)
Kül	29	14,6	15	13,2	7	0,63
Organik Madde	46,5	60,6	45	48	53,8	54,09
Kağıt	19	18,8	14,5	8,4	7,5	15,57
Plastik	3,5	3,1	9,5	11	14,4	13,71
Cam	3	0,7	3,8	4,6	4,3	3,03
Tekstil	3	3,1	5,6	2,9	4,4	3,42
Metal	1,5	1,5	2,2	2,3	1,7	1,12
Çocuk Bezi	-	-	-	3,2	6,9	5,45
Diğer	1,5	6,9	4,4	6,3	-	2,99

3.2 Katı Atıkların Bertaraf Yöntemleri

Katı atıkların yönetimi, insan ve çevre sağlığına zarar vermeksizin, ekolojik sürdürülebilirliğin korunmasını hedef alarak, atıkların kaynakta kontrolünden başlayarak toplama, taşıma, geri kazanım ve bertaraf olmak üzere tüm kademeleri içermektedir.

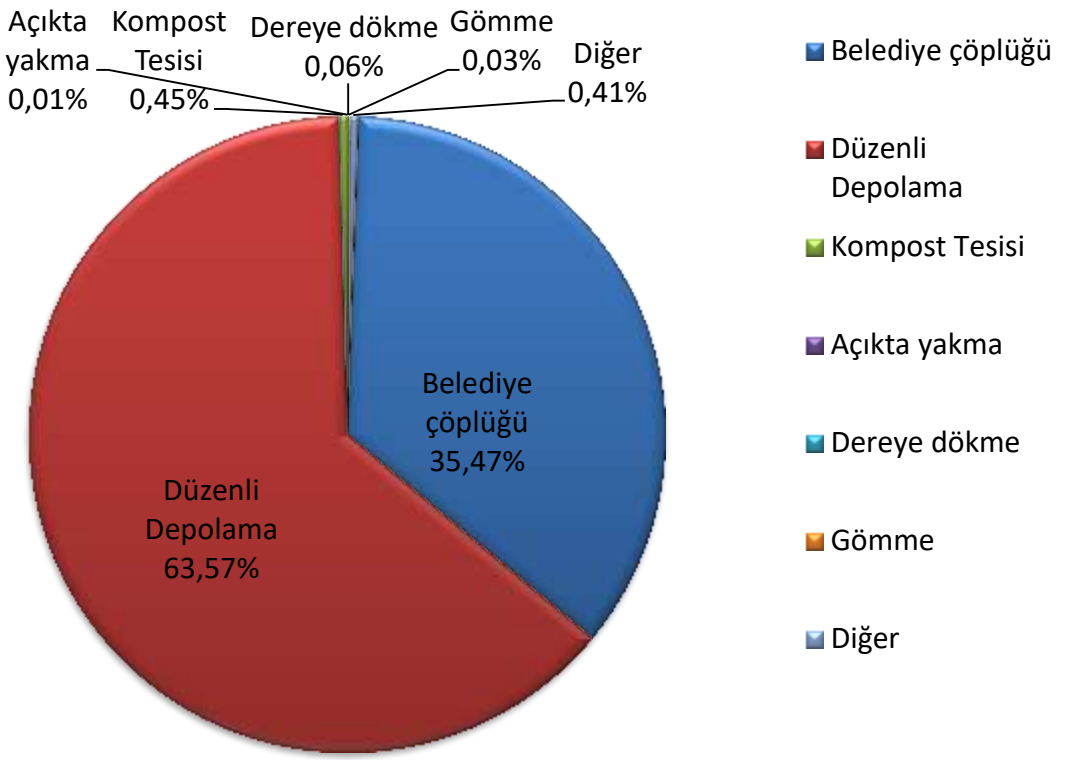
Atıkların bertaraf edilmesi; atıkların kaynağında geçici olarak biriktirilmesi, toplanması, taşınması ve geri kazanılması gibi işlemlerden sonra, çevre ve insan sağlığı açısından zararsız hale getirilmesi ve ekonomiye katkı sağlanması amacıyla kompostlaştırma, ve ikincil hedef olarak enerji kazanmak üzere yakma ve/veya düzenli depolama işlemlerinin tümünü kapsamaktadır.

Katı atık bileşenleri arasında en büyük paya sahip olan organik kısmın aerobik veya anaerobik ortam şartlarında daha basit bileşenlere dönüştürebilmesi mümkündür. Atıkların kolay ve ekonomik yoldan, insan ve çevre sağlığını tehdit etmeyecek yan ve nihai ürün oluşumlarını kontrol ederek daha basit bileşenlere ayrıştırılmasını sağlayan birçok bertaraf yöntemi bulunmaktadır. Uygun bertaraf yönteminin seçiminde atığın kompozisyonu, nem içeriği, yoğunluğu, karbon/azot oranı, kalorifik değeri ve bölgesel

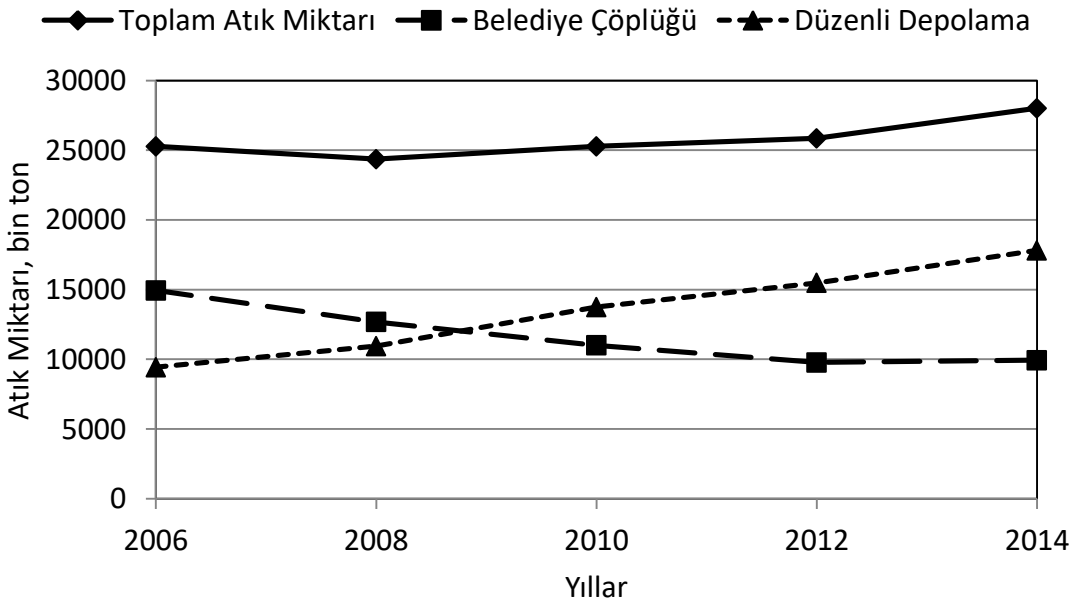
iklim ve coğrafik koşullar etkili parametreler arasında yer almaktadır [141]. Katı atıkların bertaraf yöntemleri arasında sıklıkla kullanılanlar geri kazanım, kompostlaştırma, yakma ve düzenli depolama sayılabilmektedir. Ancak tüm bertaraf yöntemlerinde nihai ürün olarak depolanması gereken bir atık oluşumu söz konusudur. Bu nedenle katı atık bertaraf yöntemleri arasında sağlamış olduğu ekonomik faydalar ile en yaygın kullanılanı atıkların arazide depolandığı düzenli depolama prosesidir. Günümüzde, dünya ölçeğinde bazı ülkelerde kullanılan katı atık bertaraf yöntemleri Çizelge 3.3'de özetlenmiştir. Ülkemizde tercih edilen katı atık bertaraf yöntemlerinin dağılımı Şekil 3.3'de verilmiştir. Şekil 3.3'deki verilere bakıldığında Türkiye'de katı atık bertaraf yöntemi için % 64 oranla en yaygın olarak düzenli depolamanın kullanıldığı görülmektedir. Türkiye'de katı atık bertaraf yöntemi olarak düzenli depolamanın kullanımı 2006 yılından 2014 yılına kadar var olan bilgiler doğrultusunda büyüyen bir paya sahip olmuştur. Şekil 3.4'deki verilere bakıldığında, Türkiye'de toplam atık miktarının sürekli olarak arttığı ve 2008 yılından sonra belediye çöplüğünde bertaraf edilen atık miktarı azalırken, düzenli depolama ile bertaraf edilen atık miktarının arttığı görülmüştür.

Çizelge 3.3 Bazı ülkelerde kullanılan katı atık bertaraf yöntemlerinin yüzdesel dağılımı (ABD verileri 2014 yılına, diğer ülkelerin verileri 2015 yılına ait) [131], [143]

Ülke	**Düzenli Depolama (%)**	**Yakma (%)**	**Kompostlaştırma (%)**	**Geri Kazanma (%)**
ABD	52,6	12,8	8,9	25,7
Belçika	1,00	44,00	20,00	35,00
Bulgaristan	67	3	11	19
Danimarka	1,1	52,6	19	27,3
Almanya	0,2	33	18,8	48
İspanya	55,2	11,5	16,5	16,8
Fransa	25,7	34,6	17,4	22,3
İtalya	30	21	20	29
Hollanda	1,3	46,7	27	25
Polonya	44,4	13,3	16,1	26,2
İngiltere	23,1	32,2	16,7	28



Şekil 3.3 Türkiye'de uygulanan katı atık bertaraf yöntemlerinin yüzdesel dağılımı [133]



Şekil 3.4 Türkiye'de atık bertaraf yöntemleri ve miktarı [133]

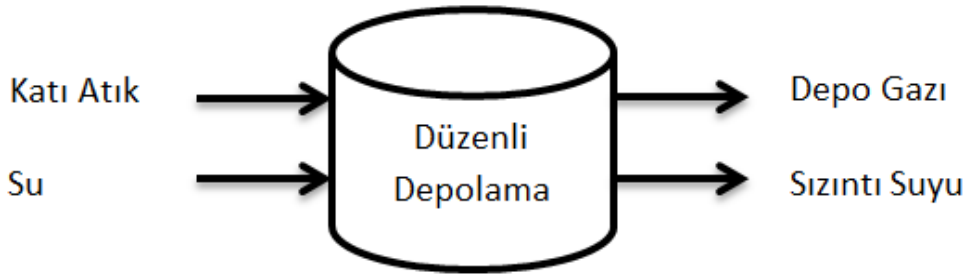
3.3 Düzenli Depolama

Düzenli depolama, atıkların geçirimsizlik tabakası teşkil edilmiş arazi üzerine depolanarak günlük örtüsünün serilmesi ile depolanan atığın sıkıştırılarak hacminin

azaltıldığı ve atık kütlesi içerisinde gerçekleşen reaksiyonlar sonucu oluşan sızıntı suyu ve depo gazı toplama sistemlerinin yer aldığı bir bertaraf sistemidir.

Düzenli depolama yöntemi ile atık bertarafı diğer yöntemlere göre çok daha ekonomik olması sebebiyle dünyada yaygın olarak tercih edilmektedir. Düzenli depo sahalarında atıkların bertarafı birçok kompleks prosesi içermektedir. Bu kompleks proseslerin yanısıra atıkların heterojen yapısı ve karakterizasyonu da düzenli depolama bertaraf yönteminin uygulanmasında önemli parametrelerdir. Düzenli depo sahalarına depolanan atıkların yaklaşık % 75'i kolayca ayrışabilen mutfak ve bahçe atıkları gibi organik kısımdan, yavaş ayrışabilen kağıt ve tekstil atıklarından ve zor ayrışabilen plastik atıklardan oluşmaktadır [144].

Düzenli depolama sahalarında atıkların stabilizasyonu fiziksel, biyolojik ve kimyasal reaksiyonlar sonucu gerçekleşmektedir. Düzenli depolama sahasında fiziksel reaksiyonlar; depolanan atığın fiziksel özelliklerinde meydana değişimler ile kimyasal reaksiyonlar; atığın içeriğindeki bileşenlerin adsorpsiyon, desorpsiyon ve çökelme reaksiyonları ile sızıntı suyuna geçişi ile biyolojik reaksiyonlar; pH ve redoks potansiyeli etkileşimleri sayesinde mikroorganizmaların atığın ayrışmasına yardımcı olduğu prosesler olarak tanımlanabilmektedir [141]. Düzenli depolama sahalarına giren katı atıkların stabilizasyonu ile katı (atık), sıvı (sızıntı suyu) ve gaz (biyogaz) fazı olmak üzere 3 faz ayrımı söz konusudur (Şekil 3.5) [145].



Şekil 3.5 Düzenli depolama sahalarında madde döngüsü

3.3.1 Atıkların Anaerobik Ayrışması

Anaerobik ayrışma, katı atıkların depolandığı klasik depo sahalarında ilk olarak atık kütlesi içerisindeki oksijen tükenen kadar elektron alıcısı olarak oksijen kullanılıp, daha sonra oksijenin olmadığı ortamda mikroorganizmaların yardımı ile atık içerisindeki

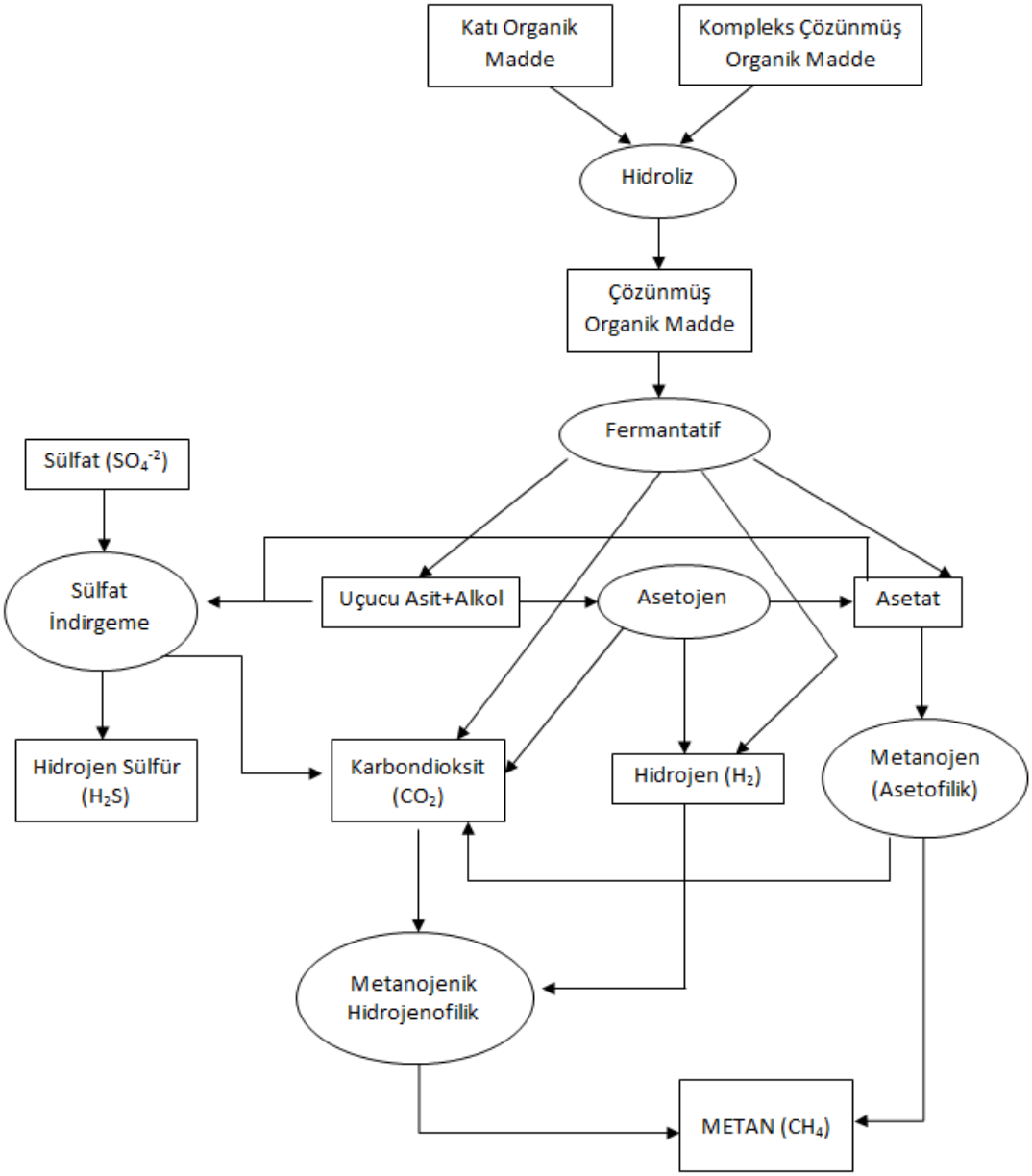
organik maddenin CO_2, CH_4, H_2S gibi nihai ürünlere dönüştürülmesidir. Anaerobik ayrışma sürecinde atık stabilizasyonu sayesinde önemli oranda metan içeren depo gazı oluşumu söz konusudur.

Şekil 3.6'da görüldüğü gibi anaerobik ayrışma sırasında görev alan bakteri toplulukları, substratlar ve ortaya çıkan ürünler arasında bir etkileşim mevcuttur. Atıkların anaerobik şartlar altında ayrışması beş aşamadan oluşmaktadır.

Hidroliz: Biyolojik olarak kolay ayrışabilen organik maddelerin aerobik olarak ayrıştığı kısa süreli safhadır. Ekzotermik reaksiyonlar ile bu safhada önemli miktarda ısı açığa çıkar. Hücre dışı enzimler sayesinde büyük moleküllü organik maddelerin daha küçük moleküllü organik maddelere dönüşümü sağlanır. Hücre dışı enzimlerin aktive olduğu bu aşama pH, sıcaklık gibi çevresel şartlardan etkilenmektedir. Anaerobik ayrışmanın başlangıç safhası olması nedeniyle, hidroliz safhasının ayrışmanın sınırlayıcı prosesi olduğu söylenebilir [146].

Asit Üretimi: Hidroliz aşamasında daha basit yapılı hale gelen organik maddeler, bu aşamada fermantasyon ve asit üreten bakteriler tarafından uçucu yağ asiti, CO_2 ve H_2'ye dönüştürülür. Bu safhada sızıntı suyunun KOİ ve UYA konsantrasyonu ölçülebilir [147]. Ortamın pH seviyesi bu aşamada 4'ün altına inmemelidir ki, UYA birikimi metan oluşumunu engellemesin. Bu nedenle, pH'yı tamponlama için ortamda yeterli alkalinite değerinin bulunması gerekmektedir.

Asetojen Üretimi: Asit üreten bakteriler tarafından organik asitlerin asetik asit, CO_2 ve H_2'ye dönüştürüldüğü aşamadır. Yüksek oranda H_2 üretimi nedeniyle sülfat indirgeyen bakteriler de hidrojeni kullanmaktadırlar. Uçucu yağ asiti konsantrasyonu ve sülfat indirgenmesi sebebiyle SO_4^{-2} konsantrasyonu düşmektedir. Uçucu yağ asiti kullanımı ile birlikte pH ve alkalinitedeki artış; kalsiyum, demir, mangan ve ağır metallerin çözünürlüğünü azaltmaktadır. Amonyum anaerobik şartlarda herhangi bir değişime uğramayarak, sızıntı suyuna karışmaktadır. Bu ilk üç safha 8-16 ay kadar bir sürede tamamlanmaktadır [148].



Şekil 3.6 Anaerobik ayrışma sırasında görev alan substratlar ve önemli bakteri grupları [146]

Metan Üretimi: Metan bakterilerinin aktif olarak rol aldığı aşamadır. Metan bakterilerinin asit bakterilerine göre ortam şartlarına alışma süreci uzun zaman almaktadır ve daha hassastırlar. Bu nedenle, anaerobik arıtma için metan üretimi hız sınırlayıcı kademedir. Metan bakterileri önceki kademede oluşan asetik asit ve hidrojeni kullanarak CH_4 ve CO_2 eldesi sağlarlar. Elde edilen CH_4 % 28'i H_2'den (Denklem 3.1), % 72'si asetik asitten (Denklem 3.2) meydana gelmektedir.

Bu aşamada görev alan metanojenler zorunlu anaerob özelliktedirler ve pH nötr (6,6-7,3) seviyelerinde maksimum CH_4 üretim verimine ulaşırlar. Bakteri aktivasyonu ile UYA ve H_2 konsantrasyonu düşerken, sızıntı suyu organik madde içeriğinde ani bir azalma gözlenir [149]. UYA'lar ve diğer organik maddeler karbondioksit ve metana dönüştürülür. Atıkların bileşenlerine (kağıt, mutfak atıkları gibi) bağlı olarak depo gazı üretiminde salınımlar gözlemlenebilir.

$$4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O \quad (3.1)$$

$$CH_3COO^- + H_2O + H^+ \rightarrow CH_4 + HCO_3^- + H^+ \quad (3.2)$$

Olgunlaşma: Organik maddenin stabilizasyonunun tamamlanması ile tükenen substrat bakteri aktivasyonunu da yavaşlatır. Metan üretimi azalır ve atmosferik azotun depo içerisine difüzyonu sonucu gazın N_2 bileşimi artmaya başlar. Depo sahasının üst bölgeleri aerobiktir.

Tüm bu aşamalar boyunca organik maddenin CO_2 ve CH_4'e dönüşümünü gerçekleştiren reaksiyonun stokiyometrik olarak ifadesi Denklem 3.3'te ifade edildiği gibidir [125]. Ancak anaerobik ayrışma basit olarak ifade edilen bu stokiyometrik eşitliğin dışında Çizelge 3.4'de verilen bir dizi reaksiyon ile gerçekleşmektedir.

$$C_nH_aO_b + \left(n - \frac{a}{4} - \frac{b}{2}\right)H_2O \rightarrow \left(\frac{n}{2} - \frac{a}{8} + \frac{b}{4}\right)CO_2 + \left(\frac{n}{2} + \frac{a}{8} - \frac{b}{4}\right)CH_4 \quad (3.3)$$

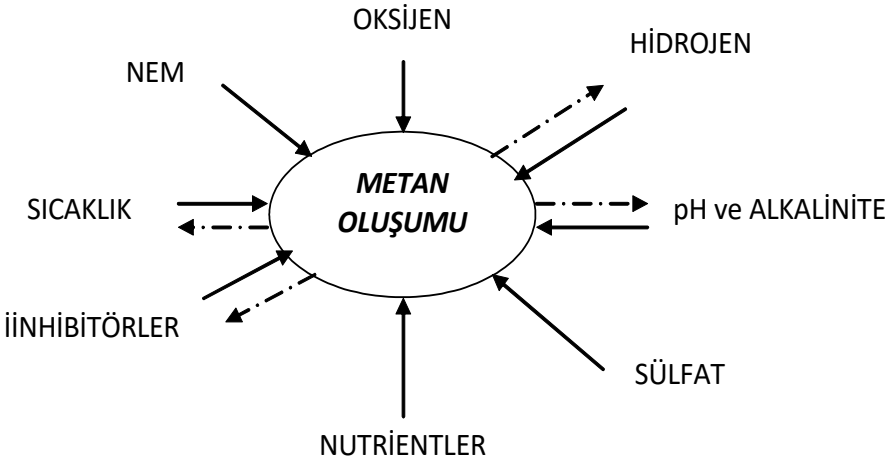
Çizelge 3.4 Anaerobik ayrışmayı gerçekleştiren dört grup bakteri tarafından gerçekleştirilen önemli reaksiyonlar [146]

Fermentatif Prosesler	
$C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$	$2CH_3COOH + H_2 + 2CO_2$
$C_6H_{12}O_6$	$CH_3C_2H_4COOH + 2H_2 + 2CO_2$
$C_6H_{12}O_6$	$2CH_3CH_2OH + 2CO_2$
Asetojenik Prosesler	
$CH_3CH_2COOH + 2H_2O$	$CH_3COOH + 3H_2 + CO_2$
$CH_3C_2H_4COOH + 2H_2O$	$2CH_3COOH + 2H_2$
$CH_3CH_2OH + H_2O$	$CH_3COOH + 2H_2$
$C_6H_5COOH + 4H_2O$	$CH_3COOH + H_2$
Metanojenik Prosesler	
$4H_2 + CO_2$	$CH_4 + 2H_2O$
CH_3COOH	$CH_4 + CO_2$
$HCOOH + 3H_2$	$CH_4 + 2H_2O$
$CH_3OH + H_2$	$CH_4 + H_2O$
Sülfat İndirgeme Prosesleri	
$4H_2O + SO_4^{2-} + H^+$	$HS^- + 4H_2O$
$CH_3COOH + SO_4^{2-}$	$CO_2 + HS^- + HCO_3^- + H_2O$
$CH_3C_2H_4COOH + SO_4^{2-} + H^+$	$4CH_3COOH + HS^-$

HCOOH: formik asit, CH_3COOH: asetik asit, CH_3CH_2COOH: propiyonik asit, $CH_3C_2H_4COOH$: butirik asit, $C_6H_{12}O_6$: glikoz, CH_3OH: metanol, CH_3CH_2OH: etanol, C_6H_5COOH: benzoik asit, CH_4: metan, CO_2: karbondioksit, H_2: hidrojen, SO_4^{2-}: sülfat, HS^-: hidrojen sülfit, HCO_3^-: hidrojen karbonat, H^+: proton, H_2O: su

3.3.1.1 Anaerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler

Depo sahalarında anaerobik ayrışmayı etkileyen başlıca faktörler oksijen, hidrojen, pH ve alkalinite, sülfat, besi maddeleri, inhibitörler, sıcaklık ve nem muhtevasıdır (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 Metan oluşumunu etkileyen temel faktörler [150]

Oksijen

Anaerobik bakterilerin aktive hale geçebilmesi için ortamda kesinlikle serbest halde oksijen bulunmamalıdır. Ortamda serbest ya da kimyasal bağlı halde bulunan oksijen anaerobik ayrışma sürecine olumsuz etki göstermektedir. Bu nedenle NO_3, H_2O_2, SO_4, vb. gibi maddelerin ortamda bulunması anaerobik bakteri aktivasyonunu olumsuz yönde etkilemektedir. Depo sahalarına difüzyon yoluyla oksijen girişi mümkün olmakta ancak depo sahasının üst bölgelerinde (1 m' den daha az) yer alan aerobik bakteriler tarafından hızla tüketilmektedir [151]. Ortama oksijen girişi metan bakterilerinin aktivasyonunu tamamen durdurmaz. Oluşan aerobik ortam içerisinde var olan anaerobik şartlar metan bakterilerinin hayatta kalabilmesinin temel sebeplerindendir [150].

Hidrojen

Organik maddeler asit üretim aşamasında asit üreten bakteriler tarafından asidik maddelere (propiyonik, bütirik ve asetik asitler) dönüştürülür. Daha sonra oluşan bu asidik maddeler asetojen bakterileri tarafından asetat ve hidrojene dönüşür. Bu dönüşüm sırasında hidrojenin kısmi basıncı önemli rol oynamaktadır. Propiyonik asidin dönüşümü için hidrojenin kısmi basıncının $9x10^{-5}$ atm'in altında olması gerekmektedir. Hidrojen basıncının artışı uçucu yağ asidi miktarını arttırırken pH'yı düşürür ve metan üretimi durur. Bu durumda ortamda uçucu yağ asidi birikimi meydana gelir.

pH ve Alkalinite

Depo sahalarında aktive olan mikroorganizma türleri her aşamada farklı pH değerlerinde çalışmaktadır. Özellikle metan üretim bakterileri ortamın fiziksel koşullarından etkilenmektedir. Metanojenler için optimum pH aralığı 6,5-8,5'tir. Asit üretim aşamasında hidrojen iyonları konsantrasyonunun yüksek olması ve düşük pH değerleri, eğer yeterli tampon kapasitesi mevcut değilse, bu aşamada uçucu organik asitlerin birikimine sebep olmaktadır. Düşük pH seviyeleri metan üretim bakterilerinin aktivasyonunu durdurarak metan üretim potansiyelini düşürmektedir. Ayrıca pH değeri 8'den yüksek olduğunda aktivasyon yavaşlıyorsa sebebi NH_3 konsantrasyonudur.

Anaerobik sistemlerde, bakterilerin optimum ayrışma reaksiyonlarını gerçekleştirmesi için gerekli pH seviyeleri ortamda yeterli alkalinite miktarının bulunmasına bağlıdır. pH'yı istenen seviyede tutacak olan alkalinite değeri 2000-3500 mg/l $CaCO_3$ olarak belirlenmiştir [152]. İstenen alkalinite konsantrasyonu atık kütlesi içerisinde her zaman sağlanamadığından aşı ilavesi gerekebilmektedir. Düşük alkalinite değerlerinde ortamdaki asitler pH değerinin düşmesine sebep olarak biyolojik aktiviteyi durdurabilirken, yüksek alkalinite değerleri sistemi düzensiz pH değişimlerine karşı korur.

Sülfat

Sülfat indirgeyen bakteriler ve metan bakterileri enerji kaynağı olarak asetik asit ve hidrojeni kullanmaktadır. Sülfat indirgeyen bakterilerin metan bakterilerine göre daha hızlı çalışması sonucu elektron kaynaklarını sülfat indirgeyen bakteriler kullanır. Böylece ortamda H_2S oluşumu gerçekleşir. H_2S konsantrasyonu 200 mg/L'yi aştığında metan bakterileri için toksik etki gözlemlenir ve metan üretim potansiyeli düşer. Sülfat konsantrasyonunun azalmasıyla metan oluşumu büyük oranda artmaktadır [149].

Nutrientler

Anaerobik ayrışma prosesi için organik ve inorganik nutrientlerin yanı sıra iz elementlerde gereklidir. Anaerobik ayrışma sürecinde organik içerik ile azot ve fosfor dengesi 100/0,44/0,08'dir [153]. Bu dengede en düşük paya sahip olan fosfor, sınırlayıcı parametredir. Anaerobik arıtmada iz elementlerin (Fe, Ni, Mg, Ca, Na, Ba, Tu, Mo, Se, Co) belli bir miktarda varlığı metan bakterilerinin çalışması açısından faydalıdır. Ancak, bu miktarlar yüksek olduğunda bakteriler için inhibe edici olabilirler.

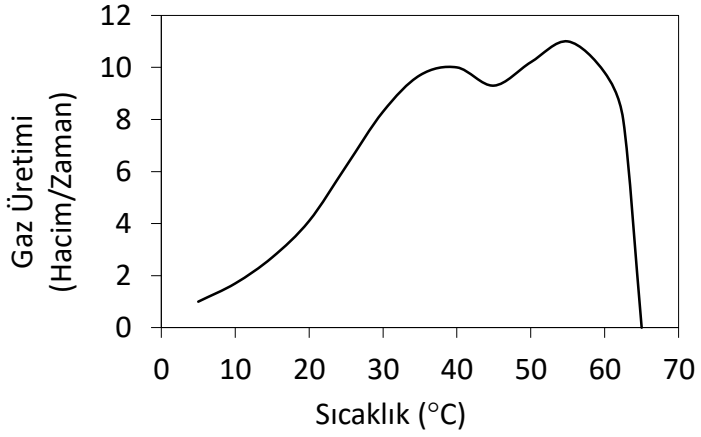
İnhibitörler

Uçucu yağ asitlerinin metan oluşumu üzerine toksik etkisi birçok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır [151]. Buna göre asetik, propiyonik ve bütirik asitin toplam konsantrasyonu 6000 mg/L'nin üzerinde olmamalıdır. Depo sahalarında uçucu yağ asidi konsantrasyonu toksik seviyelere ulaşabilmektedir. Depo sahalarında CO_2'in kısmi basıncının optimum ayrışma için 0,5 atm basıncında olması istenirken, ayrışmanın ilk kademesinde 0,9 atm'ye yükselebilmektedir. Amonyumun inhibisyon etkisi yüksek pH seviyelerinde görülen bir durumdur. Önemli miktarlarda endüstriyel kimyasallar içeren katı atıkların depolandığı düzenli depo sahalarında asetaldehit, akrilik asit, katekol, dietil amin, etil asetat, etil benzen, formaldehit, kloroform, nitrobenzen, fenol, propanol, vinil klorür gibi özel organik maddeler metan oluşumunu engelleyebilir. Ayrıca sülfat, ağır metaller, kalsiyum, sodyum, potasyum ve klorlu organik bileşenlerin yüksek konsantrasyonları da anaerobik ayrışma için toksik etki yapabilir [154].

Sıcaklık

Depo sahalarında anaerobik ayrışma prosesi sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Mikrobiyal aktivite hızları farklı sıcaklıklarda değişmekle birlikte çok düşük ya da çok yüksek sıcaklıklarda durabilmektedir. Anaerobik ayrışmada birincil etkili metan bakterilerinin bir kısmı mezofilik (yaklaşık 35 °C), bir kısmı termofilik (yaklaşık 55 °C) sıcaklık kademelerinde çalışmaktadır.

Şekil 3.8'de görüldüğü gibi metan üretimi sıcaklık arttıkça artarak 35 °C de birinci pik değerine ulaşır. Ancak 45 °C ve üzerinde termofilik kademe başlar ve metan üretimi 55 °C' de maksimum değerine ulaşıncaya kadar yeniden artar.



Şekil 3.8 Anaerobik arıtmada sıcaklığın gaz üretimine etkisi [155]

Nem muhtevası

Katı atığın nem içeriği depolama sonrası gerçekleşen biyokimyasal süreçleri etkilemektedir. Özellikle ayrışma proseslerinin ürünlerinin taşınmasını sağlamaktadır. Nem içeriği, hem sızıntı suyu bileşimi hem de depo gazı oluşumunda rol almaktadır.

Katı atıklar depolama sürecinin başlangıç aşamasında % 30-40 arasında nem içeriğine sahiptirler. Atıklar suya doygun olmadığında proseste fazlasıyla H_2 üretilirken, suya doygun durumda daha çok CH_4 ve CO_2 oluştururlar. Bu nedenle, metan üretim potansiyelinin optimum düzeyde gerçekleşebilmesi için atığın suya doygun hale gelmesi gerekmektedir.

3.3.2 Atıkların Aerobik Ayrışması

Uzun yıllar dünya genelinde katı atıkların bertarafı yöntemi olarak atıkların anaerobik şartlar altında ayrıştırıldığı klasik düzenli depo sahaları tercih edilmiştir. Son yıllarda sağladığı avantajlar sayesinde katı atıkların bertaraf yöntemi olarak aerobik biyoreaktör düzenli depo sahaları artan bir ivme ile kullanılmaktadır. Aerobik olarak işletilen düzenli depo sahalarında atıklar aerobik şartlar altında mikroorganizmalar tarafından ayrıştırılmaktadır. Klasik düzenli depo sahalarından farklı olarak aerobik olarak işletilen proseslerde depo gazı içeriği CH_4 yerine CO_2 ve sudan oluşmaktadır. Ayrıca katı atıkların aerobik stabilizasyonu sonucu ortaya çıkan ürün humus benzeri bir materyaldir [156]. Atıkların aerobik şartlar altında ayrışması sırasında meydana gelen biyokimyasal reaksiyonlar üç fazda gerçekleşmektedir [141].

1. İlk aşamada; oksijen varlığı ile kolayca ayrışabilen organik madde içeriğindeki şeker, glikoz ve nişasta gibi maddeler hızlıca ayrışır ve bu ayrışma sırasında ekzotermik reaksiyonlar nedeniyle yüksek ısı ortaya çıkar.
2. İkinci aşamada; daha zor ayrışabilen hemiselüloz, lignin, yağlar vb. maddeler daha uzun sürede ayrışmaktadır. Böylece ikinci aşama tamamlanmış olur.
3. Üçüncü aşamada; son ürün olarak humus benzeri (kompost) malzeme elde edilir.

Aerobik düzenli depo sahalarının sağlamış olduğu avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir;

- Atık stabilizasyonunun daha hızlı gerçekleşmesi ve böylece aerobik depo sahalarının kapatılarak farklı bir amaç için kullanımının daha kısa sürelerde gerçekleşmesi,
- Depo sahasına verilen hava ile atık kütlesi nem içeriğinin azaltılması sonucu sızıntı suyu oluşum miktarının azalması,
- Anaerobik şartlar altında ayrışamayan maddelerin ve amonyağın giderilebilmesi,
- Sızıntı suyu kirletici konsantrasyonlarının klasik depo sahalarında oluşana göre daha düşük olması ve buna bağlı olarak sızıntı suyu arıtma maliyetinin daha az olması,
- Depo gazı ve metan oluşumunun azalması ve anaerobik şartlar altında oluşan ve kötü kokuya sebep olabilen depo gazı bileşenlerinin oluşmaması,
- Atık hacminde daha fazla azalma ve çökme oranında artış [157].

Aerobik depo sahalarının biyoreaktör olarak kullanımına işaret eden Stessel ve Murphy [156] tarafından gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli çalışmanın sonuçlarına göre katı atıkların sızıntı suyu geri devir uygulamasıyla birlikte işletilmesi durumunda biyokütle oluşumunun da arttığı belirlenmiştir. Aerobik biyoreaktör depolama alanları, klasik depo sahalarının uzun süreli çevresel etkilerini azaltarak depo sahasının kapatıldıktan sonra uzun süreli kontrol edilme gerekliliğini de ortadan kaldırmaktadır.

Atıksuların aerobik şartlar altında arıtılması organik madde konsantrasyonlarını düşürmektedir [158]. Toluen, vinil klorür ve koku oluşumuna yol açan çeşitli bileşiklerin (amonyak gibi) aerobik arıtma yöntemi ile bertaraf edilebileceği bilinmektedir. Buna göre, hava, su ve besi maddelerinin atık kütlesi içerisinde yer aldığı bir düzenli depo sahası arıtma işleminin gerçekleştiği bir reaktör olarak düşünülebilir.

3.3.2.1 Aerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler

Atıkların aerobik şartlar altında ayrışabilmesi için su muhtevası, sıcaklık, havalandırma, karbon/azot oranı, pH ve mikroorganizmalar gibi parametrelerin kontrol edilmesi gerekmektedir.

Su muhtevası

Tüm biyokimyasal reaksiyonlarda olduğu aerobik ayrışma prosesinde de ortamdaki su içeriği önemlidir. Çünkü ayrışmayı gerçekleştiren mikroorganizmalar ihtiyaç duyduğu besin kaynaklarını suda çözünmüş olarak alabilmektedir. Yapılan çalışmalarda su muhtevasının % 25-30'un altına düşmesi halinde ayrışmanın durduğu tespit edilmiştir [159]. Atık gövdesinde aerobik ayrışmanın optimum düzeyde gerçekleşebilmesi için nem muhtevasının % 40-70 arasında olması gerekir. Nem içeriğinin % 40'ın altına düşmesi ile fermantasyon hızı azalır. Ancak nem içeriği % 8-12 aralığına düştüğünde mikrobiyal aktivite tamamen durmaktadır. Depo sahasında oluşan sızıntı suyu geri devrettirilerek atık kütlesinin nem muhtevasını arttırmak mümkün olabilmektedir. Böylelikle sahada oluşan sızıntı suyu sürekli geri devrettirilerek sızıntı suyu miktar ve kalitesinde önemli bir iyileşme elde edilebilir [160]. Amerika'da bir kompostlaştırma tesisinde (Puyallup), tesise çim kırpıntıları geldiğinde nem muhtevasının % 45-60 arasında tutulduğunda havalanmayı kolaylaştırıcı herhangi bir gözenek materyali eklemeksizin başarılı bir şekilde kompost yapılabildiği, nem oranının % 55-60'ı aşması halinde ise, havanın iç kısımlara doğru ulaşmasını temin etmek için kütlenin gözenekli hale getirilmesi gerektiği belirtilmiştir [161].

Havalandırma

Aerobik ayrışmanın optimum düzeyde gerçekleşebilmesi için ortamda gerekli oksijen % 10'dan fazladır [162]. Ortamda gereğinden az oksijen olması ortam şartlarını aerobikten anaerobiğe dönüştürebilir ve gerçekleşecek reaksiyonları etkilemektedir. Ortamda fazla havalandırma sonucu gereğinden fazla oksijen bulunması ise atık sıcaklığını düşürmekte ve işletme maliyetini arttırmaktadır. Literatürde hava miktarları ile ilgili çok değişik veriler olmasına rağmen genel kanı, çıkış CO_2 miktarının % 15 değerini aşmayacak miktarda havanın yeterli olduğu yönündedir [163]. Aerobik depo sahalarında ortama verilecek hava miktarının, çıkış gazında oksijen konsantrasyonunun % 2-10 arasında olmasını sağlayacak düzeyde olması gerekir. Keener vd. [164], aerobik ayrışma için gerekli işletme şartlarını özetlediği çalışmasında atık gövdesine 0.35-0.97 L/dk/kg atık hava verilmesinin uygun olacağını belirtmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada ise depo sahasına uygulanacak optimum hava miktarı 0.5 L/dk/kg atık olarak tespit edilmiştir [165]. Ishigaki vd. [166] tarafından gerçekleştirilen çalışmada aerobik

reaktörlere verilen hava miktarı 0,8 L/dk-kg atık olarak belirlenmiştir. Borglin vd. [167] gerçekleştirdikleri çalışmada havalandırma miktarı 0,04 L/dk-kg atık olarak uygulanmıştır. Bilgili vd. [168], [169] tarafından gerçekleştirilen çalışmada havalandırma miktarı sırasıyla 0,084 ve 0,086 L/dk-kg olarak uygulanmıştır. Erses vd. [170] tarafından gerçekleştirilen bir diğer çalışmada ise 0,023 L/dk-kg atık oranında havalandırma uygulanmıştır.

Depo gövdesi havalandırma işlemi pompa yardımı ile yapılacaksa, maliyet açısından optimum havalandırma oranı büyük önem taşımaktadır. Bilgili vd. [168] tarafından gerçekleştirilen çalışmada aerobik reaktörlerin işletimi boyunca, çıkış gazındaki O_2 konsantrasyonu % 8'in altına düştüğü zaman, metan üretiminin gözlendiği ve bu sebeple havalandırma oranının çıkış gazındaki O_2 oranını % 8 ile % 14 arasında olacak şekilde ayarlandığı belirtilmiştir.

Sıcaklık

Aerobik şartlar altında atıkların ayrışması çeşitli sıcaklıklarda aktive olan mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilmektedir. Bu sebeple atık kütlesi sıcaklığı, biyokimyasal reaksiyonların aktivasyon derecesini gözlemlemede etkin bir parametredir. Çizelge 3.5'de görüldüğü gibi ayrışma sırasında görev alan mikroorganizmalar etkin sıcaklık aralığına göre üç gruba ayrılmaktadır. Aerobik ayrışma ekzotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle, aerobik depo sahaları mikrobiyal aktiviteler sonucu yüksek sıcaklıklara sahip olabilmektedir. Yapılan arazi çalışmalarında aerobik depo sahası sıcaklığının 60 °C'ye kadar yükseldiği görülmüştür [167]. Depo sahasında meydana gelen aerobik reaksiyonlar sonucu yüksek sıcaklık değerleri çoğu patojenik bakterilerin dezenfeksiyonunu sağlamaktadır. Genel olarak depo gövdesinde sıcaklık 70-75° C'nin altındadır ancak biyolojik inhibisyondan kaçınmak için genellikle 50-65°C civarında olması istenir [141].

Çizelge 3.5 Mikroorganizmaların ortam sıcaklığına göre değişimi [171]

Mikroorganizma Türü	Sıcaklık Aralığı (°C)	Optimum Sıcaklık (°C)
Psikrofilik	5-20	10-15
Mezofilik	10-45	20-35
Termofilik	30-80	50-60

Atık bünyesinde gerçekleşen reaksiyonlara bağlı olarak sıcaklık yükselmektedir. Her sıcaklıkta yaşayabilen mikroorganizma türleri farklılık gösterdiğinden, yükselen sıcaklığa bağlı olarak ölen mikroorganizmaların yerini adapte olan yeni türler almaktadır. Reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi için aşırı yüksek sıcaklıklar gerekli değildir. Eğer sıcaklık 75 veya 85 °C'ye yükselirse, yüksek sıcaklık yüzünden reaksiyon hızı muhtemelen azalacaktır. Sıcaklığı düşürmek için havalandırma oranını artırmak gerekmektedir.

Aerobik depo sahalarında sıcaklık kontrolü yapılarak stabilizasyonun tamamlandığına karar verilebilir. Depo gövdesinde sıcaklık düşüşü ve çıkış gazında oksijen konsantrasyonu artışı ayrışma prosesinin tamamlandığının ve ayrışabilen maddelerin stabilize olduğunun bir göstergesidir.

Karbon/Azot oranı (C/N)

Atık karakterindeki karbon, azot ve fosfor içeriği mikrobiyal aktivasyon için en önemli parametrelerden biridir. Evsel katı atıklar besin değeri olarak çok çeşitli ve zengin olmasına rağmen azot içeriği kısıtlıdır. Bu sebeple de C/N oranı ayrışmanın optimum seviyede gerçekleşmesi için önem arz etmektedir. Organik atığın aerobik şartlar altında ayrıştırılması için istenilen C/N oranı 25/1-30/1 aralığında değişmektedir. Atık bünyesinde istenilen C/N oranını sağlamak için gerekirse atık kütlesine dışarıdan nutrient ilavesi yapılmaktadır. Read vd. [172], tercih edilen karbon/azot oranının yaklaşık 20:1 – 50:1 aralığında değiştiğini belirtmiştir.

pH

pH kontrolü hem atık stabilizasyonunun hem de depo sahasında oluşan sızıntı suyu karakterizasyonunun tespiti için gerekli bir parametredir. Atık depolandığında başlangıçta pH 5-6 seviyelerinde iken biyokimyasal reaksiyonlar ile pH 8-8,5 seviyelerine yükselmektedir. Bu pH değişimi hem CO_2 eliminasyonu hem de proteinlerin ayrışmasından kaynaklanmaktadır [141].

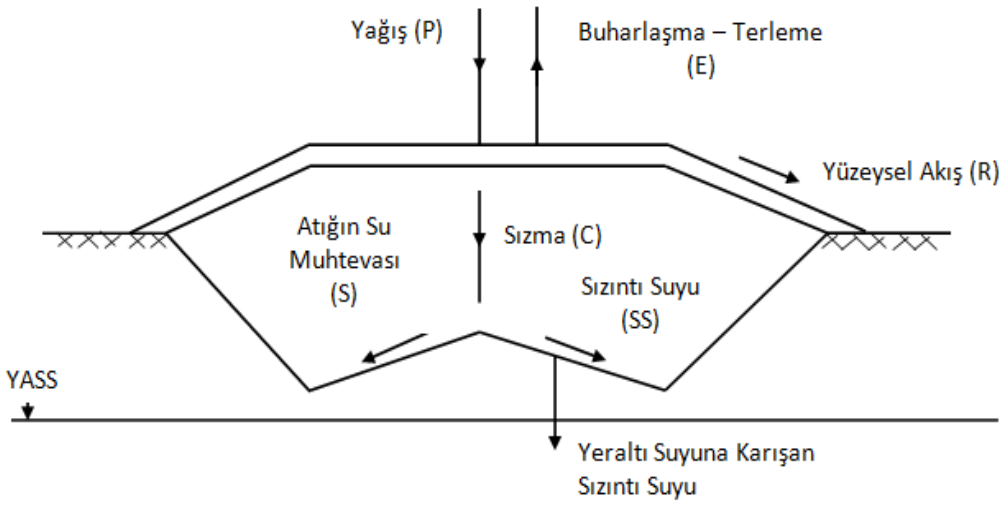
Mikroorganizmalar

Atıkların aerobik ayrışmasında rol alan mikroorganizma türleri ortamın pH'sı, sıcaklığı, nem muhtevası, oksijen seviyesi ve atık kompozisyonuna bağlı olarak farklılık göstermektedir. Atığın ayrışmaya başladığı ilk aşamada etkin mikroorganizma türü bakteriler olup, ayrışma sonucu ısı, CO_2 ve su buharı oluşur. Ekzotermik olarak

gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde sıcaklık yükselmesi ile mezofilik mikroorganizma türleri olan aktinomisetler, mayalar ve çeşitli mantarlar aktif hale gelir. Bu mezofilik türler sayesinde yağlar, proteinler ve karbonhidratlar ayrıştırılmaktadır. Sıcaklık termofilik seviyeye (40-50 °C) ulaştığında başlangıçta mevcut olan organizmaların hemen hemen tamamı ölür ve bunların yerini 70 °C sıcaklığa kadar dayanabilen ve ısı üretebilen termofilik bakteriler alır. Termofilik bakteriler kendileri için mevcut besini tükettiklerinde ısı üretmeyi durdururlar ve atıklar soğumaya başlar. Soğuyan atıklarda, geriye kalan besinle beslenen, genellikle mantar ve aktinomisetlerden oluşan yeni bir grup organizma çoğalır [162].

3.3.3 Düzenli Depo Sahalarında Sızıntı Suyu Oluşumu ve Özellikleri

Katı atık depo sahası üzerine düşen yağış, atık içerisinden geçerken çeşitli reaksiyonlara maruz kalarak organik ve inorganik bileşenlerin sızıntı suyuna geçişini sağlamaktadır. Ayrıca, depo sahasına düşen bu yağışın bir kısmı yüzeysel akış ve buharlaşma ile depo sahasından uzaklaşmaktadır. Atığın içerisindeki nem içeriği ve ayrışma sırasında gerçekleşen reaksiyonlar sızıntı suyu oluşumuna etki eden faktörlerdir. Bir depo sahası için su dengesi Şekil 3.9'da verildiği gibidir.



Şekil 3.9 Katı atık düzenli depo sahası için su dengesi [144]

Depo sahalarında oluşacak sızıntı suyunun tahmin edilmesi için Denklem 3.4'den faydalanılabilir. Depo sahasına giren su miktarı çıkan su miktarına eşit olduğu düşünülmektedir. Depo sahasına düşen yağışların infiltre olması sızıntı suyu

oluşumundaki en önemli faktörtür. İnfiltrasyon oranı, depo sahasının yüzeysel şartlarına, üst örtü tabakasının varlığına ve bu tabakanın permeabilitesi ile sahanın yer aldığı bölgenin iklim şartlarına göre değişmektedir. Denklem 3.4 kullanılarak depo sahasında oluşan sızıntı suyu (SS); Depo sahasına düşen yağış miktarından (P) buharlaşma (E) ve yüzeysel akış katsayısı (R) çıkarıldığında infiltrasyon değeri elde edilebilir; Atık depo gövdesi içerisine sızan yağış miktarı (C) da sızıntı suyu oluşumuna etki etmektedir; Atık yığınında tutulan su miktarı (S) da oluşan sızıntı suyunun hesabında yer almalıdır.

$$SS = C \pm S - E = P(1 - R) - S - E \quad (3.4)$$

Sızıntı suyu, katı atık depo sahalarında gerçekleşen bir dizi reaksiyonlar ile oluşmaktadır. Sızıntı suyu kalitesi birçok endüstriyel atıksudan farklı ve değişken kirlilik yüklerine sahiptir. Sızıntı suyu kalitesi depolanan atığın karakterizasyonu, depolama yaşı, sızıntı suyu geri devir uygulaması, depolama esnasındaki sıkıştırma derecesi, depolama alanı tasarımı ve işletilmesi ve çevresel faktörler gibi birçok unsurdan etkilenmektedir.

Atıklar depo sahasına depolandıktan sonra meydana gelen reaksiyonlar (fiziksel, kimyasal ve biyolojik) ile sızıntı suyu kirlilik yükü azalma eğilimindedir. Bu temel proseslerden absorbsiyon, filtrasyon, seyrelme ve dispersiyon fiziksel prosesleri; hidroliz, adsorbsiyon/desorbsiyon, asitbaz etkileşimi, oksidasyon, redüksiyon, çökme, iyon değişimi ve kompleks oluşumu kimyasal prosesleri; aerobik ve anaerobik biyolojik ayrışma biyolojik prosesleri temsil etmektedir. Katı atıkların fiziksel ayrışması su hareketinin yıkama ve seyreltme işlemleri dolayısıyla atık bileşenlerinin bozunmasından ileri gelmektedir. Atıklar alan kapasitesine ulaşana kadar konsantrasyon (difüzyon) ve basınç gradyanının bir sonucu olarak çözünmüş haldeki bileşenler depo gövdesinde bir akış meydana getirirler. Çöpün su muhtevası arttığında daha fazla miktarda çöp çözünmüş hale gelir.

Depo sahasında meydana gelen kimyasal ve biyolojik ayrışma reaksiyonlarının nihai ürünü olan suların ve sıkışan atık bünyesinde serbest hale geçen suların süzülmesi sonucu katı atıkların organik ve inorganik bileşenleri yıkanarak sızıntı suyuna karışır. Depo sahasına gelen katı atıkların sıkıştırma işlemi sonrasında bünyelerinde bulunan su

yerçekiminin etkisiyle serbest hale gelir. Bu su doygun halde olmayan atıklar tarafından arazi kapasitesine ulaşıncaya kadar absorbe edilir geriye kalan su ise sızıntı suyu olarak akışa geçer. Depolanan atıklar doyma kapasitesine ulaştığında, atık bünyesinde mevcut olan organik maddeler, çözünmüş tuzlar, ağır metaller gibi kirletici maddeleri taşıyarak dışarı sızar.

Diğer taraftan nem oranındaki azlık atık stabilizasyonu için gerekli olan biyolojik dönüşümün periyodunun uzamasına ve yaşlı sızıntı sularında yüksek konsantrasyonda organik bileşenlerin görülmesine yol açar [173].

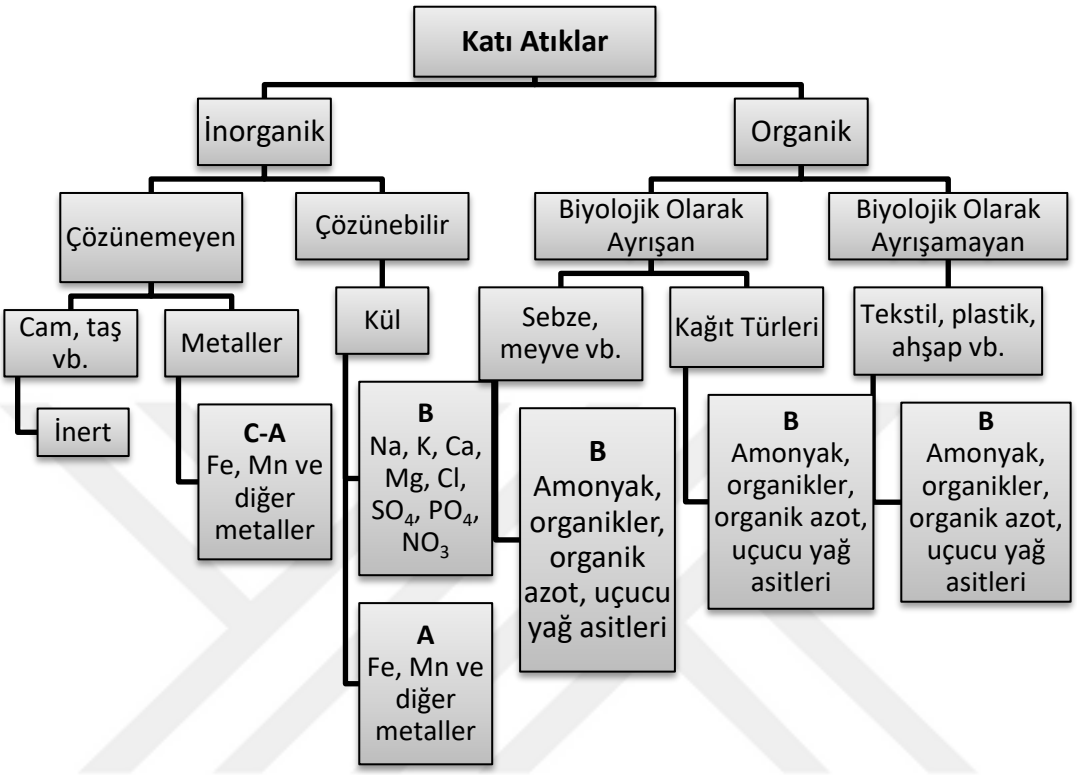
Sızıntı suyu kalitesi bertaraf edilen atık tipi ve depo sahası gövdesinde gerçekleşen prosesleri ortaya koymak için önemli bir göstergedir. Sızıntı sularında tehlikeli atıkların varlığı; ağır metallerin, halojenli ve alifatik bileşiklerin, fenollü bileşiklerin, aromatik hidrokarbonların ve pestisitlerin evsel atıklar içerisinde bulunması ile kanıtlanmaktadır [174].

Genel olarak sızıntı suyu kirletici bileşenleri dört grupta incelenebilir;

- Çözünmüş organik madde: KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), TOK (Toplam Organik Karbon), uçucu yağ asitleri, fulvik asit, humik asit gibi dirençli bileşikler.
- İnorganik Makrobileşenler: Ca^{+2} (Kalsiyum), Mg^{+2} (Magnezyum), Na^{+} (Sodyum), K^{+} (Potasyum), NH_4^{+} (Amonyum), Fe^{+2} (Demir), Mn^{+2} (Mangan), Cl^{-} (Klorür), SO_4^{-2}(sülfat) ve HCO_3^{-} (Bikarbonat).
- Ağır Metaller: Cd^{+2}(Kadmiyum), Cr^{+3} (Krom), Cu^{+2} (Bakır), Pb^{+2}(Kurşun), Ni^{+2} (Nikel) ve Zn^{+2} (Çinko).
- Ksenobiyotik Organik Bileşenler (XOC): Evsel veya endüstriyel kimyasallardan ileri gelen düşük konsantrasyonlarda bulunan (genellikle 1 mg/l'den düşük), çeşitli aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler, pestisitler ve plastikleştiriciler içeren bileşikler [175].

Sızıntı suyu karakterizasyon içeriği ve katı atık kütlesinden kirletici içeriğinin sızıntı suyuna geçiş yolları Şekil 3.10'da verilmiştir. Katı atığın depo sahasına yüklenmesinden sonra gerçekleşen bir dizi reaksiyon sonunda sızıntı suyu karakterizasyonu oldukça kompleks bir hal almaktadır. Katı kütle içeriğindeki kirleticilerin doğrudan veya

kimyasal çözünme, biyolojik ayrışma gibi prosesler ile sızıntı suyuna geçişi mümkün olmaktadır.



Şekil 3.10 Katı atık bileşenleri ve sızıntı suyuna geçiş durumları, A: doğrudan çözünme, B: biyolojik ayrışma, C: kimyasal çözünme [176]

Çizelge 3.6'da genel sızıntı suyu parametreleri konsantrasyon aralıkları verilmiştir. Genellikle sızıntı suları çok yüksek konsantrasyonlarda kirletici içeren kompleks bir bileşendir. Organik ve inorganik kirletici konsantrasyonu yüksek olan sızıntı suları stabilizasyon süresince farklı karakterizasyonlar kazanmaktadır. Asit üretim fazı süresince pH seviyeleri düşük ve birçok kirletici konsantrasyonu yüksektir. Özellikle kolay ayrışabilir organik bileşikler olan uçucu yağ asitleri yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Metanojenik faza geçildiğinde pH yükselir ve biyolojik ayrışabilirliği gösteren $BOİ_5$/KOİ oranı ise düşer.

Çizelge 3.6 Sızıntı suyu genel kompozisyonu [177]

Parametre	Birim	Değer Aralığı
pH	-	4,5-9
İletkenlik	µS/cm	2500-35000
Toplam Katılar	mg/L	2000-60000
Organik Madde		
Toplam Organik Karbon (TOC)	mg/L	30-29000
Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı ($BOİ_5$)	mg/L	20-57000
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	140-152000
$BOİ_5$/KOİ	-	0,02-0,80
Organik Azot	mg/L	14-2500
İnorganik Makrobileşenler		
Toplam Fosfor	mg/L	0,1-23
Klorür	mg/L	150-4500
Sülfat	mg/L	8-7750
Hidrojenbikarbonat	mg/L	610-7320
Sodyum	mg/L	70-7700
Potasyum	mg/L	50-3700
Amonyak-Azotu	mg/L	50-2200
Kalsiyum	mg/L	10-7200
Magnezyum	mg/L	30-15000
Demir	mg/L	3-5500
Mangan	mg/L	0,03-1400
Ağır Metaller		
Arsenik	mg/L	0,01-1
Kadmiyum	mg/L	0,0001-0,4
Krom	mg/L	0,0-1,5
Kobalt	mg/L	0,005-1,5
Bakır	mg/L	0,005-10
Kurşun	mg/L	0,001-5
Civa	mg/L	0,00005-0,16
Ni	mg/L	0,015-13
Çinko	mg/L	0,03-1000

Sızıntı sularının depo sahası yaşına bağlı olarak karakterizasyon farklılığı Çizelge 3.7'de verilmiştir. 5 yıldan daha az depo yaşına sahip sahalarda asitojen fazı hakim olup, oluşan sızıntı suları genç sızıntı suları olarak nitelendirilmektedir. Bu özelliğe sahip sızıntı sularında biyolojik ayrışabilme içeriği yüksek olduğundan BOİ/KOİ oranı 0,7'den büyüktür. Aynı zamanda KOİ ve BOİ konsantrasyonları da oldukça yüksektir. Genç sızıntı sularında UYA konsantrasyonu yüksek olup, pH değeri düşüktür.

5-10 yıl arası depo yaşına sahip sahalarda oluşan sızıntı suları orta yaşlı sızıntı suları olarak adlandırılmaktadır. Biyolojik olarak ayrışabilen madde miktarı genç sızıntı suları kadar yüksek olmayıp BOİ/KOİ oranı 0,1-0,3 aralığındadır.

10 yıldan daha fazla depo yaşına sahip sahalar için sızıntı suyu özelliği biyolojik ayrışabilme kapasitesi düşük olduğundan yaşlı sızıntı suyu denilmektedir. Yaşlı sızıntı suları ise genellikle metanojen fazındadır. Yaşlı sızıntı sularında pH 7'den büyüktür ve BOİ/KOİ oranı 0,1'den küçüktür.

Çizelge 3.7 Depo sahası yaşına bağlı olarak sızıntı suyu karakterizasyonu [178]

Parametre	Genç SS	Orta Yaşlı SS	Yaşlı SS
Yaş (yıl)	< 5	5-10	> 10
pH	6,5	6,5-7,5	> 7,5
KOİ (mg/L)	> 10.000	4.000-10.000	< 4.000
$BOİ_5$/KOİ	> 0,3	0,1-0,3	< 0,1
Organik bileşenler	% 80 UYA	% 5-30 UYA+hümik ve fülvik asit	Hümik ve fülvik asit
Ağır metaller	Düşük-Orta	-	Düşük
Biyolojik parçalanabilirlik	Yüksek	Orta	Düşük

3.3.4 Düzenli Depo Sahalarında Depo Gazı Oluşumu ve Özellikleri

Düzenli depo sahalarında gaz oluşumu mikrobiyal faaliyetler sonucu depo sahası içerisinde gerçekleşmektedir. Depo gazı bileşenleri başlıca metan ve karbondioksit olmasına rağmen az oranda azot gazı ve iz bileşenleri de ihtiva etmektedir. Depo gazı bileşenleri ve yüzdesel dağılımı depo sahası yaşına bağlı olarak değişim göstermekle birlikte genelde Çizelge 3.8'de belirtildiği gibidir. Depo gazı içeriği % 45-60 CH_4 ve % 40-60 CO_2'den oluşmaktadır [127]. Depo gazı kötü kokusu, patlayıcı ve zehirli özelliğinin yanısıra içeriğindeki yüksek metan gazı potansiyeli ile alternatif bir enerji kaynağıdır. İnsan ve çevre sağlığı açısından tehdit oluşturmaması için oluşan depo gazını kontrol altında tutarak depo sahalarının güvenli bir şekilde işletilmesi gerekmektedir.

Çizelge 3.8 Depo gazında bulunan bileşenler ve yüzde içerikleri [125]

Bileşen	İçerik % (Kuru Hacimde)
Metan (CH_4)	45-60
Karbondioksit (CO_2)	40-60
Azot (N_2)	2-5
Oksijen (O_2)	0,1-1
Sülfür, merkaptan vb.	0-1
Amonyak (NH_3)	0,1-1
Hidrojen (H_2)	0-0,2
Karbonmonooksit (CO)	0-0,2
Eser Bileşenler	0,01-0,6

Depo gazında yaklaşık % 55 oranında renksiz, kokusuz, birim ağırlığı havadan az, bir hidrokarbon olan metan bulunmaktadır. Atmosferde, oksijen varlığında, hacimce % 5-15 oranında metan bulunması patlayıcı etki göstermektedir [179]. Depo sahasında oluşan metanın toplanamayan büyük bir kısmının atmosfere yayılımı sonucu patlama tehlikesi söz konusu olmaktadır. Ancak depo sahasında metan kritik patlayıcı etki gösterdiği kritik seviyelere ulaştığında, ortamdaki oksijenin tamamen tükenmesi sebebiyle depo sahasında doğrudan patlama riski bulunmamaktadır. Depo gazı içeriğinde metan konsantrasyonunun % 35'e yükselmesi, sağlamış olduğu ısıl değer ile enerji kaynağı olarak kullanımını yaygınlaştırmıştır [148].

Depo gazındaki diğer önemli bir gaz bileşeni renksiz, kokusuz ve yanıcı olmayan karbondioksittir. Havadan daha ağır ve zehirli olmayan karbondioksit, solunum sisteminde oksijen ile yer değiştirerek canlı hayatı için tehlikeli olabilmektedir.

Organik maddenin biyolojik ayrışmasının ilk aşamalarında oluşan hidrojen en hafif gazdır. Hidrojen, atmosfere doğru yükselme eğiliminde olup, yüksek oranda yanıcı ve havada hacimce % 4-7 oranında patlayıcı özelliğe sahiptir [180].

Depo sahasında azot ve oksijen gazları, sahaya atmosferik hava girişinde var olmaktadır. Depo sahasında azot gazı metan ile bir araya geldiğinde, metanın yanıcılığını arttırdığından dolayı önemlidir. Oksijen ise depo sahasındaki ayrışmanın özelliğini ve etkin mikrobiyal topluluğu değiştirebildiği için kontrol edilmesi gereken bir gaz bileşenidir [180].

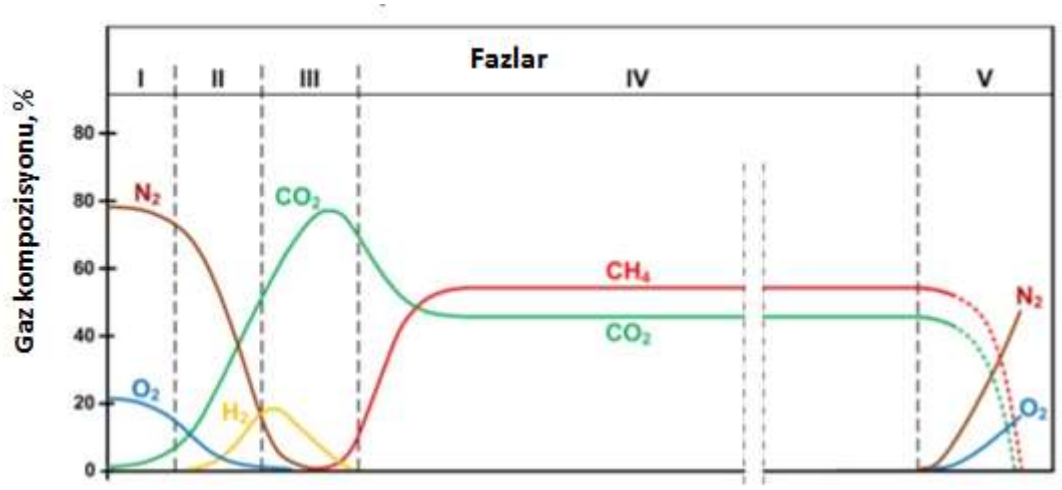
Hidrojensülfür, keskin bir kokuya sahip, yüksek miktarda zehirli ve yanıcıdır. Karbonmonoksit renksiz, kokusuz ve yüksek zehirliliğe sahip bir gazdır. Depo gazındaki oranı ise yaklaşık hacimce % 0,001 kadardır [180].

Depo gazında yaklaşık 30 mg/m^3 amonyak derişimleri bulunmaktadır. Metaller de depo gazında buhar basınçları ve sıcaklıktan dolayı bulunabilmektedirler. Yüksek derişimlerde bulunan tek bileşik yüksek buhar basıncından dolayı civadır. Literatürde, 370 µg/m^3 civa içeriğine sahip depolama sahaları tespit edilmiştir [181].

İz miktarlarda depo gazı bileşenlerinin büyük bir kısmı uçucu organiklerdir. Bu iz bileşenlerin sızıntı suyundaki varlığı, sızıntı suyunun depo gazı ile teması sonucu depo gazında da var olmasına neden olmaktadır. Depo gazının içinde bulunan iz miktarda gazlar sıvı formda gelen atıklarla karışıktır ancak bunlar uçucu olmaya eğilimlidirler [125].

Uçucu organik bileşenlerin birincil kaynağını oluşturan endüstriyel ve ticari atıkların depolandığı yaşlı depo sahalarında yüksek miktarlarda uçucu organik bileşiklerin varlığı gözlenmiştir. Tehlikeli atık bertarafının yasaklanması ile yeni düzenli depolama sahalarında uçucu organik bileşiklerin konsantrasyonları çok düşüktür [125].

Şekil 3.11'de görüldüğü gibi biyolojik aktiviteler sonucu oluşan depo gazı değişim aşamaları her zaman sırasıyla ve düzenli bir şekilde olmayabilir. Atığın heterojen yapısı ve mikrobiyal toplulukların aktivasyon kademesine bağlı olarak, aşamalar depolama sahasının farklı noktalarında aynı anda gerçekleşebilir.



Şekil 3.11 Düzenli depolama sahasının farklı fazlarında depo gazı kompozisyonu [182]

Depo gazında meydana gelen değişimler beş safhada gerçekleşmektedir. Bunlar; hidroliz, asitojen, asetat üretimi, metan üretimi ve olgunlaşmadır [183].

I. **Safha :** Bu aşama atığın depo sahasına yerleştirilmesinden hemen sonra gerçekleşmektedir. Mikrobiyal toplulukların fiziksel koşullara uyum sağladığı süreçtir. Ayrıca bu safhada atmosferde var olan oksijenin de etkisiyle atık içerisindeki organik madde oksijeni tüketerek ayrışmaya başlar. Tüketilen oksijene karşılık CO_2 oluşumu görülmektedir. Aerobik şartlar altında, atık uzun zincirli kompleks moleküler yapıya sahip karbonhidrat, yağ, protein ve CO_2'ye dönüşmektedir. Ayrıca gerçekleşen mikrobiyal aktivasyon ile bu aşamada yüksek oranda sızıntı suyu oluşumu söz konusudur. Oluşan sızıntı suyu BOİ/KOİ oranı 0,7'den büyük ve pH değeri 5-6 aralığında asidik karakterlidir [141]. Sızıntı suyu bu özelliği sayesinde inorganik bileşenlerin çözünmesine ve konsantrasyonlarının artışına sebep olur. Atık bünyesindeki proteinli bileşiklerin fermantasyon ve hidrolizi ile bu aşamada sızıntı suyunda yüksek NH_4-N konsantrasyonları ölçülmektedir. Oksijen tüketimi ile bu aşamada gerçekleşen reaksiyonlar ekzotermiktir ve depo sahası atık kütlesi sıcaklığı 60-70 °C'ye kadar yükselebilmektedir [180].

II. **Safha :** Bu dönemde oksijen seviyesi hızlıca düştüğü için ortam şartları anaerobiğe dönüşmektedir [184]. Depolanan atık bünyesindeki O_2 tükendiğinden elektron alıcılar oksijenden, nitrat ve sülfatlar ile CO_2'ye kaymaktadır. Bu aşamada, sızıntı suyu KOİ konsantrasyonu ve uçucu yağ asidi (UYA) seviyeleri artmaktadır [144]. II. Kademe ile atık bünyesindeki organik maddelerin hidrolizi tamamlanmış olur.

III. **Safha :** Depolama süresince ilk kez CH_4 üretiminin gerçekleştiği kademedir. Ayrıca CO_2 seviyesi % 50'nin üzerindedir. UYA seviyesi yüksek ve hakim mikrobiyal topluluk asit üretim bakterileridir.

IV. **Safha :** Asit üretim bakterileri tarafından üretilmiş asetat, H_2 ve CO_2 bu aşamada metan üretim bakaterileri tarafından CO_2 ve CH_4 'e dönüştürülür. Yüksek alkalinite ve pH değerleri metan üretim bakterilerinin uygun çalışma koşullarını sağlamaktadır. Bu kademe en yüksek CH_4 üretim oranı sağlaması

dolayısıyla önemli olmakla birlikte % 40-70 CH_4 ve % 30-60 CO_2 içermektedir. Ayrıca, ağır metal bileşenlerinin çökeldiği bir aşamadır [185]. Atık stabilizasyonuna bağlı olarak bu aşamanın tamamlanması ortalama 10-20 yıl almaktadır [180].

V. **Safha :** Biyokimyasal atık stabilizasyonunun son kademesi, ortamdaki biyolojik aktivasyonun, gaz oluşumunun ve kullanılabilecek besi maddelerinin azaldığı olgunlaşma evresidir. CH_4 ve CO_2 seviyesi azalırken başlangıçtaki atmosferik şartların yeniden canlanması ile O_2 ve N_2 seviyesi artmaktadır. Bu kademede, kararlı organik maddeler ayrışarak humik ve inert maddeler oluşmaktadır [147].

3.3.5 Düzenli Depo Sahalarının Biyoreaktör Olarak İşletilmesi

Birçok araştırmacı düzenli depo sahalarında meydana gelen fiziksel, biyolojik ve kimyasal reaksiyonlar sonucu oluşan sızıntı suyu ve depo gazı gibi bileşenlerin çok uzun yıllar boyunca çevresel etkilerinin devam edebileceğini belirtmişlerdir [186], [187]. Bu çevresel etkileri minimize etmek üzere araştırmacılar yeni bir düzenli depolama reaktör tasarımı geliştirmişler ve biyoreaktör olarak isimlendirmişlerdir [168]. Çünkü düzenli depo sahalarının biyoreaktör olarak işletilmesi, klasik aerobik veya anaerobik sistemler olarak işletilmesine göre birçok açıdan çeşitli faydalar içermektedir. Biyoreaktör olarak işletilen düzenli depo sahalarına belirli periyotlar ile yapılan sızıntı suyu geri devri, proses optimizasyonu ve kontrolünü sağlamaktadır. Sızıntı suyu geri devir uygulaması ile depo sahası atık gövdesinde nutrient ve enzim dağılımı, pH tamponlama kapasitesi, inhibe edici bileşenlerin seyrelme oranı, metanojenik mikroorganizmaların dağılım potansiyeli ve sıvı depolama ve buharlaşma olasılığı artış göstermektedir [188].

Biyoreaktör depo sahalarında mikrobiyal aktivitenin etkin sürekliliğini sağlayan unsur atık bünyesindeki nem içeriğidir. Biyoreaktör depo sahalarında nem dengesi sızıntı suyu geri devri ile sağlanmaktadır. Ancak mikrobiyal aktivasyon için kimi zaman yeterli olmayan sızıntı suyu geri devir uygulamasına ilaveten dışarıdan yağmur suyu, yeraltı suyu gibi kaynaklar kullanılabilmektedir [189].

Literatürde katı atıkların laboratuvar, pilot ya da tam ölçekli biyoreaktörler kullanılarak düzenli depolandığı birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalarda depo gazı metan üretim potansiyelinin artış gösterdiği belirlenmiştir [190].

Biyoreaktör depo sahalarında nem içeriği ve mikrobiyolojik prosesler sebebiyle depo gövdesi sıcaklığı da yüksektir. Genellikle biyoreaktörlerde depo gövdesi sıcaklığı, 45 °C ile 60 °C aralığında değişmektedir [191]. Depo gövdesinde yüksek sıcaklığın varlığı, atığın nem içeriğini buharlaşma ile sistemden uzaklaştırılmasına yardımcı olmaktadır [189].

Biyoreaktör olarak işletilen depo sahalarını klasik depo sahalarından ayıran temel parametre, stabilizasyon süresinin kısalığıdır. Biyoreaktör olarak işletilen sistemlerde stabilizayonun kısa sürede gerçekleşmesi için atık kütlesinin nem içeriğini arttırmak gereklidir. Nem artışı sağlayabilmek için yağış sularının depo sahasına girişi, sızıntı suyu geri devir uygulaması veya depo sahasına aşı çamuru ya da besin maddesi ilavesi işlemleri uygulanabilir. Biyoreaktör olarak işletilen depo sahalarında organik atıkların stabilizasyon süresi, klasik depo sahalarına oranla % 50 – 70 daha kısadır [191].

Biyoreaktör olarak işletilen depo sahaları klasik depo sahalarına göre birçok açıdan daha avantajlıdır. Depo sahasında gerçekleşen prosesler ve ortaya çıkan proses ürünlerine bağlı bu avantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir [189], [192], [193], [194].

- Sızıntı suyunun geri devir uygulaması ile oluşan sızıntı suyu hacminin azalması sonucu ayrı bir sızıntı suyu depolama ihtiyacının ortadan kaldırılması veya azaltılması.
- Sızıntı suyunun geri devri ile kirlilik yükünün azaltılması ve buna bağlı arıtma maliyetinin düşürülmesi.
- Depo gazı üretim kapasitesinin, veriminin ve toplam hacminin artması sonucu daha yüksek enerji eldesi.
- Klasik depo sahalarında on yıllar süren stabilizasyon prosesine kıyasla yıllar süren stabilizasyon süreleri.
- Stabilizasyon hızının artması ile katı atık çökme miktarının artması.
- Depo sahasının kapatılma sonrası işletme ve izleme maliyetinin düşmesi

- Aerobik ve anaerobik koşullara bağlı olarak daha düşük atık toksisiteleri ile karşılaşılması
- Depo sahası emisyonlarının kontrol altına alınması ile yüzeysel ve yeraltı suları üzerine tehlikeli çevresel etkilerinin azaltılması.
- Depo gazı emisyonlarının içeriğinin metandan daha az tehlikeli olan karbondioksit formuna dönüştürülmesi ve tehlikeli gaz bileşenleri konsantrasyonlarının azaltılması

Biyoreaktör olarak işletilen depo sahalarında bazı dezavantajlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- Depo sahalarının doğru ve başarılı bir şekilde işletilmesi için kapsamlı bilgi gereksinimi
- En önemli parametrelerden sızıntı suyunun iyi bir yönetim planının oluşturulması
- Sızıntı suyu geri devir uygulama tekniklerinin optimize edilerek seçimi için ilave çalışmalar yapılması
- Bazı durumlarda katı atığın ön işlem uygulama çalışmaları ve maliyet artışı
- Biyolojik ayrışma reaksiyonlara göre aşı veya tamponlama gerekliliği
- Aerobik biyoreaktörlerde yüksek havalandırma maliyeti ve sisteme verilen havanın yanıcı/patlayıcı karışımlar oluşturma riski
- Anaerobik biyoreaktörlerde oluşan sızıntı suyunun yüksek uçucu yağ asidi ve amonyak konsantrasyonu içermesi
- Anaerobik biyoreaktör sistemlerin hidrojen sülfit üretimi

Klasik depo sahaları ile aerobik ve anaerobik biyoreaktör olarak işletilen depo sahalarının arasındaki farklılıklar genel çerçevede Çizelge 3.9'da verilmiştir.

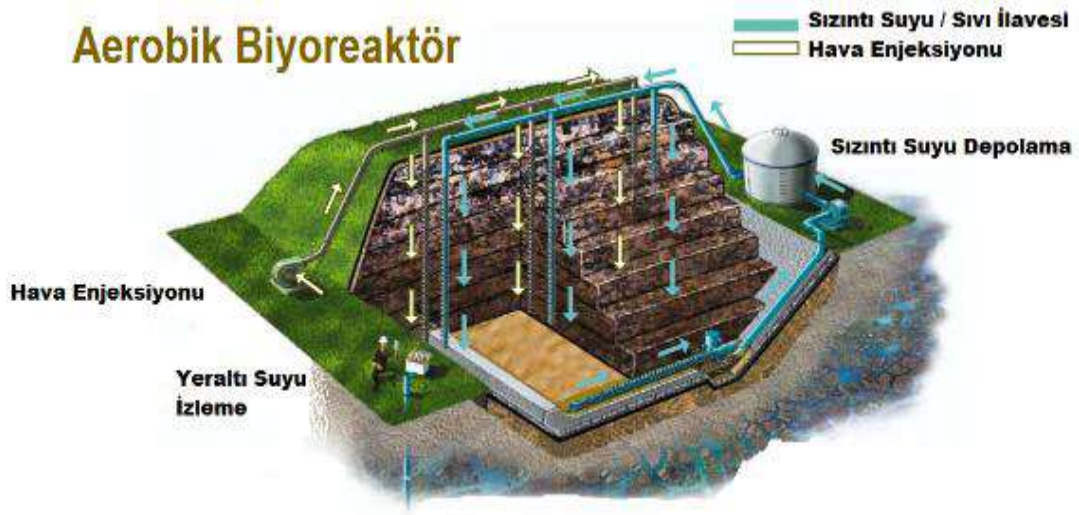
Çizelge 3.9 Klasik ve biyoreaktör depo sahaları arasındaki farklılıklar [144], [192]

	Klasik Depolama	**Anaerobik Biyoreaktör Depolama**	**Aerobik Biyoreaktör Depolama**
Çökme Süresi			
2 yıl	% 2-5	% 10-15	% 20-25
10 yıl	% 15	% 20-25	% 20-25
Stabilizasyon süresi	30-100 yıl	10-15 yıl	2-4 yıl
Metan oluşumu	Tipik Değer	Tipik Değer *2	Tipik Değer (%10-50)
Atık kütlesinde su tutma kapasitesi (m^3)	-	0,14-0,29	0,14-0,29
Sıvı Buharlaşması	İhmal edilebilir	İhmal edilebilir	% 50-80
Ortalama işletme maliyeti	Düşük	Orta	Yüksek
Ortalama işletme ve bakım maliyeti	Düşük	Orta	Yüksek
Ortalama kapatma ve kapatma sonrası bakım maliyeti	Yüksek	Orta	Düşük

3.3.5.1 Aerobik Biyoreaktörler

Aerobik depolama alanlarında, optimum atık stabilizasyonunu sağlamak ve sızıntı suyu kirletici konsantrasyonlarını ve depo gazı metan içeriğini azaltmak hedeflenmektedir. Bu depo sahalarında sızıntı suyu kontrollü bir şekilde depolama sahasına geri devrettilirken, yatay ve düşey kanallar kullanılarak atığın havalandırılması da sağlanır. Bu yöntem ile işletilen aerobik biyoreaktör depo sahalarının genel akış şeması Şekil 3.12'de görülmektedir.

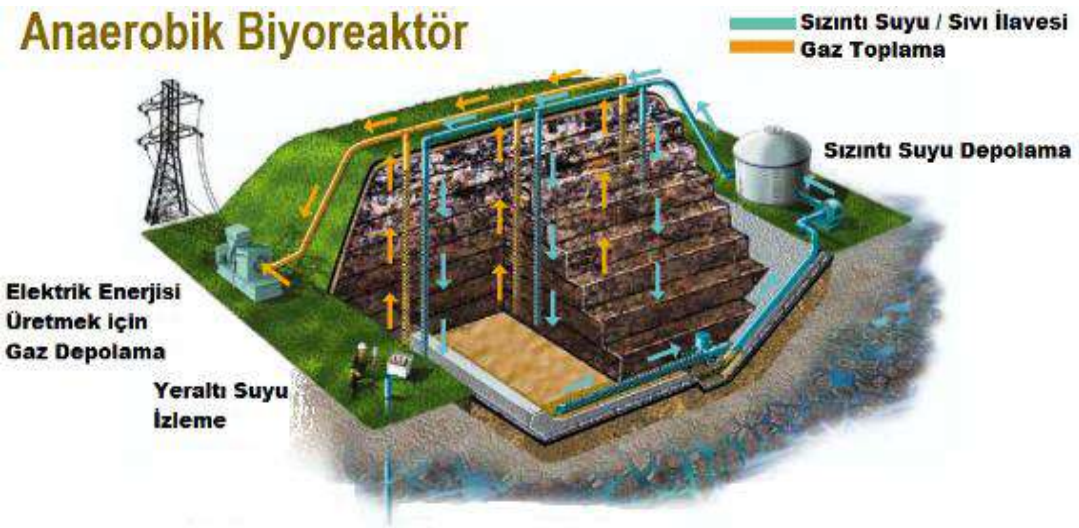
Aerobik biyoreaktör depolama sistemleri; sızıntı suyunun yerinde arıtımı, sızıntı suyu yönetim maliyeti düşüklüğü, metan kontrol maliyetinin çok az veya hiç olmaması, yüksek oranlarda organik madde, azot, fosfor, alkali metal giderim verimleri ve daha az tehlikeli çevresel etki gibi özellikleri sebebiyle klasik sistemlere göre daha avantajlıdır [170]. Ayrıca, aerobik biyoreaktör sistemlerinde ortama hava verilerek amonyağın giderilmesi mümkün olabilmektedir. Sistemin biyoreaktör olarak işletilmesi, yüksek pH'larda azot giderimine olanak sağlayan, yüksek pH değerlerini ihtiva eder [190].



Şekil 3.12 Aerobik biyoreaktör depo sahalarının genel akış şeması

3.3.5.2 Anaerobik Biyoreaktörler

Anaerobik biyoreaktör depo sahaları, klasik depo sahalarına göre sızıntı suyu geri devir uygulaması ve depo gazı oluşumu kontrol ve yönetimini içeren teknolojilerdir. Şekil 3.13'de görüldüğü gibi anaerobik biyoreaktör depo sahaları, sahada oluşan sızıntı sularının bir tankta toplanarak çeşitli geri devir yöntemleri ile saha içine yeniden geri devrettirildiği ve kontrollü bir depo gazı toplama sisteminin kullanıldığı atık depolama yöntemidir. Anaerobik biyoreaktör depo sahalarında, depo gazının yüksek metan içeriği sayesinde enerji eldesi için değerlendirilebilen bir sistemdir.



Şekil 3.13 Anaerobik biyoreaktör depo sahaları genel akış şeması

Anaerobik düzenli depo sahaları kullanılarak anaerobik mikroorganizmaların atıkları optimum düzeyde ayrıştırabilmesi için çalışma koşulları sağlamak, sızıntı suyu geri devir uygulaması ile gerekli nem miktarını sağlamak hedeflenmektedir. Ayrıca, ayrışma hızını veya biyogaz üretim potansiyelini arttırmak için arıtma çamurları da sisteme ilave edilebilir. Bu sistemlerde, sızıntı suyu geri devir uygulamasının atık stabilizasyonunu, depo gazı hacmini ve depo gazı metan içeriğini arttırdığı belirlenmiştir [189].

BÖLÜM 4

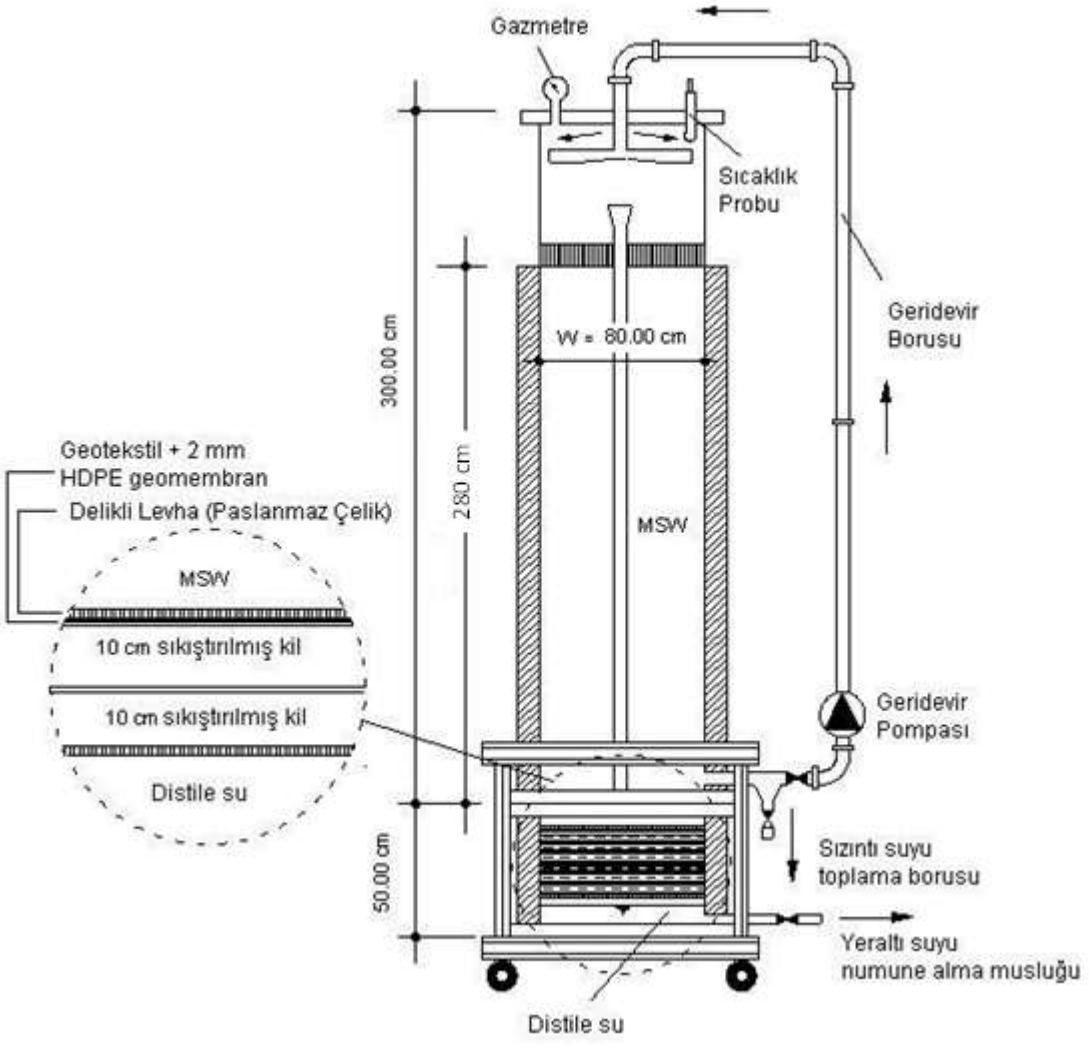
MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada nanoteknoloji uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılan AgNPs ve TiO_2NPs'in katı atıkların aerobik ve anaerobik biyoreaktör depo sahaları ile konvansiyonel depo sahalarında ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri pilot ölçekli reaktörler kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla, AgNPs ve TiO_2NPs'in; depo sahalarında oluşan sızıntı suyu ve gaz bileşenleri ile atık stabilizasyonu, ayrışmayı gerçekleştiren mikroorganizma türleri ve bu nanopartiküllerin yeraltı sularına taşınımı üzerine etkileri incelenmiştir.

4.1 Katı Atık Reaktörleri

Düzenli depo sahalarında kentsel katı atıkların aerobik ve anaerobik olarak ayrışmasının incelendiği bu çalışmada, her biri 80 cm iç çap ve 350 cm yüksekliğe sahip olan 9 adet reaktör kullanılmıştır. Reaktörlerin detaylı şematik görünümü Şekil 4.1'de verilmiştir.

Aerobik ayrışma aşamasında oluşabilecek yüksek sıcaklıklara karşı dayanıklılık sağlaması için reaktörlerin yapımında 6 mm kalınlığında polipropilen malzeme kullanılmıştır. Geçirimsiz taban teşkili ve yeraltı suyu haznesi reaktörlerin 50 cm'lik alt kısmına, sızıntı suyu drenaj tabakası ve kentsel katı atıkların depolanması ise 300 cm'lik üst kısmına yapılmıştır. Reaktör tabanında oluşan sızıntı sularının drenajını sağlamak için 2,5 cm çaplı delikli borular kullanılmıştır. Bu drenaj borusunun üzeri atıklar reaktörlere doldurulmadan önce 10-15 cm çakıl tabakasıyla örtülmüştür. Taban örtüsü 10 cm lik tabakalar halinde serilerek sıkıştırılan iki kil tabakasından teşkil edilmiştir. Reaktörlerin tabanında kullanılan kil Odayeri Düzenli Depo Sahasından temin edilmiş



Şekil 4.1 Katı atık reaktörlerinin şematik görünümü

olup işletilmekte olan bir depo sahası tabanındakiyle aynı özelliklerdedir. İstenen geçirimsizlik derecesinin sağlanabilmesi için yapılan ön çalışmalarla optimum nem muhtevası belirlenmiş ve gerekli sıkıştırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Taban örtüsünün alt kısmına ise yeraltı suyunu temsilen 80 L saf su doldurulmuş ve numune alma musluğu yerleştirilmiştir. Oluşan depo gazlarının toplanması maksadıyla 4 cm çapında ve 300 cm yüksekliğinde delikli borular kullanılmıştır. Sızıntı suyu geri devir uygulaması atık yüzeyinden yağmurlama metoduyla gerçekleştirilmiştir. Bu maksatla, reaktörlerin kapaklarına delikli borularla teşkil edilmiş birer T parçası yerleştirilmiştir. Ayrıca, tabandan 1 ve 2 m yükseklikte depo gövdesinden numune almak için 2 adet numune alma noktası teşkil edilmiştir. Reaktörler doldurulduktan sonra atık gövdesinde sıcaklık değişimlerinin izlenmesi için her bir reaktörün iki farklı noktasına (atık yüzeyinden 1 ve 2 m derinlikte) sıcaklık probları yerleştirilmiştir. Reaktörlerin üst

kapağında gaz çıkışı ve sızıntı suyu geri devir borusu yerleştirilmesi için gerekli düzenekler yer almaktadır.

4.1.1 Reaktörlere Depolanan Atık Miktarı ve Bileşenleri

Reaktörlerin 3'ü aerobik biyoreaktör, 3'ü anaerobik biyoreaktör ve diğer 3'ü ise klasik anaerobik şartlar altında işletilmiştir. AgNPs ve TiO_2NPs'in kentsel katı atıkların ayrışma prosesleri üzerine etkilerini ortaya koymak için kullanılan reaktörlerin özellikleri ve depolanan kentsel katı atık ve nanopartikül miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir. Her bir reaktöre yaklaşık olarak 900 kg katı atık doldurulmuştur. Ayrıca kontrol reaktörleri hariç, nanopartikül ilave edilen reaktörlere 1/10000 NP/KKA oranında nanopartikül ilavesi yapılmıştır. Bu değer, Reinhart vd. [195] tarafından yapılan çalışmada kullanılan en yüksek nanopartikül konsantrasyon oranına karşılık gelmektedir. Ayrıca literatürdeki bazı çalışmalarda kullanılan nanopartikül miktarları şöyledir; Gitipour vd. [114]'de 2 mg Ag/kg kompost, Yang vd. [108] 1 – 10 mg Ag/kg KKA, Gottschalk vd. [39] 1,3 – 6,2 mg Ag /kg KKA, Temizel vd. [122] 100 mg ZnO /kg kuru KKA. Bu verilere göre katı atık reaktörlerinde nanopartiküllerin yol açabileceği maksimum etkileri belirlemek amacıyla yüksek konsantrasyonlarda nanopartikül ilavesi gerçekleştirilmiştir. Katı atıklar yüklenirken; sızıntı suyu drenaj tabakasından itibaren yüklenen katı atık yükseliği her 60 cm'ye ulaştığında nanopartikül ilavesi yapılarak, nanopartiküllerin katı atık kütlesine homojen dağılımı amaçlanmıştır.

Katı atıklar, içeriğindeki bileşenlere bağlı olarak heterojen özellik gösteren karışımlardır. Bu heterojen karışımda farklı paya sahip bileşenler olmasına rağmen atık stabilizasyon hızını da etkileyen en önemli bileşen organik maddelerdir.

Bu çalışmada, İstanbul Kemerburgaz Geri Kazanım ve Kompost Tesisi'nden 80 mm elek altından alınan kentsel katı atıklar kullanılmıştır. Çalışmada kullanılan katı atıklar % 62 organik, % 12 kağıt, % 2 cam, % 1 metal, % 8 plastik, % 3 tekstil, % 12 kül ve diğer bileşenlerden oluşmaktadır [196]. Çalışmada, TiO_2NPs'i anataz formunda ve < 25 nm, AgNPsi ise <100 nm boyutlarda kullanılmak üzere ticari olarak satın alınmıştır. Çalışmada kullanılan reaktörlerin özellikleri ile depolanan katı atık ve nanopartikül miktarları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çalışma kapsamında aerobik olarak işletilen reaktörler yaklaşık 250 gün, anerobik olarak işletilen reatörler ise yaklaşık 900 gün boyunca izlenmiştir.

Çizelge 4.1 Çalışmada kullanılan reaktörlerin özellikleri ve depolanan KKA ve NP miktarları

Reaktör No	İşletme Şartları	NP/KKA (mg/kg)	Kullanılan Nanomalzeme ve miktarı (g)	Depolanan Atık Miktarı (kg)
1	Aerobik kontrol biyoreaktörü (A-K)	--	--	893
2	TiO_2 NP ilaveli aerobik biyoreaktör (A-TiO_2)	100	81,8	818
3	Ag NP ilaveli aerobik biyoreaktör (A-Ag)	100	84,4	844
4	Anaerobik kontrol biyoreaktörü (AN-G-K)	--	--	966
5	TiO_2 NP ilaveli anaerobik biyoreaktör (AN-G-TiO_2)	100	83,2	832
6	AgNP ilaveli anaerobik biyoreaktör (AN-G-Ag)	100	86,2	862
7	Anaerobik kontrol reaktörü (AN-K)	--	--	960
8	TiO_2NP ilaveli anaerobik reaktör (AN-TiO_2)	100	84,3	843
9	AgNP ilaveli anaerobik reaktör (AN-Ag)	100	83,6	836

4.1.2 Havalandırma ve Sızıntı Suyu Geri Devri

Reaktörlerin işletmeye alınma aşamasında yapılan işlemlere ait görüntüler Şekil 4.2'de verilmiştir.

Aerobik biyoreaktör olarak işletilen A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde aerobik şartların sağlanabilmesi için basınçlı kompresörler kullanılmıştır. Havalandırma işlemi, aerobik reaktörlerin alt kısmından delikli borularla gerçekleştirilmiştir. Havalandırma işlemi reaktörler işletmeye alındıktan sonra ortamda mevcut O_2'nin tükenmesi ile başlatılmış ve 250 gün boyunca kesikli olarak sağlanmıştır. Havalandırma için kullanılan kompresör bir gaz sayacına bağlanarak reaktörlere verilen hava hacmi kayıt altına alınmıştır.



Şekil 4.2 Reaktörlerin işletmeye alma aşamaları 1: taban örtüsünün hazırlanması 2: taban örtüsünün sıkıştırılması 3: geomembran tabakasının serilmesi 4: drenaj tabakasının hazırlanması 5: reaktörlere doldurulan KKA'ların tartılması 6: KKA'ların reaktörlere depolanması

Çalışma süresince aerobik reaktörlerde çıkış gazında CO_2 ve O_2 gaz bileşenleri ölçülerek verilen havanın yeterli olup olmadığı kontrol edilmiştir. Literatürde hava miktarları ile ilgili çok değişik veriler olmasına rağmen genel kanı, çıkış CO_2 miktarının % 15 değerini aşmayacak miktarda havanın yeterli olduğu yönündedir [163]. Bilgili [141] aerobik depolama sırasında çıkış gazında O_2 içeriği % 8'in altına düştüğünde CH_4 üretiminin

başladığını tespit etmiştir. Bu sebeple, hem anaerobik ortamın oluşmasını önlemek hem de çıkış CO_2 bileşeni için literatürde belirlenen değeri sağlamak için çıkış gazında O_2 muhtevası % 8–14 arasında tutulmaya çalışılmıştır.

Aerobik reaktörlerde sızıntı suyu geri devir oranı depo gövdesindeki sıcaklık değişimleri ve gaz bileşenlerindeki değişimler de göz önünde bulundurularak kontrol edilmiştir.

Anaerobik sızıntı suyu geri devirli reaktörlerde geri devir uygulamasının başlatılması, reaktörlerdeki O_2'nin tükenerek CH_4 oluşumunun başlamasından sonra gerçekleştirilmiştir. Geri devir oranı, anaerobik ayrışmanın olumsuz yönde etkilenmesini önlemek maksadıyla başlangıçta düşük tutulmuş, metan oluşum safhasının başlamasıyla birlikte geri devrettirilen sızıntı suyu miktarı da arttırılmıştır.

4.2 Deneysel Çalışmalar

Çalışma süresince yapılan deneysel çalışmalar sızıntı suyu, katı atık, yeraltı suyu, depo gazı, atık kütlesi sıcaklık değişimleri ve mikrobiyal tür analizleri başlıkları altında izlenmiş ve araştırılmıştır. Çalışma kapsamında gerçekleştirilen analizlerin yöntemleri ve uygulama sıklığı Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2'de verilen konvansiyonel parametrelere ilave olarak sızıntı suyu ve yeraltı suyu numunelerinde nanoparçacık boyut analizi (Nano ZS) ve mikroparçacık boyut tayini (Master Sizer MS 2000) analizleri Y.T.Ü. Merkez Laboratuarında hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. Sızıntı suyu, yeraltı suyu ve katı atık numunelerinde alkali metaller, ağır metaller ile Ag ve Ti konsantrasyonlarını belirlemek için belirli miktarlarda alınan numuneler yüksek sıcaklık ve basınç altında mikrodalga kullanılarak parçalanmıştır. Mikrodalga ile parçalama işleminin ardından ICP-OES cihazı ile konsantrasyon ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca alınan numunelerin morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve EDS (Enerji Dağılım Spektrofotometresi) görüntülemeleri de yapılmıştır.

Çizelge 4.2 Sızıntı suyu, yeraltı suyu, katı atık ve depo gazı analiz yöntemleri ve uygulama sıklığı

Sızıntı Suyu ve Yeraltı Suyu Analizleri		
Parametre	**Yöntem**	**Uygulama Sıklığı**
pH	Eutech pH 510 pH Metre	Haftada bir
İletkenlik	Eutech CON 510	Haftada bir
Toplam Alkalinite	APHA (2005) 2320-B	Haftada bir
KOİ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı)	APHA (2005) 5220-D	Haftada bir
TOK (Toplam Organik Karbon)	HACH IL 550 TOC-TN Cihazı	Haftada bir
Cl^- (Klorür)	APHA (2005) 4500-Cl^-	Haftada bir
Toplam Kjeldahl Azotu	APHA (2005) 4500-N_{org} - B	Haftada bir
NH_3-N	APHA (2005) 4500-NH_3- B	Haftada bir
Metaller(Fe, Ca,K, Na)	APHA-(2005) 3500 - B	Ayda bir
Ağır Metaller (Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni)	APHA-(2005) 3500 - B	Ayda bir
Ti ve Ag	APHA-(2005) 3500 - B	Ayda bir
	Katı Atık Analizleri	
pH	Methods of Soil Analysis	2 Ayda bir
Su muhtevası	Methods of Soil Analysis	2 Ayda bir
Toplam Organik Karbon	HACH IL 550 TOC-TN Cihazı TRL Instruments TRL-TOC/TN Analizör	2 Ayda bir
Uçucu Katı Madde (UKM)	Methods of Soil Analysis	2 Ayda bir
Sıcaklık ölçümleri	Sıcaklık Probu	Günde bir
Metaller(Fe, Ca,K, Na)	APHA-(2005) 3500 - B	2 Ayda bir
Ağır Metaller (Cu, Zn, Cd, Cr, Pb, Ni,	APHA-(2005) 3500 - B	2 Ayda bir
Ti ve Ag	APHA-(2005) 3500 - B	2 Ayda bir
	Depo Gazı Analizleri	
CH_4, CO_2, O_2	Landfill Gas Monitor	Haftada 3

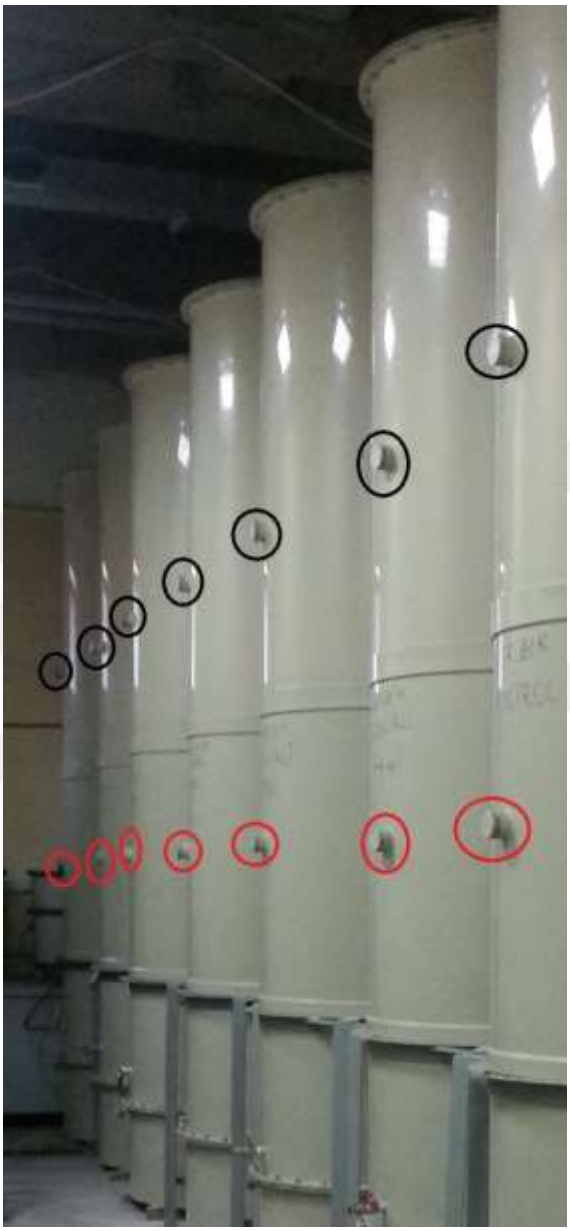
4.2.1 Sızıntı Suyu Analizleri

Pilot ölçekli katı atık reaktörlerinde oluşan sızıntı suyu miktarı, reaktörlerin sızıntı suyu alma musluklarının sızıntı suyu oluşum hızına bağlı olarak günlük, haftalık ve aylık olarak açılması sonucu ölçülmüştür. Anaerobik geri devirli reaktörlerde sızıntı suyu geri devir işlemi reaktörlerde metan oluşumu başladıktan sonra (yaklaşık depolamadan 300 gün sonra) uygulanmıştır. Ayrıca, sızıntı suyu tahliyesi sırasında Çizelge 4.2'de belirlenen kirletici parametrelerinin analizini yapmak için reaktörlerden 250 mL sızıntı suyu numunesi alınmıştır.

4.2.2 Katı Atık Analizleri

Reaktörlere depolanan katı atıkların özelliklerinde meydana gelen değişimlerin izlenmesi maksadıyla, ham katı atık numunelerinde ve her bir reaktörün 1 m ve 2 m derinliklerinde olmak üzere hazırlanmış olan iki ayrı numune alma noktasından aylık, 2

aylık veya 3 aylık periyotlarla alınan katı atık numunelerinde Çizelge 4.2'de belirtilen katı atık analizleri gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerdeki numune alma noktaları ve numune alma işlemine ait görüntüler Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.3 Her bir reaktör için katı atık numune alma noktaları



Şekil 4.4 Reaktörlerden katı atık numune alma yöntemi

4.2.3 Yeraltı Suyu Analizleri

Reaktörlerde geçirimsizlik tabakasının altına yeraltı suyunu temsilen yerleştirilen 80 L'lik distile sudan, reaktörlerin stabilizasyon hızına bağlı olarak aylık veya 2 aylık olmak üzere yeraltı suyu numuneleri alınmıştır. Reaktörlerden alınan yeraltısuyu numunelerinde Çizelge 4.2'de verilen analizler yapılarak nanopartiküllerin aerobik ve anaerobik işletilmesine bağlı olarak katı atık ve sızıntı suyu bünyesindeki taşınımı ortaya koyulmuştur.

4.2.4 Depo Gazı Analizleri

Aerobik ve anaerobik reaktörlerin çıkış gazında CH_4, CO_2 ve O_2 analizleri GeoTech GA2000 Plus model depo gazı ölçüm cihazı ile reaktörlerin ilk işletmeye alındığı süreçte günlük ve daha sonra haftada 3 kez gerçekleştirilmiştir.

4.2.5 Atık Kütlesi Sıcaklık Değişimi

Depo gövdesinde atık sıcaklığının değişiminin izlenmesi maksadıyla her bir reaktörün 2 farklı atık derinliğine (yüzeyden 1 ve 2 metre derinlik) yerleştirilmiş olan sıcaklık probları ile dijital termometre kullanılarak depo yaşına ve ayrışma safhasına bağlı olarak gövdedeki sıcaklık değişimleri izlenmiştir.

4.2.6 Mikrobiyal Tür Analizleri

4.2.6.1 Aerobik Mikrobiyal Tür Analizleri

Mikrobiyal tür tayini; nükleik asit ekstraksiyonu, PCR (Polimeraz Zincir Reaksiyonu), DGGE (Denatüre gradyan Jel Elektroforezi) ve Nükleik Asit Dizisinin belirlenmesi kademelerinden oluşmaktadır. Alınan numuneler moleküler tekniklerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Numunelerden ilk olarak nükleik asitler ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen DNA'lar, -20°C'de muhafaza edilmiştir. Ekstrakte edilen DNA karışımlarının 16S rRNA genleri, PCR yöntemi kullanılmak sureti ile ısı döngüleme (Thermal Cycler) aleti ile çoğaltılmıştır. Bu işlem sonrası mikrobiyal tür çeşitliliği, "denaturing gradient gel electrophoresis" (DGGE) ve DNA dizi analiziyle tespit edilmiştir.

Yapılan moleküler çalışmalarda PCR (Mycycler Thermal Cycler System), Elektroforez Cihazı ve Jel Görüntüleme Sistemi (ORTE) kullanılmıştır. Sekans analizleri REFGEN Gen Araştırmaları ve Biyoteknolojileri Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Analiz verileri, A-G-C-T dizin dosyaları biçiminde kopyalanarak, http://www.ncbi.nlm.nih.gov/ internet sitesinde BLAST programında değerlendirmeye alınmış ve raporlanmıştır.

Nükleik Asit Ekstraksiyonu

DNA izolasyonunda, numuneler 10 dakika 14000 devir/dakika'da santrifüj edilerek konsantre hale getirildikten sonra zirconia/silica boncuklar kullanılarak mekanik olarak dağıtılmıştır. FASTPREP-24 cihazı ile gerçekleştirilen mekanik parçalamadan sonra ortaya çıkan DNA, FastDNA SPIN Kit (Q-BIOgene) prosedürüne uygun olarak saflaştırılmıştır.

Polimeraz Zincir Reaksiyonu (PCR)

Klasik PCR amplifikasyonu ile çoğaltılacak 16S rRNA genleri DGGE analizlerinde kullanılmıştır. 16S rRNA genleri için çeşitli primerler kullanılarak Biorad Termocycler ile amplifikasyon gerçekleştirilmiştir.

Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE)

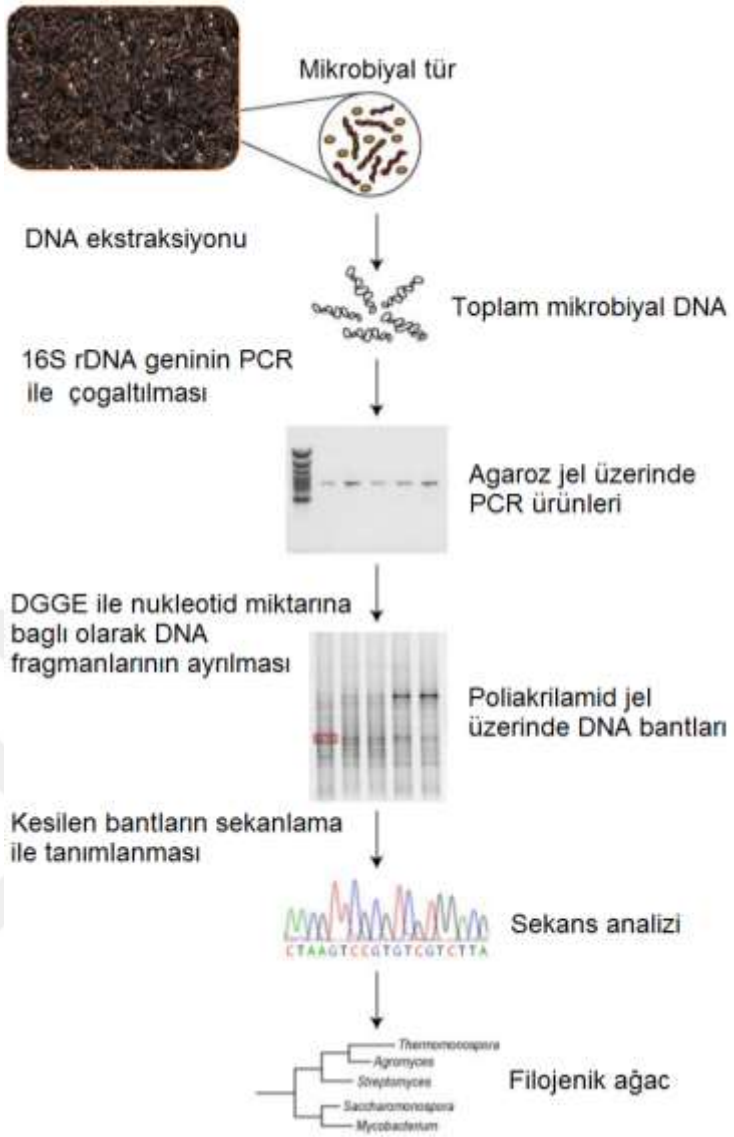
Dizi analizi öncesi klonların tür farklılıkları, denatüre gradyan jel elektroforezi (DGGE) tekniği ile tespit edilmiştir. Farklı türlerin tespiti halinde dizi analizi yöntemi ile doğrulamaya gidilmiştir. DGGE, PCR ile çoğaltılmış DNA örneklerindeki tek baz değişimlerinin ve polimorfizmin belirlenmesinde etkili bir genetik analiz yöntemidir. DGGE deneyinde denatüre madde (formamit ve üre karışımı), poliakrilamit jellerdeki yarı erimiş, çift-sarmallı DNA moleküllerinin azalmış elektroforetik hareketine bağlıdır.

DNA dizi analizi

Türlerin birbirinden ayırt edilmesi için klasik PCR ile 16S rRNA genlerinin çoğaltılmasından sonra, DGGE analiziyle türler birbirinden ayırt edilmiştir. Dizi analizi için seçilecek klonların miktarı PCR ve DGGE analizleri sonunda belirlenmiştir. PCR ya da DGGE jellerinde görüntülenen bandlar, uygun saflaştırma kitleri kullanılarak saflaştırılmıştır. Bu ürünler daha sonra “dye terminator cycle sequencing” reaksiyonuna sokularak floresan işaretli fragmanların amplifikasyonları gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürün saflaştırılarak ve formamid çözeltisi içinde süspanse edilmiştir. Dizi analizleri REFGEN Gen Araştırmaları ve Biyoteknolojileri Laboratuvarı’nda gerçekleştirilmiştir.

Moleküler mikrobiyolojik analizleri

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere numuneler yarım saat 7000 rpm’de santrifüj edilerek konsantre hale getirilir ve böylece moleküler tekniklerde kullanılmak üzere hazır hale getirilmiştir. Ekstre edilen DNA’lar ve sabitlenmiş hücreler daha sonraki kullanımlar için -20°C’de muhafaza edilmiştir. Ekstre edilen DNA karışımlarının aktif mcrA ve 16S rRNA genleri polymerase chain reaction (PCR) aleti ile çoğaltılarak ve tür çeşitliliği denaturing gradient gel electrophoresis (DGGE), klonlama ve DNA dizi analiziyle tespit edilmiştir.



Şekil 4.5 Moleküler analiz yöntemlerinin uygulama akış şeması [197]

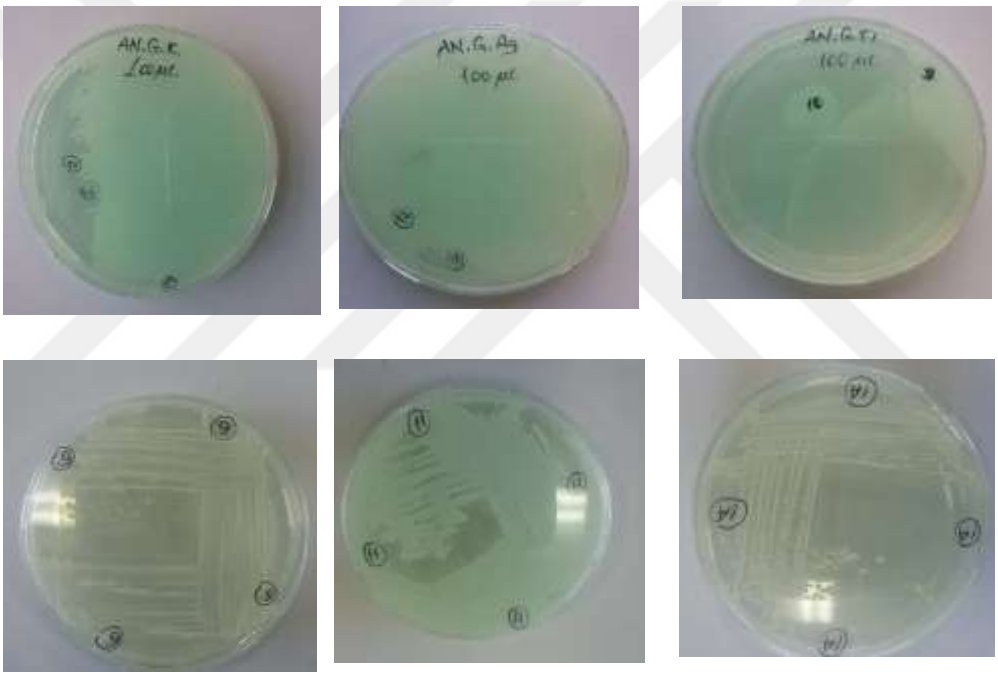
4.2.6.2 Anaerobik Mikrobiyal Tür Analizleri

Anaerobik biyoreaktörler ve klasik anaerobik reaktörlerden alınan sızıntı suyu numunelerindeki farklı mikrobiyal tür analizi yapmak için petrilere ekim yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda ilk elde edilen türlerden farklı türlerin tespitine gidilmiştir. Çalışma sonucunda yapılan ekimler ve izolasyon işlemleri sonucunda morfolojik, renk ve koku gibi karşılaştırmalar yapılmış ve farklılık arz eden örneklerde türlerin tespiti yapılmıştır.

Reaktörlerden alınan numuneler oksijeni sıyrılmış saf su ile seyreltilerek Oxoid marka Anaerobik Bazal Agar besiyeri üzerine yayma yöntemiyle transfer edilmiştir. Transfer sonunda besiyerleri Oxoid marka 2,5 L hacmindeki anaerobik jar içerisine

yerleştirilmiştir. Jar içerisindeki anaerobik ortam sağlamak için Oxoid AnaeroGen 2,5 L kullanılmış ve azot gazı ile jar içerisindeki hava sıyrılmıştır. Hücrelerin inkübasyonu için anaerobik jar 35 °C'deki etüv içerisine yerleştirilmiş ve 24+24 saat boyunca hücreler burada inkübe edilmiştir.

24+24 saat sonunda besiyeri üzerindeki kolonilerin morfolojik farklılıkları gözlenmiş ve farklı koloniler isimlendirilmiş ve ayrı besiyerleri üzerine seyreltilerek transfer edilmiştir. Tam bir mikrobiyal izolasyon sağlamak amacıyla bu transfer işlemi 5-6 kez tekrar edilmiştir. Elde edilen bazı saf mikrobiyal kültürlerin görünümü Şekil 4.6'da verilmiştir. Elde edilen saf mikrobiyal kültürlere REFGEN Gen Araştırmaları ve Biyoteknolojileri Laboratuvarı'nda tür tanımlaması yapılmıştır.



Şekil 4.6 Elde edilen karışık kültürler ve bazı saf kültürler

4.2.7 Nanopartikül Karakterizasyonu

Katı atık düzenli depo sahalarında TiO_2 ve AgNPs'inin ayrışma prosesleri, sızıntı suyu ve depo gazı özellikleri, ayrışmayı gerçekleştiren mikrobiyal türler ve taşınım prosesleri üzerindeki etkilerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada kullanılan nanopartiküllerin gerçek özelliklerinin belirlenmesi amacıyla nanopartiküllerin boyut analizi ve BET yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin çözelti içerisindeki gerçek boyut dağılımları Zetasizer (Malvern Instruments, NanoZS) cihazı ile

tayin edilmiştir. Ölçümler, çalışmada kullanılan konsantrasyonlarda TiO_2 ve Ag nanopartikül içeren çözeltiler hazırlanarak gerçekleştirilmiştir. Nanopartiküllerin çözünmesi amacıyla 20 dk sonikasyon uygulanmış numuneler üzerinde boyut ve yüzey analizleri yapılmıştır.

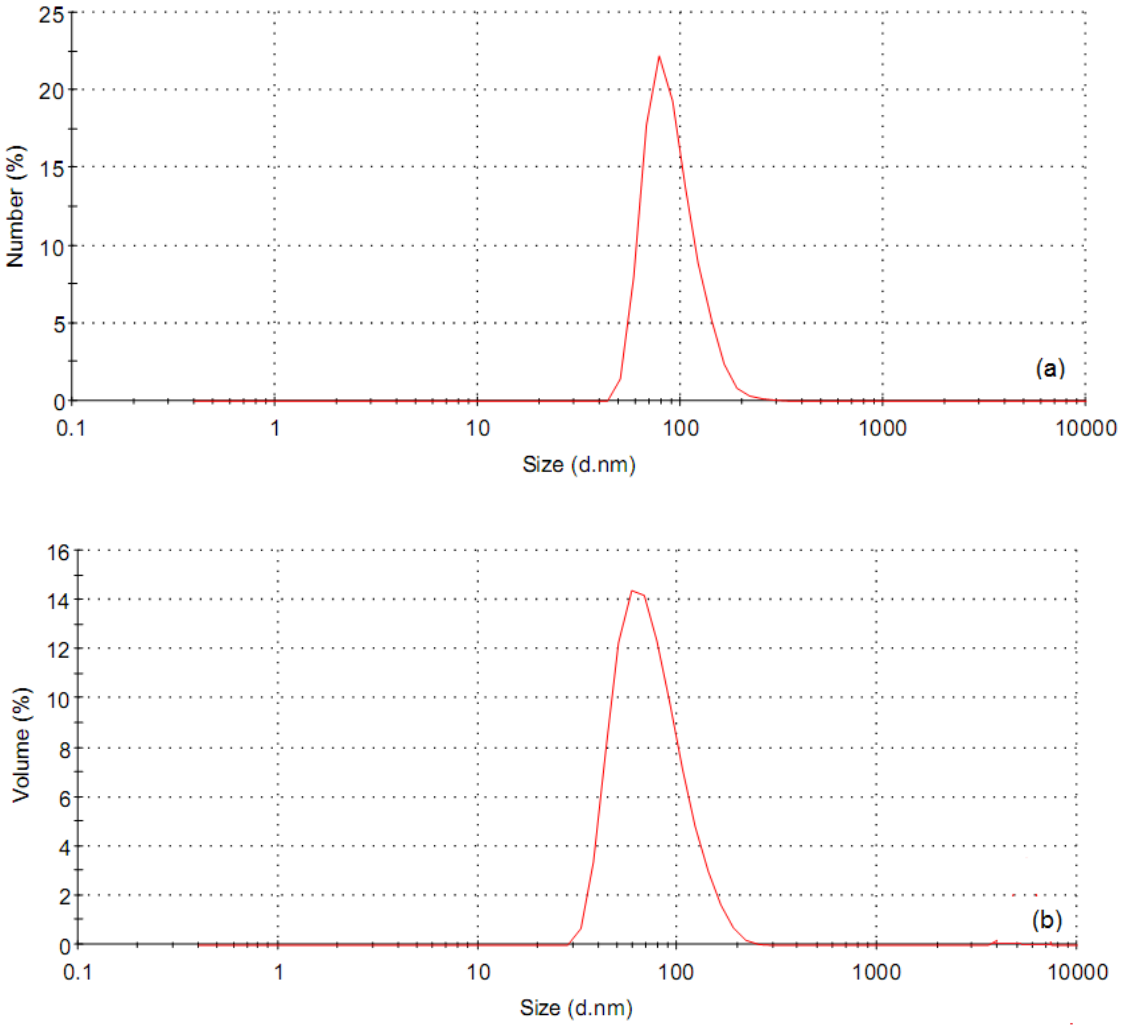
BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA VE BULGULAR

5.1 Nanopartikül Karakterizasyonu

Kullanılan malzemenin boyutu ve yüzey alanı gibi özellikleri, atık ayrışma sürecinde gerçekleşen fiziksel, kimyasal ve biyolojik prosesler üzerindeki etkileri sebebiyle oldukça önemlidir. Bu sebeple, bu çalışmada kullanılan ve ticari olarak satın alınan TiO_2 ve AgNPs'in boyut ve yüzey alanı analizleri gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.1'de görülen TiO_2 ve Ag NPs'nin boyut analizi ölçüm sonuçlara göre TiO_2 çözeltisinin ortalama 92 nm, Ag çözeltisinin ise ortalama 76 nm partikül çapına sahip olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca çalışmada kullanılan nanopartiküllerin yüzey alanının belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen BET yüzey alanı ölçüm sonuçlarına göre TiO_2 ve Ag NPs'nin yüzey alanları sırasıyla 38,813 m^2/g ve 6,079 m^2/g olarak belirlenmiştir. Üretici tarafından TiO_2 ve Ag NPs'nin yüzey alanları sırasıyla 40 ve 5 m^2/g olarak verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalarda da farklı yüzey alanlarına sahip nanomalzemelerin kullanıldığı görülmüştür. TiO_2NPs için yüzey alanı 21,53 m^2/g [198], 50 m^2/g [199] ve 140 m^2/g [200] olarak, AgNPs için ise yüzey alanı 30,2 m^2/g [201] ve 19 m^2/g [202] olarak verilmiştir. Bu çalışmada ticari olarak satın alınarak kullanılan TiO_2 ve Ag NPs'nin yüzey alanı değerleri daha önce yapılan araştırmalarda kullanılanlar ile benzerlik göstermektedir.



Şekil 5.1 Partikül boyut analizi sonuçları ((a) TiO_2NPs, (b) AgNPs)

5.2 Aerobik Reaktörlerin Havalandırma Oranı

Aerobik olarak işletilen reaktörlerde hava kompresörü kullanılarak katı atıkların aerobik ayrışmasını sağlamak için gerekli olan hava sağlanmıştır. Havalandırma işlemi, reaktörlerin tabanına yerleştirilen delikli borudan geçerek yukarı doğru akışla sağlanmıştır. Havalandırma işlemi bir zaman ayarlayıcı kullanılarak kesikli olarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma süresince uygulanan havalandırma işleminin yeterliliği, aerobik reaktörlerde oluşan çıkış gazında CO_2, CH_4 ve O_2 gazları ölçülerek kontrol edilmiştir. Literatürde aerobik reaktörlere uygulanan hava miktarları ile ilgili çok değişik veriler olmasına rağmen genel olarak, çıkış CO_2 miktarının % 15 değerini aşmayacak miktarda havanın yeterli olduğu düşünülmektedir [163]. Aerobik reaktörlerde yapılan ölçümlerde çıkış

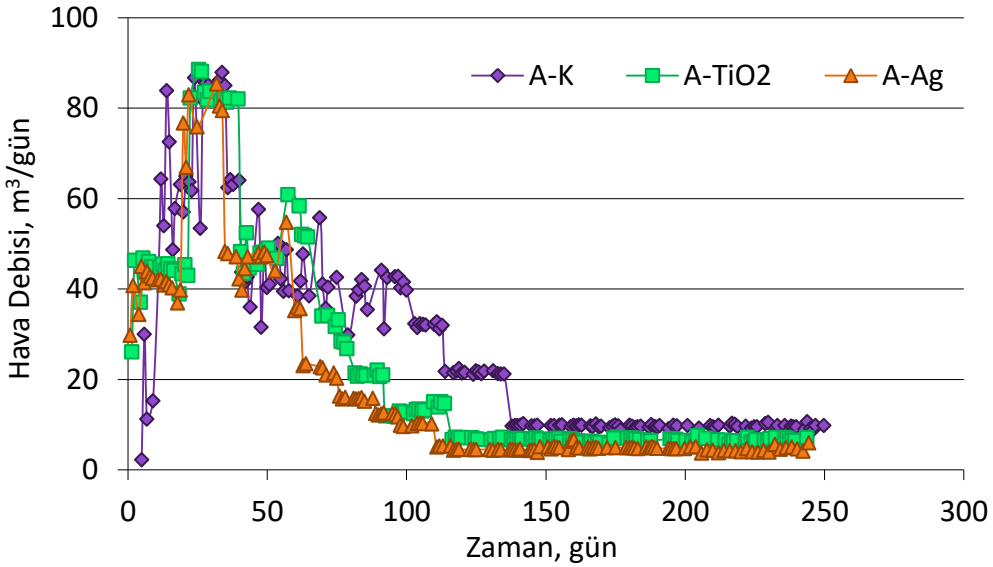
gazında O_2 içeriği % 8'in altına düştüğünde anaerobik ortam şartlarının oluştuğu ve CH_4 üretiminin başladığı gözlenmiştir. Bu sebeple, hem çıkış CO_2 seviyesini istenen şartlarda tutmak hem de anaerobik ortamın oluşmasını önlemek için çıkış gazında O_2 muhtevası % 8–14 aralığında tutulmuştur [141].

Literatür verileri incelendiğinde atıkların aerobik koşullar altında depo sahalarında ayrışma süreci ile ilgili yapılan çalışmalarda birim atık başına verilen hava miktarları farklılıklar göstermektedir. Ishigaki vd. [166] yapmış oldukları çalışmada aerobik reaktörlere verilen hava miktarı 0,8 L/dk-kg atık, Borglin vd. [167] tarafından gerçekleştirilen çalışmada havalandırma miktarı 0,04 L/dk-kg atık, Bilgili vd. [168], [169] gerçekleştirdikleri çalışmalarda havalandırma miktarları sırasıyla 0,084 ve 0,086 L/dk-kg atık, He vd. [203] 0,002 L/dk-m^3 atık, Erses vd. [170] yapmış oldukları çalışmada ise 0,023 L/dk-kg atık, Nikolaou vd. [204] 0,2 L/dk-kg atık ve Slezak vd. [205] 0,00441 L/dk-kg atık oranında havalandırma uygulamışlardır.

Havalandırma periyodu ve günlük olarak reaktörlere verilen hava miktarları Şekil 5.2'de verilmiştir. Havalandırma sırasında aerobik reaktörlere fazla hava verilmesi atıkların daha fazla kurutulmasına ve depo gövdesinde sıcaklığın düşmesine sebep olacağından havalandırma işlemi kesikli bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Ayrışmanın başladığı ilk günlerde O_2 ihtiyacı çok yüksek olduğundan (özellikle ilk 100 gün) başlangıçta verilen hava miktarı oldukça yüksek iken, çıkış gazında yapılan ölçümlere bağlı olarak hava miktarı zamanla azaltılmıştır.

Çalışma süresince A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerine verilen toplam hava miktarları sırasıyla 6839 m^3, 5579 m^3 ve 4369 m^3 olarak belirlenmiştir. Bu miktarın bütün çalışma süresince (~250 gün) eşit olarak uygulandığı kabul edildiğinde, reaktörlere uygulanan hava miktarı sırasıyla 0,02; 0,019 ve 0,016 L/dk-kg atık olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde uygulanan hava miktarları ile uygunluk içerisindedir.



Şekil 5.2 Aerobik reaktörlere verilen hava miktarlarının zamanla değişimi

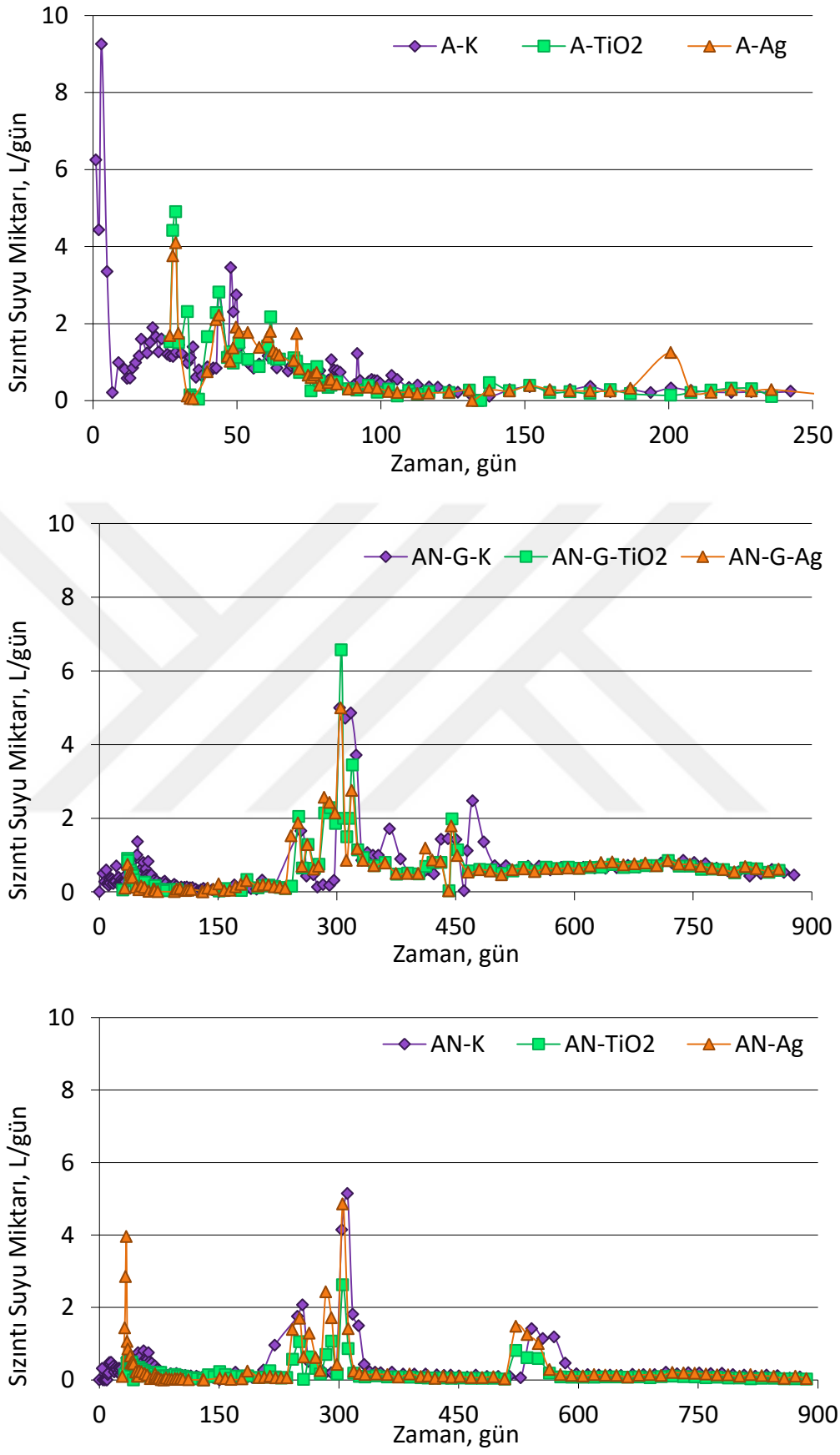
5.3 Sızıntı Suyu Analizleri

5.3.1 Sızıntı Suyu Miktarı

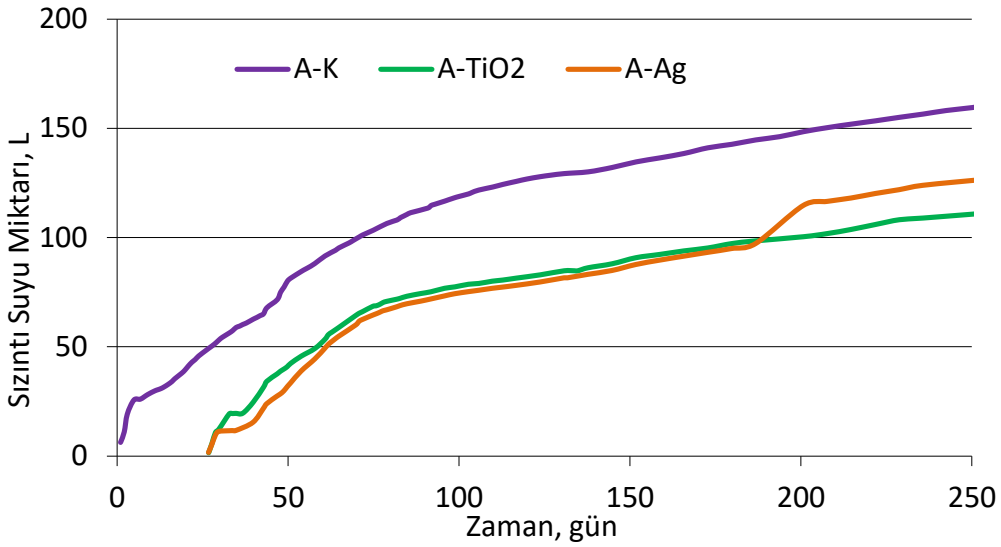
Aerobik, anaerobik biyoreaktörler ve anaerobik reaktörlerde ayrışma süresince oluşan sızıntı suyu miktarları kaydedilmiştir. Reaktörlerden sızıntı suyu tahliyesi atığın stabilizasyon kademesine bağlı olarak haftalık, 15 günlük veya aylık olarak gerçekleştirilmiştir. Biyoreaktör olarak işletilen aerobik ve anaerobik 6 reaktöre ayrışma sürecine bağlı olarak sızıntı suyu geri devrettirilmiştir. 9 adet reaktörde oluşan günlük ve kümülatif sızıntı suyu miktarları sırasıyla Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'de verilmiştir.

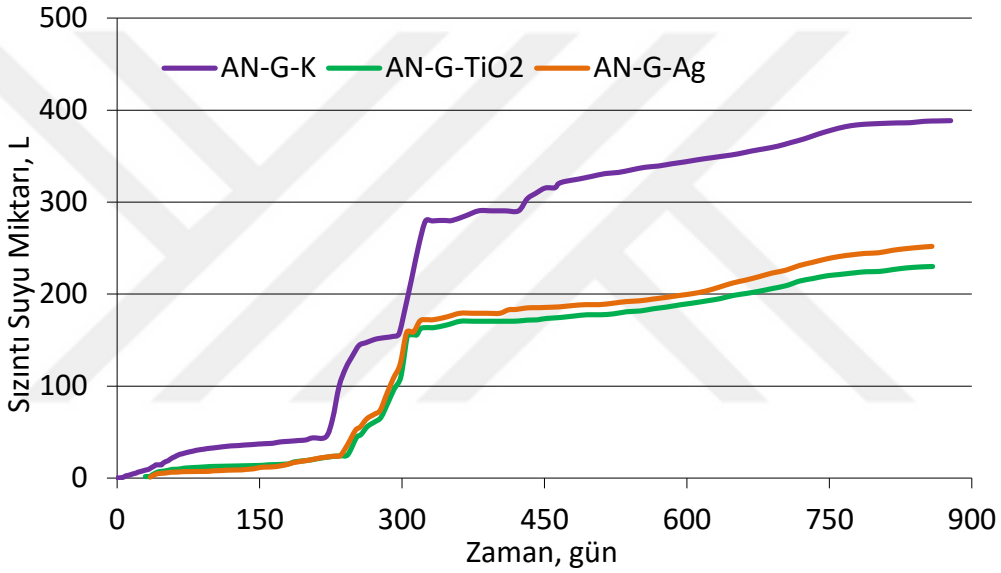
Aerobik reaktörlerde, atıkların ayrışması ve sıkışma etkisi ile depolamadan sonra sızıntı suyu oluşmaya başlamıştır. Çalışma süresince elde edilen veriler incelendiğinde yaklaşık 250 günlük işletme sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde oluşan sızıntı suyu miktarı sırasıyla 161, 112 ve 129 L ve ortalama sızıntı suyu oluşumu ise sırasıyla 0,644; 0,446 ve 0,515 L/gün olarak belirlenmiştir. Kontrol reaktöründe sızıntı suyu oluşumunun nanopartikül ilaveli reaktörlere göre daha fazla olduğu tespit edilmiştir.

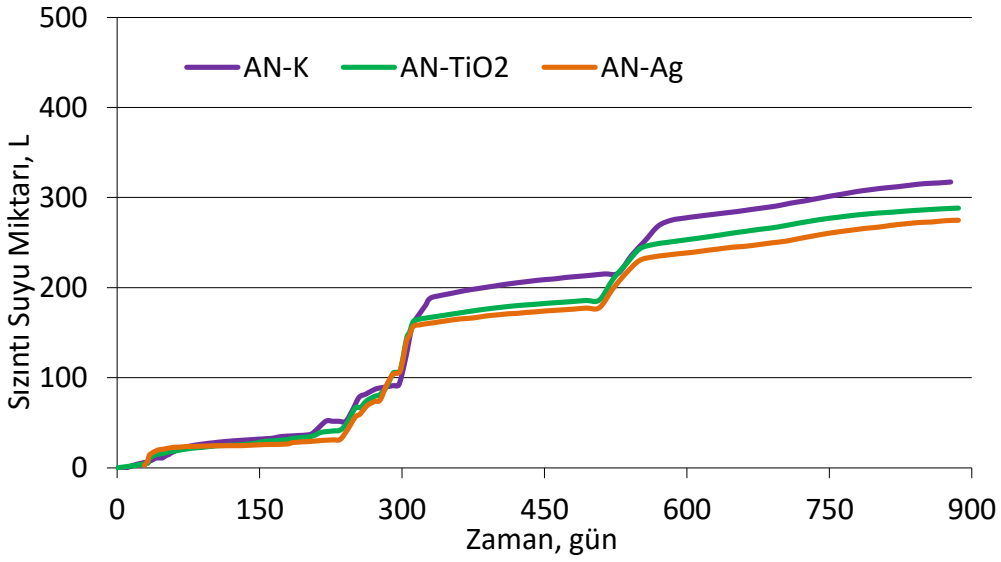
Anaerobik geri devirli reaktörlerde yaklaşık 900 günlük işletme sonunda AN-G-K ve AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag için oluşan sızıntı suyu miktarı sırasıyla 444, 230 ve 252 L ve ortalama sızıntı suyu oluşumu sırasıyla 0,598, 0,733 ve 0,645 L/gün olarak hesaplanmıştır.



Şekil 5.3 Reaktörlerde sızıntı suyu oluşumunun zamanla değişimi







Şekil 5.4 Reaktörlerde oluşan kümülatif sızıntı suyu miktarları

Anaerobik reaktörlerde yaklaşık 900 günlük işletme sonunda oluşan sızıntı suyu miktarları sırasıyla AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri için 317, 281 ve 274 L ve ortalama sızıntı suyu oluşumu sırasıyla 0,37, 0,209 ve 0,428 L/gün olarak belirlenmiştir.

Aerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyu miktarları anaerobik reaktörlere göre daha az olmuştur. Bunun sebepleri arasında, atıkların aerobik ayrışması sırasında atık kütlesinin yüksek sıcaklığı nedeniyle suyun buharlaşması ve reaktörlere verilen havanın atık kütlesini kurutması sayılabilir.

Anaerobik biyoreaktörlerde kümülatif sızıntı suyu oluşumu, bu reaktörlerde uygulanan sızıntı suyu geri devir işlemi sebebiyle klasik anaerobik reaktörlere göre daha fazla olmuştur.

Reaktörlerdeki sızıntı suyu oluşum miktarlarında görülen bu farklılıkların sebeplerinden biri de reaktörlerin aynı gün ve aynı nem muhtevasına sahip katı atıklar ile depolanamamış olmasıdır.

Çizelge 5.1 Reaktörlerin işletme süreleri ve oluşan sızıntı suyu miktarları

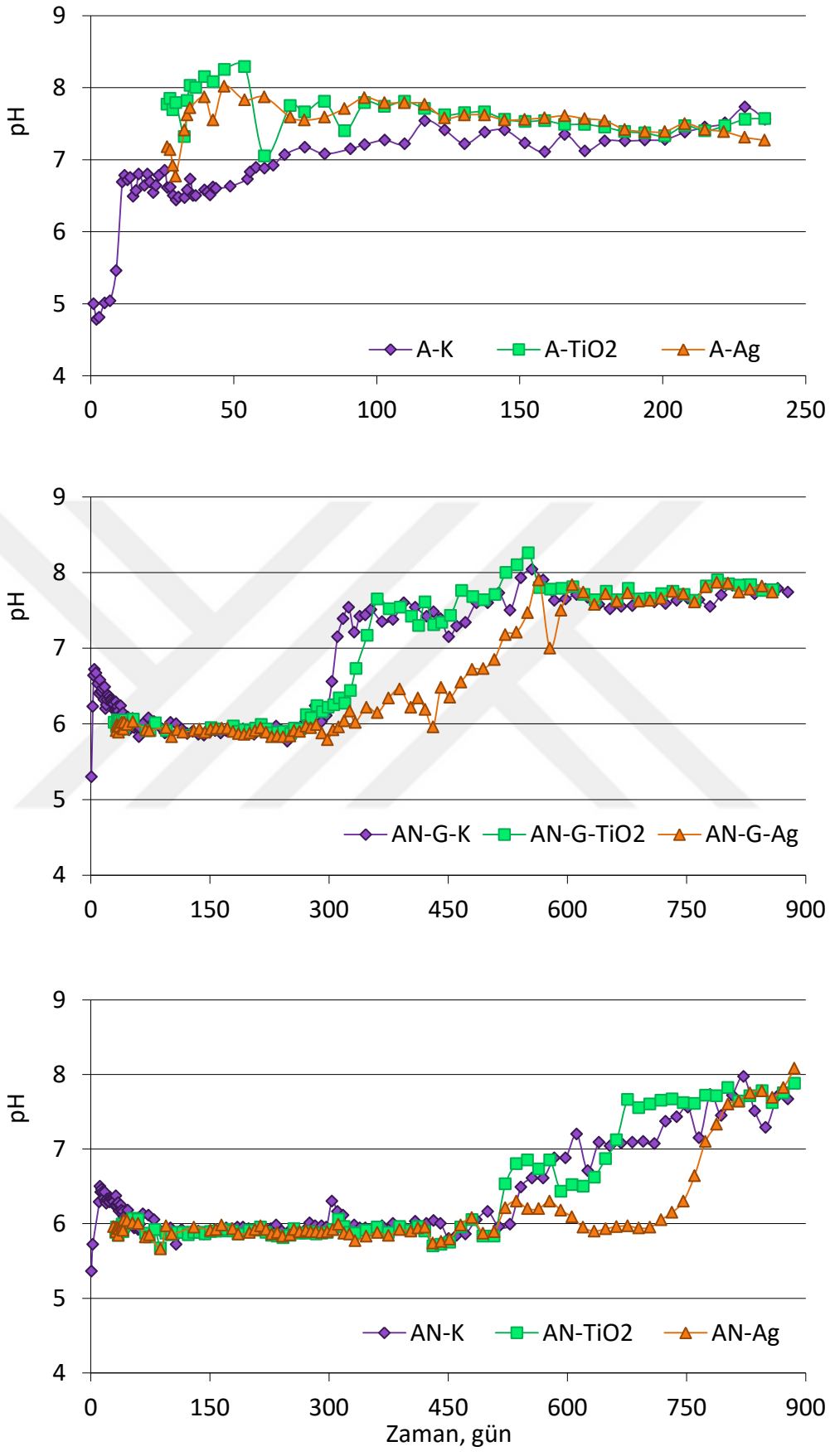
Reaktör	**İşletme Süresi (gün)**	**Oluşan Sızıntı Suyu (L)**	**Ortalama Sızıntı Suyu Oluşumu (L/gün)**
A-K	250	161	0,644
A-TiO_2	250	112	0,446
A-Ag	250	129	0,515
AN-G-K	900	444	0,598
AN-G-TiO_2	900	230	0,733
AN-G-Ag	900	252	0,645
AN-K	900	317	0,370
AN-TiO_2	900	281	0,209
AN-Ag	900	274	0,428

5.3.2 pH

Mikroorganizma topluluklarının faaliyet gösterebildiği pH aralıkları farklı olmakla birlikte, genel olarak optimum pH'nın 6-8 aralığında olduğu söylenebilir. Nakasaki, vd. [206] yaptıkları çalışmada, protein ve glikoz kullanılarak yürütülen kompostlaştırma prosesinde optimum pH aralığının 7-8 olduğu ve glikozun 6-9 arasındaki pH değerlerinde daha hızlı ayrıştığını belirlemişlerdir.

Depo sahalarında sızıntı suyunun pH değeri, atıkların ayrışma kademelerini gösteren parametrelerden biridir. Mikrobiyal aktivitenin asidik safhadan metanojenik safhaya doğru ilerlemesi ile sızıntı suyunun pH değerinin de 4.5-7 arasında değişen değerlerden 7-8.2 arasında değişen metanojenik değerlere ulaşması beklenmektedir [207].

Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında pH'nın zamanla değişimi Şekil 5.5'de verilmiştir. Aerobik reaktörlerde atıkların reaktörlere depolandığı ilk günlerde kontrol reaktöründe oluşan sızıntı suyunda pH değerleri organik asitlerin oluşumu sebebiyle 5-6 aralığında değişmiştir. Aerobik kontrol reaktöründe depolamanın başlangıcından yaklaşık 10 gün sonra sızıntı suyunun pH değeri 6,7 değerine ulaşmıştır. Yaklaşık 60 günlük işletme süresi sonunda pH 7 seviyelerine ulaşmış ve bu aşamadan sonra 7-8 aralığında sabit kalmıştır. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde sızıntı suyu oluşumu depolamadan yaklaşık 1 ay sonra başlamıştır. Bu sebeple bu reaktörlerde organik asit oluşum safhası gözlenememiş, yapılan ilk ölçümlerden itibaren (yaklaşık depolamadan 30 gün sonra) pH değerleri 7-8 aralığında ölçülmüştür. Şekil 5.5'de görüldüğü gibi aerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunun pH değerlerinde yaklaşık 80 günlük işletme süresinden sonra önemli bir değişim gözlenmemiş ve pH değerleri 7-8 aralığında kalmıştır. Aerobik reaktörlerde pH değerleri göz önünde bulundurulduğunda TiO_2 ve AgNPs'inin aerobik ayrışma üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı görülmektedir [123].



Şekil 5.5 Sızıntı suyunda pH'nın zamanla değişimi

Anaerobik geri devirli kontrol reaktöründe depolamanın başlangıcından itibaren yaklaşık 250 günlük süre sonuna kadar pH değerleri 6 civarında ölçülmüştür. Bu durum ayrışmanın uzun süre asidik safhadan metan safhasına geçemediğini göstermektedir. Metan safhasına geçişin hızlandırılması, nanopartiküllerin anaerobik atık stabilizasyonuna etkisinin ortaya konabilmesi ve pH değerlerinin nötr değerlere kısa zamanda ulaşabilmesi için reaktörlere anaerobik çamur ilavesi, tampon ilavesi gibi çalışmalar yürütülmüş ve bu çalışmalar neticesinde sızıntı suyunun pH değerlerinde kademeli bir artış gözlenmiştir. Anaerobik geri devirli kontrol reaktöründe depolamadan yaklaşık 300 gün sonra, geri devirli TiO_2 ilave edilmiş reaktörde ise depolamanın başlangıcından yaklaşık 350 gün sonra pH 7 değerinin üzerinde ölçülmüştür. Ancak AN-G-Ag reaktörü pH seviyesi nötr değerlere depolamadan yaklaşık 500 gün sonra ulaşabilmiştir. Üç anaerobik biyoreaktörün sızıntı suyu pH seviyesi bu depolama süresinden sonra 7-8 aralığında ölçülmüştür. Yang vd. [111] tarafından yapılan çalışmada da Ag nanopartikül ilavesi ile işletilen anaerobik reaktörün sızıntı suyu pH değerinin kontrol reaktörüne göre daha uzun süre 7'nin altında kaldığını belirtmişlerdir. Bu durumun hekzanoik asit ve fülvik asit gibi yavaş ayrışan bazı organik asitlerden kaynaklanabileceğini raporlamışlardır.

Anaerobik reaktörlerde çalışmanın başlangıcından itibaren geçen yaklaşık 500 günlük süre sonunda alınan numunelerde gerçekleştirilen ölçümlerde sızıntı suyunun pH değerlerinin 6 civarında olduğu görülmüştür. AN-K ve AN-TiO_2 reaktörlerinden alınan sızıntı suyu numunelerinde pH değeri depolamadan yaklaşık 600 gün sonra nötr pH değerlerine ulaşmıştır. AN-Ag reaktöründen alınan sızıntı suyunda pH değeri nötr seviyelere depolamadan yaklaşık 750 gün sonra ulaşmıştır. Söz konusu depolama sürelerinden itibaren reaktörlerden alınan sızıntı suları pH değerleri 7-8 aralığında kalmıştır. Her üç reaktör için metan safhasına geçişin anaerobik biyoreaktörlere oranla oldukça yavaş gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Ayrıca üç klasik anaerobik reaktör içerisinde nötr pH seviyelerine en geç ulaşan Ag nanopartikül ilaveli reaktördür.

Sızıntı suyu geri devirli ve geri devirsiz reaktörler incelendiğinde, geri devir uygulamasının anaerobik ayrışma sürecini, daha fazla nurient ve daha fazla mikrobiyal aktivite sağlayarak hızlandırdığı görülmektedir. Rastogi vd. [208] yaptıkları çalışmada biyoreaktör olarak işletilen depo sahaları sızıntı suyu pH değerlerinin klasik depo sahası

olarak işletilen sistemlere oranla daha hızlı yükselerek nötr pH seviyelerine ulaştığını belirtmişlerdir. Geri devirli ve geri devirsiz anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunun pH değerlerindeki değişim incelendiğinde TiO_2NP ilavesinin anaerobik ayrışma üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı, ancak AgNP ilavesinin gerek geri devirli gerekse geri devirsiz reaktörlerde ayrışma hızını yavaşlattığı belirlenmiştir.

Literatürde yapılmış olan çalışmalarda, TiO_2 ve AgNPs'nin sucul ortamlarda pH üzerindeki etkileri ile ilgili herhangi bir veri bulunmamaktadır. Ancak pH'nın bu partiküllerin çökelme ve/veya agregasyon özelliklerini değiştirdiği ile ilgili çalışmalar gerçekleştirilmiştir. French vd. [74] tarafından gerçekleştirilen çalışmada 5,8 – 8,2 arasında değişen pH değerlerinde TiO_2NPs'nin iyonik güç etkisinden bağımsız olarak 5 dakika içerisinde mikron boyutunda partikül yığınları oluşturduğunu belirtmişlerdir. AgNPsi ile ilgili olarak gerçekleştirilen bir çalışmada ise düşük pH değerlerinde ve Cl^- varlığında hidrodinamik çapın önemli ölçüde değişmediği, ortamda Ca^{+2} iyonlarının bulunması durumunda ise pH'dan bağımsız olarak yığın oluşumlarının gözlendiği ifade edilmiştir [209]. Bir başka çalışmada 10 mg/kg Ag nanopartikül içeren katı atıkların anaerobik ayrışma sürecinde biyogaz oluşumunun azalması yanında proseste pH 5-6 aralığında kalmıştır [108]. AgNPs'in düşük pH değerleri bu çalışmadaki verilerle uyum içerisindedir.

Buna göre katı atıklar içerisindeki nanopartiküllerin depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun pH değeri üzerindeki etkilerinin sınırlı olacağı, ancak pH'ya bağlı olarak katı atık kütlesi içerisinde birikme ve/veya yeraltı suyuna geçiş ve taşınım özelliklerinin önemli ölçüde değişebileceği görülmektedir. Bunun dışında, pH değerine bağlı olarak partikül boyutunda meydana gelecek değişiklikler, bu partiküllerin mikroorganizmalar üzerindeki etkilerini de değiştireceğinden önem taşımaktadır.

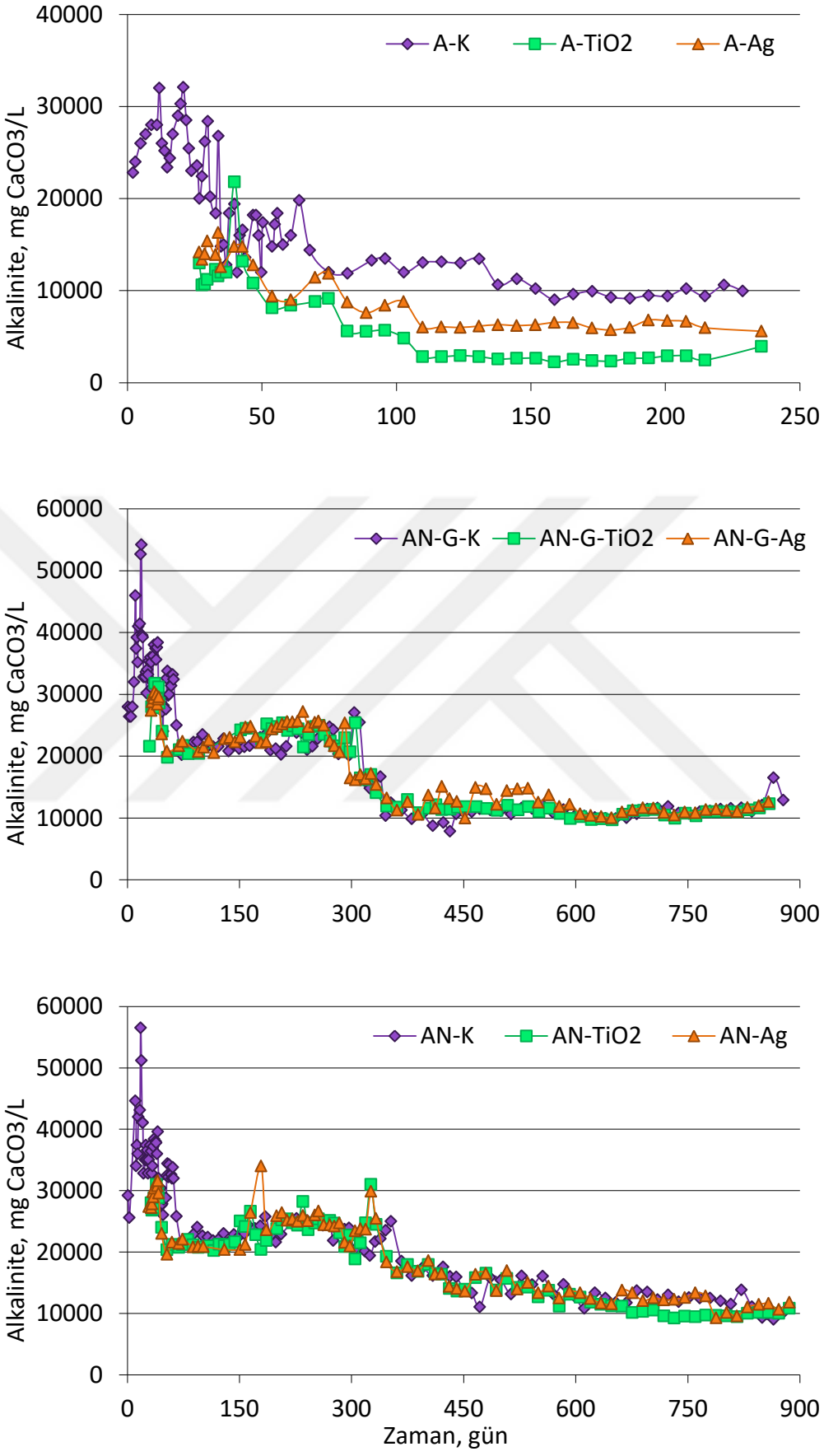
5.3.3 Alkalinite

Alkalinite, organik maddenin asit üretim bakterileri tarafından ayrıştırılması ile uçucu ve diğer asitlere dönüştürülmesi sonucu pH değerinin istenen seviyede kalmasını sağlayan tamponlama kapasitesini göstermektedir. Evsel katı atıklar içerisinde kolay ayrışabilen organik maddelerin (meyve ve sebze artıkları gibi) depolandıktan sonra hızlı bir şekilde ayrışması sonucu uçucu yağ asidi birikimi olabilir. Uçucu yağ asidi birikimi

metan bakterilerinin aktivasyonunu engelleyerek metan üretim potansiyelinin düşmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, ayrışma prosesinde yeterli alkalinitenin bulunması bu düşüşü engelleyerek, pH değerinin istenen seviyede kalmasını sağlaması açısından önemlidir. Düşük alkalinite değerlerinde ortamdaki asitler pH değerinin düşmesine sebep olarak biyolojik aktivitenin yavaşlamasına veya tamamen durmasına yol açabilirken, yüksek alkalinite değerleri sistemi düzensiz pH değişimlerine karşı tamponlar.

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda alkalinitenin zamanla değişimi Şekil 5.6'da verilmiştir. Aerobik kontrol reaktöründe alkalinite değeri çalışmanın başlangıcında 20000 – 30000 mg/L $CaCO_3$ aralığında değişmektedir. Depolamadan yaklaşık 50 gün sonra bu değer azalmaya başlamış ve yaklaşık 100 günlük işletme süresi sonunda 12000 mg/L $CaCO_3$ değerlerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra alkalinite değerlerinde önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve kolayca ayrışabilen organik atıkların tükenmesi ile birlikte alkalinite değeri 10000 mg/L civarında ölçülmüştür. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde ise depolamadan yaklaşık 30 gün sonra oluşan ilk sızıntı sularında alkalinite değerleri 15000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde olup, kontrol reaktöründekine benzer bir eğilimle 100 günlük işletme süresi sonuna kadar azalarak A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için sırasıyla 5000 mg/L ve 6000 mg/L olarak ölçülmüştür. Aerobik ayrışmanın tamamlanması ile 250 günün sonuna kadar her iki reaktör için de alkalinite değerlerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Bilgili vd. [168], [169] ve Erses vd. [170] tarafından gerekleştirilen çalışmalarda da aerobik depo sahalarından alkalinite değerlerinin benzer bir eğilim gösterdiği ve sızıntı suyunda alkalinite değerlerinin hızlı bir şekilde azaldığı belirtilmiştir.



Şekil 5.6 Sızıntı suyunda alkalinitenin zamanla değişimi

Anaerobik geri devirli reaktörlerde çalışmanın başlangıcında alınan numunelerde sızıntı suyunun alkalinite değerlerinin 20000-50000 mg/L $CaCO_3$ aralığında değişen yüksek değerlerde olduğu görülmektedir. Depolamadan yaklaşık 100 gün sonra tüm geri devirli reaktörlerde alkalinite değerleri 20000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde ölçülmüştür. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 300 gün sonra metan safhasının başlamasıyla birlikte alkalinite değerleri 3 reaktörde de azalmaya başlamış ve 10000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde ölçülmüştür. Bu tarihten itibaren yaklaşık 900 günlük depolama sonuna kadar 3 reaktörde oluşan sızıntı suyunun alkalinite değerlerinde bir önemli değişim olmayıp, 10000 mg/L $CaCO_3$ seviyelerinde ölçülmüştür.

Anaerobik reaktörlerde yapılan alkalinite ölçümlerinde de benzer bir eğilim görülmüştür. Anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyu başlangıç alkalinite değerleri 20000-50000 mg/L $CaCO_3$ aralığında olup, yaklaşık 300 günlük depolama süresi boyunca 3 reaktörde oluşan sızıntı suyu alkalinite değerleri 20000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerinde ölçülmüştür. Depolamanın yaklaşık 300-500 günleri arasında alkalinite değerleri yavaş bir şekilde azalarak 10000 – 15000 mg/L $CaCO_3$ mertebelerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra her 3 klasik anaerobik reaktör için alkalinite değerleri 900 günlük depolama süresi sonuna kadar 10000 mg/L $CaCO_3$ civarında belirlenmiştir.

Atıkların anaerobik ayrışması sırasında gerekli alkalinite değeri 2000-3000 mg $CaCO_3$/L [144] olduğundan, 6 anaerobik reaktörde de istenen alakalinite seviyelerinin 900 günlük işletme süresince sağlanmış olduğu görülmektedir. Ayrıca, anaerobik klasik veya biyoreaktör olarak işletilen reaktörlerde Ag ve TiO_2 nanopartikül ilavesinin sızıntı suyu alkalinite değişimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığı da görülmüştür.

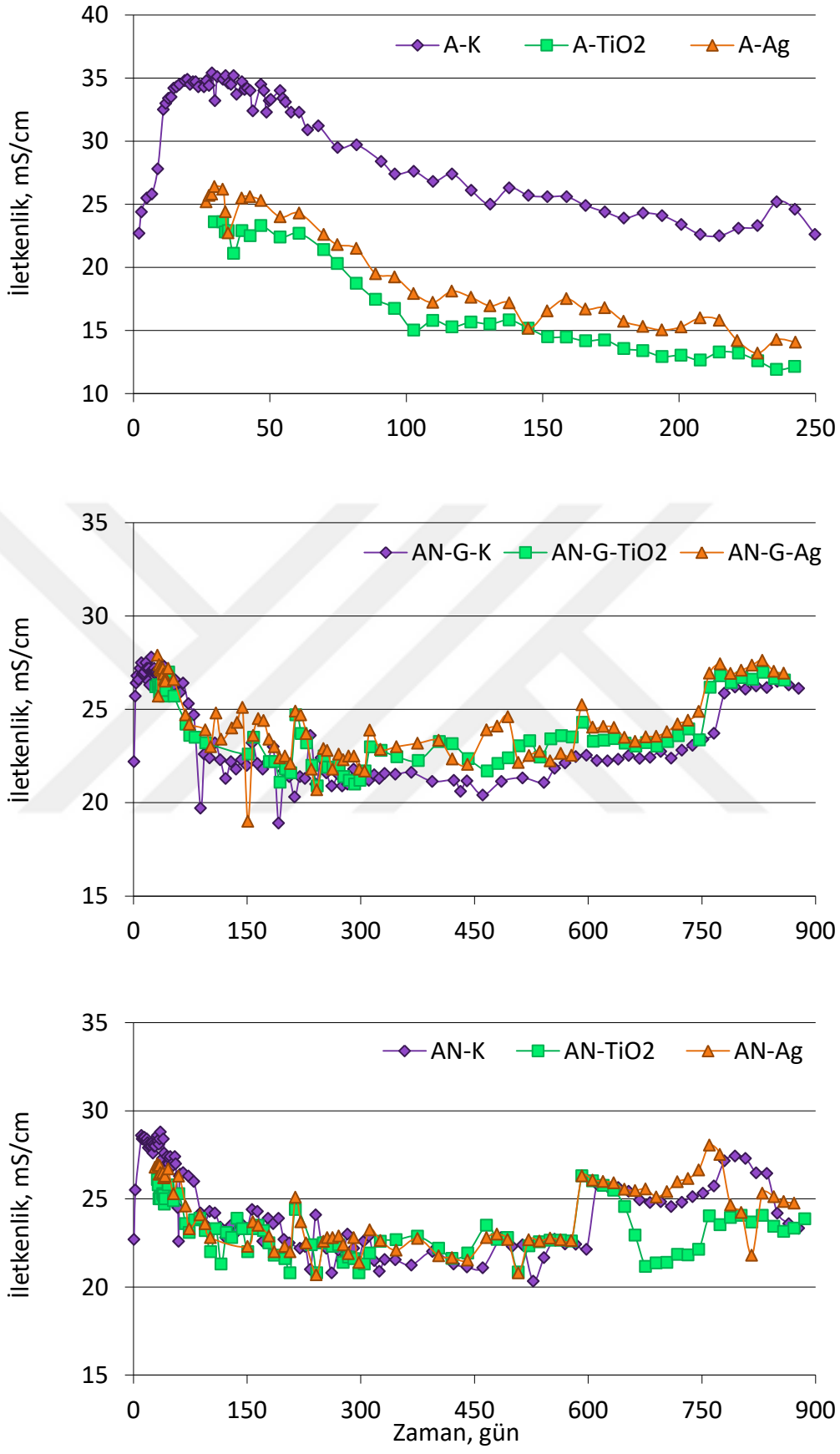
5.3.4 İletkenlik

Suyun elektrik iletkenliği, iyonik gücünün bir fonksiyonudur. Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında iletkenlik parametresinin zamanla değişimi Şekil 5.7'de verilmiştir. Aerobik reaktörlerde iletkenlik parametresinin zamanla değişimi, her üç reaktörde de aynı eğilimi göstermektedir. A-K reaktöründe çalışma süresince ölçülen maksimum iletkenlik değerleri 30 mS/cm seviyelerinde iken, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde ölçülen maksimum değerler 20-25 mS/cm mertebelerindedir. Depolamadan yaklaşık 50 gün sonra tüm reaktörlerde iletkenlik değeri azalmaya başlamış ve bu aşamadan sonra

değişim çok yavaş bir şekilde gerçekleşmiştir. Depolamadan yaklaşık 250 gün sonra kontrol reaktöründe iletkenlik yaklaşık 25 mS/cm değerlerinde iken, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde aynı süre sonunda iletkenlik 10-15 mS/cm değerlerinde ölçülmüştür.

Anaerobik geri devirli reaktörlerde çalışmanın başlangıcında iletkenlik değeri 25 mS/cm mertebelerinde ölçülmüştür. Depolamanın başlanıcından yaklaşık 100 gün sonra iletkenlik değerlerinin tüm reaktörlerde yavaş bir şekilde azaldığı ve bundan sonra 20 mS/cm mertebelerinde seyrettiği tespit edilmiştir. Anaerobik reaktörlerde iletkenlik değerleri geri devirli reaktörlere benzer bir eğilim göstermektedir.

Sularda iyonik gücün bir fonksiyonu olan iletkenliğin de pH ile benzer şekilde nanopartiküllerin çökelme, taşınım ve agregasyon özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğu yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir. Saleh vd. [210] ve Mallouk vd. [211] çalışmalarında pH düştükçe nanopartikül hareketliliğinin azaltarak kısıtladığını raporlamışlardır. Kent ve Vikesland [212] tarafından gerekleştirilen bir çalışmada AgNPs'inin agregasyon özelliklerinin iyonik güce bağlı olarak önemli ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Fullerene C_{60} nanopartiküllerinin agregasyon özelliklerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada ise Yang vd. [111] yüksek iyonik güç değerlerinde partikül yığın boyutlarının önemli ölçüde arttığı ve mikron boyutlarına ulaştığı belirtilmiştir. Dulger vd. [119] yaptıkları çalışmada yüksek iyonik güç ortamında TiO_2NPs'in katı atık bünyesinden sızıntı suyuna geçişinin yüksek olduğunu belirlemişlerdir. Elde edilen bu veriler, sızıntı suyunun elektriksel iletkenliğine bağlı olarak atık kütlesi içerisindeki nanopartiküllerin taşınım ve birikme özelliklerinin değişiklik gösterebileceğini ortaya koymaktadır.



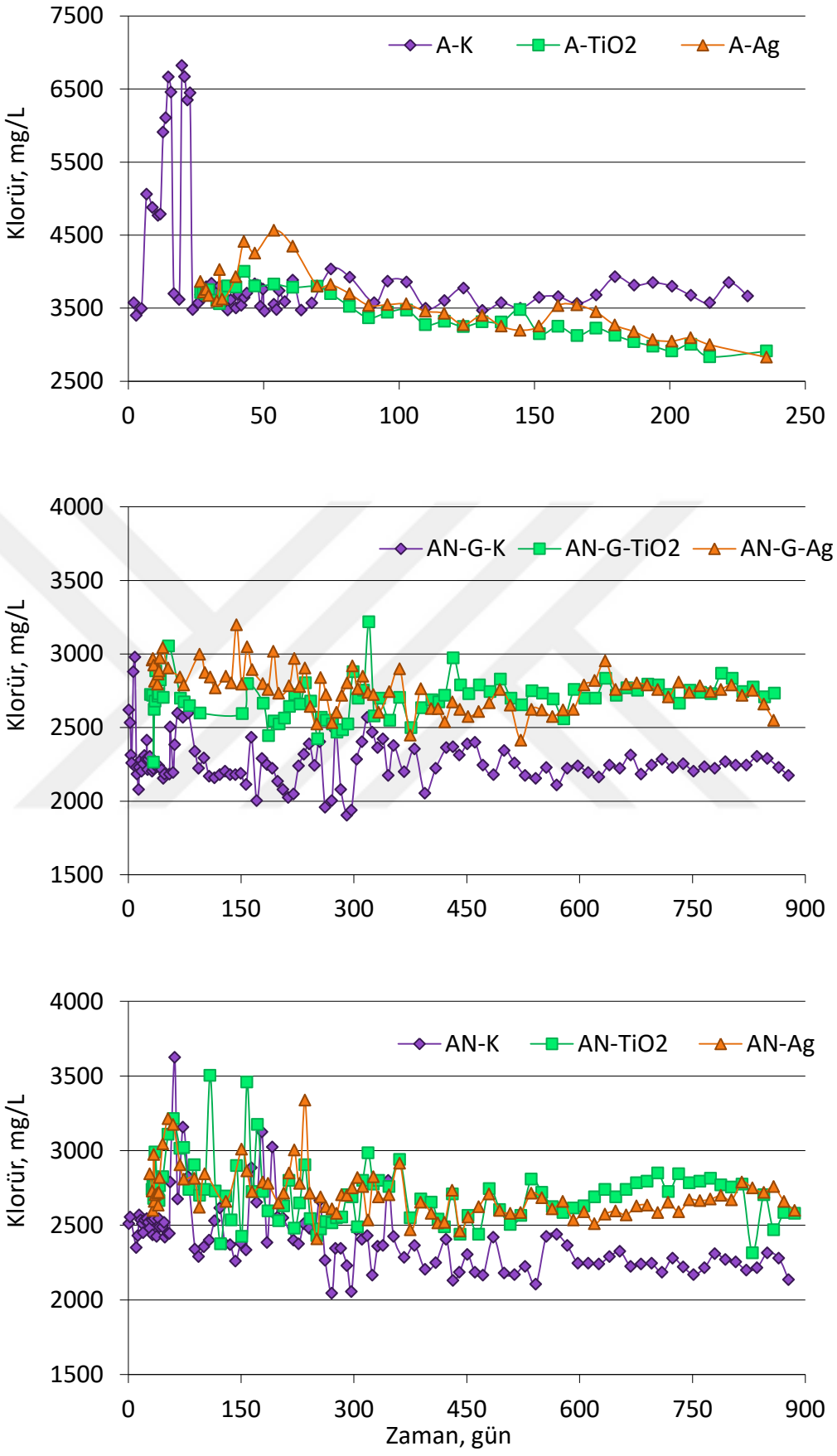
Şekil 5.7 Sızıntı suyunda iletkenliğin zamanla değişimi

5.3.5 Klorür

Klorür parametresi, aerobik depo sahaları için CO_2 ve H_2O ile birlikte ayrışmanın temel ürünleri arasında yer alırken, klasik anaerobik depo sahalarında biyolojik ayrışmaya karşı dirençli bir madde olduğundan, genel olarak sızıntı suyunda seyrelme olup olmadığını tespit etmek için kullanılmaktadır [213]. Andreottola ve Cannas [214] yaptıkları çalışmada sızıntı suyu geri devir uygulaması olmaksızın işletilen depo sahalarında Cl^- konsantrasyonlarının infiltrasyon sonucu depo yaşına bağlı olarak çok yavaş bir şekilde azaldığını raporlamışlardır.

Reaktörlerde oluşan sızıntı sularının Cl^- konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.8'de verilmiştir.

A-K reaktöründe oluşan sızıntı suyunda klorür konsantrasyonu depolamanın ilk günlerinde kısa bir süre salınım gösterdikten sonra, işletme süresi boyunca 3500 – 4000 mg/L aralığında ölçülmüştür. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde de benzer şekilde klorür konsantrasyonlarında zamanla önemli bir değişiklik gözlenmemiş olup, özellikle 200 günlük işletme süresinden sonra her iki reaktörde de klorür konsantrasyonlarının çok yavaş bir şekilde azalarak 3000 mg/L seviyelerine düştüğü belirlenmiştir. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde klorür konsantrasyonunda meydana gelen bu azalmaların nanopartiküllerin klorür iyonları ile reaksiyonları sonucunda ortaya çıkan ve çözünemeyen çökeltilerin oluşumundan kaynaklandığı düşünülmektedir [215]. Bunun dışında, aerobik reaktörlerde klorür konsantrasyonlarındaki değişimler Şekil 5.7'de verilen iletkenlik parametresi ile karşılaştırıldığında, tüm reaktörlerde bu iki parametre arasında yakın bir ilişki olduğu görülmektedir. Bu durum klorür parametresinin, iletkenlik ölçümlerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.



Şekil 5.8 Sızıntı suyunda klorür konsantrasyonu değişimi

Anaerobik geri devirli reaktörlerde, yaklaşık 900 günlük depolama süresi boyunca klorür konsantrasyonları zamanla önemli bir farklılık göstermeyerek kontrol reaktöründe 2000-2500 mg/L, nanopartikül ilaveli reaktörlerde ise 2500-3000 mg/L aralığında ölçülmüştür. Klasik anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyu klorür konsantrasyonu değişimi, geri devirli reaktörlerdeki ile benzer eğilim göstermiş ve depolama süresi boyunca klorür konsantrasyonu kontrol reaktöründe 2000-2500 mg/L ve nanopartikül ilaveli reaktörlerde 2500-3000 mg/L aralığında ölçülmüştür. Ehrig ve Scheelhaase [216] yaptıkları çalışmada klasik depo sahalarının asitojenik ve metanojenik fazlarında sızıntı suyu Cl^- konsantrasyonları açısından bir farklılık olmadığını belirlemişlerdir. Çalışmada elde edilen klorür konsantrasyonu verileri literatürdeki veriler ile örtüşmektedir. Biyoreaktör ve klasik anaerobik reaktörlerin tümünde Şekil 5.7'de verilen iletkenlik parametresinin zamanla değişimi ile Şekil 5.8'de verilen klorür konsantrasyonu zamanla değişiminin bir uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu durum, klorür ve iletkenlik parametrelerinin birbirleri ile yakından ilişkili olduğunu kanıtlamaktadır.

TiO_2 ve AgNPs'inin çevresel etkileri üzerine yapılmış çalışmaların büyük bir kısmı bu partiküllerin davranışı, taşınımı ve toksisitesi üzerine yoğunlaşmıştır. AgNPs'inin stabilitesi üzerine Cl^- konsantrasyonunun etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada Li vd. [217] klorür iyonlarının varlığında stabilitenin önemli ölçüde etkilendiği, düşük Cl/Ag oranlarında AgNPs'inin çözünürlüğünün azaldığı ifade edilmiştir. Ho vd. [218] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da düşük Cl/Ag konsantrasyonlarında Cl^- konsantrasyonuna bağlı olarak AgNPs'inin çözünürlüklerinin azaldığı belirtilmiştir. Yüksek Cl/Ag konsantrasyonlarında ise $Ag(Cl)_x^{(x-1)-}$ türlerinin oluşumuna bağlı olarak çözünürlüğün arttığı ifade edilmiştir. Ag toksisitesinin genellikle çözünebilir Ag formları ile ilişkilendirilmesi sebebiyle Cl^- konsantrasyonunun toksisite üzerinde önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Gupta vd. [219] tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada düşük Cl/Ag konsantrasyonlarında Ag iyonlarının Cl^- ile AgCl çökeltisi oluşturduğu, yüksek Cl/Ag oranlarında ise çözünebilir $Ag(Cl)_x^{(x-1)-}$ konsantrasyonunun artmasına bağlı olarak toksisitenin de arttığı ifade edilmiştir. Öte yandan Cl^- konsantrasyonlarının AgNPs'inin doymuş ve doymamış ortamlarda taşınımını üzerinde etkileri de yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir [220].

French vd. [74] tarafından gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli bir çalışmada Cl^- konsantrasyonunun arttırılmasıyla TiO_2NPs'inin partikül yığınlarının da arttığı ve nanopartiküllerin mikron boyutlara ulaşan kümeler meydana getirdiği ifade edilmiştir. Bu özellikleri dolayısıyla TiO_2NPs'inin gözenekli ortamlarda hareketinin, Cl^- konsantrasyonu ile yakından ilişkili olduğu belirtilmektedir.

Literatür verilerine de bakılarak, aerobik reaktörlerde Ag ve TiO_2'ün Cl^- ile yaptığı bileşiklerin çözünürlüğü düşürerek sızıntı suyu Cl^- konsantrasyonunu düşürdüğü ve anaerobik reaktörlerde nanopartikül ilavesinin partikül yığınlarının artışı ile sızıntı suyu Cl^- konsantrasyonunda artışına sebep olduğu görülmektedir.

5.3.6 Toplam Kjeldahl Azotu (TKN) ve Amonyak Azotu (NH_3-N)

Depo sahalarına depolanan atıkların ayrışması ile protein ve aminoasitlerin yapı taşını oluşturan azot ortaya çıkmaktadır. Genellikle açığa çıkan azotun önemli bir kısmı amonyak azotu halindedir. Klasik depo sahalarında amonyak azotunun zamanla önemli bir değişime uğramadığı bilinmektedir. Literatürde yapılan bazı çalışmalarda sızıntı suyu amonyak azotu konsantrasyonunun 500-1000 mg/L aralığında olduğu ve zamanla önemli bir değişim göstermediği belirtilmiştir [177]. Bu nedenle, Kruempelbeck ve Ehrig [186] ve Christensen vd.[221], amonyak azotunun sızıntı suyu için önemli bir bileşen olduğunu raporlamışlardır. Depo sahalarının kullanıma kapatılmasından sonra bile uzun yıllar boyunca amonyak azotu konsantrasyonu değişmemektedir. Kruempelbeck ve Ehrig [186] yaptıkları çalışmada, Almanya'da yer alan 50 depo sahasında, sahaların kullanıma kapatılmasından yaklaşık 30 yıl sonra bile amonyak azotu konsantrasyonlarının önemli ölçüde azalmadığını tespit etmişlerdir.

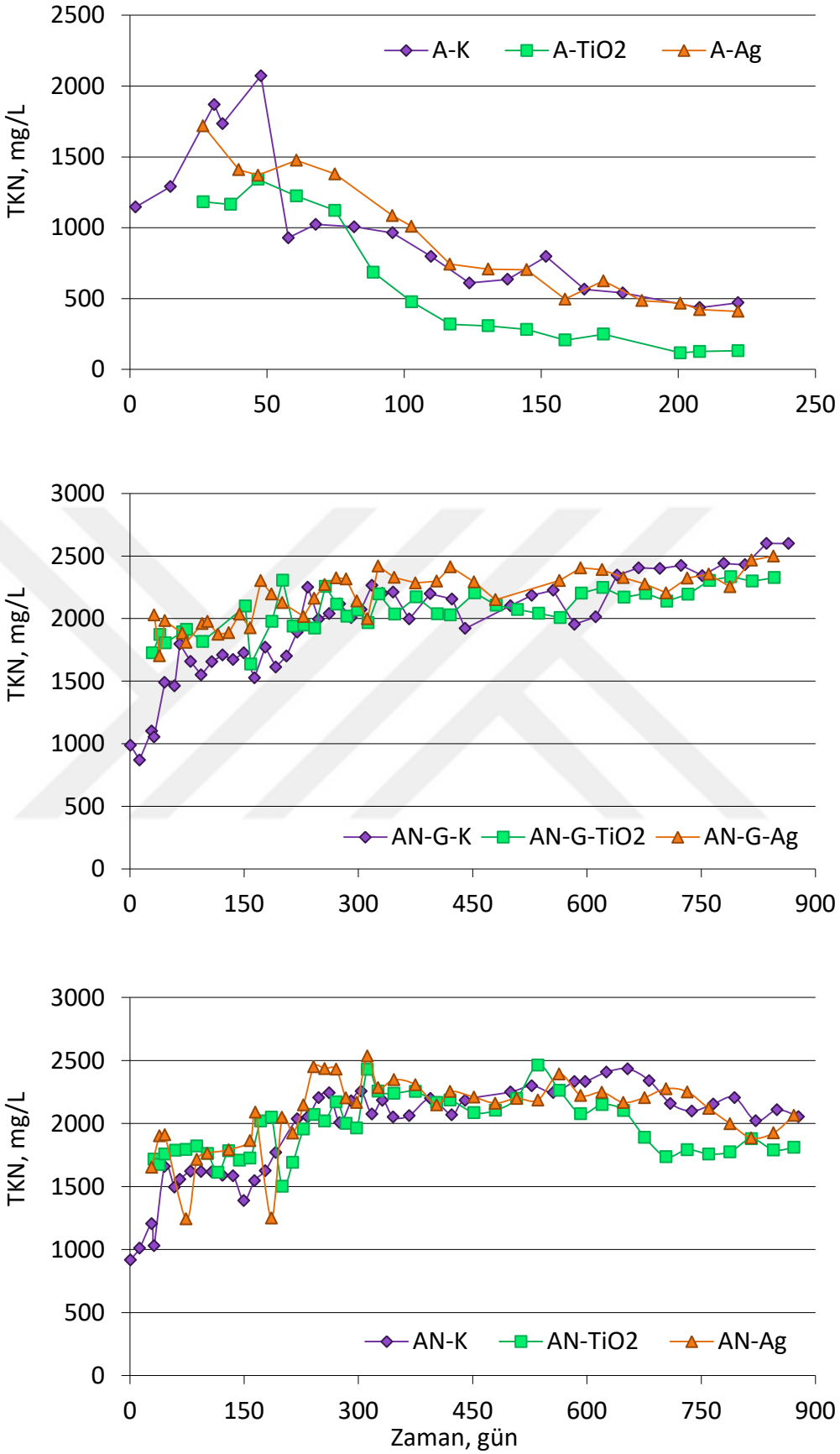
Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda TKN ve NH_3-N konsantrasyonlarının zamanla değişimi sırasıyla Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir.

Aerobik reaktörlerde maksimum TKN konsantrasyonları çalışmanın başlangıcından sonraki 50 gün içerisinde ölçülmüştür. A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için ölçülen maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 2070, 1340 ve 1720 mg/L olarak belirlenmiştir. Aerobik ayrışmanın hızla gerçekleşmesi sonucu depolamadan yaklaşık 100 gün sonra A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için TKN konsantrayonları sırasıyla 800, 500 ve 1000 mg/L'ye düşmüştür. Yaklaşık 250 günlük depolama sonunda ise aerobik stabilizasyonun

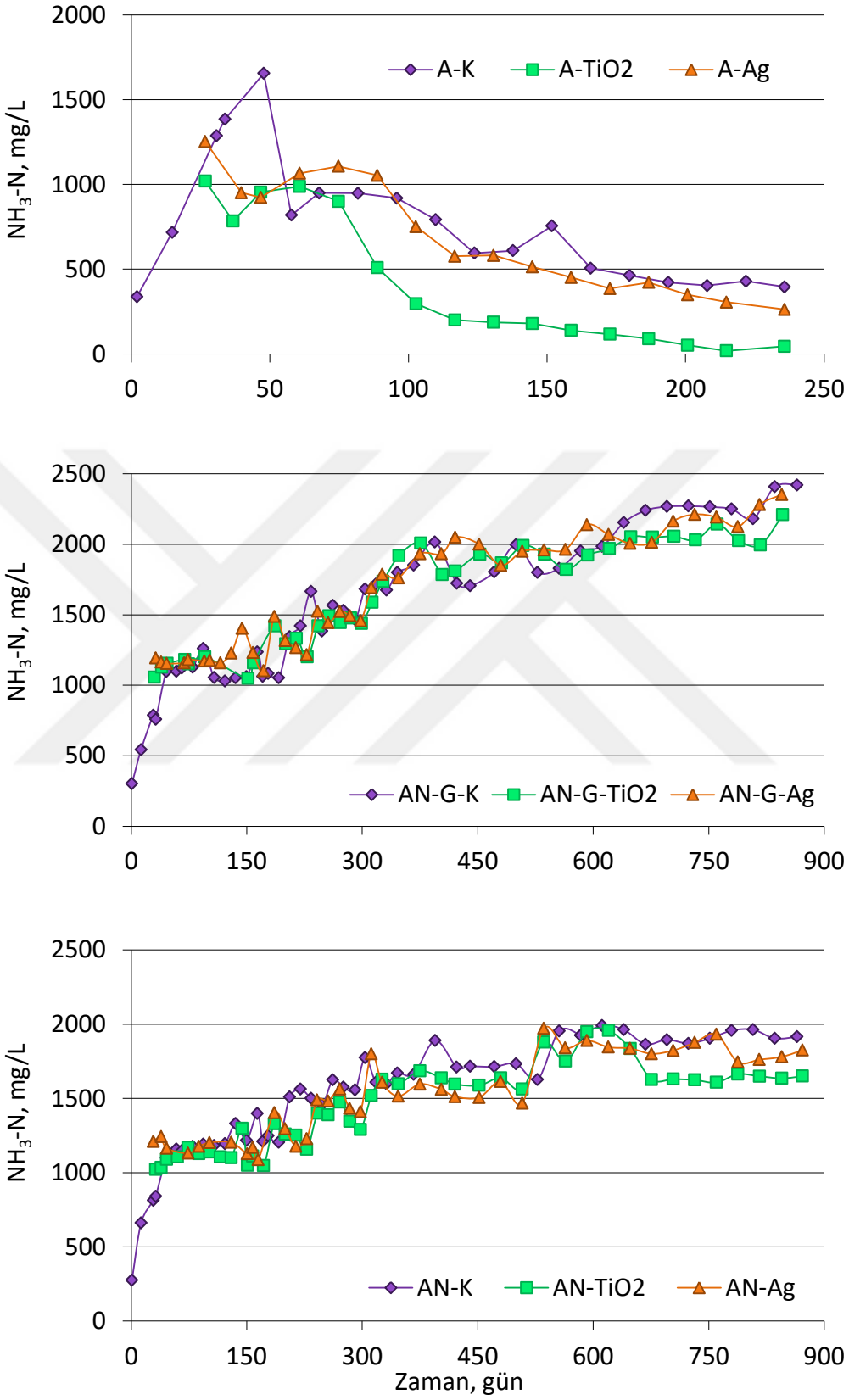
büyük bir kısmının tamamlanmasına bağlı olarak çok yavaş azalarak A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için TKN konsantrayonları sırasıyla 470, 130 ve 400 mg/L'ye düşmüştür.

Çalışma süresince aerobik reaktörlerde belirlenen maksimum amonyak azotu konsantrasyonları A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için sırasıyla 1655, 1020 ve 1250 mg/L olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörlerde amonyak azotu konsantrasyonlarının değişimi TKN ile benzer bir değişim göstermiştir. Aerobik ayrışmanın etkisi ile NH_3-N konsantrasyonu zamanla azalarak depolamadan 150 gün sonra A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde sırasıyla 450 mg/L, 100 mg/L ve 300 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra amonyak azotu konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmamıştır.

Bu çalışmada atıkların aerobik ayrışması sırasında azot bileşenlerinde meydana gelen değişimler Ishigaki vd. [166] ve Bilgili vd. [169]'nin sonuçları ile uyumludur. Bu çalışmada kullanılan konsantrasyonlarda Ag ve TiO_2 NPs'in aerobik mineralizasyon ile sızıntı suyundan azot giderimi üzerine önemli bir etkisi olmamıştır. Ancak, Cherchi ve Gu [222], Li vd. [223], Zheng vd. [224] 50 mg/L'den daha fazla TiO_2NPs'in, Choi vd. [225] Jeong vd. [226] ise klorür, sülfat ve nitrifikasyon bakterilerinin varlığında Ag NPs'lerin azot bakterilerini inhibe ederek, azot giderimini olumsuz etkilediklerini belirtmişlerdir. Aerobik ve anaerobik olarak azot giderimi üzerine Ag ve TiO_2 NPs'in etkisini ortaya koymak için yüksek konsantrasyon çalışmaları yapılmalıdır.



Şekil 5.9 Sızıntı suyunda TKN konsantrasyon değişimi



Şekil 5.10 Sızıntı suyunda NH_3-N konsantrasyon değişimi

Anaerobik reaktörlerde depolamanın başlangıcından itibaren yaklaşık 400 günlük süre içerisinde yapılan ölçümlerde TKN konsantrasyonlarının yavaş bir şekilde artarak 1000 mg/L değerlerinden 2000-2500 mg/L seviyelerine ulaştığı görülmüştür. NH_3-N konsantrasyonlarının zamanla değişimi için de benzer bir eğilimden söz etmek mümkündür. Anaerobik geri devirli ve geri devirsiz reaktörlerde çalışmanın başlangıcından itibaren gerçekleştirilen ölçümlerde NH_3-N konsantrasyonunun 1000 mg/L seviyelerinden 1500-2000 mg/L mertebelerine ulaştığı belirlenmiştir. Amonyağın metanojenik şartlar altında giderimi mümkün olmadığından, bu aşamadan sonra atıkların anaerobik depo sahalarında ayrışması sonucu oluşan sızıntı suyunda TKN ve NH_3-N konsantrasyonlarında zamanla önemli bir değişim gözlenmemiştir.

Nanopartikül ilavesinin atıkların aerobik ve anaerobik ayrışması üzerine önemli bir etkisi olmadığı tespit edilmiştir. Yang vd. [111] yaptığı çalışmada, Ag nanopartikül içeren anaerobik biyoreaktörün sızıntı suyu NH_4^+-N konsantrasyonu değişimi bu çalışmadaki ile benzerlik göstermekte ve kontrol reaktörü ile arasında önemli bir farklılık olmadığını ortaya koymaktadır.

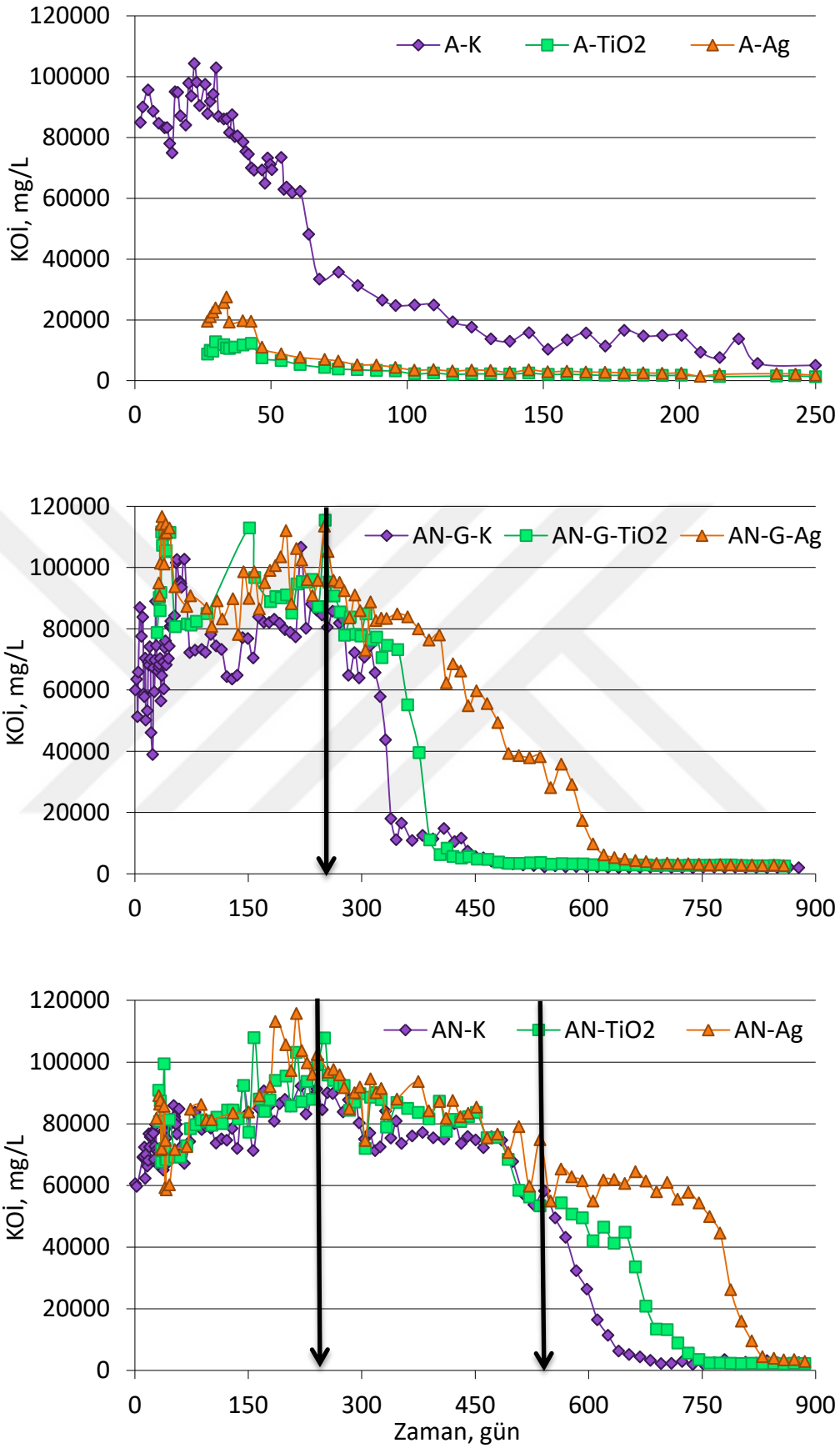
5.3.7 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK)

Depo sahalarında atıkların ayrışmasının başlangıcında meydana gelen hidroliz aşaması ile sızıntı suyunun organik madde içeriği oldukça yüksek olmaktadır. KOİ parametresi sızıntı suyu organik madde içeriğinin bir göstergesidir. TOK değeri ise sızıntı suyu içeriğindeki organik karbon miktarının bir simgesidir. Genç depo sahalarında oluşan sızıntı sularının organik madde içeriğinin önemli bir kısmı (%90) organik asitlerden ve bu organik asitlerin de %90'a varan kısmı asetik, propiyonik ve bütirik asitlerden kaynaklanmaktadır. Kolay ayrışabilen organik asitlerin ayrışmanın ilerleyen safhalarında ayrışması sonucu sızıntı suyu KOİ ve TOK konsantrasyonlarında bir azalma meydana gelmektedir.

Tüm reaktörlerden alınan sızıntı suyu numunelerinde KOİ kosantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.11'de verilmiştir. Anaerobik reaktörlerde metan fazına geçişi hızlandırmak için yapılan aşı (anaerobik çamur) ilavesi, geri devirli reaktörlerde depolamadan yaklaşık 250 gün sonra, klasik anaerobik reaktörlerde ise depolamadan yaklaşık 250 ve 500 gün sonra uygulanmış ve grafikler üzerinde ok ile gösterilmiştir.

Aerobik kontrol reaktöründe atıklar depolandıktan sonraki ilk 30 gün kolayca ayrışabilen organik maddelerin aerobik ayrışması ile KOİ değeri yükselerek 80000 - 100000 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Bundan sonra hızla azalarak 50 gün sonunda 60000 mg/L'ye, 120 gün sonunda ise 15000 mg/L'ye düşmüştür. Bu aşamadan sonra organik atıkların tükenmesi ile KOİ konsantrasyonlarında çok yavaş bir azalma meydana gelmiş ve yapılan diğer ölçümlerde KOİ konsantrasyonu 10000-15000 mg/L mertebelerinde, 200 günden sonra gerçekleştirilen analizlerde ise 5000 mg/L'nin altında belirlenmiştir. TiO_2 ve AgNPs'inin ilave edildiği reaktörlerde de benzer bir eğilim görülmekle birlikte bu reaktörlerde başlangıçta ölçülen maksimum konsantrasyonlar sırasıyla 13000 ve 27500 mg/L olmuştur. Bu reaktörlerde 100 günlük işletme sonunda KOİ konsantrasyonu 3000 mg/L konsantrasyonlarında ölçülmüştür. 250 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde KOİ konsantrasyonları 5000, 1300 ve 1750 mg/L olarak ölçülmüştür.

Aerobik kontrol reaktörü ile aerobik TiO_2 ve AgNP reaktörlerinde çalışmanın başlangıcında ölçülen KOİ değerleri arasında önemli bir fark olduğu görülmektedir. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde depolamadan sonraki 30 günlük süre içerisinde reaktörlerde sızıntı suyu oluşmamış ve bu süre içerisinde ölçüm yapılamadığından aerobik şartlar altında gerçekleşen hızlı hidroliz ve parçalanma reaksiyonları sebebiyle bu reaktörlerde sızıntı suyunda KOİ konsantrasyonu için maksimum değerlerin tespit edilemediği düşünülmektedir. Ayrıca, reaktörlere fazla miktarda atık depolanması sebebiyle depolamanın farklı günlerde yapılmasına bağlı olarak atık özelliklerinde farklılıklar olabileceği de göz önünde bulundurulmalıdır.



Şekil 5.11 Sızıntı suyunda KOİ konsantrasyonunun zamanla değişimi

Anaerobik geri devirli reaktörlerde depolamadan sonraki ilk 50 günlük periyotta KOİ konsantrasyonları biyoreaktörlerde gerçekleşen hidroliz ve asit üretim safhaları dolasıyla artarak 80000-10000 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür. Reaktörlerde metan fazına geçişle birlikte sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri için sırasıyla depolamadan yaklaşık 300, 350 ve 400 gün sonra azalmaya başlamıştır. AN-G-K ve AN-G-TiO_2 reaktörleri sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları sırasıyla 350 ve 400 günlük depolama sonrası ani olarak 20000 mg/L'nin altına düşerken, AN-G-Ag reaktörü sızıntı suyu KOİ konsantrasyonu yaklaşık 600 günlük depolama sonunda 20000 mg/L'nin altına düşmüştür. AN-G-K ve AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları depolamadan sırasıyla 460, 470 ve 650 gün sonra 5000 mg/L'nin altına düşmüştür. Yaklaşık 900 günlük depolama sonunda anaerobik biyoreaktörlerin üçünde de sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları 2000-3000 mg/L aralığında ölçülmüştür. Bu çalışmada elde edilen verilere göre AgNPs'in anaerobik şartlar altında atıkların ayrışmasını yavaşlattığı ve metan safhasına geçiş süresini uzattığı belirlenmiştir. Yang vd. [111] yapmış oldukları çalışmada da Ag nanopartikül ilavesi ile işletilen anaerobik biyoreaktör sızıntı suyu KOİ konsantrasyonlarının kontrol (Ag nanopartikül ilavesiz) reaktörüne göre azalma hızının daha yavaş olduğunu belirtmişlerdir.

Sızıntı suyu geri devir uygulamasının gerçekleştiği bu reaktörlerdeki farklar, organik maddenin mikrobiyal faaliyetler sonucunda parçalanması sırasında TiO_2 ve AgNP nanopartiküllerinin farklı derecelerde toksik etkiler ortaya çıkarabileceğini göstermektedir.

Anaerobik reaktörlerde depolamanın başında tüm reaktörlerde KOİ konsantrasyonu 60000 mg/L mertebelerinde ölçülmüş ve depolama sonrası organik maddenin hidrolizi ile ilk 200 günlük süre içerisinde KOİ'nin aratarak 100000 mg/L'ye kadar yükseldiği gözlenmiştir. Asit üretim fazının sonrasında metanojenlerin aktif olması ile yaklaşık 500 günlük depolama sonrası reaktörlerin sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları yavaş bir şekilde azalmaya başlamıştır. AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinde sızıntı suyu KOİ konsantrasyonları sırasıyla 600, 650 ve 800 günlük depolama sonrasında 20000 mg/L altına düşmüştür. Metan üretim hızı, Ag nanopartikül ilaveli reaktörde en yavaş olarak gerçekleşmiştir. AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinde sızıntı suyu KOİ

konsantrasyonları sırasıyla depolamadan 650, 730 ve 820 gün sonra 5000 mg/L'nin altına düşmüştür. Yaklaşık 900 günlük depolama sonunda klasik anaerobik olarak işletilen üç reaktörün sızıntı suyu KOİ konsantrasyonu 2000-3000 mg/L aralığına düşmüştür.

Aerobik reaktörlerde gerçekleşen organik maddenin ayrışması ve stabilizasyon kademeleri, klasik ve biyoreaktör olarak işletilen anaerobik reaktörlerinkine göre çok daha hızlı ve etkin bir şekilde gerçekleşmiştir.

Aerobik reaktörlerde maksimum KOİ konsantrasyonlarının farklı olmasına rağmen KOİ giderim verimlerinin büyük oranda aynı olduğu tespit edilmiştir. Bu durum tüm reaktörlerde KOİ gideriminin aynı oranda gerçekleştiğini ve nanopartiküllerin aerobik atık stabilizasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığını göstermektedir [123].

Anaerobik reaktörlerden elde edilen sonuçlara göre TiO_2NPs'inin anaerobik atık stabilizasyonu üzerindeki etkilerinin sınırlı olabileceği, ancak AgNPs'inin anaerobik faaliyeti önemli ölçüde yavaşlatabileceği belirlenmiştir.

Reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda ölçülen TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi KOİ konsantrasyonları ile benzer bir eğilim göstermektedir (Şekil 5.12).

A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde çalışmanın başlangıcında ölçülen TOK değerleri sırasıyla 35000, 5000 ve 5500 mg/L mertebelerinde belirlenmiştir. Depolamanın başlangıcından yaklaşık 50 gün sonra TOK konsantrasyonları tüm aerobik reaktörlerde hızlı bir şekilde azalmaya başlamış ve yaklaşık 250 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde sırasıyla 3000, 1500 ve 1300 mg/L seviyelerinde ölçülmüştür.

Anaerobik geri devirli reaktörlerde de benzer şekilde metan safhasının başlamasından sonra sızıntı suyundaki TOK konsantrasyonları hızlı bir şekilde azalmaya başlamış AN-G-K reaktöründe 350 gün, AN-G-TiO_2 reaktöründe ise 400 gün sonunda 3500 mg/L konsantrasyonunda ölçülmüştür. AN-G-Ag reaktöründe ise TOK konsantrasyonu 500 gün sonra 10000 mg/L altına düşmüştür. KOİ konsantrasyonu ile TOK analizi sonuçları benzer şekilde, Ag ilave edilen geri devirli reaktörde anaerobik ayrışma süreçlerinin daha yavaş gerçekleştiğini göstermektedir.

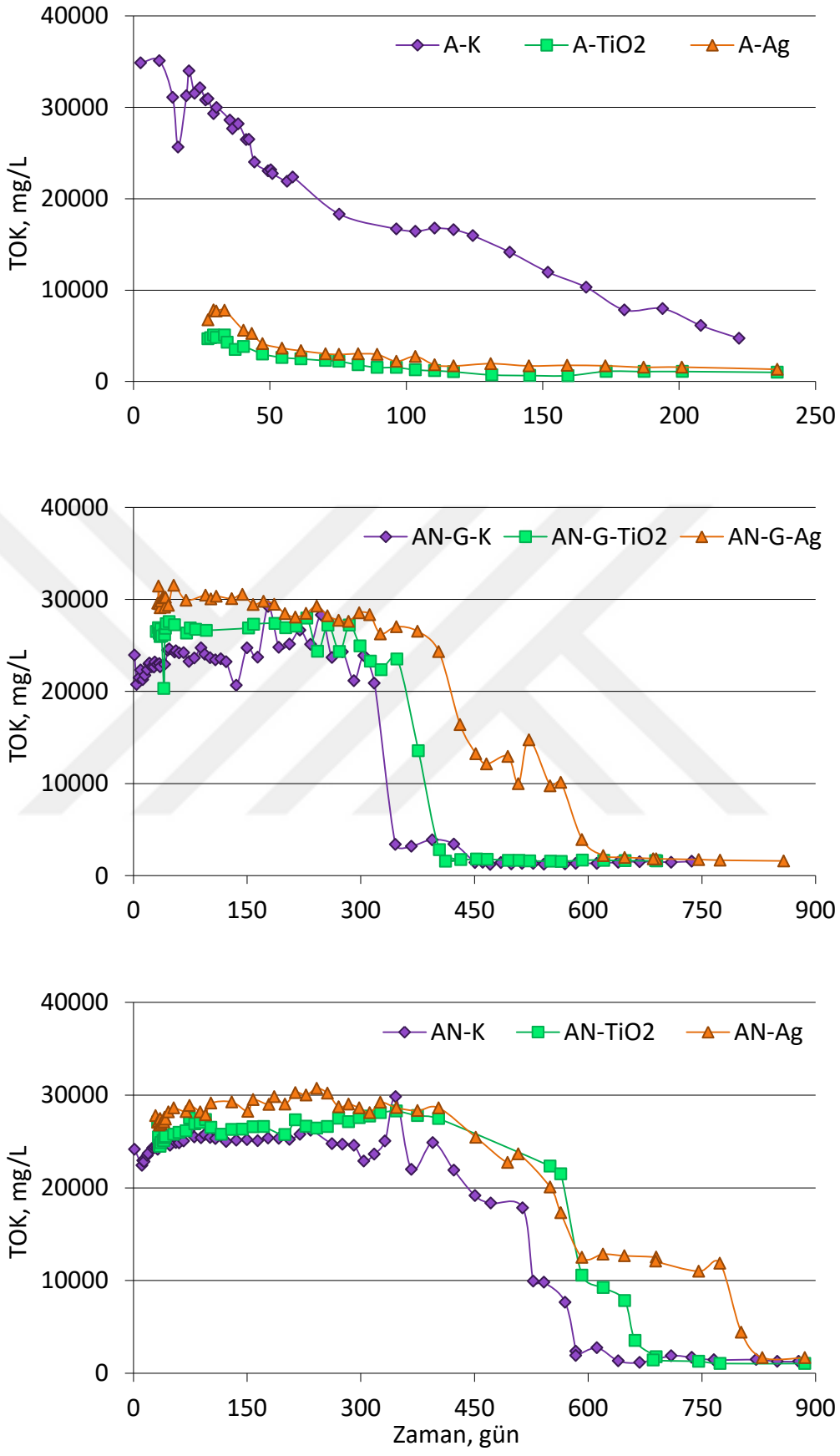
AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinde TOK değerleri depolamanın başlangıcından itibaren 25000-30000 mg/L aralığındadır. Anaerobik reaktörlerde, anaerobik

ayrışmanın metan safhasına geçişi ile birlikte reaktörlerde oluşan sızıntı suyu TOK konsantrasyonu AN-K reaktörü için depolamadan yaklaşık 600 gün sonra, AN-TiO_2 için depolamadan yaklaşık 700 gün sonra, AN-Ag için ise depolamadan yaklaşık 800 gün sonra 5000 mg/L altına düşmüştür.

TOK değerlerinin zamanla değişimlerine bakıldığında KOİ değerleri ile benzer olup, nanopartiküllerin atıkların aerobik ayrışması üzerine bir etkisinin olmadığı anlaşılmaktadır. Ancak, TiO_2NPs'in anaerobik ayrışma üzerine sınırlı etkileri varken, AgNPs'in anaerobik (geri devirli ve geri devirsiz) ayrışmayı yavaşlatan olumsuz bir etkisi olduğu açıkça görülmektedir.

Gümüş nanopartiküllerinin kompostlaştırma prosesi üzerine etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada Gitipour vd. [114] nanopartikül ilavesi ile sızıntı suyu kirletici parametrelerinde önemli bir değişiklik meydana gelmediği ve organik maddenin mikrobiyal faaliyetlerle mineralizasyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlarda da benzer şekilde TiO_2 ve AgNPs'inin ilavesi ile sızıntı suyu kirletici parametrelerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Buna göre nanopartiküllerin atıkların aerobik stabilizasyonu üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Yang vd. [111] yaptıkları çalışmada 10 mg AgNP/kg atık içeren anaerobik biyoreaktör ve kontrol reaktörü işletmişlerdir. Yaklaşık 50 günlük depolamadan sonra 10 mg AgNP/kg atık içeren anaerobik biyoreaktör sızıntı suyu organik madde içeriğinin kontrol reaktörüne oranla daha yüksek konsantrasyonlara sahip olduğunu ve organik madde azalma hızının daha düşük olduğunu bulmuşlardır. Bu çalışmada elde edilen verilerde de benzer şekilde Ag nanopartikül içeren anaerobik biyoreaktör ve klasik reaktörlerde organik madde içeriği (KOİ ve TOK) azalma hızı kontrol reaktörlerine göre düşük olmuştur.



Şekil 5.12 Sızıntı suyunda TOK konsantrasyonlarının zamanla değişimi

5.3.8 Alkali Metal Analizleri (Ca, Fe, K, Na)

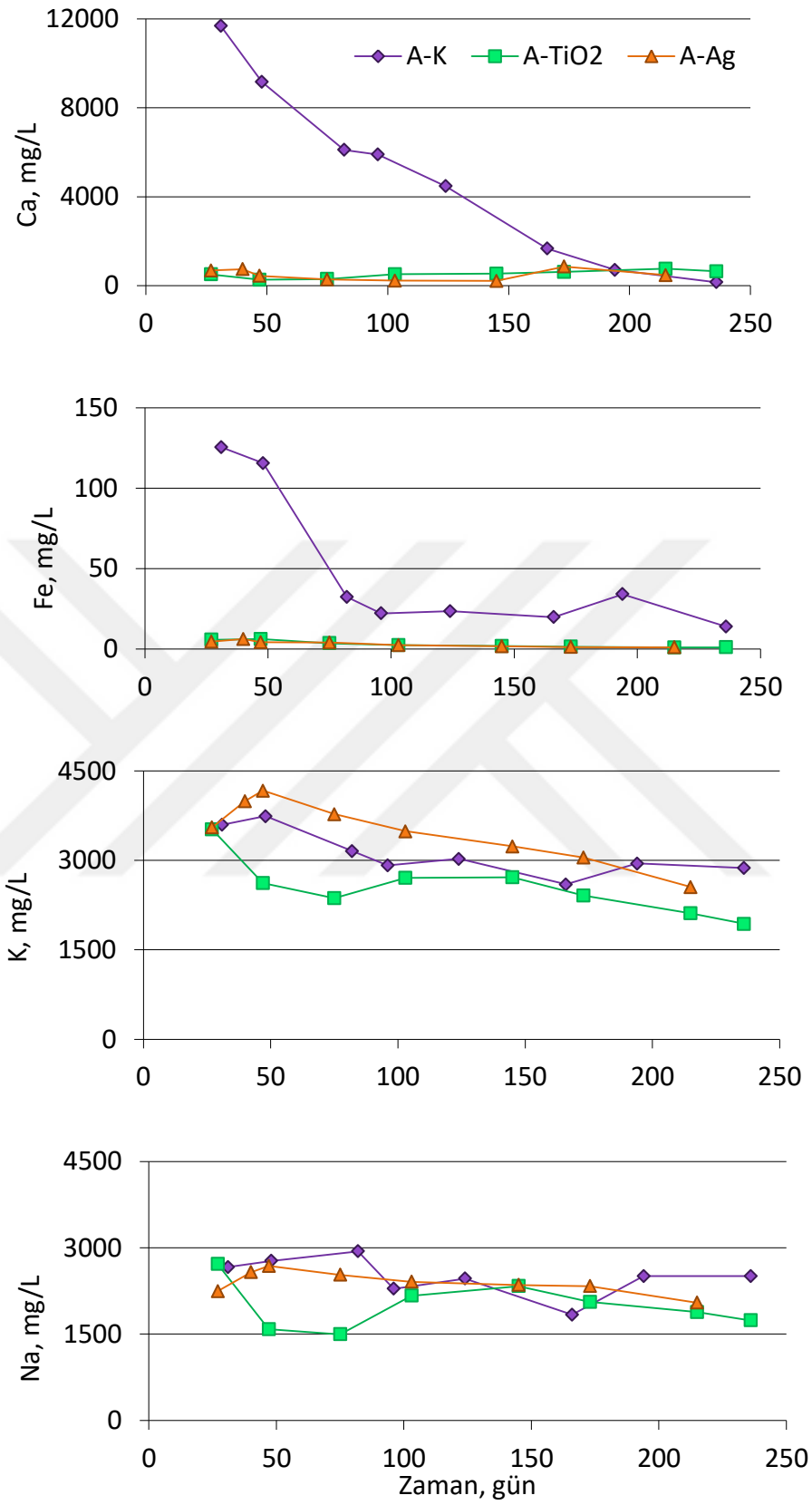
Depo sahalarında atıkların ayrışma prosesleri süresince organik madde içeriğinde olduğu gibi metal içeriğinde de benzer olarak bir azalma eğilimi söz konusudur. Katı atık bünyesinden çözünerek sızıntı suyuna geçen metal bileşenleri ortamın pH içeriğine bağlı olarak çökelme ve sorpsiyon gibi proseslere maruz kalmaktadır. Özellikle yüksek pH seviyelerinde (metan üretim safhası) çökelme ve sorpsiyon etkisi ile kompleks oluşumu ve çökelme sonucu Ca ve Fe gibi metallerin konsantrasyonu düşmektedir. Ancak, Na ve K gibi metal bileşenlerinin çözünürlükleri daha yüksek olduğundan, pH artışına bağlı olarak zamanla sızıntı suyunda konsantrasyonları azalmamaktadır [175].

Çalışma süresince aerobik reaktörlerden elde edilen sızıntı sularının metal (Ca, Fe, K, Na) konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.13'de verilmiştir.

Kalsiyumun HCO_3^- ve çözünmüş organik bileşiklerle kompleks oluşturma ve $CaCO_3$ şeklinde çökelme eğilimi vardır. Bu nedenle kalsiyumun çökelme prosesi çözünmüş karbonat konsantrasyonu ile yakından ilgilidir. Oldukça yüksek alkaliniteye sahip A-K reaktörü sızıntı suyunda başlangıç Ca konsantrasyonu 12000 mg/L'den yaklaşık 180 günlük depolama sonunda 1000 mg/L'nin altına düşmüştür. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyunda Ca konsantrasyonu zamanla önemli bir değişim göstermemiş ve yaklaşık olarak 500 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Fe konsantrasyonu A-K reaktörü sızıntı suyunda depolamanın başlangıcında 125 mg/L olarak ölçülmüş ve 100 günlük depolama sonunda 25 mg/L'nin altına düşmüştür. Bu aşamadan sonra önemli bir değişim olmamıştır. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyunda Fe başlangıç konsantrasyonları yaklaşık 6 mg/L'den depolama sonunda 1 mg/L'ye düşmüştür.

Tüm aerobik reaktörlerde K ve Na konsantrasyonları zamanla değişimi klorür konsantrasyonu ile benzerlik göstermektedir. K başlangıç konsantrasyonları 4000 mg/L'den yaklaşık 150 günlük depolama sonunda her birinin konsantrasyonu 3000 mg/L'nin altına düşmüş ve depolama süresince 2000-3000 mg/L aralığında kalmıştır. Na konsantrasyonları depolama süresince tüm reaktörlerin sızıntı suyunda 2000-3000 mg/L aralığında tespit edilmiştir.



Şekil 5.13 Aerobik reaktörlerin sızıntı suyu metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

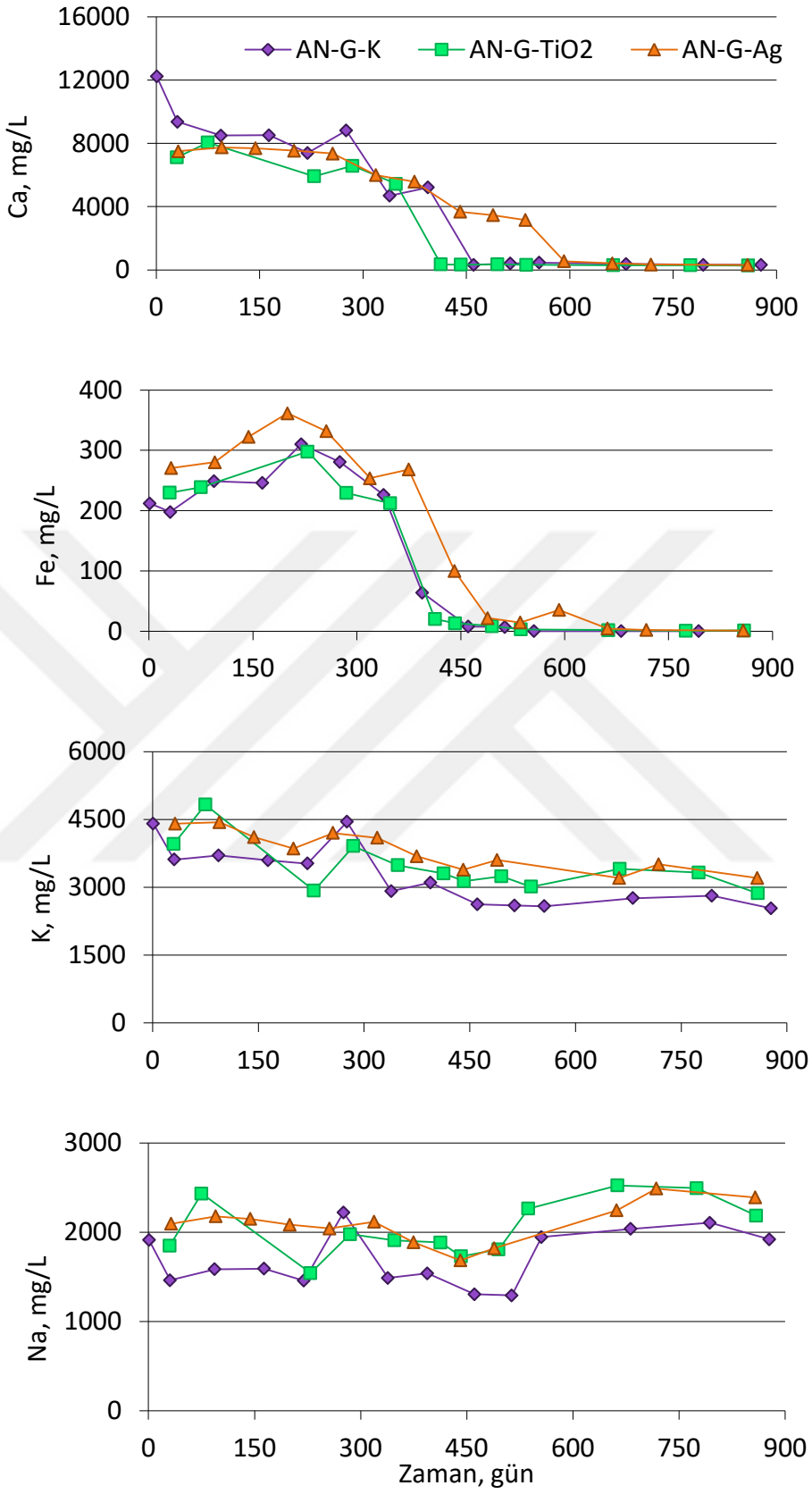
Anaerobik geri devirli reaktörlerde oluşan sızıntı suyu metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.14'de verilmiştir. Anaerobik geri devirli reaktörlerin sızıntı suyunda pH yükselmesinin daha yavaş gerçekleşmesi nedeniyle Ca konsantrasyonları aerobiklere göre daha uzun sürede düşüş göstermiştir. Başlangıç konsantrasyonları AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörlerinde sırasıyla 12000, 7000 ve 7000 mg/L iken 400 günlük depolama süresi sonunda 400, 350 ve 3500 mg/L'ye düşmüştür. Kontrol ve TiO_2 içeren reaktörlerde bu tarihten itibaren depolamanın sonuna kadar Ca konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmamıştır. AN-G-Ag reaktörü sızıntı suyu pH yükselmesi diğer iki reaktöre göre daha uzun sürmesi nedeniyle bu reaktörün Ca konsantrasyonu 600 günlük depolama sonunda 500 mg/L'nin altına düşmüştür.

Her üç anaerobik geri devirli reaktörün sızıntı suyunda Fe konsantrasyonları zamanla değişimi benzerlik göstermektedir. AN-G-K, AN-G-TiO_2 reaktörlerinin başlangıç Fe konsantrasyonları 200 mg/L iken, 400 günlük depolama sonunda 20 mg/L'nin altına düşmüştür. AN-G-Ag reaktörü sızıntı suyu Fe konsantrasyonu 200 mg/L'den 20 mg/L'ye depolamadan 500 gün sonra düşmüştür.

Reaktörlerin sızıntı suyunda başlangıçta 5000 mg/L olan K konsantrasyonları 400 günlük depolama sonunda üçünde de yaklaşık olarak 3000 mg/L'ye düşmüş ve bu aşamadan sonra K konsantrasyonlarında önemli bir değişim olmamıştır.

Anaerobik geri devirli reaktörlerin sızıntı suyunda Na konsantrasyonu 900 günlük işletme boyunca 1500-2500 mg/L aralığında ölçülmüştür.

Reaktörlerden elde edilen sızıntı sularının alkali metal analizleri, nanopartiküllerin bu metallerin depo sahalarındaki taşınımı üzerine etkileri olup olmadığını belirlemek üzere gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14 Anaerobik geri devirli reaktörlerin sızıntı suyu metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

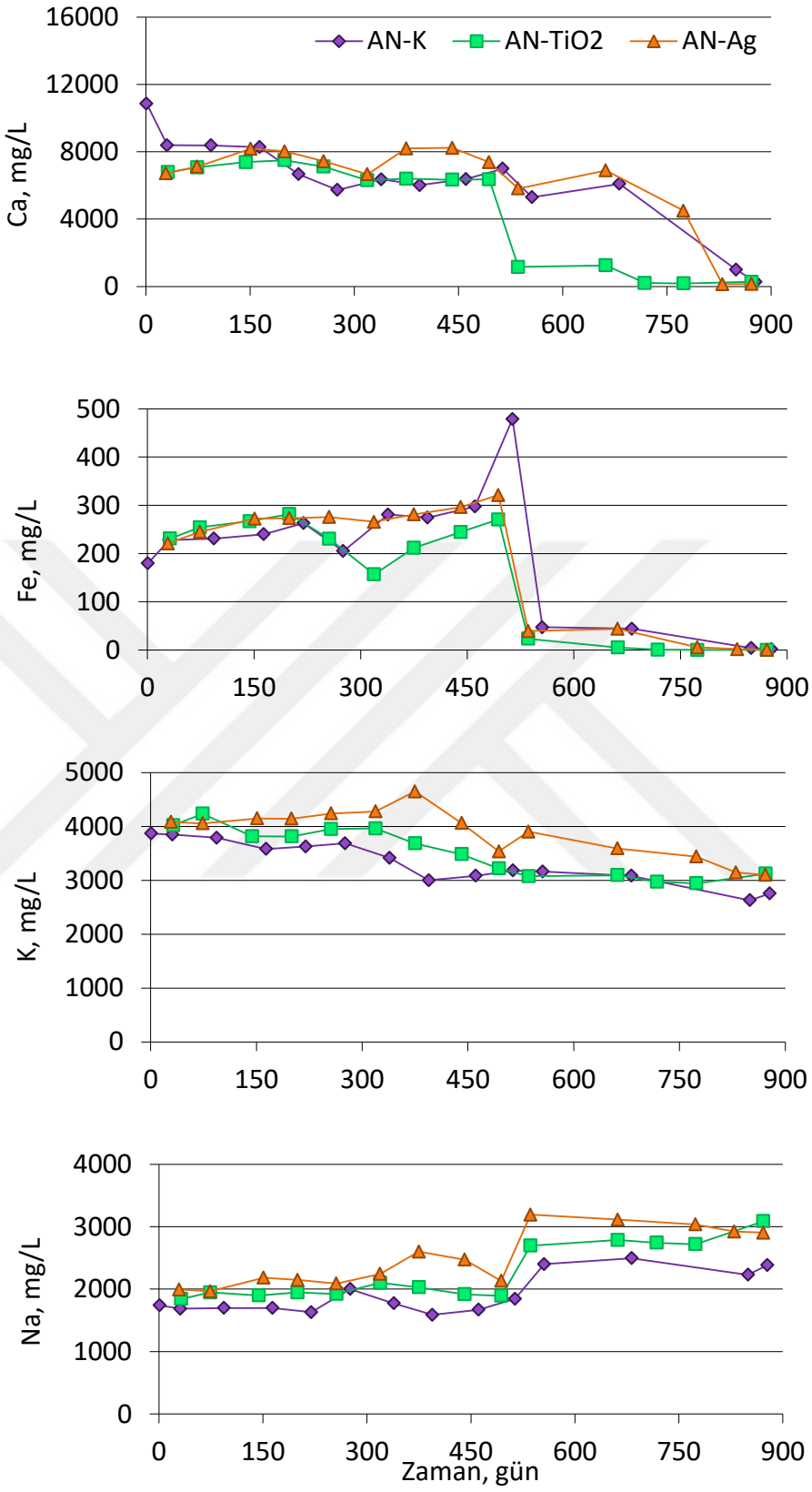
Klasik anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda gerçekleştirilen metal analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.15'de verilmiştir.

AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerin sızıntı suyunda başlangıç Ca konsantrasyon konsantrasyonları sırasıyla 11000, 7000 ve 7000 mg/L'den sırasıyla depolamadan 800, 500 ve 800 gün sonra 1000 mg/L'nin altına düşmüştür. AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerin nihai Ca konsantrasyonları sırasıyla 275, 270 ve 146 mg/L olarak belirlenmiştir.

Klasik anaerobik reaktörlerin sızıntı suyunda Fe, K ve Na konsantrasyon değişimleri kendi içlerinde benzerlik göstermektedir. 3 reaktör için başlangıçta 200 mg/L olan Fe konsantrasyonları 500 günlük depolama boyunca önemli oranda değişmemiş, ancak 500. günden sonra hızla azalmaya başlamış ve 50 mg/L'ye kadar düşmüştür. Bu aşamadan sonra depolamanın sonuna kadar önemli bir değişim olmamıştır. Başlangıç K konsantrasyonları 4000 mg/L iken depolamanın 500. gününde 3000 mg/L'ye düşmüş ve daha sonra önemli bir farklılık olmamıştır. Reaktörlerin sızıntı suyunda Na konsantrasyonu başlangıçta 2000 mg/L olarak belirlenmiş, depolamanın 500. gününde artış gösterip 3000 mg/L'ye yükselmiş ve daha sonra değişmemiştir.

Bilgili vd. [227] tarafından yapılan çalışmada elde edilen sonuçlarla benzerdir. Ca ve Fe konsantrasyonları, aerobik kontrol reaktöründe yüksek pH ve alkalinite değerlerine bağlı olarak hızlıca düşmüştür. Ag ve TiO_2 nanopartikül içeren aerobik reaktörlerde ise sızıntı sularının ilk alınan sızıntı sularının pH değerlerinin 8 civarında olması sebebiyle kontrol reaktörüne göre çok daha düşük Ca ve Fe konsantrasyonları tespit edilmiş ve daha sonra önemli bir farklılık gözlenmemiştir. Tüm anaerobik reaktörlerde pH seviyelerinin çok yavaş yükselmesi sebebiyle, tüm reaktörlerde aynı trend görülmüş ve pH değerlerinin nötr seviyelerin üzerine çıkmasıyla Ca ve Fe konsantrasyonlarında düşüşler tespit edilmiştir.

Na ve K çözünürlüklerinin yüksek pH değerlerinde de yüksek olması sebebiyle, tüm reaktörlerin sızıntı suyu Na ve K konsantrasyonlarında depolama süresince önemli bir farklılık olmamıştır.



Şekil 5.15 Klasik anaerobik reaktörlerin sızıntı suyu metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

5.3.9 Ağır Metal Analizleri (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn)

5.3.9.1 Cd, Cr, Cu, Ni Pb, Zn

Sızıntı suyundaki önemli kirletici gruplarından biri de bakır, çinko, kadmiyum, krom, kurşun ve nikelden oluşan ağır metallerdir. Sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişiminin araştırıldığı çok sayıda tam ölçekli, arazi ölçekli ve laboratuar ölçekli çalışmada sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonlarının çok geniş bir aralıkta değiştiği tespit edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, ağır metallerin sızıntı suyunda öncelikli kirleticilerden olmadığı ifade edilmiştir [169], [175].

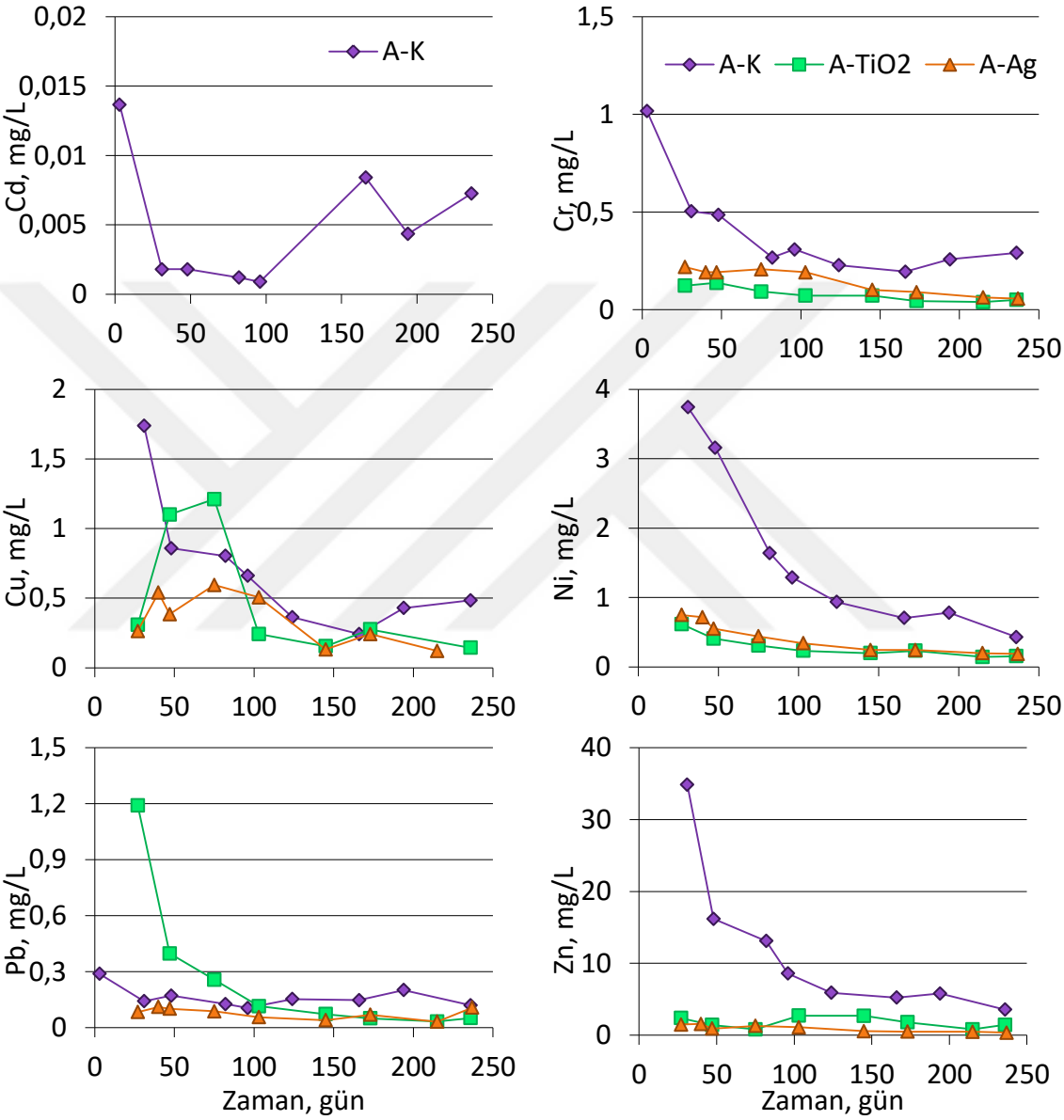
Metal konsantrasyonlarının sızıntı suyunda düşük olmasında etkili olan prosesler sorpsiyon ve çökelmedir. Katı atıklar, özellikle metan safhasında meydana gelen nötr pH değerlerinde sorpsiyon kapasitesi yüksek olan toprak ve organik maddeleri ihtiva ederler [228]. Ayrıca, sızıntı suyunda yüksek konsantrasyonlarda bulunan sülfit ve karbonatların metal bileşiklerinin çözünürlüğü oldukça düşüktür. Sülfit, atıkların anaerobik ayrışması sırasında sülfatın sülfite indirgenmesi sonucunda ortaya çıkar. Metallerin sülfit bileşiklerinin çökelmesi depo sahalarında düşük metal konsantrasyonlarının görülmesinin en önemli sebeplerinden biri olarak açıklanmaktadır. Sülfit ve karbonatlar Cd, Cu, Ni, Pb ve Zn ile çökelti oluşturabilirler. Ancak Cr bu durum için bir istisna teşkil ederek OH^- ile çökelti oluşturma eğilimindedir. Hidroksit çökeltileri metan safhasının karakteristik özelliği olan nötr veya daha yüksek pH değerlerinde oluşur.

Aerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunun ağır metal konsantrasyonları Şekil 5.16'da verilmiştir.

Depolamanın başlangıcından itibaren Cd konsantrasyonu A-K reaktörü sızıntı suyunda 0,01 mg/L'nin altında, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyunda 0,0001 mg/L'nin altında ölçülmüştür.

A-K reaktörü sızıntı suyunda başlangıç Cr konsantrasyonu 1 mg/L'den yaklaşık 100 günlük depolama sonunda 0,2 mg/L'ye düşmüştür. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyu Cr konsantrasyonları depolama süresince 0,2 – 0,3 mg/L aralığında kalmış ve önemli bir değişim gözlenmemiştir.

A-K ve A-TiO_2 reaktörleri sızıntı suyu maksimum Cu konsantrasyonları sırasıyla 1,75 ve 1,1 mg/L olarak tespit edilmiştir. Her iki reaktör için yaklaşık 100 günlük depolama sonrası Cu konsantrasyonları 0,5 mg/L'nin altına düşmüştür. Ancak A-Ag reaktörü sızıntı suyunda Cu konsantrasyonu başlangıçtan itibaren önemli bir değişim göstermeyip 0,5-0,1 mg/L aralığında kalmıştır.



Şekil 5.16 Aerobik reaktörlerin sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

A-K reaktörü sızıntı suyunda başlangıç Ni konsantrasyonu 4 mg/L'den 100 günlük depolama sonunda 1 mg/L'nin altına düşmüştür ve daha sonra önemli bir değişim gözlenmemiştir. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyunda Ni konsantrasyonları depolama süresince 1 mg/L'nin altında kalmıştır.

A-K ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyunda Pb konsantrasyonu depolama süresince 0,25 mg/L'nin altında seyretmiştir. A-TiO_2 reaktörü sızıntı suyunda ise 1,25 mg/L olan Pb başlangıç konsantrasyonu 80 günlük depolama sonrasında 0,25 mg/L'nin altına düşmüş ve daha sonra önemli bir değişim gerçekleşmemiştir.

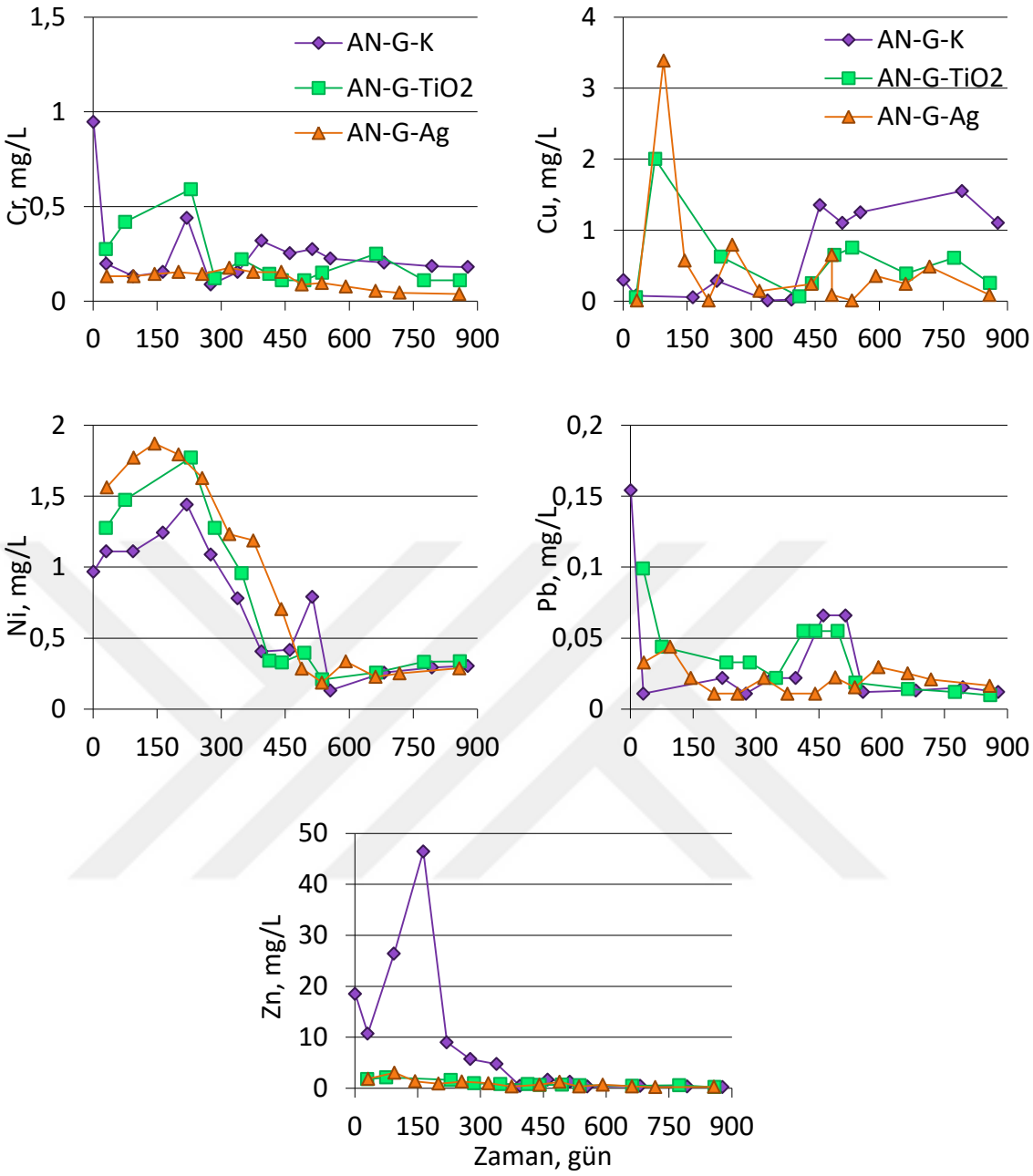
Başlangıçta 35 mg/L olan Zn konsantrasyonu A-K reaktörü sızıntı suyunda 100 günlük depolama sonrası azalarak 10 mg/L'nin altına düşmüştür. Daha sonra yavaşça azalmaya devam ederek 250 günlük depolama sonunda 1 mg/L olarak ölçülmüştür. Depolama süresince A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyunda Zn konsantrasyonu 2 mg/L altında kalmıştır.

Nanopartikül ilaveli aerobik reaktörlerde tüm ağır metal konsantrasyonları kontrol reaktörüne göre daha düşük olmuştur. Nanopartiküllerin sızıntı suyunda ağır metal çökelmelerine olanak sağladığı düşünülebilir.

Anaerobik geri devirli reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.17'de verilmiştir.

Çalışma süresince anaerobik geri devirli reaktörlerden oluşan sızıntı suyundan alınan numunelerde yapılan ölçümlerde Cd konsantrasyonunun 0,0001 mg/L'nin altında kaldığı tespit edilmiştir.

AN-G-K reaktörü sızıntı suyu başlangıç Cr konsantrasyonu 1 mg/L'den 100 günlük depolama sonunda 0,2 mg/L'ye düşmüş ve daha sonra önemli bir değişim olmamıştır. AN-G-TiO_2 reaktörü sızıntı suyu Cr konsantrasyonu maksimum 0,6 mg/L ölçülmüş, 900 günlük depolama boyunca 0,6-0,1 mg/L aralığında kalmıştır. AN-G-Ag reaktörü sızıntı suyu Cr konsantrasyonu 900 günlük depolama boyunca 0,2 mg/L'nin altında ölçülmüştür.



Şekil 5.17 Anaerobik Geri Devirli reaktörlerin sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

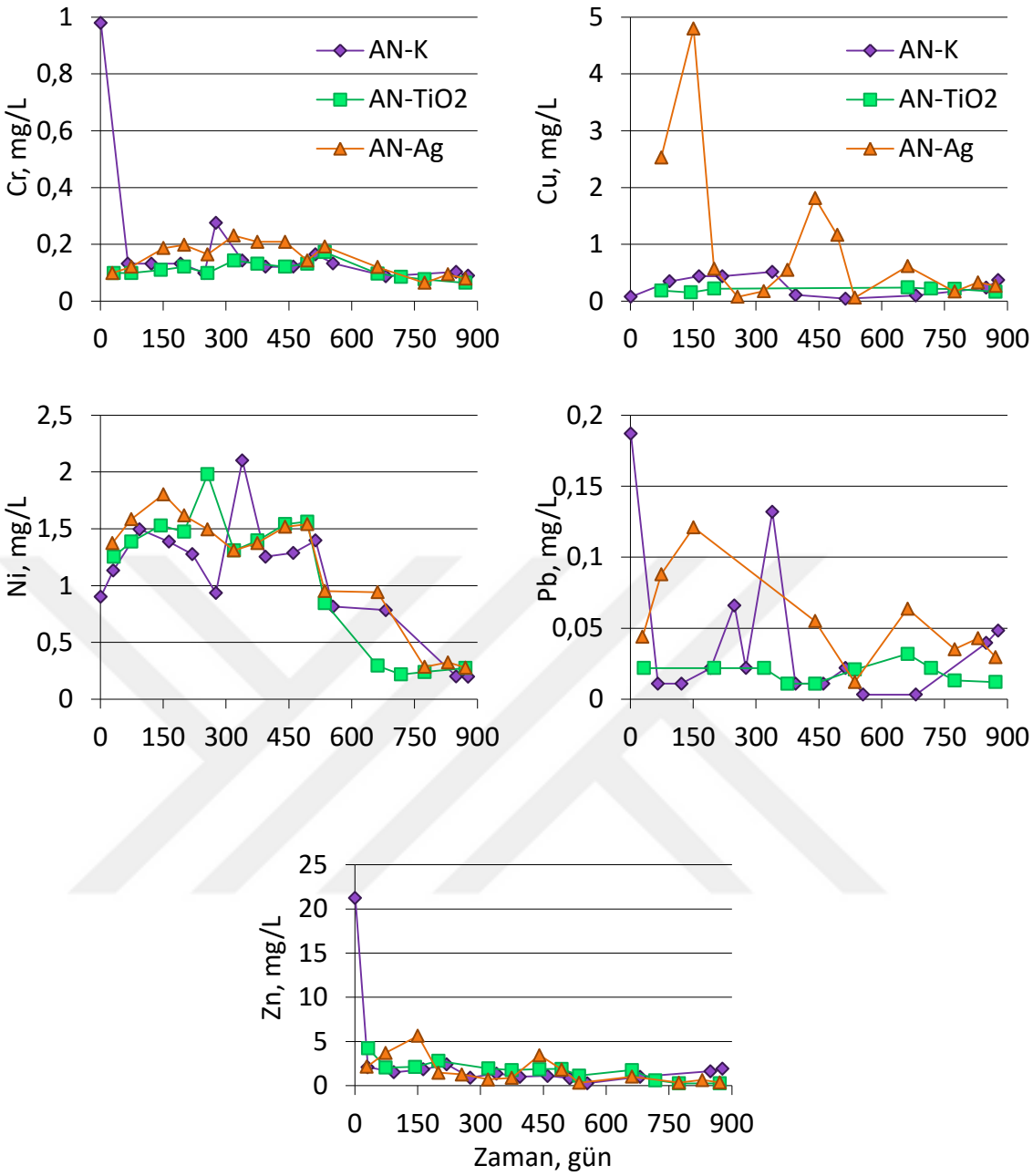
Cu konsantrasyonu kontrol reaktörü sızıntı suyunda başlangıçta 0,5 mg/L'nin altında iken 400 günlük depolama sonrası biraz salınım göstererek 1 mg/L'nin üzerine çıkmıştır. AN-G-TiO_2 reaktörü sızıntı suyu Cu konsantrasyonu başlangıçta 2 mg/L olarak ölçülmüş ve depolamadan 200 gün sonra 0,5 mg/L altına düşmüş, daha sonra önemli bir değişim göstermemiştir. AN-G-Ag reaktörü sızıntı suyu Cu konsantrasyonu 100

günlük depolama sonrasında maksimum 3,5 mg/L iken depolamadan 200 gün sonra 0,5 mg/L'nin altına düşmüş ve daha sonra önemli bir değişim olmamıştır.

Reaktörlerin sızıntı suyunda Ni ve Pb konsantrasyonları değişimi benzerlik göstermiştir. Başlangıç Ni konsantrasyonları 1 – 1,5 mg/L aralığında olup 400 günlük işletme sonrası her biri 0,5 mg/L'nin altına düşmüştür. Bu depolama süresinden sonra Ni konsantrasyonlarında önemli bir değişim belirlenmemiştir. Başlangıç Pb konsantrasyonları 0,05 – 0,15 mg/L aralığında olup, 50 günlük depolama süresinden sonra her bir reaktörün Pb konsantrasyonu 0,05 mg/L'nin altına düşmüş ve daha sonra önemli bir değişim olmamıştır.

Kontrol reaktörü sızıntı suyunda başlangıç Zn konsantrasyonu 20 mg/L iken, 150 günlük depolama sonrası maksimum Zn konsantrasyonu yaklaşık 50 mg/L ölçülmüştür. Depolamadan 200 gün sonra Zn konsantrasyonu hızla azalarak 10 mg/L'nin altına düşmüş ve nihai Zn konsantrasyonu 0,25 mg/L olarak ölçülmüştür. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri sızıntı suyunda başlangıç Zn konsantrasyonları 2 – 3 mg/L aralığında olmasına rağmen hızla azalarak 900 günlük işletme sonunda nihai Zn konsantrasyonları 0,23 ve 0,28 mg/L'ye düşmüştür.

Klasik anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda gerçekleştirilen ağır metal analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18 Klasik anaerobik reaktörlerin sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Çalışma süresince yapılan ölçümlerde her üç reaktörde de Cd konsantrasyonu 0,0001 mg/L'nin altında ölçülmüştür.

Sadece kontrol reaktörü sızıntı suyu başlangıç Cr konsantrasyonu 1 mg/L'den hızla azalarak 50 gün sonra 0,3 mg/L'nin altına düşmüş ve daha sonra bir farklılık olmamıştır. AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri sızıntı suyunda Cr konsantrasyonları depolama süresince 0,3 mg/L'nin altında kalmıştır.

AN-K ve AN-TiO_2 reaktörü sızıntı suyunda Cu konsantrasyonları depolama boyunca 0,1 – 0,3 aralığında kalmıştır. AN-Ag reaktörü için ise maksimum 5 mg/L ölçülse de depolamadan 200 gün sonra yapılan ölçümlerde 1 mg/L'nin altında belirlenmiştir. Bu reaktörde Cu konsantrasyonu salınım gösterse de önemli bir değişim olmamıştır.

Başlangıç Ni konsantrasyonları 0,8 – 1,2 mg/L aralığında iken depolamadan 500 gün sonra tüm anaerobik reaktörlerde 0,8 mg/L'nin altına düşmüştür.

Reaktörlerin sızıntı suyunda Pb konsantrasyonları 900 günlük depolama boyunca 0,2 mg/L'nin altında kalmıştır. Kontrol ve Ag içeren reaktörlerde Pb konsantrasyonu daha fazla salınım gösterirken, AN- TiO_2 reaktöründe ise 900 gün boyunca 0,05 mg/L'nin altında stabil kalmıştır.

Kontrol reaktöründe sızıntı suyu Zn konsantrasyonu başlangıçta 22 mg/L iken depolama depolamadan yaklaşık 30 gün sonra yapılan ölçümlerde 2 mg/L olarak belirlenmiş ve daha sonra önemli bir değişim gözlenmemiştir. AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri Zn konsantrasyonları 3 – 5 aralığında değişmiştir.

Atıkların geri devirli ve klasik anaerobik reaktörlerdeki ayrışma süreci boyunca sızıntı suyu ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi önemli bir farklılık göstermemiştir. Anaerobik ayrışma süresince nanopartiküllerin ağır metal konsantrasyon değişimi üzerine belirgin bir etkisi olmadığı söylenebilir.

Reaktörlerin ayrışma süresince zamanla ağır metal konsantrasyon değişimi literatürdeki çalışmalar ile benzer trend göstermiş ve pH seviyelerine bağlı olarak zamanla azalma eğiliminde olmuştur [227], [229].

5.3.9.2 Ag ve Ti

Reaktörlerden alınan sızıntı sularının Ag ve Ti konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.19'da verilmiştir.

A-K ve A-TiO_2 reaktörlerinin sızıntı suyunda depolamanın başlangıcından itibaren, Ag konsantrasyonu 0,0001 mg/L'nin altında kalmıştır. A-Ag reaktörü sızıntı suyunda ise Ag konsantrasyonu 0,1 mg/L olarak ölçülmüş ve 250 günlük depolama boyunca önemli bir değişim meydana gelmemiştir.

A-K ve A-Ag reaktörleri sızıntı suyunda Ti konsantrasyonu depolama süresince 0,0001 mg/L'nin altında kalmıştır. A-TiO_2 reaktöründe ise başlangıçta 1,2 mg/L olan Ti konsantrasyonu 50 günlük depolama sonucu 0,3 mg/L değerinin altına düşmüştür. 250 gün sonunda 0,054 mg/L değerinde ölçülmüştür.

AN-G-K ve AN-G-TiO_2 reaktörlerinde Ag konsantrasyonu depolama süresince yapılan tüm ölçümlerde 0,0001 mg/L'nin altında belirlenmiştir. AN-G-Ag reaktöründe ise Ag konsantrasyonu çalışma süresince 0,1 – 0,2 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür. Benzer şekilde AN-G-TiO_2 reaktöründe Ti konsantrasyonu çalışma süresince 0,1 mg/L mertebelerinde iken diğer reaktörlerde Ti konsantrasyonu 0,0001 mg/L'nin altında tespit edilmiştir.

AN-K ve AN-Ag reaktörleri sızıntı suyu Ti konsantrasyonları 0,0001 mg/L'nin altında ölçülmüştür. AN-TiO_2 reaktöründe Ti konsantrasyonu başlangıçta 0,1 mg/L mertebelerinde ölçülmüşken 200 günden sonra yapılan tüm ölçümlerde 0,05 mg/L mertebelerinde tespit edilmiştir.

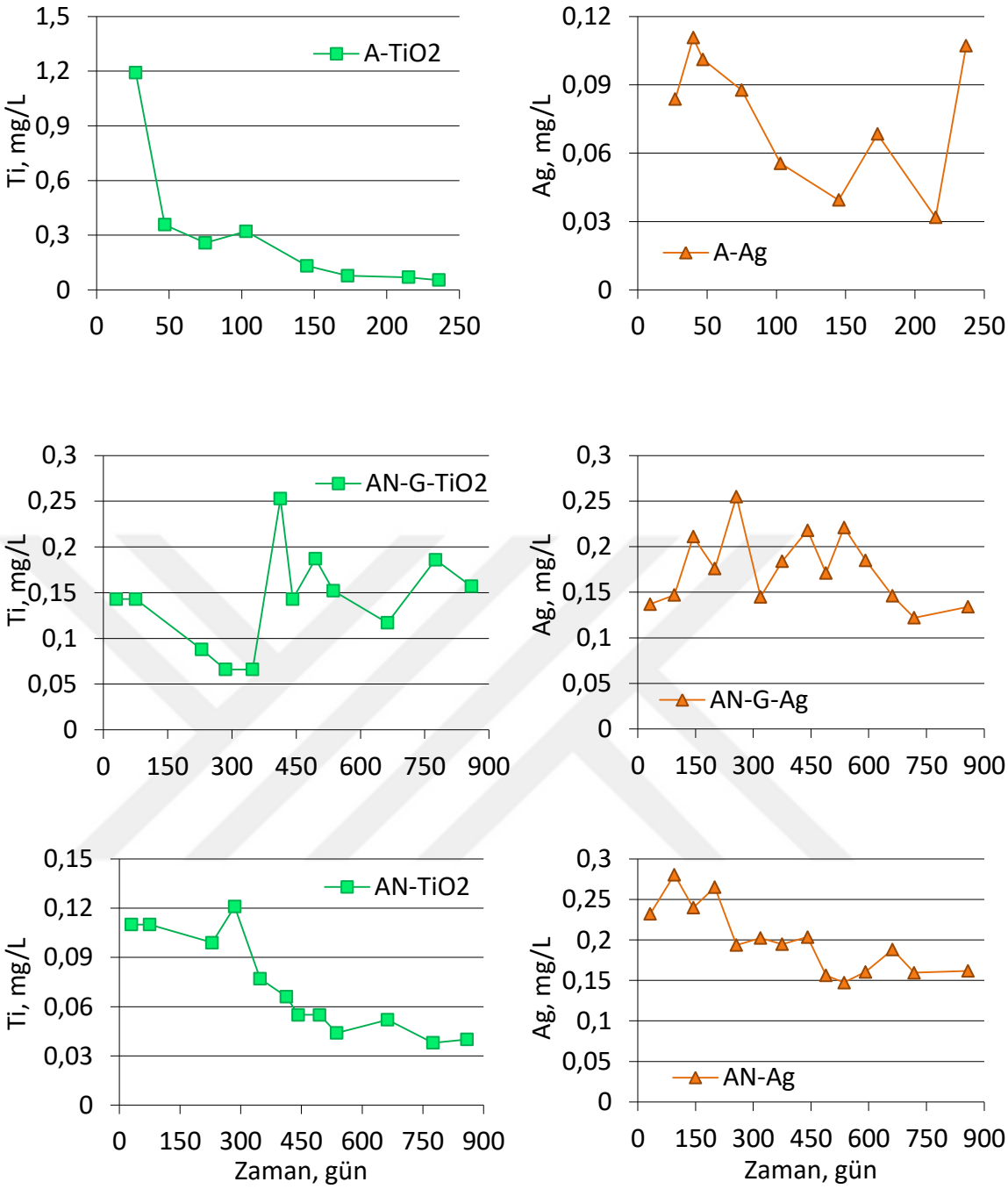
AN-K ve AN-TiO_2 reaktörlerinde sızıntı suyu Ag konsantrasyonları 0,0001 mg/L'nin altında belirlenmiştir. AN-Ag reaktöründe ölçülen Ag konsantrasyonlarında çalışma süresince önemli bir değişiklik gözlenmemiş ve Ag konsantrasyonu 0,25 mg/L başlangıç konsantrasyonlarından çok yavaş bir şekilde azalarak çalışma sonunda 0,15 mg/L mertebelerine gerilemiştir.

Nanopartiküllerin biraraya gelerek partikül yığını oluşturma eğilimi en belirgin malzeme özelliklerinden olup, literatürdeki birçok çalışmada nanopartiküllerin katı faz üzerinde tutunma eğilimi ortaya konmuştur. Dulger vd. [119], yaptıkları çalışmada TiO_2NPs'in, katı atığın organik kısmından sadece % 5,2 ve metal kısmından % 0,6'sının sızıntı

suyuna geçebildiğini ve TiO_2NPs'in katı atık üzerinde tutunma ve daha büyük kümeler haline gelme eğilimleri olduğunu belirtmişlerdir. Sakarya vd. [118], TiO_2, Zn ve Ag nanopartikül içeren atıksu arıtma tesisi çamurlarının anaerobik parçalanma prosesini mezofilik şartlarda araştırdıkları çalışmada, bu üç nanopartikülün düşük konsantrasyonlarda bile çamur veya çökelti üzerinde adsorbe olduklarını tespit etmişlerdir. Ayrıca, Kiser vd. [230] ve Ma vd. [231] atıksu arıtma tesisleri üzerine yaptıkları çalışmada TiO_2NPs'in % 70-85 ve AgNPs'in % 99 oranında arıtma çamuru üzerinde tutunduğunu belirtmişlerdir.

Anaerobik şartlar altında sızıntı suyunda bulunan gümüş iyonlarının bazı anyonlar ile bileşik oluşturarak çökelmektedir. Stumm ve Morgan [232], Levard vd. [233] ve Liu vd. [234] tarafından yapılan çalışmalarda Ag iyonlarının Ag_2S, AgCl ve Ag_2CO_3 gibi bazı foksiyonel gruplar halinde çökelebildiklerini tespit etmişlerdir.

Literatürdeki çalışmalar ışığında, bu çalışmada Ag ve TiO_2 NPs'in sızıntı suyundaki düşük konsantrasyonlarının sebebi, nanopartiküllerin katı atık kütlesi üzerinde biraraya gelerek daha büyük yığınlar halinde tutunma eğilimi ve sızıntı suyunda var olan anyonlar ile bileşik oluşturarak çökelmeleri olarak yorumlanabilir.



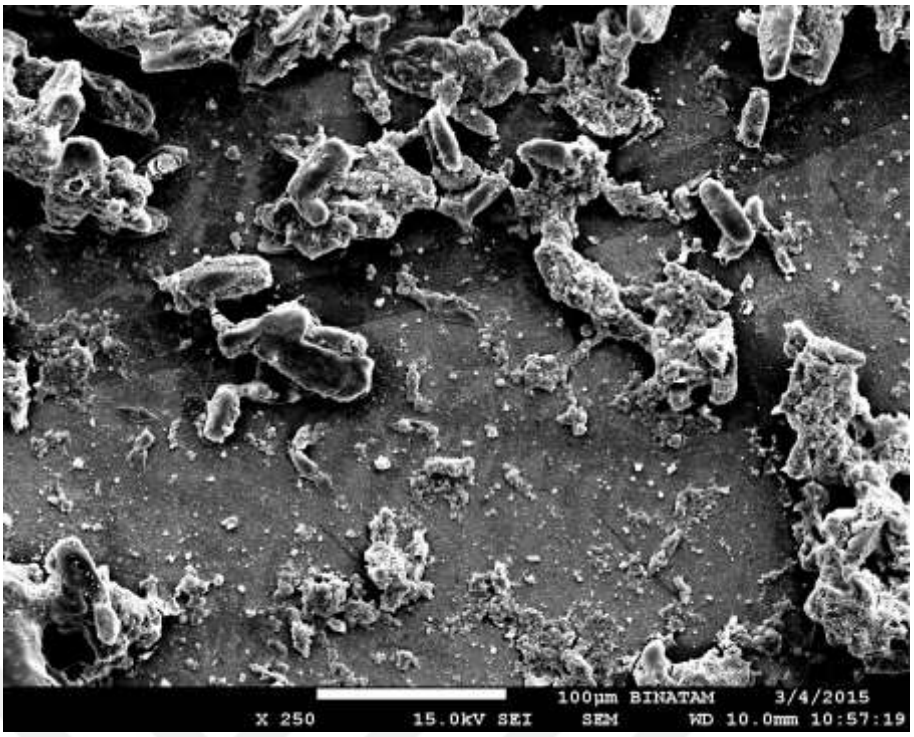
Şekil 5.19 Reaktörlerde oluşan sızıntı sularının Ti ve Ag konsantrasyonları

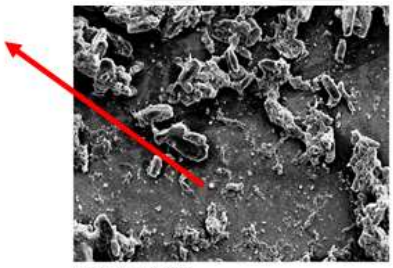
5.3.10 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

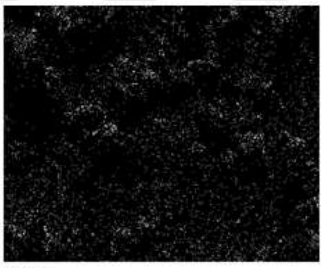
Reaktörlerden işletme süresince elde edilen sızıntı sularında Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntüleme ve spesifik olarak bir elementin oransal olarak değerini ortaya koyabilen Enerji Dağılımı Spektrofotometresinde (EDS) haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir.

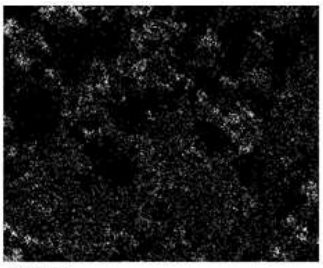
SEM-EDS analizleri ile Ag ve TiO_2 NPs'in tespit edilebilmesi KKA ile birlikte reaktörlere depolanan Ag ve TiO_2 NPs'in, atıkların ayrışma prosesleri sonucu reaktörlerde oluşan sızıntı suyuna geçişlerinin mümkün olabileceğini gösteren sonuçlardır.

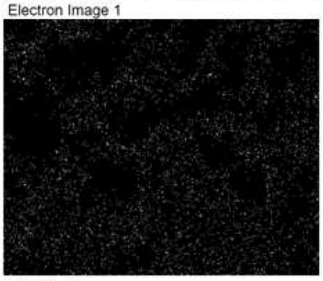
Reaktörlerden elde edilen sızıntı sularında yapılan SEM ve EDS sonuçları Şekil 5.20-Şekil 5.25'de verilmiştir. A-TiO_2 reaktörü için elde edilen EDS haritalama görüntülerinde titanyum elementi parlama yaparak görülmesine rağmen atomik oranı 1/10000'den az olduğundan, diğer atomların yanında yüzdelik dilimde yer almamıştır. A-Ag reaktörü için diğer elementlerin yanısıra gümüş elementi ağırlıkça % 0,23 olarak belirlenmiştir. AN-G-TiO_2 reaktöründe EDS sonuçlarına göre ağırlıkça % 0.07 oranında Ti elementi, AN-G-Ag reaktörü için ise Ag elementi ağırlıkça % 0.16 olarak tespit edilmiştir. AN-TiO_2 reaktöründe ağırlıkça % 0,1 Ti ve AN-Ag reaktöründe ise % 0,26 Ag elementi tespit edilmiştir.

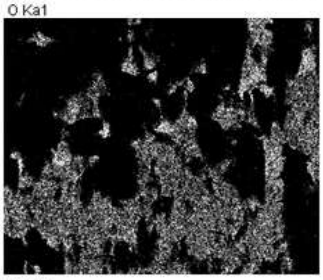


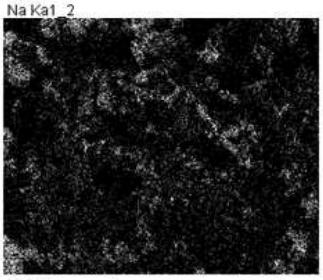

Electron Image 1

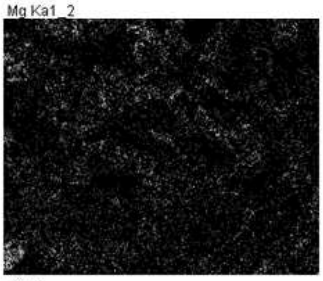

O Ka1


Na Ka1_2


Mg Ka1_2


Si Ka1

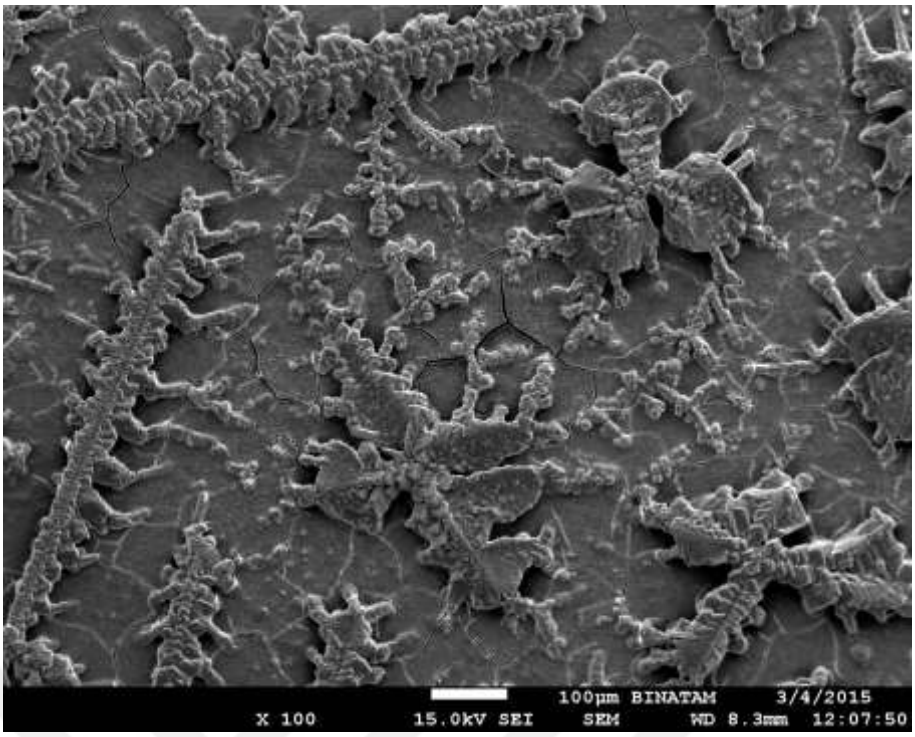

Cl Ka1

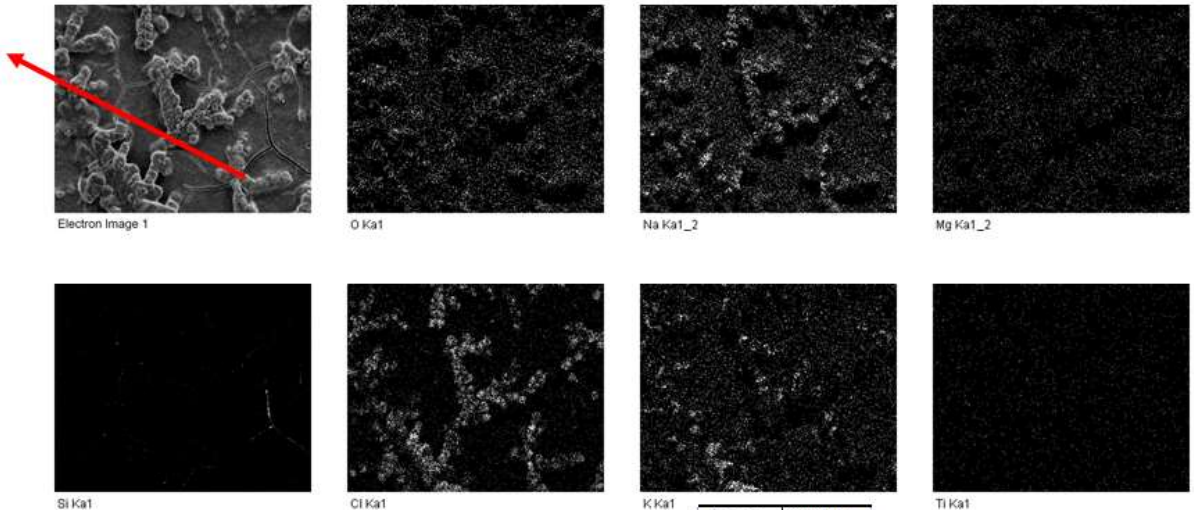

K Ka1


Ti Ka1

Element	% Ağırlık
C K	18.80
O K	18.50
Na K	5.22
Si K	42.38
Cl K	9.74
K K	4.17
Ca K	1.18
Ti K	0.00
Toplam	100.00

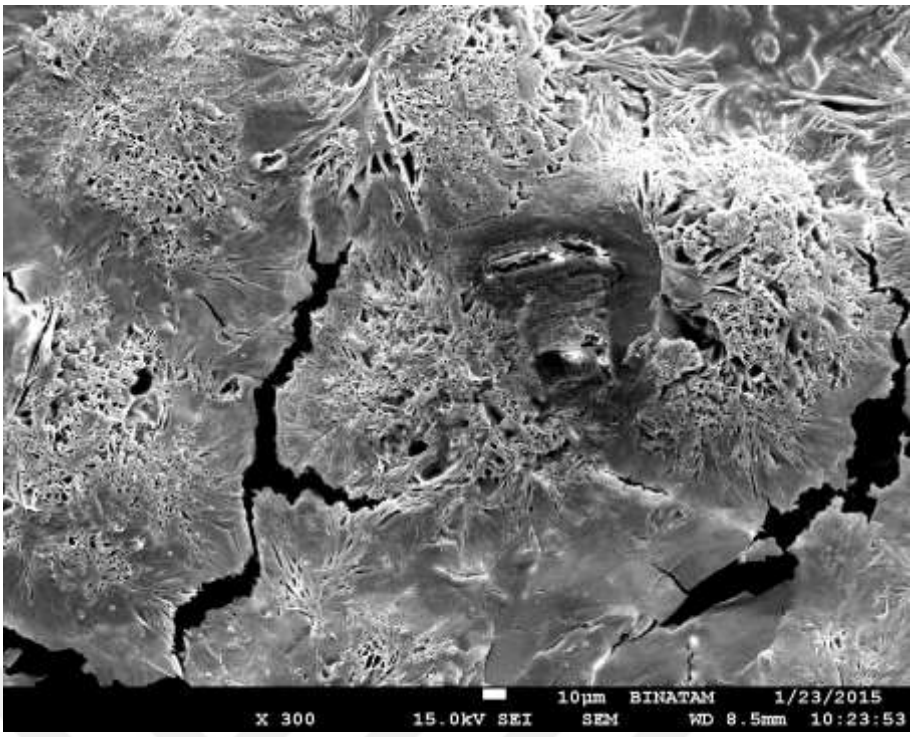
Şekil 5.20 A-TiO_2 reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri

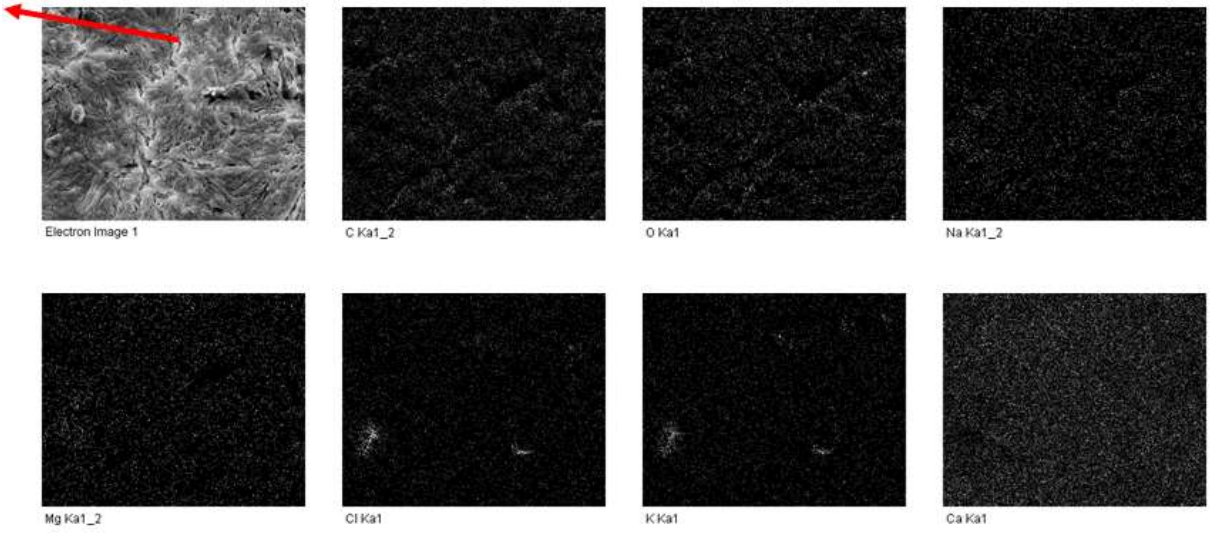




Element	% Ağırlık
C K	44.56
O K	35.43
Na K	9.02
Mg K	0.94
Si K	0.62
Cl K	5.32
K K	3.08
Ca K	0.80
Ag L	0.23
Toplam	100.00

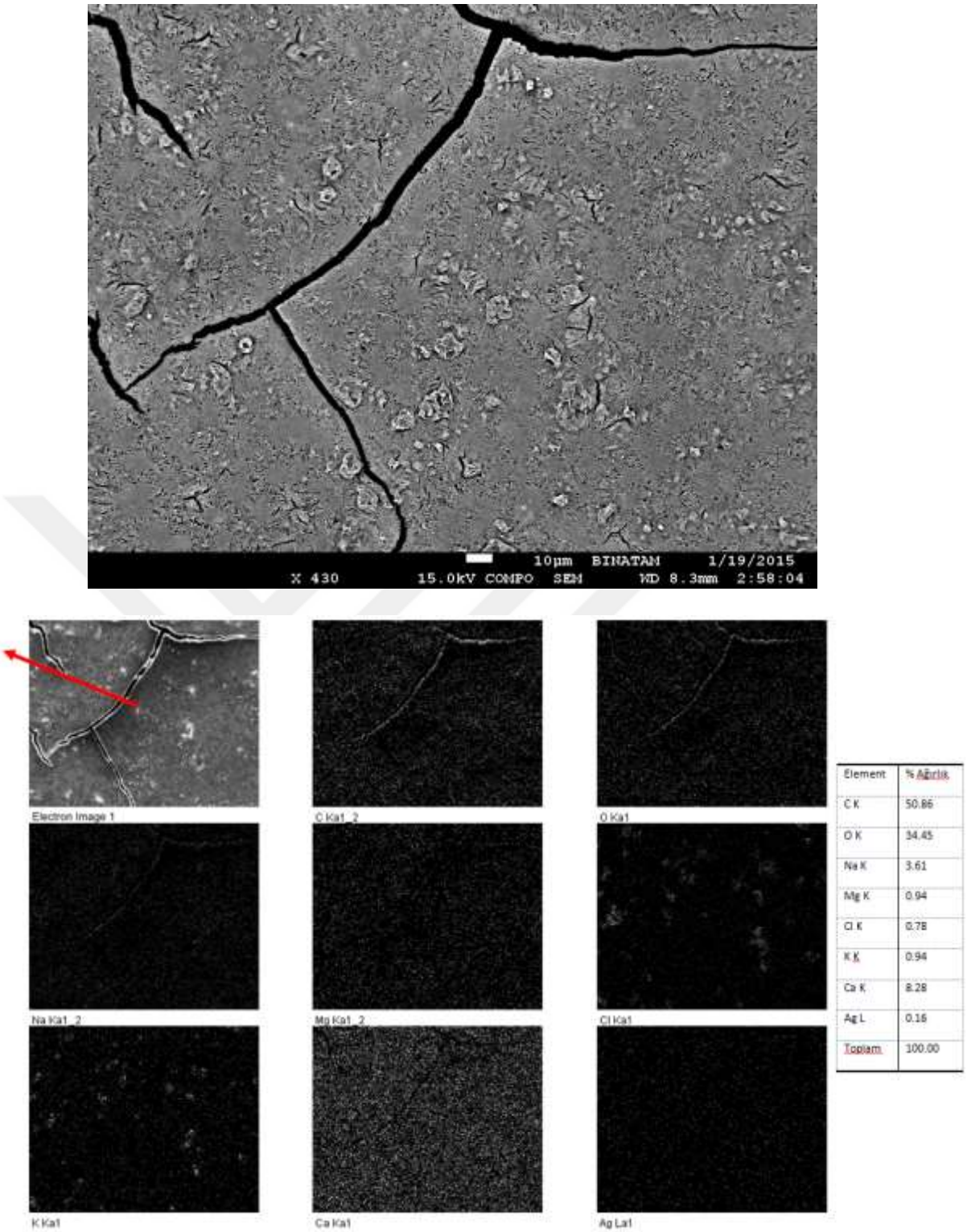
Şekil 5.21 A-Ag reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri





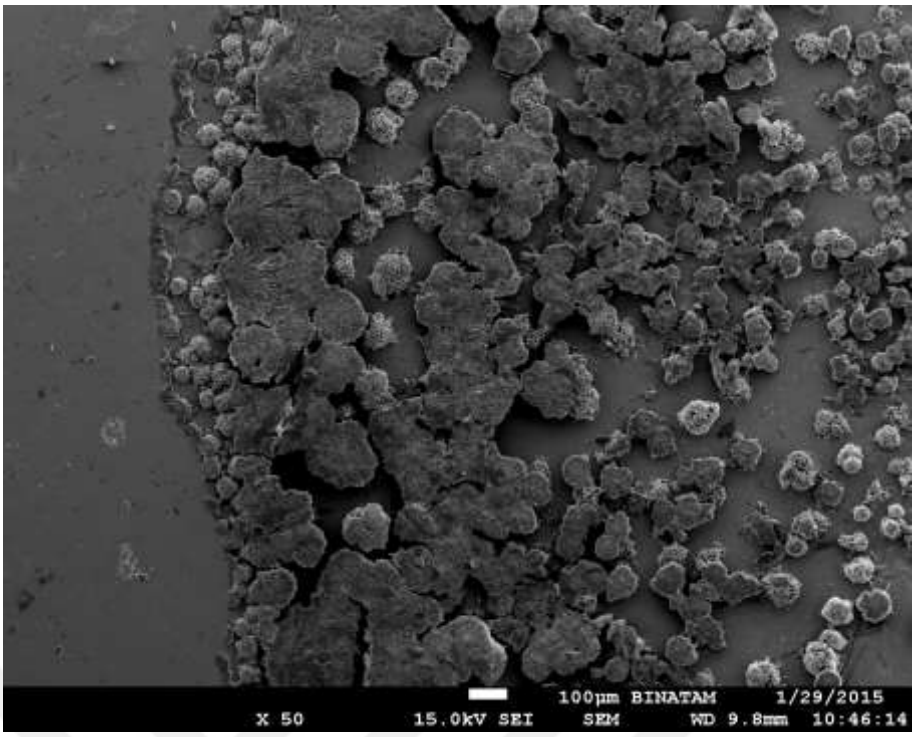
Element	% Ağırlık
C K	47.38
O K	36.39
Na K	0.56
Cl K	0.84
K K	0.73
Ca K	13.36
Ti K	0.07
Fe K	0.66
Toplam	100.00

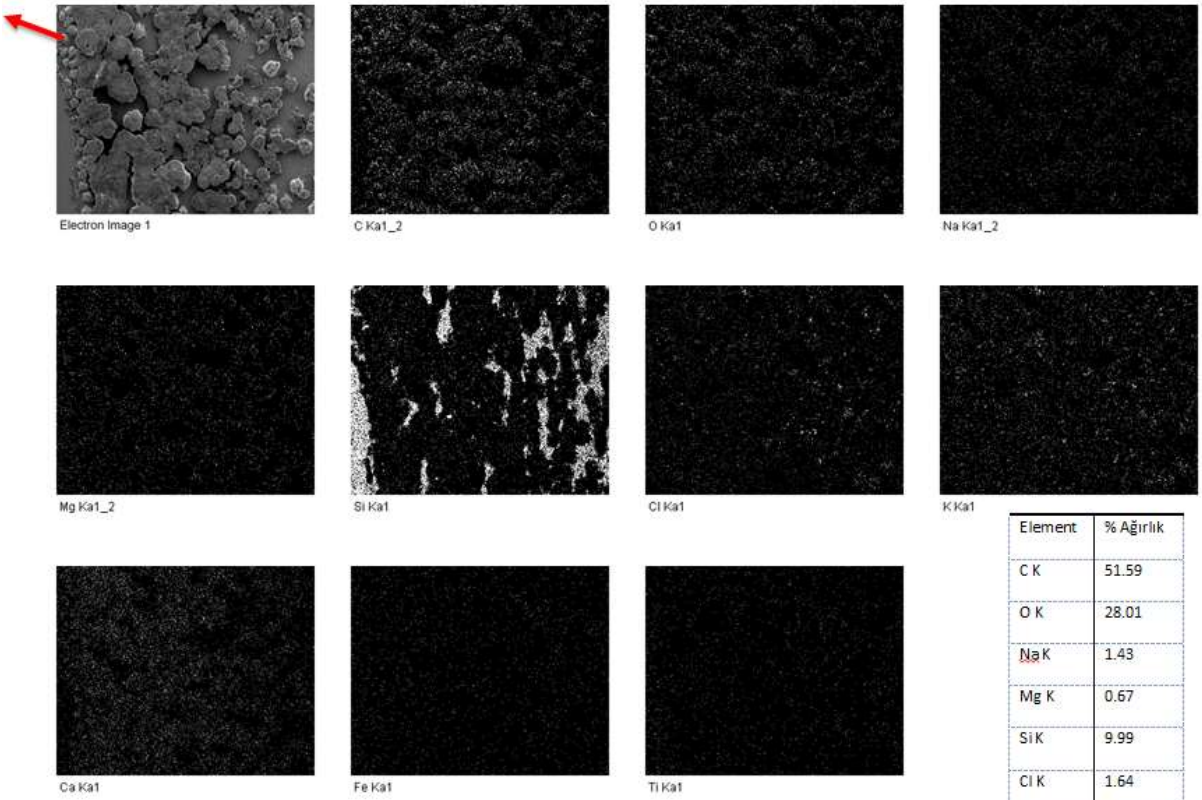
Şekil 5.22 AN-G-TiO_2 reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri



Element	% Ağırlık
C K	50.86
O K	34.45
Na K	3.61
Mg K	0.94
Cl K	0.78
K K	0.94
Ca K	8.28
Ag L	0.16
Toplam	100.00

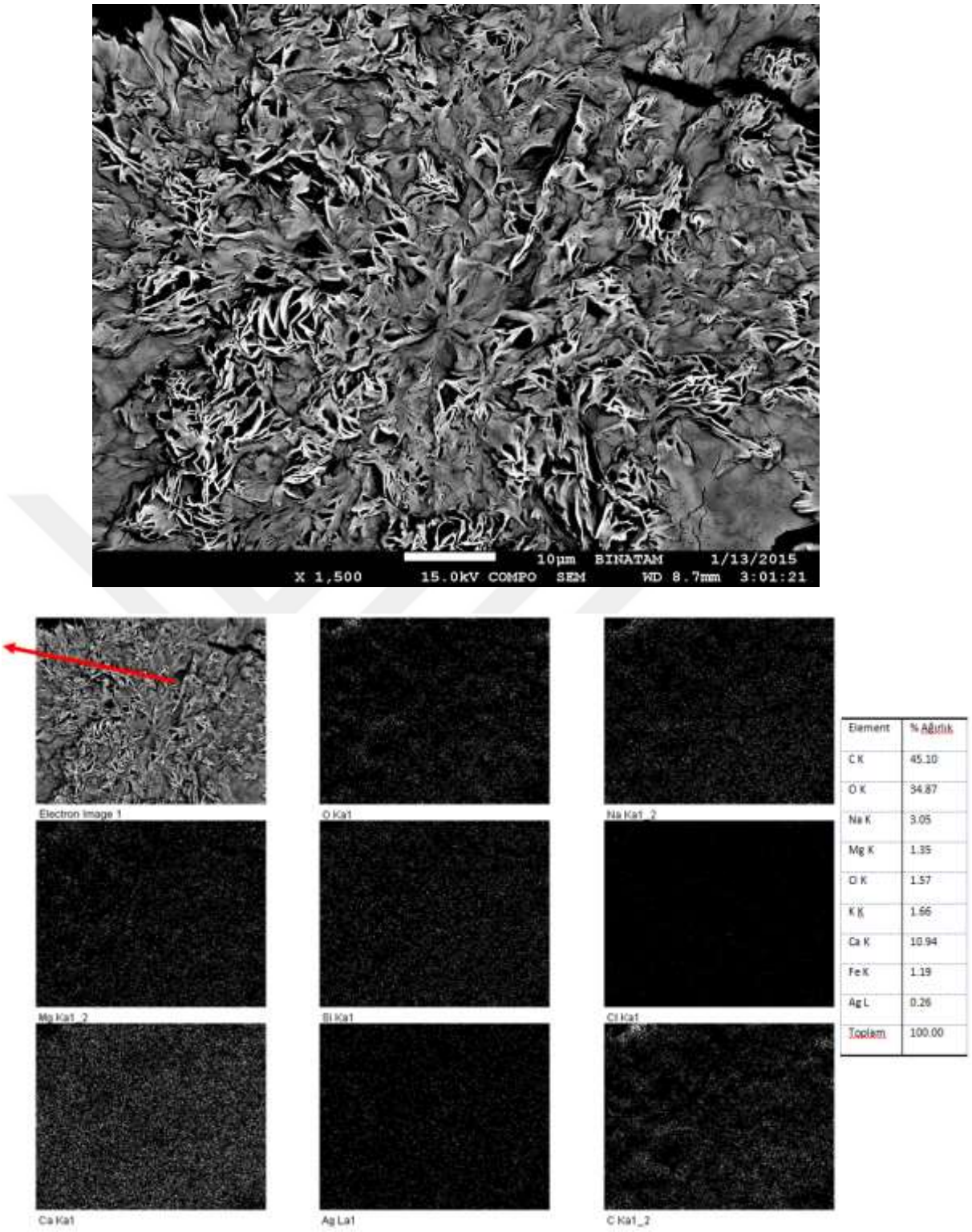
Şekil 5.23 AN-G-Ag reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri





Element	% Ağırlık
C K	51.59
O K	28.01
Na K	1.43
Mg K	0.67
Si K	9.99
Cl K	1.64
K K	1.80
Ca K	4.77
Ti K	0.10
Toplam	100.00

Şekil 5.24 AN-TiO_2 reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri



Şekil 5.25 AN-Ag reaktöründen elde edilen sızıntı suyu SEM ve EDS görüntüleri

Reaktörlerde gerçekleştirilen SEM-EDS analizi sonuçları ile ilave edilen Ti ve AgNPs'inin sızıntı suyu örneklerinde belirlenmiş olması, bu partiküllerinin reaktörler içerisinde dağılım miktarları hakkında fikir vermektedir. Nano partiküllerin reaktörler içerisinde

düzgün bir şekilde dağıldığı ve miktarlarının ilave edilen miktarlar ile uyumlu olduğu SEM-EDS analizleri ile tespit edilmiştir.

Sızıntı suyunda gerçekleştirilen ağır metal ve SEM-EDS analizleri nanopartiküllerin katı kütle üzerinden çözünerek sızıntı suyuna geçmediğini göstermektedir. Sızıntı suyu ağır metal konsantrasyon ve SEM-EDS sonuçları birbirleri ile uyum içerisindedir. Nanopartiküller üzerine tutundukları katı yüzeyler üzerinde veya birbirlerine bağlanarak daha büyük partikül yığınları oluşturup kümeleşmektedirler. Bu durum Ag ve Ti konsantrasyonlarının sızıntı suyunda düşük olmasının da en önemli sebeplerinden birini oluşturmaktadır.

5.4 Katı Atık Analizleri

Aerobik ve anaerobik biyoreaktör depo sahaları ile klasik depo sahalarında nanopartiküllerin atık stabilizasyonuna ve ayrışma proseslerine etkilerinin araştırılması amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada reaktörlere depolanan katı atıkların özelliklerinde meydana gelen değişimlerin izlenmesi maksadıyla, atıklar reaktörlere doldurulmadan önce alınan ham katı atık numunelerinde ve her bir reaktörün 1 m ve 2 m derinliklerinde olmak üzere hazırlanmış olan iki ayrı numune alma noktasından aylık ve daha sonra 2 aylık periyotlarla alınan katı atık numunelerinde pH, nem muhtevası, toplam organik karbon ve uçucu katı madde (UKM) analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde metal ve ağır metal konsantrasyonları (Cu, Zn, Fe, Cd, Ca, Cr, Pb, Ni, K, Na, Ti ve Ag) izlenmiştir. Söz konusu çalışma parametrelerine ait analiz sonuçları aşağıda verilmiştir.

5.4.1 Nem Muhtevası

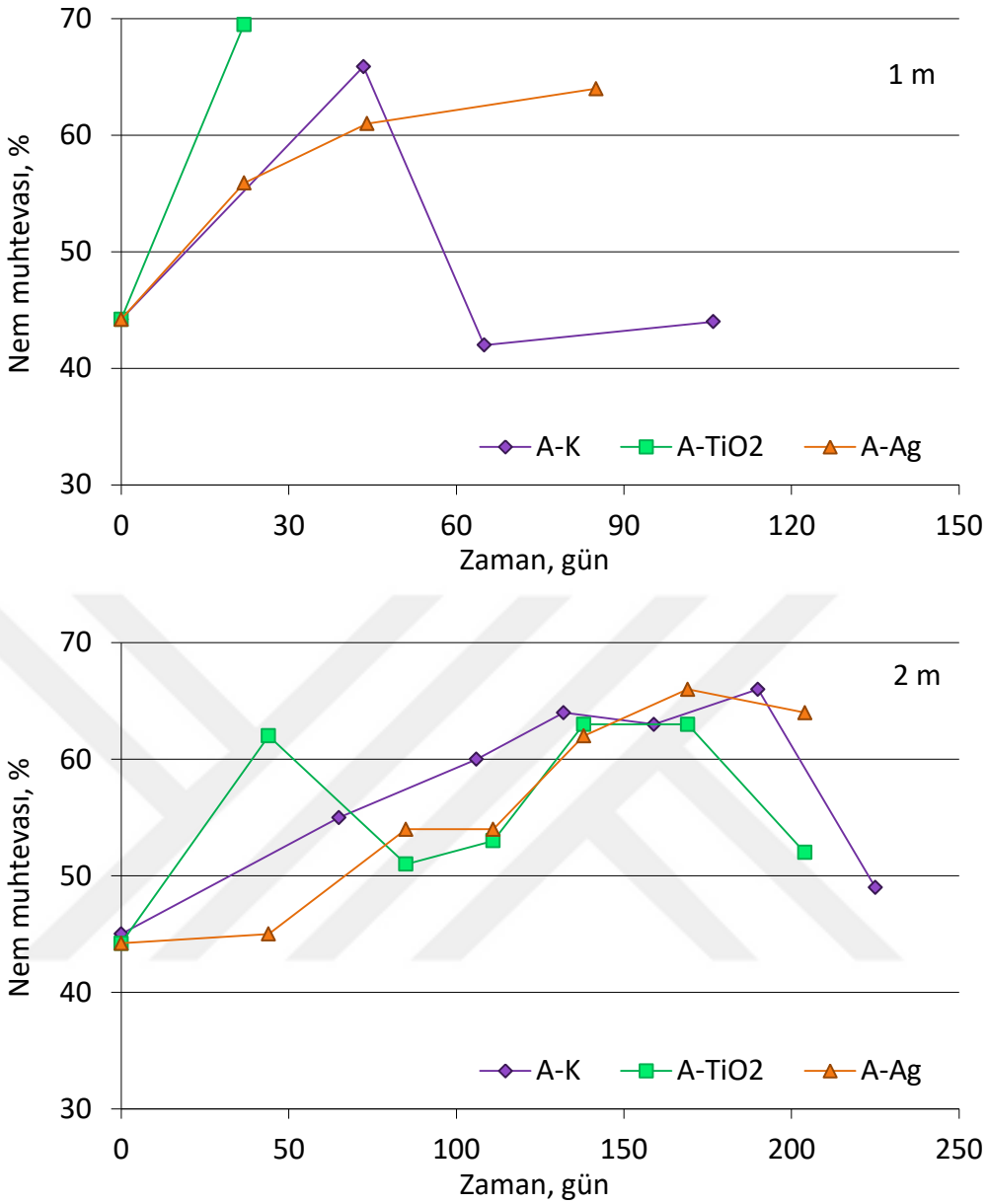
Reaktörlere depolanan atıkların nem muhtevasında meydana gelen değişimler Şekil 5.26-Şekil 5.28'de verilmiştir. Reaktörlere depolanan katı atıkların başlangıçtaki nem muhtevası % 45 olarak tespit edilmiştir. Bu değer, Demir vd. [235] tarafından İstanbul Odayeri depolama sahasında yapılan çalışmada, depolanan atıkların ortalama nem muhtevası değerleri ile örtüşmektedir.

Aerobik reaktörlerde ayrışmanın etkisiyle atık hacminin azalmasına bağlı olarak atık yüzeyinden 1 m derinlikte yer alan numune alma noktasından ilk 4 ay sonunda numune

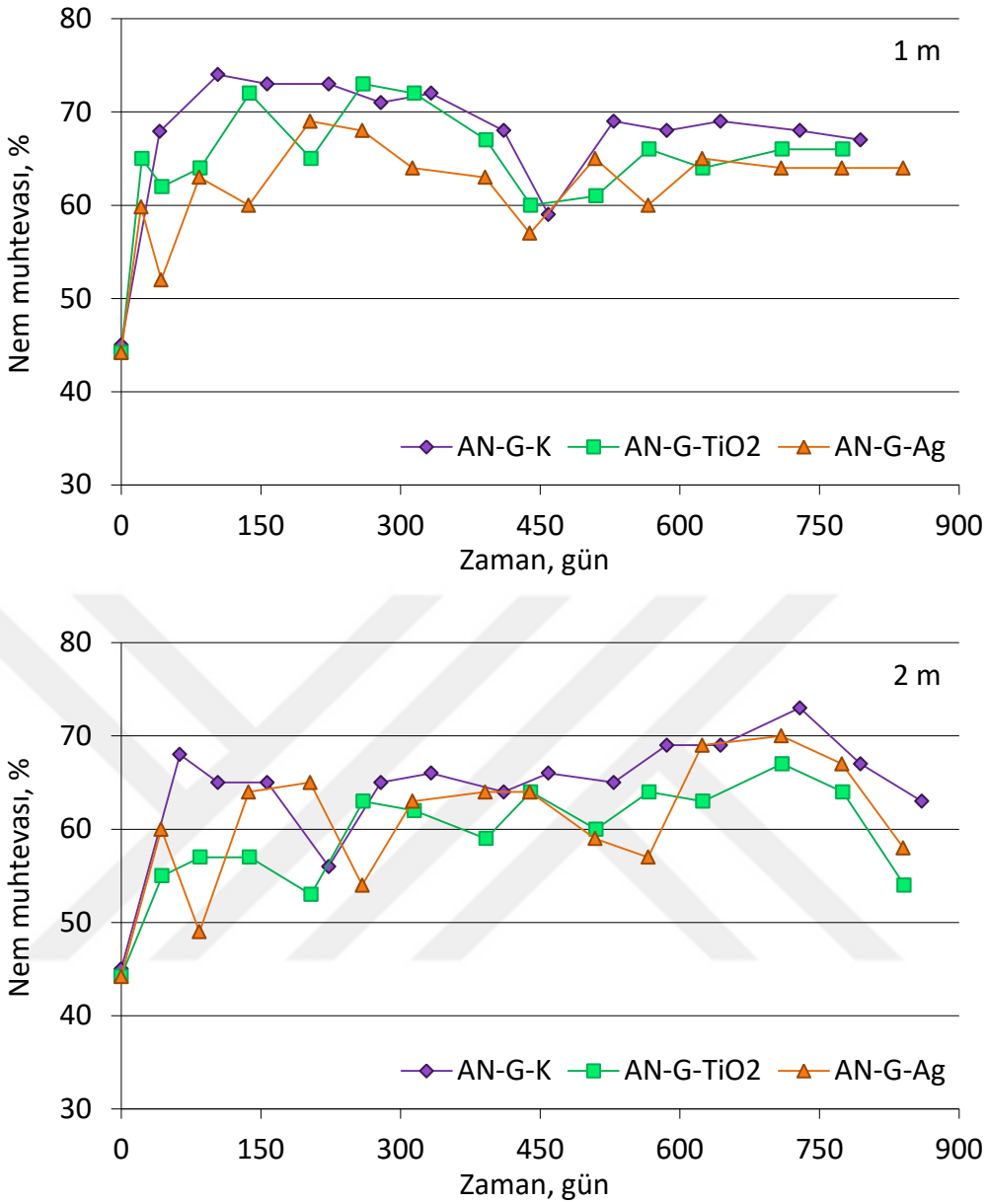
alınamamıştır. A-TiO_2 reaktöründen depolamadan sonra bir numune alınabilmiş ve bu numunede nem muhtevası % 70 olarak belirlenmiştir. A-K reaktöründe alınan ilk katı atık numunesinde nem muhtevasının % 65'e kadar yükseldiği belirlenmiştir. A-Ag reaktöründe de benzer şekilde nem muhtevasında bir miktar artış gözlenmiş ve depolamanın başlangıcından yaklaşık 90 gün sonra alınan numunede nem muhtevası % 64 olarak ölçülmüştür. Aerobik reaktörlerde 2 m derinlikten alınan numuneler üzerinde gerçekleştirilen nem muhtevası ölçümlerinde de benzer bir eğilim söz konusu olup nem muhtevasının genel olarak % 50 – 60 arasında olduğu belirlenmiştir. Her iki numune alma noktası için nem muhtevalarındaki bu artışın havalandırma sırasında atıkların kurumasının önlenmesi amacıyla uygulanan sızıntı suyu geri devir işlemi sebebiyle meydana geldiği düşünülmektedir.

Anaerobik reaktörlerde depolanan atıkların başlangıç nem muhtevası % 45 olarak ölçülmüştür. Geri devirli ve klasik anaerobik reaktörlerde depolamadan yaklaşık 50 gün sonra nem muhtevası % 60'ın üzerine çıkmıştır. 1 m ve 2 m derinlikte için ayrışma süresince yapılan geri devir uygulaması sonucu üç reaktör için de nem muhtevası % 60-70 aralığında kalmıştır.

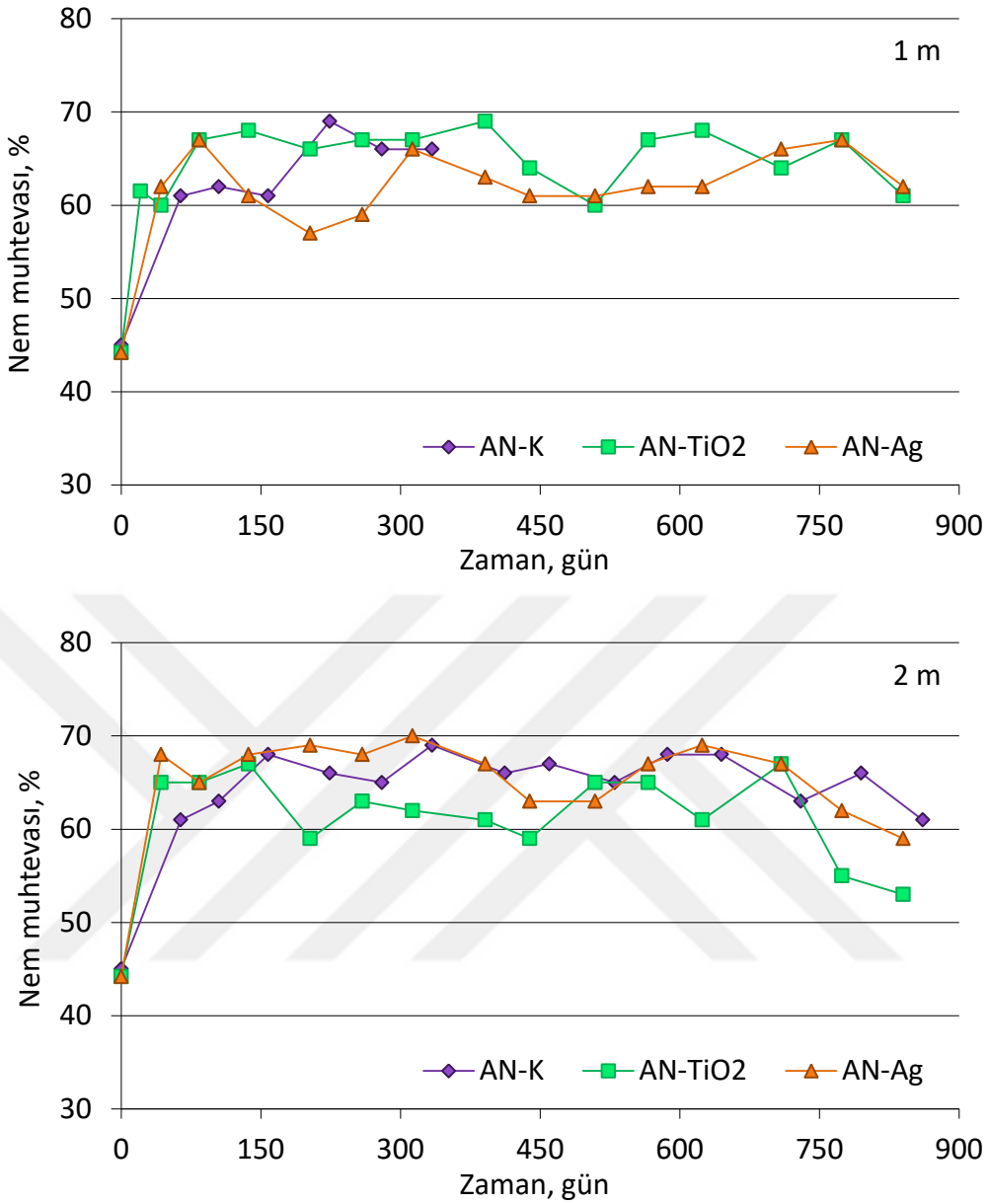
Atık içerisindeki su ve hava birbiri ile ters orantılıdır. Su miktarının fazla olması halinde boşluklar su ile dolacağından ortamdaki hava döngüsü engellenmiş olur. Bütün biyolojik olaylarda olduğu gibi, aerobik düzenli depolama işleminde de ayrışmayı etkileyen en önemli faktörlerden biri ortamın su muhtevasıdır. Biyokimyasal ayrışmayı sağlayan mikroorganizmaların bileşiminin % 80'i sudur ve besinlerini suda çözünmüş olarak alırlar. Yapılan çalışmalarda su muhtevasının % 25 – 30'un altına düşmesi halinde ayrışmanın durduğu tespit edilmiştir [159]. Katı atık depo sahası ortamında atıkların aerobik ayrışmasını sağlayacak oranda suyun mevcut olması gerekmektedir. Atık gövdesinde optimum aerobik ayrışmanın gerçekleşebilmesi için nem muhtevasının % 40 – 70 arasında olması gerekir [160]. Buna göre çalışma süresince aerobik reaktörlerde nem muhtevasının literatürde verilen optimum değerler arasında olduğu görülmektedir.



Şekil 5.26 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevasının zamanla değişimi



Şekil 5.27 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevasının zamanla değişimi



Şekil 5.28 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde nem muhtevasının zamanla değişimi

5.4.2 pH

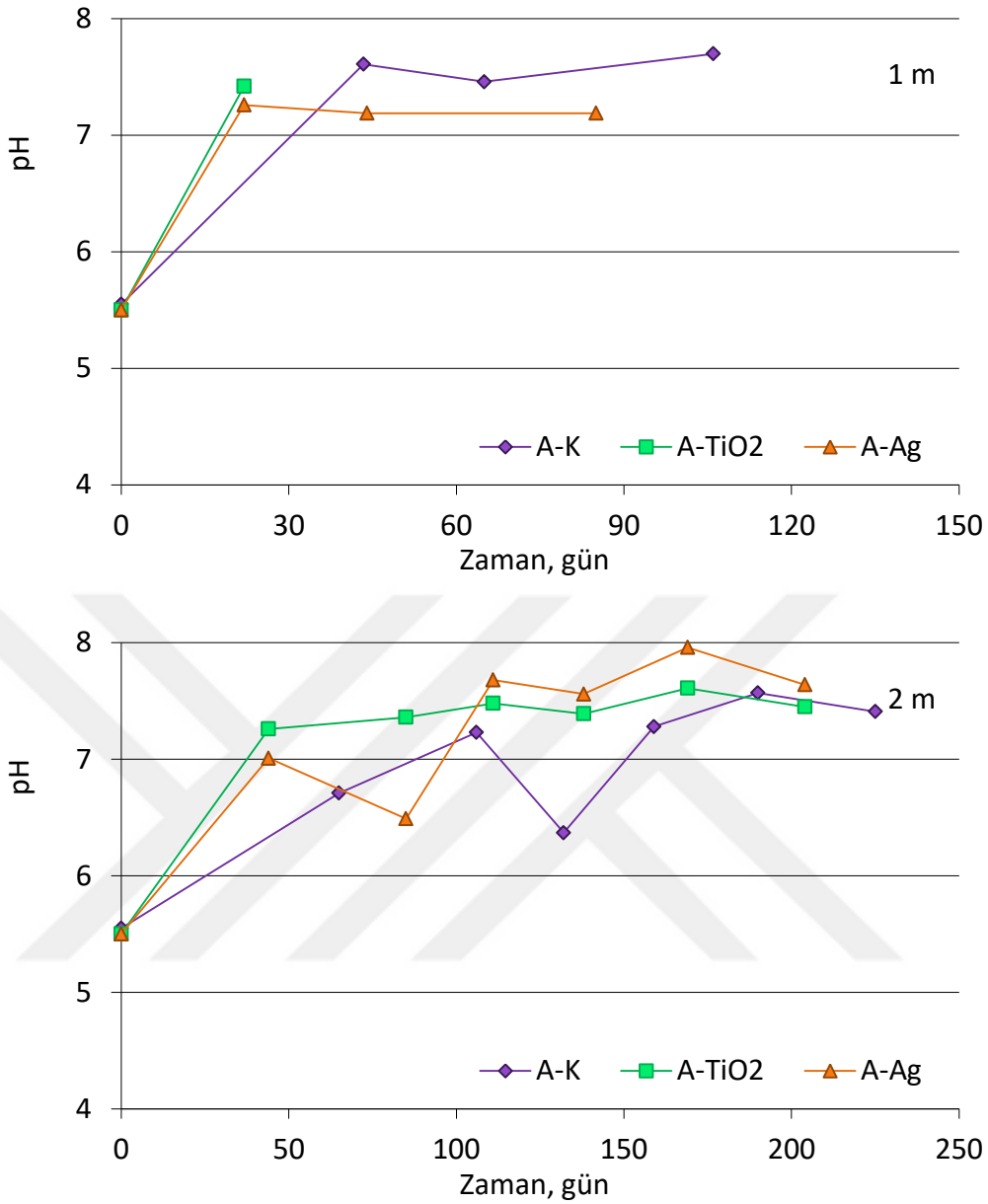
Reaktörlerde depo gövdesinden alınan katı atık numunelerinin pH değerlerinde meydana gelen değişimler Şekil 5.29-Şekil 5.31'de verilmiştir. Aerobik reaktörlere depolanan atıkların başlangıç pH değerleri 5,5 olarak belirlenmiştir. Atık hacminin azalmasına bağlı olarak, 1 m derinliğindeki numune alma nokasından A-TiO_2 reaktöründen yalnızca bir numune, kontrol ve A-Ag reaktörlerinden ise 3 numune alınabilmiştir. pH değerleri tüm reaktörlerde 7-8 aralığında ölçülmüştür. Aerobik

reaktörlerin 2 m derinliğindeki numune alma noktalarından 250 gün boyunca alınan numunelerde yapılan ölçümlerde pH değerlerinin tüm reaktörlerde 6,5 – 8,0 aralığında değiştiği görülmüştür. Buna göre, aerobik reaktörlerde çalışma süresince katı atıkların pH değerlerinin literatürde verilen optimum değerlerde olduğu görülmektedir.

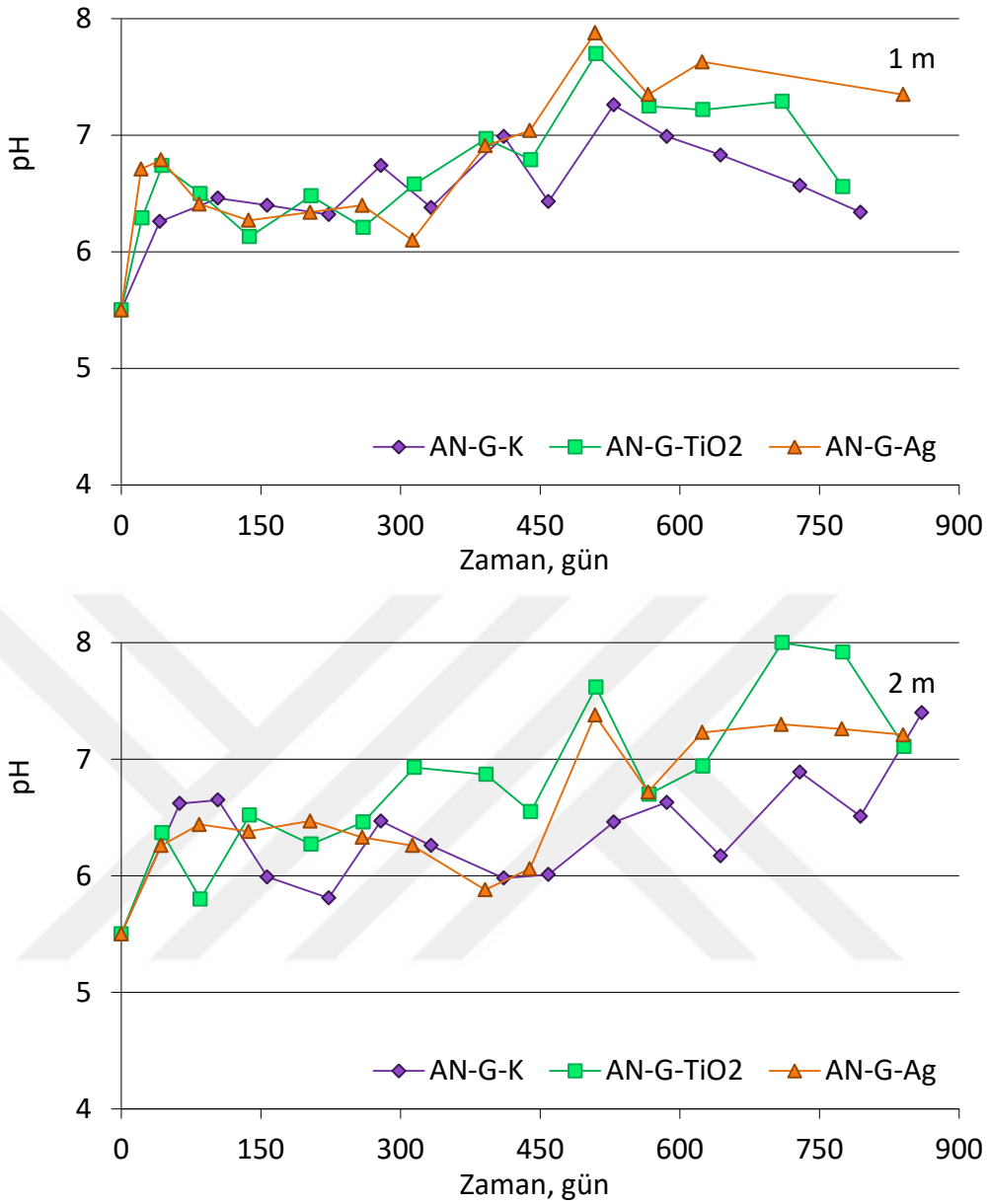
Anaerobik geri devirli reaktörlere depolanan atıkların başlangıç pH değerleri 5,5 olarak belirlenmiştir. Anaerobik geri devirli reaktörlerde depolamanın başlangıcından itibaren yaklaşık 450 gün boyunca pH değerleri 6-7 seviyelerinde tespit edilmiştir. Bu aşamadan sonra reaktörlerde mtan safhasına geçişin başlamasıyla birlikte pH değerleri 7'nin üzerine çıkmış ve daha sonra 7-8 aralığında kalmıştır.

Klasik anaerobik reaktörlerde her iki derinlik seviyesinden alınan numunelerde yapılan analiz sonuçlarına göre pH 5 – 8 aralığında değişmiştir. 1 m derinlik için reaktörlerin pH değerleri yaklaşık 400 günlük depolama sonunda, 2 m derinlik için ise yaklaşık 600 günlük depolama sonunda nötr pH seviyelerine gelmiştir. Klasik anaerobik reaktörlerde, geri devirli anaerobik reaktörlere göre anaerobik ayrışmanın daha yavaş gerçekleşmesi nedeniyle metan safhasına geçiş daha uzun sürmüştür. Yaklaşık 900 günlük depolama sonunda her iki derinlik için klasik anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinin pH değeri 8 civarında ölçülmüştür.

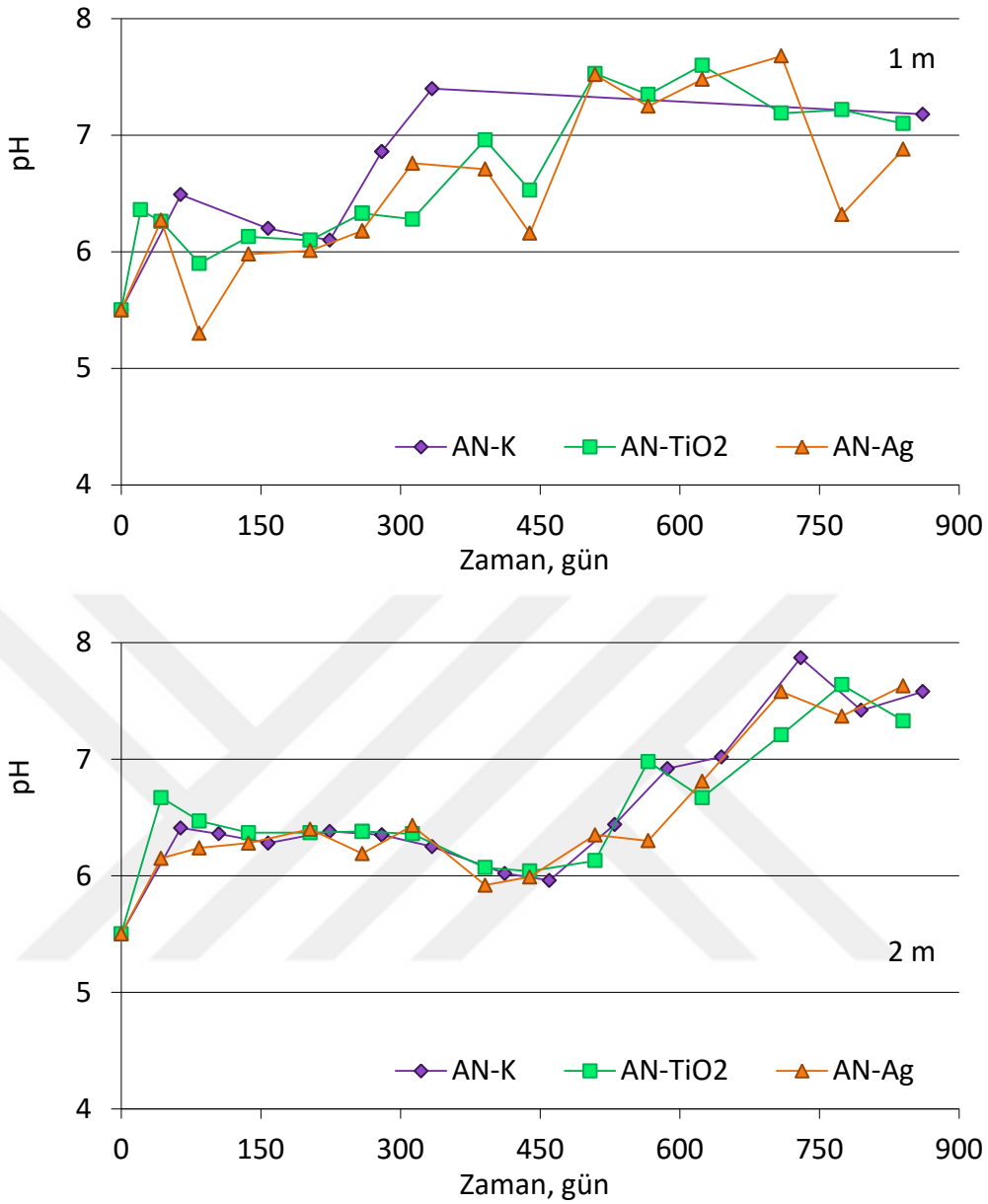
Nanopartikül ilavesinin reaktörlerden alınan katı atık numunelerinin pH değişimini doğrudan etkileyen bir durumu söz konusu olmamakla birlikte, katı atığın heterojen yapısı sebebiyle pH değerlerinin salınım göstermesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 5.29 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi



Şekil 5.30 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi



Şekil 5.31 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde pH'nın zamanla değişimi

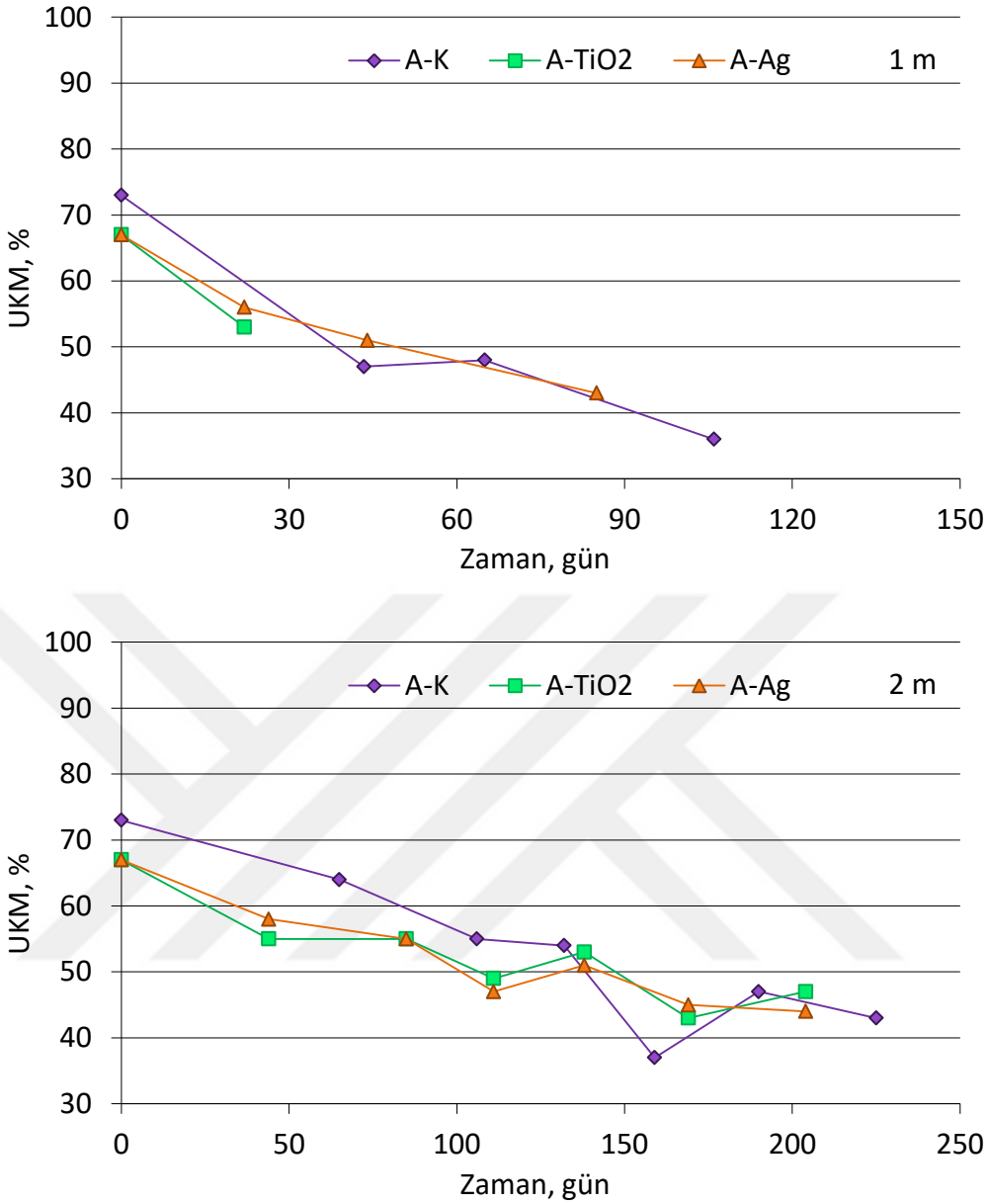
5.4.3 Uçucu Katı Madde (UKM)

Reaktörlerde depo gövdesinden alınan atıkların UKM değerlerinde zamana bağlı olarak meydana gelen değişimler Şekil 5.32-Şekil 5.34'de verilmiştir.

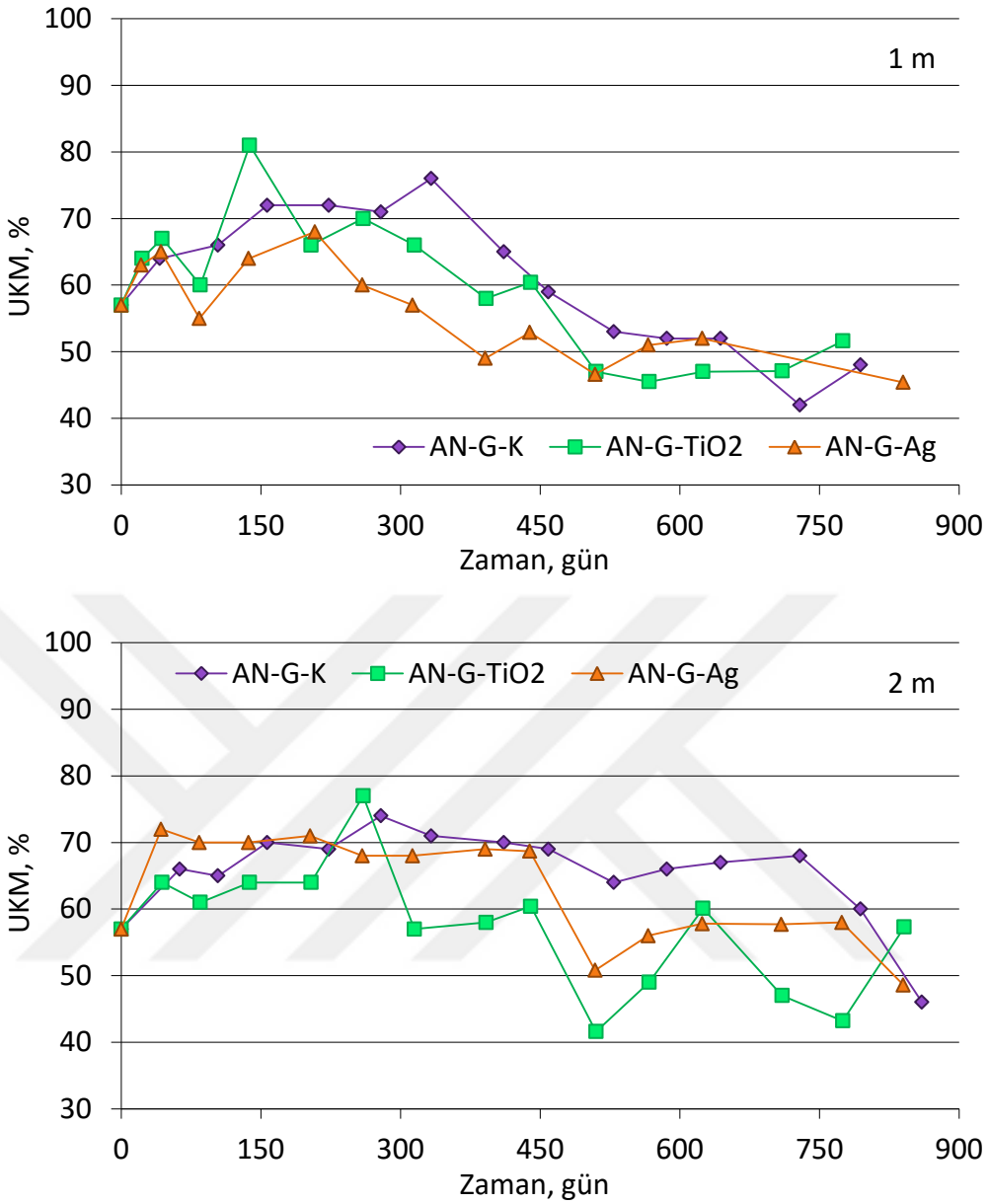
A-K reaktörüne depolanan ham numunelerde UKM değeri % 73 olarak belirlenmiştir. Yaklaşık 100 günlük depolama sonunda UKM miktarı hızlı bir şekilde azalarak 1 m derinliğinde % 36'ya 2 m derinliğinde ise % 43 değerine kadar azalmıştır. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerine depolanan atıkların UKM değeri ise % 67 olarak belirlenmiştir. Aerobik

reaktörlerin başlangıç UKM değerlerinin farklı olma sebebi, reaktörlere depolanan atık miktarlarının çok yüksek olması ve reaktörlere aynı gün ve aynı karakterizasyona sahip KKA depolanamamasıdır. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerin 2 m derinliğinden alınan numunelerde UKM değerleri çalışma sonunda % 45 mertebelerine kadar düşmüştür. Aerobik kontrol reaktöründe çalışma sonucunda gerçekleşen UKM giderimi % 50, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde ise sırasıyla % 36 ve % 35 olarak belirlenmiştir. UKM gideriminde kontrol reaktörü ile nanopartikül ilavesi ile işletilen reaktörler arasındaki farklılık, atıkların başlangıç UKM değerlerinin farklılığından kaynaklanmaktadır.

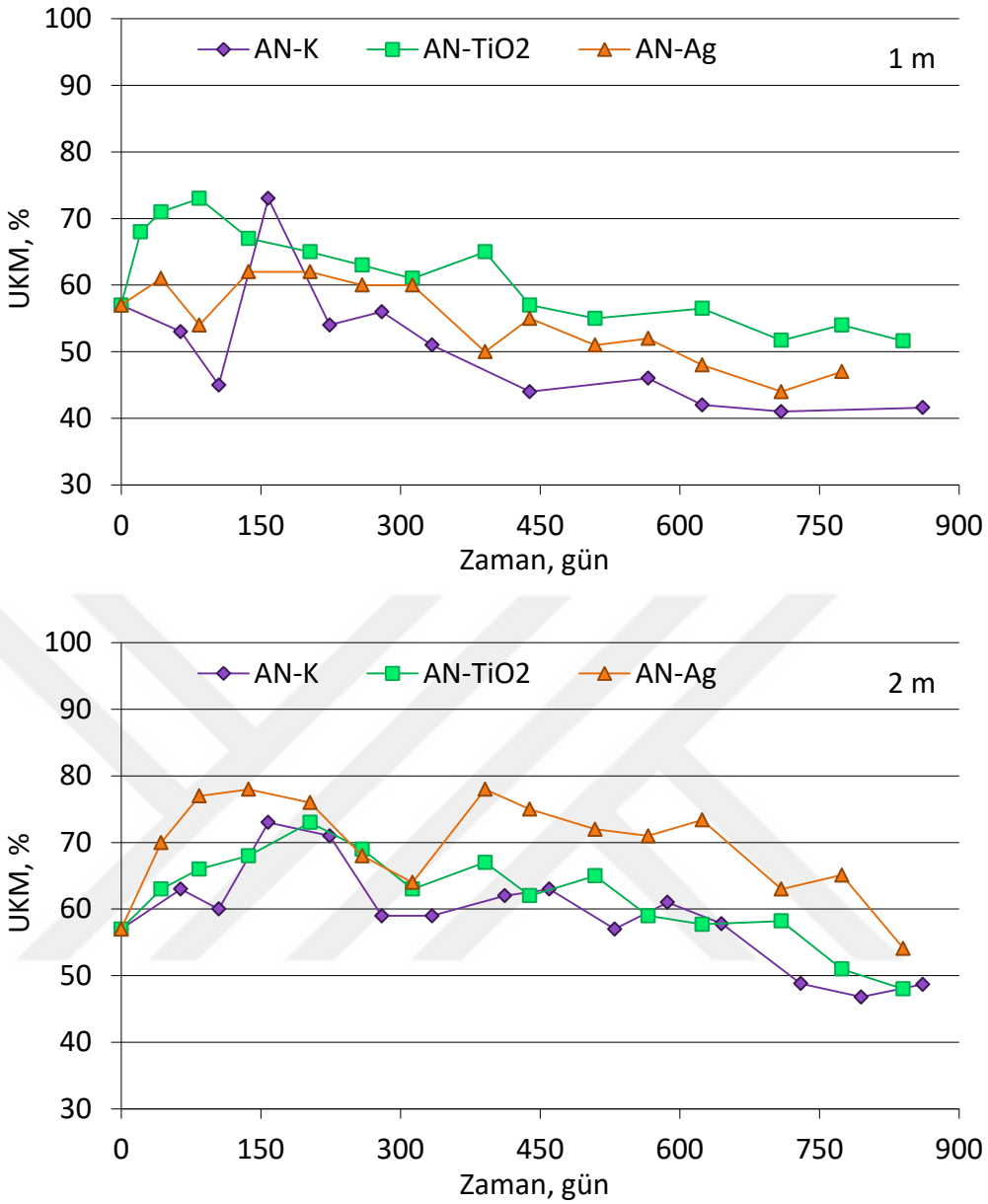
Anaerobik geri devirli ve klasik anaerobik reaktörlerde depolanan katı atıkların UKM içeriği % 57'dir. Yaklaşık 900 günlük depolama sonunda AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri 1 m derinlik için UKM giderim verimleri sırasıyla % 34, 25 ve 21; 2 m derinlik için UKM giderim verimleri ise % 31, 24 ve 19 olmuştur. Depolamadan yaklaşık 900 gün sonra AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri 1 m derinlik için UKM giderim verimleri sırasıyla % 27, 22 ve 20; 2 m derinlik için UKM giderim verimleri ise % 27, 23 ve 15 olmuştur. Anaerobik olarak işletilen bu reaktörlerin UKM giderimi aerobik reaktörlere göre daha yavaş gerçekleşmiştir. Anaerobik geri devirli reaktörlerde UKM giderimi geri devirli anaerobik reaktörlere göre daha hızlı olmuştur. Nanopartikül içeren anaerobik reaktörlerde UKM gideriminin kontrol reaktörüne oranla çok daha düşük olduğu ve en düşük UKM gideriminin ise Ag nanopartikül içeren reaktörlerde meydana geldiği tespit edilmiştir.



Şekil 5.32 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 5.33 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM değerlerinin zamanla değişimi



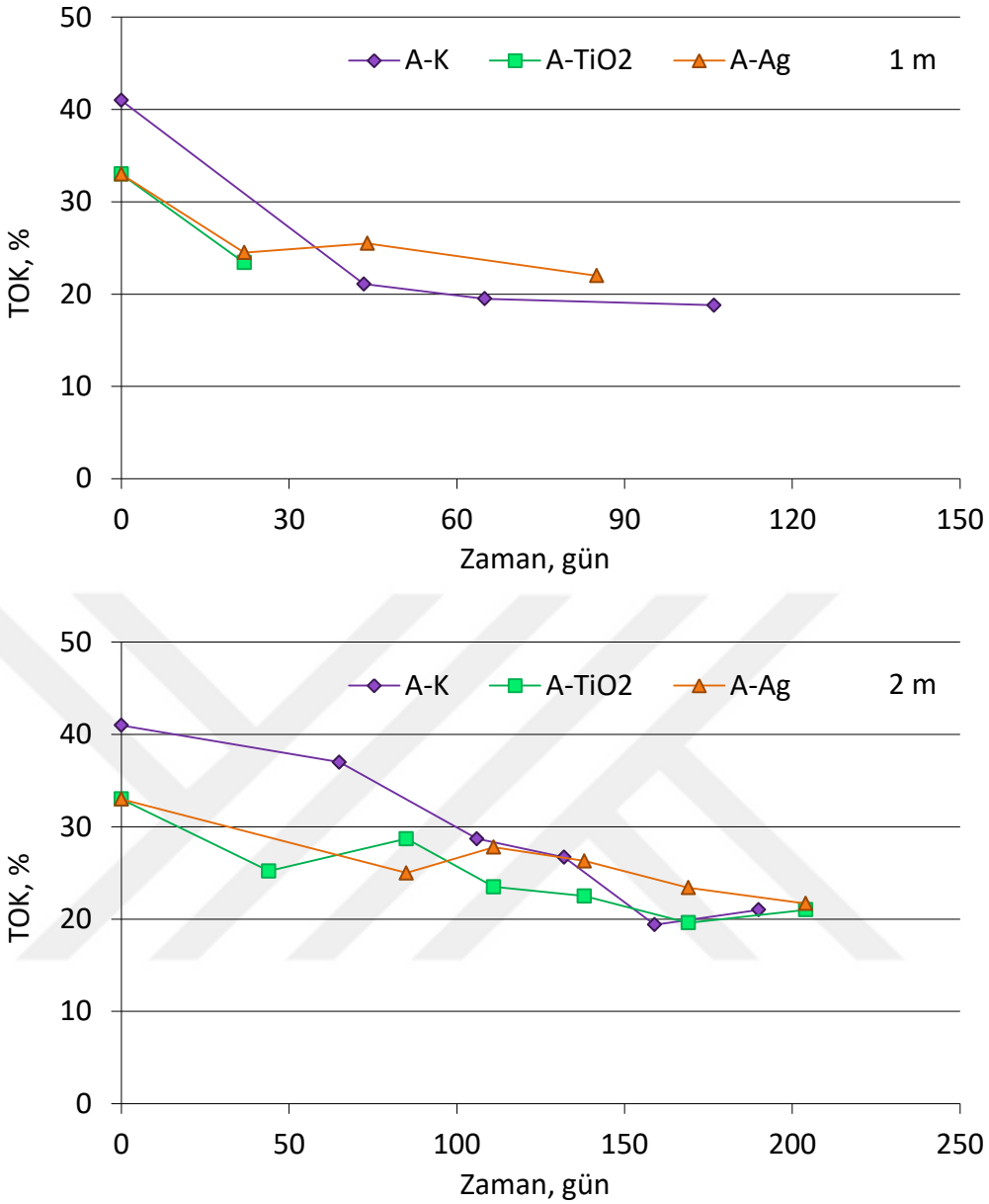
Şekil 5.34 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde UKM değerlerinin zamanla değişimi

5.4.4 Toplam Organik Karbon (TOK)

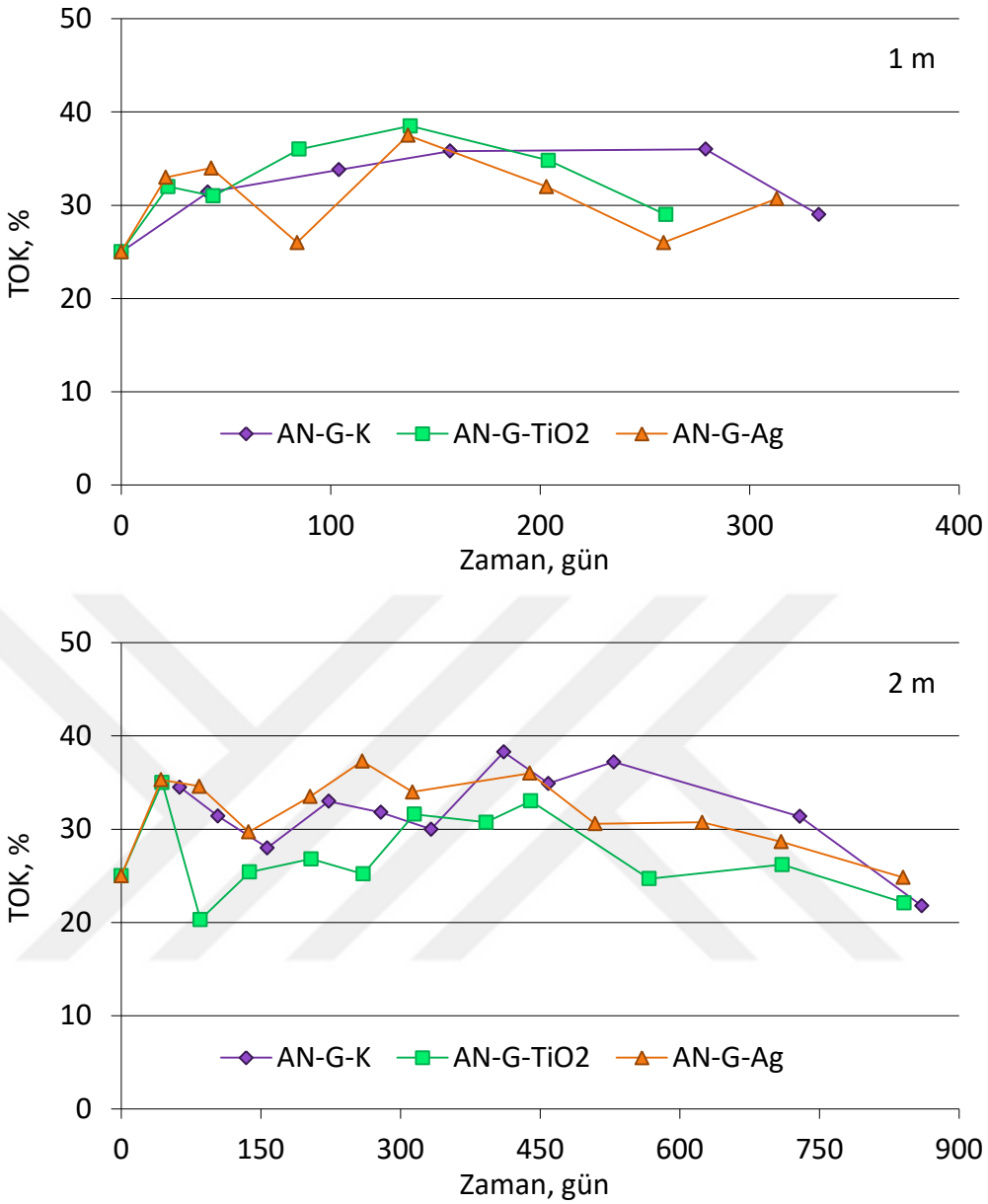
Aerobik ve anaerobik reaktörlerin katı atık numune alma noktalarından alınan numunelerde toplam organik karbon miktarının zamanla değişimi Şekil 5.35-Şekil 5.37'de verilmiştir. Aerobik kontrol reaktörüne depolanan atıkların TOK değeri % 41 olarak belirlenmiştir. 2 m derinlikten çalışma sonunda alınan katı atık numunelerinde bu değer % 21 olarak tespit edilmiştir. Buna göre TOK giderimi % 49 olarak belirlenmiştir. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde başlangıçta ölçülen TOK değeri % 33 iken 2

m derinlikte çalışma sonunda sırasıyla % 19,6 ve % 21'e düşmüştür. Buna göre bu reaktörlerde TOK gideriminin sırasıyla % 40 ve % 36 olduğu belirlenmiştir. Tüm reaktörlerde nihai TOK değerleri yaklaşık % 20 mertebelerindedir. Bu durum nanopartiküllerin aerobik ayrışmayı olumsuz yönde etkilemediğini göstermektedir.

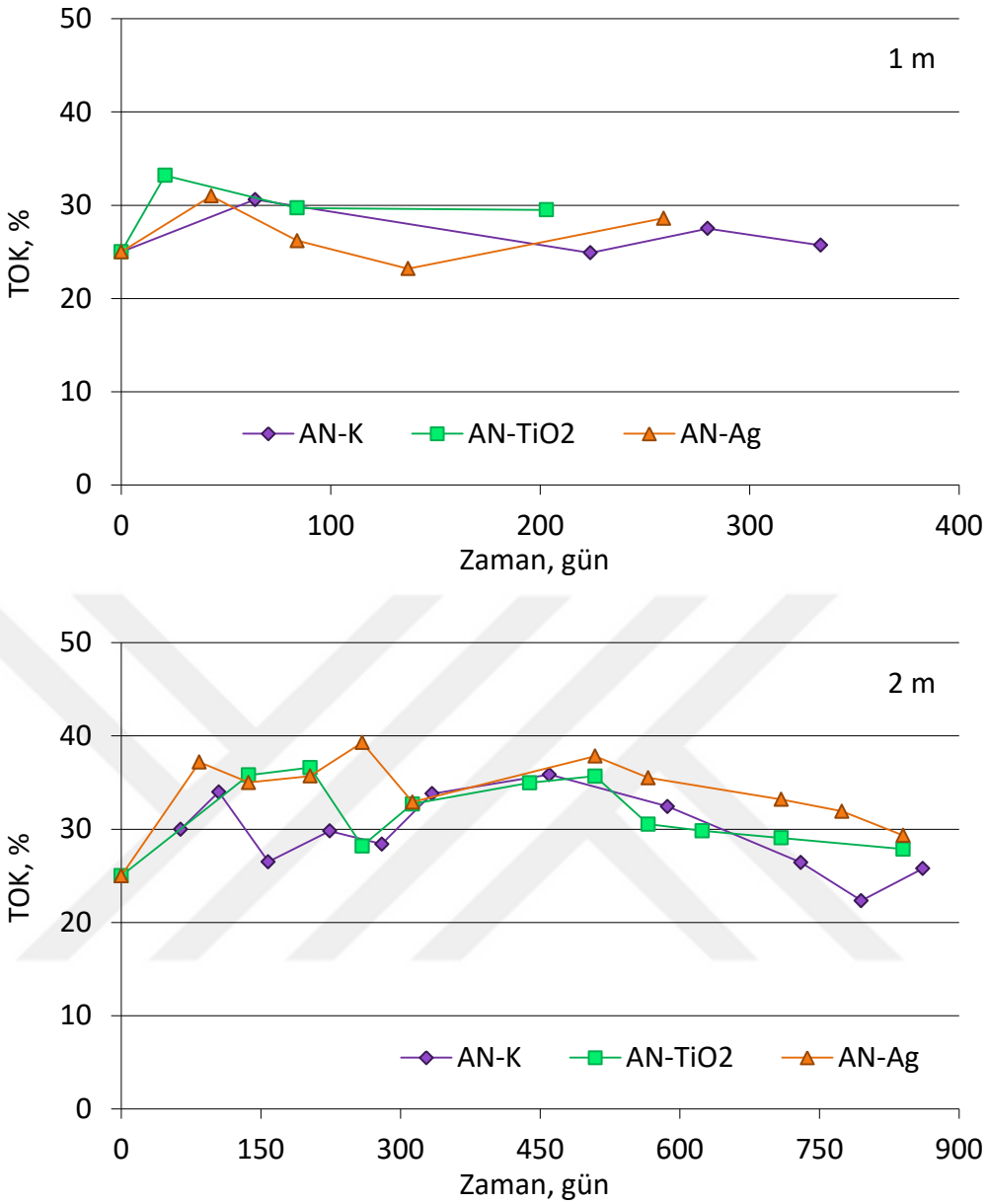
Anaerobik reaktörlere depolanan katı atığın başlangıç TOK değeri % 25'tir. Anaerobik geri devirli reaktörlerin yaklaşık 900 günlük depolama sonucunda 2 m derinlikleri için yapılan ölçümlere göre TOK giderimleri AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri için sırasıyla % 43, 33 ve 27; AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri için sırasıyla % 30, 25 ve 21 olmuştur. Geri devirli anaerobik reaktörlerde TOK giderimi geri devirsizlere göre daha yüksek olmuştur. Nanopartikül ilavesi anaerobik şartlar altında TOK giderimini olumsuz etkilemektedir. Özellikle Ag nanopartikül anaerobik ayrışma oranını düşürmektedir.



Şekil 5.35 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 5.36 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK değerlerinin zamanla değişimi



Şekil 5.37 Klasik anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde TOK değerlerinin zamanla değişimi

5.4.5 Alkali Metal Analizleri (Ca, Fe, K, Na)

5.4.5.1 Ca, Fe, K, Na

Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinin metal konsantrasyon değişimi Şekil 5.38-Şekil 5.40'da verilmiştir.

Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinin alkali metal konsantrasyon değişimleri üç reaktör için de benzerlik göstermektedir. A-K reaktörü Ca

konsantrasyonu 250 günlük depolama boyunca 70000 mg/kg'dan 210000 mg/kg'a artarken, A-TiO_2 reaktörü Ca konsantrasyonu bazı dalgalanmalar göstermesine rağmen 250 gün boyunca 140000 mg/kg konsantrasyonlarda ölçülmüştür. A-Ag reaktörü Ca konsantrasyonu 280000 mg/kg'a kadar artış göstermiş ve 250 gün sonunda 210000 mg/kg olarak tespit edilmiştir.

A-K reaktörü Fe konsantrasyonu 250 gün boyunca yaklaşık 5500 mg/kg'dan 15000 mg/kg'a artarken, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için Fe konsantrasyonları 15000 mg/kg'dan yaklaşık 5000 mg/kg'a düşmüştür.

Aerobik reaktörlerin K konsantrasyonları depolama boyunca 20000-50000 mg/kg aralığında salınım göstermiştir.

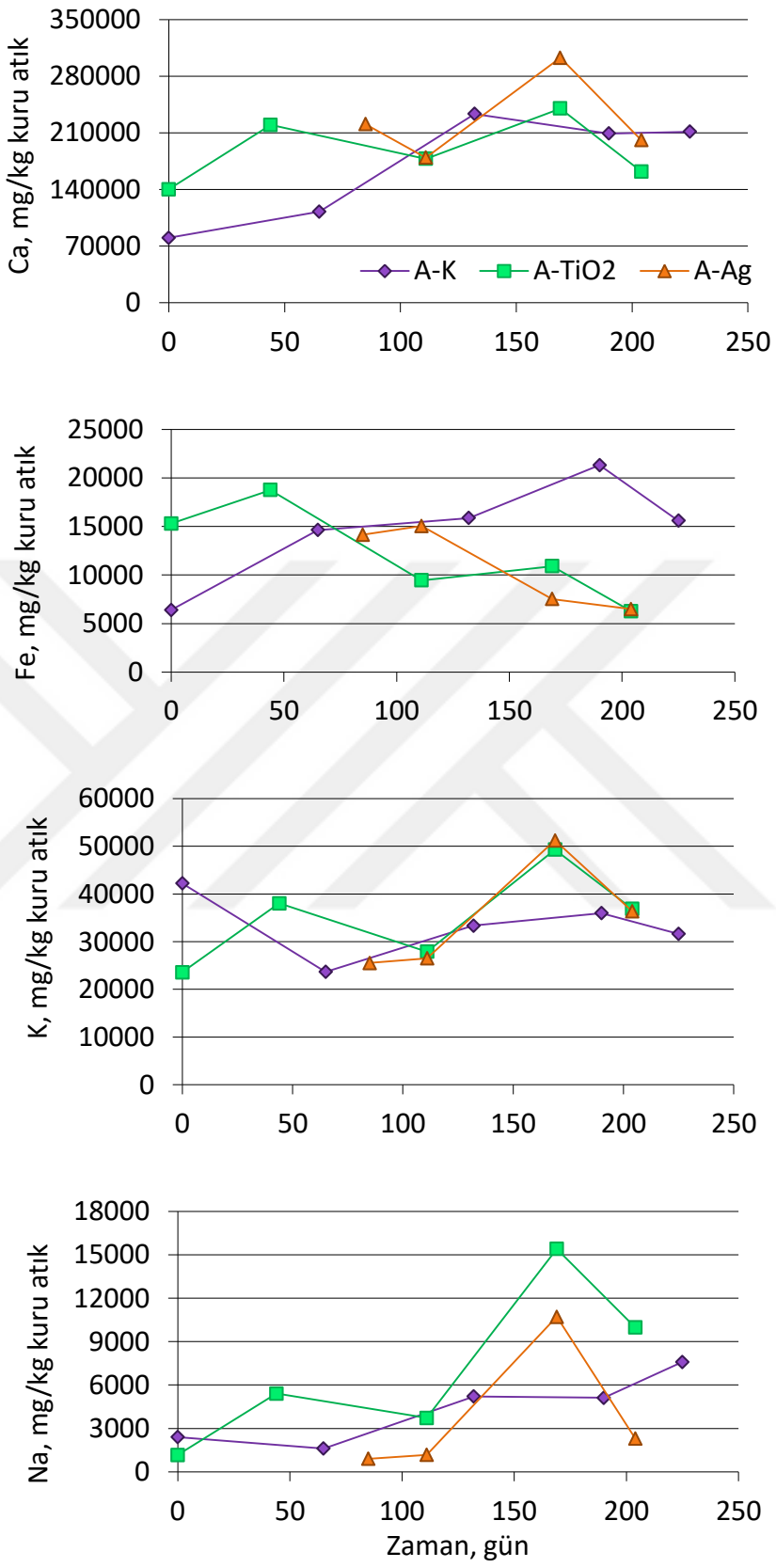
A-K reaktörü Na konsantrasyonu 2500 mg/kg'dan 7500 mg/kg'a, A-TiO_2 reaktörü 1150 mg/kg'dan 10000 mg/kg'a ve A-Ag reaktörü 1000 mg/kg'dan 2300 mg/kg'a artmıştır.

Anaerobik geri devirli reaktörlerin katı atık için Ca değişimleri benzerlik göstermiştir. Anaerobik geri devirli reaktörlerin başlangıç Ca konsantrasyonları 100000-170000 mg/kg aralığında kalırken, 900 günlük depolama boyunca salınımlar göstermekle birlikte işletme sonunda 150000-200000 mg/kg konsantrasyon aralığı tespit edilmiştir.

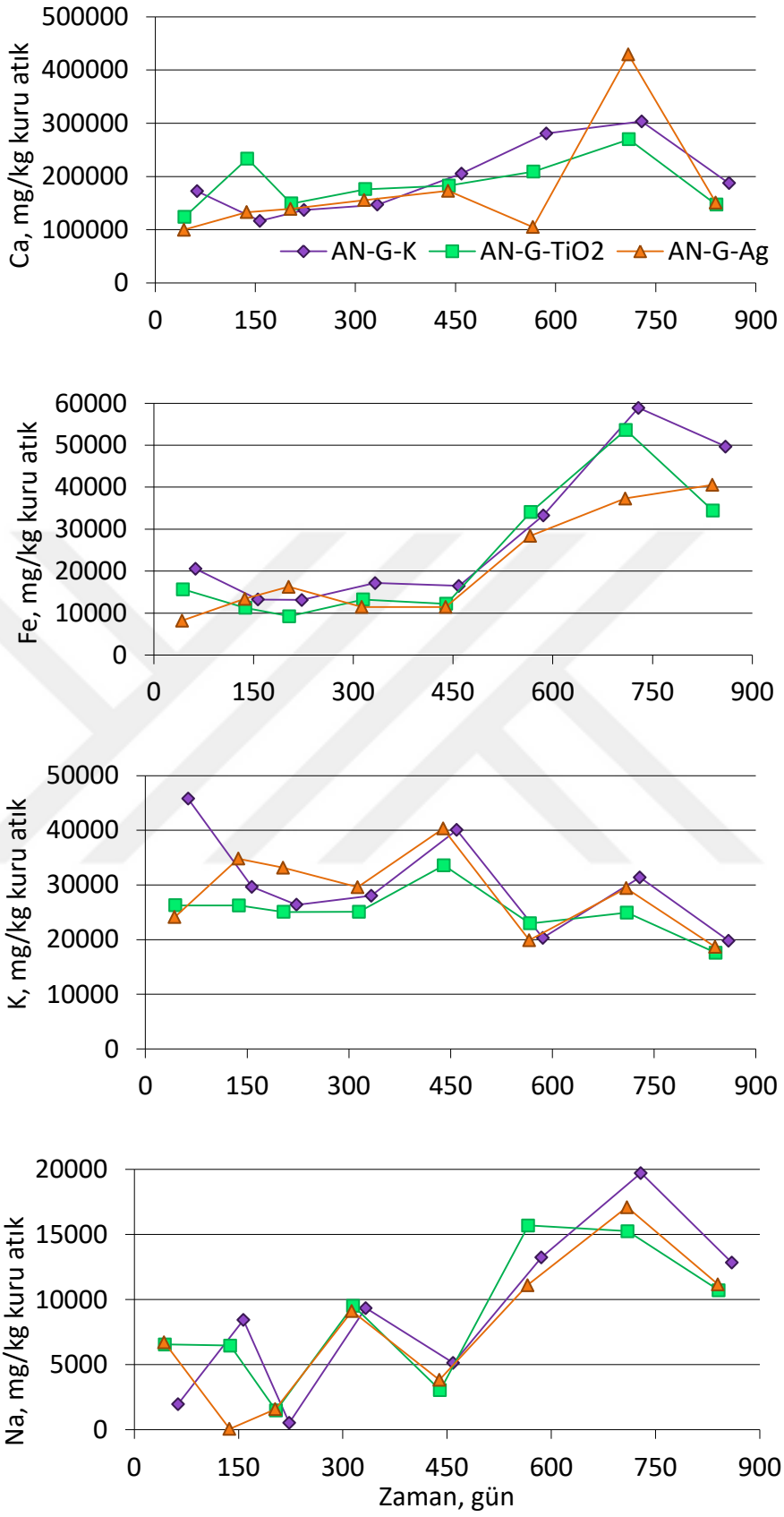
Anaerobik geri devirli reaktörlerin Fe konsantrasyonları başlangıçta 10000-20000 mg/kg aralığındayken, 900 gün boyunca artış göstererek 35000-50000 mg/kg konsantrasyonlara kadar yükselmiştir.

AN-G-K reaktörü K konsantrasyonu başlangıçta 46000 mg/kg olarak ölçülmüş ve 900 gün boyunca azalarak 20000 mg/kg konsantrasyona düşmüştür. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri başlangıç K konsantrasyonları 25000 mg/kg'dan 20000 mg/kg'a kadar düşmüştür.

AN-G-K reaktörü Na konsantrasyonu 900 günlük işletme boyunca 2000 mg/kg'dan 13000 mg/kg'a artmıştır. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri Na konsantrasyonları yaklaşık 6700 mg/kg'dan 11000 mg/kg'a kadar artış göstermiştir.



Şekil 5.38 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5.39 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

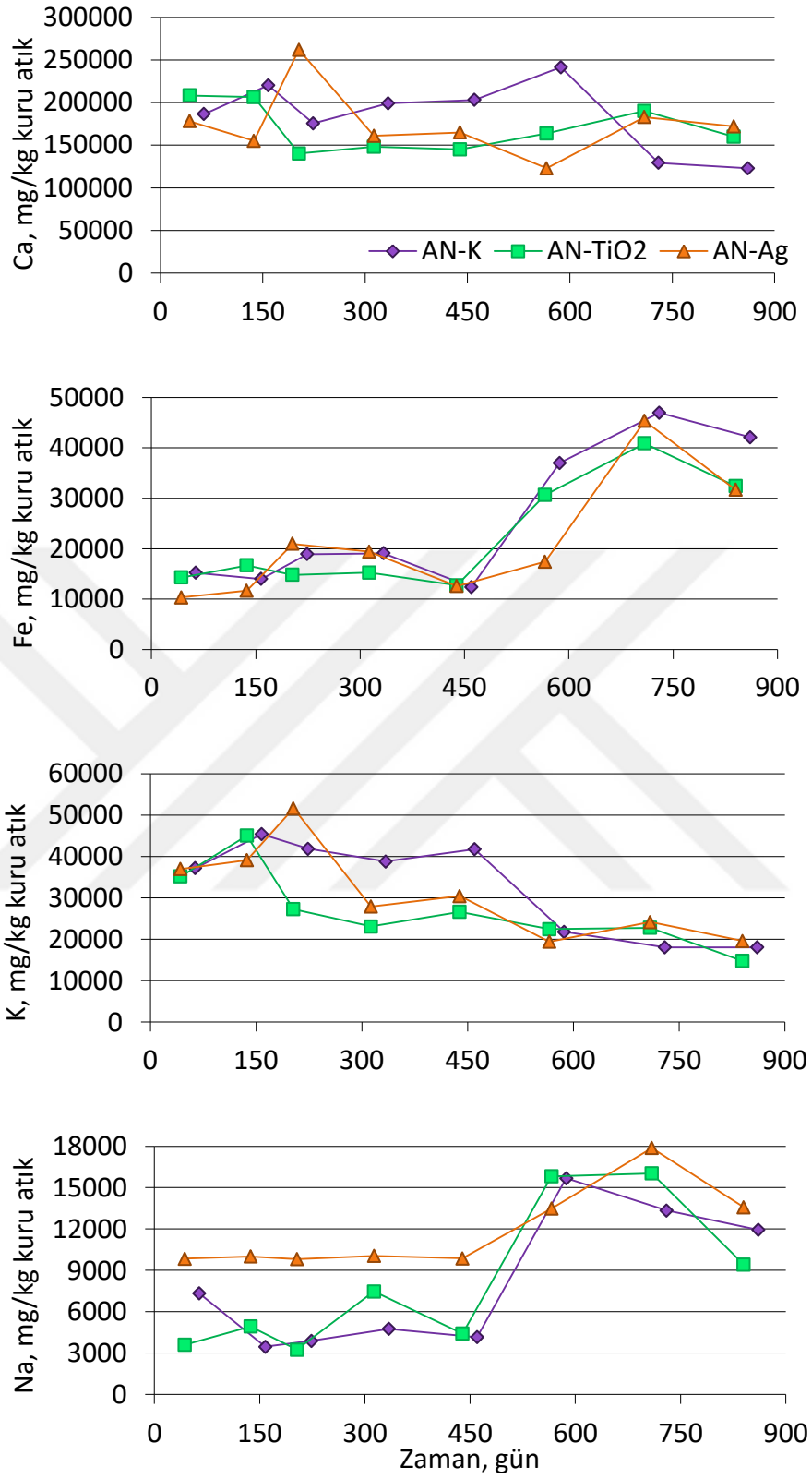
Klasik anaerobik reaktörlerin katı atık numunelerinde çalışma süresince alkali metal konsantrasyon değişimi benzerdir. Reaktörlerin Ca konsantrasyonu yaklaşık 150000-200000 mg/kg aralığında salınım göstermiştir.

Reaktörlerin Fe konsantrasyonu 900 günlük işletme süresince 10000-15000 mg/kg aralığından 30000-40000 mg/kg aralığına yükselmiştir.

K konsantrasyonları ise depolama süresince yaklaşık 35000 mg/kg'dan 15000-20000 mg/kg aralığına kadar düşmüştür.

AN-K reaktörü Na konsantrasyonu 7300 mg/kg'dan 12000 mg/kg'a artmıştır. AN-TiO_2 reaktörü Na konsantrasyonu 3500 mg/kg'dan 9000 mg/kg'a yükselirken, AN-Ag reaktörü Na konsantrasyonu ise 9000 mg/kg'dan yaklaşık 13500 mg/kg'a yükselmiştir.

Nanopartikül ilavesinin atık ayrışma sürecine doğrudan bir etkisi olmamakla birlikte, kirletici parametrelerin taşınım sürecine yardımcı oldukları ilerideki bölümlerde yeraltı suyu analizlerindeki verilerden anlaşılmaktadır.



Şekil 5.40 Anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

5.4.6 Ağır Metal Analizleri (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn)

5.4.6.1 Cd, Cr, Cu, Ni, Zn

Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde yapılan ağır metal analiz sonuçları Şekil 5.41'de verilmiştir. Tüm aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde Cd konsantrasyonları çalışma süresince 0,0001 mg/kg'ın altında kalmıştır.

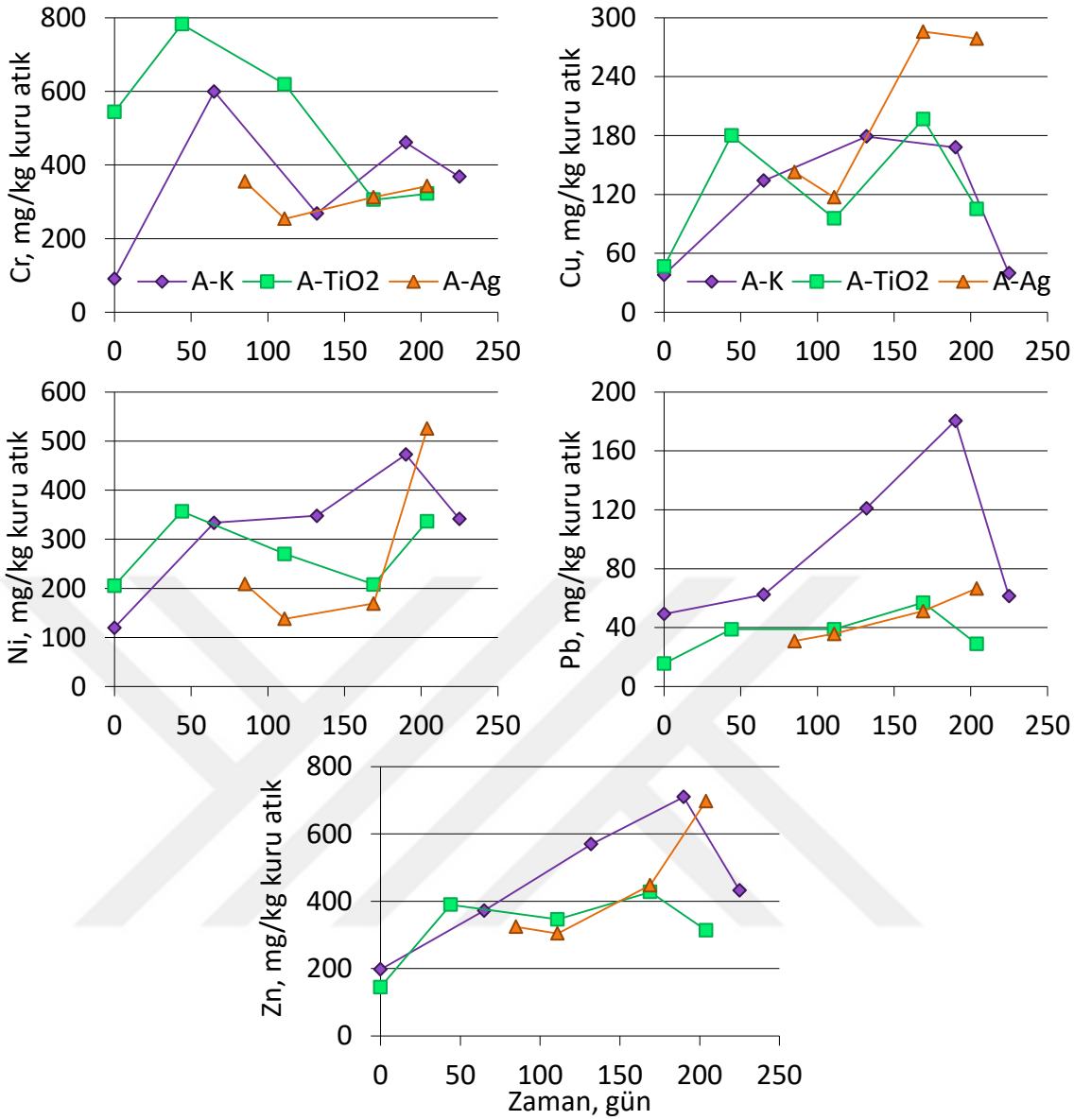
Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde Cr konsantrasyonlarının değişimleri benzerlik göstermekle birlikte, başlangıç Cr konsantrasyonları birbirinden farklıdır. A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri katı atık numuneleri için başlangıç değerleri sırasıyla 90, 540 ve 350 mg/kg iken nihai konsantrasyonlar 370, 340 ve 340 mg/kg olarak belirlenmiştir.

A-K ve A- TiO_2 reaktörleri için yaklaşık 50 mg/kg olan konsantrasyonlar maksimum 180 mg/kg'a kadar yükselmiş 250 gün sonunda kontrolde 50 mg/kg ve A- TiO_2'de 100 mg/kg olarak tespit edilmiştir. A-Ag reaktörü için ilk ölçülen Cu konsantrasyonu 120 mg/kg iken, 250 gün sonunda 280 mg/kg'a yükselmiştir.

A-K, A- TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için sırasıyla başlangıç Ni konsantrasyonları yaklaşık 100, 200 ve 200 mg/kg olup, işletme sonunda yaklaşık 340, 340 ve 520 mg/kg'a kadar artmıştır.

A-K reaktörü katı atık numunelerinde Pb konsantrasyonu depolama süresi boyunca salınım göstermiş ancak başlangıç ve nihai konsantrasyonu sırasıyla 50 ve 60 mg/kg olarak ölçülmüştür. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için Pb konsantrasyonu depolama süresince önemli bir değişim göstermeyip, 65 mg/kg'ın altında kalmıştır.

Reaktörlerin katı atık Zn konsantrasyon değişimi dalgalanmalar göstermiştir. A-K reaktörü Zn konsantrasyonu 200 mg/kg'dan 430 mg/kg'a artmıştır. A-TiO_2 reaktörü Zn konsantrasyonu 150 mg/kg'dan 315 mg/kg'a, A-Ag reaktörü Zn konsantrasyonu 325 mg/kg'dan 700 mg/kg'a artmıştır.



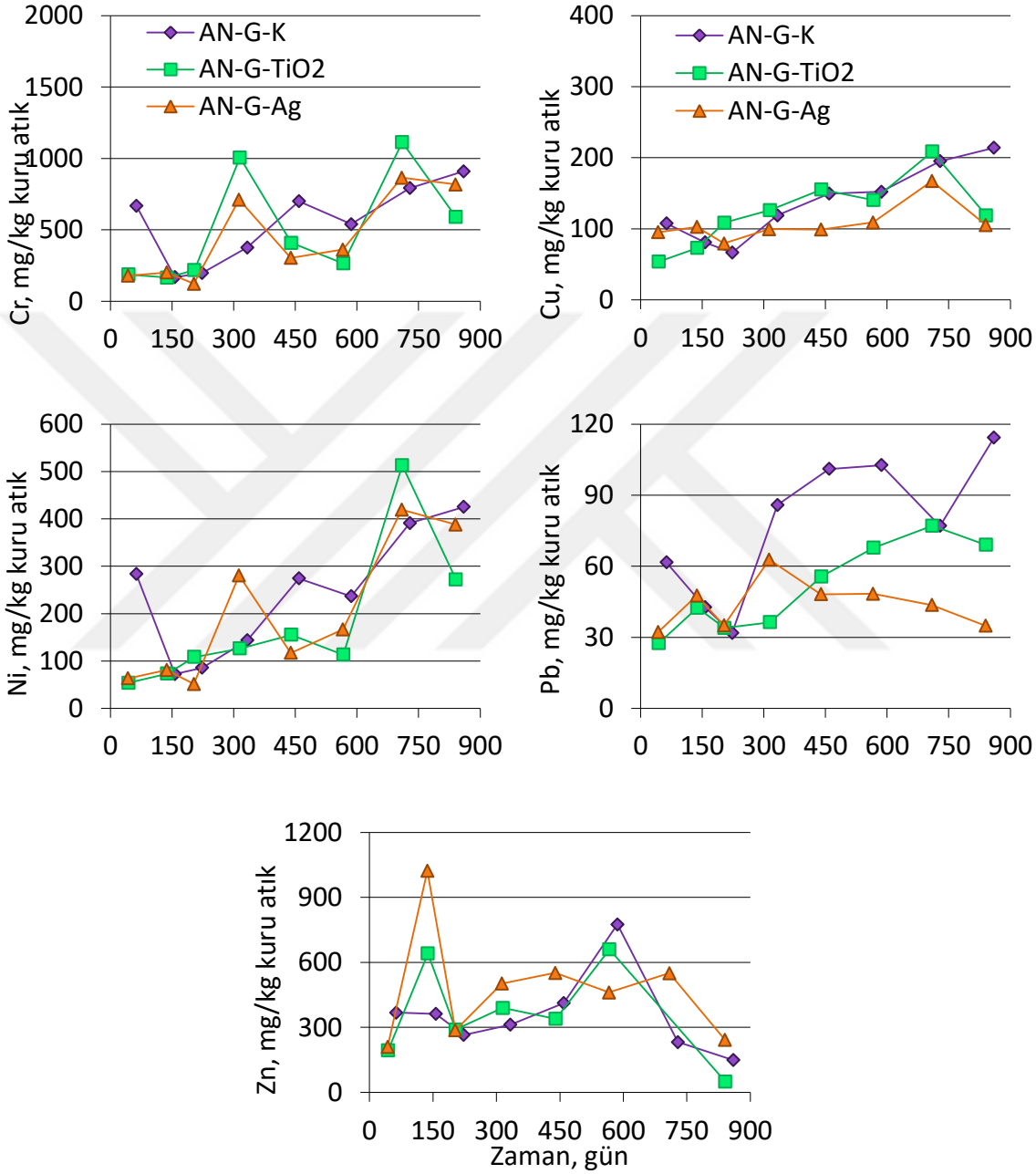
Şekil 5.41 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

Anaerobik geri devirli reaktörlerden çalışma süresince alınan katı atık numunelerinde yapılan ağır metal analizlerinin sonuçları Şekil 5.42'de verilmiştir.

Çalışma süresince yapılan ölçümlerde anaerobik geri devirli reaktörlerde Cd konsantrasyonları <0,0001 mg/kg olarak belirlenmiştir.

Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde Cr konsantrasyonları çalışma süresince benzer bir eğilim göstermiş ve alınan numunelerde Cr konsantrasyonları tüm reaktörlerde 40 – 1000 mg/kg aralığında belirlenmiştir.

AN-G-K Cu konsantrasyonu 100 mg/kg'dan 215 mg/kg'a artarken, nanopartikül ilaveli reaktörlerde salınımlar görülmüştür. AN-G-TiO_2 reaktörü için Cu konsantrasyonu 50 mg/kg'dan 120 mg/kg'a artmıştır. AN-G-Ag reaktörü için işletme süresince az miktarda salınım gösterse de Cu konsantrasyonu 100 mg/kg değerinde ölçülmüştür.



Şekil 5.42 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

AN-G-K reaktörü Ni konsantrasyonu dalgalanma gösterek 300 mg/kg'dan 400 mg/kg'a artmıştır. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag başlangıç Ni konsantrasyonları 40 mg/kg olarak tespit edilmiş, 900 gün sonunda sırasıyla 270 ve 390 mg/kg'a yükselmiştir.

Pb konsantrasyonları üç reaktörden alınan katı atık numunelerinde benzer bir eğilimle çalışma süresince 30 - 120 mg/kg mertebelerinde salınım göstermiştir.

Zn konsantrasyonlarının üç reaktörde de dalgalanmalar olmuş ve reaktörlerin Zn konsantrasyonları işletme sonunda, başlangıç değerleri olan 300 mg/kg'ın altında kalmıştır.

Klasik anaerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde gerçekleştirilen ağır metal analiz sonuçları Şekil 5.43'de verilmiştir.

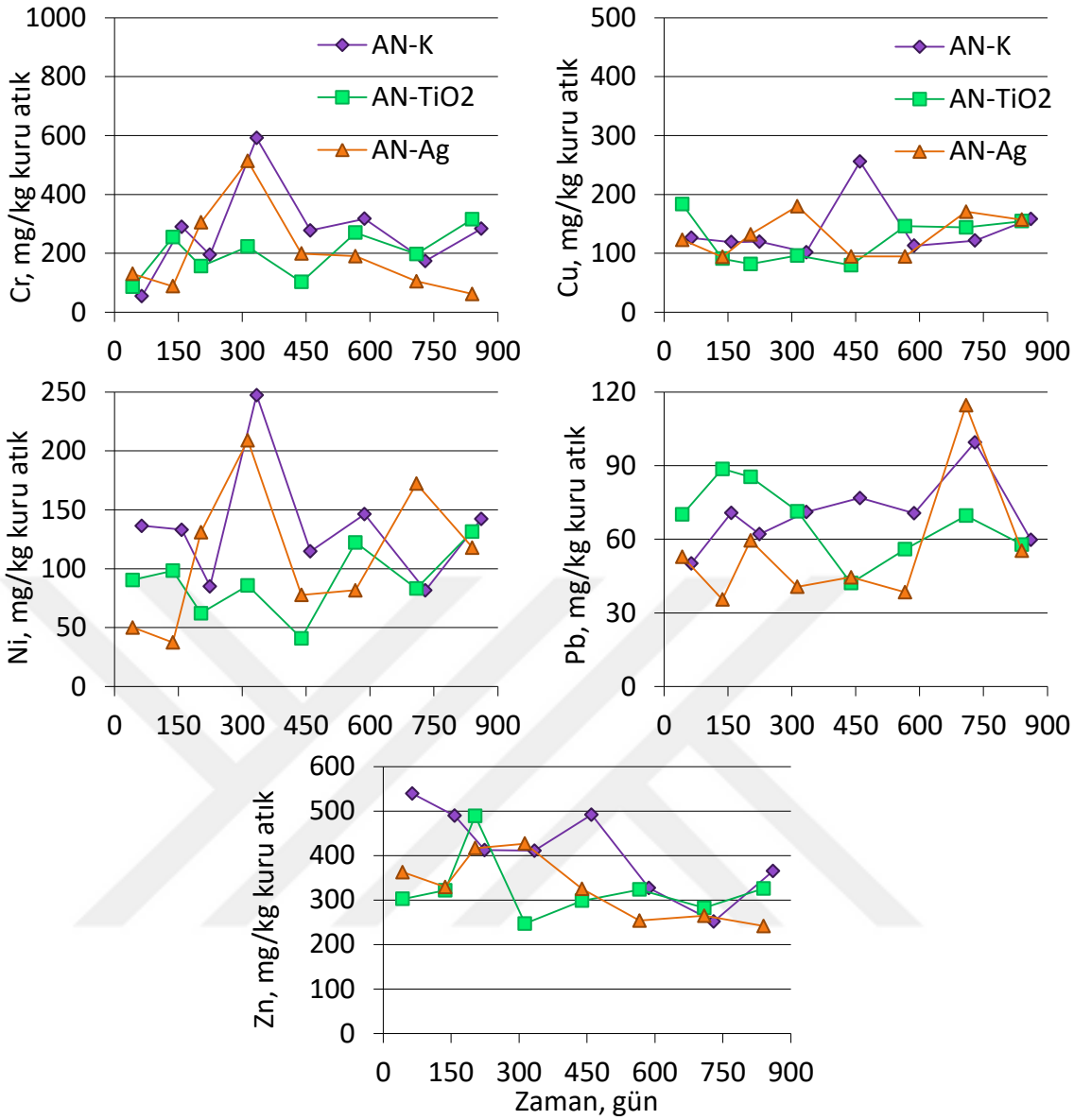
Cd konsantrasyonu çalışma süresince tüm anaerobik reaktörlerde ölçüm limitlerinin altında belirlenmiştir.

AN-K reaktörü Cr konsantrasyonu 50 mg/kg'dan 300 mg/kg'a ve AN-TiO_2 reaktörü Cr konsantrasyonu 90 mg/kg'dan 300 mg/kg'a artarken, AN-Ag reaktörü Cr konsantrasyonu 130 mg/kg'dan 62 mg/kg'a düşmüştür.

Kontrol reaktöründe bir ölçümlük yükseliş göstermesine rağmen, Cu konsantrasyonu tüm reaktörler için yaklaşık 900 günlük işletme süresince önemli bir şekilde değşiklik göstermeyip 180 mg/kg değerlerinin altında ölçülmüştür. seyretmiştir.

Ni, Pb ve Zn için çalışma süresince yapılan tüm ölçümlerde anaerobik reaktörlerde önemli bir değişikik gözlenmemiş ve bu metaller için sırasıyla konsantrasyonlar250, 120 ve 600 mg/kg değerlerinin altında tespit edilmiştir.

Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinin ağır metal konsantrasyonlarında meydana gelen artışların literatürdeki çalışmalar ile benzer olarak [227], katı atık kütlesi ve hacminde ayrışmaya bağlı olarak azalmalar ve ağır metallerin oluşturduğu çözünürlüğü düşük bileşikler sonucu olduğu düşünülmelidir.



Şekil 5.43 Anerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

5.4.6.2 Ag ve Ti

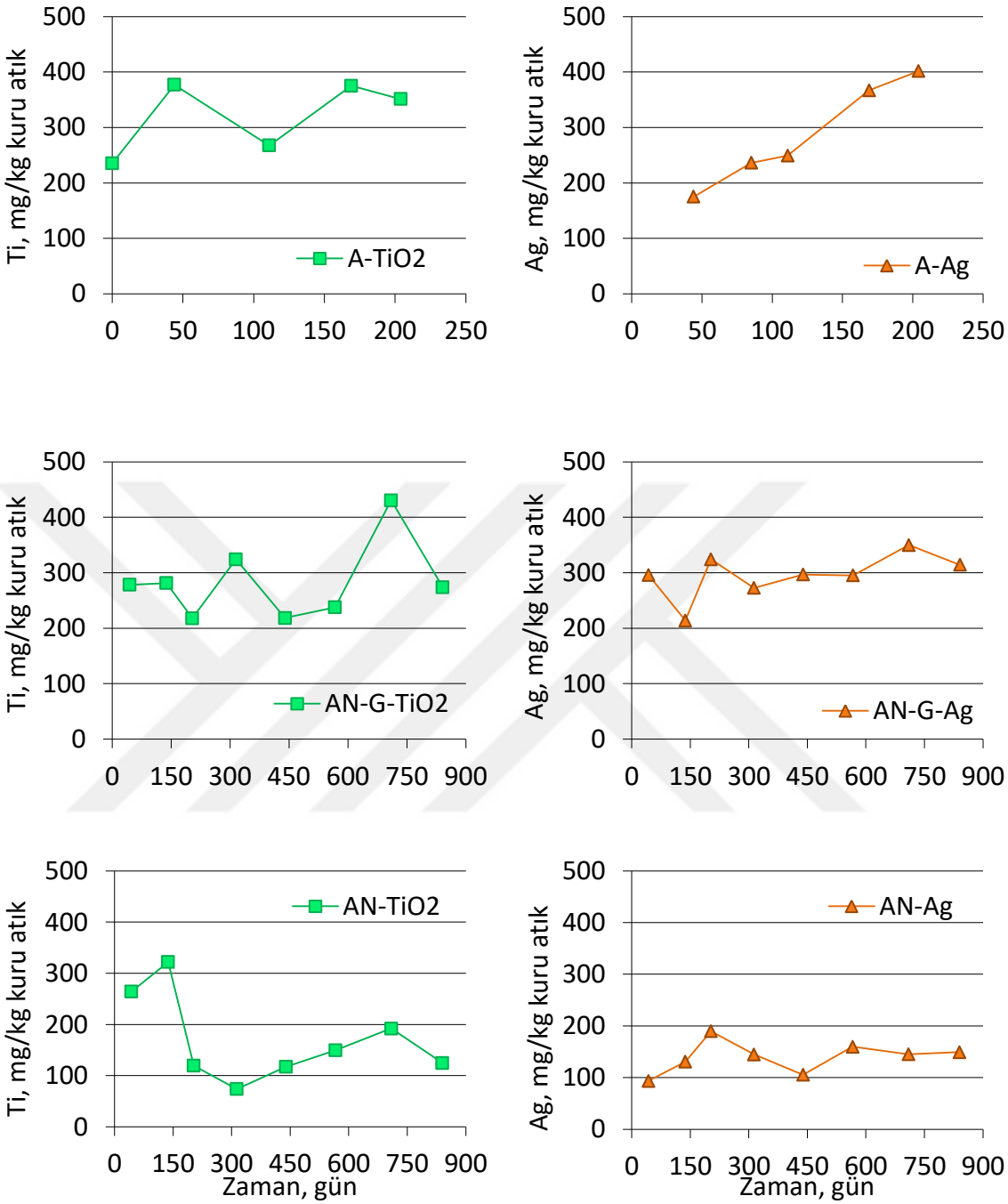
Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinin Ti ve Ag konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.44'de verilmiştir.

Aerobik kontrol reaktöründen alınan katı numunelerin Ag ve Ti konsantrasyonu, A-TiO_2 reaktörü için Ag konsantrasyonu ve A-Ag reaktörü için Ti konsantrasyonu ölçüm limitlerinin (<0,0001) altında kalmıştır. TiO_2 ilavesi ile işletilen aerobik reaktörden alınan katı numunelerin Ti konsantrasyonu 250 günlük depolama süresince maksimum 376 mg/kg olarak ölçülmüştür. Çalışmanın başında ilave edilen 100 mg/kg oranındaki

nanopartikül oranından daha fazla olduğu tespit edilmiştir. Son ölçümde Ti konsantrasyonu yaklaşık 350 mg/kg olarak ölçülmüştür. Ag nanopartikül ilavesi yapılan aerobik reaktörde de aynı yükselme eğilimi Ag konsantrasyonu için gözlemlenmiştir. Yaklaşık 250 günlük depolama süresince Ag konsantrasyonu 175 mg/kg'dan yaklaşık 400 mg/kg'a yükselmiştir.

Anerobik geri devirli kontrol reaktöründen alınan katı numunelerin Ag ve Ti konsantrasyonu, AN-G-TiO_2 reaktörü için Ag konsantrasyonu ve AN-G-Ag reaktörü için Ti konsantrasyonu ölçüm limitlerinin (<0,0001) altında kalmıştır. TiO_2NPs'i ilave edilerek işletilen anaerobik geri devirli reaktörden alınan katı atık numunelerinde çalışma süresince yapılan ölçümlerde bir miktar salınım göstermekle birlikte Ti konsantrasyonu maksimum 430 mg/kg olarak ölçülmüştür. 900 gün sonunda Ti konsantrasyonu 275 mg/kg'a kadar artmıştır. Benzer bir eğilim ile AN-G-Ag reaktöründe Ag konsantrasyonu çalışma süresince yaklaşık 300 mg/kg mertebelerinde ölçülmüştür. Her iki reaktör için başlangıçta yüksek olan nanopartikül konsantrasyonları atıkların ayrışması boyunca herhangi bir azalmaya uğramamıştır.

Anerobik klasik kontrol reaktöründen alınan katı numunelerin Ag ve Ti konsantrasyonu, AN-TiO_2 reaktörü için Ag konsantrasyonu ve AN-Ag reaktörü için Ti konsantrasyonu ölçüm limitlerinin (<0,0001) altında kalmıştır. AN-TiO_2 reaktöründe alınan ilk katı atık numunelerinde Ti konsantrasyonu maksimum 320 mg/kg olarak ölçülmüştür. 900 gün sonunda Ti konsantrasyonun 125 mg/kg değeri ile çalışma başında ilave edilen nanopartikül oranından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. AN-Ag reaktörü maksimum Ag konsantrasyonu 190 mg/kg olarak ölçülmüş ve 900 günlük işletme boyunca 100 mg/kg'dan fazla tespit edilmiştir. TiO_2 nanoaprtiküllerin katı atık kütlesinden çözünme yoluyla sızıntı suyuna geçişin AgNPse oranla daha yüksek oranlarda olduğu söylenebilir. Kiser vd. [230] ve Ma vd. [231] yaptıkları çalışmada anaerobik şartlar altında katı kütlede TiO_2 ve Ag nanopartikül birikiminin % 70-85 ve %99 oranında olduğunu belirtmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen veriler literatür ile uyumlu olarak AgNPs'in TiO_2NPs'e kıyasla katı faz üzerinde bir araya gelme ve birikim eğiliminin daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ayrıca, bu çalışmadan elde edilen verilere göre sızıntı suyunda nanopartikül konsantrasyonları az iken, katı atık içeriğinde ters orantılı olarak o derece yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 5.44 Reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde Ag ve Ti konsantrasyonlarının zamanla değişimi

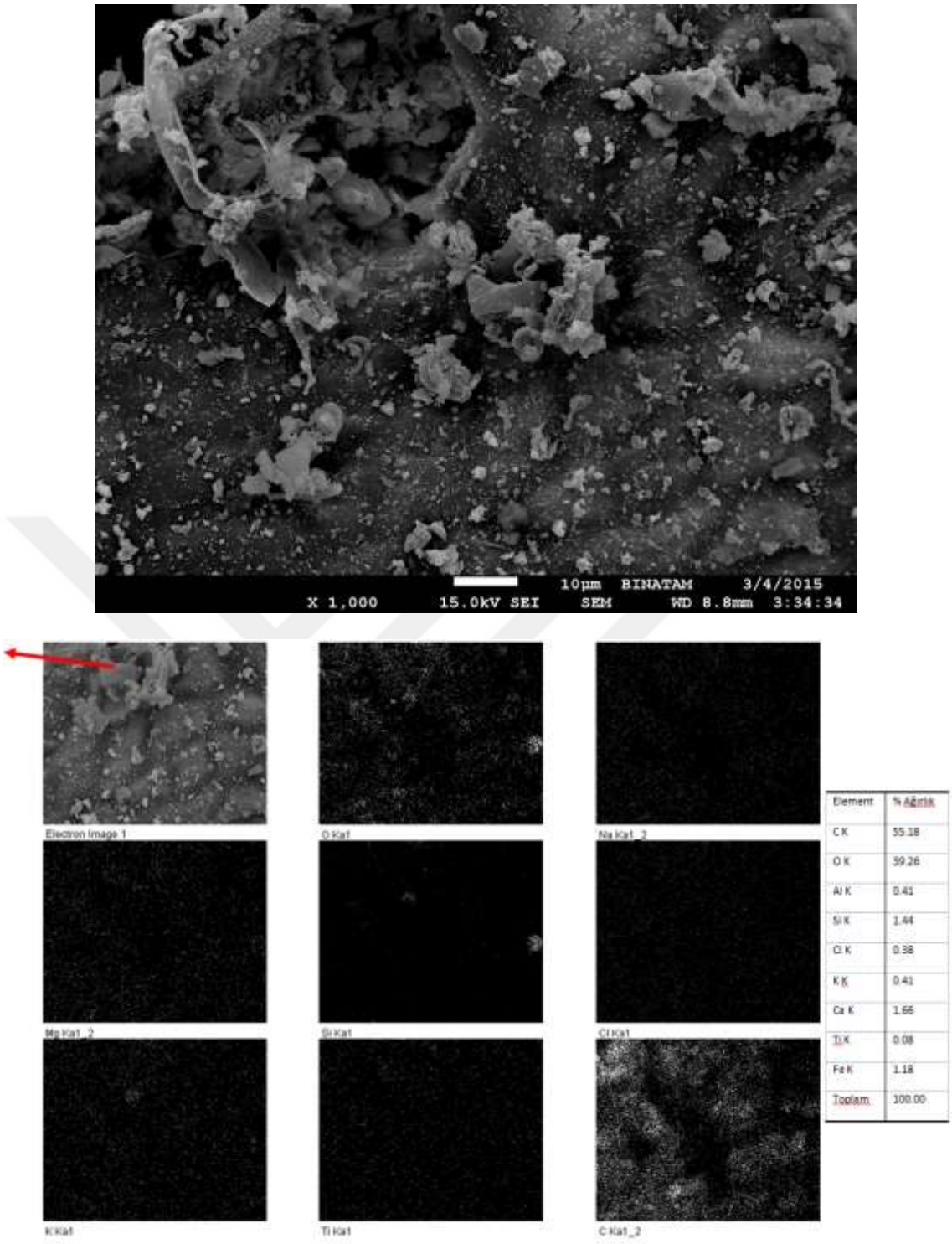
5.4.7 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Nanomalzemelerin atıkların ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bu çalışmada nanaopartikül ilave edilen 6 adet reaktörden

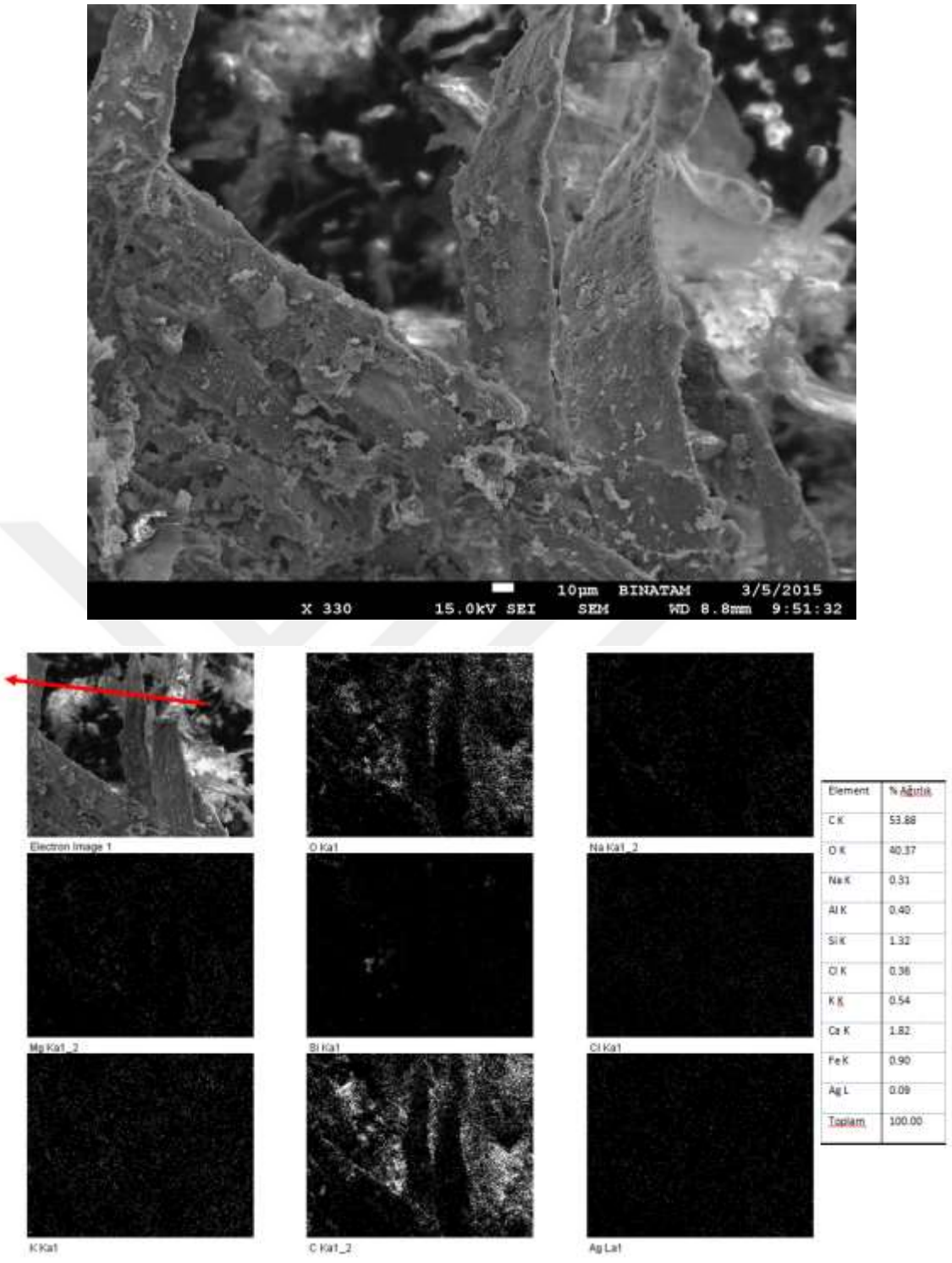
alınan katı atık numunelerinde gerçekleştirilen SEM ve EDS görüntüleme ve haritalama analiz sonuçları bu bölümde verilmiştir.

A-TiO_2, AN-G-TiO_2 ve AN-TiO_2 reaktörlerinden alınan katı atık numunelerinde gerçekleştirilen SEM ve EDS görüntüleri (Şekil 5.45, Şekil 5.47, Şekil 5.49) sonuçlarına göre bu reaktörlerde sırasıyla % 0,08; % 0,10 ve % 0,11 oranlarında Ti bulunduğu belirlenmiştir. A-Ag, AN-G-Ag ve AN-Ag reaktörlerinden alınan katı numunelerine ait SEM ve EDS analiz sonuçlarına göre (Şekil 5.46, Şekil 5.48, Şekil 5.50) katı aıtk kütlesi içerisinde sırasıyla % 0,09; 0,18 ve 0,14 oranında Ag tespit edilmiştir.

Reaktörlere başlangıçta yapılan nanopartikül ilavesi ile depo gövdesinde meydana gelen birikme ve yığılmalar sonucunda tespit edilen değerler, reaktörlere ilave edilen miktarlardan çok daha yüksek belirlenmiştir. Ancak sızıntı suyunda yapılan görünütüleme çalışmalarında da ters orantılı olarak benzer sonuçlar elde edilmesi, bu nanopartiküllerin katı kütleden çözünme yoluyla sıvı faza (sızıntı suyu) geçemediğini ve katı atık kütle üzerinde gerek dispers gerekse yığınlar halinde tutunup biriktiğini göstermektedir [197]. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar literatür çalışmaları ile bir uyum içerisindedir. Wang vd. [22] yaptıkları çalışmada ardışık kesikli reaktörler kullanarak atıksu arıtma tesisinde Ag ve TiO_2 NPs'in biyolojik arıtma prosesinde biyokütle üzerindeki konsantrasyonlarının atıksudakinden 3 kat fazla olduğunu tespit etmişlerdir. Dulger vd. [119] TiO_2NPs'in katı atıklardan sızıntı suyuna geçişini araştırdıkları çalışmada, TiO_2NPs'in büyük oranda katı atık yüzeyinde tutunduğunu ve sızıntı suyuna geçiş yüzdelerinin organik atıklar için % 5,2 ve metal atıklar için % 0,6 gibi düşük oranlarda olduğunu belirlemişlerdir.

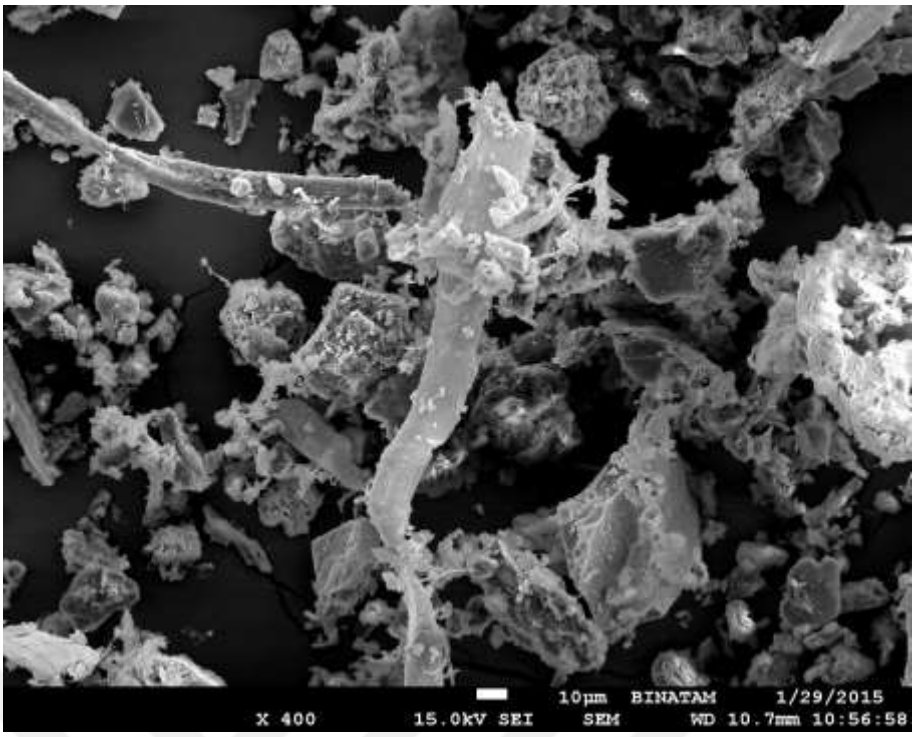


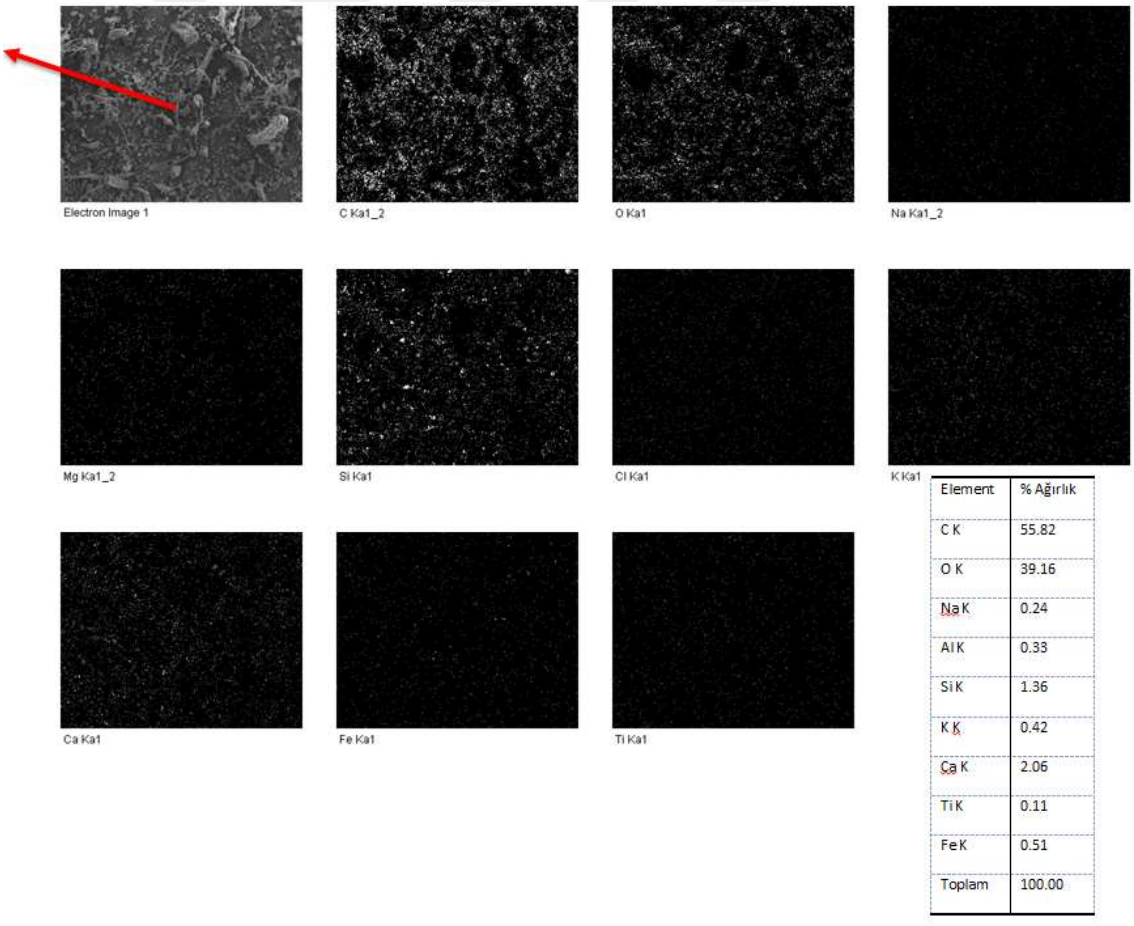
Şekil 5.45 A-TiO_2 reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri



Element	% Ağırlık
C K	53.88
O K	40.37
Na K	0.31
Al K	0.40
Si K	1.32
Cl K	0.38
K K	0.54
Ca K	1.82
Fe K	0.90
Ag L	0.09
Toplam	100.00

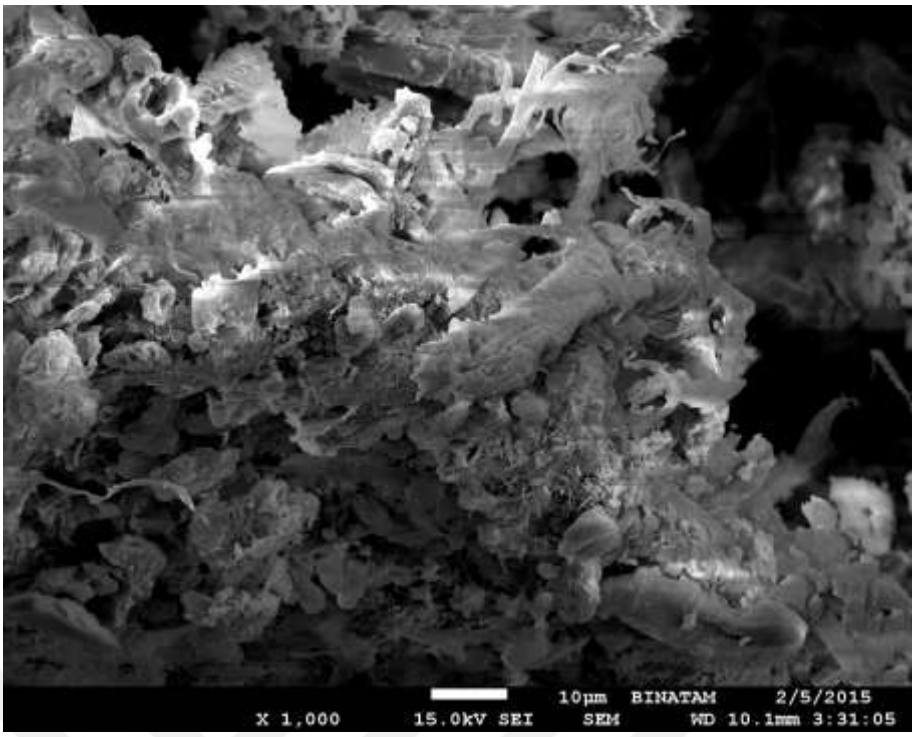
Şekil 5.46 A-Ag reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri

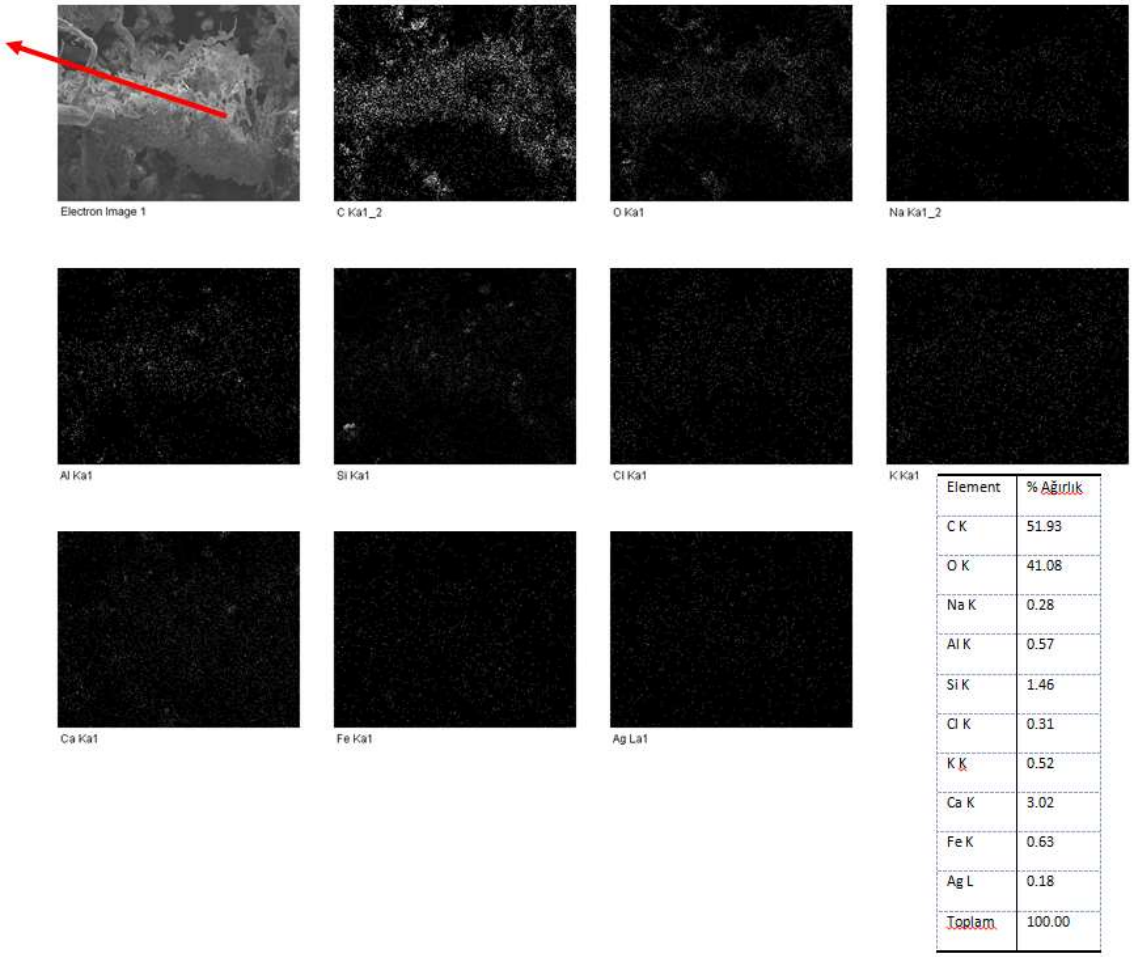




Element	% Ağırlık
C K	55.82
O K	39.16
Na K	0.24
Al K	0.33
Si K	1.36
K K	0.42
Ca K	2.06
Ti K	0.11
Fe K	0.51
Toplam	100.00

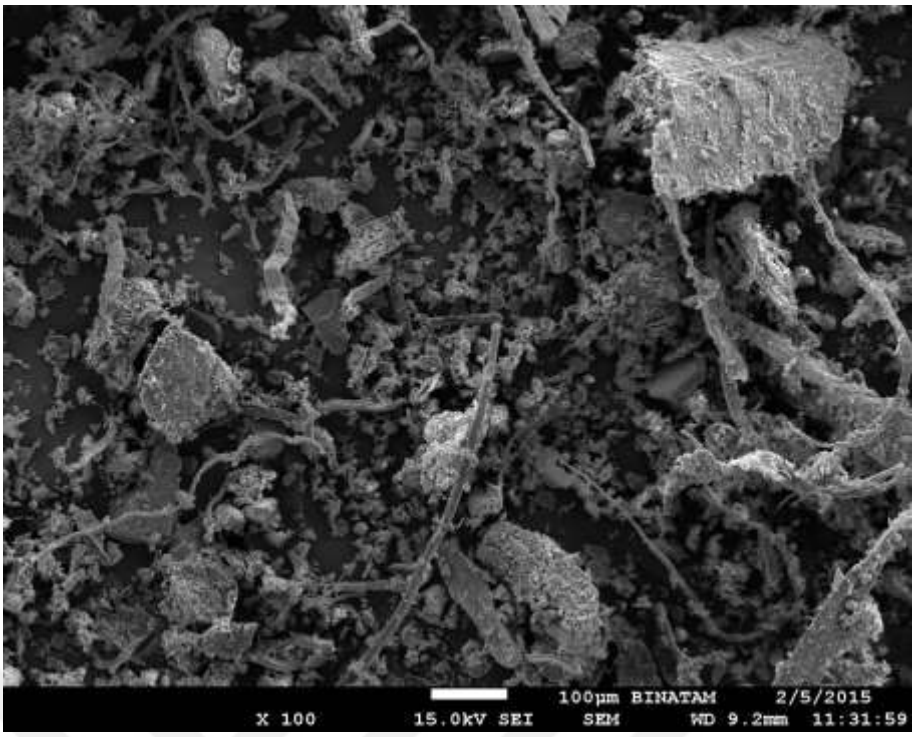
Şekil 5.47 AN-G-TiO_2 reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri

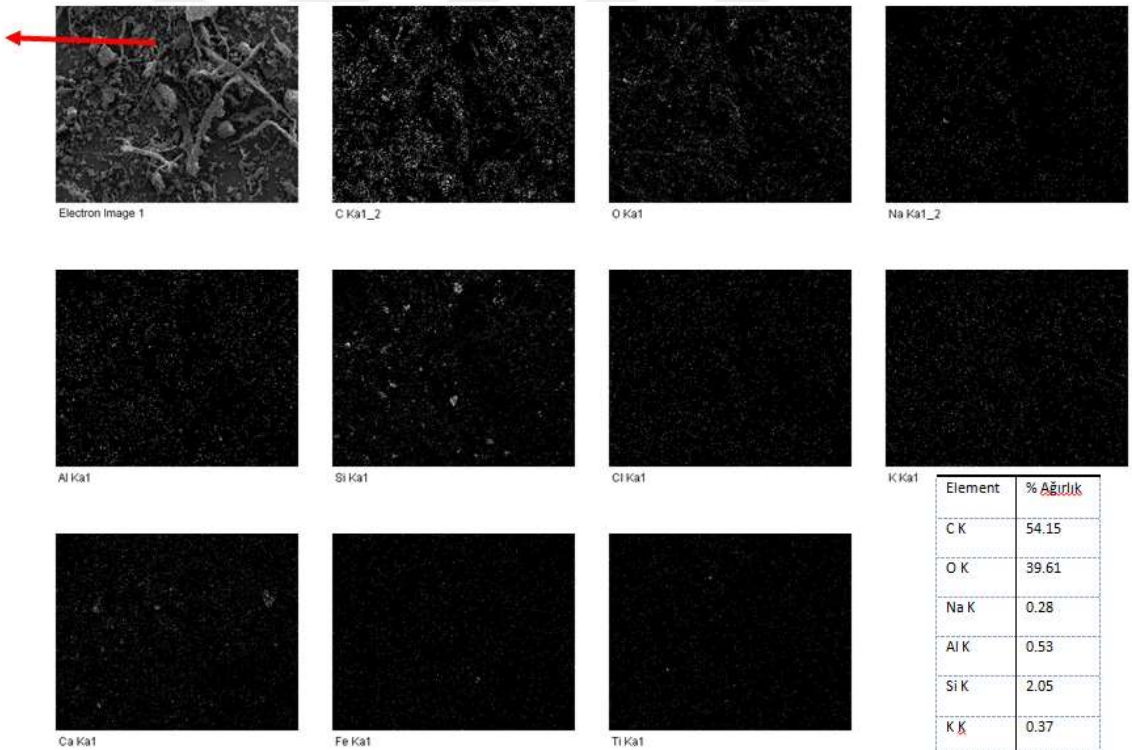




Element	% Ağırlık
C K	51.93
O K	41.08
Na K	0.28
Al K	0.57
Si K	1.46
Cl K	0.31
K K	0.52
Ca K	3.02
Fe K	0.63
Ag L	0.18
Toplam	100.00

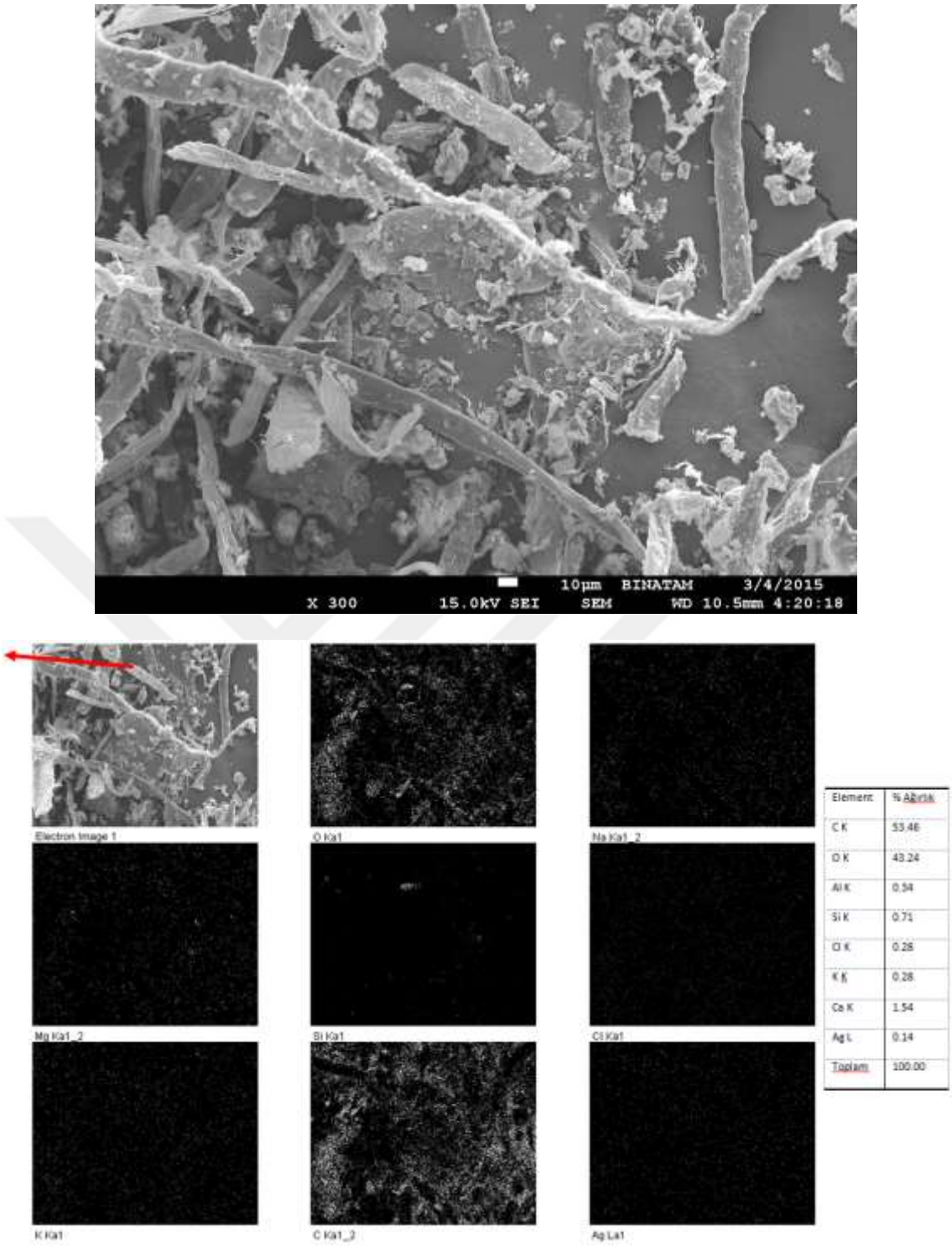
Şekil 5.48 AN-G-Ag reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri





Element	% Ağırlık
C K	54.15
O K	39.61
Na K	0.28
Al K	0.53
Si K	2.05
K K	0.37
Ca K	2.02
Ti K	0.10
Fe K	0.89
Toplam	100.00

Şekil 5.49 AN-TiO_2 reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri



Şekil 5.50 AN-Ag reaktöründen alınan katı atık numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri

5.5 Yeraltı Suyu Analizleri

Biyoreaktör depo sahalarında nanopartiküllerin ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi için, düzenli depolama sahalarında TiO_2 ve AgNPs'inin yeraltısuyuna geçişi incelenmiştir. Bu amaçla reaktörlerin tabanına yeraltısuyunu

temsilen yerleştirilen saf su numunelerinde pH, iletkenlik, klorür (Cl^-), toplam alkalinite, KOİ, TOK, toplam azot (TN), alkali metaller (Fe, Ca, K, Na) ve ağır metaller (Cu, Zn, Cd, Cr, Ni, Pb, Ti, Ag) bileşenlerinin zamanla değişimi analiz edilmiştir. Yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen analizlerden elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

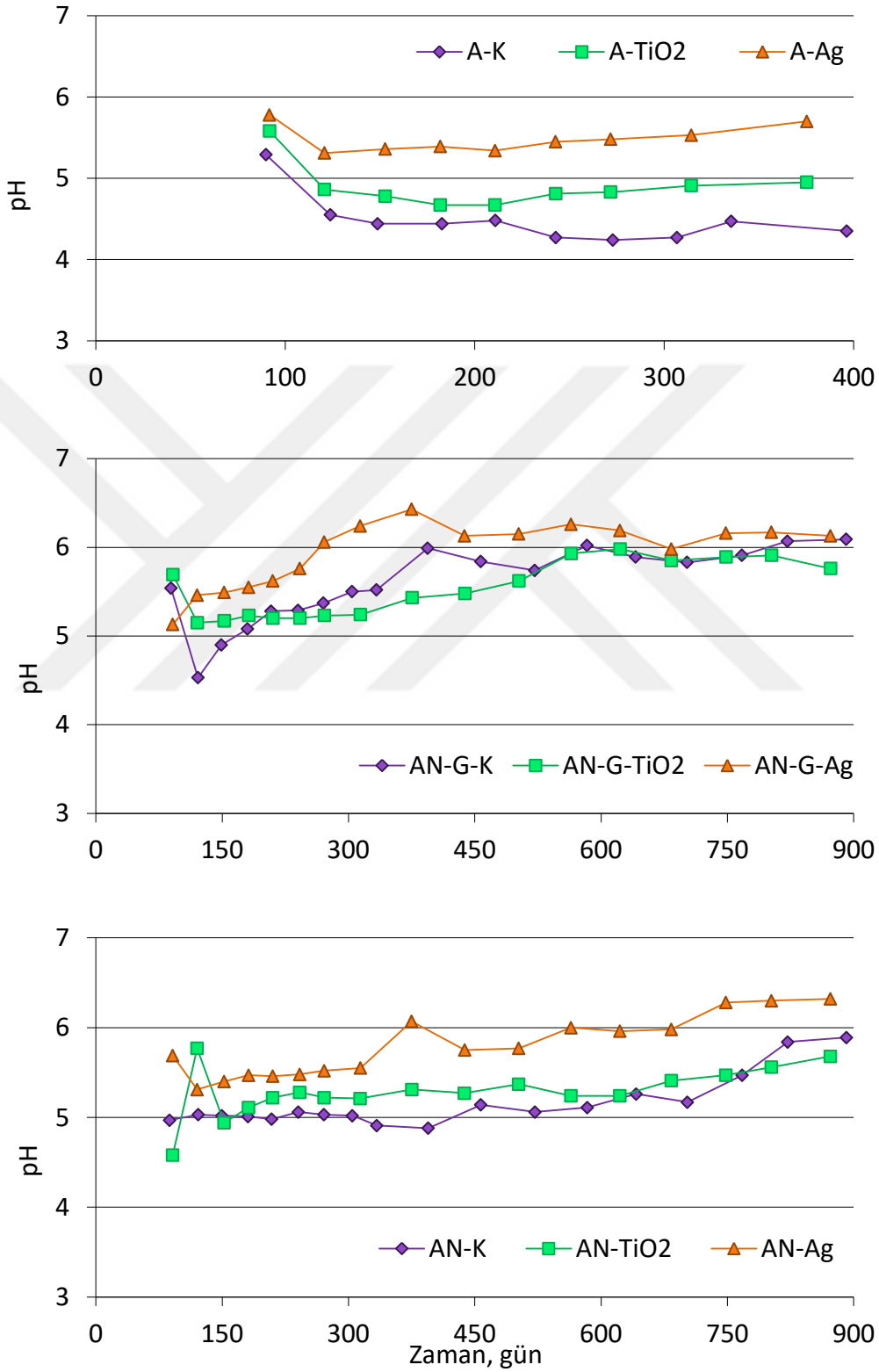
5.5.1 pH

Çalışma süresince yeraltı suyunda ölçülen pH değerlerinin zamanla değişimi Şekil 5.51'de verilmiştir. Aerobik reaktörlerde depolamadan yaklaşık 90 gün sonra alınan ilk numunelerde pH değerleri 5,5 civarında ölçülmüştür. Aerobik reaktörlerde sızıntı suyu özelliklerinin stabil hale geldiği yaklaşık 120 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinden alınan yeraltı suyu numunelerinde pH değerleri sırasıyla 4,55; 4,86 ve 5,31 olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörlerde işletmenin durdurulduğu yaklaşık 250 gün sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerde ölçülen pH değerleri ise sırasıyla 4,27; 4,81 ve 5,45 olarak ölçülmüştür. Bu aşamadan sonra yeraltı suyuna kirletici geçişinin devam edip etmediğini gözlemlemek amacıyla depolamanın 400. gününe kadar yeraltı suyundan numune alınmaya devam edilmiş ve çalışma sonunda A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerin yeraltı suyunda pH değerleri sırasıyla 4,35; 4,97 ve 5,7 olarak belirlenmiştir.

Anaerobik geri devirli reaktörlerde yeraltı suyundan alınan ilk numunelerde pH değerleri AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri için sırasıyla 5,54; 5,69 ve 5,13 olarak ölçülmüştür. Reaktörlerin yeraltı suyuna, sızıntı suyu geçişinin artmasına bağlı olarak pH seviyeleri yükselmiştir. Geri devirli reaktörlerde çalışma süresince yeraltı suyunun pH değerlerinde bir miktar artış gözlenmiş ve depolamadan yaklaşık 600 gün sonra reaktörlerden alınan yeraltı suyunun pH değerleri yaklaşık olarak 6 seviyesine yükselmiştir. Daha sonra önemli bir değişim olmayıp yaklaşık 900 günlük depolama sonunda AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörlerin yeraltı suyu pH değerleri sırasıyla 6,4; 5,9; 6,3 olarak ölçülmüştür. Bu reaktörlerin zamanla yeraltı suyu pH değerleri değişimi benzer bir eğilim göstermiştir.

AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinde yeraltı suyunun pH değerleri başlangıçta sırasıyla 5,77; 5,45 ve 5,69 olarak ölçülmüştür. AN-Ag reaktörü yeraltı suyu pH değeri depolamadan yaklaşık 400 gün sonra 6 değerine ulaşmış ve bir miktar dalgalanma

göstermekle birlikte yaklaşık 900 günlük depolama sonuna kadar artış göstererek 6,5 değerine yükselmiştir. AN-K ve AN-TiO_2 reaktörleri yeraltı suyu pH değerleri yaklaşık 900 günlük depolama sonunda yaklaşık 6 civarında ölçülmüştür.



Şekil 5.51 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde pH'nın zamanla değişimi

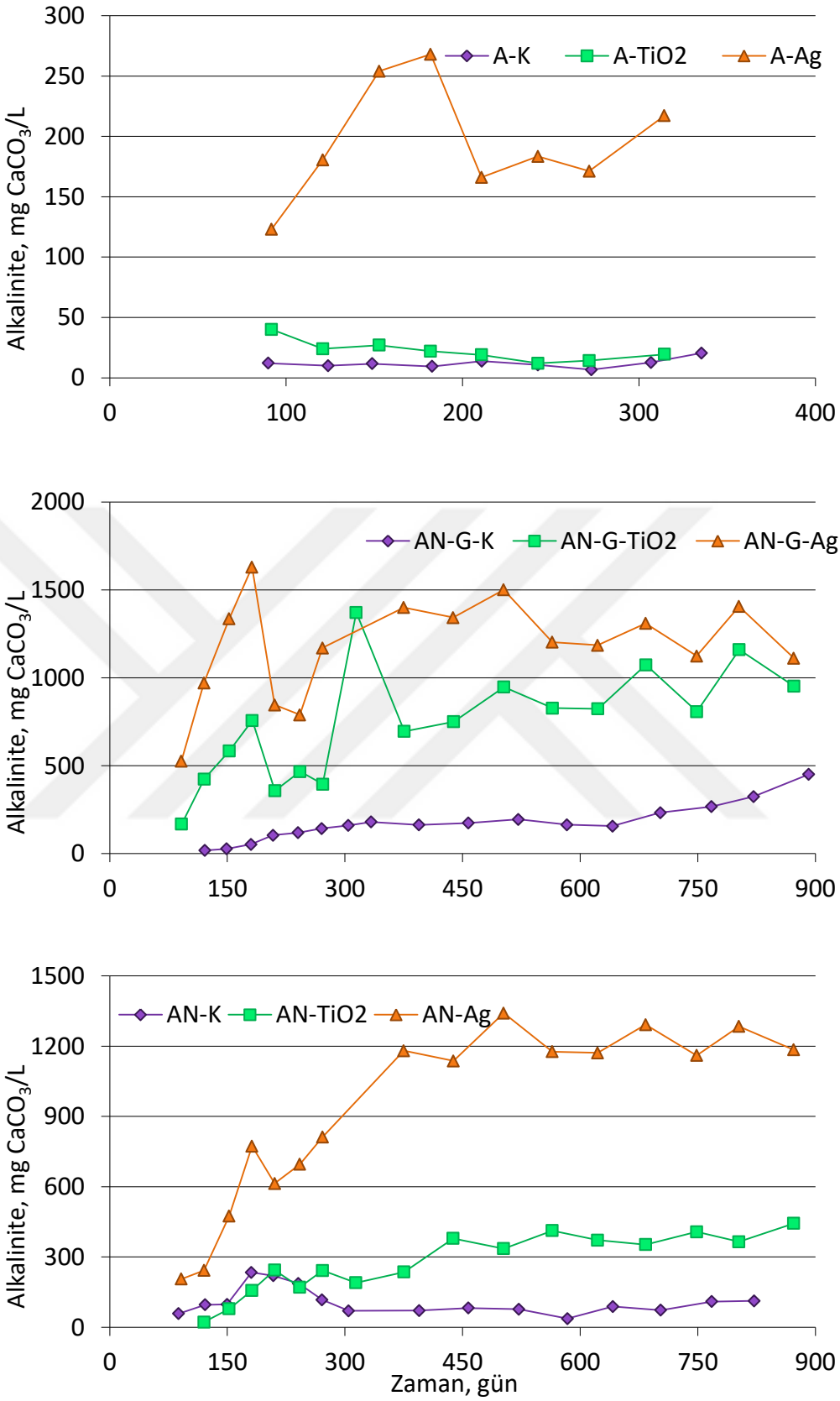
5.5.2 Alkalinite

Aerobik ve anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde alkalinitenin zamanla değişimi Şekil 5.52'de verilmiştir. Aerobik reaktörlerde yeraltı suyunda ölçülen diğer parametrelerde olduğu gibi alkalinitenin de A-K ve A-TiO_2 reaktörlerinde çok düşük konsantrasyonlarda olduğu ve çalışma süresince her iki reaktörde de 50 mg $CaCO_3$/L'nin altında olduğu görülmektedir. A-Ag reaktöründe depolama boyunca alkalinite değerinin 270 mg $CaCO_3$/L'ye kadar yükseldiği belirlenmiştir.

Anaerobik geri devirli kontrol reaktörü ile TiO_2 ve AgNP ilavesi ile işletilen anaerobik geri devirli reaktörlerde yeraltı suyunda alkalinitenin zamanla arttığı ve yaklaşık 900 günlük depolama süresi sonunda yeraltı suyu alkalinite değerleri kontrol reaktöründe 400 mg $CaCO_3$/L iken, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörlerinde 1000 ve 1200 mg $CaCO_3$/L seviyelerinde olduğu belirlenmiştir.

AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen alkalinite ölçümlerinde de benzer şekilde en yüksek değerler AN-Ag reaktöründe tespit edilmiştir. AN-K reaktöründe alkalinite değeri çalışma boyunca maksimum 110 mg $CaCO_3$/L iken, AN-TiO_2 reaktöründe alkalinite değeri 400 mg $CaCO_3$/L'nin seviyelerinde belirlenmiştir. Yaklaşık 900 günlük işletme boyunca AN-Ag reaktöründe maksimum alkalinite değeri 1200 mg $CaCO_3$/L olarak belirlenmiştir.

Aerobik reaktörlerin stabilizasyon hızına bağlı olarak daha kısa süre işletilmelerinden dolayı, aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suları alkalinite konsantrasyonları anaerobik reaktörlere göre daha düşük olmuştur. Anaerobik reaktörlere bakıldığında, biyoreaktör olarak işletilen reaktörlerden elde edilen yeraltı suyu alkalinite konsantrasyonları klasik olarak işletilen anaerobik reaktörlere göre daha yüksek olarak belirlenmiştir. Anaerobik reaktörler arasındaki bu farklılık sızıntı suyu geri devir uygulamasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca nanopartikül ilaveli reaktörlerin yeraltı suyu alkalinite konsantrasyonlarının kontrol reaktörlere göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, nanopartikül varlığının taban teşkilinden kirletici geçişini kolaylaştırmasından kaynaklanabileceği gibi aynı zamanda reaktörlerin geçirimsiz taban teşkillerinde zamanla meydana gelebilecek fiziksel farklılıklardan da kaynaklanabilir.



Şekil 5.52 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde alkalinitenin zamanla değişmi

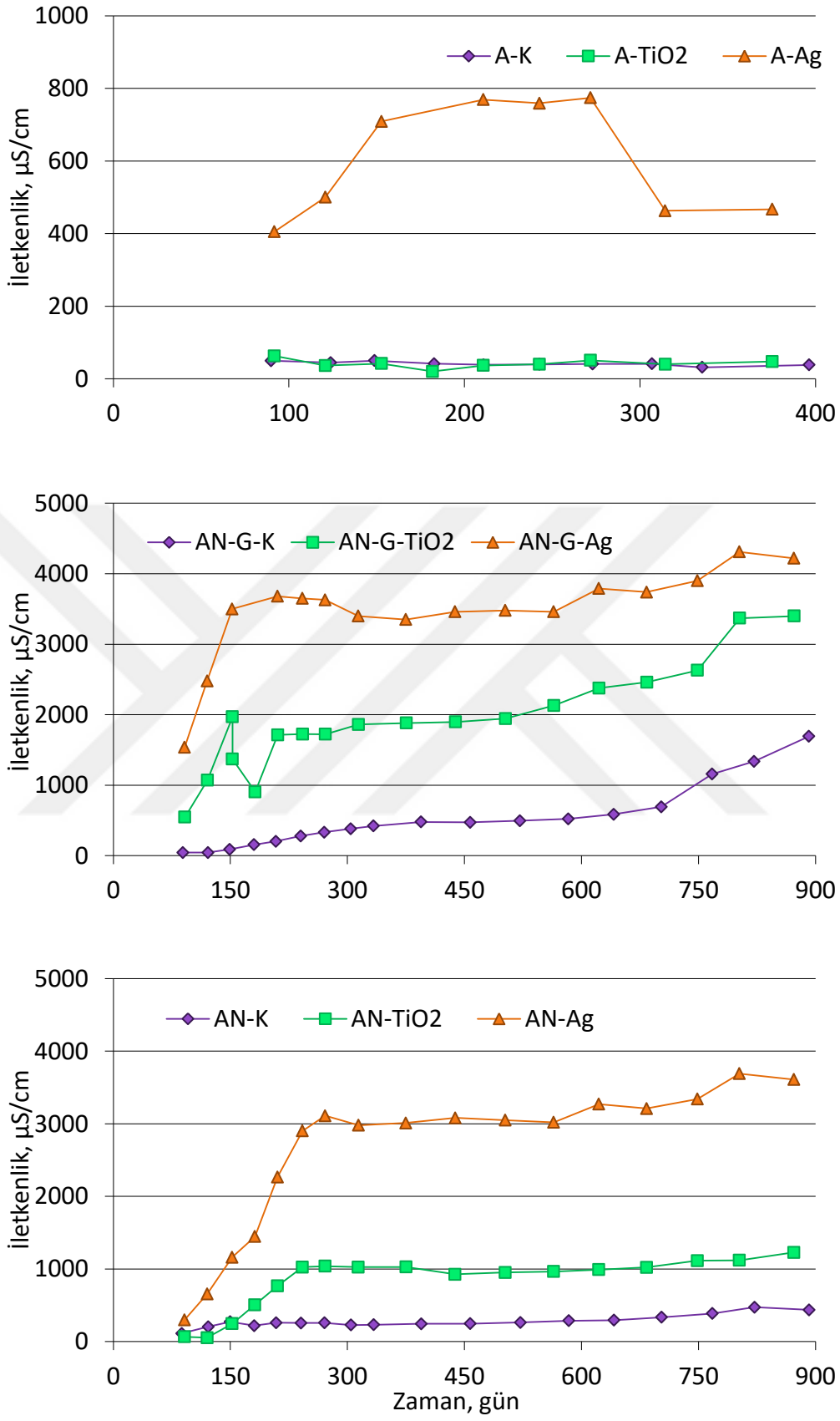
5.5.3 İletkenlik

Sızıntı suyunun depo sahası tabanından yeraltı suyuna geçişinin izlenmesi amacıyla iletkenlik parametresi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Sulu çözeltilerde iletkenlik parametresi iyonik gücün bir fonksiyonudur. Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde iletkenliğin zamanla değişimi Şekil 5.53'de verilmiştir.

A-K ve A-TiO_2 reaktörlerinde çalışma süresince yeraltı suyundan alınan tüm numunelerde iletkenliğin 50 µS/cm'nin altında olduğu belirlenmiştir. A-Ag reaktöründe ise yeraltı suyunun iletkeliği 800 µS/cm'ye kadar yükselmiştir.

AN-G-K reaktöründen alınan yeraltı suyu numunelerinde iletkenliğin maksimum 1693 µS/cm'ye kadar yükseldiği görülmekte iken AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörlerinden alınan yeraltı suyu numunelerinde ölçülen maksimum iletkenlik değerleri 3400 ve 4310 µS/cm olarak belirlenmiştir. Klasik anaerobik reaktörlerde de benzer bir değişim söz konusu olup AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinden alınan yeraltı suyu numunelerinde ölçülen maksimum iletkenlik değerleri 475, 1230 ve 3700 µS/cm olarak belirlenmiştir.

Aerobik reaktörlerde atık ayrışma sürecinin anaerobik proseslere göre daha kısa olması sebebiyle aerobik reaktörlerin yeraltı suyu iletkenlik değerleri daha düşük seviyelerde ölçülmüştür. Anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde iletkenliğin değişimi incelendiğinde, en yüksek geçişin her iki işletme şartı için AgNP ilave edilen reaktörlerin yeraltı suyu değerlerinde olduğu görülmektedir. Nanopartikül varlığının sızıntı suyundan yeraltı suyuna kirletici taşınımını kolaylaştırdığı söylenebilir. Ancak, kesin bir neden olarak söylemek mümkün değildir. Reaktörlerin geçirimsiz taban sistemleri her ne kadar çalışmanın başında aynı olarak dizayn edilip hazırlanmış olsa da, işletme süresinde farklı fiziksel değişimlere maruz kalabilmesi mümkündür. Bu fiziksel farklılıklar da reaktörlerin yeraltı suyu iletkenlik değerlerinin farklı oranlarda artmasına neden olabilir.



Şekil 5.53 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde iletkenliğin zamanla değişimi

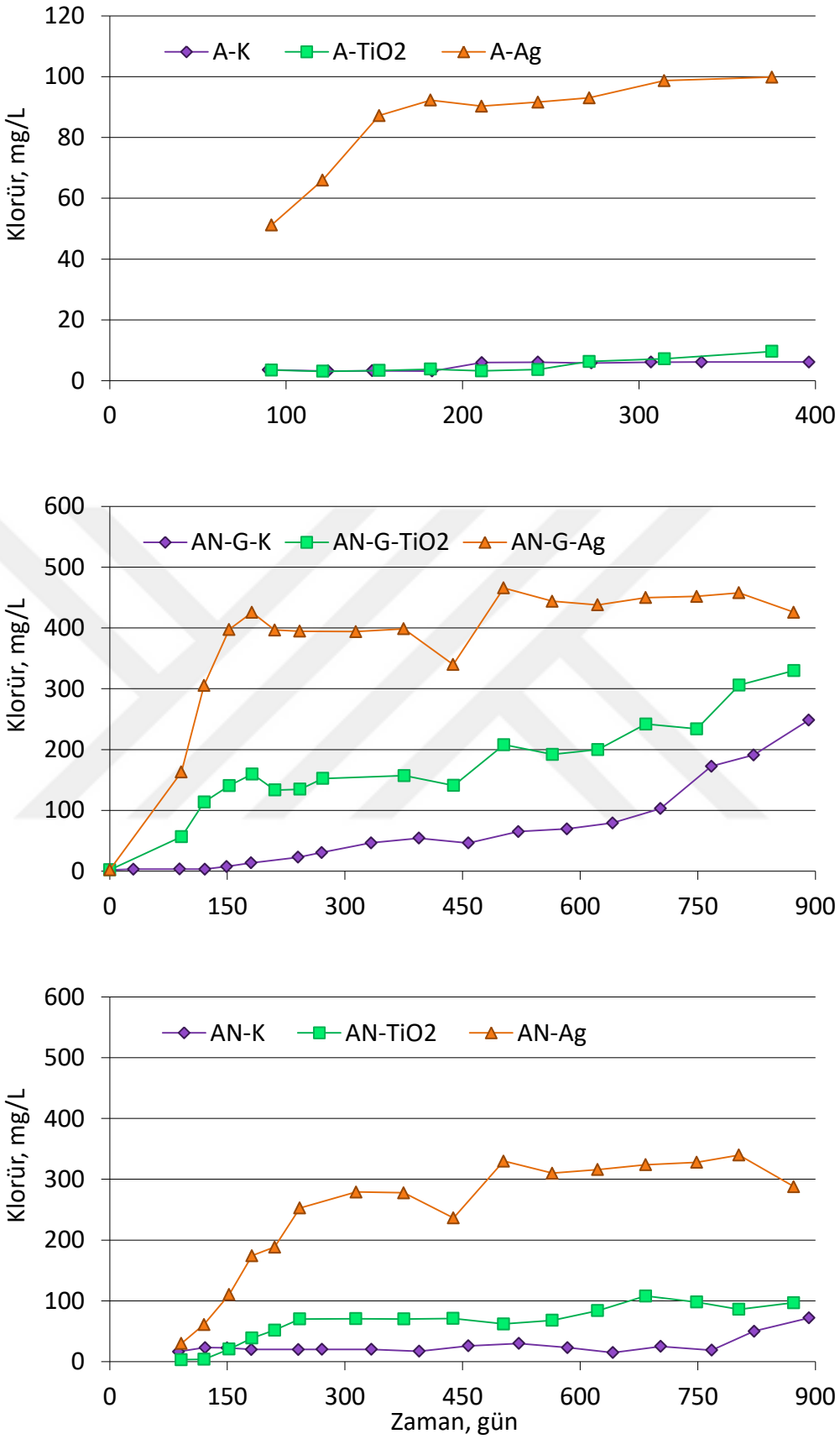
5.5.4 Klorür

Aerobik ve anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde klorür konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.54'de verilmiştir. Aerobik kontrol ve A-TiO_2 reaktörlerinde çalışma süresince alınan yeraltı suyu numunelerinde klorür konsantrasyonları zamanla artmasına rağmen tüm numunelerde 10 mg/L'nin altında tespit edilmiştir. A-Ag reaktöründen alınan yeraltı suyu numunelerinde ise klorür konsantrasyonunda daha belirgin bir artış gözlenmiş ve bu reaktörden alınan yeraltı suyu numunelerinde en yüksek klorür konsantrasyonu 100 mg/L olarak ölçülmüştür. Klorür konsantrasyonunun yüksek olması A-Ag reaktöründe depo sahası tabanından yeraltı suyuna kirletici geçişinin daha yüksek oranda gerçekleştiğini göstermektedir.

Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde klorür ölçümlerinde elde edilen en yüksek konsantrasyonlar AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörlerinde sırasıyla 248, 330 ve 458 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde klorür konsantrasyonunun zamanla arttığı ve en yüksek geçiş oranının AgNP reaktöründe gözlendiği belirlenmiştir.

Klasik anaerobik depo sahalarını temsil eden A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinden alınan yeraltı suyu numunelerinde de benzer bir durum söz konusu olup bu reaktörlerden alınan numunelerde ölçülen en yüksek klorür konsantrasyonları sırasıyla 72, 110 ve 340 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu reaktörlerde de depo sahası tabanından sızıntı suyu geçişinin en yüksek oranda gerçekleştiği reaktörün AN-Ag reaktörü görülmektedir.

Yeraltı suyu klorür konsantrasyon değişimlerinin tüm reaktörlerde iletkenlik parametresi ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Özellikle Ag nanopartikül içeren reaktörlerde klorür konsantrasyonunun yüksek olması hem nanopartikül varlığından hem de geçirimsiz taban sistemlerinde meydana gelebilecek fiziksel farklılıklardan kaynaklanabilir.

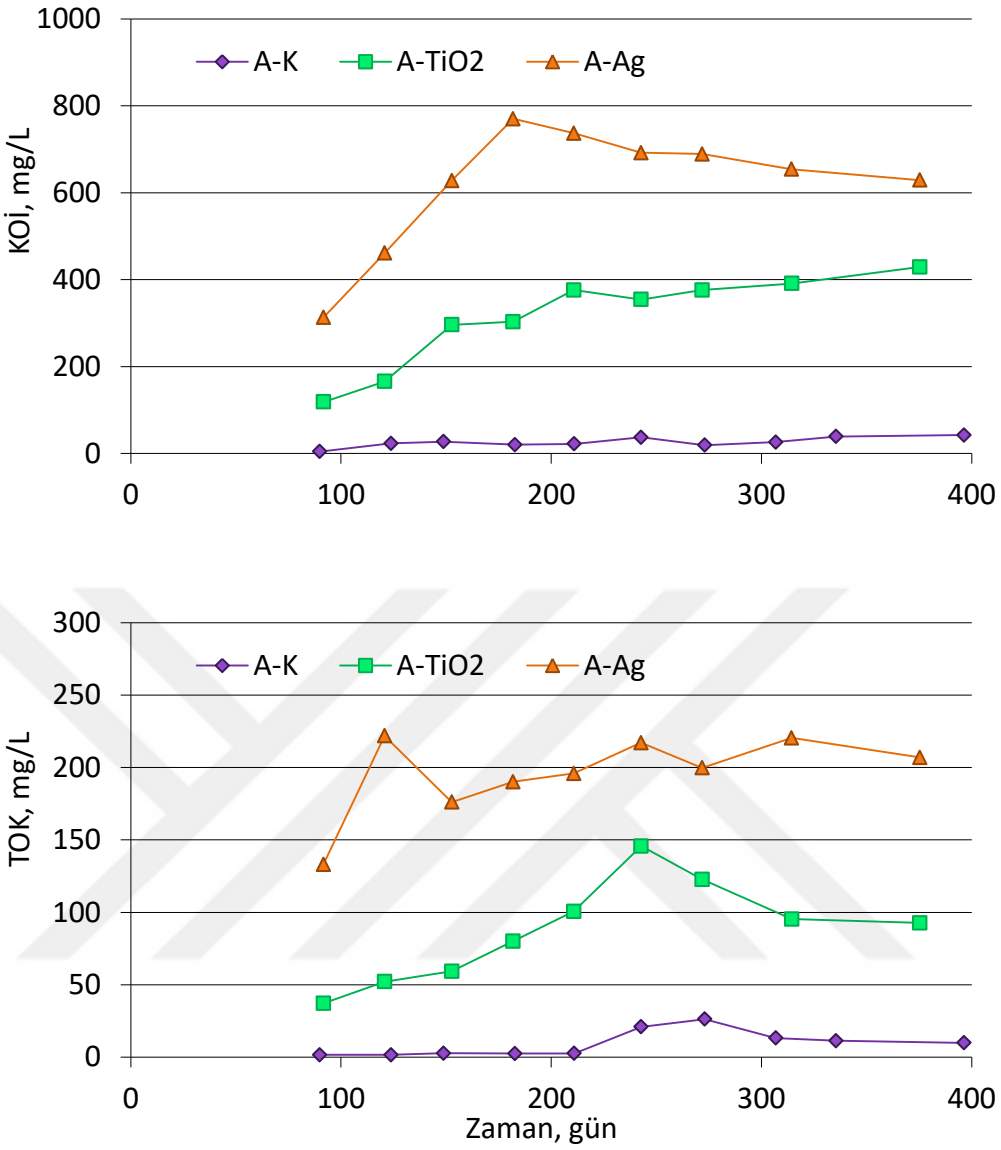


Şekil 5.54 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde klorürün zamanla değişimi

5.5.5 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ve Toplam Organik Karbon (TOK)

Yeraltı suyu KOİ ve TOK parametrelerinin değişimlerine bakılarak, sızıntı suyu organik kirleticilerinin depo sahası taban örtüsünden geçişi ve taşınımı incelenmiştir. Aerobik ve anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen KOİ ve TOK ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.55-Şekil 5.57'de verilmiştir.

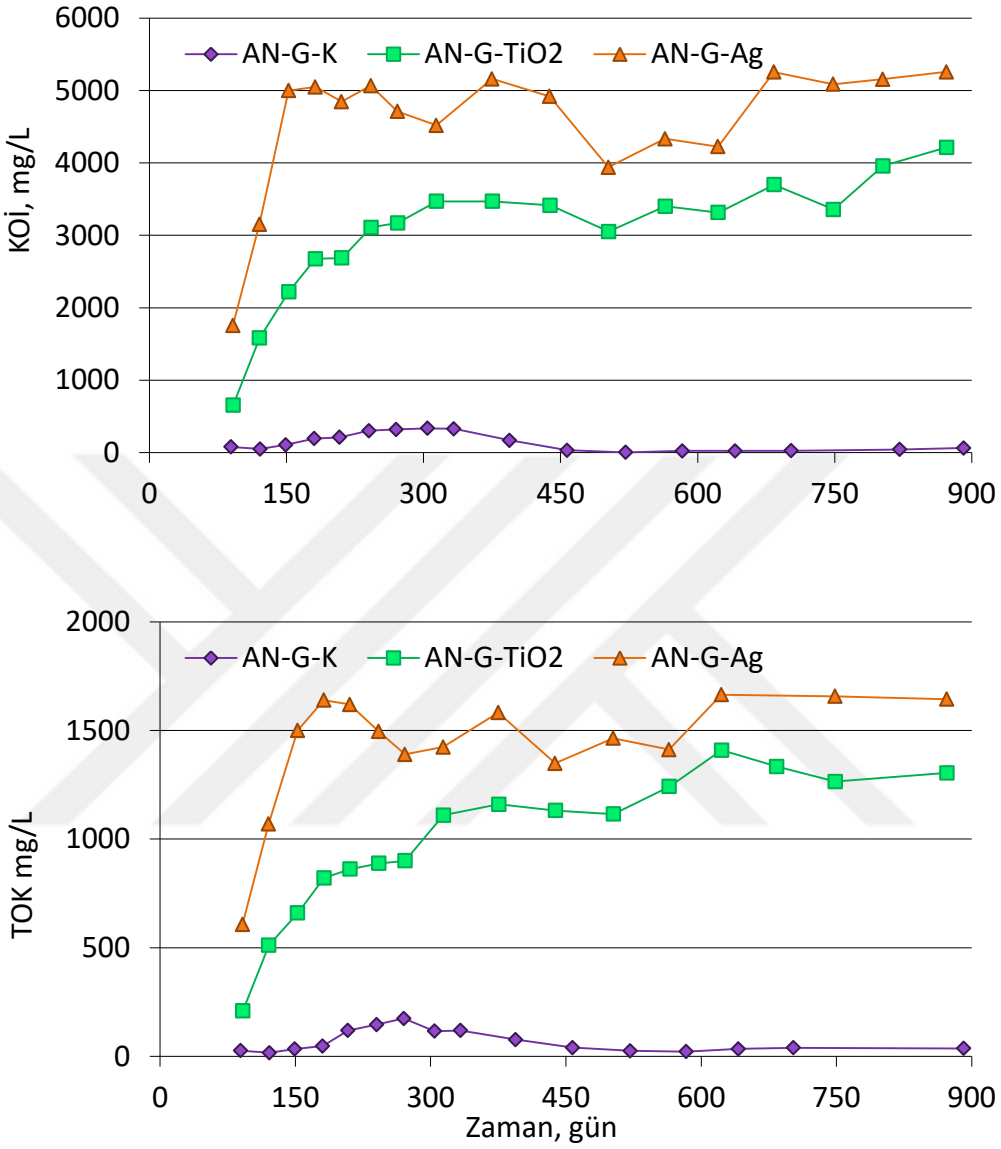
Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde yapılan ölçümlerde KOİ konsantrasyonlarının A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde zamanla arttığı görülmektedir. Bu reaktörlerde ölçülen en yüksek KOİ konsantrasyonları sırasıyla 430 ve 770 mg/L'dir. A-K reaktöründe ise yapılan tüm ölçümlerde KOİ konsantrasyonu 50 mg/L'nin altında belirlenmiştir. Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen TOK ölçümlerinde de benzer bir durum söz konusu olup A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde ölçülenen en yüksek TOK konsantrasyonları sırasıyla 145 ve 220 mg/L olarak belirlenmiş, A-K reaktöründen ise TOK konsantrasyonları yapılan tüm ölçümlerde 20 mg/L'nin altında tespit edilmiştir. Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde yapılan KOİ ve TOK ölçümlerinden elde edilen sonuçlara göre kirletici geçişinin en yüksek oranda gerçekleştiği reaktörün A-Ag reaktörü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.55 Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

AN-G-K reaktörü yeraltı suyu KOİ değişimine bakıldığında, depolamanın ilk 400 gününde maksimum 335 mg/L ölçüm yapılmıştır. Bu tarihten sonra yapılan tüm ölçümlerde KOİ konsantrasyonu 50 mg/L'nin altında ölçülmüştür. AN-G-TiO_2 reaktörü yeraltı suyu KOİ konsantrasyonu depolama süresince 4000 mg/L değerine kadar yükselmiştir. AN-G-Ag reaktörü yeraltı suyu KOİ konsantrasyonu depolamanın ilk 200 gününde 5000 mg/L olarak ölçülmüş ve daha sonra 900 günlük işletme süresi sonuna kadar bu seviyelerde tespit edilmiştir. TOK analiz sonuçları KOİ ile benzer eğilim göstermiştir. AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri için max TOK konsantrasyonları

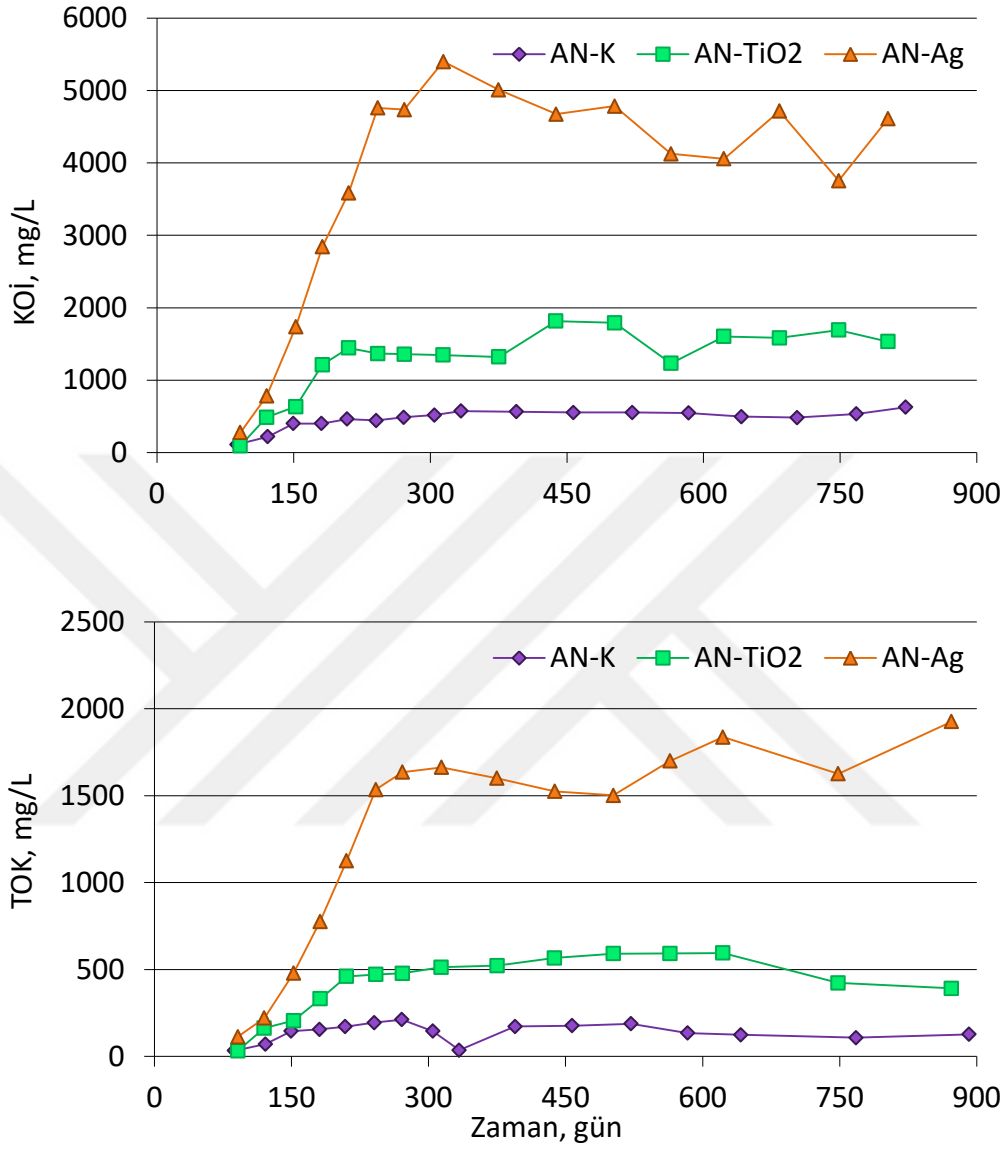
sırasıyla 175, 1400 ve 1700 mg/L olarak ölçülmüştür. Kirletici geçişinin en yüksek oranda gerçekleştiği reaktörün AN-G-Ag reaktörü olduğu belirlenmiştir.



Şekil 5.56 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

AN-K reaktörü yeraltı suyu KOİ konsantrasyonu depolama süresince maksimum 600 mg/L seviyelerinde ölçülmüş ve çalışma süresince önemli bir değişim olmamıştır. AN-TiO_2 reaktörü yeraltı suyu KOİ değeri maksimum 1800 mg/L olarak belirlenmiştir. AN-Ag reaktörü yeraltı suyu KOİ konsantrasyonu ise depolamadan yaklaşık 350 gün sonra maksimum 5000 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür. Bu tarihten itibaren önemli bir değişim olmamıştır. TOK analiz sonuçları da KOİ sonuçları ile benzelik göstermiştir. AN-

K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri için max TOK konsantrasyonları sırasıyla 220, 600 ve 1950 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.57 Klasik anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde KOİ ve TOK değerlerinin zamanla değişimi

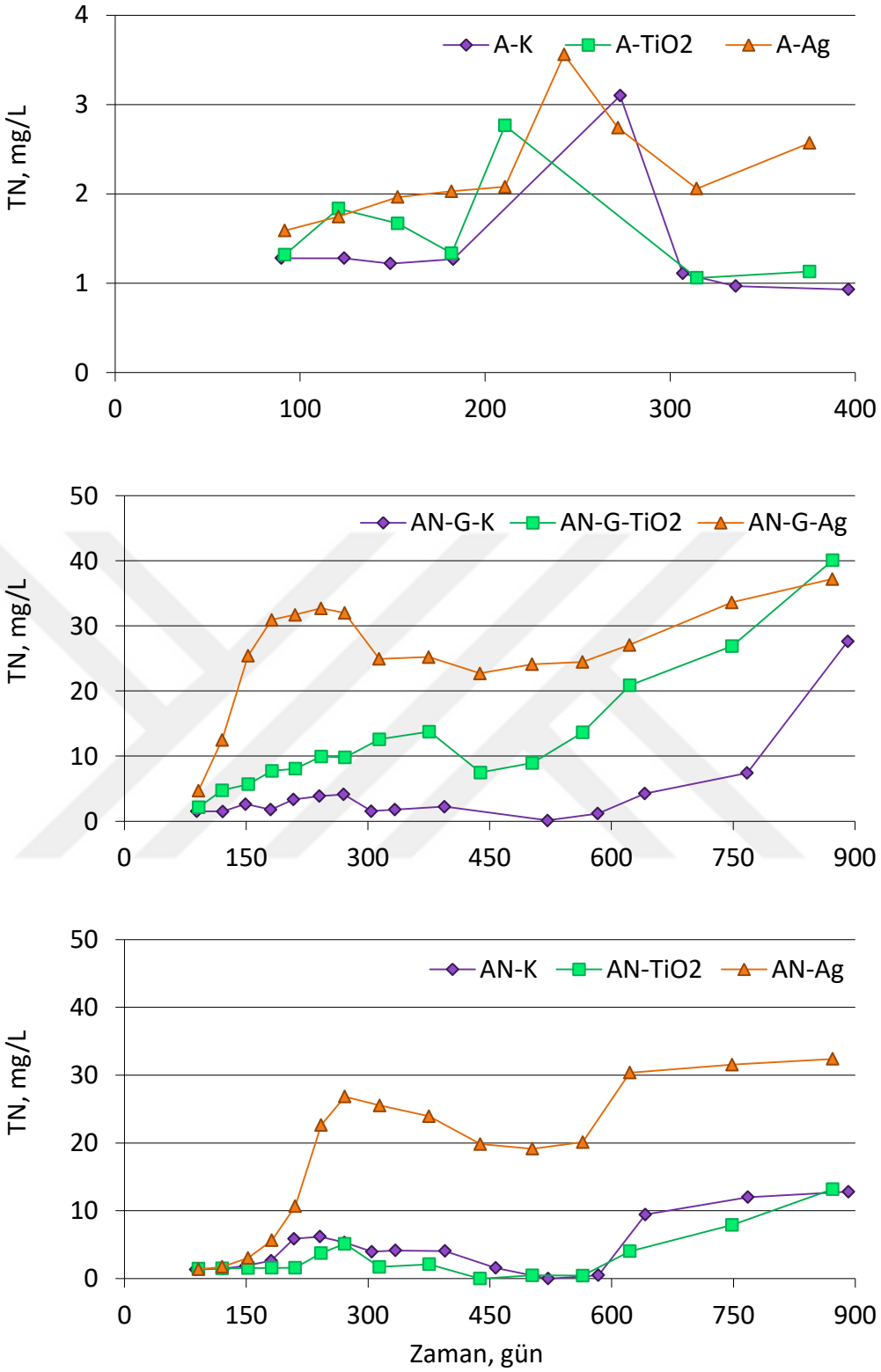
Üç farklı işletme prensibi için de yeraltı suyu maksimum organik kirlilik değerleri Ag nanopartikül içeren reaktörlerde tespit edilmiştir. Bu farklılık, hem Ag nanopartikülün organik kirliliğin taşınımını kolaylaştırmasından hem de geçirimsiz taban sistemlerinde meydana gelebilecek fiziksel değişimlerden kaynaklanabilir.

5.5.6 Toplam Azot (TN)

Aerobik ve anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen toplam azot (TN) analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.58'de verilmiştir.

Aerobik reaktörlerde yeraltı suyu numunelerinde TN konsantrasyonları yapılan tüm ölçümlerde 5 mg/L'nin altında belirlenmiştir. A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinde gerçekleştirilen analizlerde TN konsantrasyonlarının tüm çalışma boyunca 1 – 3 mg/L arasında değiştiği ve reaktörler arasında belirgin bir fark olmadığı belirlenmiştir.

AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörlerinden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen TN analizlerinde ölçülen maksimum değerler yaklaşık olarak sırasıyla 30; 40 ve 40 mg/L civarında belirlenmiştir. AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinden alınan yeraltı suyu numunelerinde ölçülen TN konsantrasyonlarında da benzer bir durum söz konusu olup, bu reaktörlerde çalışma süresince tespit edilen en yüksek TN konsantrasyonları yaklaşık olarak sırasıyla 10; 10 ve 30 mg/L olarak belirlenmiştir.



Şekil 5.58 Reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde TN değerlerinin zamanla değişimi

5.5.7 Alkali Metal Analizleri (Ca, Fe, K, Na)

Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen metal analiz sonuçları Şekil 5.59'de verilmiştir. A-K ve A-TiO_2 reaktörlerinden alınan yeraltı suyu Ca konsantrasyonunun zamanla değişimi benzerlik göstermiştir. Reaktörlerin başlangıçtaki konsantrasyonu 25 mg/L olup, depolama süresince önemli bir değişim olmamıştır. Ancak A-Ag reaktörü yeraltı suyu Ca konsantrasyonu başlangıçta 100 mg/L iken depolama süresince artış göstererek nihai konsantrasyon 150 mg/L olmuştur.

A-K ve A-TiO_2 reaktörü yeraltı suyu Fe konsantrasyonları depolama süresince 0,35 mg/L'nin altında kalmıştır. A-Ag reaktörü için ilk ölçüm 14 mg/L iken, depolama sonunda 20 mg/L'ye artmıştır.

Yeraltı suyu K ve Na konsantrasyon değişimleri A-K ve A-TiO_2 reaktörleri için benzer eğilimlerde gerçekleşmiştir. Depolama süresince her iki reaktör için, K değerleri 15 mg/L'nin altında, Na değerleri 5 mg/L'nin altında kalmıştır. A-Ag reaktörü yeraltı suyu K ve Na değerleri diğer reaktörlerden daha yüksek belirlenmiştir. Bu reaktör için nihai K ve Na konsantrasyonları sırasıyla 21 ve 35 mg/L olarak belirlenmiştir.

Geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu alkali metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi Şekil 5.60'da verilmiştir. AN-G-K reaktörü yeraltı suyu Ca konsantrasyonu 400 günlük depolama süresince 50 mg/L'ye kadar yükselirken, bu tarihten sonra hızla artış göstererek 600 mg/L'ye çıkmış ve depolama sonuna kadar önemli bir değişim olmamıştır. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri için ilk ölçümler sırasıyla 100 ve 200 mg/L olurken, 400 gün boyunca sırasıyla 300 ve 600 mg/L'ye yükselmiştir. Daha sonra hızla düşerek Ca konsantrasyonları sırasıyla 35 ve 300 mg/L belirlenmiştir. Bu tarihten sonra önemli bir değişim olmamıştır.

AN-G-K reaktörü yeraltı suyu başlangıç Fe konsantrasyonu 0,1 mg/L olmuştur ve depolama süresince artış göstererek nihai konsantrasyonu 18 mg/L ölçülmüştür. Nanopartikül ilaveli reaktörler için Fe konsantrasyon değişim eğilimleri benzerlik göstermiştir. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag için sırasıyla başlangıç Fe konsantrasyonları 18 ve 45 mg/L olup, 500 gün boyunca artarak sırasıyla 45 ve 60 mg/L olarak belirlenmiştir.

Reaktörlerin K konsantrasyonları 500 günlük depolama süresince 1-2 mg/L aralığında iken, hızla artarak AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag için sırasıyla 175, 50 ve 75 mg/L'ye yükselmiştir. Depolama sonuna kadar önemli bir değişim olmamıştır.

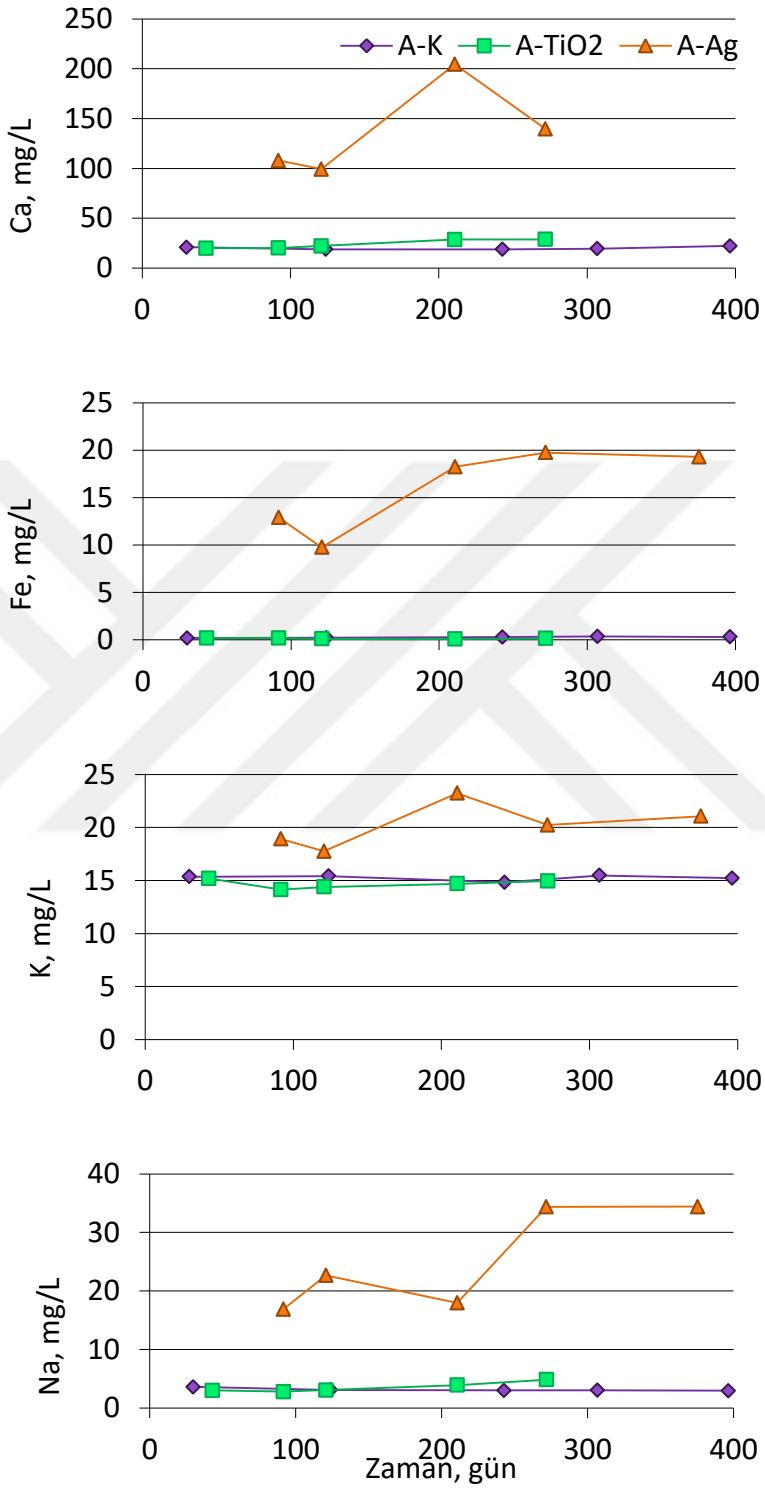
Kontrol reaktörü Na konsantrasyonu 500 gün boyunca 3-20 mg/L aralığında iken, 500 günden sonra artarak 50 mg/L'ye yükselmiş ve depolama sonuna kadar bu değerde kalmıştır. AN-G-T$İO_2$ reaktörü için 500 günlük depolama boyunca Na konsantrasyonu 10 mg/L'den 80 mg/L'ye çıkmıştır. Daha sonra hızla yine 10 mg/L'ye düşmüş ve depolama sonuna kadar bu aralıkta kalmıştır. AN-G-Ag reaktörü başlangıç Na konsantrasyonu 50 mg/L'den 500 gün sonra 190 mg/L'ye çıkmış ve hızlıca başlangıç konsantrasyonuna düşmüştür. Depolama sonuna kadar 50 mg/L olarak ölçülmüştür.

Klasik anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyunda yapılan metal analiz sonuçları Şekil 5.61'de verilmiştir. 400 günlük depolama süresince Ca konsantrasyonları AN-K ve AN-TiO_2 reaktörleri için sırasıyla 100-150 ve 0,5-30 mg/L aralığında kalmıştır. Hızlıca artış gösterek 600 ve 500 mg/L'ye yükselmiştir. Nihai konsantrasyonlar sırasıyla 600 ve 300 mg/L olmuştur. AN-Ag reaktöründe 300 günlük depolama ile 37 mg/L olan konsantrasyon 600 mg/L'ye çıkmıştır. Depolamanın 500. gününde 100 mg/L'ye düşmüştür ve sonrasında önemli bir değişim olmamıştır.

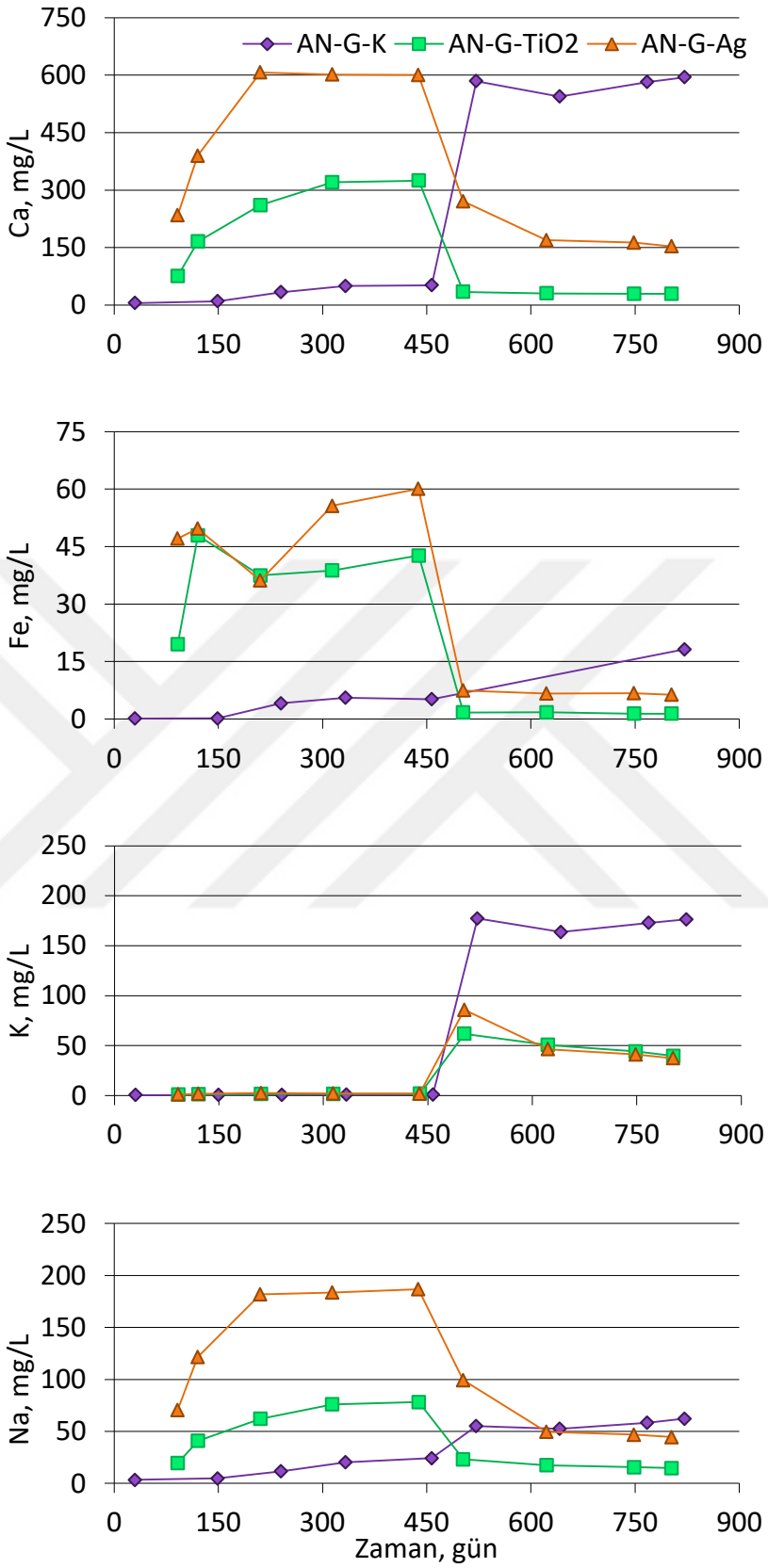
AN-K reaktörü Fe konsantrasyonu başlangıçta 4 mg/L ölçülmüş, 500 günde 42 mg/L'ye kadar yükselmiş, ardından 20 mg/L'ye düşmüş ve nihai konsantrasyonda önemli bir değişim olmamıştır. AN-TiO_2başlangıç Fe konsantrasyonu 0,1 mg/L'den 500 günde 16 mg/L'ye kadar çıkmış, nihai olarak 13 mg/L ölçülmüştür. AN-Ag reaktörü Fe konsantrasyonu başlangıçta 4,5 mg/L olup, 500 gün sonra 54 mg/L olarak ölçülmüş ve ardından hızla düşerek 1 mg/L'nin altında kalmıştır.

Reaktörlerin K ve Na konsantrasyon değişim eğrileri birbirleri ile benzerlik göstermiştir. Reaktörlerin K konsantrasyonları depolamanın 500. gününe kadar 1 mg/L'nin altındayken, hızla artış göstererek AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag için sırasıyla 90, 80 ve 60 mg/L'ye yükselmiştir. Devam eden depolama süresinde yine düşüş göstererek nihai konsantrasyonlar sırasıyla 80, 50 ve 20 mg/L olmuştur. AN-K ve AN-TiO_2 reaktörlerinde 500 günlük periyotta Na konsantrasyon aralığı 10 – 20 mg/L civarında seyretmiştir. 500 günlük depolama sonrası hızla artarak sırasıyla Na konsantrasyonları 220 ve 190 mg/L

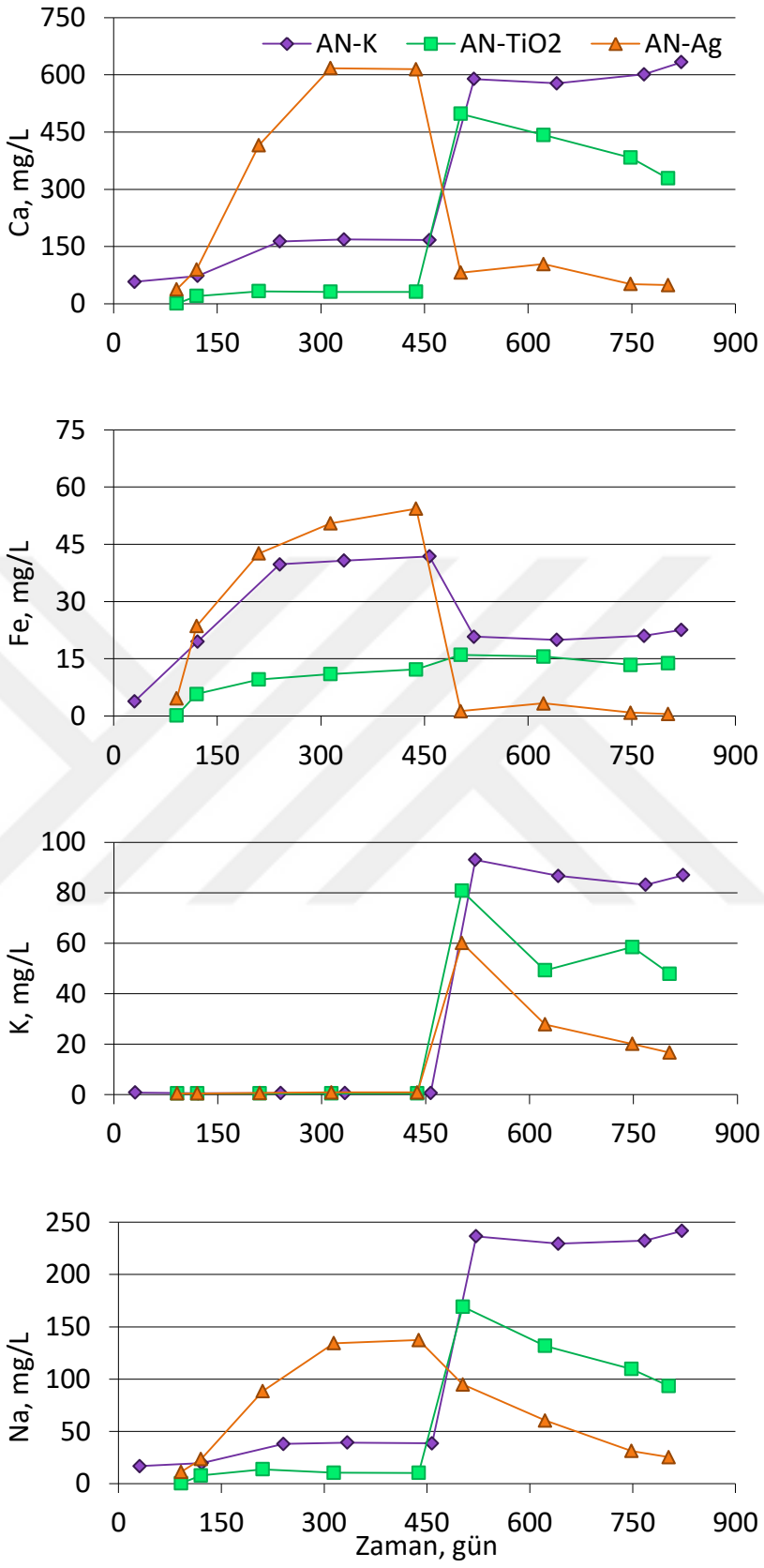
olmuştur. AN-Ag için 100 mg/L'nin üzerine çıkmıştır. Reaktörler için sırasıyla nihai Na konsantrasyonları 240, 95 ve 25 mg/L olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.59 Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5.60 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5.61 Anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

5.5.8 Ağır Metal Analizleri (Ag, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Ti, Zn)

Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde yapılan metal ve ağır metal analiz sonuçları Şekil 5.62'de verilmiştir.

Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde çalışma süresince Cd, Cr, Ti ve Ag konsantrasyonları 0,0001 mg/L'den düşüktür.

Cu konsantrasyonu sadece A-K reaktöründe çalışma süresince 0,1 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür. Ni konsantrasyonu 3 reaktörde de çalışma süresince 1 – 2 mg/L olarak belirlenmiştir. Pb konsantrasyonu, depolama boyunca reaktörlerde 0,05 mg/L'nin altında, Zn konsantrasyonu ise 1 mg/L'nin altında değişen konsantrasyonlarda tespit edilmiştir.

Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde yapılan ağır metal analizlerinin sonuçları genel olarak değerlendirildiğinde konsantrasyonların çalışma süresince oldukça düşük değerlerde olduğu tespit edilmiştir.

Anaerobik biyoreaktör depo sahalarını temsil eden geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen ağır metal analizlerinin sonuçları Şekil 5.63'de verilmiştir.

Çalışma süresince, anaerobik geri devirli reaktörlerin yeraltı suyu Cd, Pb, Ti ve Ag konsantrasyonları 0,0001 mg/L'nin altında kalmıştır.

AN-G-K reaktörü yeraltı suyu Cr konsantrasyonu depolama süresince 0,01 mg/L'nin altında ölçülmüştür. AN-G-TiO_2 için ilk ölçüm 0,04 mg/L iken depolama sonunda 0,01 mg/L'ye düşmüştür. AN-G-Ag reaktörü için depolama boyunca ölçümler 0,02-0,03 mg/L aralığında kalmıştır.

Depolama süresince AN-G-K ve AN-G-TiO_2 reaktörleri yeraltı suyu Cu konsantrasyonu sırasıyla 0,03 ve 0,3 mg/L aralığında kalmıştır. AN-G-Ag reaktörü için ilk ölçüm 2 mg/L olup, 300 gün boyunca salınım göstermiş ve daha sonra 0,1 mg/L'ye düşmüştür. Bu tarihten sonra önemli bir değişim görülmemiştir.

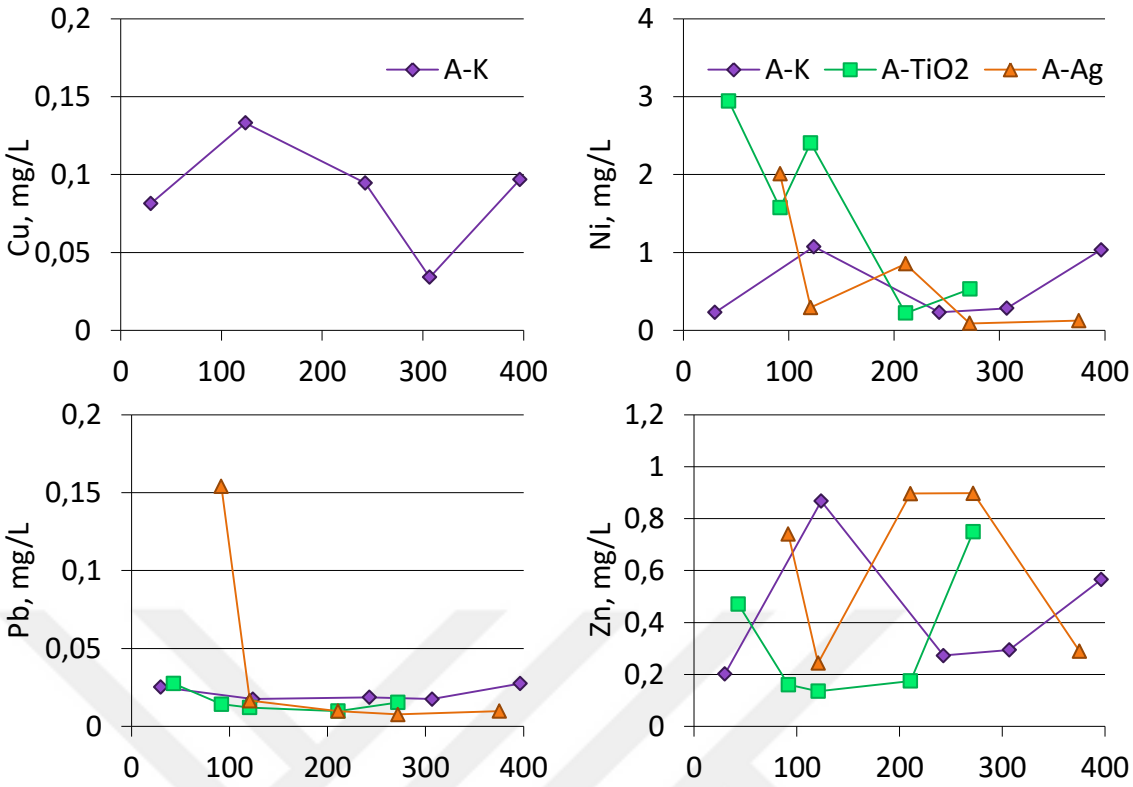
Reaktörlerin Ni konsantrasyon değişimleri benzerlik göstermiştir. AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri için sırasıyla başlangıç konsantrasyonları 1, 0,1 ve 1,5 mg/L olmuştur. İlk 50 günde AN-G-K ve AN-G-Ag reaktörleri için konsantrasyon 0,1-0,2

aralığına düşmüştür. 600 gün sonra reaktörlerin Ni konsantrasyonu artarak 1 – 2,5 mg/L aralığına yükselmiştir. Daha sonra yeniden hızlı düşüşe geçerek nihai konsantrasyonlar sırasıyla 0,1, 0,7 ve 0,35 mg/L olarak belirlenmiştir.

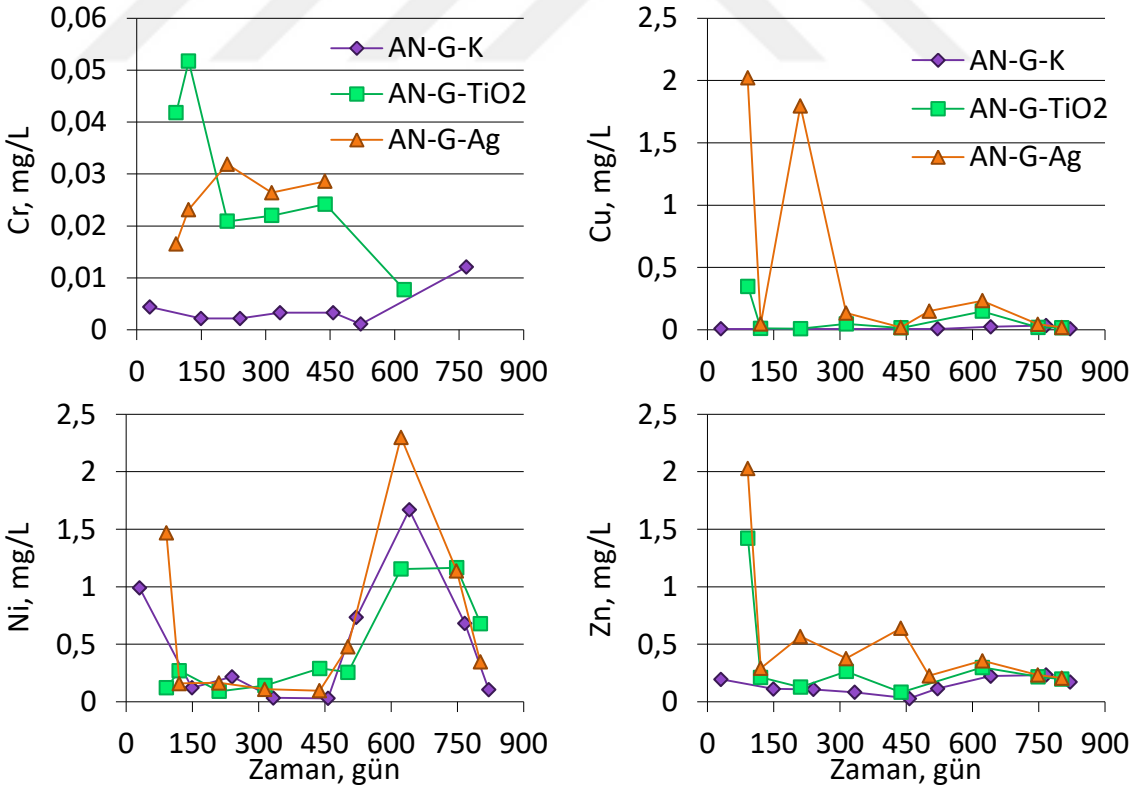
AN-G-K reaktörü Zn konsantrasyonu depolama süresince 0,2 mg/L'nin altında kalmıştır. AN-G-TiO_2 reaktörü başlangıç konsantrasyonu 1,5 mg/L'den 100 günlük depolama sonunda 0,2 mg/L'ye düşmüştür. AN-G-Ag reaktörü için 2 mg/L'den 100 gün sonunda 0,2 mg/L'ye düşmüştür. Depolama sonuna kadar salınım göstermesine rağmen önemli bir değişim olmamıştır.

Klasik anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde gerçekleştirilen ağaır metal analizlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 5.64'de verilmiştir. Cd, Cr, Ti ve Ag konsantrasyonları çalışma süresince 0,0001 mg/L'nin altında belirlendiğinden sonuçlar verilmemiştir.

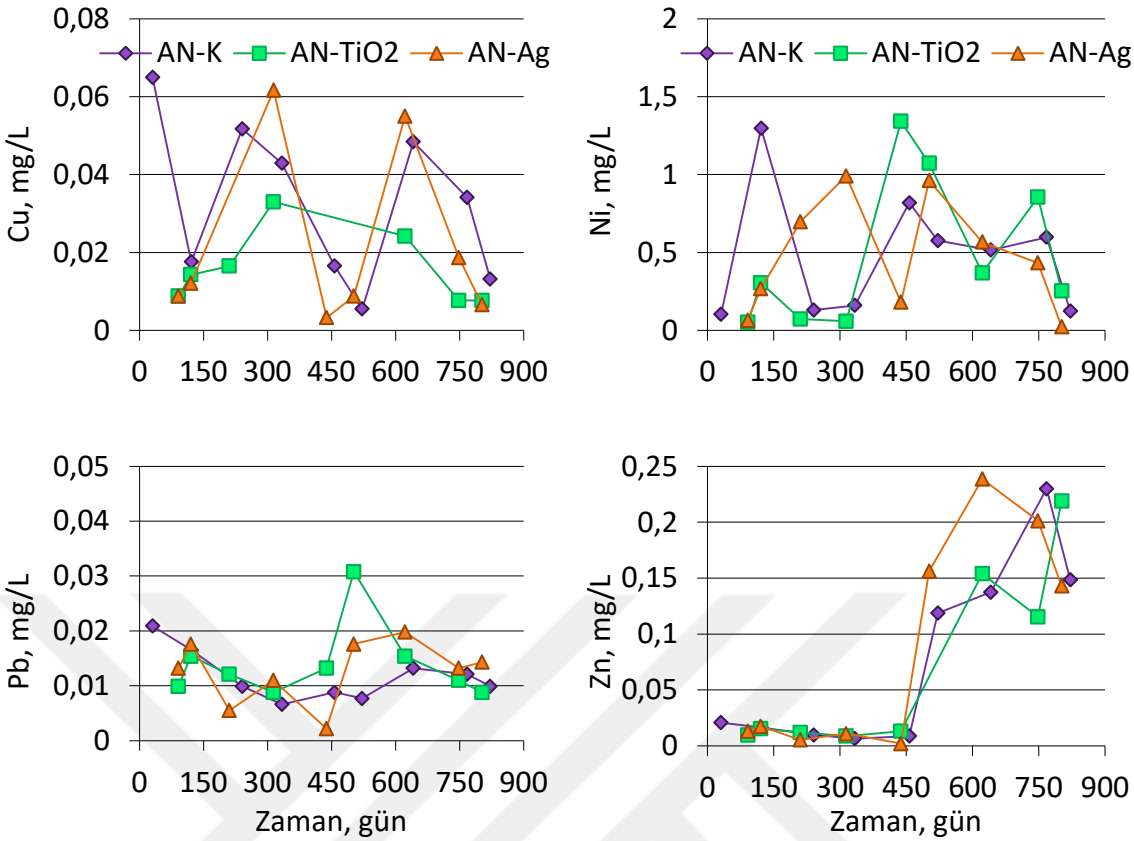
Cu konsantrasyonları tüm reaktörler için depolama süresince salınımlar göstermiş olmakla birlikte yapılan tüm ölçümlerde 0,1 mg/L'nin altında tespit edilmiştir. Depolama süresince reaktörlerin Ni konsantrasyonunun 1,5 mg/L'nin altında salınım gösterdiği belirlenmiştir. Aynı süre içerisinde Pb konsantrasyonu 0,02 mg/L'nin altında kalmıştır. Zn konsantrasyonları ise başlangıçta düşük konsantrasyonlarda belirlenmiş olmakla birlikte 500 günden sonra tüm reaktörlerde artış göstermiş ve 0,1 – 0,2 mg/L mertebelerinde ölçülmüştür.



Şekil 5.62 Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyunda ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5.63 Anaerobik geri devirli reaktörlerden alınan yeraltı suyunda ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi



Şekil 5.64 Anaerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyunda ağır metal konsantrasyonlarının zamanla değişimi

5.5.9 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

Nanopartikül ilavesi yapılan reaktörlerden elde edilen yeraltı suyu numunelerinde taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve (EDS) görüntüleme ve haritalama çalışmaları yapılmıştır. Bu analiz ile Ti ve Ag elementlerinin yeraltı suyuna geçişi üzerine yapılan çalışma sonuçları Şekil 5.65-Şekil 5.70'de verilmiştir.

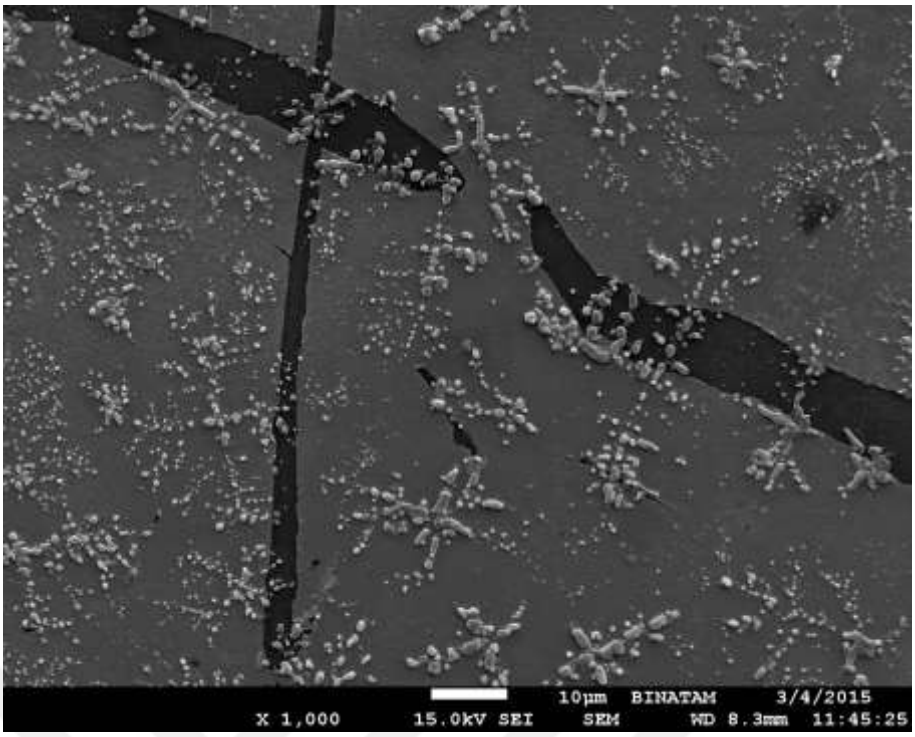
A-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltı suyu numunesinde yapılan analizlerde Ti elementi ağırlık olarak %0,01'den küçük olduğu için miktar olarak belirlenemese de haritalama çalışması ile var olduğu tespit edilmiştir.

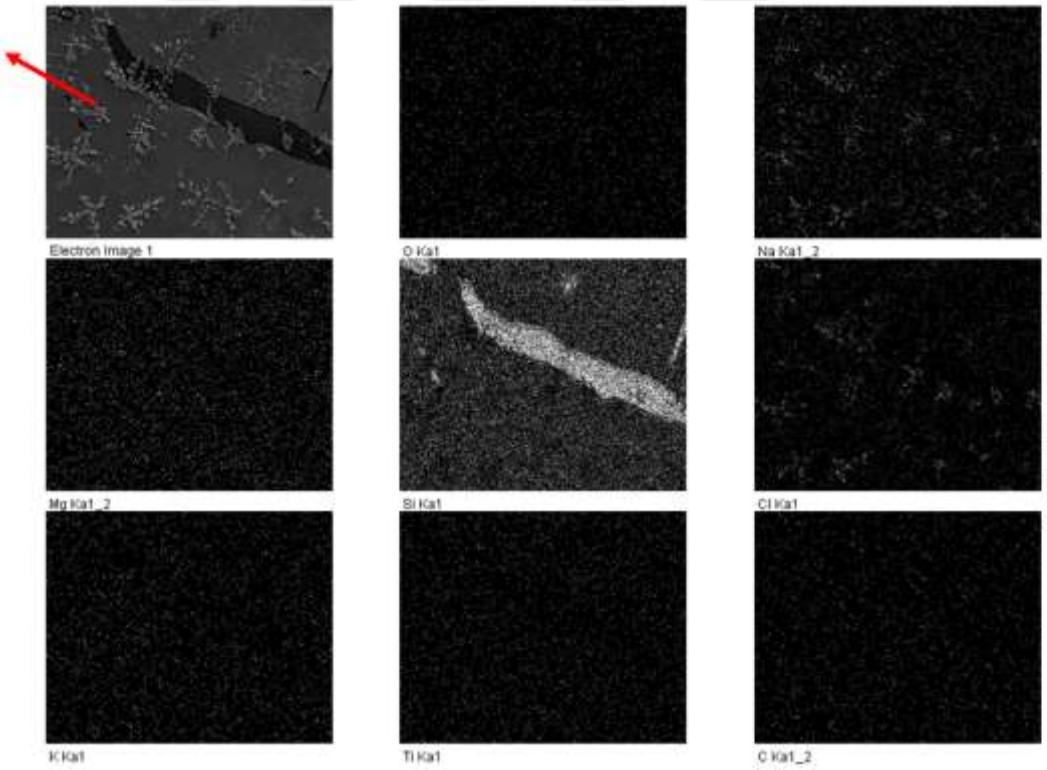
A-Ag reaktöründen elde edilen yeraltı suyu numunesinde yapılan analizlere göre ağırlıkça % 0,09 oranında Ag tespit edilmiştir.

AN-G-TiO_2 reaktöründen alınan numunelerde ağırlıkça % 0,1 oranında Ti belirlenmiştir. AN-G-Ag reaktörlerinden elde edilen numunede ise ağırlıkça % 0,25 oranında Ag tespit edilmiştir.

AN-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltı suyu numunesinde ağırlıkça % 0,46 Ti ve % 0,52 Ag belirlenmiştir.

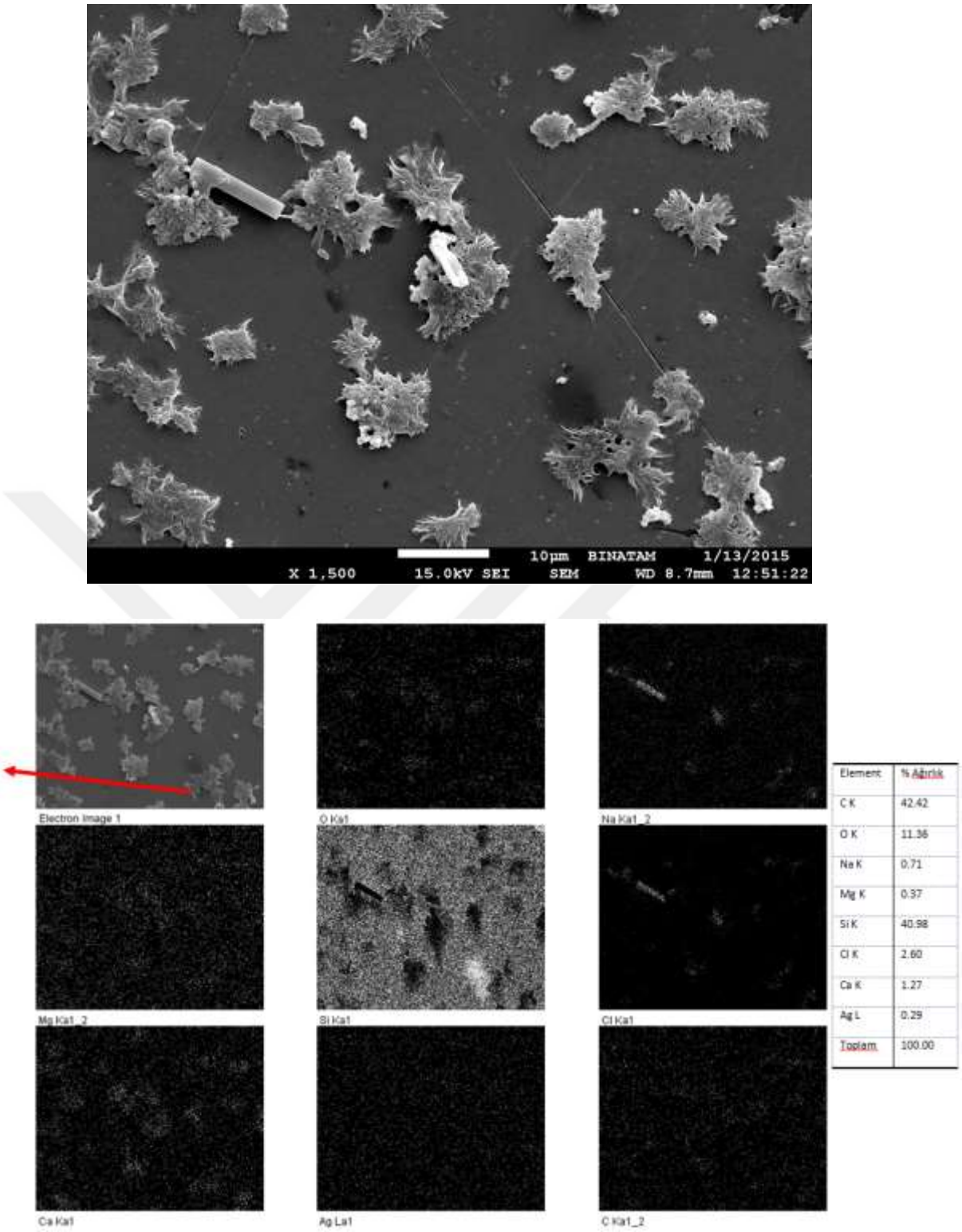
Anaerobik işletilen reaktörlerde yeraltı suyuna hem Ti hem Ag elementlerinin geçişinin aerobik sistemlere göre daha yüksek olduğunu söylemek mümkündür. Ayrıca, klasik anaerobik reaktörlerde yeraltı suyuna Ti ve Ag nanopartikül geçiş ve taşınımı geri devirli olarak işletilen anaerobik reaktörlere göre daha yüksek oranda gerçekleşmiştir. Nanopartiküllerin taşınımı arasında çok önemli bir farklılık olmamakla birlikte, AgNPs'in yeraltı suyuna geçişi TiO_2NPs'e oranla daha kısa sürede ve yüksek oranda olduğu söylenebilir.



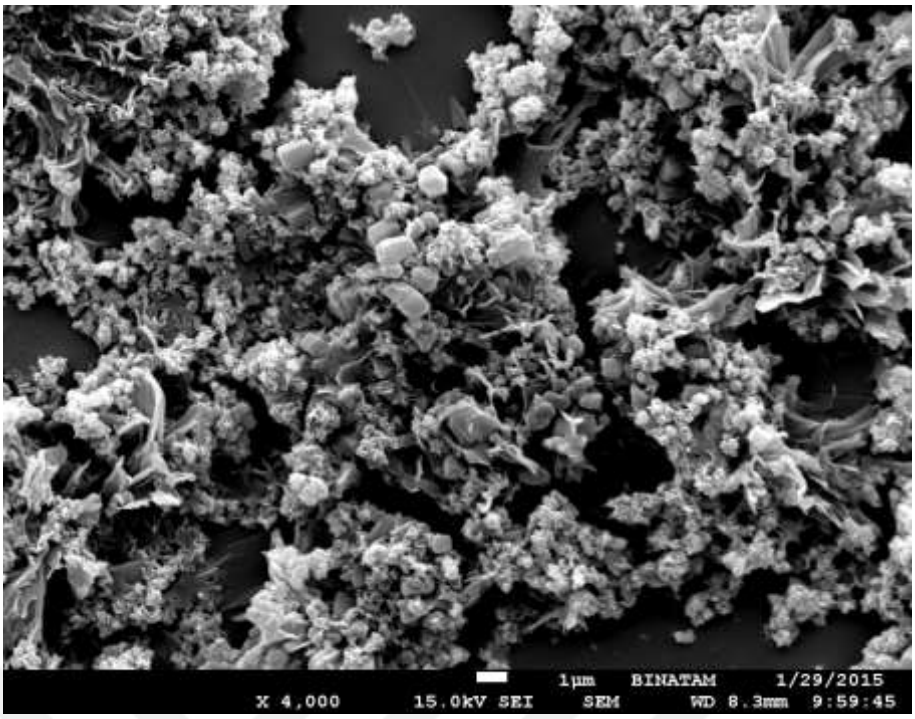


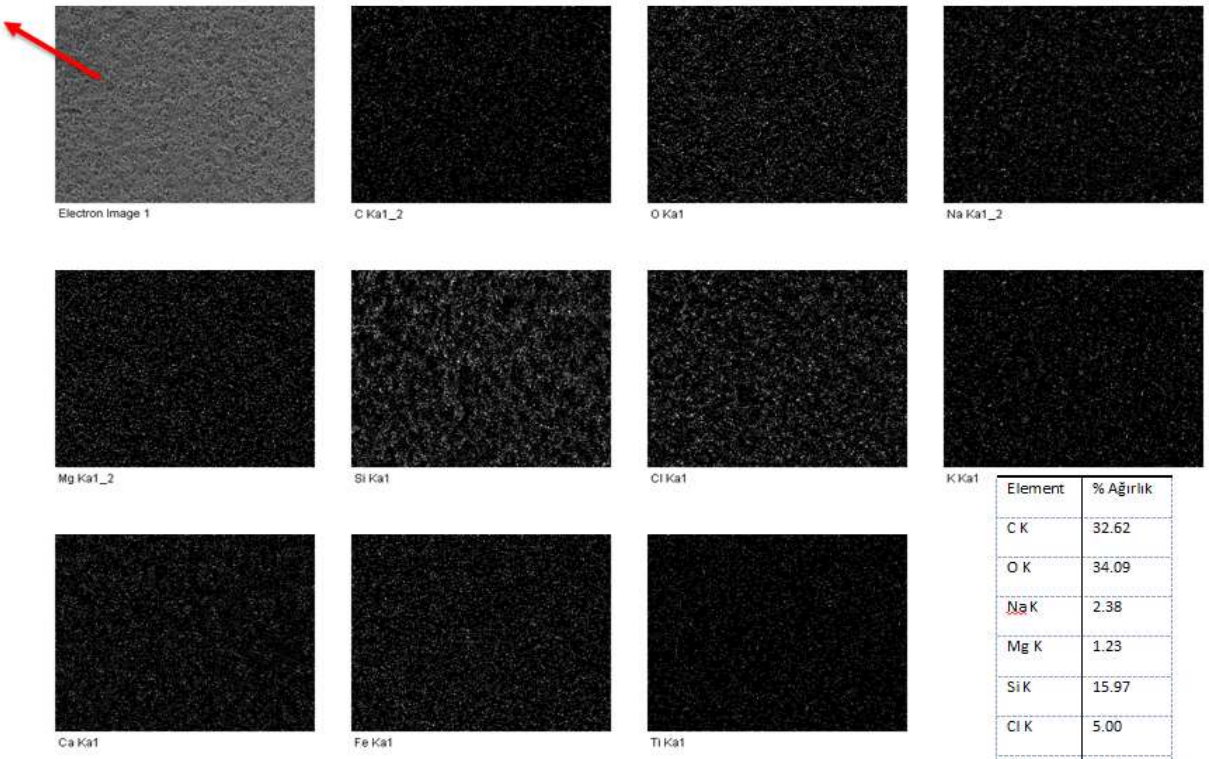
Element	% Ağırlık
C K	45.20
O K	5.49
Na K	1.25
Si K	45.14
Cl K	2.11
Ca K	0.82
Ti K	0.00
Toplam	100.00

Şekil 5.65 A-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri



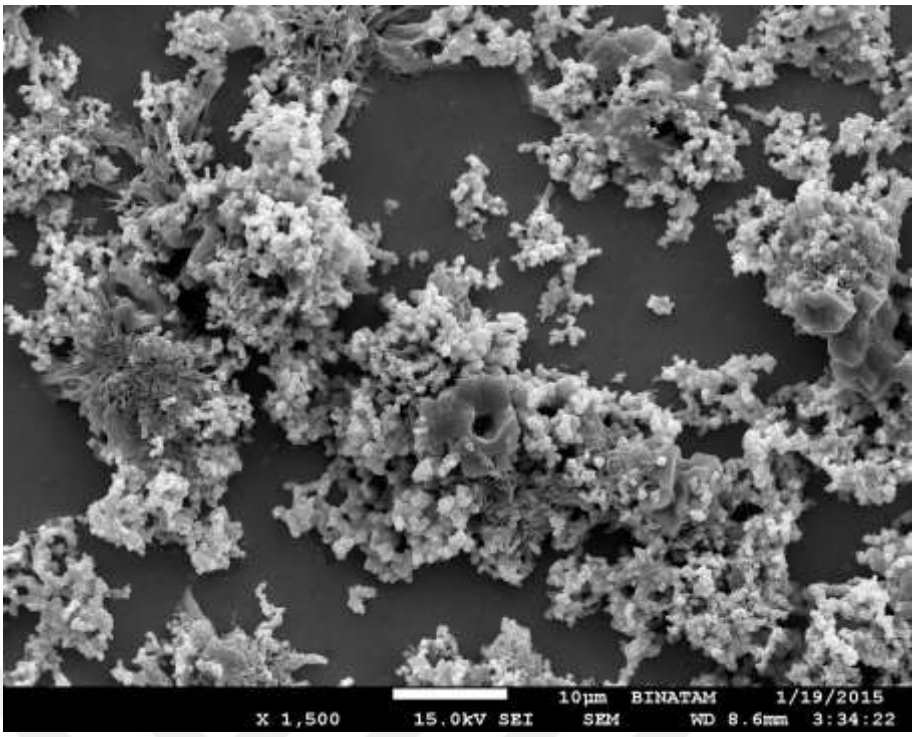
Şekil 5.66 A-Ag reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri

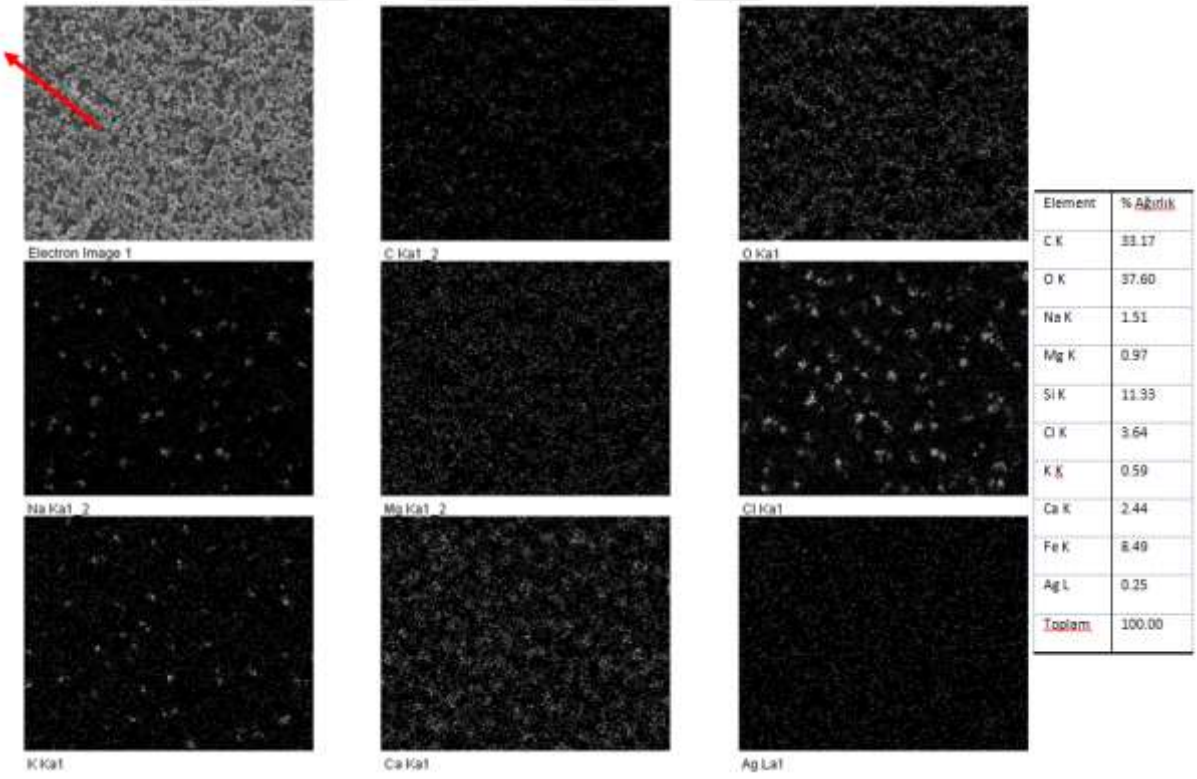




Element	% Ağırlık
C K	32.62
O K	34.09
Na K	2.38
Mg K	1.23
Si K	15.97
Cl K	5.00
K K	0.57
Ca K	2.80
Ti K	0.10
Fe K	5.24
Toplam	100.00

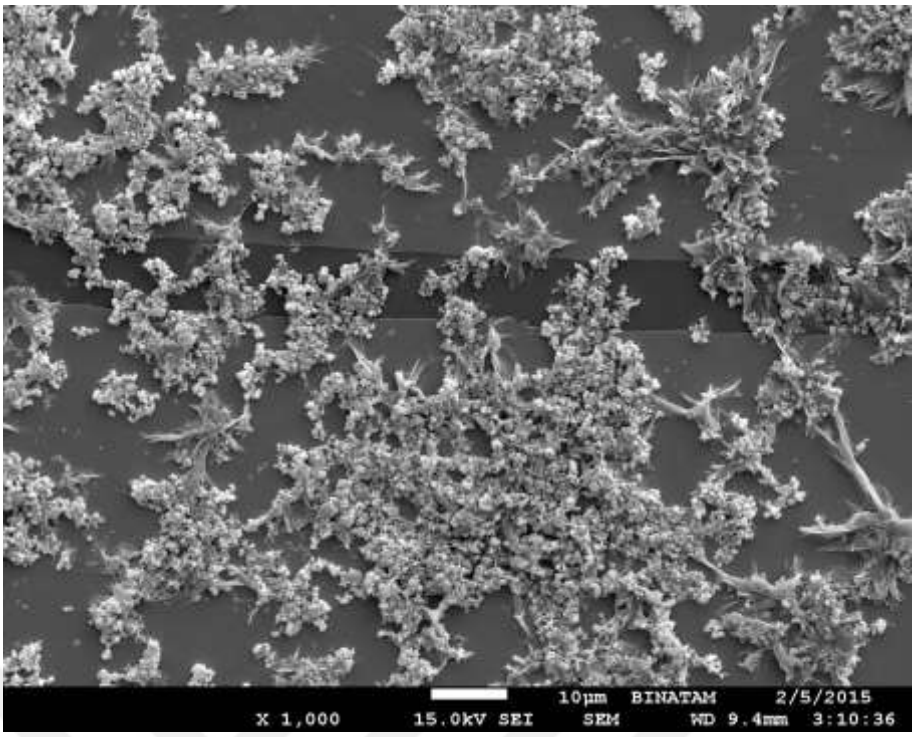
Şekil 5.67 AN-G-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri

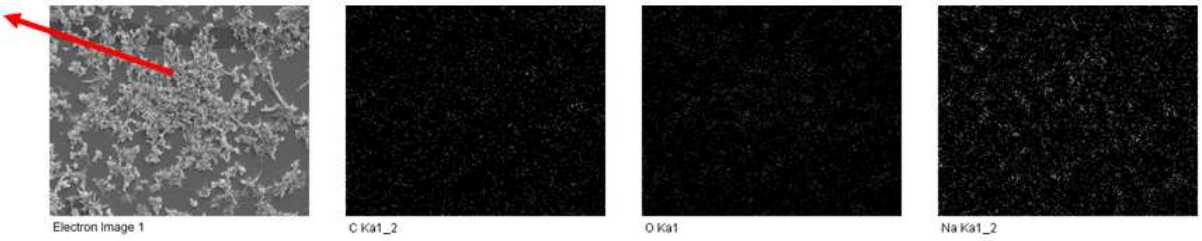


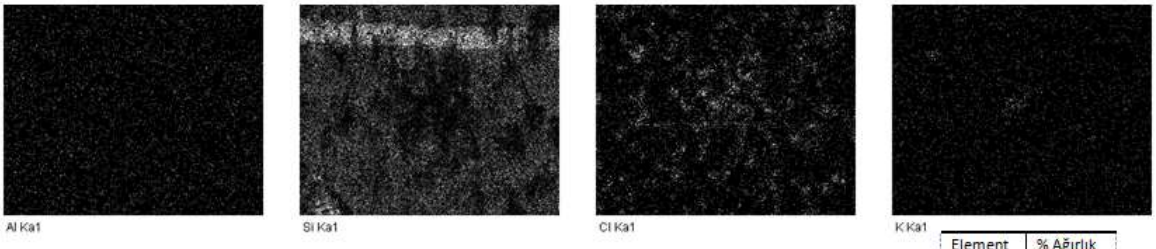


Element	% Ağırlık
C K	33.17
O K	37.60
Na K	1.51
Mg K	0.97
Si K	11.33
Cl K	3.64
K K	0.59
Ca K	2.44
Fe K	8.49
Ag L	0.25
Toplam	100.00

Şekil 5.68 AN-G-Ag reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri



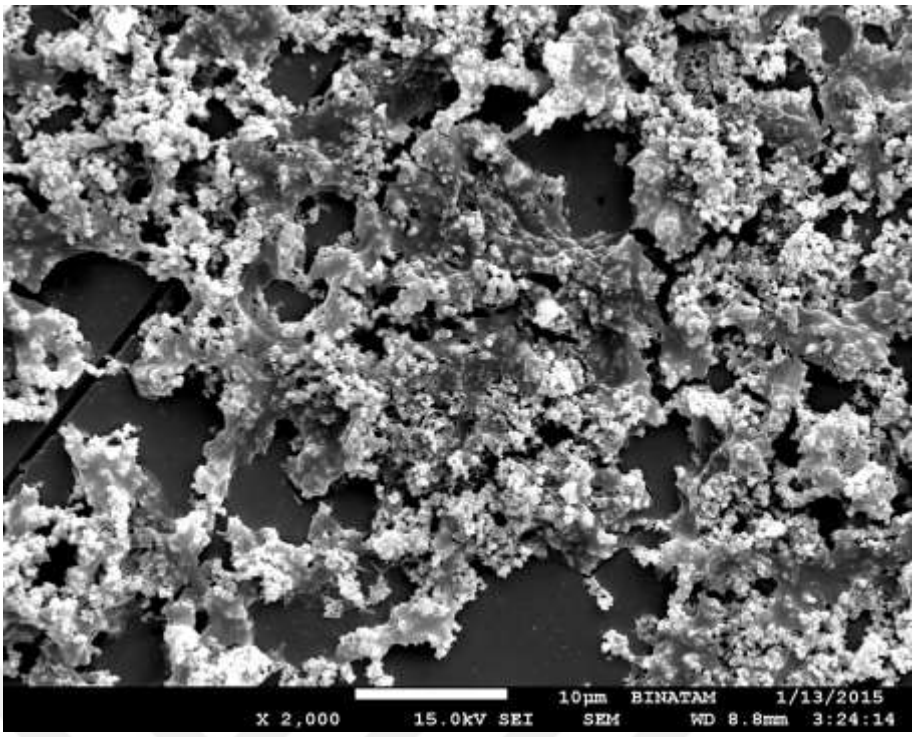


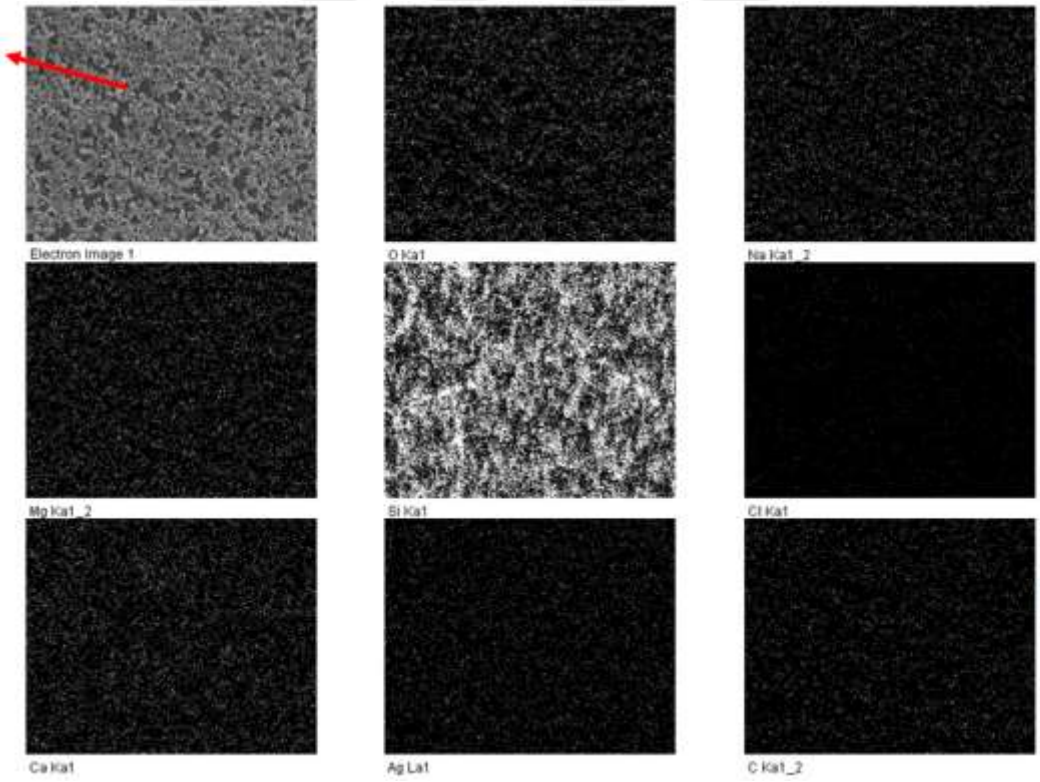




Element	% Ağırlık
O K	31.74
Na K	3.34
Mg K	1.21
Si K	46.33
Cl K	7.81
Ca K	4.26
Ti K	0.46
Fe K	4.85
Toplam	100.00

Şekil 5.69 AN-TiO_2 reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri





Element	% Ağırlık
O K	40.28
Na K	2.53
Mg K	2.04
Si K	30.30
Cl K	5.57
K K	1.09
Ca K	3.10
Fe K	14.56
Ag L	0.52
Toplam	100.00

Şekil 5.70 AN-Ag reaktöründen alınan yeraltısuyu numunelerinde SEM ve EDS görüntüleri

5.6 Depo Gazı Analizleri

Katı atıkların aerobik ve anaerobik ayrışması üzerine nanopartiküllerin etkilerinin incelendiği bu çalışmada reaktörlerde gerçekleştirilen depo gazı ölçüm sonuçları Şekil 5.71-Şekil 5.73'de verilmiştir.

Aerobik reaktörlerde metan oluşumunun engellenmesi ve mikrobiyal faaliyet için gerekli olan oksijenin reaktörler içerisinde her zaman mevcut olması için reaktörlere verilen hava miktarı ile oluşan CO_2 bileşeni kontrol edilmiştir. Aerobik reaktörlerde metan oluşumunu engellemek ve ortamdaki O_2 ve CO_2 miktarlarını literatürde verilen seviyelerde tutmak için reaktörlere verilen hava miktarı ayarlanmıştır. Bu nedenle çıkış gazındaki CH_4 miktarı çalışma süresince tüm reaktörlerde yapılan ölçümlerde % 2'nin altında olduğu tespit edilmiştir. Şekil 5.71'de görüldüğü gibi üretilen CO_2 ile tüketilen O_2 arasında büyük bir uyum vardır. Bu durum ayrışma süresince reaktörlere verilen hava miktarının biyolojik faaliyetin gerçekleşmesi için yeterli olduğunu göstermektedir. Çalışma sonucunda O_2 miktarının atmosferdeki değerlere kadar ulaşması reaktörlerdeki organik maddenin tamamen ayrıştığını göstermektedir. Sızıntı suyu ve katı atık analizleri çerçevesinde yapılan ölçümler de bu durumu doğrulamaktadır.

Bilindiği gibi aerobik şartlar altında atıkların ayrışması prosesinde biyolojik aktivitenin devamlılığını gösteren gaz emisyonları O_2 ve CO_2'tir. Gitipour vd. [114] tarafından gerçekleştirilen çalışmada AgNPs'in kompostlaştırma prosesi üzerine etkisi incelenmiştir. Gitipour vd. [114] mikrobiyal aktiviteyi takip etmek için gaz emisyonlarının değişimine bakarak AgNPs'in O_2 ve CO_2 gaz bileşenleri üzerinde herhangi bir etkisi olmadığını ve Ag nanopartüküllerin çoğunun organik madde yapısına bağlanması sonucu potansiyel toksisitenin indirgendiğini belirtmişlerdir.

Katı atıkların anaerobik ayrışma sürecinde izlenmesi gereken en önemli gaz bileşenlerinden olan CH_4 ve CO_2 ölçüm sonuçları Şekil 5.72 ve Şekil 5.73'de verilmiştir.

Anaerobik geri devirli reaktörlere 200 günlük depolama sonrası metan üretim safhasına geçişin hızlandırılması için anaerobik çamur ilavesi yapılmıştır. Bu ilave ile metan seviyesi yükselmeye başlamıştır. TiO_2 ve Ag nanopartikül ilavesi ile işletilen anaerobik geri devirli reaktörlerde de benzer şekilde kontrol reaktörüne eklenen miktarda anaerobik çamur ilavesi yapılmıştır. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri metan

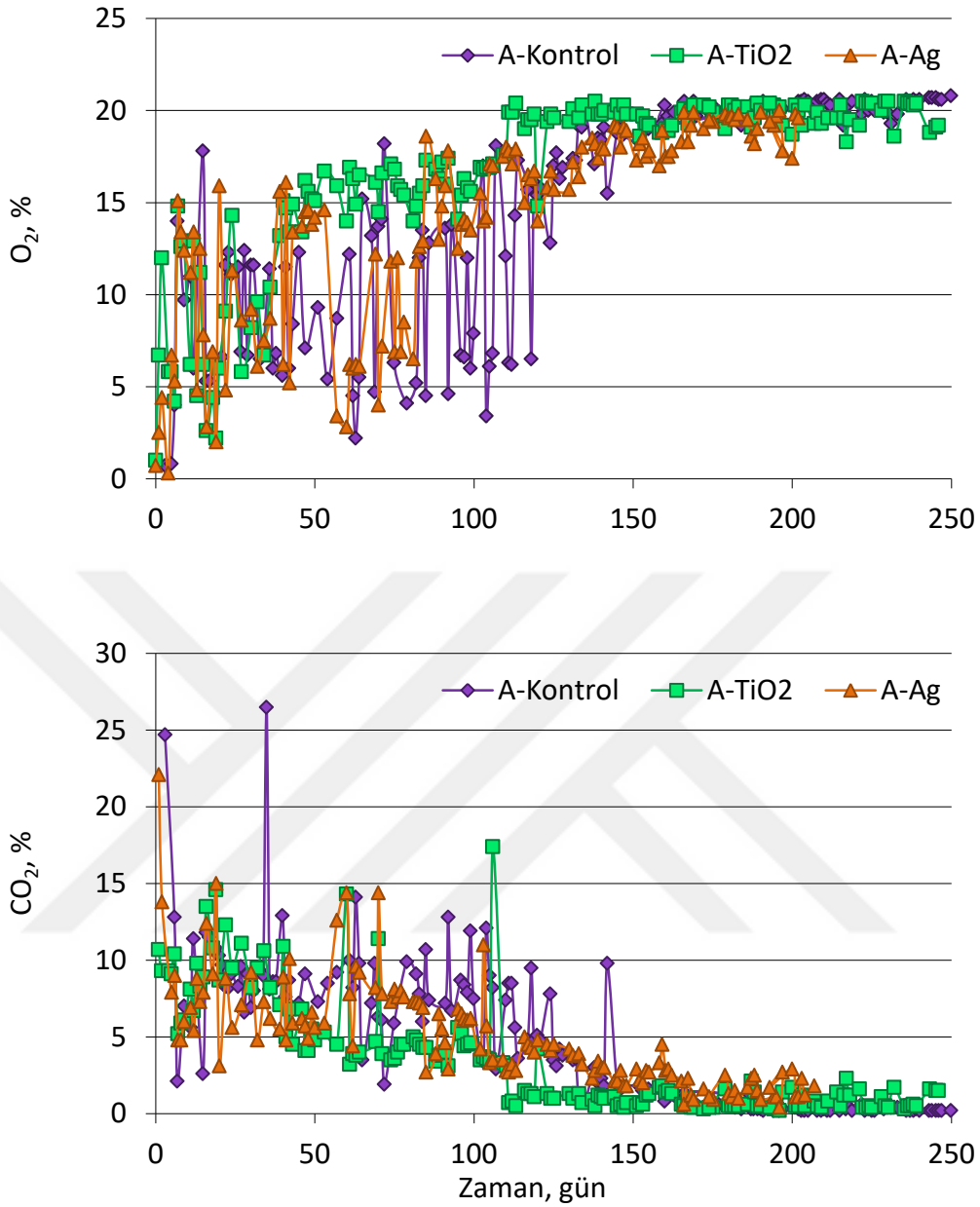
seviyesi bu çamur ilavesi sonrası yükselmeye başlamıştır. Kontrol reaktöründe depolamadan yaklaşık 200 gün sonra, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reakörlerinde ise sırasıyla yaklaşık 250 ve 280 gün sonra depo gazındaki CH_4 miktarları artmaya başlamıştır. 300 günlük depolamadan sonra metan fazına geçiş ile tüm reaktörlerde metan miktarı % 40'ın üzerine çıkmıştır. Kontrol reaktöründe metan miktarı bu aşamadan sonra % 50-60 aralığında kalırken, nanopartikül ilaveli reaktörlerde % 40-50 aralığında değişmiştir.

Klasik anaerobik reaktörlerde depo gazındaki metan miktarının zamanla değişimine bakıldığında, geri devirli reaktörlere benzer bir şekilde 200 günlük depolama sonrası yapılan anaerobik çamur ilavesi sonrası kontrol reaktörünün metan seviyesinde artış gözlemlenmiştir. Klasik anaerobik kontrol reaktöründe metan fazına geçişi hızlandırmak için eklenen anaerobik çamur kadar AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerine de çamur ilave edilmiştir. Depo gazındaki CH_4 miktarı AN-K reaktöründe 200 günden sonra, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinde ise yaklaşık 250 gün sonra yükselmeye başlamış, depolamadan yaklaşık 300 gün sonra ise her üç reaktörde de % 40 mertebelerine yükselmiştir. Bu aşamadan sonra depolamanın 800. gününe kadar metan seviyeleri % 40 – 50 mertebelerinde kalmıştır. Depolama süresince depo gazı içerisindeki CH_4 miktarının zaman zaman azalmasının, mevsimsel değişimler ve reaktör içerisindeki şartlardan kaynaklandığı düşünülmektedir.

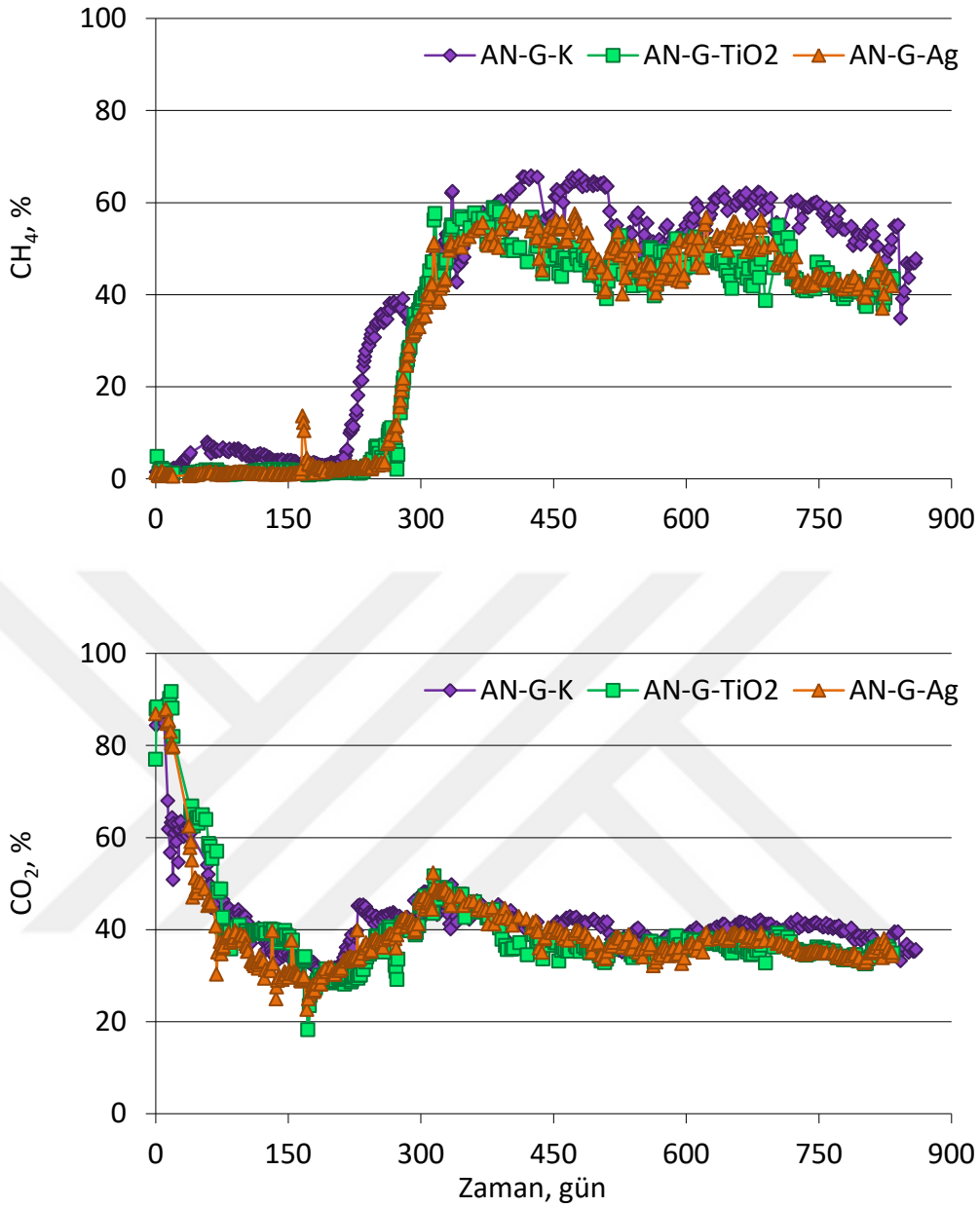
Anaerobik reaktörlerde oluşan gaz içerisindeki CO_2 miktarı başlangıçta her 6 reaktör için % 80 seviyelerine kadar yükselmiş, 75 günlük depolama sonrası her 6 reaktör için aynı oranda düşüş göstererek % 40 seviyelerine kadar düşmüştür. Depo gazının CO_2 bileşeni tüm anaerobik reaktörlerde % 40 mertebelerinde kalmıştır.

Anaerobik biyoreaktörlerde elde edilen depo gazı metan bileşeni, klasik anaerobik reaktörlere oranla sızıntı suyu geri devir uygulaması sayesinde daha yüksektir. Literatürdeki veriler bu çalışmadakilerle uyum içerisindedir. Barlaz ve Reinhart [236], Benson vd. [237] tarafından biyoreaktör olarak işletilen katı atık depolama sahalarında biyogaz üretim potansiyelinin klasik depolama sahalarına göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Demir vd. [238] , tarafından gerçekleştirilen çalışmada sızıntı suyu geri devir uygulamasının metan üretimini ve ayrışma hızını arttırdığı belirtmişlerdir.

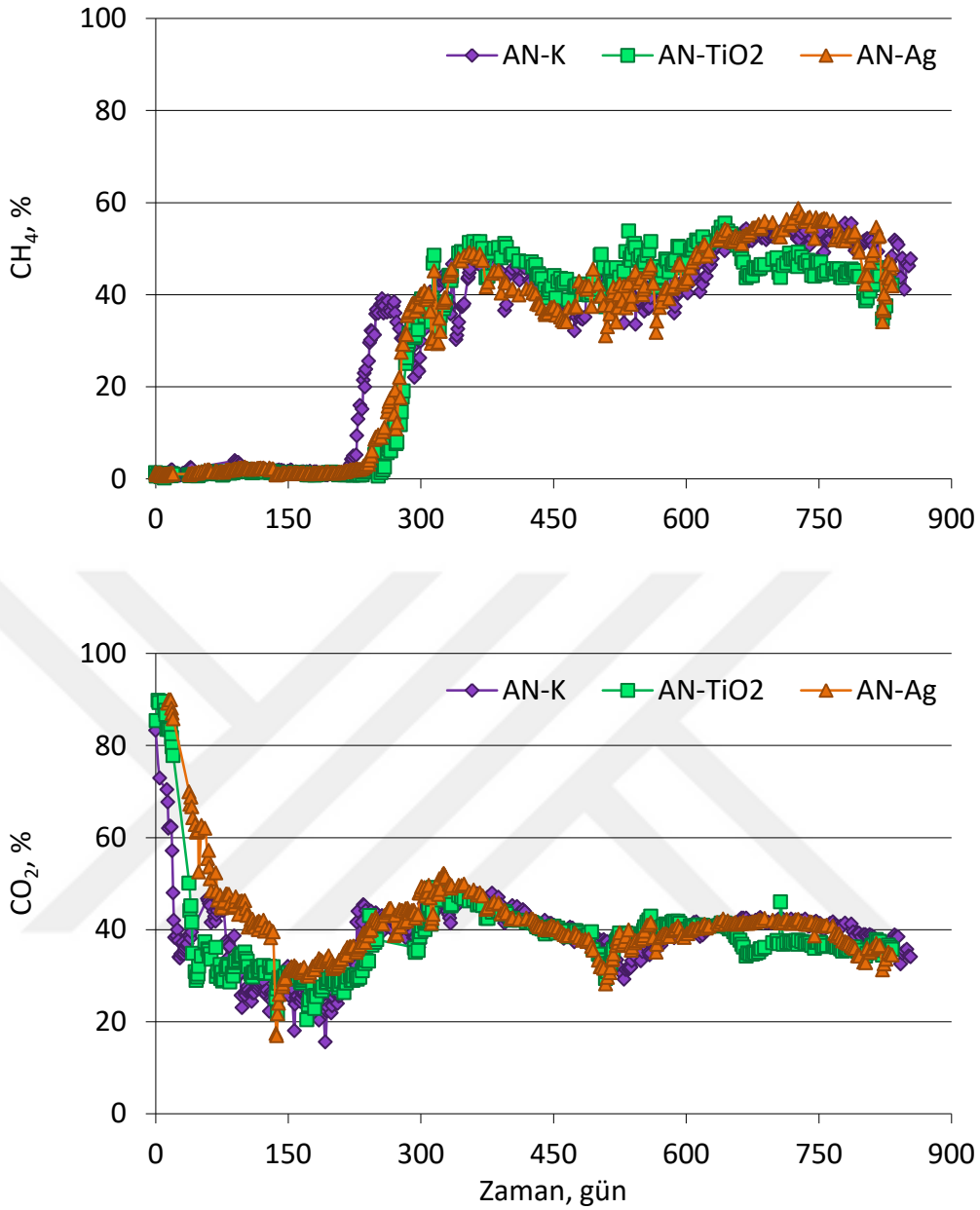
Nanopartiküllerin anaerobik ayrışma proses fazları, atıklardan biyogaz ve metan üretim potansiyeli üzerinde pozitif ya da negatif etkileri olabilmektedir. Anaerobik biyogaz ve metan oluşum miktarları da nanopartikül varlığında dalgalanmalar gösterebilmektedir. Literatürdeki birçok çalışma, bu tez çalışmasında elde edilen verileri desteklemektedir. Yang vd. [111] 10 mg/kg Ag nanopartikül ilavesi yapılan anaerobik biyoreaktörde metan üretiminin kontrol reaktörüne oranla % 77 daha az olduğunu ve 120 günlük ayrışmadan sonra 10 mg/kg Ag nanopartikül içeren anaerobik biyoreaktörde ortalama 4165 mg/L UYA birikimi ile metanojenlerin inhibe olduğunu belirtmişlerdir. Mu vd. [107] yapmış oldukları çalışmada 6, 30 ve 150 mg/g TSS oranlarında TiO_2NPs'in anaerobik bozunma süresince metan üretimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığını belirlemişlerdir. Ayrıca, TiO_2NPs'in anaerobik ayrışma fazlarından hidroliz, asit üretimi ve metanojen fazlarını etkilemediğini raporlamışlardır. Gonzalez-Esteralla vd. [110] TiO_2NPs'in anaerobik ayrışma fazları üzerindeki etkilerini belirlemek için yaptıkları çalışmada 1500 mg/L TiO_2 ve Ag NPs'in herhangi bir etkisi olmadığını ortaya koymuşlardır. Garcia vd. [109] yaptıkları çalışmada hem mezofilik (37 °C) hem termofilik (55 °C) şartlar altında 1120 mg/L TiO_2 nanopartikül varlığında biyogaz üretim potansiyelinin % 10 oranında arttığını ve 170 mg/L Ag nanopartikül varlığında ise herhangi bir farklılık olmadığını açıklamışlardır. Chen vd. [116] çalışmasında 6 ve 150 mg/g TSS oranında TiO_2 nanopartikülün mezofilik şartlar altında anaerobik ayrışma sürecine etkisini araştırmışlar ve kümülatif metan üretimi üzerine herhangi bir etkisi olmadığı görülmüştür. Yang vd. [108] kentsel katı atıklardan biyogaz eldesi üzerine AgNPs'in etkilerini araştırmışlar ve 1 ve 10 mg/kg miktarlarda Ag nanopartikül içeren atık ayrışma proseslerinde metan üretiminin % 20 ve 90 oranında düştüğünü belirlemişlerdir.



Şekil 5.71 Aerobik reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi



Şekil 5.72 Anaerobik geri devirli reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi



Şekil 5.73 Anaerobik reaktörlerde gaz bileşenlerinin zamanla değişimi

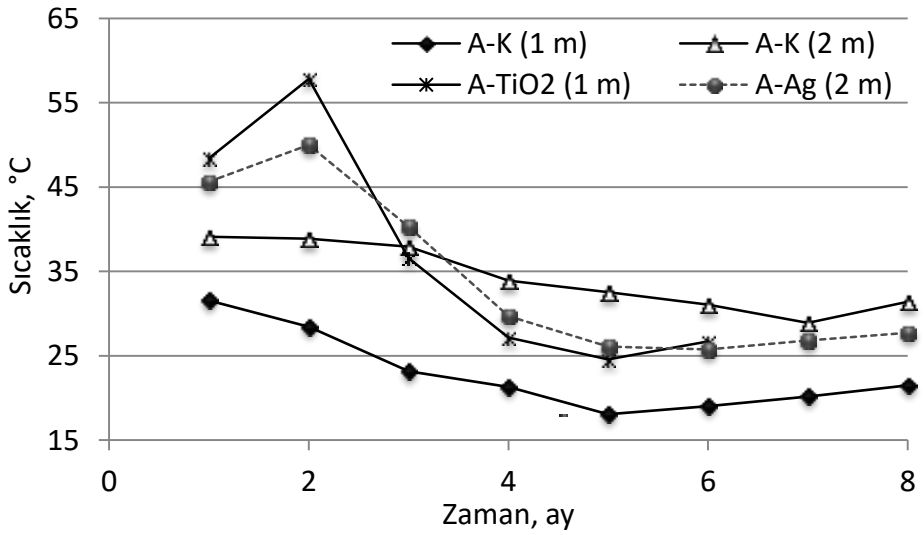
5.7 Atık Kütlesi Sıcaklık Değişimi

Aerobik reaktörler için depo gövdesinde atık sıcaklığının zamanla değişimi Şekil 5.74'de verilmiştir. Kontrol reaktöründe ayrışmanın ilk kademelerinde (ilk 1 ay) sıcaklık her iki derinlikte artarak 1 m derinlikte 33 °C, 2m derinlikte ise 45 °C seviyelerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra kolayca ayrışabilen organik maddelerin tükenmesi sonucunda ayrışma hızı yavaşlamış ve atık kütlesi sıcaklığı düşmeye başlamıştır. 8 aylık işletme

sonunda atık kütlesi sıcaklığı 1 m derinlikte 22 °C ve 2 m derinlikte 33 °C olarak ölçülmüştür.

A-TiO_2 reaktöründe de kontrol reaktöründekine benzer bir eğilim söz konusudur. Bu reaktörde 2 m derinliğindeki prob bağlantı kablosu depolamanın ilk günlerinde kopmuştur ve ölçüm yapılamamıştır. 1 m derinlikte, kolayca ayrışabilen organik maddelerin hızlıca ayrışmasına bağlı olarak atık kütlesi sıcaklık değeri 2 ay sonunda 60 °C' nin üzerine kadar çıkmıştır. Atık ayrışma hızının düşmesine bağlı olarak atık kütlesi sıcaklığı 6 ay sonunda 25 °C'ye kadar düşmüştür.

A-Ag reaktöründe de 1 m derinliğindeki prob bağlantı kablosu depolamanın ilk günlerinde kopmuştur ve ölçüm yapılamamıştır. Bu sebeple, reaktörün 2 m derinliğinden yapılan ölçümlere göre 2 ay sonunda atık kütlesi sıcaklığı maksimum değere (50 °C) ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra atık ayrışma hızının düşüşüne bağlı olarak atık kütlesi sıcaklığı azalarak 8 ay sonunda 27 °C olarak ölçülmüştür.

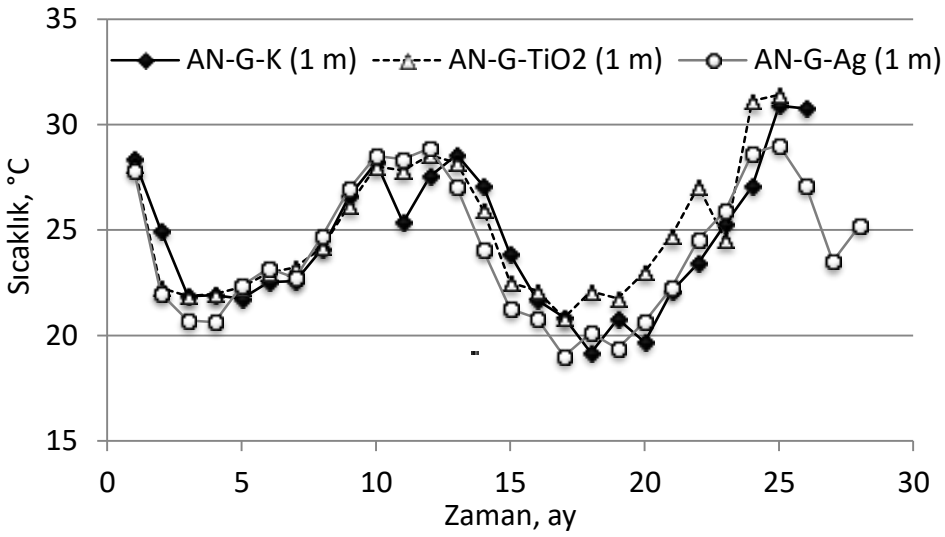


Şekil 5.74 Aerobik reaktörlerin atık kütlesi sıcaklık değişimi

Anaerobik geri devirli reaktörlerde depo gövdesinde zamanla atık kütlesi sıcaklık değişimi Şekil 5.75'de verilmiştir. Anerobik geri devirli reaktörlerde, atık kütlesi sıcaklık değişim aralığı aerobik reaktörlere göre daha kısıtlı olmuştur. AN-G-K reaktöründe depolamanın başından itibaren atık kütlesi sıcaklığı 20 – 30 °C aralığında tespit edilmiştir. 7. aydan sonra metanojenik faza geçişi hızlandırmak için yapılan anaerobik çamur ilavesi ise atık kütlesi sıcaklığı artarak 30 °C'ye yükselmiştir. 15. aydan sonra

anaerobik ortamın oluşumuna bağlı olarak atık kütlesi sıcaklığı azalmış ve 20. ayda 20 °C'ye düşmüştür. Bu aşamadan sonra depo gövdesi sıcaklığında önemli bir değişim olmayıp, mevsimsel salınımlar gözlemlenmiştir.

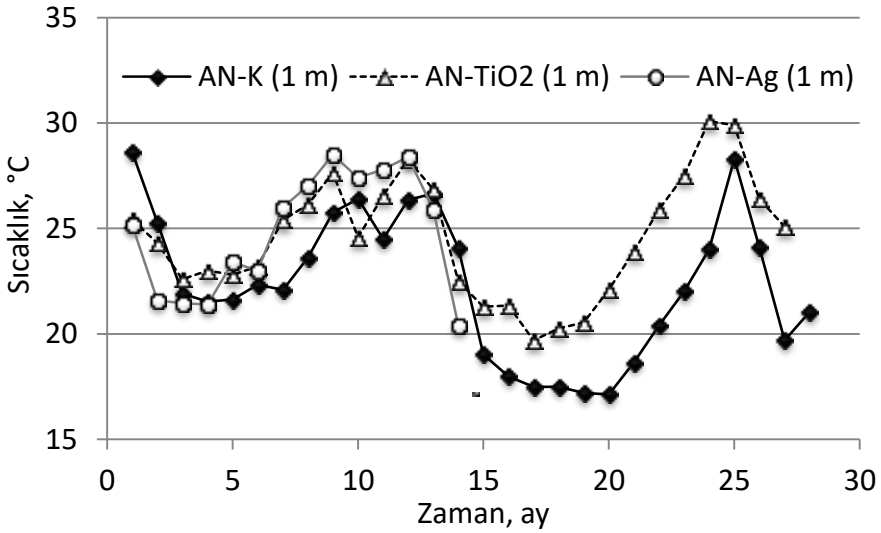
AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri atık kütlesi sıcaklık değişimi AN-G-K reaktörü ile benzer bir salınım göstermiştir. AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörlerinin 2 m derinlikteki sıcaklık ölçüm probları bağlantı kablosu sırasıyla 17. ve 5. ayda kopmuştur ve 1 m derinlikten ölçüm alınmaya devam edilmiştir. Reaktörlere yapılan çamur ilavesi ile AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri atık kütlesi sıcaklığı 10. aydan sonra yaklaşık 28 °C'ye kadar artmıştır. Kolayca ayrışabilen organik madde miktarının azalması ve anaerobik ortam oluşumu sebebiyle 14. aydan itibaren sıcaklık 20 °C'ye kadar düşmüştür. Bu aşamadan sonra yapılan ölçümlerde mevsimsel salınımların etkisi var olmuştur.



Şekil 5.75 Anaerobik geri devirli reaktörlerin atık kütlesi sıcaklık değişimi

Şekil 5.76'da anaerobik reaktörlerde depo gövdesi sıcaklığının zamanla değişimi görülmektedir. Üç anaerobik reaktörün depo gövdesi sıcaklık değişimleri birbirleri ile benzer özellikler göstermiştir. Depo gövdesinde var olan oksijen aerobik ayrışma ile tüketildikten sonra atık kütlesi sıcaklıkları düşmeye başlamıştır. Her üç reaktör için yaklaşık 20 °C'ye kadar olan bu düşüş 5. aydan sonra artmaya başlamış ve reaktörlere yapılan anaerobik çamur ilavesi ile yaklaşık 28 °C'ye kadar yükselmiştir. Bu aşamadan sonra anaerobik şartların meydana gelmesi ve kolayca ayrışabilen organik maddenin tükenmesi ile atık kütlesi sıcaklıkları azalmış, 15. ay itibari ile yaklaşık 20 °C'ye kadar

düşmüştür. Bu aşamadan sonra 20 – 30 °C aralığında mevsimsel salınımlar olduğu belirlenmiştir.

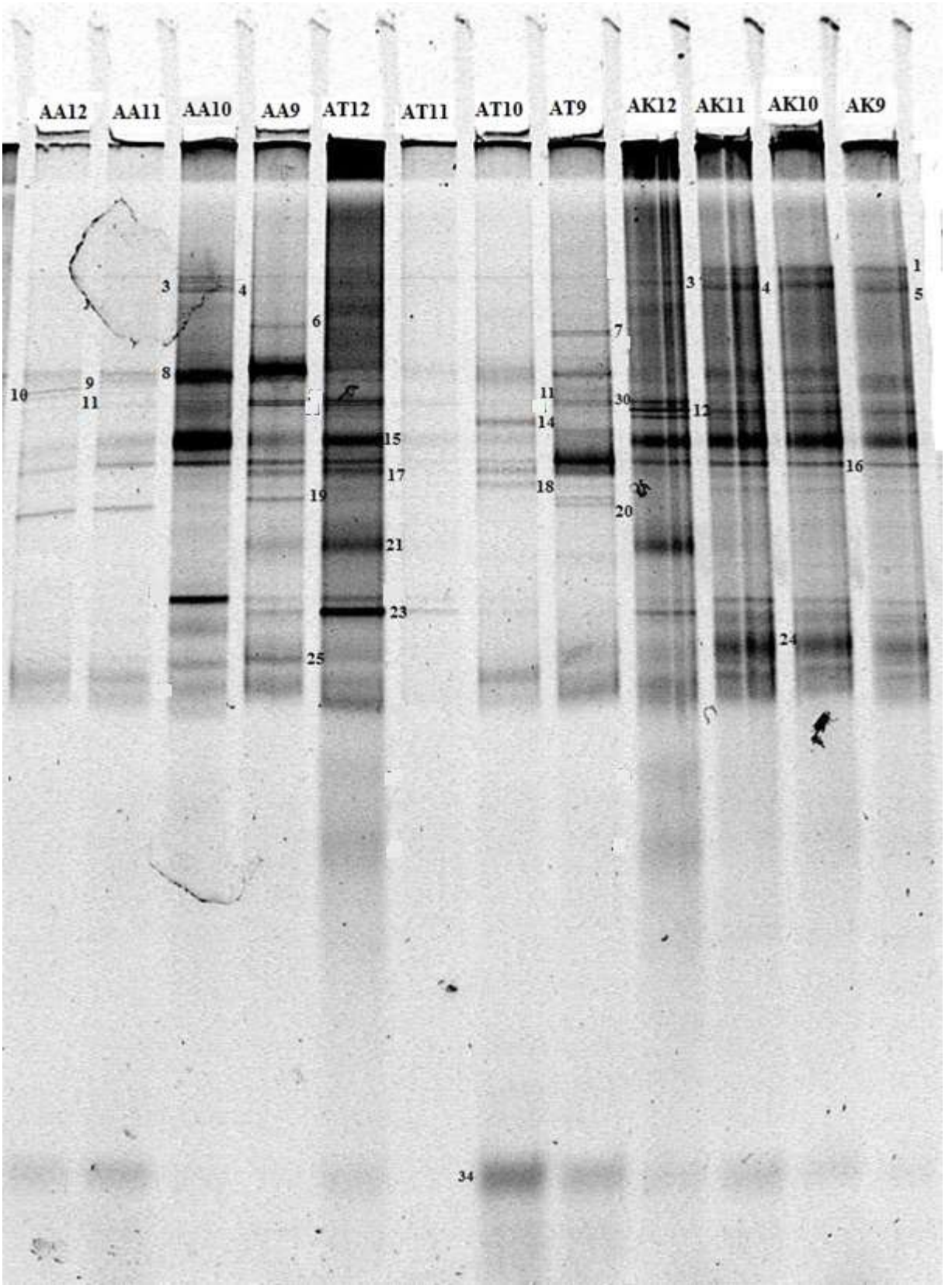


Şekil 5.76 Anaerobik reaktörlerin atık kütlesi sıcaklık değişimi

5.8 Mikrobiyal Tür Analizleri

5.8.1 Aerobik Mikrobiyal Tür Analizleri

Aerobik reaktörlerden alınan sızıntı suyu numunelerinde gerçekleştirilen mikrobiyal tür çalışmaları sonucu bakteriyel türlerin değişimini gösteren DGGE profili Şekil 5.77'de, DGGE profili gösterilen sızıntı suyu numunelerine ait bilgiler ise Çizelge 5.2'de verilmiştir. Mikrobiyal tür tayini çalışmalarında sızıntı suyu numunelerinde toplam 22 farklı suş tespit edilmiştir. Her bir band için belirlenen en yakın suşlara ait bilgiler Çizelge 5.3'de verilmiştir.



Şekil 5.77 Aerobik reaktörlerden alınan sızıntı suyunda bakteriyel türlerin DGGE profili (%40-60)

Çizelge 5.2 DGGE profili gösterilen sızıntı suyu numunelerine ait bilgiler

Numune İsmi	Numune Türü	Reaktör	Numune Tarihi
AK9	SS	A-K	02.08.2013
AK10	SS	A-K	07.10.2013
AK11	SS	A-K	09.12.2013
AK12	SS	A-K	12.05.2014
AK13	SS	A-K	02.08.2013
AK14	SS	A-K	07.10.2013
AK15	SS	A-K	09.12.2013
AK16	SS	A-K	12.05.2014
AT9	SS	A-TiO_2	23.09.2013
AT10	SS	A-TiO_2	30.10.2013
AT11	SS	A-TiO_2	09.12.2013
AT12	SS	A-TiO_2	12.05.2014
AT13	SS	A-TiO_2	23.09.2013
AT14	SS	A-TiO_2	30.10.2013
AT15	SS	A-TiO_2	09.12.2013
AT16	SS	A-TiO_2	12.05.2014
AA9	SS	A-Ag	23.09.2013
AA10	SS	A-Ag	30.10.2013
AA11	SS	A-Ag	09.12.2013
AA12	SS	A-Ag	12.05.2014
AA13	SS	A-Ag	23.09.2013
AA14	SS	A-Ag	30.10.2013
AA15	SS	A-Ag	09.12.2013
AA16	SS	A-Ag	12.05.2014

Çizelge 5.3 Sızıntı suyu numunelerinden elde edilen DGGE bandlarına ait en yakın mikrobiyal türler

Band Numarası	Bakteri Türü	Accession No.	Benzerlik, %
1	Sulfurovum sp.	NR_074503.1	92
3	Clostridium carboxidivorans	NR_104768.1	86
4	Sulfurovum aggregans	NR_126188.1	97
5	Nitratifractor salsuginis	NR_074430.1	89
6	Clostridium formicaceticum	NR_117711.1	86
7	Halothiobacillus neapolitanus	NR_074679.1	88
8	Parapedobacter composti	NR_108385.1	89
9	Sphingobacterium wenxiniae	NR_108640.1	83
10	Segetibacter aerophilus	NR_114296.1	87
11	Taibaiella koreensis	NR_133876.1	93
12	Clostridium sticklandii	NR_102880.1	84
15	Parabacteroides goldsteinii	NR_113076.1	89
16	Parabacteroides merdae	NR_041343.1	88
17	Solitalea canadensis	NR_074099.1	88
18	Lutaonella thermophila	NR_044451.1	86
19	Petrimonas sulfuriphila	NR_042987.1	94
20	Proteiniphilum acetatigenes	NR_043154.1	93
21	Tissierella creatinini	NR_117155.1	96
23	Youngiibacter fragilis	NR_118108.1	96
24	Cloacibacillus porcorum	NR_109636.1	92
25	Advenella faeciporci	NR_113190.1	97
30	Pseudomonas boreopolis	NR_040801.1	87

Sulfurovum sp. çubuk şeklli mikroaerobik bir bakteri türüdür. Kemoliototrofik olarak çoğalmakta ve hidrojen, sülfür bileşikleri, nitrat ve oksijen gibi çok sayıda elektron verici ve alıcıyı kullanabilmektedir. Optimum büyüme pH = 6 ve 55 ^{o}C sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Yapılan çalışmalarda genellikle desülfirizasyon ve denitrifikasyon proseslerinde çeşitli ortamlardan izole edilen bu tür kullanılmıştır. Xu vd. [239] tarafından gerçekleştirilen çalışmada ototrofik desülfirizasyon ve denitrifikasyon proseslerinde pH'nın elementel sülfür giderimi ve mikrobiyal türler üzerine etkilerini araştırdıkları çalışmada *Sulfurovum sp.*'nin nitrat gideriminde etkin olduğu ifade edilmiştir. *Sulfurovum aggregans* türü de benzer özellikler taşımaktadır.

Clostridium carboxidivorans asetojenik bir bakteri olup asetat, etanol, bütanol ve bütirat üretmektedir. Ototrof olarak H_2, CO_2 veya CO ile, kemoorganotrofik olarak ise basit şekerler ile çoğalabilmekte ve metabolizma ürünleri olarak asetat, etanol, bütanol ve butirat oluşturmaktadır [240]. Yapılan çalışmalarda bu türün tarımsal alanlardaki

lagünlerden, doğal arıtma alanlarının sedementlerinden ve yüksek organik içeriğe sahip atıksuların arıtıldığı tesislerden izole edildiği bildirilmiştir [240], [241].

Aerobik biyoreaktör depo sahalarının en önemli avantajı, sızıntı suyunun en önemli kirletici bileşenlerinden olan azotun gideriminin mümkün olmasıdır. Alınan sızıntı suyu numunelerinde *Nitratifractor salsuginis* türünün bulunması, ortamda havalandırmanın kesikli olarak çalıştırılması sonucu denitrifikasyon prosesinin gerçekleştiğinin önemli bir göstergesidir. Yapılan çalışmalarda bu türün çevresel ortamlarda yaygın bir şekilde bulunduğunu ve denitrifikasyonun gerçekleştirilmesinde etkili olduğunu ifade etmektedir [242], [243].

Clostridium formicaceticum türü gram pozitif bir bakteridir. Yapılan çalışmalarda depo sahalarından oluşan sızıntı suyundan izole edildiği bildirilmiştir. Ayrıca çok sayıda endüstriyel atıksu arıtma tesisi ve arıtma çamurunda da bu türün bulunduğu ifade edilmektedir [244].

Halothiobacillus neapolitanus Proteobacteria ailesinin bir türüdür. Zorunlu aerobik bakteriler olup yüksek tuz konsantrasyonlarında yaşamlarını sürdürebilmektedirler. *Halothiobacillus* türleri global karbon ve sülfür döngüsünde önemli bir rol oynamaktadır. 28 – 32 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda ve pH 6,5 – 6,9 aralığında çoğalabilmektedirler. İlk olarak Asano vd. [245] tarafından gerçekleştirilen çalışmada sığır gübresi kompostunda sülfür oksitleyen bu türe rastlanmıştır.

Parapedobacter composti türü, Kim vd. [246] (2010) tarafından pamuk atıklarının kompostlaştırılmasında izole edilmiştir. pH 6 – 8 aralığında ve 15 – 45 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda faaliyetlerini sürdürebilmektedir. *Sphingobacterium wenxiniae* gram negatif, hareketsiz, spor oluşturmayan bir bakteridir. 8 – 40 ^{o}C sıcaklıklarda ve 5 – 10 arasındaki pH değerlerinde canlılığını sürdürebilmektedir. Yapılan çalışmalarda bu türün topraki kompost ve arıtma çamurundan izole edildiği bildirilmiştir [247], [248], [249].

Segetibacter aerophilus, gram negatif, hareketsiz, spor oluşturmayan çubuk şekilli bir organizmadır. Genel olarak havada toz içerisinde, ormanlık alanlardaki veya parklardaki toprak yüzeyine yakın bölgelerde ve ağaç yığınları içerisinde izole edildiğine dair çeşitli çalışmalar gerçekleştirilmiştir [250], [251]. *Taibaiella koreensis*, gram negatif, spor

oluşturmayan, hareketli, çubuk şekilli aerobik bir bakteri türüdür. 10 – 35 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda ve 6,5 – 8,5 arasındaki pH değerlerinde çoğalabilmektedir. Son vd. [252] tarafından yapılan çalışmada Ginseng bahçelerinden alınan toprak numunelerinden izole edildiği belirtilmiştir. Singh vd. [253] tarafından yapılan bir başka çalışmada ise toprak örneklerinden izole edildiği ifade edilmiştir.

Clostridium sticklandii gram pozitif, patojenik olmayan, amino asitleri karbon ve enerji kaynağı olarak kullanabilen bir bakteridir. Biyolojik sistemlerde biyokimyasal reaksiyonların analizinde yaygın bir şekilde kullanılan bir organizmadır. Kompostlaştırma çalışmalarında termofilik sıcaklık aralıklarında sıklıkla rastlanılan ve izole edilen bir tür olduğu belirlenmiştir [254].

Parabacteroides merdae ve *Parabacteroides goldsteinii* türleri önceleri bakteriod türleri içerisinde sınıflandırılmıştır. Ancak Sakamoto ve Benno [255] tarafından gerçekleştirilen çalışmada bu organizmaların yeniden sınıflandırılarak bu türlerin filogenetik olarak *Tannerella forsythensis* türüne benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda bu türlerin spor oluşturmayan, gram negatif bakteriler olduğu ve çeşitli ortamlarda mevcudiyetlerini sürdürebildikleri belirlenmiştir.

Solitalea canadensis türü toprak ve su örneklerinden izole edilmiştir. Gram negaitf hareketli bir bakteri türü olup pH 5 – 10 aralığında çoğalabilmektedir. Nitratın indirgenmesinde görev aldığı yapılan çalışmalarda ortaya konmuştur. *Lutaonella thermophila* türü sarı pigmentli, gram negatif, termofilik bir bakteri türüdür. Organik atıkların kompostlaştırılması sırasında organik asitlerin ve amino asitlerin parçalanmasında etkin rol oynamaktadır [256], [257].

Petrimonas sulfuriphila türü gram negatif, spor oluşturmayan bir organizma türüdür. Genel olarak 15 – 40 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda çoğalabilmektedirler. Grabowski vd. [258] tarafındna yapılan çalışmada özellikle yağların biyolojik olarak parçalanmasında etkin oldukları belirtilmiştir.

Proteiniphilum acetatigenes türü gram negatif, spor oluşturmayan, 20 – 45 ^{o}C arasında sıcaklıklarda ve pH 6 – 9,7 aralığında çoğalabilen fakültatif anaerobik bir bakteridir [259]. Yapılan çalışmalarda, selülozun bütanola dönüştürülmesinde bu türün önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir [73]. Çürütülmüş arıtma çamurlarının mısır samanı ile

kompostlaştırılması ile ilgili gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise Proteiniphilum acetatigenes türünün tüm kompostlaştırma prosesi süresince ortamda bulunduğu belirtilmiştir [22].

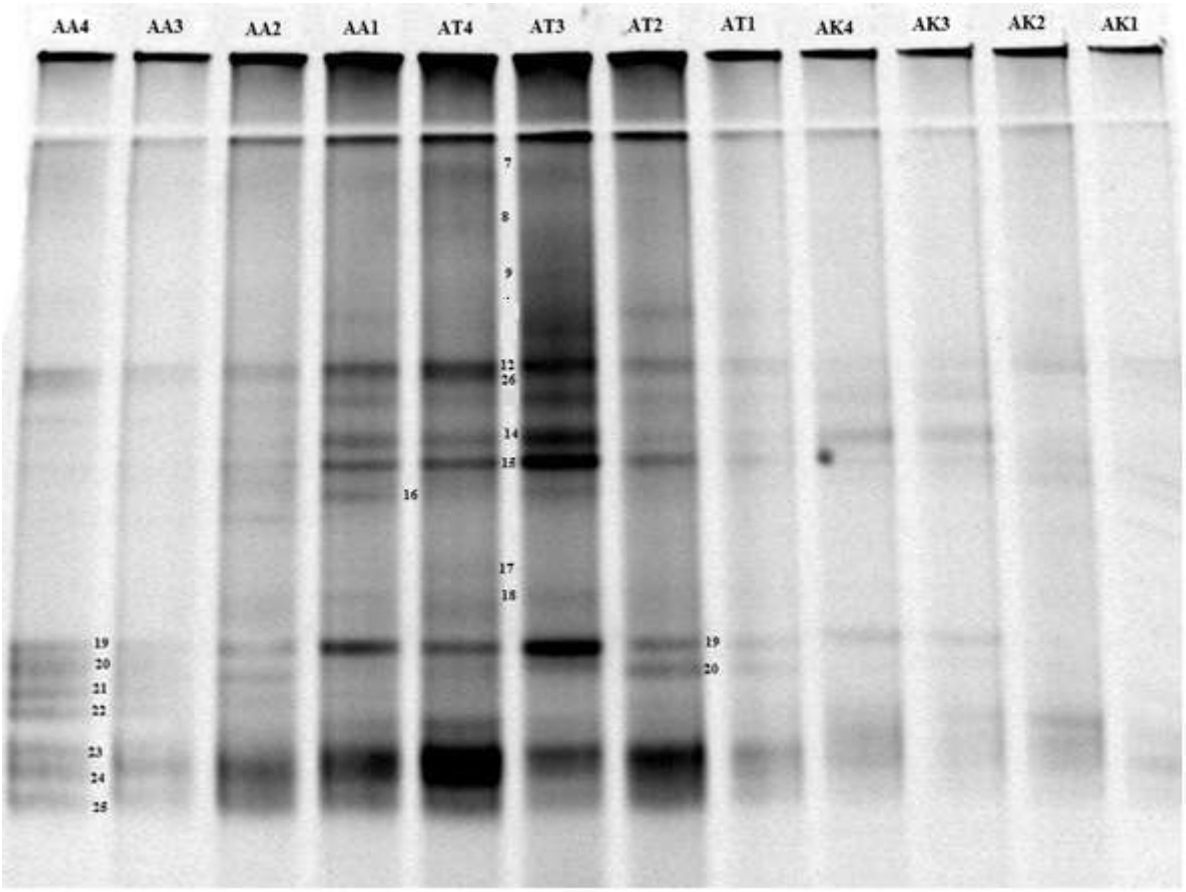
Tissierella creatinini türü önceleri *Bacteroides praeacutu* olarak tanımlanmış, ancak daha sonra yapılan çalışmalarda ayrı bir tür olarak sınıflandırılmıştır. Gram pozitif bir grup olan *Clostridium subphylum* grubuna yakın bir filogenetik yapıya sahiptir [260]. Kim vd. [261] tarafından kompost içerisinden izole edilen anaerobik termofilik bakteriler arasında bu türün de bulunduğu belirtilmiştir.

Youngiibacter fragilis türü gram negatif, spor oluşturmayan, hareketsiz, anaerobik bir mikroorganizma olarak tanımlanmaktadır. Glikoz veya nişastanın fermantasyonu sonucunda etanol, CO_2, format, asetat ve H_2 üretirler [262]. Anaerobik bir tür olarak tanımlanmış olmasına rağmen *Youngiibacter fragilis* türünün anoksik şartlarda bazı organik asitlerin parçalanmasında ortamda bulunan etkin türler arasında yer aldığı tespit edilmiştir [263].

Cloacibacillus porcorum türü gram negatif, hareketsiz ve spor oluşturmayan, amino asit gideriminde etkin olan bir bakteri türüdür. Optimum büyüme şartları 39 ^{o}C sıcaklık ve pH 6,5 olarak belirlenmiştir [264]. *Advenella faeciporci* gram negatif hareketsiz bir bakteri türüdür. 10 – 45 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda ve 5-11 aralığındaki pH değerlerinde çoğalabilmektedir. Nitritin denitrifikasyonunda görev almakta, ancak nitratın denitrifikasyonunu gerçekleştirememektedir. Aktif çamur ve arıtma tesislerinin nitrifikasyon–denitrifikasyon ünitelerinden alınan örneklerden izole edildiği belirtilmiştir [265], [266].

Pseudomonas boreopolis, aerobik gram negatif bir bakteri türüdür. Yapılan çalışmalarda farklı hammaddelerin kompostlaştırılmasında prosesinin çeşitli kademelerinde bu türün etkin olduğu belirtilmiştir [267], [268].

Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde mikrobiyal türlerin değişimini gösteren DGGE profili Şekil 5.78'de, numunelere ait bilgiler ise Çizelge 5.4'de verilmiştir. Mikrobiyal tür tayini çalışmalarında katı atık numunelerinde toplam 17 farklı suş tespit edilmiştir. Her bir band için belirlenen en yakın suşlara ait bilgiler Çizelge 5.5'de verilmiştir.



Şekil 5.78 Aerobik reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde bakteriyel türlerin DGGE profili (%40-60)

Çizelge 5.4 DGGE profili gösterilen katı atık numunelerine ait bilgiler

Numune İsmi	Numune Türü	Reaktör	Numune Tarihi
AK1	Katı	A-K	04.10.2013
AK2	Katı	A-K	10.12.2013
AK3	Katı	A-K	06.01.2014
AK4	Katı	A-K	13.03.2014
AT1	Katı	A-TiO_2	04.10.2013
AT2	Katı	A-TiO_2	10.12.2013
AT3	Katı	A-TiO_2	06.01.2014
AT4	Katı	A-TiO_2	13.03.2014
AA1	Katı	A-Ag	04.10.2013
AA2	Katı	A-Ag	10.12.2013
AA3	Katı	A-Ag	06.01.2014
AA4	Katı	A-Ag	13.03.2014

Çizelge 5.5 Katı atık numunelerinden elde edilen DGGE bandlarına ait en yakın mikrobiyal türler

Band Numarası	Bakteri Türü	Accession No.	Benzerlik, %
7	Clostridium acetobutylicum	NR_074511.1	97
8	Proteiniphilum acetatigenes	NR_043154.1	90
9	Parabacteroides merdae	NR_041343.1	89
12	Parabacteroides goldsteinii	NR_113076.1	84
14	Bacteroides cellulosilyticus	NR_112933.1	86
15	Petrimonas sulfuriphila	NR_042987.1	93
16	Sphingobacterium arenae	NR_125654.1	81
17	Pedobacter lotistagni	NR_136442.1	85
18	Lysinibacillus composti	NR_126171.1	96
19	Lysinibacillus halotolerans	NR_134073.1	98
20	Pedobacter composti	NR_041506.1	77
21	Ochrobactrum intermedium	NR_113812.1	95
22	Ochrobactrum pseudintermedium	NR_043756.1	97
23	Enterococcus avium	NR_113899.1	83
24	Bacillus shackletonii	NR_025373.1	93
25	Enterococcus moraviensis	NR_028794.1	84
26	Anoxybacillus calidus	NR_125532.1	92

Clostridium acetobutylicum gram pozitif bir basil türü olup, genellikle toprak bünyesinde bulunmakla birlikte çok çeşitli çevresel ortamlarda da bulunabilmektedir. Optimum büyüme sıcaklıkları 10 – 65 ^{o}C olan mezofilik bir bakteridir. Ayrıca şekeri parçalayabilen aseton, etanol ve bütanol gibi ticari ürünlerin oluşumunu sağlayan bir organizmadır. *C. acetobutylicum* aerobik şartlar altında birkaç saat yaşayabilmekte ve bu süre zarfında aerobik şartlarda yıllarca dayanabilen endosporlar oluşturmaktadır. Mutfak atıklarının kompostlaştırılması ile ilgili gerçekleştirmiş olan bir çalışmada düşük oksijen konsantrasyonlarında *Clostridium* türlerinin etkin olduğu bildirilmiştir [269].

Proteiniphilum acetatigenes türü gram negatif, spor oluşturmayan, 20 – 45 ^{o}C arasında sıcaklıklarda ve pH 6 – 9,7 aralığında çoğalabilen fakültatif anaerobik bir bakteridir [259]. Yapılan çalışmalarda, selülozun bütanola dönüştürülmesinde bu türün önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir [73]. Çürütülmüş arıtma çamurlarının mısır samanı ile kompostlaştırılması ile ilgili gerçekleştirilen bir başka çalışmada ise *Proteiniphilum acetatigenes* türünün tüm kompostlaştırma prosesi süresince ortamda bulunduğu belirtilmiştir [22].

Parabacteroides merdaeve ve Parabacteroides goldsteinii türleri önceleri bakteriod türleri içerisinde sınıflandırılmıştır. Ancak Sakamoto ve Benno [255] tarafından

gerçekleştirilen çalışmada bu organizmaların yeniden sınıflandırılarak bu türlerin filogenetik olarak *Tannerella forsythensis*türüne benzerlik gösterdiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda bu türlerin spor oluşturmayan, gram negatif bakteriler olduğu ve çeşitli ortamlarda mevcudiyetlerini sürdürebildikleri belirlenmiştir.

Bacteroides cellulosilyticus sp. gram negatif, spor oluşturmayan, çubuk şekilli bir bakteri türüdür. Selüloz türlerinin ve karbonhidratların ayrışmasında görev alırlar. Wang vd. [87] tarafından gerçekleştirilen çalışmada lignoselülozun ayrışmasında kullanılmak üzere kompost içerisinden alınarak zenginleştirilmiş türler arasında *Bacteroides cellulosilyticus* türünün de olduğu ve bu türün lignoselülozun parçalanmasında etkin olduğu ifade edilmiştir.

Petrimonas sulfuriphila türü gram negatif, spor oluşturmayan bir organizma türüdür. Genel olarak 15 – 40 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda çoğalabilmektedirler. Yapılan araştırmalarda yağların biyolojik parçalanmasında etkin oldukları bildirilmiştir [258].

Sphingobacterium arenae türü gram negatif, spor oluşturmayan, kısa çubuk şekilli aerobik bir bakteri türü olup 20 -37 ^{o}C sıcaklık ve pH 7 – 11 arasında çoğalabilmektedir. *Sphingobacterium composti* türü ile büyük benzerlik göstermektedir. Yapılan çalışmalarda çeşitli atıkların kompostlaştırılmasında ve toprakta bu türün yaygıın olarak bulunduğu belirlenmiştir [270], [271].

Pedobacter lotistagni açık sarı renkli, gram negatif, çubuk şeklli aerobik bir bakteri türüdür. Optimum büyüme ortamı pH 6 – 7,5 ve 25 – 28 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda gerçekleşmektedir [253]. Yapılan çalışmalarda daha çok yüzey sulardan ve topraktan izole edilmiştir.

Lysinibacillus composti türü gram negatif, endospor oluşturan çubuk şekilli bir tür olup meyve ve sebze atıklarından elde edilen komposttan izole edilmiştir. 10 – 45 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda ve pH 6,5 – 8,5 aralığında faaliyetlerini sürdürebilmektedir [272]. Alkali toprak örneklerinden izole edilmiş olan *Lysinibacillus halotolerans* türü, gram pozitif endospor oluşturan çubuk şekilli bir organizmadır. Optimum çoğalma şartları 35 ^{o}C sıcaklık ve pH 6 olarak belirlenmiştir [273].

Pedobacter composti türü Lee vd. [274] tarafından bir kompost örneğinden izole edilmiştir. Opitmum çoğalma şartları 30 ^{o}C sıcaklık ve pH 6,5 – 7 olarak belirlenmiştir.

Yapılan çalışmalarda kompost ve toprak örneklerinde bulunduğu ifade edilmektedir. *Ochrobactrum intermedium* türü gram negatif, spor oluşturmayan aerobik bir bakteri türüdür. Ochieng [275] tarafından gerçekleştirilen çalışmada Kenya'daki katı atık depo sahalarından izole edilmiştir. Ayrıca, nikotinin biyolojik parçalanmasında etkin olduğu yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir [276].

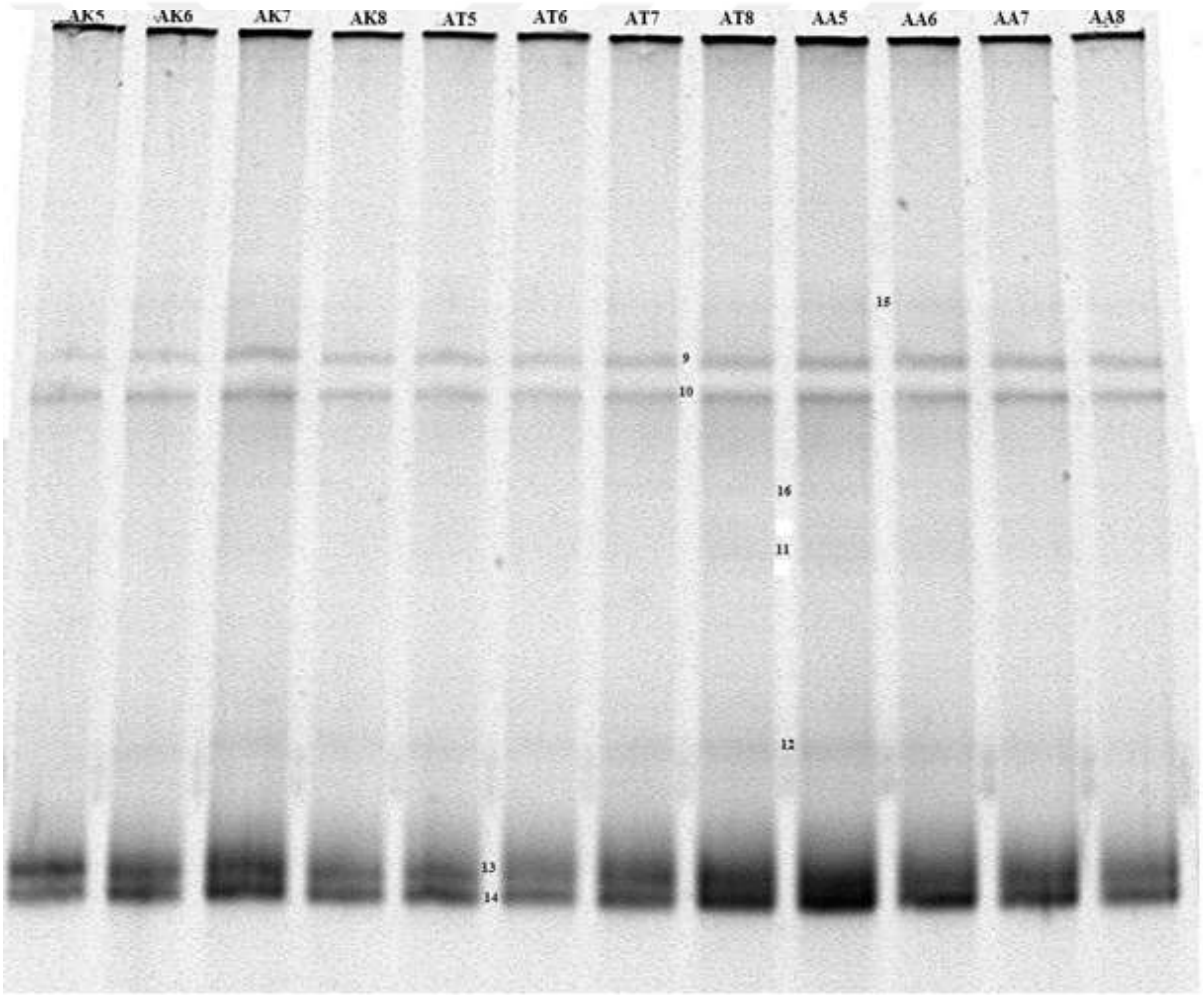
Ochrobactrum pseudintermedium aerobik gram negatif bir bakteri türüdür. Yapılan çalışmalarda 25- 40 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda çoğalabildiği ve oksidatif metabolizmaya sahip olduğu ve nitrat indirgeme kabiliyeti olduğu bildirilmiştir [277]. Bhattacharya vd. [278] tarafından yapılan çalışmada topraktan izole edilen türün hidrokarbonların biyodegredasyonunda etkin olduğu belirtilmiştir.

Enterococcus avium fakültatif anaerobik bir bakteri olup, oksijen varlığında da yaşamını sürdürebilmektedir. Optimum gelişme sıcaklığı 37 ^{o}C olmakla birlikte 10 – 45 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda faaliyetlerini sürdürebilmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda daha çok patojen kontrolü amacıyla kompost ürününde bu tür kullanılmıştır. Jimenez vd. [279] tarafından yemek artıklarının kompostlaştırılması ile ilgili gerçekleştirilen bir çalışmada kompost reaktöründen alınan örneklerde bu türe rastlandığı ifade edilmiştir. Bonhotal vd. [280] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da pasif havalandırmalı kompost yığınlarında patojen olarak bu türlerin ortaya çıkabileceği belirtilmiştir.

Bacillus shackletonii aerobik gram pozitif spor oluşturan bir bakteri türüdür. 20 – 55 ^{o}c arasındaki sıcaklıklarda (optimum 40 ^{o}C) ve 5 – 9 pH aralıklarında (optimum pH = 7) faaliyetlerini sürdürebilmektedir. Yapılan çalışmalarda toprakta ve organik atıkların kompostlaştırlması sırasında bu türün izole edildiği belirtilmiştir [87]. *Enterococcus moraviensis* türü gram pozitif, fakültatif anaerobik bir bakteridir. Genel olarak 10 – 45 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda faaliyetlerini sürdürebilmektedir. Yapılan çalışmalarda *Enterococcus moraviensis* türün su ve atık örneklerinden izole edildiği bildirilmiştir [281]. *Anoxybacillus calidus* aerobik termofilik, gram pozitif, spor oluşturan bir bakteri olup 35 – 70 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda ve 6 – 10 pH aralığında faaliyetlerini sürdürebilmektedir. Pek çok karbon kaynağını kullanabilmektedir. Genel olarak yapılan çalışmalarda topraktan izole edildiği bildirilmiştir [282].

Aerobik reaktörlerden alınan yeraltı suyu numunelerinde bakteriyel türlerin değişimini gösteren DGGE profili Şekil 5.79'da, bu numunelere ait bilgiler ise Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Mikrobiyal tür tayini çalışmalarında yeraltı suyu numunelerinde toplam 8 farklı suş tespit edilmiştir. Her bir band için belirlenen en yakın suşlara ait bilgiler Çizelge 5.7'de verilmiştir. Yeraltı suyu numunelerinde en baskın türlerin Geobacillus thermodenitrificans, Geobacillus subterraneus ve Geobacillus stearothermophilus olmak üzere Bacillus sp. Türleri ve Sphingobium yanoikuyae ve Enterococcus alcedinis olduğu söylenebilir. Genel olarak tüm reaktörlerden alınan numunelerde aynı türler tespit edilmiştir.



Şekil 5.79 Aerobik reaktörlerin yeraltı suyunda bakteriyel türlerin DGGE profili (%40-60)

Çizelge 5.6 DGGE profili gösterilen yeraltı suyu numunelerine ait bilgiler

Numune İsmi	Numune Türü	Reaktör	Numune Tarihi
AK5	YAS	A-K	29.10.2013
AK6	YAS	A-K	02.12.2013
AK7	YAS	A-K	31.03.2014
AK8	YAS	A-K	04.07.2014
AT5	YAS	A-TiO_2	21.11.2013
AT6	YAS	A-TiO_2	20.12.2013
AT7	YAS	A-TiO_2	20.03.2014
AT8	YAS	A-TiO_2	04.07.2014
AA5	YAS	A-Ag	21.11.2013
AA6	YAS	A-Ag	21.01.2014
AA7	YAS	A-Ag	20.03.2014
AA8	YAS	A-Ag	04.07.2014

Çizelge 5.7 Yeraltı suyu numunelerinden elde edilen DGGE bandlarına ait en yakın mikrobiyal türler

Band Numarası	Bakteri Türü	Accession No.	Benzerlik, %
9	Sphingobium yanoikuyae	NR_115616.1	84
10	Enterococcus alcedinis	NR_109727.1	73
11	Geobacillus thermodenitrificans	NR_116998.1	96
12	Geobacillus subterraneus	NR_025109.1	98
13	Geobacillus stearothermophilus	NR_115284.1	89
14	Meiothermus timidus	NR_042366.1	99
15	Ornithinibacillus heyuanensis	NR_134110.1	90
16	Geobacillus stearothermophilus	NR_112640.1	98

Sphingobium yanoikuyae türü, 15 – 37 ^{o}C sıcaklıklarda ve pH 6 – 8 aralığında çeşitli dirençli organik maddelerin degredasyonunda aktif rol oynayan aerobik gram negatif bir bakteri türüdür. Yapılan çalışmalarda bu türün mutfak atıklarının kompostlaştırılmasında [283]; kompost uygulanmış topraklardan polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) biyodegredasyonunda [284], [285] bu türün etkin rol oynadığını bildirilmiştir.

Enteroccocci grubu, Enterococcaceae ailesinden gram – pozitif, fakültattif bir türdür [286]. Çok farklı ortamlarda koloniler oluşturabilmektedirler. Enterokoklar insan ve diğer memelilerin bağırsak mikrobiyotasının doğal üyesidir. Bu türün temsilcileri ayrıca kuşlar, sürüngenler ve böceklerde de bildirilmiştir [287].

Geobacillus thermodenitrificans (band 11) türü çubuk şekilli gram pozitif bir bakteri olup kompost prosesinde etkin bir mikroorganizmadır. Bu tür, endospor oluşturabilir ve 40 – 75 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda faaliyetlerini sürdürebilmektedir. *G.*

Thermodenitrificans çeşitli organik maddelerden asit oluşturabilmekte ve diğer bazı Geobacillus türleri gibi denitrifikasyon kabiliyetiyle nişastanın hidrolizini gerçeleştirebilmektedir [288]. Yapılan çalışmalarda *Geobacillus thermodenitrificans* türünün termofilik şartlar altında azot bileşiklerinin yeraltı suyundan gideriminde aktif olan az sayıdaki bakteri türünden biri olduğu belirlenmiştir [289].

Geobacillus subterraneus, gram pozitif, spor oluşturan alkalifilik çubuk şeklinde, hareketli çift veya lifli meydana gelen bir türdür. Bu tür 30 – 65 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda ve pH 5 – 10 aralığında hayatını sürdürebilmektedir [290]. Özellikle hidrokarbonların oksidasyonunda önemli bir rol oynadıkları bilinmektedir.

Geobacillus stearothermophilus gram pozitif termofilik bir bakteri türüdür. G. stearothermophilus çubuk şekilli, 30 – 75 ^{o}C arasındaki sıcaklıklarda yaşayabilen bir türdür. Sıcak ortamlarda faaliyetlerini sürüdürebildiğinden genellikle sterilizasyon işleminin başarılı olup olmadığının kontrolünde yaygın bir şekilde kullanılan bir türdür. Ryckeboer vd. [291] tarafından organik atıkların kompostlaştırılmasında mikrobiyolojik değişimlerin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen bir çalışmada bu türün termofilik sıcaklık aralıklarında etkin olduğu bildirilmiştir. Fong vd. [292] tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada da atıklardan üretilen kompost içerisinde bu türün etkin rol aldığı belirtilmiştir.

Meiothermus timidus çubuk şeklinde, farklı uzunluklarda ve 0,5 0,8 µm genişliğinde uzun filamentli gram negatif bir türdür. Hücreler spor oluşturamamakta ve 55 – 60 ^{o}C arasında faaliyetlerini sürdürmektedirler. Optimum pH 7,5 civarında olup yüksek ve düşük pH değerlerinde (5,0 – 10,5) çoğalamamaktadır. Nitrat indirgenmesinde, elastin, nişasta ve kasein degredasyonunda rol oynadığı bilinmektedir [293].

Bu çalışmada tespit edilen Bacillus, Pseudomonas gibi bakteri sınıflarına Karadağ vd. [294]'nin kompost tesisinin aktif bakteriyel topluluğunu inceledikleri çalışmada da rastlanmıştır.

Sun vd. [295] yaptıkları çalışmada AgNPs'in var olmasının 24 saat işletilen aktif çamur sisteminin mikrobiyal topluluğununu değiştirmediğini belirlemişlerdir. Doolette vd. [296] düşük dozda AgNPs ilavesi ile işletilen bir atıksu arıtma sisteminde baskın mikrobiyal popülasyonların etkilenmediğini tespit etmişlerdir.

Gitipour vd. [114] kompost numunelerinde Ag nanopartikül varlığında mikrobiyal toplulukları inceledikleri çalışmada bakteri sınıflandırılmasını % 48,5 Clostridia, % 27,9 Bacilli, % 13,4 beta-Proteobacteria ve <% 1 gamma ve alpha-Proteobacteria ve Erysipelotrichia olarak belirlemişlerdir. Çalışmada aerobik türlerin baskın olduğu yorumunda bulunmuşlardır.

Aerobik reraktörlerden alınan sızıntı suyu, katı atık ve yeraltı suyu numunelerinde yapılan mikrobiyal tür tayini çalışmaları neticesinde, aerobik koşullar altında etkin olan ve Karadağ vd. [294] ile Gitipour vd. [114] yaptıkları çalışmalarda da tespit edilen mikroorganizma türlerine rastlanmıştır. Bu çalışmada uygulanan nanopartikül konsantrasyonlarında aerobik koşullar altında atıkların ayrışması sürecinde TiO_2NPs ve AgNPs'in varlığının mikrobiyal türler üzerinde herhangi bir farklılık oluşturmadığı ve genel olarak aynı tür mikroorganizmaların tüm reaktörlerde mevcut olduğu belirlenmiştir.

5.8.2 Anaerobik Mikrobiyal Tür Analizleri

Anaerobik biyoreaktörler ve klasik anaerobik reaktörlerden alınan sızıntı suyu numuneleri steril falkon tüplerinde 10^{-1} ve 10^{-2} oranlarında seyreltilerek, steril olarak hazırlanmış ve Anaerobik Bazal Agar besiyeri üzerine ekilmiştir. Petri kapları 24+24 saat boyunca 35 °C'de inkübasyona bırakılmıştır. 24 saat sonunda petri kaplarında yeterli üreme olmadığı tespit edildiği takdirde toplamda 48 saat inkübasyon süresi uygulanmıştır. Petri kaplarında karışık halde bulunan kültürlerden her bir koloni ayrı ayrı seçilerek saf kültürler elde edilmiştir. Elde edilen bu saf kültürlere ait 16S RNA ve filogenetik ağaçlar RefGen Gen Araştırmaları ve Biyoteknoloji tarafından gerçekleştirilmiştir. Anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı sularında yapılan PCR analizleri sonucu elde edilen en yakın mikrobiyal türler Çizelge 5.8'de listelenmiştir.

Clostridium perfringens anaerobik, gram pozitif, spor oluşturan çubuk şeklinde bir bakteridir. Mikroskop altında genellikle tek ve ikili olarak görünürler nadiren kısa zincir oluştururlar. Sporları subterminal veya terminal pozisyonda bulunur. Bu bakteri hareketsiz olup, kapsül oluşturur ve jelatini parçalar. Birçok karbohidratı fermente etme yeteneğine sahiptir. Sülfit indirgeyen tek bakteri türüdür. Niu vd. [297] tam ölçekli ve lab-ölçekli olarak farklı organik katı atık yükleme oranlarında çalıştırdıkları

anaerobik çürütücülerde mikrobiyal türleri incelediklerinde asitojen safhasında bu bakteri türüne rastlamışlardır.

Çizelge 5.8 Sızıntı suyu numunelerinden elde edilen en yakın mikrobiyal türler

Reaktör	Bakteri Türü	Benzerlik, %
AN-G-K	Clostridium perfringens	99
AN-G-K	Clostridium biofermentans	95
AN-G-K	Bacillus licheniformis	73
AN-G-K	Clostridium butyricum	95
AN-G-TiO_2	Clostridium biofermentans	65
AN-G-TiO_2	Clostridium sporogenes	95
AN-G-Ag	Clostridium biofermentans	100
AN-G-Ag	Bacillus licheniformis	50
AN-K	Clostridium biofermentans	96
AN-K	Bacillus amyloliquefaciens	82
AN-TiO_2	Clostridium biofermentans	63
AN-Ag	Clostridium biofermentans	63
AN-Ag	Clostridium thiosulfatireducens	99

Clostridium biofermentans anaerobik, gram pozitif ve hareketli bir bakteridir. Wang vd. [298] atıksulardan anaerobik fermantasyon ile hidrojen üretiminde bu bakteri türü kullanmışlardır. Kim vd. [299] gıda atıkları ve arıtma çamurlarından anaerobik çürütücü ile biohidrojen üretiminde bu bakteri türü yer almıştır.

Bacillus licheniformis gram pozitif, hareketli, spor oluşturan, fakültatif anaerobik çubuk şeklinde olan ve Bacilli'nin Bacillus subtilis grubunda yer alan bir bakteridir. Bu bakteri apatojenik toprak bakterisidir. Kalia vd. [300] bioatıklardan fermantasyon ile H_2 üretiminde performans göstergesi olarak kullanılmışlardır.

Clostridium butyricum anaerobik, gram-pozitif, spor oluşturan çubuk şeklinde bir bakteridir. Güçlü bir nerotoksin üretir. Sporları ısıya dayanıklıdır. Bu özellikleri ile Pattara vd. [301] şeker kamışından fermantasyon ile bio-hidrojen üretimi ve hidrolizinde bu bakteriden yararlanmışlardır.

Clostridium sporogenes büyük, anaerob, sporlu ve gram pozitif çomak biçimli bir bakteri cinsi. Toprakta, suda, hayvan ve insanların bağırsağında bulunan, dokular üzerine harap edici etkisi olan birçok enzim ve toksine sahip, çoğu hareketli, zorunlu anaerobiktir. Bu bakteri türü selüloz, lipit, protein, nişastanın partiküler KOİ'nin hidrolizini sağlamaktadır [302].

Bacillus amyloliquefaciens gram pozitif anaerobtur. Zhu vd. [303] yaptıkları çalışmada *Bacillus amyloliquefaciens* bakterisi kullanarak fermantasyon yöntemi ile lipopeptit üretimi sağlamışlardır.

Clostridium thiosulfatireducens anaerobik, gram pozitiftir. Niu vd. [304] bazı spesifik protein türlerini anaerobik olarak parçalayabilen bakteri türü olduklarını belirtmişlerdir.

Anaerobik ayrışmanın etkin mikroorganizma türleri arasında yaygın olarak *Methanosaeta* türleri yer almaktadır [305]. Yang vd. [108] AgNPs'in metanojenik popülasyonun değişimi üzerine etkisini inceledikleri çalışmada, 10 mg AgNPs/kg olarak işletilen reaktörde ilk 70 günlük işletmede UYA birikimine bağlı olarak toplam metanojenik popülasyon miktarının kontrol reaktörüne göre daha düşük olduğunu belirlemişlerdir. Yang vd. [108] UYA birikimi ve düşük pH dolayısıyla 10 mg AgNPs/kg yüklemeli reaktörde düşük pH'da hızla büyüyen *Methanobacterium* türlerinin var olduğunu ve kontrol reaktörüne göre daha yavaş büyüyen *Methanosaeta* türlerinin yüzdesel olarak daha az oranda varlığını tespit etmişlerdir. Calli vd. [305] tarafından yapılan çalışmada düşük pH ve yüksek asetik asit konsantrasyonlarının *Methanosaeta* türlerinin inhibisyonuna sebep olduğu tespit edilmiştir.

Anaerobik reraktörlerden alınan sızıntı suyu numunelerinde 16sRNA ve filogenetik haritalama yöntemi ile yapılan mikrobiyal tür tayini çalışmaları metanojenik türlerin incelenmesinde detaylı bilgi sağlayamamıştır. Ancak, reaktörlerden elde edilen sızıntı suyu numuneleri üzerindeki analiz sonuçları, TiO_2 ve AgNP varlığının etkin anaerobik mikrobiyal türler üzerinde herhangi bir farklılık oluşturmadığını ve genel olarak aynı tür mikroorganizmaların tüm reaktörlerde mevcut olduğunu göstermiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇ ve ÖNERİLER

TiO_2 ve AgNPs'in aerobik ve anaerobik biyoreaktör depo sahaları ile klasik depo sahalarındaki davranışları, taşınımları, atıkların ayrışma prosesleri üzerindeki etkileri, sızıntı suyu ve depo gazı bileşenleri üzerine etkileri ve depo sahası taban örtüsünden kirletici geçişi üzerine etkilerini belirlemek amacıyla bu çalışmada, aşağıda özellikleri verilen 300 cm üst ve 50 cm alt kısım olmak üzere iki ayrı bölümden oluşan 80 cm iç çapa sahip 9 adet reaktör kullanılmıştır. Aerobik reaktörler yaklaşık 250 gün, anaerobik reaktörler yaklaşık 900 gün işletilmiştir.

- **A-K**, aerobik kontrol biyoreaktörü
- **A-TiO_2**, 100 mg/kg TiO_2 nanopartikül ilaveli aerobik biyoreaktör
- **A-Ag**, 100 mg/kg Ag nanopartikül ilaveli aerobik biyoreaktör
- **AN-G-K**, anaerobik kontrol biyoreaktörü
- **AN-G-TiO_2**, 100 mg/kg TiO_2 nanopartikül ilaveli anaerobik biyoreaktör
- **AN-G-Ag**, 100 mg/kg Ag nanopartikül ilaveli anaerobik biyoreaktör
- **AN-K**, anaerobik kontrol reaktörü
- **AN-TiO_2**, 100 mg/kg TiO_2 nanopartikül ilaveli anaerobik reaktör
- **AN-Ag**, 100 mg/kg Ag nanopartikül ilaveli anaerobik reaktör

Çalışma süresince gerçekleştirilen sızıntı suyu miktar ve bileşenleri (pH, alkalinite, iletkenlik, Cl^-, TKN, NH_3-N, KOİ, TOK, alkali metal ve ağır metal analizleri, SEM-EDS) katı atık analizleri (nem muhtevası, pH, UKM, TOK, alkali metal ve ağır metal, SEM-EDS), depo gazı ölçümleri (CH_4, CO_2 ve O_2), gövde sıcaklığının zamanla değişimi ve yeraltı

suyu bileşenleri (pH, alkalinite, iletkenlik, Cl^-, KOİ, TOK, TN, alkali metal ve ağır metal, SEM-EDS) tespit edilmiş ve elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1-Çizelge 6.3'de özetlenmiştir.

Çalışmada kullanılan TiO_2NPs'in boyutu ortalama 92 nm ve BET yüzey alanı 38,813 m^2/g, AgNPs'in boyutu ise ortalama 76 nm ve BET yüzey alanı 6,079 m^2/g olduğu tespit edilmiştir.

Aerobik biyoreaktörler;

- Çalışma süresince A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlere uygulanan hava miktarı sırasıyla 0,02; 0,019 ve 0,016 L/dk-kg atık'dır.
- Reaktörlerin sızıntı suyu pH seviyeleri depolamadan 60 gün sonra nötr değerlere ulaşmış ve bu aşamadan sonra 7-8 aralığında kalmıştır. Aerobik reaktörlerin hem sızıntı suyu hem katı atık pH değişimlerinde önemli bir farklılık görülmemiştir.
- Reaktörlerin sızıntı suyu iletkenlik ve klorür değerlerinin zamanla değişimine bakıldığında, Ag ve TiO_2 nanopartikül varlığında, Ag ve TiO_2'nin Cl^- ile yaptığı bileşiklerin çözünürlüğü düşürmesinden dolayı, nanopartikül içeren reaktörlerin sızıntı Cl^- konsantrasyonu ve iletkenlik seviyeleri kontrol reaktörüne göre daha düşük olmuştur.
- Reaktörlerin sızıntı suyu azot bileşenleri konsantrasyon değişimlerinde önemli bir farklılık tespit edilmemiştir.
- A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri maksimum KOİ konsantrasyonları sırasıyla 100000, 13000 ve 27500 mg/L omuştur. 250 günlük depolama sonunda sırasıyla KOİ konsantrasyonları 5000, 1000 ve 1000 mg/L'ye düşmüştür. A-TiO_2 ve A-Ag reaktörlerinden depolamanın ilk 30 gününde sızıntı suyu oluşumu gerçekleşmediği için başlangıçta atıkların hidrolizi ile oluşan daha yüksek KOİ değerlerinin tespit edilemediği düşünülmektedir. Bu durum, reaktörlerin katı atık numunelerinde gerçekleştirilen UKM değerlerinde de görülmektedir. Reaktörlerin başlangıç UKM değerleri birbirinden farklı olmuştur. Bu farklılık, reaktörlere yüksek miktarlarda (≈900 kg) atık yükleme işleminin aynı gün aynı kompozisyona sahip atıklar ile yapılamamasından kaynaklanmaktadır. Ancak,

reaktörlerin organik madde ayrışma hızlarında bir farklılık olmadığı, reaktörlerin katı atık numuneleri üzerinde yapılan analiz çalışmalarından da anlaşılmaktadır.

- Nanopartikül ilavesi yapılmayan reaktörlerde sızıntı suyu, katı atık ve yeraltı suyu numuneleri Ti ve Ag konsantrasyonları 0,0001 mg/L'nin altında kalmıştır. Ayrıca nanopartikül ilavesi yapılan reaktörlerde sızıntı suyu ve yeraltı suyu Ti ve Ag konsantrasyonları oldukça düşük seviyelerde, katı atık numunelerinde ise başlangıçta ilave edilen konsantrasyonlardan daha yüksek ölçülmüştür. Bunun nedeni, nanopartiküllerin katı faz üzerinde biraraya gelme, birikme ve yığın oluşturma eğiliminde olması ile sızıntı suyundaki anyonik kirleticiler ile çökelebilen kompleks bileşikler oluşturmalarıdır.
- Nano partiküllerin reaktörler içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı ve miktarlarının ilave edilen miktarlar ile uyumlu olduğu SEM-EDS analizleri ile tespit edilmiştir. Sızıntı suyunda gerçekleştirilen ağır metal ve SEM-EDS analizleri nanopartiküllerin sızıntı suyu içerisinde çözünmediğini göstermektedir.
- Ag nanopartikül içeren reaktörde sızıntı suyundan yeraltı suyuna kirletici taşınımı kontrol ve TiO_2 içeren reaktörlere göre daha yüksek olmuştur. Bu durum AgNPs'in hem organik hem inorganik kirletici taşınımı kolaylaştırmasından hem de reaktörlerin geçirimsiz taban sistemlerinde işletme süresince meydana gelebilecek çeşitli deformasyon veya tıkanıklardan kaynaklanabilir.
- A-K, A-TiO_2 ve A-Ag reaktörleri için maksimum atık kütlesi sıcaklıkları sırasıyla 45, 65 ve 55 °C olarak belirlenmiştir. Nanopartiküllerin aerobik reaktörlerde (O_2 varlığında) atıkların hidrolizi süresince yüksek sıcaklıklara çıktığı belirlenmiştir.
- Aerobik reaktörlerde tüketilen O_2'ye karşılık üretilen CO_2 miktarı bir uyum içerisinde olmuştur. Depo gazı değişimleri üzerine Ag ve TiO_2 NPs'in herhangi bir etkisi olmamıştır. Çalışma sonucunda O_2 miktarının atmosferdeki değerlere kadar ulaşması reaktörlerdeki organik maddenin tamamen ayrıştığını göstermektedir.

Çizelge 6.1 Aerobik biyoreaktörlerden elde edilen sonuçların özeti

Parametre	Reaktörler		
	A-K	A-TiO_2	A-Ag
Ayrışma Hızı	Normal	Normal	Normal
Stabilizasyon Hızı	Normal	Normal	Normal
Kirleticilerin YAS'na taşınımı	Normal	Normal	Daha Yüksek
Depo Gazı Bileşenleri	Normal	Normal	Normal
Atık Kütlesi Sıcaklık Değişimleri	Normal	Daha Yüksek	Yüksek
Mikrobiyal Tür	Normal	Normal	Normal

Anaerobik reaktörler;

- AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri sızıntı suyu pH değerleri sırasıyla depolamadan yaklaşık 300, 350 ve 500 gün sonra pH 7 değerinin üzerinde ölçülmüştür. AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörlerinde oluşan sızıntı suyu pH değerleri sırasıyla depolamadan yaklaşık 600, 600 ve 750 gün sonra nötr pH değerlerine ulaşmıştır. Bu aşamalardan sonra reaktörlerden alınan sızıntı suyu pH değerleri 7-8 aralığında kalmıştır.
- Anaerobik reaktörlere bakıldığında, sızıntı suyu geri devir uygulamasının anaerobik ayrışma sürecini hızlandırdığı görülmektedir. Anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyu pH değişimi incelendiğinde; TiO_2 nanopartikül ilavesinin anaerobik ayrışma üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı, ancak Ag nanopartikül ilavesinin anaerobik reaktörlerde ayrışma hızını yavaşlattığı belirlenmiştir. Buna göre katı atıklar içerisindeki nanopartiküllerinin depo sahalarında oluşan sızıntı suyunun pH değeri üzerindeki etkilerinin sınırlı olacağı, ancak pH'ya bağlı olarak katı atık kütlesi içerisinde birikme ve/veya yeraltı suyuna geçiş ve taşınım özelliklerinin önemli ölçüde değişebileceği görülmektedir. Bunun dışında, pH değerine bağlı olarak partikül boyutunda meydana gelecek değişiklikler, bu partiküllerin mikroorganizmalar üzerindeki etkilerini de değiştireceğinden önem taşımaktadır.
- Reaktörlerde oluşan sızıntı suyu klorür konsantrasyonu ve iletkenlik değerleri kontrol reaktörlerine oranla bir miktar artış göstermiştir. Sularda iyonik gücün bir fonksiyonu olan iletkenliğin de pH ile benzer şekilde nanopartiküllerin çökelme, taşınım ve agregasyon özellikleri üzerinde önemli etkilerinin olduğu

yapılan çalışmalarda ifade edilmektedir. Elde edilen bu veriler, anaerobik reaktörlerde nanopartikül ilavesinin partikül boyutunun yığınlaşması sonucu büyümesinden dolayı sızıntı suyu Cl^- konsantrasyonunda artışına sebep olduğu anlaşılmıştır.

- Amonyağın metanojenik şartlar altında giderimi mümkün olmadığından, bu aşamadan sonra atıkların anaerobik depo sahalarında ayrışması sonucu oluşan sızıntı suyunda TKN ve NH_3-N konsantrasyonlarında zamanla önemli bir değişim gözlenmemiştir.
- Reaktörlerin sızıntı suyu maksimum KOİ konsantrasyonları yaklaşık olarak 120000 mg/L olarak ölçülmüştür. AN-G-K, AN-G-TiO_2 ve AN-G-Ag reaktörleri için KOİ konsantrasyonları sırasıyla depolamadan yaklaşık 350, 400 ve 600 gün sonra 20000 mg/L'nin altına düşmüştür. AN-K, AN-TiO_2 ve AN-Ag reaktörleri için KOİ konsantrasyonları sırasıyla depolamadan yaklaşık 600, 650 ve 800 gün sonra 20000 mg/L'nin altına düşmüştür. Organik atığın ayrışma hızının Ag nanopartikül içeren reaktörlerde daha yavaş gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca reaktörlerden alınan katı atık numunelerinde gerçekleştirilen UKM analiz sonuçlarında da Ag nanopartikül içeren reaktörlerin UKM giderim verimi değerlerinin diğer reaktörlere göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen verilere göre AgNPs'in anaerobik şartlar altında atıkların ayrışmasını yavaşlattığı ve metan safhasına geçişi geciktirdiği belirlenmiştir.
- Nanopartikül ilavesi yapılmayan reaktörlerde Ti ve Ag konsantrasyonları 0,0001 mg/L'nin altında kalmıştır. Ayrıca nanopartikül ilavesi yapılan reaktörlerin sızıntı suyu ve yeraltı suyu Ti ve Ag konsantrasyonları oldukça düşük seviyelerde iken, katı atık numunelerinde ölçülen konsantrasyonları çalışma başında eklenen konsantrasyonlardan daha yüksek ölçülmüştür. Bunun nedeni, nanopartiküllerin katı faz üzerinde biraraya gelme, birikme ve yığın oluşturma eğiliminde olması ile sızıntı suyundaki anyonik kirleticiler ile çökelebilen kompleks bileşikler oluşturmalarıdır.
- Nano partiküllerin reaktörler içerisinde düzgün bir şekilde dağıldığı ve miktarlarının ilave edilen miktarlar ile uyumlu olduğu SEM-EDS analizleri ile

tespit edilmiştir. Sızıntı suyunda gerçekleştirilen ağır metal ve SEM-EDS analizleri nanopartiküllerin sızıntı suyu içerisinde çözünmediğini göstermektedir.

- Ag nanopartikül içeren reaktörde sızıntı suyundan yeraltı suyuna kirletici taşınımı kontrol ve TiO_2 içeren reaktörlere göre daha yüksek olmuştur. Bu durum AgNPs'in hem organik hem inorganik kirletici taşınımı kolaylaştırmasından hem de reaktörlerin geçirimsiz taban sistemlerinde işletme süresince meydana gelebilecek çeşitli deformasyon veya tıkanıklardan kaynaklanabilir.
- Anaerobik ayrışma boyunca altı reaktörün sıcaklık değişimleri birbirinden farklı olmamış ve atık kütlesi sıcaklıkları metan bakterilerinin aktive oldukları 20-35 °C aralığında kalmıştır.
- Anaerobik geri devirli reaktörlerde metan üretim potansiyeli, klasik anaerobik reaktörlere göre daha yüksek olmuştur. AN-G-K reaktöründe metan üretimi % 50-60 aralığında, nanopartikül ilaveli reaktörlerde % 40-50 aralığında değişmiştir. Klasik anaerobik üç reaktörde ise metan üretimi % 40-50 aralığında ölçülmüştür.

Çizelge 6.2 Anaerobik geri devirli reaktörlerden elde edilen sonuçların özeti

Parametre	**Reaktörler**		
	AN-G-K	AN-G-TiO_2	AN-G-Ag
Ayrışma Hızı	Normal	Yavaş	Daha Yavaş
Stabilizasyon Hızı	Normal	Yavaş	Daha Yavaş
Kirleticilerin YAS'na taşınımı	Normal	Yüksek	Daha Yüksek
Metan Üretim Potansiyeli	Normal	Daha Düşük	Daha Düşük
Atık Kütlesi Sıcaklık Değişimleri	Normal	Normal	Normal
Mikrobiyal Tür	Normal	Normal	Normal

Çizelge 6.3 Anaerobik reaktörlerden elde edilen sonuçların özeti

Parametre	Reaktörler		
	AN-K	AN-TiO_2	AN-Ag
Ayrışma Hızı	Normal	Yavaş	Daha Yavaş
Stabilizasyon Hızı	Normal	Yavaş	Daha Yavaş
Kirleticilerin YAS'na taşınımı	Normal	Yüksek	Daha Yüksek
Metan Üretim Potansiyeli	Normal	Normal	Normal
Atık Kütlesi Sıcaklık Değişimleri	Normal	Normal	Normal
Mikrobiyal Tür	Normal	Normal	Normal

Aerobik ve anaerobik reaktörlerin sızıntı suyu, katı atık ve yeraltı suyu numunelerinde mikrobiyal tür analizleri gerçekleştirilmiştir. Yapılan analizlere göre, aerobik ve anaerobik reaktörlerin kendi içinde nanopartikül içeren ve kontrol reaktörleri arasında önemli bir mikrobiyal tür çeşidi farklılığına saptanmamıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlara göre TiO_2 ve AgNPs'inin ilavesi ile aerobik reaktörlerde ayrışma prosesi üzerine önemli bir etkisi olmayıp, yalnızca yer altı suyu kirletici taşınımı ve atık kütlesi sıcaklıklarında bazı farklılıklar tespit edilmiştir.

Anaerobik geri devirli reaktörler ile klasik anaerobik reaktörlerdeki ayrışma prosesleri incelendiğinde, atık ayrışma hızının klasik anaerobik reaktörlerde daha yavaş bir şekilde gerçekleştiği görülmüştür. Ayrıca, hem geri devirli hem klasik anaerobik ayrışmanın gerçekleştiği proseslerde Ag nanopartikül ilave edilen reaktörlerde ayrışma hızı, diğer reaktörlere göre daha yavaş olmuştur.

Bu çalışma ile kullanım alanları her geçen gün artan nanomalzemelerden TiO_2 ve AgNPsi içeren atıkların bertarafında aerobik ve anaerobik depolama yöntemleri kullanılarak, atık stablizasyonu üzerindeki etkileri sızıntı suyu özellikleri, katı atık özellikleri, depo gazı bileşenleri, depo gövdesindeki sıcaklık değişimleri ve yeraltı suyu bileşenleri göz önünde bulundurularak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, çalışmada kullanılan dozlarda nanopartiküllerin atıkların aerobik stabilizasyonu üzerine herhangi bir etkisi olmazken, anaerobik stabilizasyonu yavaşlattığı belirlenmiştir.

Depolama sahalarının hem aerobik hem de anaerobik işletilmesinde yeraltı suyu bileşen ve özelliklerine bakıldığında; TiO_2 NPs'in sızıntı suyundan yeraltı suyuna doğru kirletici taşınımını etkilemediği, Ag NPs'in sızıntı suyundaki organik ve inorganik kirletici bileşenlerin yeraltı suyuna taşınımı kolaylaştırdığı belirlenmiştir.

Nanopartiküllerin sahip oldukları boyutsal ve yüzey özelliklerine bağlı olarak biraraya gelen partikül yığınları oluşturdukları ve bu partikül yığınlarının sızıntı suyundaki askıda formları bozularak katı kütle üzerinde çökelmişlerdir. Katı atıkların Ti ve Ag değerleri reaktörlere çalışmanın başında ilave edilen değerlerden daha yüksek, sızıntı suyu Ti ve Ag değerleri ise çalışmanın başında ilave edilen değerlerden daha düşük olduğu tespit edilmiştir.

Yapılan bu çalışma ile elde edilen sonuçlar göz önünde bulundurulduğunda ülkemizde yaygın olarak kullanılan depolama yönteminin klasik anaerobik depolama yöntemi olduğu düşünülecek olursa, özellikle gümüş nanopartikülleri içeren malzemelerin depolama sahalarında diğer atıklarla birlikte depolanmasının atık ayrışma hızını azaltması ve saha stabilitesini geciktirmesi beklenmektedir. Bu sebeple, gümüş nanopartiküllerinin gerek üretimi gerekse tüketici ürünlerinde kullanılmasından sonra ortaya çıkan atıkların yönetimi konusunda çalışmaların yapılması gerekmektedir.

Gerçekleştirilen bu çalışmadan elde edilen bir diğer önemli sonuç, nanopartiküllerin yeraltı suyuna kirletici geçişi üzerinde önemli etkilerinin olduğunun belirlenmiş olmasıdır. Nanopartiküllerin depolama sahaları geçirimsiz taban sistemlerinden geçişi ve kirletici taşınımı üzerine davranışlarını belirlemek için ilave çalışmalar ile modelleme yapılması gerekmektedir. Böylece, nanopartiküllerin geçirimsiz taban sistemlerindeki davranış ve taşınım mekanizmaları tespit edilebilir.

Bunun dışında nanopartiküllerin depo gövdesindeki birikimi sonucunda ayrışma prosesleri üzerindeki etkilerinin belirlenmesi üzerine de konsantrasyona bağlı olarak daha detaylı çalışmaların yapılması gerekmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Brunetti, G., Donner, E., Laera, G., Sekine, R., Scheckel, K.G., Khaksar, M., Vasilev, K., De Mastro, G. ve Lombi, E., (2015). "Fate of Zinc and Silver Engineered Nanoparticles in Sewerage Networks", Water Research, 77: 72-84.

[2] Piccinno, F., Gottschalk, F., Seeger, S. ve Nowack, B., (2012). "Industrial Production Quantities and Uses of Ten Engineered Nanomaterials in Europe and The World", Journal of Nanoparticle Research, 14:1-11.

[3] Klaine, S.J., Koelmans, A.A., Horne, N., Carley, S., Handy, R.D., Kapustka, L., Nowack, B. ve Von der Kammer, F., (2012). "Paradigms to Assess The Environmental Impact of Manufactured Nanomaterials", Environmental Toxicology Chemistry, 31: 3-14.

[4] Notter, D.A., Mitrano, D.M. ve Nowack, B., (2014). "Are Nanosized or Dissolved Metals More Toxic in The Environment? A Meta-Analysis", Environmental Toxicology Chemistry, 33: 2733-2739.

[5] Musee, N., (2011). "Nanowastes and The Environment: Potential New Waste Management Paradigm", Environment International, 37: 112-128.

[6] T.C. Resmi Gazete, Atıkların Düzenli Depolanmasına Dair Yönetmelik, 27533, 26.03.2010.

[7] Wilson, M.A., Tran, N.H., Milev, A.S., Kannangara, G.S.K., Volk, H. ve Lu, G.Q.M., (2008). "Nanomaterials in Soils", Geoderma, 146: 291-302.

[8] Delgado, G.C., (2010). "Economics and Governance of Nanomaterials Potential and Risks", Technology in Society, 32: 137-144.

[9] Patil, S.S., Shedbalkar, U.U., Truskewycz, A., Chopade, B.A. ve Ball, A.S., (2016). "Nanoparticles for Environmental Clean-Up: A Review of Potential Risks and Emerging Solutions", Environmental Technology & Innovation, 5: 10-21.

[10] "European Commission. Nanomaterials in Cosmetics", http://ec.europa.eu/growth/sectors/cosmetics/products/nanomaterials/index_en.htm,10 Mayıs 2015.

[11] Pachapur, V.L., Dalila Larios, A., Cledon, M., Brar, S.K., Verma, M. ve Surampalli, R.Y., (2016). "Behavior and Characterization of Titanium Dioxide

and Silver Nanoparticles in Soils", Science of Total Environment, 563-564: 933-943.

[12] Basic Knowledge 101, http://www.basicknowledge101.com/categories/nano.html, 04 Mayıs 2017.

[13] Hussein, A.K., (2015). "Applications of Nanotechnology in Renewable Energies—A Comprehensive Overview and Understanding", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 42: 460-476.

[14] Anne, C. ve Kirsten, R.H., (2014). Nanotechnology in a Globalized World Strategic Assessments of an Emerging Technology, PASCC2014.

[15] Park, C.M., Chu, K.H., Heo, J., Her, N., Jang, M., Son, A. ve Yoon, Y., (2016). "Environmental Behavior of Engineered Nanomaterials in Porous Media: A Review", Journal of Hazardous Materials, 309: 133-150.

[16] Das, S., Sen, B. ve Debnath, N., (2015). "Recent Trends in Nanomaterials Applications in Environmental Monitoring and Remediation", Environmental Science and Pollution Research, 22: 18333-18344.

[17] Cornelis, G., Hund-Rinke, K., Kuhlbusch, T., Brink, N.V.D. ve Nickel, C., (2014). "Fate and Bioavailability of Engineered Nanoparticles in Soils A Review", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 44: 2720–2764.

[18] Bondarenko, O., Juganson, K., Ivask, A., Kasemets, K., Mortimer, M. ve Kahru, A., (2013). "Toxicity of Ag, CuO and ZnO Nanoparticles to Selected Environmentally Relevant Test Organisms and Mammalian Cells in Vitro: A Critical Review", Archives of Toxicology, 87: 1181–1200.

[19] Oberdörster, G., Maynard, A., Donaldson, K., Castranova, V., Fitzpatrick, J., Ausman, K., Carter, J., Karn, B., Kreyling, W., Lai, D., Stephen Olin, S., Monteiro-Riviere, N., Warheit, D., Yang, H. ve A report from the ILSI Research Foundation/Risk Science Institute Nanomaterial Toxicity Screening Working Group, (2005). "Principles for Characterizing The Potential Human Health Effects from Exposure to Nanomaterials: Elements of A Screening Strategy", Particle and Fibre Toxicology, 2: 1-8.

[20] Erdemoğlu, S.B., (2013). "Nanomalzemeler ve Çevresel Uygulamalarda Nano Fotokatalizörler", Ulusal Nanoteknoloji ve Çevre Çalıştayı, Antalya-Türkiye.

[21] Sellers, K., Bergeson, L. L., Clough, S. R., Hoyt, M., Chen, J., Henry, K., ve Hamblen, J., (2009). Nanotechnology and Environment: Suite 300 Boca RatonFL, 33487 2742.

[22] Wang, Y. Westerhoff, P. ve Hristovski, K.D., (2012). "Fate and Biological Effects of Silver, Titanium Dioxide, and C60 (Fullerene) Nanomaterials During Simulated Wastewater Treatment Processes", Journal of Hazardous Materials, 201-202: 16-22.

[23] Part, F., Zecha, G., Causon, T. Sinner, E.K. ve Huber-Humer, M., (2015). "Current Limitations and Challenges in Nanowaste Detection, Characterisation And Monitoring", Waste Management, 43: 407-420.

[24] Demirel, B., (2016). "The Impacts of Engineered Nanomaterials (Enms) on Anaerobic Digestion Processes", Process Biochemistry, 51: 308-313.

[25] Bystrzejewska-Piotrowska, G., Golimowski, J. ve Urban, P.L., (2009). "Nanoparticles: Their Potential Toxicity, Waste and Environmental Management", Waste Management, 29: 2587-2595.

[26] Dumont, E., Johnson, A.C., Keller, V.D. ve Williams, R.J., (2015). "Nano silver and nano zinc-oxide in surface waters - exposure estimation for Europe at high spatial and temporal resolution", Environmental Pollution, 196: 341-349.

[27] Boxall A.B.A., Chaudhry Q., Sinclair C., Jones A., Aitken R., Jefferson B. ve Watts C., (2007). Current and Future Predicted Environmental Exposure to Engineered Nanoparticles, Report by the Central Science Laboratory (CSL) York for the Department of the Environment and Rural Affairs (DEFRA), UK. Available at: http://www.defra.gov.uk/science/Project_Data/DocumentLibrary/CB01098/CB01098_6270_FRP.pdf.

[28] Gottschalk, F., Ort, C., Scholz, R.W. ve Nowack, B., (2011). "Engineered nanomaterials in rivers--exposure scenarios for Switzerland at high spatial and temporal resolution", Environmental Pollution, 159: 3439-3445.

[29] Sun, T.Y., Gottschalk, F., Hungerbuhler, K. ve Nowack, B., (2014). "Comprehensive probabilistic modelling of environmental emissions of engineered nanomaterials", Environmental Pollution, 185: 69-76.

[30] Pérez, S., Farré, M.l. ve Barceló, D., (2009). "Analysis, behavior and ecotoxicity of carbon-based nanomaterials in the aquatic environment", TrAC Trends in Analytical Chemistry, 28: 820-832.

[31] Kunhikrishnan, A., Shon, H.K., Bolan, N.S., Saliby, I.E. ve Vigneswaran, S., (2015). "Sources, Distribution, Environmental Fate, and Ecological Effects of Nanomaterials in Wastewater Streams", Critical Reviews in Environmental Science and Technology in Society, 45: 277-318.

[32] Siripattanakul-Ratpukdi, S. ve Fürhacker, M., (2014). "Review: Issues of Silver Nanoparticles in Engineered Environmental Treatment Systems", Water, Air, & Soil Pollution, 225.

[33] Guzman, M., Dille, J. ve Godet, S., (2012). "Synthesis and Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Against Gram-Positive and Gram-Negative Bacteria", Nanomedicine, 8: 37-45.

[34] Li, L., Hartmann, G., Doblinger, M. ve Schuster, M., (2013). "Quantification of Nanoscale Silver Particles Removal and Release from Municipal Wastewater Treatment Plants in Germany", Environmental Science and Technology, 47: 7317-7323.

[35] Blaser, S.A., Scheringer, M., Macleod, M. ve Hungerbuhler, K., (2008). "Estimation of Cumulative Aquatic Exposure and Risk Due to Silver: Contribution of Nano-Functionalized Plastics and Textiles", Science of Total Environment, 390: 396-409.

[36] Baptista, M.S., Miller, R.J., Halewood, E.R., Hanna, S.K., Almeida, C.M., Vasconcelos, V.M., Keller, A.A. ve Lenihan, H.S., (2015). "Impacts of Silver Nanoparticles on a Natural Estuarine Plankton Community", Environmental Science and Technology, 49: 12968-12974.

[37] Whitley, A.R., Levard, C., Oostveen, E., Bertsch, P.M., Matocha, C.J., Von der Kammer, F. ve Unrine, J.M., (2013). "Behavior of Ag Nanoparticles in Soil: Effects of Particle Surface Coating, Aging and Sewage Sludge Amendment", Environmental Pollution, 182: 141-149.

[38] Johnson, A.C., Bowes, M.J., Crossley, A., Jarvie, H.P., Jurkschat, K., Jurgens, M.D., Lawlor, A.J., Park, B., Rowland, P., Spurgeon, D., Svendsen, C., Thompson, I.P., Barnes, R.J., Williams, R.J. ve Xu, N., (2011). "An Assessment of The Fate, Behaviour and Environmental Risk Associated with Sunscreen TiO(2) Nanoparticles in UK Field Scenarios", Science of Total Environment, 409: 2503-2510.

[39] Gottschalk, F., Sonderer, T., Scholz, R.W., ve Nowack, B., (2009). "Modeled Environmental Concentrations of Engineered Nanomaterials (TiO_2, ZnO, Ag, CNT, Fullerenes) for Different Regions", Environmental Science and Technology, 43: 9216–9222.

[40] Kaegi, R., Ulrich, A., Sinnet, B., Vonbank, R., Wichser, A., Zuleeg, S., Simmler, H., Brunner, S., Vonmont, H., Burkhardt, M. ve Boller, M., (2008). "Synthetic TiO2 Nanoparticle Emission from Exterior Facades into The Aquatic Environment", Environmental Pollution, 156: 233-239.

[41] Massari, A., Beggio, M., Hreglich, S., Marin, R. ve Zuin, S., (2014). "Behavior of TiO(2) Nanoparticles During Incineration of Solid Paint Waste: A Lab-Scale Test", Waste Management, 34: 1897-1907.

[42] Lazic, V., Radoicic, M., Saponjic, Z., Radetic, T., Vodnik, V., Nikolic, S., Dimitrijevic, S. ve Radetic, M., (2015). "Negative Influence of Ag And TiO_2 Nanoparticles on Biodegradation of Cotton Fabrics", Cellulose, 22: 1365–1378.

[43] Gao, Y., Luo, Z., He, N. ve Wang, M.K., (2013). "Metallic Nanoparticle Production and Consumption in China Between 2000 and 2010 and Associative Aquatic Environmental Risk Assessment", Journal of Nanoparticle Research, 15.

[44] Batley, G.E., Kirby, J.K. ve Mclaughlin, M.J., (2013). "Fate and Risks of Nanomaterials in Aquatic and Terrestrial Environments", Accounts of Chemical Research, 46: 854-862.

[45] Nowack, B., Ranville, J.F., Diamond, S., Gallego-Urrea, J.A., Metcalfe, C., Rose, J., Horne, N., Koelmans, A.A. ve Klaine, S.J., (2012). "Potential Scenarios for Nanomaterial Release and Subsequent Alteration in The Environment", Environmental Toxicology and Chemistry, 31: 50-59.

[46] Wiesner, M.R., Lowry, G.V., Alvarez, P., Dionysiou, D. ve Biswas, P., (2006). "Assessing the Risks of Manufactured Nanomaterials", Environmental Science and Technology, 40: 4336–4345.

[47] Chen, K.L., Smith, B.A., Ball, W.P., ve Fairbrother, D.H., (2010). "Assessing The Colloidal Properties of Engineered Nanoparticles in Water: Case Studies From Fullerene C60nanoparticles and Carbon Nanotubes", Environmental Chemistry, 7: 10.

[48] Carp, O., (2004). "Photoinduced Reactivity Of Titanium Dioxide", Progress in Solid State Chemistry, 32: 33-177.

[49] Liu, J. ve Hurt, R.H., (2010). "Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids", Environmental Science & Technology, 44: 2169–2175.

[50] Borm, P., Klaessig, F.C., Landry, T.D., Moudgil, B., Pauluhn, J., Thomas, K., Trottier, R., ve Wood, S., (2006). "Research Strategies for Safety Evaluation of Nanomaterials, Part V: Role of Dissolution in Biological Fate and Effects of Nanoscale Particles", Toxicological Sciences, 90: 23-32.

[51] Fabrega, J., Luoma, S.N., Tyler, C.R., Galloway, T.S., ve Lead, J.R., (2011). "Silver Nanoparticles: Behaviour and Effects in the Aquatic Environment", Environ International, 37: 517-531.

[52] Adam, V., Loyaux-Lawniczak, S., ve Quaranta, G., (2015). "Characterization of Engineered Tio(2) Nanomaterials in A Life Cycle and Risk Assessments Perspective", Environmental Science and Pollution Research, 22: 11175-11192.

[53] Auffan, M., Decome, L., Rose, J., Orsiere, T., De Meo, M., Briois, V., Chaneac, C., Olivi, L., Berge Lefranc, J.L., Botta, A., Wıesner, M.R., ve Bottero, J.Y., (2006). "In Vitro Interactions Between DMSA-Coated Maghemite Nanoparticles and Human Fibroblasts: A Physicochemical and Cyto-Genotoxical Study", Environmental Science and Technology, 40: 4367-4373.

[54] Mueller, N.C., ve Nowack, B., (2010). "Nanoparticles for Remediation—Solving Big Problems with Little Particles", Elements, 6: 395–400.

[55] Baalousha, M., Manciulea, A., Cumberland, S., Kendall, K., ve Lead, J.R., (2008). "Aggregation and Surface Properties of Iron Oxide Nanoparticles: Influence of pH and Natural Organic Matter", Environental Toxicology and Chemistry, 27 1875–1882.

[56] Zhang, H., ve Banfield, J.F., (2000). "Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior During Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO_2.", The Journal of Physical Chemistry, B 104: 3481–3487.

[57] Bansal, V., Ahmad, A., ve Sastry, M., (2006). "Fungus-Mediated Biotransformation of Amorphous Silica in Rice Husk to Nanocrystalline Silica.", Journal of the American Chemica Society, 128: 14059–14066.

[58] Lin, D., Tian, X., Wu, F., ve Xing, B., (2010). "Fate and Transport of Engineered Nanomaterials in the Environment", Journal of Environment Quality, 39: 1896.

[59] Peralta-Videa, J.R., Zhao, L., Lopez-Moreno, M.L., de la Rosa, G., Hong, J., ve Gardea-Torresdey, J.L., (2011). "Nanomaterials and the Environment: A

Review for The Biennium 2008-2010", Journal of Hazardous Materials, 186: 1-15.

[60] Aitken, R.J., Creely, K.S., ve Tran, C.L., (2004). Nanoparticles: An occupational hygiene review, Araştırma Raporu, UK.

[61] Muller, N., (2007). "Nanoparticles in the Environment Risk Assessment based on Exposure-Modelling, Department of Environmental Sciences. ETH Zurich.

[62] Biswas, P., ve Wu, C.-Y., (2005). "Nanoparticles and the Environment", Journal of the Air & Waste Management Association, 55: 708-746.

[63] Dale, A.L., Casman, E.A., Lowry, G.V., Lead, J.R., Viparelli, E., ve Baalousha, M., (2015). "Modeling Nanomaterial Environmental Fate in Aquatic Systems", Environmental Science & Technology, 49: 2587-2593.

[64] Cornelis, G., Pang, L., Doolette, C., Kirby, J.K., ve McLaughlin, M.J., (2013). "Transport of Silver Nanoparticles in Saturated Columns of Natural Soils", Science of The Total Environment, 463-464: 120-130.

[65] Wuithschick, M., Witte, S., Kettemann, F., Rademann, K., ve Polte, J., (2015). "Illustrating the Formation of Metal Nanoparticles with A Growth Concept Based on Colloidal Stability", Physical Chemistry Chemical Physics, 17: 19895-19900.

[66] Ghosh, S., Mashayekhi, H., Bhowmik, P., ve Xing, B., (2010). "Colloidal Stability Of Al_2O_3 Nanoparticles as Affected by Coating of Structurally Different Humic Acids", Langmuir, 26: 873-879.

[67] Kun Yang, D.L., ve Xing, B., (2009). "Interactions of Humic Acid with Nanosized Inorganic Oxides", Langmuir, 25: 3571-3576.

[68] Watson, J.L., Fang, T., Dimkpa, C.O., Britt, D.W., McLean, J.E., Jacobson, A. ve Anderson, A.J., (2015). "The Phytotoxicity of ZnO Nanoparticles on Wheat Varies With Soil Properties", Biometals, 28: 101-112.

[69] Saleh, N.B., Aich, N., Plazas-Tuttle, J., Lead, J.R., ve Lowry, G.V., (2015). "Research Strategy To Determine When Novel Nanohybrids Pose Unique Environmental Risks", Environmental Science: Nano, 2: 11-18.

[70] Fang, J., Shan, X.Q., Wen, B., Lin, J.M., ve Owens, G., (2009). "Stability of Titania Nanoparticles in Soil Suspensions and Transport in Saturated Homogeneous Soil Columns", Environmental Pollution, 157: 1101-1109.

[71] Jaisi, D.P., ve Elimelech, M., (2009). "Single-Walled Carbon Nanotubes Exhibit Limited Transport in Soil Columns", Environmental Science and Technology, 43: 9161–9166.

[72] Olivia, J., Osborne, S.L., Chang, C.H., Ji, Z., Yu, X., Wang, X., Lin, S., Xia, T., ve Nel, A.E., (2015). "Organ-Specific and Size-Dependent Ag Nanoparticle Toxicity in Gills and İntestines of Adult Zebrafish", ACS Nano, 9: 9573–9584.

[73] Wang, D., Jaisi, D.P., Yan, J., Jin, Y., ve Zhou, D., (2015). "Transport and Retention of Polyvinylpyrrolidone-Coated Silver Nanoparticles in Natural Soils", Vadose Zone Journal Advancing Critical Zone Sciences: 1-13.

[74] French, R.A., Jacobson, A.R., Kim, B., Isley, S.L., Pen, R.L., ve Baveye, P.C., (2009). "Influence of Ionic Strength, Ph, and Cation Valence on Aggregation Kinetics of Titanium Dioxide Nanoparticles", Environmental Science and Technology, 43 1354–1359.

[75] Zhou, D., Abdel-Fattah, A.I., ve Keller, A.A., (2012). "Clay Particles Destabilize Engineered Nanoparticles in Aqueous Environments", Environmenatl Science and Technology, 46: 7520-7526.

[76] Ana de Santiago-Martín, B.C., Guesdon, G., Kagambega, N., ve Start., C., (2016). "Bioavailability of Engineered Nanoparticles", Journal of Hazardous, Toxic and Radioactive Waste, 20: B4015001-4015014.

[77] Mueller, N.C., ve Nowack, B., (2008). "Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment", Environmental Science and Technology, 42: 4447–4453.

[78] RCEP, (2008). Royal Comission on Environmental Pollution, 27. Rapor.

[79] Bilgili, M.S., (2013). Nanopartiküllerin Çevresel Etkileri ve Nano Atık Yönetimi, Ulusal Nanoteknoloji ve Çevre Çalıştayı, 2013, Antalya-Türkiye.

[80] Leppard, G.G., Droppo, I.G., West, M.M., ve Liss, S.N.,(2003). "Compartmentalization of Metals Within The Diverse Colloidal Matrices Comprising Activated Sludge Microbial Flocs", Journal of Environmental Quality, 32: 2100-2108.

[81] Westerhoff, P., Zhang, Y., Crittenden, J., ve Chen, Y., (2008). Properties of Commercial Nanoparticles That Affect Their Removal During Water Treatment, V.H. Grassian, Nanoscience and Nanotechnology: Environmental and Health Impacts, USA.

[82] Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., ve Gu, Z., (2008). "Growth of Manganese Oxide Nanoflowers on Vertically-Aligned Carbon Nanotube Arrays for High-Rate Electrochemical Capacitive Energy Storage", Nano Letter, 8: 2664–2668.

[83] Kaegi, R., Voegelin, A., Sinnet, B., Zuleeg, S., Hagendorfer, H., Burkhardt, M., ve Siegrist, H., (2011). "Behavior of metallic silver nanoparticles in a pilot wastewater treatment plant", Environmental Science and Technology, 45: 3902-3908.

[84] Musee, N., Zvimba, J.N., Schaefer, L.M., Nota, N., Sikhwivhilu, L.M., ve Thwala, M., (2014). "Fate and Behavior of ZnO- and Ag-Engineered Nanoparticlesand A Bacterial Viability Assessment in A Simulated Wastewater Treatment Plant", Journal of Environmental Science and Health, Part A Tox Hazardous Substances & Environmantal Engineering, 49: 59-66.

[85] Zhou, X.H., Huang, B.C., Zhou, T., Liu, Y.C., ve Shi, H.C., (2015). "Aggregation Behavior of Engineered Nanoparticles and Their Impact on Activated Sludge in Wastewater Treatment", Chemosphere, 119: 568-576.

[86] Handy, R.D., Kammer, F.V.D., Lead, J.R., Hassellov, M., Owen, R. ve Crane, M., (2008). "The Ecotoxicology and Chemistry of Manufactured Nanoparticles", Ecotoxicology, 17: 287-314.

[87] Wang, Y., Kalinina, A., Sun, T. ve Nowack, B., (2016). "Probabilistic Modeling of The Flows and Environmental Risks of Nano-silica", Science of Total Environment, 545-546: 67-76.

[88] Klaine, S.J., Alvarez, P.J.J., Graeme, E.B., Fernandes, T.F., Handy, R.D., Lyon, D.Y., Mahendra, S., Mclaughlin, M.J., ve Lead, J.R., (2008). "Nanomaterials in The Environment: Behavior, Fate, Bioavailability, and Effects", Environmental Toxicology Chemistry, 27: 1825–1851.

[89] Morones, J.R., Elechiguerra, J.L., Camacho, A., Holt, K., Kouri J.B., Ramirez J. T. ve Yacaman M.J., (2005). "The bactericidal effect of silver nanoparticles.", Nanotechnology, 16:10.

[90] Çalhan, R., (2012). Tekstil Nano Partiküllerinin Biyolojik Arıtma Sisteminde Davranışı ve Etkileri, Yüksek Lisans Tezi Çevre Mühendisliği, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.

[91] Mitrano, D.M., Motellier, S., Clavaguera, S. ve Nowack, B., (2015). "Review of Nanomaterial Aging and Transformations Through The Life Cycle of Nano-Enhanced Products", Environment International, 77: 132-147.

[92] Daniel, S.C.G.K., Tharmaraj, V., Sironmani, T.A. ve Pitchumani, K., (2010). "Toxicity and Immunological Activity of Silver Nanoparticles", Applied Clay Science, 48: 547-551.

[93] Lankoff, A., Sandberg, W.J., Wegierek-Ciuk, A., Lisowska, H., Refsnes, M., Sartowska, B., Schwarze, P.E., Meczynska-Wielgosz, S., Wojewodzka, M. ve Kruszewski, M., (2012). "The Effect of Agglomeration State of Silver and Titanium Dioxide Nanoparticles on Cellular Response of HepG2, A549 and THP-1 Cells", Toxicology Letters, 208: 197-213.

[94] Ahamed, M., Alsalhi, M.S. ve Siddiqui, M.K., (2010). "Silver Nanoparticle Applications and Human Health", Clinica Chimica Acta, 411: 1841-1848.

[95] Yeo, M.K. ve Yoon, J.W., (2009). "Comparison of the effects of nano-silver antibacterial coatings and silver ions on zebrafish embryogenesis.", Mollecular and Cellular Toxicology, 5: 23–31.

[96] Griffitt, R.J., Hyndman, K., Denslow, N.D. ve Barber, D.S., (2009). "Comparison of molecular and histological changes in zebrafish gills exposed to metallic nanoparticles.", Toxicological Sciences, 107 (2): 404-415.

[97] Roh, J.Y., Sim, S.J., Yi, J., Park, K., Chung, K.H., Ryu, D.Y. ve Choi, J., (2009). "Ecotoxicity of silver nanoparticles on the soil nematode Caenorhabditis elegans using functional ecotoxicogenomics.", Environmental Science and Technology, 43: 3933-3940.

[98] Choi, O., Clevenger, T.E., Deng, B., Surampalli, R.Y., Ross, Jr.L. ve Hu, Z., (2009). "Role of sulfide and ligand strength in controlling nanosilver toxicity. ", Water Research, 43: 1879–1886.

[99] Fabrega, J., Fawcett, S.R., Renshaw, J.C. ve Lead, J.R., (2009). "Silver nanoparticle impact on bacterial growth: effect of pH, concentration, and organic matter.", Environmental Science and Technology, 43: 7285–7290.

[100] Jin, C.Y., Zhu, B.S., Wang, X.F. ve Lu, Q.H., (2008). "Cytotoxicity of titanium dioxide nanoparticles in mouse fibroblast cells.", Chemical Research in Toxicology, 21: 1871-1877.

[101] Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H.C. ve Kahru, A., (2008). "Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO, and TiO2 to bacteria Vibrio fischeri and crustaceans Daphnia magna and Thamnocephalus platyurus.", Chemosphere 71 1308–1316.

[102] Adams, L.K., Lyon, D.Y. ve Alvarez, P.J.J., (2006). "Comparative eco-toxicity of nanoscale TiO2 SiO2, and ZnO water suspensions. ", Water Res, 40: 3527–3532.

[103] Hund-Rinke, K., ve Simon, M., (2006). "Ecotoxic effect of photocatalytic active nanoparticles (TiO2) on algae and daphinds.", Environmental Science and Pollution Research, 13: 225–232.

[104] Breggin, L.K., ve Pendergrass, J., (2007). Where Does the Nano Go? End-of-Life Regulation of Nanotechnologies, Environmental law Institute, 26 Temmuz 2007, Washington.

[105] Güler,Ü.A. ve Erşan, M., (2014). "Nanomalzemelerin Toksikolojisi", Akademik Platform.

[106] Muller, N.C. ve Nowack, B., (2008). "Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment", Environmental Science and Technology, 42: 4447–4453.

[107] Mu, H., Chen, Y. ve Xiao, N., (2011). "Effects of Metal Oxide Nanoparticles (TiO_2, Al_2O_3, SiO_2 and ZnO) on Waste Activated Sludge Anaerobic Digestion", Bioresource Technology, 102: 10305-10311.

[108] Yang, Y., Xu, M., Wall, J.D. ve Hu, Z., (2012). "Nanosilver Impact on Methanogenesis and Biogas Production from Municipal Solid Waste", Waste Management, 32: 816-825.

[109] Garcia, A., Delgado, L., Tora, J.A., Casals, E., Gonzalez, E., Puntes, V., Font, X., Carrera, J. ve Sanchez, A., (2012). "Effect of Cerium Dioxide, Titanium Dioxide, Silver, and Gold Nanoparticles on The Activity of Microbial Communities Intended in Wastewater Treatment", Journal of Hazardous Materials, 199-200: 64-72.

[110] Gonzalez-Estrella, J., Sierra-Alvarez, R. ve Field, J.A., (2013). "Toxicity Assessment of Inorganic Nanoparticles to Acetoclastic and Hydrogenotrophic Methanogenic Activity in Anaerobic Granular Sludge", Journal of Hazardous Materials, 260: 278-285.

[111] Yang, Y., Gajaraj, S., Wall, J.D. ve Hu, Z., (2013). "A Comparison of Nanosilver And Silver Ion Effects on Bioreactor Landfill Operations and Methanogenic Population Dynamics", Water Research, 47: 3422-3430.

[112] Khan, I.A., Berge, N.D., Sabo-Attwood, T., Ferguson, P.L. ve Saleh, N.B., (2013). "Single-walled Carbon Nanotube Transport in Representative Municipal Solid Waste Landfill Conditions", Environmental Science and Technology, 47: 8425-8433.

[113] Bolyard, S.C., Reinhart, D.R. ve Santra, S., (2013). "Behavior of Engineered Nanoparticles in Landfill Leachate", Environmental Science and Technology, 47: 8114-8122.

[114] Gitipour, A., El-Badawy, A., Arambewela, M., Miller, B., Scheckel, K., Elk, M., Ryu, H., Gomez-Alvarez, V., Santo Domingo, J., Thiel, S. ve Tolaymat, T., (2013). "The Impact of Silver Nanoparticles on The Composting of Municipal Solid Waste", Environmental Science and Technology, 47: 14385-14393.

[115] Keller, A.A., Vosti, W., Wang, H. ve Lazareva, A., (2014). "Release of Engineered Nanomaterials from Personal Care Products Throughout Their Life Cycle", Journal of Nanoparticle Research, 16: 2489.

[116] Chen, Y., Mu, H. ve Zheng, X., (2014). "Chronic Response of Waste Activated Sludge Fermentation to Titanium Dioxide Nanoparticles", Chinese Journal of Chemical Engineering, 22: 1162-1167.

[117] Caballero-Guzman, A., Sun, T. ve Nowack, B., (2015). "Flows of Engineered Nanomaterials Through The Recycling Process in Switzerland", Waste Management, 36: 33-43.

[118] Sakarya, K., Akyol, Ç. ve Demirel, B., (2015). "The Effect of Short-Term Exposure of Engineered Nanoparticles on Methane Production During Mesophilic Anaerobic Digestion of Primary Sludge", Water, Air, & Soil Pollution, 226: 100.

[119] Dulger, M., Sakallioglu, T., Temizel, I., Demirel, B., Copty, N.K., Onay, T.T., Uyguner-Demirel, C.S. ve Karanfil, T., (2016). "Leaching Potential of Nano-Scale Titanium Dioxide in Fresh Municipal Solid Waste", Chemosphere, 144: 1567-1572.

[120] Stamou, I. ve Antizar-Ladislao, B., (2016). "The Impact of Silver and Titanium Dioxide Nanoparticles on The In-Vessel Composting of Municipal Solid Waste", Waste Management, 56: 71-78.

[121] Sakallioglu, T., Bakirdoven, M., Temizel, I., Demirel, B., Copty, N.K., Onay, T.T., Uyguner Demirel, C.S. ve Karanfil, T., (2016). "Leaching of Nano-ZnO in Municipal Solid Waste", Journal of Hazardous of Materials, 317: 319-326.

[122] Temizel, I., Emadian, S.M., Di Addario, M., Onay, T.T., Demirel, B., Copty, N.K. ve Karanfil, T., (2017). "Effect of Nano-Zno on Biogas Generation from Simulated Landfills", Waste Management, 63: 18-26.

[123] Yazici Guvenc, S., Alan, B., Adar, E. ve Bilgili, M.S., (2017). "The Impact of Nanoparticles on Aerobic Degradation of Municipal Solid Waste", Waste Management & Research, 35: 426-436.

[124] T.C. Resmi Gazete, Atık Yönetimi Yönetmeliği. (29314), 02.04.2015.

[125] Tchobanoglous, G., Theisen, H. ve Vigil, S.A., (1993). Integrated Solid Waste Management: Engineering Principles and Management Issues, McGraw Hill, Inc., USA.

[126] Güvenç, L., (2016). Kartal Belediyesi Sınırları İçerisinde Oluşan Ambalaj Atıklarının Karakterizasyonu ve Ekonomik Analizi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[127] Özcan, H.K., Borat, M. ve Bayat, C., (2005). "Katı Atık Depo Sahası Gazları ve Çevresel Etkileri", MBGAK'05, Mühendislik Bilimleri Genç Araştırmacılar Kongresi, 2005, İstanbul.

[128] Rambol ve Hanneman, (1991). Mersin Kompost Tesisinin Rehabilitasyonu ve Düzenli Depolama Yerinin İnşası Hakkında Fizibilite Raporu, Mersin.

[129] Babayemi, J.O. ve Dauda, K.T., (2009). "Evaluation of Solid Waste Generation, Categories and Disposal Options in Developing", Journal of Applied Sciences and Environmental Management, 13: 83-88.

[130] EPA, (2016). Advancing Sustainable Materials Management: 2014 Tables and Figures, USA.

[131] Eurastat Statistics Explained, http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Municipal_waste_statistics#Further_Eurostat_information, 26 Ocak 2017.

[132] Zhang, D.Q., Tan, S.K. ve Gersberg, R.M., (2010). "Municipal Solid Waste Management in China: Status, Problems and Challenges", Journal of Environmental Management, 91: 1623-1633.

[133] Türkiye İstatistik Kurumu (TÜİK), (2015). Belediye Atık İstatistikleri 2014, (18777).

[134] Bandara, N.J., Hettiaratchi, J.P., Wirasinghe, S.C. ve Pilapiiya, S., (2007). "Relation of Waste Generation and Composition to Socio-Economic Factors: A Case Study", Environmental Monitoring and Assessment, 135: 31-39.

[135] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008-2012 Atık Yönetimi Eylem Planı, 2008.

[136] Karak, T., Bhagat, R.M. ve Bhattacharyya, P., (2012). "Municipal Solid Waste Generation, Composition, and Management: The World Scenario", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 42: 1509-1630.

[137] Mühle, S., Balsam, I. ve Cheeseman, C.R., (2010). "Comparison of Carbon Emissions Associated with Municipal Solid Waste Management in Germany and The UK", Resources Conservation and Recycling, 54: 793-801.

[138] Bank, W., (2012). What A Waste: A Global Review of Solid Waste Management, Urban Development Series – Knowledge Papers, Washington, USA.

[139] United Nations Environment Programme (UNEP), (2005). Solid Waste Management Report, 92-807-2676-2675.

[140] Buenrostro, O., Bocco, G. ve Cram, S., (2001). "Classification of Sources of Municipal Solid Wastes in Developing Countries", Resources Conservation and Recycling, 32: 29-41.

[141] Bilgili, M.S., (2006). Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Aerobik ve Anaerobik Ayrışması Üzerine Sızıntı Suyu Geri Devrinin Etkileri, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[142] Yildiz,S., Yaman, C., Demir, G., Ozcan, H.K., Coban, A., Okten, H.E., Sezer, K. ve Goren, S., (2013). "Characterization of Municipal Solid Waste in Istanbul, Turkey", Environmental Progress & Sustainable Energy, 32: 734-739.

[143] Eurastat, http://ec.europa.eu/eurostat/cache/metadata/DE/tsdpc240_esmsip.htm", 21 Nisan 2017.

[144] Öztürk, İ., (2010). Katı Atık Yönetimi ve AB Uyumlu Uygulamaları, İstanbul: İSTAÇ A.Ş. Teknik Kitaplar Serisi 2.

[145] Lamborn, J., (1999). Modelling Landfill Gas Generation, Swinburne University of Technology, Doktora Tezi, Victoria, Australia.

[146] Christensen, T.H. ve Kjeldsen, P., (1989). Basic Biochemical Processes in Landfills", In: Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact,, London, UK.: Editors: Christensen , T.H., Cossu, R., Stegmann, R., Academic Press.

[147] Reinhart, D.R. ve Al-Yousfi, A.B., (1996). "The Impact of Leachate Recirculation on Municipal Solid Waste Landfill Operating Characteristics", Waste Management and Research, 14: 337-346.

[148] Lisk, D.J., (1991). " Environmental Effects of Landfills ", Science of Total Environment, 100: 415-468.

[149] Stegmann, R. ve Spendlin, H.H., (1986). "Research Activities on Enhancement of Biochemical Processes in Sanitary Landfill", Water Pollution Research Journal of Canada, 21: 572-591.

[150] Demir, A., " Katı Atıklar Ve Bertaraf Metodları, Düzenli Depolama, Sızıntı Suyu Ve Depo Gazı Oluşumu, Sahaların Yer Seçimi, Kompostlaştırma, Yakma ", Katı Atık Ders Notları, YTÜ, İstanbul.

[151] Christensen, T.H. ve Cossu, R, (1998). Basic Processes in Landfills, Proceedings of the International Training Seminar on Management and Treatment of MSW Landfill Leachate, CISA, (1998), Sanitary Environmental Engineering Centre, Cagliari, ITALY.

[152] Speece, R.E., (1996). "Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters", Archae Press.

[153] Cossu, R., (1989). Role of Landfilling in Solid Waste Management, In: Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact, Edited by Christensen, T.H., Cossu, R., Stegmann, R., Academic Press, London.

[154] Alkalay, D., Guerrero, L., Lema, J.M., Mendez, R. ve Chamy, R., (1998). "Review: Anaerobic Treatment of Municipal Sanitary Landfill Leachates: The Problem of Refractory and Toxic Components", World Journal of Microbiology and Biotechnology, 14: 309-320.

[155] Öztürk, İ., (1999). Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları, İstanbul: İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Su Vakfı Yayınlarından, İstanbul.

[156] Stessel, R. ve Murphy, A., (1992). "A Lysimeter Study of the Aerobic Landfill Concept", Waste Management and Research, 10: 485-503.

[157] Hanashima, M., (1999). Pollution Control and Stabilization Process by Semi-Aerobic Landfill Type: The Fukuoka Method, Proceedings Sardinia 99, Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, 1999, Cagliary, Italy.

[158] Cossu, R., Muntoni, A. ve Sterzi, G., (1997). Utilization of MSW Compost in Landfills; Effects of Leachate and Biogas Quality, Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, 1997, Cagliary, Italy.

[159] Sesay, A.A., Lasaridi, K.E. ve Stentiford, E.I., (1998). "Aerated Static Pile Composting of Municipal Solid Waste", Waste Management and Research, 16: 264-272.

[160] Read, A.D., Hudgins, M., Harper, S., Phillips, P. ve Moris, J., (2001). "The Successful Demonstration of Aerobic Landfilling: The Potential for A More Sustainable Solid Waste Management Approach", Resources, Conservation and Recycling, 32: 115-146.

[161] Goldstein, J., (1997). "Monitoring Compost Process and Quality", BioCycle, 38: 48-49.

[162] Tosun, İ., (2003). Gül İşleme Posasının Evsel Katı Atıklarla Birlikte Kompostlaşabilirliği, Doktora Tezi, Y.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[163] Binner, E., Lechner, P., Erdin, E., ve Alten, A., (2003). Viyana Biyojen Atıklarının Kompostlaştırılması , http://erdin.deu.edu.tr.

[164] Keener, H.M., Elwell, D.L., Das, K. ve Hansen, R.C., (1997). "Specifying Design/Operation of Composting Systems Using Pilot Scale Data", Applied Engineering in Agriculture, 13: 767-772.

[165] Bernreuter, J., Stessel, R.I., (1999). "A Review of Aerobic Biocell Research And Technology", White Paper submitted to Biological Processes Subcommittee of SWANA (copy available. Earth and Environmental Engineering), Columbia University, New York, 10027.

[166] Ishigaki, T., Sugano, W., Nakanishi, A., Tateda, M., Ike, M. ve Fujita, M., (2003). "Application of Bioventing to Waste Landfill for Improving Waste Settlement and Leachate Quality-A Lab Scale Model Study", Journal of Solid Waste Technology and Management, 29: 230-238.

[167] Borglin, S.E., Hazen, T.C., Oldenburg, C.M. ve Zawislanski, P.T., (2004). "Comparison of Aerobic and Anaerobic Biotreatment of Municipal Solid Waste", Journal of Air and Waste Management Association, 54: 815-822.

[168] Bilgili, M.S., Demir, A. ve Özkaya, B., (2006). "Quality and Quantity of Leachate in Aerobic Pilot–Scale Landfills", Environmental Management, 38: 189-196.

[169] Bilgili, M.S., Demir, A. ve Ozkaya, B., (2007). "Influence of Leachate Recirculation on Aerobic and Anaerobic Decomposition of Solid Wastes", Journal of Hazardous Materials, 143: 177-183.

[170] Erses, A.S., Onay, T.T. ve Yenigun, O., (2008). "Comparison of Aerobic and Anaerobic Degradation of Municipal Solid Waste in Bioreactor Landfills", Bioresource Technology, 99: 5418-5426.

[171] Baştürk, A., (1994). Katı Atık Ders Notları, Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, İstanbul.

[172] Read, A.D., Hudgins, M. ve Phillips, P., (2001). "Aerobic Landfill Test Cells and Their Implications for Sustainable Waste Disposal", The Geographical Journal, 167: 235-247.

[173] Küçükkgül, O., (1999). Katı Atık Düzenli Depolama Sahaları Sızıntı Suyu Özelliklerinin Değişimini İfade Eden Bir Matematiksel Model, Doktora Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[174] Slack, R.J., Gronow, J.R. ve Voulvoulis, N., (2005). "Household Hazardous Waste in Municipal Landfills: Contaminants in Leachate", Science of The Total Environment, 337: 119-137.

[175] Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen, D.L., Christensen, J.B., Baun, A., ve Albrechtsen, H.J., ve Gorm, H., (2001). "Review: Biogeochemistry of Landfill Leachate Plumes", Applied Geochemistry, 16: 659-718.

[176] Yazıcı, S., (2012). Elektrodiyaliz Bipolar Membran Proseslerin Tıkanma Mekanizması ve Önleme Çalışmalarının Analizi: Sızıntı Suyu Örneği, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[177] Kjeldsen, P., Barlaz, M.A., Rooker, A.P., Baun, A., Ledin, A. ve Christensen,T.H., (2002). "Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 32: 297-336.

[178] Renou, S., Givaudan, J.G., Poulain, S., Dirassouyan, F. ve Moulin, P., (2008). "Landfill Leachate Treatment: Review and Opportunity", Journal of Hazardous Materials, 150: 468-493.

[179] Atmaca, K., (2015). Samsun Katı Atık Düzenli Depolama Sahası Deponi Gazı Enerji Verimliliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

[180] Gendebien, A., Pauwels, M., Constant, M., Damanet, M.J., Nyns, E.J., Willumsen, H.C., Butson, J., Fabry R. ve Ferrero, G.L., (1992). Landfill Gas From Environment to Energy, Final Report, Commission of the Europen Communities, Luxembourg.

[181] Solak, O., (2015). Türkiye'deki Katı Atık Deponi Alanlarında Oluşan Gazın Çevresel Ve Ekonomik Açıdan İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

[182] https://www.slideshare.net/HOFSTGAS/1-production-of-landfill-gas, 23 Mart 2017.

[183] Oh, S.E., Van Ginkel, S. ve Logan, B.E., (2003). "The Relative Effectiveness of Ph Control and Heat Treatment for Enhancing Biohydrogen Gas Production", Environmental Science and Technology 37: 5186-5190.

[184] Pohland, F.G. ve Kim, J.C., (1999). "In Situ Anaerobic Treatment of Leachate in Landfill Bioreactors", Water Science and Technology, 40: 203-210.

[185] Grady, C.P.L., Daigger, G.T., Love, G.V. ve Filipe, C.D.M., (1999). Biological Wastewater Treatment., IWA Publishing, CRC Press, London.

[186] Kruempelbeck, I. ve Ehrig, J.G., (1999). Long-term Behaviour of Municipal Solid Waste Landfills in Germany, Proceedings of the Seventh International Waste Management and Landfill Symposium, 1999, Cagliari, Italy.

[187] Cossu,R., Raga, R. ve D. Rossetti, (2003). "The PAF Model: An İntegrated Approach for Landfill Sustainability", Waste Management, 23: 37-44.

[188] Reinhart, D.R., (1996). "Full-scale Experiences with Leachate Recirculating Landfills: Case Studies", Waste Management Research, 14: 347-365.

[189] Kumar, S., Chiemchaisri, C. ve Mudhoo, A., (2011). "Bioreactor Landfill Technology in Municipal Solid Waste Treatment," Critical Reviews in Biotechnology, 31: 77-79.

[190] Berge, N.D., Reinhart, D.R. ve Townsend, T.G., (2005). "The Fate of Nitrogen in Bioreactor Landfills", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 35: 365-399.

[191] Acun, S., (2014). Entegre Katı Atık Yönetiminde Biyoreaktör Depolama Alanı Yaklaşımı - İstanbul Örneği, Yüksek Lisans Tezi, Cumhuriyet Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sivas.

[192] Erses, A.S., (2008). Sustainable Solid Waste Management And In-Situ Attenuation Mechanisms in Landfills Under Aerobic and Anaerobic Conditions, Doktora Tez, Boğaziçi Üniversitesi Çevre Teknoloji Enstitüsü, İstanbul.

[193] Price, G.A., Barlaz, M.A. ve Hater, G.R., (2003). "Nitrogen Management in Bioreactor Landfills", Waste Management, 23: 675-688.

[194] Omar, H. ve Rohani, S., (2016). "Treatment of Landfill Waste, Leachate and Landfill Gas: A Review", Frontiers of Chemical Science and Engineering, 9: 15-32.

[195] Reinhart, D.R., Berge, N.D., Santra, S. ve Bolyard, S.C., (2010). "Emerging Contaminants: Nanomaterial Fate in Landfills", Waste Management, 30: 2020-2021.

[196] Kucukaga, Y., (2016). Effect of Geotextile Layer on Leachate Quality in Recirculated Landfill Bioreactor, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Kocaeli.

[197] Bilgili, M.S., (2016). Biyoreaktör Depo Sahalarında Nanomalzemelerin Davranışları Ve Atıkların Ayrışma Prosesleri Üzerindeki Etkilerinin Araştırılması, Türkiye: TÜBİTAK Araştırma Projesi-109Y320.

[198] Sobana, N., Selvam, K. ve Swaminathan, M., (2008). "Optimization of Photocatalytic Degradation Conditions of Direct Red 23 Using Nano-Ag Doped TiO_2", Separation and Purification Technology, 62: 648-653.

[199] Guo, G., Yu, B., Yu, P. ve Chen, X., (2009). "Synthesis and Photocatalytic Applications of Ag/TiO_2-nanotubes", Talanta, 79: 570-575.

[200] Macwan, D.P., Dave, P.N. ve Chaturvedi, S., (2011). "A Review on Nano-TiO_2 Sol–gel Type Syntheses and Its Applications", Journal of Materials Science, 46: 3669-3686.

[201] Pan, J., Sun, Y., Wang, Z., Wan, P., Liu, X. ve Fan, M., (2007). "Nano Silver Oxide (AgO) As A Super High Charge/Discharge Rate Cathode Material for Rechargeable Alkaline Batteries", Journal of Materials Chemistry, 17: 4820.

[202] Khanna, P.K., Singh, N., Kulkarni, D., Deshmukh, S., Charan, S. ve Adhyapak, P.V., (2007). "Water Based Simple Synthesis of Re-Dispersible Silver Nano-Particles", Materials Letters, 61: 3366-3370.

[203] He, R., Liu, X.W., Zhang, Z.J., ve Shen, D.S., (2007). "Characteristics of The Bioreactor Landfill System Using an Anaerobic-Aerobic Process for Nitrogen Removal", Bioresource Technology, 98: 2526-2532.

[204] Nikolaou, A., Giannis, A., ve Gidarakos, E., (2010). "Comparative Studies of Aerobic and Anaerobic Treatment of MSW Organic Fraction in Landfill Bioreactors", Environmental Technology, 31: 1381-1389.

[205] Slezak, R., Krzystek, L., ve Ledakowicz, S., (2015). "Degradation of Municipal Solid Waste in Simulated Landfill Bioreactors Under Aerobic Conditions", Waste Management, 43: 293-299.

[206] Nakasaki, K., Yaguchi, H., Sasaki, Y., ve Kubota, H., (1993). "Effects of pH Control on Composting Garbage", Waste Management and Research, 11: 117-125.

[207] Krug, M.N., Ham, R.K., (1997). "Analysis of Long-Term Leachate Characteristics", Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium,(1997), CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, Cagliary, Italy.

[208] Mansi Rastogi, R.H., ve Nandal, M., (2014). "Review on Anaerobic Treatment of Municipal Solid Waste with Leachate Recirculatıon", International Journal of Plant, Animal and Environmental Sciences, 4: 110-117.

[209] El-Badawy, A.M., Luxon, T.P., Silva, R.G., Scheckel, K.G., Suidan, M.T., ve Tolaymat, T.M., (2010). "Impact of Environmental Conditions (Ph, İonic Strength, And Electrolyte Type) on The Surface Charge and Aggregation of

Silver Nanoparticles Suspensions", Environmental Science and Technology, 44: 1260-1266.

[210] Saleh, N., Kim, H.J., Phenrat, T., Matyjaszewski, K., Tilton, R.D., ve Lowry, G.W., (2008). "Ionic Strength and Composition Affect The Mobility of Surface Modified Fe0 Nanoparticles in Water-Saturateds and Columns", Environmental Science and Technology, 42: 3349-3355.

[211] Mallouk, T.E., Hydutsky, B.W., Mack,E.J., Beckerman, B.B., ve Skluzacek, J.M., (2007). "Optimization of Nano-Andmicro-İron Transport Throughs and Columns Using Poly-Electrolyte Mixtures", Environmental Science and Technology, 41: 6418-6424.

[212] Kent, D.R., ve Vikesland, P.J., (2012). "Controlled Evaluation of Silver Nanoparticle Dissolution Using Atomic Force Microscopy", Environmental Science and Technology, 46: 6977-6984.

[213] US EPA, Superfund—Region 6: South Central, http://www.epa.gov/earth1r6/6sf/popileweb/html/na.html.", 11 Kasım 2004.

[214] Andreottola, G. ve Cannas, P., (1992). Chemical and Biological Characteristics of Landfill Leachate: In: Landfilling of Waste: Leachate, Editors: Christensen, T. H., Cossu, R., Stegmann, R., Chapman & Hall.

[215] Liu, J., ve Hurt, R.H., (2010). "Ion Release Kinetics and Particle Persistence in Aqueous Nano-Silver Colloids", Environmental Science and Technology, 44: 2169-2175.

[216] Ehrig, H.J. ve Scheelhaase, T., (1993). Pollution Potential and Long Term Behaviour of Sanitary Landfills, Proceedings Sardinia 93, Fourth International Waste Management and Landfill Symposium, 1993, CISA-Sanitary Environmental Engineering Centre, Cagliary, Italy.

[217] Li, X., Lenhart, J.J., ve Walker, H.W., (2010). "Dissolution-Accompanied Aggregation Kinetics of Silver Nanoparticles", Langmuir, 26: 16690-16698.

[218] Ho, C.M., Yau, S.K.W., Lok, C.N., So, M.H., ve Che, C.M., (2010). "Oxidative Dissolution of Silver Nanoparticles By Biologically Relevant Oxidants: A Kinetic And Mechanistic Study", Asian Journal of Chemistry, 5: 285-293.

[219] Gupta, A., Maynes, M., ve Silver, S., (1998). Effects of Halides on Plasmidmediated Silver Resistance in Escherichia Coli", Applied and Environmental Microbiology, 64: 5042-5045.

[220] Sagee, O., Dror, I., ve Berkowitz, B., (2012). "Transport of Silver Nanoparticles (AgNPs) in Soil", Chemosphere, 88: 670-675.

[221] Christensen, J.B., Jensen, D.L., Filip, Z., Gron, C., ve Christensen, T.H., (1998). "Characterization of The Dissolved Organic Carbon in Landfill Polluted Groundwater", Water Res, 32: 125-135.

[222] Cherchi, C., ve Gu, A.A., (2010). "Impact of Titanium Dioxide Nanomaterials on Nitrogen Fixation Rate and Intracellular Nitrogen Storage in Anabaena Variabilis", Environmental Science and Technology, 44: 8302-8307.

[223] Li, D., Cui, F., Zhao, Z., Liu, D., Xu, Y., Li, H., ve Yang, X., (2014). "The İmpact of Titanium Dioxide Nanoparticles on Biological Nitrogen Removal From Wastewater and Bacterial Community Shifts in Activated Sludge", Biodegradation, 25: 167-177.

[224] Zheng, X., Chen, Y., ve Wu, R., (2011). "Long-term Effects of Titanium Dioxide Nanoparticles on Nitrogen And Phosphorus Removal From Wastewater and Bacterial Community Shift in Activated Sludge", Environmental Science and Technology, 45: 7284-7290.

[225] Choi, O., Deng, K.K., Kim, N.J., Ross, L., Jr. Surampalli, R.Y., ve Hu, Z., (2008). "The İnhibitory Effects of Silver Nanoparticles, Silver İons, and Silver Chloride Colloids on Microbial Growth", Water Res, 42: 3066-3074.

[226] Jeong, E., Chae S.R., Kang, S.T., ve Shin, H.S., (2012). "Effects of Silver Nanoparticles on Biological Nitrogen Removal Processes", Water Science and Technology, 65: 1298-1303.

[227] Bilgili, M.S., Demir, A., İnce, M. ve Ozkaya, B., (2007). "Metal concentrations of simulated aerobic and anaerobic pilot scale landfill reactors", Journal of Hazardous Materials, 145: 186-194.

[228] Bozkurt, S., Moreno, L., ve Neretnieks, I., (1999). "Long-Term Fate of Organics in Waste Deposits and Its Effect on Metal Release", Science of The Total Environment, 228: 135-152.

[229] Xie, S., Ma, Y., Strong, P.J. ve Clarke, W.P., (2015). "Fluctuation of dissolved heavy metal concentrations in the leachate from anaerobic digestion of municipal solid waste in commercial scale landfill bioreactors: The effect of pH and associated mechanisms", Journal of Hazardous Materials, 299: 577-583.

[230] Kiser, M.A., Westerhoff, P., Benn, T., Wang, Y., Perez-Rivera, J., ve Hristovski, K., (2009). "Titanium Nanomaterial Removal and Release From Wastewater Treatment Plants", Environmental Science and Technology, 43: 6757-6763.

[231] Ma, R., Levard, C., Judy, J.D., Unrine, J.M., Durenkamp, M., Martin, B., Jefferson, B., ve Lowry, G.V., (2014). "Fate of Zinc Oxide and Silver Nanoparticles in A Pilot Wastewater Treatment Plant And in Processed Biosolids", Environmental Science and Technology, 48: 104-112.

[232] Stumm, W. ve Morgan, J.J., (1996). Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters., New York.: John Wiley & Sons, Inc.

[233] Levard, C.M., Reinsch, B.C., Michel, F.M., Oumahi, C., Lowry, G.V., ve Brown, G.E., (2011). "Sulfidation Processes of PVP-coated Silver Nanoparticles in Aqueous Solution: İmpact on Dissolution Rate", Environmental Science and Technology, 45: 5260-5266.

[234] Liu, J., Pennell, K.G., ve Hurt, R.H., (2011). "Kinetics and Mechanisms of Nanosilver Oxysulfidation", Environmental Science and Technology, 45: 7345–7353.

[235] Demir, A., Bilgili, M.S., ve Ozkaya, B., (2004). "Effect of Leachate Recirculation on Refuse Decompostion Rates at Landfill Site: A Case Study", International Journal of Environment and Pollution, 21: 175-187.

[236] Barlaz, M.A., ve Reinhart, D., (2004). "Bioreactor Landfills: Progress Continues", Waste Management, 24: 859-860.

[237] Benson, C.H., Barlaz, M.A., Lane, D.T. ve Rawe, J.M., (2007). "Practice Review of Five Bioreactor/Recirculation Landfills", Waste Management, 27: 13-29.

[238] Demir, A., Özkaya, B., ve Bilgili, M.S., (2003). "Effect of Leachate Recirculation on Methane Production and Storage Capacity in Landfıll", Fresenius Environmental Bulletin, 12: 29-38.

[239] Xu, J., Fan, Y., ve Li, Z., (2016). "Effect of pH on Elemental Sulfur Conversion and Microbial Communities by Autotrophic Simultaneous Desulfurization and Denitrification", Environmental Technology, 37: 3014-3023.

[240] Liou, J.S., Balkwill, D.L., Drake, G.R., ve Tanner, R.S., (2005). "Clostridium Carboxidivorans Sp. Nov., A Solvent-Producing Clostridium İsolated From an Agricultural Settling Lagoon, and Reclassification of The Acetogen Clostridium Scatologenes Strain SL1 as Clostridium Drakei Sp. Nov", International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 55: 2085-2091.

[241] Lee, Y.J., Romanek, C.S., ve Wiegel, J., (2007). "Clostridium Aciditolerans Sp. Nov., an Acid-Tolerant Spore-Forming Anaerobic Bacterium From Constructed Wetland Sediment", International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 57: 311-315.

[242] Laurent Philippot, S.H., ve Schloter, M., (2007). "Ecology of Denitrifying Prokaryotes in Agricultural Soil", Advances in Agronomy, 96: 249-305.

[243] Shapleigh, J.P., (2013). Denitrifiying Prokaryotes, C.U. Department of Microbiology, ed. Ithaca, NY, USA.

[244] Huang, L.N., Zhou, H., Zhu, S., ve Qu, L.H., (2004). "Phylogenetic diversity of Bacteria in The Leachate of A Full-Scale Recirculating Landfill", FEMS Microbiology Ecology, 50: 175-183.

[245] Asano, R., Sasaki, T., ve Nakai, Y., (2007). "Isolation and Characterization of Sulfur Oxidizing Bacteria From Cattle Manure Compost", Animal Science Journal, 78: 330-333.

[246] Kim, S.J., Weon, H.Y., Kim, Y.S., Yoo, S.H., Kim, B.Y., Anandham, R., ve Kwon, S.W., (2010). "Parapedobacter Luteus Sp. Nov. And Parapedobacter Composti Sp. Nov., Isolated From Cotton Waste Compost", International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 60: 1849-1853.

[247] Zhang, J., Zheng, J.W., Cho, B.C., Hwang, C.Y., Fang, C., He, J., ve Li, S.P., (2012). "Sphingobacterium Wenxiniae Sp. Nov., A Cypermethrin-Degrading Species From Activated Sludge", International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 62: 683-687.

[248] Marques, A.M., Burgos-Diaz, C., Aranda, F.J., Teruel, J.A., Manresa, A., Ortiz, A., ve Farfan, M., (2012). "Sphingobacterium Detergens Sp. Nov., A Surfactant-

Producing Bacterium Isolated From Soil", International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 62: 3036-3041.

[249] Feng, H., Zeng, Y., ve Huang, Y., (2014). "Sphingobacterium Paludis Sp. Nov., Isolated From Wetland Soil", International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 64: 3453-3458.

[250] Noll, M., ve Jirjis, R., (2012). "Microbial Communities in Large-Scale Wood Piles and Their Effects on Wood Quality and The Environment", Applied Microbiology Biotechnology, 95: 551-563.

[251] Nobuyasu Yamaguchi, T.B., Ichijo, T., Himezawa, Y., Enoki, K., Saraya, M., Li, P.F., ve Nasu, M., (2016). "Abundance and Community Structure of Bacteria on Asian Dust Particles Collected in Beijing, China, During the Asian Dust Season", Biological and Pharmaceutical Bulletin, 39: 68-77.

[252] Son, H.M., Kook, M., Kim, J.H. ve Yi, T.H., (2014). "Taibaiella Koreensis Sp. Nov., Isolated from Soil of A Ginseng Field", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 64: 1018-1023.

[253] Singh, H., Du, J., Won, K., Yang, J.E., Akter, S., Kim, K.Y., Yin, C. ve Yi, T.H., (2015). "Taibaiella Yonginensis Sp. Nov., A Bacterium Isolated from Soil of Yongin City", Antonie Van Leeuwenhoek, 108: 517-524.

[254] Bae, J.W., Rhee, S.K., Park, J.R., Kim, B.C. ve Park, Y.H., (2005). "Isolation of Uncultivated Anaerobic Thermophiles from Compost by Supplementing Cell Extract of Geobacillus Toebii in Enrichment Culture Medium", Extremophiles, 9: 477-485.

[255] Sakamoto, M. ve Benno, Y., (2006). "Reclassification of Bacteroides Distasonis, Bacteroides Goldsteinii and Bacteroides Merdae As Parabacteroides Distasonis Gen. Nov., Comb. Nov., Parabacteroides Goldsteinii Comb. Nov. And Parabacteroides Merdae Comb. Nov", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 56: 1599-1605.

[256] Casacchia, T., Toscano,P., Sofo, A. ve Perri, E., (2011). "Assessment of Microbial Pools by An Innovative Microbiological Technique During The Co-Composting of Olive Mill By-Products", Scientific Research, 2: 104-110.

[257] Kuok, F., Mimoto, H. ve Nakasaki, K., (2012). "Effects of Turning on The Microbial Consortia and The in Situ Temperature Preferences of Microorganisms in A Laboratory-Scale Swine Manure Composting", Bioresource Technology, 116: 421-427.

[258] Grabowski, A., Tindall, B.J., Bardin, V., Blanchet, D. ve Jeanthon, C., (2005). "Petrimonas Sulfuriphila Gen. Nov., Sp. Nov., A Mesophilic Fermentative Bacterium Isolated from A Biodegraded Oil Reservoir", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 55: 1113-1121.

[259] Chen, S. ve Dong, X., (2005). "Proteiniphilum Acetatigenes Gen. Nov., Sp. Nov., from A UASB Reactor Treating Brewery Wastewater", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 55: 2257-2261.

[260] Farrow, J.A.E., Lawson, P.A., Hippe, H., Gauglitz, U. ve Collins,M.D. (1995). "Phylogenetic Evidence that the Gram-Negative Nonsporulating Bacterium Tissierella (Bacteroides) praeacuta Is a Member of the Clostridium Subphylum of the Gram-Positive Bacteria and Description of Tissierella creatinini sp. nov. ", International Journal Of Systematic Bacteriology, 45: 436-440.

[261] Kim, J.J., Kim, H.N., Masui, R., Kuramitsu, S., Seo, J.H., Kim, K., ve Sung, M.H., (2008). "Isolation of Uncultivable Anaerobic Thermophiles of the Family Clostridiaceae Requiring Growth-Supporting Factors", Journal of Microbiology and Biotechnology, 18: 611-615.

[262] Lawson, P.A., Wawrik, B., Allen, T.D., Johnson, C.N., Marks, C.R., Tanner, R.S., Harriman, B.H., Strapoc, D. ve Callaghan, A.V., (2014). "Youngiibacter Fragilis Gen. Nov., Sp. Nov., Isolated from Natural Gas Production-Water and Reclassification of Acetivibrio Multivorans As Youngiibacter Multivorans Comb. Nov", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 64: 198-205.

[263] Rout, S.P., Charles, C.J., Doulgeris, C., McCarthy, A.J., Rooks, D.V., Loughnane, J.P., Laws, A.P. ve Humphreys, P.N. (2015). "Anoxic Biodegradation of Isosaccharinic Acids at Alkaline pH by Natural Microbial Communities", PLoS ONE, 10.

[264] Looft, T., Levine, U.Y. ve Stanton, T.B., (2013). "Cloacibacillus Porcorum Sp. Nov., A Mucin-Degrading Bacterium from The Swine Intestinal Tract and Emended Description of The Genus Cloacibacillus", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 63: 1960-1966.

[265] Matsuoka, M., Park, S., An, S.Y., Miyahara, M., Kim, S.W., Kamino, K., Fushinobu, S., Yokota, A., Wakagi, T. ve Shoun, H., (2012). "Advenella Faeciporci Sp. Nov., A Nitrite-Denitrifying Bacterium Isolated from Nitrifying-Denitrifying Activated Sludge Collected from A Laboratory-Scale Bioreactor Treating Piggery Wastewater", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 62: 2986-2990.

[266] Xenofontos, E., Tanase, A.M., Stoica, I. ve Vyrides, I., (2016). "Newly Isolated Alkalophilic Advenella Species Bioaugmented in Activated Sludge for High P-Cresol Removal", New Biotechnology, 33: 305-310.

[267] Takaku, H., Kodaira, S., Kimoto, A., Nashimoto, M. ve Takagi, M., (2006). "Microbial Communities in The Garbage Composting with Rice Hull As An Amendment Revealed by Culture-Dependent and -Independent Approaches", Journal of Bioscience and Bioengineering, 101: 42-50.

[268] Kızılkaya, R., Sahin, N., Tatar, D., Veyisoglu, A., Askın, T., Sushkova, S.N. ve Minkina, T.M., (2015). "Isolation and Identification of Bacterial Strains from Decomposing Hazelnut Husk", Compost Science & Utilization, 23: 174-184.

[269] Sundberg, C., Yu, D., Franke-Whittle, I., Kauppi, S., Smars, S., Insam, H. Romantschuk, M. ve Jonsson, H., (2013). "Effects of pH and Microbial Composition on Odour in Food Waste Composting", Waste Management, 33: 204-211.

[270] Jiang, S., Chen, M., Su, S., Yang, M., Li, A., Zhang, C., Lin, M., Zhang, W. ve Luo, X., (2014). "Sphingobacterium Arenae Sp. Nov., Isolated from Sandy Soil", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 64: 248-253.

[271] Yoo, S.H., Weon, H.Y., Jang, H.B., Kim, B.Y., Kwon, S.W., Go, S.J. ve Stackebrandt, E., (2007). "Sphingobacterium Composti Sp. Nov., Isolated from Cotton-Waste Composts", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 57: 1590-1593.

[272] Hayat, R., Ahmed, I., Paek, J., Sin, Y., Ehsan, M., Iqbal, M., Yokota, A. ve Chang, Y.H., (2013). "Lysinibacillus Composti Sp. Nov., Isolated from Compost", Annals of Microbiology, 64: 1081-1088.

[273] Kong, D., Wang, Y., Zhao, B., Li, Y., Song, J., Zhai, Y., Zhang, C., Wang, H., Chen, X., Zhao, B. ve Ruan, Z., (2014). "Lysinibacillus Halotolerans Sp. Nov., Isolated from Saline-Alkaline Soil", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 64: 2593-2598.

[274] Lee, H.G., Kim, S.G., Im, W.T., Oh, H.M. ve Lee, S.T., (2009). "Pedobacter Composti sp. nov., Isolated from Compost", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 59: 345-349.

[275] Ochieng, S.J., (2014). Isolation and Molecular Characterization of Composting Bacteria from Municipal Solid Waste Disposal Sites in Two Kenyan Cities, Nairobi and Kisumu, Yüksek Lisans Tezi, Kenyatta University School of Pure and Applied Sciences, Kenya.

[276] Yuan, Y.J., Lu, Z.X., Huang, L.J., Li, Y., Lu, F.X., Bie, X.M., Teng, Y.Q. ve Lin, Q., (2007). "Biodegradation of Nicotine from Tobacco Waste Extract by Ochrobactrum Intermedium DN2", Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology, 34: 567-570.

[277] Teyssier, C., Marchandin, H., Jean-Pierre, H., Masnou, A., Dusart, G. ve Jumas-Bilak, E., (2007). "Ochrobactrum Pseudintermedium Sp. Nov., A Novel Member of The Family Brucellaceae, Isolated from Human Clinical Samples", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 57: 1007-1013.

[278] Bhattacharya, M., Biswas, D., Sana, S. ve Datta, S., (2015). "Biodegradation of Waste Lubricants by A Newly Isolated Ochrobactrum Sp. C1", 3 Biotech, 5: 807-817.

[279] Jimenez, L., Kulko, E., Veloz, E., Barron, E., Ibrahim, B., Flannery, T., Margolis, B., Das, P., Mateo, J. ve Aponte, T., (2015). "16S rRNA Identification of Microorganisms and Direct Detection of Functional Genes in Waste Material Generated by an In-Vessel Rotating Compost System", EC Microbiology, 1: 129-142.

[280] Bonhotal, J., Harrison, E. ve Schwarz, M., (2006). Pathogen Assessment of Passively Aerated Composting of Roadkill, 5th International Symposium on Animal Mortality Management.

[281] Svec, P., Devriese, L.A., Sedlácek, I., Baele, M., Vancanneyt, M., Haesebrouck, F., Swings, J. ve Doskar, J., (2001). "Enterococcus Haemoperoxidus Sp. Nov.

And Enterococcus Moraviensis Sp. Nov., Isolated from Water", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 51: 1567-1574.

[282] Cihan, A.C., Cokmus, C., Koc, M. ve Ozcan, B., (2014). "Anoxybacillus Calidus Sp. Nov., A Thermophilic Bacterium Isolated from Soil Near A Thermal Power Plant", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 64: 211-219.

[283] Vaz-Moreira, I., Faria, C., Lopes, A.R., Svensson, L., Falsen, E., Moore, E.R., Ferreira, A.C., Nunes, O.C. ve Manaia, C.M., (2009). "Sphingobium Vermicomposti Sp. Nov., Isolated from Vermicompost", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 59: 3145-3149.

[284] Zhang, S.Y., Wang, Q.F., Wan, R. ve Xie, S.G., (2011). "Changes in Bacterial Community of Anthracene Bioremediation in Municipal Solid Waste Composting Soil", Journal of Zhejiang University Science B, 12: 760-768.

[285] Cunliffe, M. ve Kertesz, M.A., (2006). "Effect of Sphingobium Yanoikuyae B1 Inoculation on Bacterial Community Dynamics and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Degradation in Aged and Freshly PAH-Contaminated Soils", Environmental Pollution, 144: 228-237.

[286] Svec, P. ve Devriese, L. A., (2009). "Genus I. Enterococcus (ex Thiercelin and Jouhaud 1903) Schleifer and Kilpper-Ba¨lz 1984, 32VP. In Bergey's Manual of Systematic Bacteriology, " The Firmicutes, 3: 594-607.

[287] Shoemaker, D.M., Simou, J. ve Roland, W.E., (2006). "A Review of Daptomycin For Injection (Cubicin) in The Treatment of Complicated Skin and Skin Structure Infections", Therapeutics and Clinical Risk Management, 2: 169-174.

[288] Sung, M.H., Kim, H., Bae, J.W., Rhee, S.K., Jeon, C.O., Kim, K., Kim, J.J., Hong, S.P., Lee, S.G., Yoon, J.H., Park, Y.H. ve Baek, D.H., (2002). "Geobacillus Toebii Sp. Nov., A Novel Thermophilic Bacterium Isolated from Hay Compost", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 52: 2251-2255.

[289] Yang, S.H., Cho, J.K., Lee, S.Y., Abanto, O.D., Kim, S.K., Ghosh, C., Lim, J.S. ve Hwang, S.G., (2013). "Isolation and Characterization of Novel Denitrifying Bacterium Geobacillus sp. SG-01 Strain from Wood Chips Composted with Swine Manure", Asian-Australas J Anim Sci, 26: 1651-1658.

[290] Poli, A., Guven, K., Romano, I., Pirinccioglu, H., Guven, R.G., Euzeby, J.P.M., Matpan, F., Acer, O., Orlando, P. ve Nicolaus, B., (2012). "Geobacillus Subterraneus Subsp. Aromaticivorans Subsp. Nov., A Novel Thermophilic and Alkaliphilic Bacterium Isolated from A Hot Spring in Sırnak, Turkey", Journal of General and Applied Microbiology, 58: 437-446.

[291] Ryckeboer, J., Mergaert, J., Coosemans, J., Deprins, K., ve Swings, J., (2003). "Microbiological Aspects of Biowaste During Composting in A Monitored Compost Bin", Journal of Applied Microbiology, 94: 127-137.

[292] Fong, J.C., Svenson, C.J., Nakasugi, K., Leong, C.T., Bowman, J.P. Chen, B., Glenn, D.R., Neilan, B.A. ve Rogers, P.L., (2006). "Isolation and Characterization of Two Novel Ethanol-Tolerant Facultative-Anaerobic

Thermophilic Bacteria Strains from Waste Compost", Extremophiles, 10: 363-372.

[293] Pires, A.L., Albuquerque, L., Tiago, I., Nobre, M.F., Empadinhas, N., Veríssimo, A. ve da Costa, M.S., (2005). "Meiothermus Timidus Sp. Nov., A New Slightly Thermophilic Yellow-Pigmented Species", FEMS Microbiology Letters, 245: 39-45.

[294] Karadag, D., Özkaya, B., Ölmez, E., Nissilä, M.E., Çakmakçı, M., Yıldız, Ş. ve Puhakka, J.A., (2013). "Profiling of Bacterial Community in A Full-Scale Aerobic Composting Plant", International Biodeterioration & Biodegradation, 77: 85-90.

[295] Sun, X., Sheng, Z. ve Liu, Y., (2013). "Effects of Silver Nanoparticles on Microbial Community Structure in Activated Sludge", Science of Total Environment, 443: 828-835.

[296] Doolette,C.L., McLaughlin, M.J., Kirby, J.K., Batstone, D.J., Harris, H.H., Ge, H., ve Cornelis, G., (2013). "Transformation of PVP Coated Silver Nanoparticles in A Simulated Wastewater Treatment Process and The Effect on Microbial Communities", Chemistry Central Journal, 7: 1-18.

[297] Niu, Q., Kobayashi, T., Takemura, Y., Kubota, K. ve Li, Y.Y., (2015). "Evaluation of Functional Microbial Community's Difference in Full-Scale and Lab-Scale Anaerobic Digesters Feeding with Different Organic Solid Waste: Effects of Substrate and Operation Factors", Bioresource Technology, 193: 110-118.

[298] Wang, C.C., Chang, C.W., Chu, C.P., Lee, D.J., Chang, B.V. ve Liao, C.S., (2003). "Producing Hydrogen from Wastewater Sludge by Clostridium Bifermentans", Journal of Biotechnology, 102: 83-92.

[299] Kim, S., (2004). "Feasibility of Biohydrogen Production by Anaerobic Co-Digestion of Food Waste and Sewage Sludge", International Journal of Hydrogen Energy, 29: 1607-1616.

[300] Kalia, V.C., Jain, S.R., Kumar, A. ve Joshi, A.P., (1994). "Fermentation of biowaste to H_2 by Bacillus licheniformis", World Journal of Microbiology & Biotechnology, 10: 224-227.

[301] Pattra, S., Sangyoka, S., Boonmee, M. ve Reungsang, A., (2008). "Bio-hydrogen Production from The Fermentation of Sugarcane Bagasse Hydrolysate by Clostridium Butyricum", International Journal of Hydroenergy, 33: 5256-5265.

[302] Elsden, S.R., Hilton, M.G. ve Waller, J.M., (1976). "The End Products of The Metabolism of Aromatic Amino Acids by Clostridia", Archives Microbiology, 107: 283-288.

[303] Zhu, Z., Zhang, G., Luo, Y., Ran, W. ve Shen, Q., (2012). "Production of Lipopeptides by Bacillus Amyloliquefaciens XZ-173 in Solid State Fermentation Using Soybean Flour and Rice Straw As The Substrate", Bioresource Technology, 112: 254-260.

[304] Niu, L., Song, L. ve Dong, X., (2008). "Proteiniborus Ethanoligenes Gen. Nov., Sp. Nov., An Anaerobic Protein-Utilizing Bacterium", International Journal of Systematic Evolutionary Microbiology, 58: 12-16.

[305] Calli, B. Mertoglu, B. Roest, K. ve Inanc, B., (2006). "Comparison of long-term performances and final microbial compositions of anaerobic reactors treating landfill leachate", Bioresource Technology, 97: 641-647.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Senem YAZICI GÜVENÇ

Doğum Tarihi ve Yeri : 13 / 05 / 1987, İstanbul

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : senem.yazici87@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Yüksek Lisans	Çevre Mühendisliği	Yıldız Teknik Üniversitesi	2012
Lisans	Çevre Mühendisliği Bölümü	Trakya Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Çemberlitaş Kız Lisesi (Y.D.A.)	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
2010 – halen	Yıldız Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

YAYINLAR

MAKALELER

1. Senem Yazıcı Güvenç (2017) The optimization and modeling of PCP wastewater using response surface methodology by electrocoagulation process. Desalination and Water Treatment, 63 (2017) 34–42.

2. Senem Yazıcı Güvenç, Burcu Alan, Elanur Adar, Mehmet Sinan Bilgili (2017) The impact of nanoparticles on aerobic degradation of municipal solid waste. Waste Management & Research, 1–11.

3. Gulizar Kurtoglu Akkaya, Elif Sekman, Selin Top, Ece Sagir, Mehmet Sinan Bilgili, Senem Yazıcı Güvenç (2017) Enhancing filterability of activated sludge from landfill leachate treatment plant by applying electrical field ineffective on bacterial life. Environ Sci Pollut Res., 24(11): 10364-10372.

4. Senem Yazıcı Güvenç, Okut Yusuf, Mert Ozak, Haktanir Birsu, Bilgili Mehmet Sinan (2017). Process optimization via response surface methodology in the treatment of metal working industry wastewater with electrocoagulation. Water Science and Technology, 75: 833-846.

5. Fatih İlhan, Senem Yazıcı Güvenç, Yaşar Avşar, Uğur Kurt, Mustafa Talha Gönüllü (2017). Optimization of Treatment Leachates from Young, Middle-aged and Elderly Landfills with Bipolar Membrane Electrodialysis. Environmental Technology, 1-25.

6. Hüseyin Kurtuluş Özcan, Senem Yazıcı Güvenç, Lokman Güvenç, Göksel Demir (2016). Municipal Solid Waste Characterization According to Different Income Levels: A Case Study. Sustainability, 8(12), 1044.

7. Gamze Varank, Ahmer Demir, Elanur Adar, Mehmet Sinan Bilgili, Selin Top, Senem Yazıcı Güvenç, Mehmet Şükrü Özçoban (2016). Investigation of Liner Systems in Transport of Organic and Inorganic Contaminants in Sanitary Landfill: A Case Study. CLEAN - Soil, Air, Water, 44, 1-8.

8. Gamze Varank, Senem Yazıcı Güvenç, Gökhan Gürbüz, Güleda Engin (2016). Statistical optimization of process parameters for tannery wastewater

treatment by electrocoagulation and electro-Fenton techniques. Desalination and Water Treatment, 57(53), 25460-25473.

9. Gamze Varank, Ahmer Demir, Mehmet Sinan Bilgili, Selin Top, Elif Sekman, Senem Yazıcı Güvenç, Hanife Erkan (2014). Equilibrium and kinetic studies on the removal of heavy metal ions by natural low-cost adsorbents.. Environmental Protection Engineering, 40(3): 43-65.

10. Gamze Varank, Ahmer Demir, Mehmet Sinan Bilgili, Selin Top, Elif Sekman, Senem Yazıcı Güvenç, Hanife Erkan (2014). Investigation of Sorption Characteristics of Anaerobically Digested Dewatered Municipal Sewage Sludge. Environmental Protection Engineering, 40(4): 119-133.

11. Gamze Varank, Hanife Erkan, Senem Yazıcı Güvenç, Ahmet Demir, Güleda Engin (2014). Electrocoagulation of Tannery Wastewater using Monopolar Electrodes: Process Optimization by Response Surface Methodology. International Journal of Environmental Research, 8(1), 165-180.

12. Hanife Erkan, Kaan Yetilmezsoy, Fatih İlhan, Senem Yazıcı Güvenç, Uğur Kurt, Ömer Apaydın (2013). Fuzzy-logic modeling of Fenton's strong chemical oxidation process treating three types of landfill leachates. ENVIRONMENTAL SCIENCE AND POLLUTION RESEARCH, 20: 4235‑4253.

ULUSAL VE ULUSLARARASI BİLDİRİLER

1. Senem Yazıcı Güvenç, Yalçın Güneş, Gamze Varank (2017). The Usability of Aluminum Industry Wastewater Treatment Sludges (AIWTS) as a Coagulant for Treatment of Textile Wastewater. THE 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON CIVIL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:3503637)

2. Gamze Varank, Tolga Kasap, Ahmet Demir, Senem Yazıcı Güvenç (2017). Paper Industry Wastewater Treatment by Aluminum Electrocoagulation with Peroxide. The 2nd International Conference on Civil and Environmental Engineering (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:3503643)

3. Gamze Varank, Ahmet Demir, Senem Yazıcı Güvenç, Sinem Kurtuluş, Baran Can Yıldırım (2017). Optimization of Turbidity Removal from Food Industry Wastewater by Electrocoagulation and e-Fenton processesUsing Response Surface Method. THE 2nd INTERNATIONAL CONFERENCE ON CIVIL AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:3503641)

4. Mehmet Sinan Bilgili, Senem Yazıcı Güvenç, Burcu Alan (2017). The Impact of TiO_2 Nanoparticles on Aerobic Decomposition of Municipal Solid Waste. 5th International Conference on Civil, Architecture, Environment and Waste Management (CAEWM-17) (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:3503635)

5. Gamze Varank, Ahmet Demir, Senem Yazıcı Güvenç, Mehmet Şükrü Özçoban (2016). Phsico Chemical Mineralogical and Geotechnical Investigations of Natural Liner Materials. 3rd International Conference on Recycling and Reuse (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:2880675)

6. Gamze Varank, Ahmet Demir, Senem Yazıcı Güvenç, Mehmet Şükrü Özçoban (2016). Effect of Inorganic Salt Solutions on Index Properties of Natural Liner Materials. 3rd International Conference on Recycling and Reuse (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:2880673)

7. Hüseyin Kurtuluş Özcan, Senem Yazıcı Güvenç, Lokman Güvenç (2016). Management of packaging waste as an example of Kartal Istanbul Turkey. 3rd International Conference on Recycling and Reuse (R&R2016) (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:3158615)

8. Gülizar Akkaya, Elif Sekman, Selin Top, Senem Yazıcı Güvenç, Ece Sağır, Mahir İnce, Mehmet Sinan Bilgili (2016). Change of pH and ORP with applied DC on Leachate Activated sludge. The International Conference on Environmental Science and Technology 2016 (Özet Bildiri/Poster)(Yayın No:2880681)

9. Gamze Varank, Ahmet Demir, Mehmet Şükrü Özçoban, Senem Yazıcı Güvenç, Hanife Erkan (2016). Environmental Mineralogical and Geotechnical Investigations of Anaerobically Digested Dewatered Sewage Sludge. EURASIA 2016 WASTE MANAGEMENT SYMPOSIUM (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:2880670)

10. Senem Yazıcı Güvenç, Volkan Sezer, Özgecan Ertürk, Mehmet Sinan Bilgili (2016). Assessment of Compost Quality in TiO2 and Ag Nanoparticles Containing Municipal Solid Waste. EURASIA 2016 WASTE MANAGEMENT SYMPOSIUM (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:2880644)

11. Gamze Varank, Ahmet Demir, Tolga Kasap, Senem Yazıcı Güvenç, Hanife Erkan (2016). Aluminum Electrocoagulation with Peroxide Applied to Paper Industry Wastewater. EURASIA 2016 WASTE MANAGEMENT SYMPOSIUM (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:2880654)

12. Özgecan Ertürk, Senem Yazıcı Güvenç, Burcu Alan, Mehmet Sinan Bilgili (2016). The effects of different amount of Ag nanoparticles on aerobic decomposition of municipal solid waste. EURASIA 2016 WASTE MANAGEMENT SYMPOSIUM (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:2880652)

13. Senem Yazıcı Güvenç, Mehmet Sinan Bilgili (2015). Biyoreaktör Depo Sahalarında Nanomalzemelerin Davranısları ve Atıkların Ayrısma Prosesleri Üzerindeki Etkilerinin Arastırılması. Teknolojiye Dayalı Kaynak Verimliligi ve Katı Atık Yönetimi, TAKAG2015. (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:1853156)

14. Senem Yazıcı Güvenç, Burcu Alan, Mehmet Sinan Bilgili (2014). The behaviour and effects of TiO_2 and Ag nanoparticles in conventional and bioreactor sanitary landfill. Eurasia Waste Management Symposium (Tam Metin Bildiri/Sözlü Sunum)(Yayın No:1853073)

15. Senem Yazıcı Güvenç, Fatih İlhan, Hanife Erkan, Yakup Aydın, Kübra Ulucan, Uğur Kurt (2011). Fouling of Ion Exchange Membranes in Electrodialysis Process for Recovery of Leachate Compounds. Eurasia Waste Management Symposium (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:1852839)

16. Hanife Erkan, Fatih İlhan, Senem Yazıcı Güvenç, Kübra Ulucan, Ömer Apaydın (2011). Treatability of Diluate Solution from Electrodialysis Process by Aerobic SBR. Eurasia Waste Management Symposium (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:1853008)

17. Kübra Ulucan, Fatih İlhan, Sinem Çıkaranoğlu, Senem Yazıcı Güvenç, Hanife Sarı, Uğur Kurt (2011). Treatment of Bilge Water By Electrocoagulation

Electroflotation Process Optimization With Response Surface Method. Eurasia Waste Management Symposium (Tam Metin Bildiri/Poster)(Yayın No:1852647)

ULUSAL HAKEMLİ DERGİLERDE YAYIMLANAN MAKALELER

1. Senem Yazıcı Güvenç, Burcu Alan, Elanur Adar, Mehmet Sinan Bilgili (2016). EFFECT OF TiO_2 AND Ag NANOPARTICLES ON MIGRATION BEHAVIOR OF LEACHATE CONTAMINANTS IN AEROBIC BIOREACTOR LANDFILLS. Sigma Journal of Engineering Science, 34(4), 493-503. (Kontrol No: 2926252)
2. Senem Yazıcı Güvenç, Özgecan Ertürk, Mehmet Sinan Bilgili (2016). THE EFFECT OF AG NANOPARTICLES ON LEACHATE CHARACTERISTICS FROM AEROBIC LANDFILL BIOREACTORS. Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences, 34(4), 483-492. (Kontrol No: 2926261)

PROJELERDE YAPTIĞI GÖREVLER

1. TİTANYUM DİOKSİT NANOPARTİKÜLLERİNİN ORGANİK KATI ATIKLARIN AEROBİK STABİLİZASYONUNA ETKİLERİNİN ARAŞTIRILMASI, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel arastırma projesi, Araştırmacı, 21/10/2013 - 16/11/2016 (ULUSAL)
2. Biyoreaktör Depo Sahalarında Nanomalzemelerin Davranışları ve Ayrışma Prosesleri üzerine Etkilerinin Araştırılması, TÜBİTAK PROJESİ, Bursiyer, 01/05/2013 (Devam Ediyor) (ULUSAL)
3. Arıtma Çamuru Nihai Ürününün Düzenli Depolama Sahaları Nihai Örtü Tabakasında Kil Veya Toprakla Birlikte Kullanılabilirliginin Araştırılması, BAP, Araştırmacı, 2012-2017 (ULUSAL)
4. Alternatif Taban Sistemlerinden Sızıntı Suyu Kirleticilerinin Geçisinin Ve Taban Sistemlerinde Kullanılan Malzemeler Üzerine Sızıntı Suyu Etkisinin İncelenmesi, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Araştırmacı, 09/05/2011 - 08/03/2016 (ULUSAL)

ALDIĞI ÖDÜLLER

1. Yurt içi Doğrudan Doktora Bursiyerligi, TÜBİTAK, 2012-2017

2. Fakülte Birinciliği, TRAKYA ÜNİVERSİTESİ, 2009
3. Yurt içi Yüksek Lisans Başarı Bursu, TÜBİTAK, 2009-2012
4. Bölüm Birinciliği, TRAKYA ÜNİVERSİTESİ, 2009