

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**AEROBİK VE ANAEROBİK DEPO SAHASINDA
OLUŞAN SIZINTI SULARINDA FENOL
BİLEŞİKLERİNİN TAYİNİ**

Çevre Mühendisi Remziye YAZICI

**FBE Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. M. Sinan BİLGİLİ

İSTANBUL, 2009

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ	vi
ÖNSÖZ	vii
ÖZET	viii
ABSTRACT	ix
1. GİRİŞ	1
2. KATI ATIKLAR	4
2.1 Katı Atıkların Miktar ve Özellikleri	5
2.2 Katı Atık Bertaraf Yöntemleri.....	8
2.3 Katı Atıkların Depolanması	10
2.3.1 Anaerobik Depolama	13
2.3.1.1 Anaerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler.....	18
2.3.2 Aerobik Depolama.....	23
2.3.2.1 Aerobik Depolamayı Etkileyen Unsurlar.....	23
2.3.3 Aerobik ve Anaerobik Depo Sahaları Arasındaki Farklar	28
3. SIZINTI SUYU OLUŞUMU VE ÖZELLİKLERİ	30
3.1 Sızıntı Suyu Oluşumu	31
3.2 Sızıntı Suyu Özellikleri.....	33
3.3 Genel Sızıntı Suyu Bileşenleri	35
3.3.1 Çözülmüş organik maddeler (ÇOM)	37
3.3.2 İnorganik makrobileşikler	38
3.3.3 Ağır Metaller	38
3.3.4 Ksenobiyotik organik bileşikler (XOC).....	39
4. FENOL VE FENOL BİLEŞİKLERİNİN BİYOLOJİK AYRIŞMASI	42
4.1 Fenol	42
4.2 Klorofenoller	43
4.2.1 Klorofenol üretimi ve kullanımı.....	45
4.2.2 Çevre numunelerinde klorofenol seviyeleri	45
4.3 Nitrofenoller	48
4.4 Fenol ve Fenol Bileşiklerinin Anaerobik Ayrışması	48
4.5 Fenol ve Fenol Bileşiklerinin Aerobik Ayrışması.....	57
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	59
5.1 Katı Atık Reaktörleri	59

5.2	Reaktörlere Depolanan Atıkların Miktar ve Bileşenleri	63
5.3	DeneySEL Çalışmalar	64
5.3.1	Katı faz mikroekstraksiyon yöntemi (SPME)	64
5.3.2	Kullanılan malzemeler ve analiz yöntemleri.....	66
6.	SONUÇLAR VE YORUMLAR	68
6.1	Sızıntı Suyu Karakterizasyonu	68
6.2	Sızıntı Suyunda Fenol Bileşikleri.....	72
7.	DEĞERLENDİRMELER	81
KAYNAKLAR.....		83
İNTERNET KAYNAKLARI		93
ÖZGEÇMİŞ.....		94

KISALTMA LİSTESİ

2,4,6-TCP	2,4,6-Triklorofenol
2,4-DCP	2,4-Diklorofenol
2-CP	2-Klorofenol
3,4,5-TCP	3,4,5-Triklorofenol
3-CP	3-Klorofenol
4-CP	4-Klorofenol
ABD	Amerika Birleşik Devletleri
BOI	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
KOI	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
ÇOM	Çözünmüş Organik Karbon
EGOM	Ekstrakte edilebilir gaz kromotrafik organik maddeler
EOX	Ekstrakte Edilebilir Halojenler
KKA	Kentsel Katı Atık
MCP	Monoklorofenol
PCP	Pentaklorofenol
ppb	milyarda bir (part per billion= ng/ml)
RBC	Dönen biyolojik disk
SPE	Katı Faz Ekstraksiyonu
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyonu
TOK	Toplam Organik Karbon
TÜİK	Türkiye İstatistik Kurumu
UASB	Yukarı akışlı anaerobik reaktör
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
XOC	Ksinebiyotik Organik Birleşikler
GC	Gaz kromotraf cihazı
FID	Alevli iyonizasyon dedektörü

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Katı atık bileşenleri	4
Şekil 2.2	Bazı ülkelerin kişi başına katı atık üretimi (kg/kişi-gün)	5
Şekil 2.3	Bertaraf yöntemine göre belediye katı atık bertaraf yüzdeleri	9
Şekil 2.4	Türkiye’de katı atık düzenli depo sahalarının durumu	11
Şekil 2.5	Anaerobik depo sahasında atık bozunmasının beş aşaması	14
Şekil 2.6	Atıkların anaerobik ayrışma fazları	15
Şekil 2.7	Anaerobik ayrışmayı etkileyen faktörler	19
Şekil 3.1	Sızıntı suyu oluşumu	32
Şekil 3.2	Katı atık bileşenleri ve sızıntı suyu oluşum basamakları	33
Şekil 4.1	Metanojenik kültür tarafından fenol ve benzoik asidin metabolik yolla ayrışması.....	51
Şekil 5.1	Çalışmada kullanılan aerobik reaktörlerin şematik gösterimi	60
Şekil 5.2	Anaerobik ve aerobik reaktörlerin genel görüntüsü.....	61
Şekil 5.3	Anaerobik ve aerobik reaktörlerin işletme aşamasına ait görüntü.....	62
Şekil 5.4	Reaktörlerin iç kısmının görüntüsü.....	62
Şekil 5.5	Sızıntı suyu geri devir borusunun (T borusu) ve reaktörün iç kısmının görünüşü	63
Şekil 5.6	Reaktörlere depolanan atıkların ıslak ve kuru bazdaki bileşenleri	64
Şekil 5.7	Katı faz mikroekstraksiyon düzeneği.....	66
Şekil 5.8	Standard karışım için elde edilen GC/FID kromatogramı.....	67

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Belediye katı atık temel göstergeleri,	5
Çizelge 2.2	Katı atık bileşiminin ülkelere göre değişimi	6
Çizelge 2.3	İstanbul katı atıklarının özellikleri (% Yaş ağırlık olarak)	7
Çizelge 2.4	Bertaraf yöntemlerinin maliyet açısından kıyaslanması	8
Çizelge 2.5	Çeşitli ülkelerdeki katı atık yönetim teknolojilerinin dağılımı	9
Çizelge 2.6	Düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilen atık miktarının atık tipine göre dağılımı, 2006	12
Çizelge 2.7	Anaerobik ayrışmayı gerçekleştiren dört grup bakterinin gerçekleştirdiği en önemli reaksiyonlar	16
Çizelge 2.8	Kentsel katı atıkları oluşturan maddelerin TN ve C/N değerleri	26
Çizelge 3.1	Eski ve yeni depo sahalarında oluşan sızıntı suyu kompozisyonu.....	36
Çizelge 3.2	Deponi sızıntı sularında ksenobiyotik organik birleşikler (XOC)	40
Çizelge 4.1	Danimarka'daki 3 depo sahasından alınan numunelerde tesbit edilen fenol konsantrasyonları (µg/L)	54
Çizelge 4.2	Depo sahalarında sızıntı sularının fenolik içerik konsantrasyonu (µg/L)	55
Çizelge 6.1	Aerobik reaktörde 150 gün boyunca tespit edilen sızıntı suyu bileşenleri.....	68
Çizelge 6.2	Anaerobik reaktörde 150 gün boyunca tespit edilen sızıntı suyu bileşenleri.....	69
Çizelge 6.3	R1 reaktöründeoluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin zamanla değişimi (µg/L)	73
Çizelge 6.4	R2 reaktöründeoluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin zamanla değişimi (µg/L)	74

ÖNSÖZ

Gün geçtikçe nüfusa bağlı olarak artan katı atıkların miktarı ve buna bağlı olarak atıkların oluşturacağı çevresel etkiler artmaktadır. Katı atık bertarafında yaygın olarak kullanılan düzenli depolama yönteminin ayrışma süresinin uzun olması ve depolama sonucunda çok değişik kirleticileri farklı konsantrasyonlarda ihtiva eden sızıntı suyu oluşumu gibi çeşitli sakıncaları vardır. Bu sebeple atıkların atık stabilizasyonunun daha kısa sürede gerçekleşmesi için klasik depolamaya alternatif olarak aerobik depolama yönteminin uygulanması araştırmalara konu olmuştur.

Bu çalışmada birçok çevre kuruluşu tarafından tehlikeli bileşik olarak nitelendirilen fenol ve türevlerinin aerobik ve anaerobik depo sahalarındaki değişimleri biri aerobik biri anaerobik şartlarda işletilen laboratuvar ölçekli iki reaktörle araştırılmıştır. Fenol ve türevlerinin sızıntı suyundaki konsantrasyonlarının belirlenmesi için, özellikle bu tür kuvvetli atıksularda hızlı ve güvenilir bir ekstraksiyon yöntemi olduğundan dolayı katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi kullanılmıştır.

Bu çalışmanın yürütülmesinde ve yönlendirilmesinde göstermiş olduğu ilgi ve yardımlardan dolayı hocam Yrd. Doç. Dr. M. Sinan Bilgili'ye sonsuz şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmanın Y.T.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü Laboratuvarlarında gerçekleştirilmesine imkan veren İnşaat Fakültesi Dekanı sayın hocam Prof. Dr. Ahmet Demir ve Çevre Mühendisliği Bölüm Başkanı sayın hocam Prof. Dr. Ferruh Ertürk başta olmak üzere Çevre Mühendisliği Bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Bana her konuda desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen arkadaşlarım Çevre Mühendisi Selin Top ve Yüksek Çevre Mühendisi Elif Sekman'a, ayrıca bana her konuda yardımcı olan bütün arkadaşlarıma ve hocalarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak da her zaman yanımda olarak bana destek veren eşim Adem Yazıcı'ya, aileme ve babam Hikmet Baş'a teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2009

Çevre Mühendisi
Remziye YAZICI

ÖZET

Bu çalışmanın amacı aerobik ve anaerobik depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi ile ekstrakte edilelerak tayin edilmesi ve bu bileşiklerin aerobik ve anaerobik degradasyonunun belirlenmesidir. Bu amaçla 40 cm çapında ve 100 cm yüksekliğinde 2 adet katı atık reaktörü kullanılmıştır. Reaktörlere İstanbul Avrupa Yakası'nda oluşan katı atık özelliklerine sahip katı atıklar yerleştirildikten sonra 150 gün boyunca sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin değişimi izlenmiştir. Çalışma kapsamında kullanılan standart çözelti içerisinde bulunan 24 fenol bileşiğinin tayini gerçekleştirilmiş, bunların konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak meydana gelen değişimler tesbit edilmiş ve elde edilen sonuçlara yer verilmiştir.

Sızıntı suyu gibi kompleks sularda fenol bileşiklerinin ekstraksiyonunda SPME yönteminin etkin bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Mono- ve di-klorlu fenol bileşiklerinin aerobik şartlar altında hızlı bir şekilde giderimi gerçekleşirken daha yüksek klorlu fenol bileşiklerinin (TeCP, PCP gibi) aerobik ortamlarda giderilmesinin mümkün olmadığı belirlenmiştir.

Anaerobik şartlarda gerçekleşen deklorinasyon prosesinin son kademesinde oluşan fenol anaerobik mikroorganizmalar tarafından metan ve karbondioksit'e dönüştürülebilir. Ancak çalışmada kullanılan anaerobik reaktörde çalışmanın gerçekleştirildiği 150 gün boyunca anaerobik metanojenik safhaya ulaşılamadığından fenolün giderimi mümkün olmamıştır.

Nitrofenoller aerobik ortamda hızlı bir şekilde ayrışırken anaerobik ortamda bu bileşikler önce amino gruplarına dönüşmekte ve daha sonra metan ve karbonsioksit'e dönüştürülmektedir. Anaerobik reaktörde metan safhasının başlamamış olmasına rağmen nitrofenol konsantrasyonlarının azalması bu bileşiklerin amino gruplarına dönüştüğünü göstermektedir.

Ülkemizde atıkların bertarafında yaygın olarak vahşi depolama yönteminin kullanıldığı düşünüldüğünde herhangi bir geçirimsizlik tabakasına sahip olmayan bu sahalardan oluşan sızıntı sularının yeraltı ve yüzeysel sulara karışma ihtimalini arttırmaktadır. Analizi gerçekleştirilen fenol bileşiklerinin tamamının sızıntı suyunda mevcut olması, bu bileşiklerin toksik etkilerine bağlı olarak tehlikenin ne kadar büyük olduğunu göstermektedir. Klasik anaerobik depolama ile karşılaştırıldığında gerek atık stabilizasyonunun gerekse toksik bileşenlerin gideriminin hızlı bir şekilde gerçekleştiği aerobik depolama yöntemi özellikle eski depo sahalarının rehabilitasyonunda alternatif bir yöntem olarak değerlendirilebileceği belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Aerobik depolama, Anaerobik depolama, Sızıntı suyu, Fenol, Klorofenol, Nitrofenol, Tetraklorofenol, Pentaklorofenol, Ayrışma

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the aerobic and anaerobic degradation of phenol and its derivatives in aerobic and anaerobic landfills. Phenolic compounds were extracted from leachate samples with solid phase microextraction (SPME) method. Two landfill reactors with a height of 100 cm and diameter of 40 cm were used. The change of phenol derivatives during 150 days of operational period was determined. In this study, analysis of the 24 phenolic compounds included in the standart mixture and the change of their concentrations with time were evaluated.

SPME method was determined to be an effective method for the extractşon of phenolic compounds from landfill leachate samples.

It was detrmind that mono- and di-chlorophenol compounds can be dgaraded rapidly under aerobic conditions while higher chlorinated phenolic compounds (eg TeCP and PCP) can not be degraded in aerobic systems.

Phenol is the end product of the dechlorination process and it can be degraded to methane and carbondioxide under anaerobic conditions. However, phenol could not be further degraded because the anaerobic methanogenic phase didn't start during the 150 days of operation.

Nitrophenols can be degraded rapidly under aerobic conditions. These compounds are degraded to amino groups in the first step and than these amino groups are degraded to methane and carbondioxide under anaerobic conditions. Despite the methanogeniz phase didn't start in anaerobic landfill reactor, it is indicated that nitrophenol concentrations decreased in anaerobic reactor. This is revealed as a result of the formation of amino groups.

Land disposal of solid waste is widely used for solid waste removal in Turkey. This situation increases the risk of surface and groundwater contamination with landfill leachate. Determination of the all phenolic compounds in landfill leachate samples indicates the importance of the danger that can be caused from these compounds because of their toxic effects. Aerobic landfill option increases the stabilization of the landfill site when compared with traditional landfills. Also, degradation of toxic compounds can be achieved by this method. Thus, it can be concluded that aerobic landfill option can be used as an alternative method for the rehabilitation of old landfills.

KEYWORDS: Aerobic landfill, Anaerobic landfill, Leachate, Phenol, Chlorophenol, Nitrophenol, Tetrachlorophenol, Pentachlorophenol, Degradation

1. GİRİŞ

Ülkemizde 80’li yıllardan sonra hızla gelişen endüstriyel ilerlemede öncelik üretime verilip çevreye atılan endüstriyel atıkların, çevre ve canlılar üzerindeki etkisi önemslenmediğinden doğal yaşam zarar görmüştür. Endüstriyel ilerlemeyle birlikte kentlere göçler artmış ve daha önceden büyük bir problem olarak görünmeyen katı atık sorunu ortaya çıkmıştır. Başlangıçta düzensiz bir şekilde boş arazilere bırakılan atıklar daha sonra, ortaya çıkan sorunlar sebebiyle düzenli bir şekilde depolanmaya başlanmıştır.

Günümüzde katı atıkların düzenli depo sahalarında bertarafı dünya genelinde en yaygın kullanılan atık bertaraf yöntemidir. Depo sahalarından kaynaklanan sızıntı suyu, özellikle yağış sularının depo gövdesi içerisinden süzülmesi sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu süzülme sırasında meydana gelen fiziksel, kimyasal ve biyolojik olaylar, atık içerisindeki kirleticilerin sızıntı suyuna geçmesine sebep olmaktadır.

Genel olarak katı atık depo sahalarında depolanan atıklar evsel, ticari ve karışık endüstriyel atıkların karışımından meydana gelmektedir. Bu sebeple sızıntı suyu grup kirleticiyi içeren bir çözelti olarak tanımlanabilir. Bu kirleticiler, çözünmüş organik maddeler, inorganik bileşikler, ağır metaller ve ksenebiyotik organik kirleticilerden meydana gelmektedir (Christensen, vd., 1994).

Sızıntı suyuna bağlı olarak ortaya çıkan en önemli çevresel problemlerin başında yüzeysel ve yeraltı sularının kirlenmesi sayılabilir. Geçmişte çok sayıda depo sahası, zemin geçirimsizliği sağlanmadan ve sızıntı suyu toplama sistemleri olmaksızın işletildiğinden, depo sahalarından kaynaklanan en büyük tehlike yeraltı suyunun kirlenme riskidir. Ancak son yıllarda pek çok ülkede depo sahalarında geçirimsiz zemin tabakalarının, sızıntı suyu toplama ve arıtma sistemlerinin kurulması ve planlanması yasal bir zorunluluk olarak ortaya konmuştur.

Katı atıklar depo sahasına depolandıklarında ayrışma sırasında oldukça karmaşık bir dizi biyolojik ve kimyasal reaksiyon meydana gelmektedir. Genel olarak depo sahalarında ayrışmanın en az 4 safhadan meydana geldiği ifade edilmektedir. Bunlar aerobik safha, anaerobik asit safhası, kararsız metanojenik safha ve kararlı metanojenik safha olarak sıralanabilir. Buna ilaveten nihai bir aerobik veya humik safha olduğu ifade edilmektedir (Bozkurt, vd., 2000). Bu safhada atık içerisindeki organik maddenin büyük ölçüde ayrışmasından sonra anaerobik depo sahasının aerobik bir sisteme dönüştüğü

kabul edilmektedir. Depo sahalarında atıkların bertarafı yıllarca devam ettiğinden depo gövdesinin değişik bölgeleri farklı ayrışma safhalarında olabilmektedir. Depo gövdesinde atık ayrışma safhaları ile sızıntı suyu özellikleri arasında bir ilişki mevcuttur. Bu sebeple, sızıntı suyu özellikleri depo gövdesinin farklı bölgelerinde önemli değişiklikler gösterebilmektedir.

Depo sahalarının uzun süreli etkileri üzerine öngörülerde bulunulabilmesi için sızıntı suyu özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Depo sahasına atık kabulü sona erdikten ve depo sahası nihai bir örtü tabakasıyla kapatıldıktan sonra da atıkların ayrışması devam etmektedir. Ayrışma hızı depolanmış atığın yaşı ve bileşenleri, nem muhtevası, sahanın jeolojik yapısı, depo gövdesindeki sıcaklık, üst örtü tabakasının etkinliği ve pH gibi pek çok faktöre bağlı olarak değişmektedir. Düzenli depolama yönteminin yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmasından sonra, ayrışmanın uzun yıllar boyunca sürmesi, oluşan depo gazı ve sızıntı sularının insan sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkileri ve atıkların stabilizasyonu sağlanıncaya kadar bu sahaların kontrol edilmesi gerekliliği sebebiyle, ayrışmanın hızlandırılması için çeşitli uygulamalar geliştirilmiştir. Biyoreaktör depo sahaları olarak adlandırılan bu depo sahaları biyolojik olarak ayrışabilen organik maddelerin daha kısa sürede stabilize olmalarını sağlayacak şekilde tasarlanan depo sahaları olarak tanımlanmaktadır. Literatürde atıkların kontrolü ve sadece seçilen atıkların depolanması, atıkların parçalanması, atıkların sıkıştırılması, tampon ilavesi, arıtma çamuru ilavesi, enzim ilavesi, sızıntı suyu geri devir uygulaması ve aerobik ayrışmanın meydana gelmesinin sağlanması gibi bazı teknikler araştırılmış olmasına rağmen, sızıntı suyu geri devir uygulaması ve aerobik depolama yöntemleri, üzerinde en çok durulan yöntemlerdir.

Nihai örtü tabakasının oluşturulmasından sonra oluşan sızıntı suyu miktarı önemli ölçüde azalmasına rağmen, örtü tabakasının stabilitesinin azalmasına bağlı olarak sahanın kapatılmasından yıllar sonra oluşan sızıntı suyu miktarı tekrar artabilir. A.B.D.'de katı atık depo sahalarının kapatıldıktan sonraki 30 yıl boyunca kontrol altında tutulması yasal olarak zorunludur. Ancak, düzenli depo sahalarının uzun süreli etkilerinin belirlenmesi konusunda yapılmış olan sınırlıdır ve 30 yıllık izleme periyodu bunun için yeterli olmayabilir. Bu sebeple depo sahalarının kapatıldıktan sonraki izleme periyodu ile ilgili olarak geliştirilecek yöntemlerin belirlenmesinde sızıntı suyunun gelecekteki kompozisyonunun ve sebep olacağı çevresel etkilerin iyi bilinmesi gerekmektedir.

Uçucu organik bileşenler sızıntı suyunda inorganik bileşiklere oranla daha düşük konsantrasyonlarda bulunmalarına rağmen iletim hızlarının yüksek olması sebebiyle oldukça önemlidir. Katı atık sızıntı suyunda düşük konsantrasyonlarda (litrede μg mertebesinde) bulunan bu tür kirleticiler, inorganik bileşiklere oranla daha toksik olmasının yanında geomembran polimerlerden difüze olma özelliğine sahip oldukları için membran tabaka tarafından tutulma kapasiteleri düşüktür. Yapılan çalışmalarda asidik ve polarite koşullarında farklı davranış gösteren sızıntı sularının özel ekstraksiyon yöntemleri ile ekstrakte edilmeleri gerekliliği vurgulanmaktadır. Katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) yöntemi, hızlı, pratik ve solvent kullanılmadan gerçekleştirilen ve son yıllarda pahalı organik çözücülerin kullanımı ile gerçekleştirilen sıvı-sıvı ekstraksiyon metoduna alternatif olarak kullanılan bir yöntemdir. Yöntem çok düşük konsantrasyonlarda bulunan kompleks yapıya sahip atıksularda başarıyla uygulanmaktadır. Bu ekstraksiyon metodu, sızıntı sularının yüksek organik madde içerikli kompleks bir yapıya sahip olması sebebiyle sıvı-sıvı ekstraksiyon yönteminde olması muhtemel girişimlerden kaçınmak için tercih edilen ve son yıllarda yaygın kullanılan bir yöntemdir.

Bu çalışmanın amacı aerobik ve anaerobik depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin SPME yöntemi ile ekstrakte edilelerek tayin edilmesi ve bu bileşiklerin aerobik ve anaerobik degradasyonunun belirlenmesidir. Bu amaçla 40 cm çapında ve 100 cm yüksekliğinde 2 adet katı atık reaktörü kullanılmıştır. 7 bölümden oluşan bu tezin 1. bölümü girişe ayrılmış ve çalışma hakkında özet bilgilere yer verilmiştir. 2. bölümde katı atıkların düzenli depo sahalarında bertarafı ayrıntılı bir şekilde ele alınmış, aerobik ve anaerobik depo sahaları ve bunların uygulamaları hakkında bilgiler verilmiştir. Tezin 3. bölümünde sızıntı suyu oluşumu ve özellikleri konusu ele alınmış, 4. bölümde fenol ve fenol bileşiklerinin biyolojik ayrışması ve bu konu ile ilgili yapılmış çalışmalara yer verilmiştir. 5. bölümde deneysel çalışmalarda kullanılan reaktörler, materyal ve metod, analiz yöntemleri ve deneysel çalışmalarda tatbik edilen prosedür ile ilgili bilgiler verilmiştir. 6. bölümde deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar verilmiş ve elde edilen bulgular diğer araştırmacıların çalışmaları ile karşılaştırılmış, 7. bölümde ise deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. KATI ATIKLAR

Kentleşmenin artmasıyla birlikte özellikle nüfusun fazla olduğu yerleşim bölgelerinde ortaya çıkan katı atık sorunu, günümüzde en önemli çevre problemlerinden birini oluşturmaktadır. 1991 yılında yürürlüğe giren ve son olarak 2002 yılında revize edilen Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği'ne göre, katı atıklar “üreticisi tarafında atılmak istenen, toplumun huzuru ile özellikle çevrenin korunması bakımından düzenli bir şekilde bertaraf edilmesi gereken katı madde ve arıtma çamurlarının tümü” (Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 1991), şeklinde tanımlanmıştır. Katı atıklar, toprak, hava ve su kirliliğine sebep olma açısından önemli bir risk teşkil etmektedir. Miktarı her geçen gün artan katı atıkların çevrede yol açtığı olumsuz etkiler nedeniyle, bu atıkların teknik yöntemlerle bertaraf edilme gerekliliği ortaya çıkmıştır.

Katı atık yönetim sisteminin yapısını, katı atıkların özellikleri, oluşum miktarı, bölgenin coğrafi konumu, mevsimsel değişimler, bölgenin ekonomisi, bölge halkının yaşam standartları ve alışkanlıkları, bölge halkının geri kazanım ve tekrar kullanım alışkanlıkları, bölgede bulunan işyeri, sanayi ve kamu kuruluşlarının türleri ve sayıları, bölge yönetiminin teknik kapasitesi, katı atık biriktirme, toplama ve uzaklaştırma sistemleri oluşturmaktadır (Rushbrook ve Pugh, 1999). Şekil 2.1’de genel olarak katı atık bileşenleri verilmiştir. Bunlardan metaller kimyasal veya doğrudan çözünebilir, küller doğrudan çözünebilir veya biyolojik ayrışabilir, organikler ise biyolojik olarak ayrışabilir iken cam, taş vb atıklar inerttir (Demir, 2005).



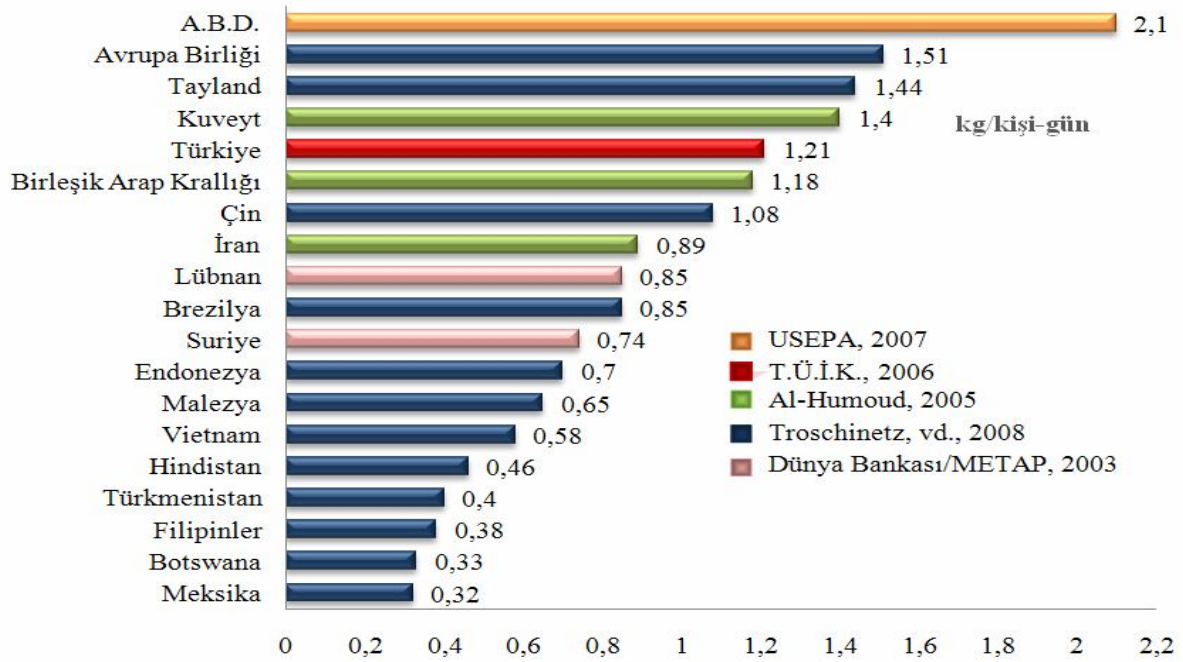
Şekil 2.1 Katı atık bileşenleri (Demir, 2005)

2.1 Katı Atıkların Miktar ve Özellikleri

Katı atık miktarları ülkeden ülkeye ve hatta aynı ülkede şehirden şehre, yerel, ekonomik ve mevsimsel koşullara, tüketim alışkanlıklarına bağlı olarak değişiklik gösterebilmektedir. Çizelge 2.1’de yıllara göre katı atık miktarları ve düzenli depo sahalarının sayıları vermiştir. Buna göre, 2001 ile 2006 kıyaslandığında kişi başına tüketilen atık miktarı 1,35’den 1,21 değerine düşmüştür. Bu değer ABD’de 2,1 kg/kişi-gün (USEPA, 2007), Avrupa Birliği ülkelerinde ise 1,51 kg/kişi-gün’dür (Troschinetz, vd., 2008). Ayrıca düzenli depo sahasında sayısında bir artış olduğu da görülmektedir. Şekil 2.2’de AB, ABD, Türkiye ve diğer bazı ülkelerin günlük kişi başına katı atık üretim miktarlarını (kg) verilmiştir.

Çizelge 2.1 Belediye katı atık temel göstergeleri, (TÜİK, 2006)

Yıl	Nüfus (Toplam)	Nüfus (Belediye)	Miktarı (1000 ton / Yıl)	Kişi Başı (kg/kişi-gün)	Düzenli Depolama Sayısı
2001	67.803.927	53.407.613	25.134	1,35	12
2002	67.803.927	53.421.379	25.373	1,34	12
2003	67.803.927	53.430.733	26.118	1,38	15
2004	67.803.927	53.935.050	25.014	1,31	16
2006	70.586.256	58.581.515	25.280	1,21	22



Şekil 2.2 Bazı ülkelerin kişi başına katı atık üretimi (kg/kişi-gün) (Sekman, 2009)

Artan nüfus ve teknolojik gelişmelere bağlı olarak, katı atıkların kompozisyonunda da değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Tüketim alışkanlıklarında meydana gelen değişiklikler sonucu katı atıkların yapısında oluşan değişimlerin sürekli olarak izlenmesi, ve bunun için de sürekli örnekleme yapılması gerekmektedir (Buenrostro, vd., 2001). Çizelge 2.2’de katı atık bileşiminin ülkelere göre değişimi verilmiştir.

Çizelge 2.2 Katı atık bileşiminin ülkelere göre değişimi (Sekman, 2009)

Ülke	Kağıt	Organik	Cam	Plastik	Metal	Tekstil	Taş ve Tuğla	Diğer
A.B.D. ¹	32.7	30.9	5.3	12.1	8.2	7.6	----	3.2
Almanya ²	24	30	10	13	1.4	4	7	10.6
Avustralya ³	12	59	4	5	2	----	----	18
Belçika ⁴	17	21	3	6	4	----	----	49
Çin ⁵	19	59	8	3	4	2.5	0.5	4
Fransa ⁴	25	29	12.5	9	4	----	----	20.5
Galler ⁶	34.2	22	4	14.7	4.6	3.2	----	17.3
İsviçre ⁷	17	36	4	23	3	3	----	14
Japonya ⁸	38	37	4	10	3	----	----	8
Kanada ⁹	26	40	3	9	4	----	----	18
Küba ¹⁰	9	69	----	8	----	----	----	14
Meksika ⁴	14	52	6	4	3	----	----	21
Norveç ⁴	36	30	3	9	4	----	----	18
Portekiz ¹¹	17-27	33-41.5	3.5-6.5	10-14	2	3-5.5	----	0.7
Singapur ¹²	24.5	21.5	0.7	10.9	24.5	1.9	7.2	8.8
Tayland ¹³	10	59	5	14	3	3	2	4
Yeni Zellanda ¹⁴	15	37	2	9	6	4	12	15
Yunanistan ⁴	20	47	5	8	5	----	----	15

1 USEPA, 2007

2 Almanya Katı Atık Raporu, 2006

3 NSW Department of Environment and Conservation, 2004

4 OECD, 2002

5 Tian, vd., 2006

6 Environmental Agency Wales, 2007

7 Swiss Agency For The Environment, Forests and Landscape, 2002

8 Kohei Watanabe, 2005

9 Kanada Yıllık İstatistikleri, 2005

10 Corrales, vd., 2005

11 Magrinho, vd, 2006

12 UNEP, 2001

13 Nguyen, vd., 2005

14 Waste Composition and Construction Data Report, 2006

Ülkemizde katı atık bileşimiyle ilgili genel bir çalışma yapılmamakla birlikte, özellikle büyük şehirlerde katı atıkların önemli bir sorun teşkil etmesi sebebiyle çeşitli yıllarda atık kompozisyonunun tespiti için çalışmalar yapılmıştır. İstanbul’da muhtelif yıllarda yapılan atık karakterizasyon çalışmalarının sonuçları Çizelge 2.3’de verilmiştir.

Çizelge 2.3 İstanbul katı atıklarının özellikleri (% Yaş ağırlık olarak)

Parametre	Baştürk, (1979)	WHO / UNDP, (1981)	CH2M Hill, (1992)	Öztürk vd, (1997)	Y.T.Ü, (2003)
Kül	29	14.6	15	13.2	7.0
Organik madde	46.5	60.6	45	48	53.8
Kâğıt	19	18.8	14.5	8.4	7.5
Plastik	3.5	3.1	9.5	11	14.4*
Cam	3.0	0.7	3.8	4.6	4.3
Tekstil	3	3.1	5.6	2.9	4.4
Metal	1.5	1.5	2.2	2.3	1.7
Diğerleri	1.5	6.9	4.4	6.3	
Çocuk bezi	-	-	-	3.2	6.9

*Poşet, plastik ve tetrapak toplamı olarak verilmiştir.

Kentsel katı atıkların en önemli fiziksel özellikleri yoğunluk, su muhtevası, alan kapasitesi, özgül ağırlık ve porozite; kimyasal özellikleri su muhtevası, uçucu katı madde, inorganik karbon içeriği, atığın kül muhtevası ve atığın kalorifik değeri; biyolojik özelliği organik maddedir.

Atığın fiziksel özelliklerini belirlemek için nem ve yoğunluk/sıkışma oranını bilmek gerekir. Nem; atığın özelliklerine ve mevsimlere göre değişir. Enerji değeri, sızıntı suyu oluşumu ve biyolojik parçalanma üzerinde etkilidir. Tipik olarak % 15–20 civarındadır. Yoğunluk/sıkışma; depolama gereksinimi, toplama ve deponi hacmi ile ilgilendirir. Bunlar dışında çöpün toplanıp araziye getirilmesi sırasında çöp kamyonunda sıkıştırması ve çöpün gittiği arazide de sıkıştırılmasında sızıntı suyu oluşumunu etkiler (Barlaz, 2008).

2.2 Katı Atık Bertaraf Yöntemleri

Katı atıkların çevreye ve insan sağlığına zarar vermeden etkisiz hale getirilmesi ve ayrıca içerisindeki yeniden değerlendirilebilecek, ekonomik değeri yüksek maddelerin ekonomiye kazandırılması geri kazanma, yakma, kompostlaştırma ve düzenli depolama gibi işlemlerle gerçekleştirilir. Bu tekniklerin seçiminde, katı atık kompozisyonu, yoğunluğu, nem muhtevası, karbon/azot oranı ve yakıt değeri, göz önünde bulundurulması gereken önemli özelliklerdir. Ekonomik açıdan bertaraf yöntemlerinin kıyaslandığı Çizelge 2.4’de geri kazanımın önemi görülmektedir. Geri kazanımdan sonra en ucuz bertaraf yöntemi düzenli depolamadır. Çoğu gelişmiş ülkede öncelikli olarak atık miktarını geri kazanımla azaltarak düzenli depolama yapılmaktadır. Ancak, arazi sıkıntısı olan Japonya gibi ülkeler yakma, piroliz gibi yöntemleri tercih etmektedir. Çizelge 2.4’de bertaraf yöntemleri maliyet açısından kıyaslanmıştır. Burada yakmanın en maliyetli, geri kazanım ise en ekonomik bertaraf yöntemi olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.4 Bertaraf yöntemlerinin maliyet açısından kıyaslanması (Yeniçerioğlu, 2006)

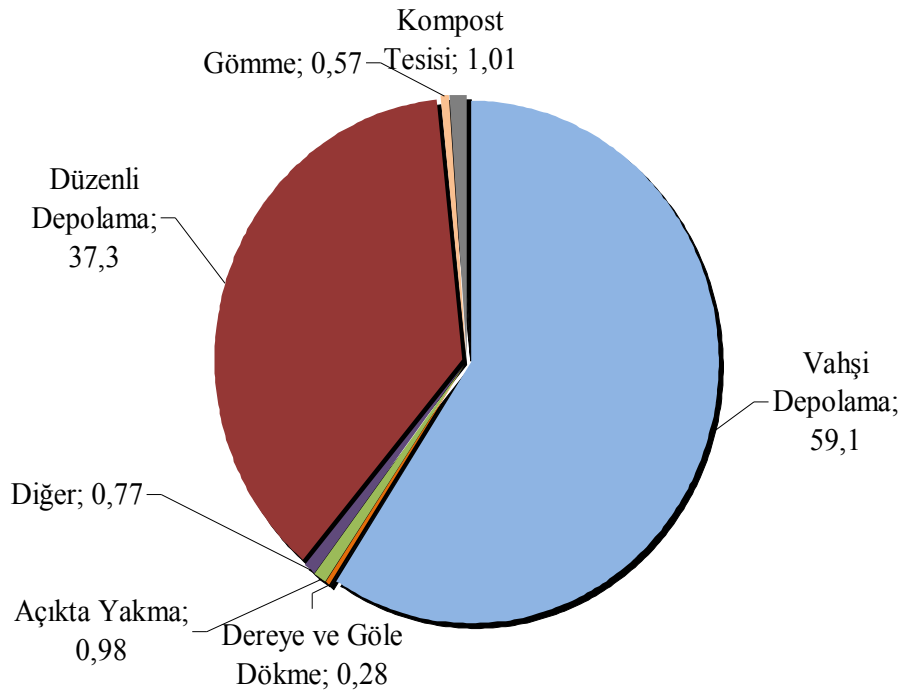
Bertaraf yöntemi	Maliyet (\$)
Geri Kazanım	2,19
Düzenli Depolama	8,40
Kompost	10,49
Yakma	80,97

Çizelge 2.5’de bazı ülkelerin atık bertaraf yöntemleri verilmiştir. Hollanda, Avustralya, Kanada, A.B.D., Almanya atığının % 10’undan fazlasını geri kazanmaktadır. Hollanda, Fransa, Almanya atığının % 35’den fazlasını yakmaktadır.

Atıkların bileşimindeki farklılıklara rağmen, biyolojik olarak ayrışabilen kısım katı atıkları oluşturan en büyük bileşen durumundadır. Bu organik kısım, aerobik ve anaerobik mikroorganizmaların faaliyetleri sonucunda daha basit bileşenlere dönüştürülebilir. Ayrışma faaliyetlerinin daha etkili bir şekilde gerçekleşmesini sağlamak, çevre ve insan sağlığının ayrışma sonucu ortaya çıkan nihai ürünlerden mümkün olduğu kadar az etkilenmesini sağlamak ve ekonomik açıdan en uygun prosesi bulmak için çeşitli atık bertaraf yöntemleri geliştirilmiştir. Şekil 2.3’de atık bertaraf yöntemlerinin ülkemizdeki uygulamalarının dağılımları verilmiştir.

Çizelge 2.5 Çeşitli ülkelerdeki katı atık yönetim teknolojilerinin dağılımı
(Bilgili,2008)

Katı atık bertaraf teknolojisinin kullanıldığı oran (%)				
Ülke	Düzenli depolama	Yakma	Kompostlaştırma	Geri Kazanma
Avusturya	82	2,5	-	15,5
Kanada	80	8	2	10
Fransa	45	42	10	3
Almanya	46	36	2	16
Yunanistan	100	-	-	-
İtalya	74	16	7	3
Hollanda	45	35	5	15
A.B.D	67	16	2	15



Şekil 2.3 Bertaraf yöntemine göre belediye katı atık bertaraf yüzdeleri (TÜİK, 2006)

Şekil 2.3’den görüldüğü gibi, Türkiye’de yaygın olarak kullanılan yöntem vahşi depolama yöntemidir (% 59.1). Ancak Türkiye’nin Avrupa Birliği uyum sürecinde,

inşası devam eden ve inşası biten düzenli depo sahalarıyla birlikte, ileriki yıllarda düzenli depolamanın katı atık bertarafındaki oranın artması kaçınılmazdır. Yürütülmekte olan çalışmalar tamamlandığında düzenli depolama tesislerinden faydalanan nüfusun toplam nüfus içindeki payı % 70 olması beklenmektedir (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).

2.3 Katı Atıkların Depolanması

Düzenli depolama; katı atıkların çevreye zarar vermeyecek şekilde, tabanı kil ve geomembranla (plastik folye) geçirimsiz hale getirilmiş bir araziye dökülüp sıkıştırılması ve üzerinin toprakla örtülmesini, oluşacak metan gazının bacalar vasıtasıyla toplanmasını ifade eder (Demir, 2004). İnsan sağlığını ve güvenliğini tehlikeye atmadan çalışan katı atık bertaraf metodudur. Bu yöntemde çöp derinliği 2-13 metre arasındır. Ayrıca çöp alanına küçük kotlar şeklinde serilen katı atıklar sıkıştırıldıktan sonra her gün yaklaşık 15 santimlik günlük örtü toprağıyla örtülürler ve çöp dolum kapasitesi dolan deponi ise 50 cm sıkıştırılmış örtü tabakasıyla örtülür. Bu depolama sonunda deponi yüzeyinde zamanla çökme ve oturmalar meydana gelebilir (Yolcubal, 2008).

Bu yöntemde, toplanan çöpleri uzaklaştırmak için seçilen saha dikkatli bir şekilde bu amaç için hazırlanmakta ve işletilmektedir. Düzenli depolama için seçilen alanın önce geçirimsizliği sağlanmaktadır. Bu amaç için kil ve gerekirse özel şekilde hazırlanmış membranlar kullanılabilir. Depolama sahasının geçirimsizliği sağlanırken çöplerden kaynaklanacak süzüntü sularını toplayacak drenaj sistemi de yapılmaktadır. Bu hazırlıklar tamamlandıktan sonra çöplerin bu sahaya dökülmesine başlanmaktadır. Dökülen çöpler her gün iyice sıkıştırıldıktan sonra her taraftan en az 15 cm kalınlığında toprakla örtülmektedir. Arazi doldukça, çürüme neticesinde oluşacak gazları uzaklaştırmak için gerekli boru tertibatı da yerleştirilmektedir. Arazi tamamen dolduktan sonra 1.0 m toprakla örtülmektedir.

Bu yöntemde, depolama sahasına dökülen çöplerin içinde bulunan organik maddeler anaerobik ayrışma neticesinde CO₂, CH₄, NH₃ ve H₂S gazları ile suya dönüşmektedir. Bunlardan metan (CH₄) kalorifik değeri yüksek yanıcı bir gazdır. Bu nedenle söz konusu gazın toplanıp enerji üretimi için kullanılması önerilmektedir. Organik maddelerin haricindeki maddelerden de bir kısmı değişik yöntemlerle imha edilmekte veya parçalanmakta ve yalnız naylon torbalar gibi inert bazı maddeler bozunmadan

veya parçalanmadan kalmaktadır. Bozunma neticesinde bu sahalarda zamanla çökmeler görülmektedir. Bu nedenle terkedilmiş, dolmuş düzenli depolama sahalarının üstünde bina yapmaktan kaçınılmalıdır. Bunun yerine söz konusu sahalar çimlendirilip golf, futbol sahalarına dönüştürülebileceği gibi rekreasyon alanına da dönüştürülebilir. Bu uygulamanın en iyi örneği Amerika Birleşik Devletlerinde San Francisco yakınlarındaki Mountain View deki Shoreline Düzenli Depolama Sahası teşkil eder. Burası, takriben 10 milyon ton çöp atıldıktan sonra golf sahasına, yelkencilik için kullanılan suni bir göle, kontrollü bir vahşi hayvan parkına ve otlak sahasına dönüştürülmüştür. Genel olarak, düzenli depolama Katı Atıklar Yönetmeliği'ndeki şartları sağlayan bir arazi ve sistemli olarak atıkların yayılıp üzerlerinin toprakla örtülmesinden ibarettir. Ayrıca, uygun arazilerin bulunması şartıyla bu yöntem en ekonomik ve en kolay imha seçeneğidir.

2008 yılı itibariyle Türkiye'de 21 il de 34 adet aktif katı atık düzenli depolama tesisi bulunmaktadır. 26 ilde düzenli depo tesisleri inşaat aşamasındadır. 22 ile ise depolama tesisi yapılma aşamasındadır (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008).



- | | |
|---------------------------------------|--------------------------------------|
| ■ Katı atık tesisi olan iller | ■ Tesis inşaat aşamasında olan iller |
| ■ Uygulama projesi aşamasındaki iller | ■ ÇED sürecinde olan iller |
| ■ Arazi tahsis aşamasında olan iller | ■ Yer seçimi aşamasında olan iller |

Şekil 2.4 Türkiye'de katı atık düzenli depo sahalarının durumu (Çevre ve Orman Bakanlığı, 2008)

Çizelge 2.6'da Türkiye'deki düzenli depolama tesislerinin 2005 ve 2006 yıllarına göre değişimleri verilmiştir. Tıbbi, endüstriyel atıksu arıtma tesisi ve su hazırlama üniteleri çamurları azalırken, hurda ekipman ve araçlar, mineral atıklar artmıştır. Genel olarak değerlendirildiğinde ise tehlikeli atıklar azalmıştır.

Çizelge 2.6 Düzenli depolama tesislerinde bertaraf edilen atık miktarının atık tipine göre dağılımı (TÜİK, 2006)

Düzenli Depolama Atık Tipi	Tehlikeli (ton/yıl) 2006	Tehlikesiz (ton/yıl) 2006	Tehlikeli (ton/yıl) 2005	Tehlikesiz (ton/yıl) 2005
Kimyasal atıklar	709	221.824	-	29.243
Endüstriyel atıksu arıtma tesisi ve su hazırlama üniteleri çamurları	4.552	125.497	6.660	28.878
Tıbbi atıklar	5.989	20.559	13.497	-
Metalik atıklar	268	97.928	-	3
Cam atıklar	18	169.824	-	460
Kağıt ve karton atıklar	-	688.918	-	23.397
Lastik atıklar	-	143.154	-	8.000
Plastik atıklar	-	281.053	-	62
Tekstil atıklar	-	247.447	-	263
Hurda ekipman ve araçlar	692	936	178	-
Atık pil ve aküler	-	-	14	-
Bitkisel atıklar	-	252.984	-	9.236
Gıda üretiminden kaynaklanan hayvansal atıklar	-	81.890	1.636	1.184
Hayvansal gübre	-	37.000		
Karışık belediye atıkları	-	6.581.257	-	6.796.621
Endüstriyel nitelikli olmayan çamurlar	-	15.523	-	3.371
Mineral atıklar	17.846	600.768	10.782	692
Ayrıştırma atıkları	-	75.856		131.629
Niteliği belli olmayan atıklar	-	250.451	-	
Atık yağlar	272	-		
Diğer	-	18.670	5.263	7.110
TOPLAM	30.346	9.911.539	38.030	7.040.149

2.3.1 Anaerobik Depolama

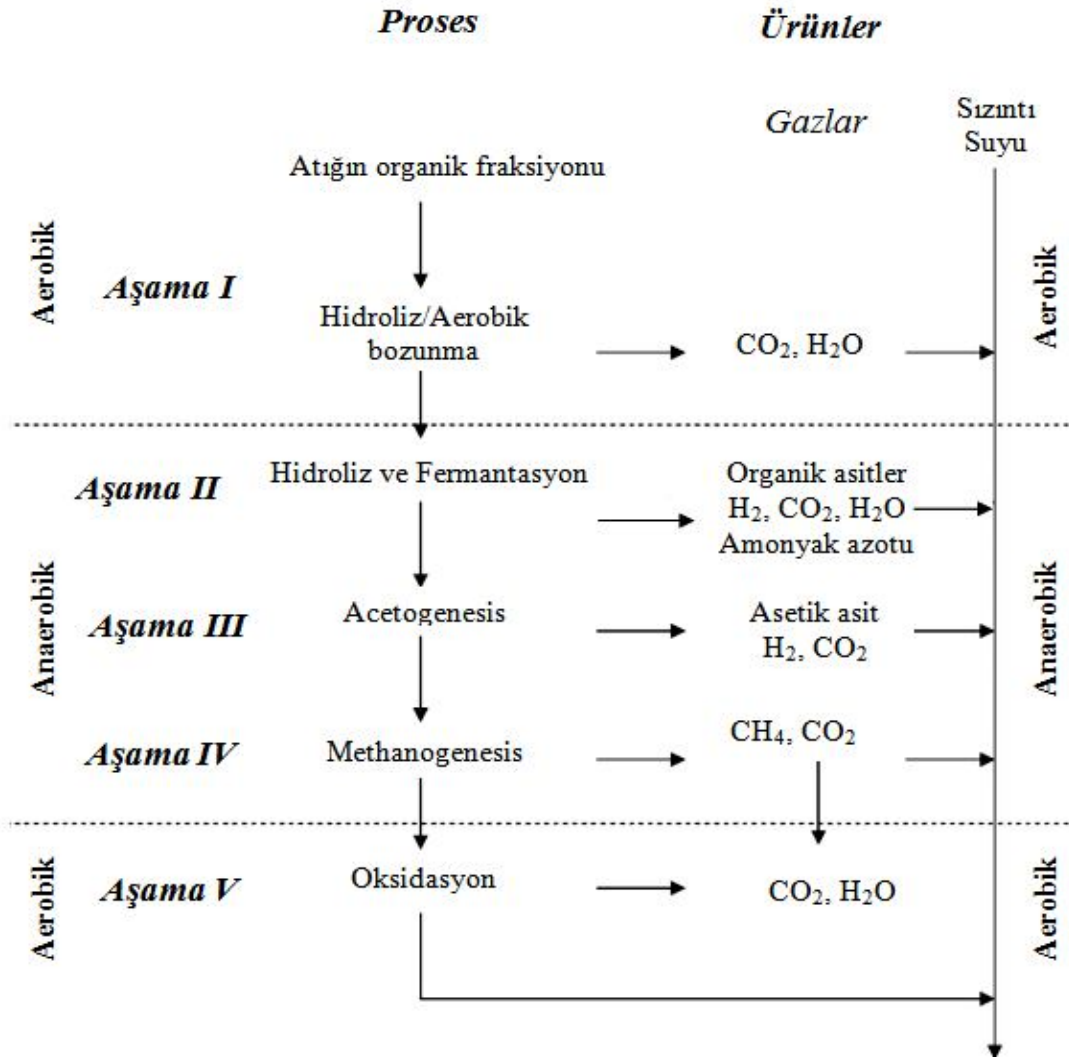
Klasik depolama alanları içerisinde, biyolojik faaliyetlerin meydana geldiği iki ayrı faz mevcuttur. Bunlar, atığın aerobik ayrışma fazı ile atığın anaerobik ayrışma fazıdır. Atığın aerobik ayrışma fazı, organik maddelerin aerobik olarak ayrıştığı fazdır. Bu faz genellikle, depolama sahası içinde mevcut olan sınırlı miktardaki oksijen tükenene kadarki süreyle sınırlıdır. Aerobik ayrışma fazının meydana geldiği tabaka, O_2 'nin sadece açık havadan difüzyonla ve yağmur suyundan temin edildiği üst tabakadır. Atığın anaerobik ayrışma fazı ise depo gövdesi içerisinde, oksijenin girmediği bölgede meydana gelir. Bir tür reaktör gibi çalışan depolama alanı içerisinde üç değişik kısım mevcuttur. Bunlar katı kısım (çöp), sıvı kısım (sızıntı suyu) ve gaz kısmıdır. Sıvı kısım çözünmüş veya askıda organik madde ve katı kısımdan gelen inorganik iyonlarca zengindir. Gaz kısmı ise genellikle karbon içeriklidir (özellikle CO_2 ve CH_4) (Yıldız, 2000).

Atıklar depo sahasına depolandıkları ilk anda, boşluklarda O_2 mevcuttur ve bu durum biyolojik olarak ayrışabilen maddelerin O_2 tükeninceye kadar aerobik olarak ayrışmasına sebep olmaktadır. Bu aşama oldukça kısa sürelidir ve hemen arkasından daha karmaşık ve uzun süren anaerobik parçalama süreci başlar. Bu süreç 4 aşama şeklinde devam eder. Bu aşamalar sırasıyla; fermentasyon aşaması, acetogenesis aşaması, methanogenesis aşaması ve oksidasyon aşamasıdır.

Klasik anaerobik depo sahalarında atıkların ayrışma aşamaları beş grupta incelenebilir (Şekil 2.5). Bu beş aşamada sızıntı suyu ve depo gazı bileşiminde meydana gelen değişiklikler Şekil 2.6'da verilmiştir. Çizelge 2.7'de anaerobik ayrışma proseslerinde etkin olan bakteri grupları tarafından gerçekleştirilen en önemli reaksiyonlar verilmiştir.

Aşama I, Hidroliz Fazı: Atık depo sahasındaki yerini aldıktan çok kısa bir süre sonra kentsel katı artıktaki biyolojik olarak parçalanabilen bileşikler oksijenin varlığıyla mikrobial bir bozunmanın altına girerler (Warith, 2002). Bu aşama biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik maddelerin anaerobik bakteriler tarafından parçalandığı kısa süreli bir safhadır. Basit şekerler hızla parçalanırken, lignin, tanin gibi doğal polimerlerin biyolojik ayrışması daha yavaş bir şekilde gerçekleşir. Bu fazda önemli miktarda kimyasal ara ürünlerle birlikte büyük çoğunluğu CO_2 ve NH_3 olan ve içerisinde önemli miktarda su bulunan bir gaz karışımı oluşur. Atıklar depolandıktan hemen sonra önemli miktarda ısı açığa çıkmaya başlar ve sıcaklık hızla artar. Daha

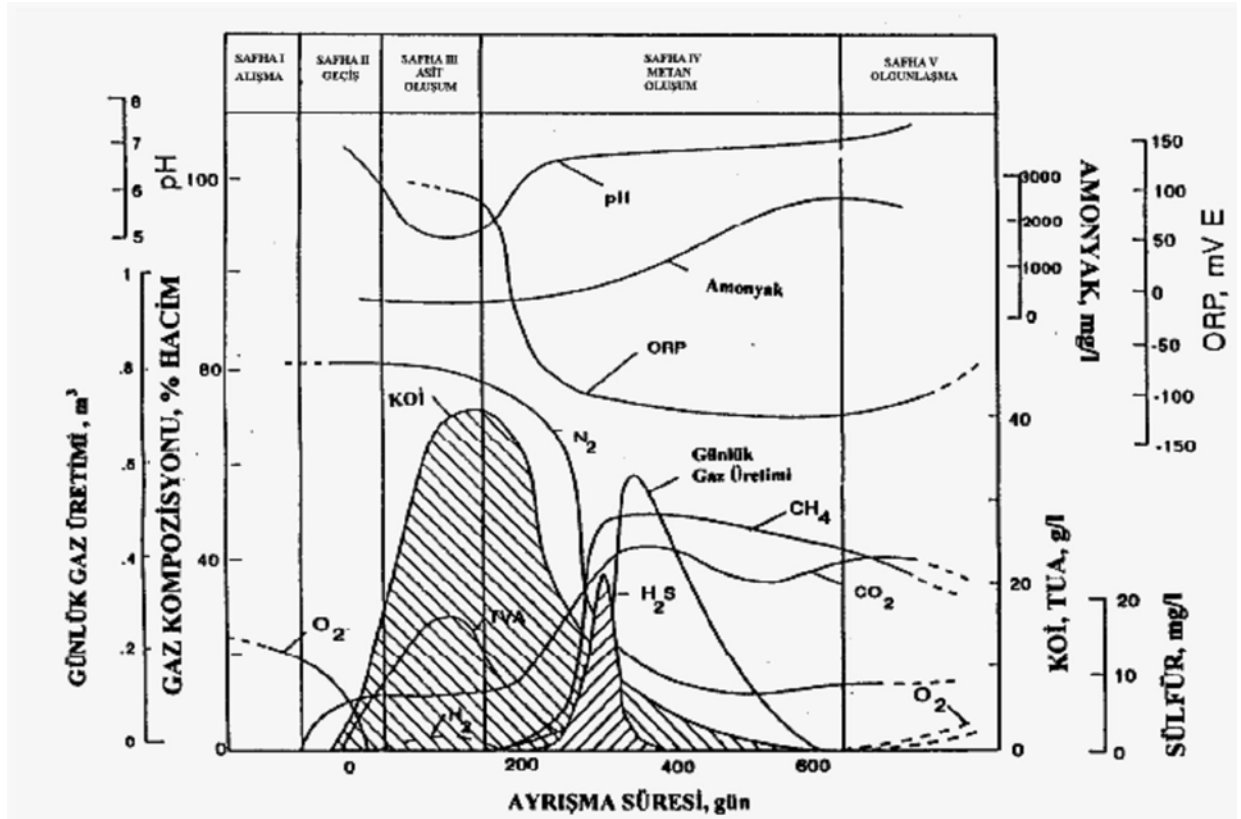
sonra, atık içerisindeki O_2 hızla tükenir ve atıkların ayrışması anaerobik şartlar altında, anaerobik fazlarla devam eder.



Şekil 2.5 Anaerobik depo sahasında atık bozunmasının beş aşaması (Rich, vd., 2007)

Aşama II, Fermantasyon Fazı (Geçiş Fazı): Bu fazda oksijen tükenmek üzeredir ve anaerobik şartlar gelişmeye başlamıştır (Warith, 2002). Oksijen tükendiğinde anaerobik safhanın ara ürünleri oluşmaya başlar. Fermantasyon ve asit üreten bakterilerin faaliyeti sonucu ilk olarak uçucu yağ asitleri, alkoller, CO_2 ve H_2 oluşur. Depo sahasında oluşan biyogazın başlıca bileşeni CO_2 'dir. CH_4 ve H_2 'nin oranı daha düşüktür. Bu safhada oluşan sızıntı suyu 10.000 mg/L'den yüksek BOİ değerlerine sahip olabilir ve biyolojik olarak parçalanabilirliğin göstergesi olan BOİ/KOİ oranı da 0.7'den yüksek değerler alabilir.

Geçiş fazı boyunca, karbondioksitin yüksek konsantrasyonları ve organik asitlerin varlığından dolayı oluşan sızıntı suyunun pH'ı düşmeye başlar (Warith, 2002). Sızıntı suyu asidik özelliktedir ve pH değeri 5-6 civarındadır. Sızıntı suyunun bu doğal agresif yapısı atık içerisindeki demir (Fe^{2+}), mangan (Mn^{+}), magnezyum (Mg^{2+}), kalsiyum (Ca^{2+}), çinko (Zn^{2+}), klor (Cl^{-}), sodyum (Na^{+}) ve sülfat (SO_4^{2-}) gibi inorganiklerin çözünerek yüksek konsantrasyonlarda sızıntı suyuna taşınmasına ve sızıntı suyunun iyonik gücünün artmasına sebep olur. Sızıntı suyunun istenmeyen bir kokusu vardır ve 500-2000 mg/L gibi yüksek konsantrasyonlarda $\text{NH}_4^{+}\text{-N}$ içerebilir. Amonyum, özellikle proteinli bileşiklerin fermentasyonu ve hidrolizi sonucu oluşur. Redoks potansiyeli düştükçe, sızıntı suyunun başlangıçtaki yüksek sülfat konsantrasyonu azalır. Üretilen sülfür, bu safhanın başlangıcında çözünmüş olan demir, mangan ve diğer ağır metalleri çöktürür.



Şekil 2.6 Atıkların anaerobik ayrışma fazları (Bilgili, 2006)

Organik ve inorganik kirlleticilerin biyolojik bozunumunda redoks potansiyeli önemli bir parametredir. Oksijen ya da diğer elektron alıcıları mevcut olduğunda ayrışma hızlı gerçekleşir. Kirlilik yükünün fazla olduğu durumlarda oksijen tükendiğinde ortam anoksik olur. Oksitlendiğinde en fazla enerji açığa çıkan bileşikler öncelikle

kullanılmak üzere, anoksik şartlarda farklı elektron alıcıları kullanılabilir. Önce NO_3^- kullanılır (denitrifikasyon), NO_3^- tüketildiğinde Fe^{3+} kullanılır (demir indirgenmesi). Fe^{3+} ortamda yok ise ya da tüketildiğinde SO_4^{2-} kullanılır (sülfat indirgenmesi). Son olarak sülfatın tamamı tüketildiğinde CO_2 elektron alıcısı olarak kullanılır ve metana indirgenir (Demir, 2005). Oksidasyon/redüksiyon potansiyeli değerleri 150-300 mV arasında olduğu zaman metan üretimi ortaya çıkar (Warith, 2002).

Kullanılan elektron alıcısına bağlı olarak baskın bakteriyal popülasyonu değişiklik gösterir. Çizelge 2.7'de anaerobik ayrışma proseslerinde etkin olan bakteri grupları tarafından gerçekleştirilen en önemli reaksiyonlar verilmiştir.

Çizelge 2.7 Anaerobik ayrışmayı gerçekleştiren dört grup bakterinin gerçekleştirdiği en önemli reaksiyonlar (Christensen ve Kjeldsen, 1989)

Fermantatif Proses			
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O}$		$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2$	
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$		$\rightarrow \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH} + 2 \text{H}_2 + 2 \text{CO}_2$	
$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$		$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{CO}_2$	
Asetojenik Proses			
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$		$\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH} + 2 \text{H}_2\text{O}$		$\rightarrow 2 \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{H}_2$	
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$		$\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + 2 \text{H}_2$	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 4 \text{H}_2\text{O}$		$\rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2$	
Metanojenik Proses			
$4 \text{H}_2 + \text{CO}_2$		$\rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	
CH_3COOH		$\rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	
$\text{HCOOH} + 3 \text{H}_2$		$\rightarrow \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$	
$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2$		$\rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	
Sülfat İndirgeme Prosesi			
$4 \text{H}_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$		$\rightarrow \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{SO}_4^{2-}$		$\rightarrow \text{CO}_2 + \text{HS}^- + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	
$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$		$\rightarrow 4 \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HS}^-$	
HCOOH: Formik Asit Bütirik asit $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$: Glikoz asit CH_4 : Metan HS^- : Hidrojen Sülfid	CH_3COOH : Asetik Asit CH_3OH : Metanol CO_2 : Karbondioksit HCO_3^- : Hidrojen Karbonat	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$: Propiyonik Asit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$: Etanol H_2 : Hidrojen H^+ : Proton	$\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{COOH}$: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$: Benzoik SO_4^{2-} : Sülfat H_2O : Su

Aşama III, Acetogenesis Fazı (Asit Fazı): Anaerobik sürecin ikinci safhası metan bakterilerinin yavaşça gelişmesiyle birlikte başlar. Biyogazın hidrojen ve karbondioksit bileşimi düşerken, metan bileşimi artar. Uçucu yağ asidi konsantrasyonu azalmaya başlar. pH ve alkalinite de artış, kalsiyum, demir, mangan ve ağır metallerin çözünürlüğünü azaltır.

Bu fazda ortaya çıkan iki ana reaksiyon vardır. Birinci reaksiyon, daha yüksek moleküler kütle bileşiklerinin (örnek olarak; lipitler, polisakkaritler, proteinler ve nükleik asitler) mikroorganizmalar tarafından enerji kaynağı olarak kullanılabilen bileşiklere dönüşümüdür (hidroliz). Asitojen, ilk reaksiyon sonucu oluşan mikrobiyal bileşiklerin asetik asit (CH_3COOH) bileşikleri gibi daha düşük moleküler kütle bileşiklerine dönüşümünü içeren, bu fazın ikinci reaksiyonudur. Bu dönüşüme dâhil olan mikroorganizmalar daha çok metanojenik olmayan veya asitojenler olarak biliniyorlar. Karbondioksit, bu faz boyunca küçük miktarda hidrojen gazıyla birlikte üretilen asıl gazdır. Üretilen sızıntı suyunun pH'ı depo sahasının içerisinde artan CO_2 konsantrasyonundan dolayı 5 veya daha aza düşer. Biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ_5), kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve iletkenlik, sızıntı suyundaki organik asitlerin çözünmesinden dolayı artacaktır (Warith, 2002).

Bu ilk üç faz 8-16 ay kadar bir sürede tamamlanır.

Aşama IV, Methanogenesis Fazı (Metan Fermantasyon Fazı): Bu aşamada, bir grup mikroorganizma asetik asitleri ve hidrojen gazını metana ve karbondioksite dönüştürür. Biyogazın hacimce %50-65'i metandır. Bu reaksiyondan sorumlu olan bakteriler, metanojenik veya metanojenler olarak adlandırılır (Warith, 2002). Metanojenler, hücre şekli ve yapısı bakımından çok az farklılık gösteren ve çok değişik türleri olan bir bakteri grubudur. Metanojenik bakteriler zorunlu anaerobiktirler ve çok düşük redoks potansiyeline sahiptirler. Metanojenler genel olarak 6 gruba ayrılmışlardır; *Methanobacterium*, *Methanosarcina*, *Methanococcus*, *Methanobrevibacter*, *Methanospirillum*, ve *Methanogenium*. Yaşadıkları ortamın sıcaklığına göre ise metanojenler 3 gruba ayrılabilir: termofilik grup 44°C 'nin üzerindeki sıcaklıklarda faaliyet gösterirler, mezofilik bakteriler $20-44^\circ\text{C}$ arasında faaliyet gösterirler. Psikrofilik bakteriler ise 20°C 'nin altında faaliyetlerini sürdürürler. Ancak her üç grup bakterinin de faaliyetlerini gerçekleştirebilmesi için tamamen anaerobik bir ortam (çok düşük oranlarda O_2 de bu bakteriler için toksik olabilir) ve hemen hemen nötr pH değerleri

gerekli olan temel şartlardır (Bilgili, 2006). pH 6.6-7.3 arasında metan bakterilerinin faaliyetleri maksimuma ulaşır.

Metan bakterileri için temel besin kaynakları, karbon, oksijen, hidrojen, azot ve fosfordur. Demir, nikel, kobalt, sülfür, kalsiyum ve diğer iz bileşikler gibi nütrientlere ise daha az miktarda gereksinim duyarlar. Evsel kaynaklı atıklar bu temel besin kaynaklarını yeterli miktarlarda ihtiva ederler. Ancak endüstriyel atıklar veya evsel ve endüstriyel atıkların karışımları, azot (N_2) ve/veya fosfor (P) bakımından fakir olduklarından biyolojik büyümeyi sınırlandırabilirler.

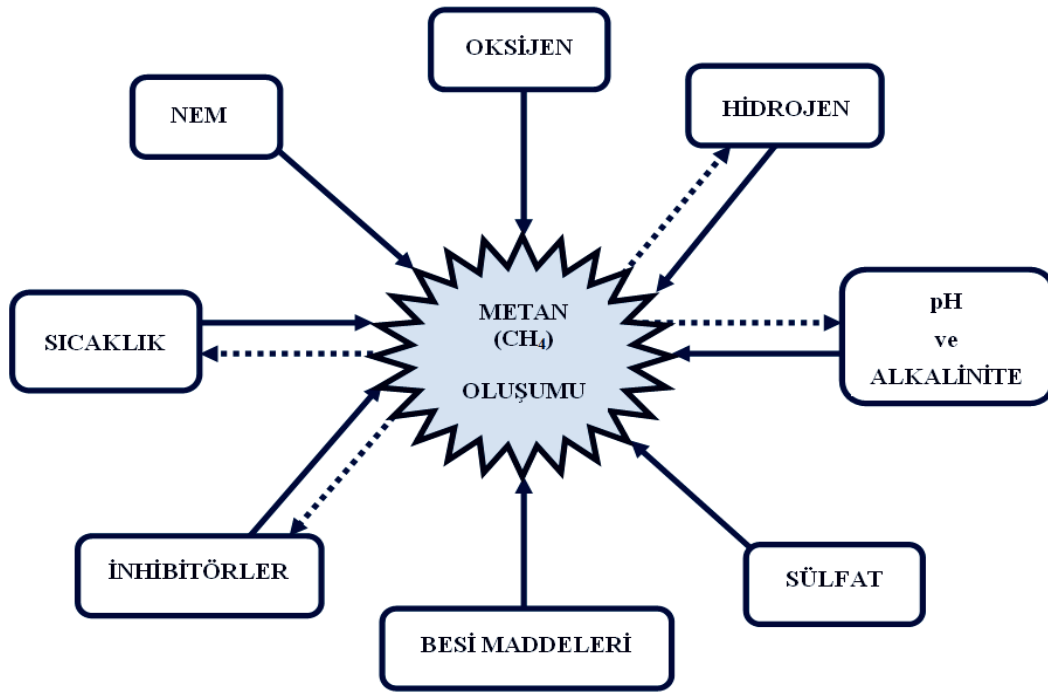
Bu fazda sızıntı suyunun organik madde konsantrasyonunda ani bir azalma gözlenir. Dolayısıyla depo sahası sızıntı suyunun BOI_5 ve KOI değerleri de azalacaktır. Metanojenik aktivite sebebiyle uçucu yağ asidi ve H_2 konsantrasyonu düşüktür. Ayrıca sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonu da düşecektir.

Aşama V, Oksidasyon Fazı (Olgunlaşma Fazı): Bu faz, biyolojik olarak ayrışabilir maddelerin karbondioksit ve metana dönüştürülmesinden sonra başlar. Depo gazı üretim oranı kayda değer şekilde azalır, çünkü mevcut nütrientlerin çoğu metanojenik faz boyunca sızıntı suyuyla birlikte uzaklaştırılmıştır ve kalan substratlar biyolojik olarak yavaşça bozunabilenlerdir. CO_2 ve CH_4 bu fazda da asıl gazlardır. Ayrıca düşük miktarlarda azot gazı da depo gazında bulunabilir. Olgunlaşma fazı boyunca, sızıntı suyu biyolojik olarak işletilmesi zor olan hümik ve fulvik asitleri içerecektir (Warith, 2002).

Birkaç gün mertebesinde süren ilk aerobik safhadan sonra diğer safhalar sırasıyla, ay, yıl ve on yıl mertebesinde sürebilir.

2.3.1.1 Anaerobik Ayrışmayı Etkileyen Faktörler

Anaerobik depo sahasında ayrışmayı etkileyen temel faktörler oksijen, hidrojen, pH ve alkalinite, sülfat, besin maddeleri, inhibitörler, sıcaklık ve nem muhtevasıdır (Şekil 2.7). Aşağıda bu faktörler ve atıkların depo sahalarında anaerobik ayrışması üzerindeki etkileri kısaca açıklanmıştır.



Şekil 2.7 Anaerobik ayrışmayı etkileyen faktörler (Bilgili, 2006)

Oksijen

Anaerobik bakterilerin kararlılığının sağlanabilmesi için ortamda kesinlikle serbest oksijen bulunmamalıdır. Oksijen kimyasal olarak bağlı olsa bile anaerobik arıtma sürecini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu yüzden NO_3^- , H_2O_2 , SO_4^{2-} gibi maddeler anaerobik bakterilerin yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Oksijene karşı oldukça duyarlı olan metan bakterilerinin -150 mV 'ın altında bir redoks potansiyeline ihtiyacı vardır. Oksijen depo sahalarında atık içerisine atmosferden difüzyon ile girer. Bu oksijen depo sahalarının üst bölgelerinde bulunan aerobik bakteriler tarafından hızlı bir şekilde tüketilir. Metan bakterileri, oksijen girişiyle tamamen yok olmaz (Demir, 2005).

Hidrojen

Hidroliz safhasında suda çözünür hale gelen organik maddeler, asit oluşumu safhasıyla asit üreten bakteriler tarafından asidik maddelere (propiyonik, bütirik ve asetik asitler) dönüştürülür. Bir sonraki safhada meydana gelen asidik maddeler fermantif ve asetojen bakterileri tarafından asetat (CH_3COO^-) ve hidrojene dönüştürülür. Üretilen hidrojenin basıncı biyokimyasal dönüşümleri etkiler. Etanol, bütirik asit ve propiyonik asit gibi organik bileşikler H_2 basıncı çok yüksek değilse asetojenik bakteriler tarafından da oluşturulabilir. Propiyonik asidin oluşabilmesi için H_2 basıncının $9 \times 10^{-5} \text{ atm}$ 'in altında

olması gerekmektedir. Yani H_2 basıncı yüksek ise propiyonik (ve bütirik) asit oluşacak fakat bu bileşikler daha fazla ayrılmayacaktır. Hidrojen basıncının artmasıyla uçucu yağ asidi miktarı artarken pH düşer ve metan üretimi durur. Hidrojenin kısmi basıncının H_2 ve CO_2 'den metan oluşması için 10^{-5} atm'in altında olması gerekmektedir.

pH ve Alkalinite

Anaerobik ayrışma sırasında, bakteriyel faaliyetler için gerekli olan uygun pH değerlerinin sağlanması oldukça önemlidir. Çoğu bakteri türü hidrojen (H^+) ve hidroksil (OH^-) iyonlarına karşı oldukça hassastır. Aşırı organik asit üretiminden kaynaklanan düşük pH değerleri, metan bakterilerinin faaliyetlerinin durmasına sebep olabilmektedir. Metan bakterileri pH 6–8 aralığında faaliyet gösterirler. pH değerinin 6'nın altına düşmesi metan bakterileri üzerinde toksik etki gösterebilir. pH değerlerinin nötr olması durumunda atık ayrışma proseslerinin daha hızlı gerçekleştiği gözlenmiştir (Bilgili, 2006).

Anaerobik sistemlerde alkalinite, ayrışma için gerekli pH değerinin istenen seviyenin altına düşmesine yol açan uçucu ve diğer asitleri tamponlama kapasitesini gösterir. Düşük alkalinite değerlerinde ortamdaki asitler pH değerinin düşmesine sebep olarak biyolojik aktiviteyi durdururken, yüksek alkalinite değerleri sistemi düzensiz pH değişimlerine karşı korur. Alkalinitenin düşük olması uçucu yağ asitlerinin birikmesine yol açar (Demir, 2005).

Alkalinite eklenmesinin katı atıkların stabilizasyonu üzerinde olumlu etkileri vardır. Bu durum, sızıntı suyundaki kirleticilerin giderimini ve katı atık stabilizasyonunu hızlandırmaktadır. Eklenen alkaliniteden tamponlama kapasitesi en yüksek olan CO_3^{2-} , sonra sırasıyla HCO_3^- ve OH^- alkalinitesidir. Alkalinite eklenmesi kirletici oranlarını azaltmayı hızlandırabilir. Alkalinite eklenmesinin NH_4^+-N , $NO_3^- -N$ ve $NO_2^- -N$ giderimi üzerinde açık bir etkisi yoktur ancak nitrojenin dönüşümü ve toplam azotun giderimi üzerinde pozitif etkileri mevcuttur (Jun, vd., 2008).

Sülfat

Sülfat (SO_4^{2-}), anaerobik şartlar altında elektron kabul eden bir maddedir. Hem sülfat indirgeyen bakteriler hem de metan bakterileri asetik asit ve hidrojeni enerji kaynağı olarak kullandığından bu iki bakteri türü arasında rekabetin doğmasına neden olur. Sülfat indirgeyen bakteriler elektronları metan bakterileri etrafından uzaklaştırarak kendilerine doğru çekerler. Böylece daha düşük metan üretimi gerçekleşirken yüksek

miktarda H_2S oluşur. Meydana gelen H_2S , metan bakterileri üzerinde olumsuz etki yapar. Sülfat konsantrasyonunun azalmasıyla metan oluşumu büyük oranda artar (Demir, 2005).

Sülfatın indirgenmesi sonucu oluşan H_2S , metan bakterileri için toksik olabilir. Pratikte KOI/SO_4^{2-} oranının 7–10'dan düşük değerlerinde önemli miktarda inhibisyon gerçekleşebilir. Nötr pH aralığında çözünmüş sülfürlerin yaklaşık % 50'si uçucu haldedir. pH 6'da sülfürlerin büyük bölümü H_2S şeklindedir. Koku problemi olan anaerobik tesisler hafif bazik şartlarda işletilerek H_2S 'in çözünmesini sağlamak suretiyle bu sorun giderilebilir. Sülfür tek başına anaerobik prosesler için toksik olmasına rağmen, ağır metallerle birlikte çözünmeyen tuzlar oluşturduğu için zararlı etki göstermez (Bilgili, 2006).

Nütrientler

Anaerobik mikroorganizmalar için gerekli mikronütrientler sülfür, kalsiyum, magnezyum, potasyum, demir, nikel, çinko, bakır, kobalt, molibden ve selenyum depo sahalarında bulunmaktadır. Bu iz elementlerin ortamda düşük miktarlarda mevcut olması, anaerobik ayrışma prosesini hızlandırırken, belirli eşik seviyelerin üzerinde inhibisyon etkisi göstermektedirler. Anaerobik bakteriler azot ve fosfor gibi maddelerin çok az bir kısmını bünyelerine aldıklarından, anaerobik sistem için gerekli olan nütrient miktarı aerobik sisteme nazaran daha azdır.

İnhibitörler

Katı atıklar içerisinde belirli konsantrasyonlarda, metanojenik bakteriler başta olmak üzere bakteri aktivitesini yavaşlatan maddeler bulunmaktadır. Ancak toksik etki gösteren bu maddeler için sınır değerleri konusunda farklı veriler mevcuttur. Sınır değerlerle ilgili bu farklılığın sebebi, bu maddelerin inhibisyon etkisinin yalnızca konsantrasyona değil, pH, sıcaklık, diğer maddelerin konsantrasyonları gibi çevresel koşullara da bağlı olmasından kaynaklanmaktadır. İnhibisyon etkisi yapan durumlardan bazıları şöyledir;

- Asetik, propiyonik ve bütirik asitlerin toplam konsantrasyonlarının 6000 mg/L'den az olması gerekmektedir,
- Karbondioksitin kısmi basıncının 0.5 atmosferden fazla olması durumunda asetik asitten metan oluşumu inhibisyona uğrar,
- pH'ın artmasıyla amonyumun inhibisyon etkisi meydana gelmektedir,
- Önemli miktarlarda endüstriyel kimyasallar içeren katı atık 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.

Nem Muhtevası

Nem muhtevası depo sahalarındaki katı atığın bozunması için kritik bir parametredir. Geleneksel depo sahaları atığın içine giren nem miktarını minimize edecek şekilde işletilir (Gewande, vd., 2003).

Nem muhtevası (ağırlıkça) atığın içerisindeki suyun kütlesinin miktarını tanımlar. Nem muhtevası üç farklı yolla tanımlanır: (a) suyun kütlesinin atığın kuru kütlesine oranı, (b) suyun kütlesinin atığın ıslak kütlesine oranı veya (c) suyun hacminin atığın hacmine oranı. Önceden yapılan deneyler ve araştırmalar atığın nem muhtevasının kontrolünün tek başına depo sahalarında atık bozunmasını geliştirmedeki en önemli faktör olduğunu göstermektedir. Metan fazının gelişmesi, nütrient transferi ve mikrobial bozunma atığın nem muhtevasının artmasıyla önemli oranda artmaktadır. Sızıntı suyu geri devri nem muhtevasının kontrolünde en pratik yoldur (Reddy ve Bogner, 2003).

Anaerobik prosesler < %15 su içeriğine sahip olması halinde yavaşlamakta ve durmaktadır. < %30 su içeriğine sahip olması halinde ise anaerobik prosesler engellenmektedir. Anerobik prosesler için optimal koşullar ise: Su miktarının >% 40 olmasıdır (Erdin, 2005).

Sıcaklık

Sıcaklık bir anaerobik bozunma prosesinin en önemli faktörlerinden biri olup bozunmanın her fazını etkilemektedir (Svoboda, 2003). Metan bakterileri 40°C civarında yaşayan bir mezofilik grup ve maksimum 70°C civarında yaşayan termofilik bir gruptan oluşurlar. 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 ulaşınca kadar yeniden artar.

Depo gövdesinin sıcaklığı yoğunluk, yüzey alanı, nem muhtevası gibi faktörlerden etkilenir. Anaerobik biyolojik ayrışmanın ilk safhasında 70°C gibi yüksek sıcaklıklara ulaşılabilir. Anaerobik ayrışma safhası başladığında ise sıcaklık düşer ve 30–35°C civarında sabit kalır. Bu sıcaklık değerleri mezofilik metan bakterileri için optimum sıcaklıklardır. Sıcaklığın yükselmesi, genellikle gaz üretiminin de arttığının bir göstergesi olarak kabul edilir.

2.3.2 Aerobik Depolama

Dünya genelindeki kentsel katı atık (KKA) depo sahaları, depolanan atığın içinde anaerobik şartların meydana geldiği geleneksel depolama teknikleri uygulanmaktadır. Bir depo sahasında anaerobik şartlar altında, atık kütlelerinin çok yavaş bir şekilde stabilizasyonu meydana gelmekte, uzun süreler boyunca metan (patlayıcı bir sera gazı) ve sızıntı suyu (yeraltı suyunu kirletebilen) üretilmektedir. Etkili bir çözüm olarak, depo sahasının içerisindeki kentsel katı atığın aerobik bozunmasının önemli ölçüde atık bozunma ve çökme oranını arttırabildiği, metan üretimini ve sistemden ayrılan sızıntı suyunu azaltabildiği ve sahanın işletme ömrünü önemli derecede arttırabildiği kanıtlanmıştır (Read, vd., 2001a).

Aerobik depo sahası fikri son otuz yıldır araştırmalara konu olmuştur. Amerika'da uygulanan ilk sistem Santa Clara, California'da 1962 yılında USEPA tarafından desteklenen bir proje ile gerçekleştirilmiştir (Read, vd., 2001a). Ancak bu çalışmada ortama verilen hava miktarının çok düşük olması sebebiyle sonuçları başarılı bulunmamıştır. Başarısızlıkla sonuçlanan bu ilk denemeden sonra 1966 yılında Japonya'da düzenli depolama teknolojileri üzerine başlatılan bir araştırma ile depo gövdesine oksijen verilerek stabilizasyonun hızlandırılması düşüncesi tekrar gündeme gelmiştir. Ancak yöntem depo gövdesine verilmesi gereken hava miktarının yüksek olması sebebiyle ekonomik bulunmamış, daha sonra yapılan deneysel çalışmalarla yeni bir alternatif geliştirilerek havanın depo gövdesine sızıntı suyu toplama borularıyla dağıtılması sağlanmıştır (Bilgili, 2006).

2.3.2.1 Aerobik Depolamayı Etkileyen Unsurlar

Tıpkı klasik depolamada olduğu gibi aerobik depolamada bozunmayı etkileyen bazı unsurlar vardır. Bu unsurlar aşağıda kısaca açıklanmıştır.

Havalandırma Oranı

Depo sahalarında aerobik ayrışmanın gerçekleşebilmesi için ortamda mikroorganizma faaliyetleri için yeterli miktarda oksijen bulunması gerekmektedir. Ortamda yetersiz miktarda oksijen bulunması ayrışmanın anaerobik şartlarda gerçekleşmesine yol açmaktadır. Diğer taraftan, ortama gereğinden fazla hava verilmesi de atık sıcaklığını düşürmektedir. Bu gibi sakıncaların ortaya çıkmasını engellemek için ortama optimum miktarda hava vermek gereklidir. Aerobik mikroorganizmalar % 5 oksijene kadar

faaliyetlerini devam ettirebilirler. Ancak optimum oksijen konsantrasyonunun % 10'dan daha büyük olması gerekmektedir (Tosun, 2003). Ortamda oksijen miktarının fazla olmasının proses üzerinde olumsuz bir etkisi olmamasına rağmen, aşırı hava işletme maliyetini arttırmaktadır.

Aerobik depo sahalarında ortama verilecek hava miktarının, çıkış gazında oksijen konsantrasyonunun % 2–10 arasında olmasını sağlayacak düzeyde olması gerekir. Keener ve Hansen (1997) ve Keener, vd., (1997) aerobik ayrışma için gerekli işletme şartlarını özetlediği çalışmada 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 (Bernreuter ve Stessel, 1999).

Ortama verilen havanın atık içerisinde tüm bölgelere dağılmasını sağlamak gerekmektedir. Atıkların havalandırılması depo sahalarında aerobik ayrışmanın gerçekleşmesini sağlamak için gerekli oksijenin temin edilmesi ve depo gövdesinde sıcaklığın kontrol edilmesi maksatlarıyla kullanılabilir. Fazla hava ortama, sıcaklığın düşürülmesi gayesiyle verilir. Böylece, ortamda bulunması muhtemel anaerobik mikroorganizmaların da bertaraf edilmesi sağlanmış olur.

Yapılan araştırmalara göre depo gövdesine çok düşük hacimde hava verildiğinde bile depo sahasının stabilizasyonunun hızlandığı belirlenmiştir (Ağdağ ve Sponza, 2004). Diğer taraftan, gereğinden fazla hava verilmesi durumunda atık sıcaklığının düştüğü gözlenmiştir. Eğer havalandırma depo gövdesine bir pompa yardımıyla verilecekse, ekonomik açıdan optimum havalandırma oranı büyük önem taşımaktadır. Bilgili vd. (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışmada aerobik reaktörlerin işletimi boyunca, çıkış gazındaki O₂ konsantrasyonu % 8'in altına düştüğü zaman, metan üretiminin gözlemlendiği ve bu sebeple havalandırma oranının çıkış gazındaki O₂ oranını % 8 ile % 14 arasında olacak şekilde ayarlandığı belirtilmiştir.

Su Muhtevası

Nem muhtevası, substratın ve oksijenin mikroorganizmalara taşınımını etkileyen önemli bir faktördür (Svoboda, 2003). Hızlı bir aerobik bozunma için genellikle % 40 su muhtevası gereklidir. Atık içerisinde % 40'dan az su bulunması durumunda mikrobiyal aktivite yavaşlar (Giannis, vd., 2007). Bu sebeple depo sahasındaki nem muhtevasının % 40 ila % 70 arasında kalmasını sağlamak gerekmektedir. Depo sahasında oluşan

sızıntı suyu geri devrettirilerek hem depo gövdesinin nem muhtevası arttırılabilir, hem de sızıntı suyu miktar ve kalitesinde önemli bir iyileşme elde edilebilir (Read, vd., 2001b).

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 sistemlerde 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 yavaşladığı, % 8 ile % 12 arasında ise mikrobial aktivitenin tamamen durduğu tespit edilmiştir (Bilgili, 2006).

Hudgins ve Harper, 1999 yılında yaptıkları çalışmada hava enjeksiyonuna başlamadan önce, ilk olarak atığın nem muhtevasını % 60'dan yukarıya taşımak için sızıntı suyu enjekte etmişlerdir. Bu değere ulaşıldığında, hava enjeksiyonuna geçilmiştir. Anaerobik şartlar aerobik şartlarla yer değiştirirken, nem muhtevası düşüp (bazı durumlarda % 40'ın altına) atık kütlesinin sıcaklığı artmıştır. Bu yüzden depo sahasına sızıntı suyu ve hava verirken, önce atık kütlesi nemlendirilmeli ve daha sonra havalandırmaya başlanmalıdır.

Çöpün su içeriği < %15 olması halinde aerobik proses yavaşlamakta ve durmaktadır. < %30 ve >%60 olması halinde de aerobik proses engellenmektedir. Aerobik prosesler için optimal kotullar ise: Su miktarının % 40 – 60 olmasıdır (Erdin, 2005).

Karbon/Azot (C/N) Oranı

Karbon/azot oranı aerobik bozunma için en kritik çevresel faktörlerden biridir. C/N oranı atığın kompozisyonuna bağlıdır (Bizukoje ve Ledakowicz, 2003). Diğer mikroorganizmalarda olduğu gibi aerobik mikroorganizmalar için de en önemli besi maddeleri karbon, azot ve fosfordur. Azot dışındaki bütün elementler evsel katı atıklarda yeteri kadar bulunduğundan C/N oranı büyük önem taşımaktadır. Kentsel katı atıkta bulunabilecek bazı maddelerin C/N oranları Çizelge 2.8'de verilmiştir.

Aerobik depolama prosesi ortama nütrient ilavesini de gerektirebilir. Azot, fosfor ve karbon kaynağının herhangi biri veya bunların farklı oranlardaki bileşimlerinin aerobik bozunma sırasında optimum mikroorganizma faaliyetleri için sisteme enjekte edilmesi

gerekebilir. Hudgins ve Harper (1999), tercih edilen karbon/azot oranının yaklaşık 20:1 – 50:1 aralığında değiştiğini belirtmiştir (Read, vd., 2001a).

Çizelge 2.8 Kentsel katı atıkları oluşturan maddelerin TN ve C/N değerleri

Organik Madde	N Miktarı (% kuru ağırlıkça)	C/N Oranı
Domates ¹	1.90	24.80
Patlıcan ¹	1.55	31.25
Biber ¹	1.95	25.18
Çim ¹	3.73	11.83
Yaprak ²	2.32	17.50
Kâğıt ²	1.42	27.60
Ağaç dalları ²	3.08	13.10
Kâğıt, bahçe ve mutfak atığı ²	1.66	25.50

1 Kulcu ve Yıldız, 2003

2 Komilis ve Ham, 2003

Sıcaklık

Sıcaklık doğrudan biyolojik aktiviteyle ilgisi olan bir parametredir (Ponsá, vd., 2007). Aerobik ayrışma ekzotermik bir prosestir ve ayrışma sırasında yüksek miktarda ısı açığa çıkar. Katı atıkların aerobik biyolojik ayrışması genel olarak aşağıdaki denklem ile ifade edilmektedir (Bizukojc ve Ledakowicz, 2003):

Bakteri

Organik Maddeler + O₂ + Nutrientler =====> Yeni Hücreler + Dirençli Organik Madde + CO₂ + H₂O + NH₃ + SO₄²⁻ + PO₄³⁻ + ... + Isı

Depo sahasında sıcaklıktaki en hızlı artış ilk 8 haftada meydana gelir (Huang, vd., 2007). Yapılan arazi çalışmalarında aerobik depo sahalarında sıcaklığın 60°C'nin üzerine çıkabildiği belirlenmiştir (Borglin, vd., 2004).

Atık sıcaklığının yükselmesi, ortama hava ilavesini durdurmak veya azaltmak için önemli bir ölçü olarak kullanılabilir. Örneğin, atığın sıcaklığı 80°C'ye ulaşırsa veya eğer 60°C'ye ulaştıktan sonra 48 saatlik periyot içerisinde yaklaşık 10°C yükselirse, hava ilavesi durdurulmalıdır (Kentucky First Interim Report, 2003). Eğer havalandırma oranı çok yüksekse, depo sahasındaki enerji transferi de artacak, böylece sıcaklık düşecektir

(Kulcu ve Yaldız, 2003).

Aerobik ayrışma sonucu meydana gelen yüksek sıcaklık değerleri çoğu patojenik bakterinin dezenfeksiyonunu sağlamaktadır. Genel olarak depo gövdesinde sıcaklık 70–75°C'nin altındadır ancak biyolojik inhibisyonundan kaçınmak için genellikle 50–65°C civarında olması istenir (Meima, vd., 2007).

Sıcaklık bakteriyel büyümeyi, depo sahası içerisindeki kimyasal reaksiyonları, oksijen içeriğini ve nem muhtevasını etkiler (Nagendran, vd., 2006). Yüksek sıcaklık buharlaşmaya neden olacağından depo çıkışında sızıntı suyu gözlenmeyecektir (Berge, vd., 2005).

pH

pH, mikroorganizmaların faaliyetlerini sürdürebilmesi için oldukça önemli bir parametredir. Her mikroorganizmanın yaşamını sürdürebildiği belli bir pH aralığı vardır. Aerobik ayrışmada görev alan bakterilerin mikrobial aktivitesi için optimum pH aralığı genellikle 6 ile 8 arasındadır. Ancak çoğunlukla 7,5–8,5 arasındadır çünkü fermentasyon reaksiyonları sınırlandırıldığından anaerobik reaktöre göre daha az asit üretilmektedir. pH ayrıca bazı durumlarda depo sahalarında nitrifikasyon prosesi boyunca komplikasyona sebep olabilmektedir (Rich, vd. 2007). Aerobik depo sahalarındaki sızıntı suyunun pH'ı ise genelde nötrale yakın veya biraz yukarisındadır (Berge, vd., 2005).

pH'ın kontrol edilme gerekliliği sadece mikrobial faaliyetlerden ötürü değildir. Değişen pH aralığıyla birlikte depo sahasından çıkan sızıntı suyunun bileşimi de değişmektedir. Örnek vermek gerekirse; pH'daki artışın bir sonucu olarak, klorürün çözünmesi artıyor ve böylece sızıntı suyundaki klorür konsantrasyonu da artıyor (Bilgili, vd., 2006), nötral seviyeye yakın olunduğunda metal taşınımını düşüyor (Rich, vd. 2007).

Mikroorganizmalar

Katı atıkların aerobik ayrışması çeşitli mikroorganizmalar tarafından gerçekleştirilir. Sıcaklık, pH, su muhtevası, oksijen miktarına göre ortamda hâkim olacak mikrobial topluluk değişiklik gösterir.

Depo sahası ortamı farklı türlerdeki mikroorganizmaların var olduğu kompleks heterojen bir sistemdir. Bu mikrobial topluluklar, hâkim çevresel koşullara ve organizmaların substrat özelliklerine bağlı olarak çok çeşitli reaksiyonları

gerçekleştirebilirler (Jun, vd., 2006). Aerobik ayrışmanın başlangıcında çoğunluğunu bakterilerin oluşturduğu mikroorganizmaların çoğalması sırasında ısı, CO₂ ve su buharı açığa çıkar. İlk aşamada mezofilik bakterilerle beraber aktinomisetler, maya ve diğer mantarlar yağları, proteinleri ve karbonhidratları ayrıştırırlar. Sıcaklık 40–50°C'ye 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.

Atığın Homojenliği

Aerobik depo sahalarında havalandırma oranı kadar bir diğer önemli hususta havanın atık gövdesi içerisinde homojen bir şekilde yayılmasıdır. Bunu sağlayabilmek için atığın nem muhtevası ve sıkışma oranı ile birlikte homojenliği de göz önünde bulundurulmaktadır. Hava en az direnç gösteren yolu kullanacağından, aerobik depo kütlelerinde anoksik veya anaerobik ortamlarla sonuçlanan havanın ulaşmadığı bölgeler olacaktır (Berge, vd. 2005). Ayrıca atık kütlelerinin homojenliği geri devirde kullanılan sızıntı suyunun depo gövdesine homojen bir şekilde dağılmasına da yardımcı olacaktır.

2.3.3 Aerobik ve Anaerobik Depo Sahaları Arasındaki Farklar

- Sızıntı suyunda, anaerobik sistemlerde kirlilik parametreleri daha yüksek görünür; örneğin KOI, TOC, BOI, amonyak, fosfor ve alkali metaller (Yenigun, vd., 2008)
- Atık kütlelerinin havalandırılmasıyla organik madde ve nitruentler anaerobiklere kıyasla daha hızlı okside olur. 462 gün anaerobik çalışan bioreaktörle, 70 gün çalışan aerobik reaktör kıyaslandığında KOI giderimi aerobiklerde % 90'dan fazladır. (Yenigun, vd., 2008)
- Metanojenik fazda anaerobik reaktörde amonyak konsantrasyonu artarken, aerobik reaktörde ise hızla azalmaktadır. Deney sonunda aerobik reaktörlerde amonyak konsantrasyonu 5 mg/l ye azalmıştır, anaerobiklerde ise bu değer 600 mg/l dir. (Yenigun, vd., 2008)
- Aerobiklerde Arazide çöpün (çöküntü oluşturmaları) yerleşmesi anaerobiklere kıyasla daha hızlıdır. Aerobiklerde çöpün arazide çökmesi 374 günde %37 iken anaerobiklerde 630 günden sonra %5 dir. (Yenigun, vd., 2008)
- KOI giderimi ve atık stabilasyonu bakımından aerobik ve anaerobikler kıyaslandığında, aerobikler 374 günde tamamlanırken anaerobikler 630 günde işletilmektedir. (Yenigun, vd., 2008)

Özetle Aerobik Depo Sahalarının Avantajları;

1. Çok hızlı stabilasyon
2. Atığın depo sahasında hızlı çökmesi
3. Sızıntı suyunun üretiminin azalması
4. Sızıntı suyu kalitesinin çok iyileşmesi
5. Metan emisyonunun elimine edilmesi (etkisizleştirilmesi)
6. Küresel ısınma etkileyen potansiyelinin azalması (Purcell ve Walker, 2001)

3. SIZINTI SUYU OLUŞUMU VE ÖZELLİKLERİ

Sızıntı suyu çoğunlukla katı atık dolgu alanının aktif bölümüne yağan ve atık tarafından emilen yağmur sularından kaynaklanır. Atık doyma kapasitesine (katı atığın, fazla nemi dışarı salmadan önce emdiği maksimum nem miktarına, arazi kapasitesine) ulaştığında, su beraberinde çöpün içerisinde mevcut olan organik maddeler, çözünmüş tuzlar, ağır metaller gibi kirletici maddeleri taşıyarak dışarı sızar. Sızıntı suyu bileşenlerini temel anlamda üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar; (1) depo sahalarında aerobik ve anaerobik ayrışmalar sırasında oluşan sızıntı suyu, (2) depo sahasına dökülen ve sıkıştırılan katı atığın su içeren bileşiklerinin sıkıştırılmasından oluşan sızıntı suyu ve (3) depo sahası yüzeyine düşen yağışların, kontrol altına alınmamışsa, depo sahası kütlesinden geçerek oluşturduğu sızıntı suyudur. Katı atık düzenli depo sahalarındaki sızıntı suyu miktarı; nihai üst örtü tabakasının geçirimsizlik derecesi, iklim şartları, yüzey suyu kontrolü, boşaltılan atığın nem muhtevası ve depo yaşı gibi faktörlere bağlı olarak değişir.

Katı atıklar içinden süzülen suyun bir takım kimyasal, biyolojik ve fiziksel olaylara maruz kalması ile çöp sızıntı suyu oluşmaktadır. Sızıntı suyu oluşumunun iki önemli kaynağı vardır. Birincisi dışarıdan depoya giren su miktarı, diğeri de depolanan atıktaki su muhtevasıdır. Saha içerisinde organik maddelerin ayrışması sonucunda oluşan su miktarı, bu iki kaynağa göre daha önemsizdir. Bu doğrultuda düzenli depolama sahalarında çöp sızıntı suyu oluşumuna etki eden genel parametreler aşağıdaki gibi sıralanabilmektedir

- Yağış (Yağmur suyu ve kar yağışı)
- Yüzeysel akış
- Örtü tabakasının geçirimsizliği
- Evapotranspirasyon
- İnfiltrasyon
- Yeraltı suyu girdisi
- Sıvı halde atıklar/çamurlar
- Katı atığın su tutma kapasitesi
- Atığın bozulması

Deponiler yeraltı su kaynaklarını tehdit eden en önemli kaynaklardan biridir. Deponi ya da açık depo sahalarında yeraltı suyu akışıyla ya da yağmur sularının sızmasıyla yeraltı suları etkilenmektedir. Dökülen katı atıkların önceden giren atıksuları serbest bırakır ve atık birikintisinden sızarak hareket eden suyla bozulma ürünleri oluşur. Sıvı içeriğindeki çok sayıdaki inorganik ve organik bileşikler sızıntı suyu diye adlandırılır. Sızıntı suyu

topraktan sızarak ve deponinin altında birikir. Deponi yakınındaki alanlar yeraltı suyu kirlenme ihtimaline sahiptir. Deponiden sızan sızıntı suları potansiyel kirlетici kaynağıdır. Yeraltı su kaynaklarının kirlenmesi nedeniyle bölgesel kaynaklar kirlетici ve doğal çevre için önemli potansiyel risk oluşturur.

3.1 Sızıntı Suyu Oluşumu

Sızıntı suyu, depo sahasında depolanan atığın içerisindeki suyun ve yağmur sularının atık içerisinde süzölerek çözünmüş ve askıdaki maddeleri ekstrakte etmesi sonucu oluşur. Atık içerisindeki maddelerin bir kısmı suda çok çabuk çözölnebilirken, biyolojik ayrışma sırasında diğer maddeler de çözölnebilir forma dönüşürler. Bu maddelerin sızıntı suyu içerisindeki varlığı ve konsantrasyonları zamana bağılı olarak değışir. Eski depo sahalarından oluşan sızıntı suları genellikle daha az miktarlarda çözölnmüş katı madde ihtiva ederler.

Sızıntı suyu oluşumunu temel anlamda üç grupta toplamak mümkündür. Bunlar; depo sahalarında aerobik ve anaerobik ayrışmalar sırasında oluşan sızıntı suyu, depo sahasına dökölün ve sıkıştırılan katı atığın su içeren bileşiklerinin sıkıştırılmasından oluşan sızıntı suyu ve depo sahası yüzeyine düşen yağışların, kontrol altına alınmamışsa, depo sahası kütesinden geçerek oluşturduğu sızıntı suyudur. Katı atık düzenli depo sahalarındaki sızıntı suyu miktarı; nihai üst örtü tabakasının geçirimsizlik derecesi, iklim şartları, yüzey suyu kontrolü, boşaltılan atığın nem muhtevası ve depo yaşı gibi faktörlere bağılı olarak değışir.

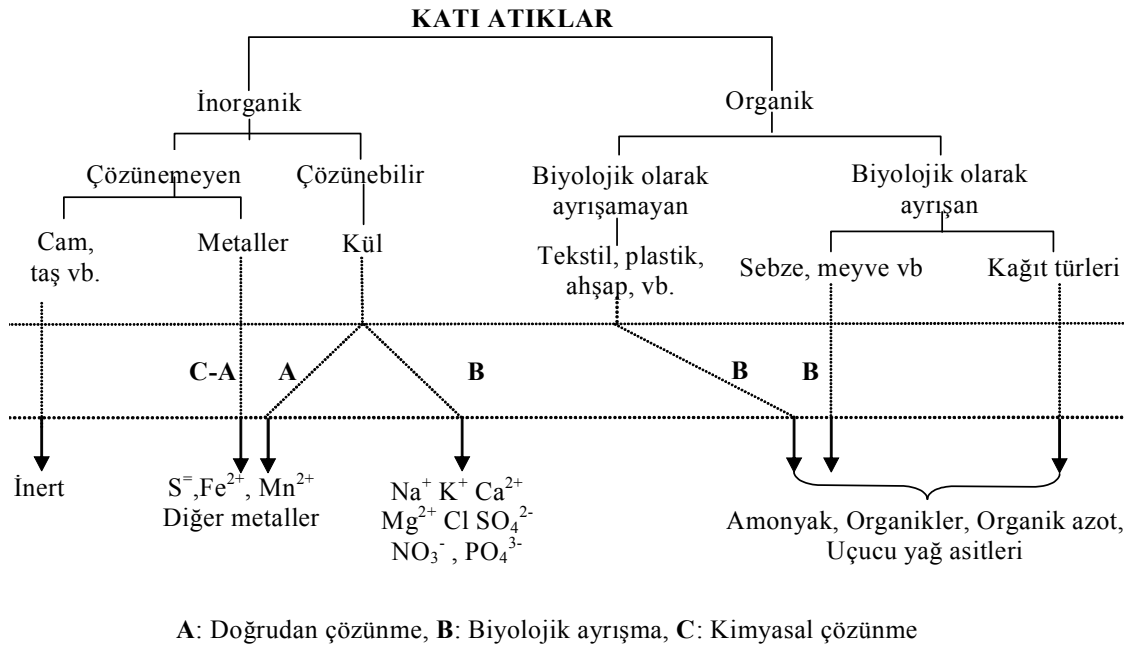
Oluşan sızıntı suyu miktarı sahaya özgü özellikler göstermesine rağmen genel olarak atık bileşimi (organik-inorganik, ayrışabilen-ayrışamayan, çözölnebilir-çözölmemeyen), depolama tekniğı, depo sahasına dışarıdan giren suyun özellikleri (miktar ve bileşenler), örtü tabakasının permeabilitesi ve topografik özellikler, depo sahasının özellikleri (redox potansiyeli, pH, sıcaklık, nem ve depo yaşı) ve atık içerisindeki fiziko-kimyasal reaksiyonlarla yakından ilgilidir.

Atıklar ilk depolandıkları anda % 20-30 civarında nem içerirler (ıslak ağırlık). Depo sahasına yüzeysel veya yeraltı sularının girmesi veya yağışların infiltrasyonu sonucunda atığın nem muhtevası doygunluk değeriine ulaşır. Doygunluk kapasitesi aşıldığında, su atık içerisinde süzölümeye başlar. Oluşan sızıntı suyu miktarının depo sahasına dışardan giren su miktarıyla orantılı olduğu söylenebilir (Yuen, vd., 1997b).

3.2 Sızıntı Suyu Özellikleri

Atıklar depo sahalarına depolandıktan sonra sızıntı suyunun kirlетici bileşenleri depo sahasında yer alan çeşitli prosesler yardımıyla azalma eğilimindedir. Bu prosesler fiziksel, kimyasal ya da biyolojik olabilir. Bu temel proseslerden fiziksel prosesler, absorpsiyon, filtrasyon, seyrelme ve dispersiyon işlemi ile, kimyasal prosesler, hidroliz, adsorpsiyon/desorpsiyon, asit-baz etkileşimi, oksidasyon, redüksiyon, çökme, iyon değişimi ve kompleks oluşumu ile, biyolojik prosesler ise, aerobik ve anaerobik biyolojik ayrışma ile tanımlanabilir. 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.

Deponun uygun tasarımı ve işletilmesi sızıntı suyunun miktarını ve kuvvetliliğini önemli derecede azaltmakla beraber sızıntı suyu oluşumu tam olarak engellenemez. Sızıntı sularının kirlетici parametrelerinin türlerinin ve konsantrasyonlarının artmasında etkili olan katı atık bileşenleri ile ayrışma safhaları Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Katı atık bileşenleri ve sızıntı suyu oluşum basamakları

Bu bölümde sızıntı suyu özellikleri ve bu özelliklerin depo sahasında meydana gelen ayrışma safhaları ile ilişkisi açıklanmıştır. Sızıntı suyundaki kirlетiciler 4 grup altında toplanabilir:

- Çözünmüş organik maddeler; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) veya toplam organik karbon (TOK), uçucu yağ asitleri (UYA), ve daha dirençli bileşikler (humik ve fulvik asit gibi).
- İnorganik bileşikler; kalsiyum (Ca^{2+}), magnezyum (Mg^{2+}), sodyum (Na^+), potasyum (K^+), amonyum (NH_4^+), demir (Fe^{2+}), mangan (Mn^{2+}), klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve hidrojen karbonat (HCO_3^-).
- Ağır metaller; kadmiyum (Cd^{2+}), krom (Cr^{3+}), bakır (Cu^{2+}), kurşun (Pb^{2+}), nikel (Ni^{2+}) ve çinko (Zn^{2+}).
- Ksenobiyotik organik bileşikler (XOC); evsel ve endüstriyel kimyasallardan kaynaklanmakta olup genellikle düşük konsantrasyonlardadırlar (genellikle 1 mg/L den düşük). Bu bileşikler aromatik hidrokarbonlar, fenoller, klorlu alifatikler ve pestisitlerden oluşmaktadırlar.

Sızıntı suyunda bunların dışında borat, sülfat, arsenat, selenat, baryum, lityum, cıva ve kobalt gibi maddeler de bulunabilir. Ancak genellikle bu bileşikler çok düşük konsantrasyonlarda olup ikinci derecede öneme sahiptirler.

Sızıntı suyu bileşenlerinin tesbiti konusunda yapılan çoğu araştırma, her bir depo sahasından alınmış bir veya birkaç numuneyle sınırlıdır. Çalışmanın objektif olması, sızıntı suyunun depo sahasının farklı kesimlerinden toplama sistemiyle toplanıp arıtma tesisine pompolanmasına bağlıdır. Farklı yaşlardaki deponi tabakaları ve ayrışma durumu sızıntı suyu karakterizasyonunu etkiler. Daha eski metanojenik fazla, yeni asitojen fazdaki sızıntı suları karışırsa, atık tabakaları arasında süren işlemlerden atığın gerçek kompozisyonu bilinemez. Dahası asit faz süzöntüsü iyi ayrışmadığından dolayı sızıntı suyu metanojenik fazdaki birleşenlerini yansıtabilir. Çünkü asit fazdaki yüksek KOİ iyi ayrışmadan dolayı sızıntı suyunda düşecektir ve bundan dolayı karbon sınırlayıcı olmayacaktır. Çizelge 3.1’de eski ve yeni depo sahalarında oluşan sızıntı suyu kompozisyonu vermiştir

Sızıntı suyunun yeraltına karıştığı durumlarda (örneğin eski ve düzensiz depo sahalarında) sızıntı suyunun özellikleri öncelikle yeraltı tabakasında yayılan sızıntı sularının değerlendirilmesinde önemlidir. Bundan dolayı numune alma noktalarının sayısı fazla olmalıdır.

Sızıntı suyu bileşenleri atık bileşenleri, atık yaşı ve depo sahası teknolojisi gibi birçok değişkene bağlıdır. Sızıntı suyu numunelerinin analiz metodları ve numune alma sıklığı sızıntı suyu kalitesini ölçmede etkilidir. Örneğin ağır metal konsantrasyonu ölçülürken numunede askıda katı maddelerin miktarı oldukça etkilidir. Bu sebeple ağır metal tayininden önce sızıntı suyu numuneleri filtre edilmelidir. Metallerin çözünürlüğü oksidasyonlarıyla değiştiğinden dolayı anaerobik şartların sızıntı sularında sürdürülmesi sağlanmalıdır

Ksenobiyotik organik birleşiklerin (XOC) sızıntı suyunda analizinde, XOC'lerin numune ekipmanlarına tutunması ve uçuculuğundan dolayı kirletici kaybı olabileceğinden deneyler sırasında bu hususlar dikkate alınmalıdır.

Sızıntı suyu numuneleri için Öman ve Junestedt (2008)'de yaptıkları çalışmada 400 parametre ve birleşimin tayini için standart oluşturmuşlardır. Örneğin; Metil bakır için teflon kapta numune alınırken inorganik bakır, organik kalay, spesifik organik bileşikler, ekstrakte edilebilir organik halojenler (EOX), ekstrakte edilebilir gaz kromatrafik organik maddeler (EGOM), toplam ekstrakte edilebilir alifatik bileşikler ve toplam ekstrakte edilebilir aromatik bileşikler için ise teflon karbon kaplı alimünyum folyalı borisilikatlı cam kapta numunelerin alma gibi numunemenin alınımlarından saklanması ve tayinine kadar, neredeyse her bir birleşime göre standart oluşturmuşlardır.

3.3 Genel Sızıntı Suyu Bileşenleri

Çizelge 3.1'de çeşitli çalışmalardan derlenmiş genel sızıntı suyu parametreleri ayrışma safhasına bağlı olarak sızıntı suyu kirleticilerinin konsantrasyonları derlenerek verilmiştir (Tchobanoglous, vd., 1993; Sharma ve Lewis, 1994; Eganhouse, vd, 2001; Kjeldsen ve Christophersen , 2001; Christensen, vd., 2001; Kjeldsen, vd., 2002; Öman ve Junestedt, 2008). 2 yıldan eski olan depo sahalarından elde edilen metanojenik safhadaki veriler düzensiz depo sahalarından elde edilmiştir. Genelde deponi sızıntı suları yüksek miktarda çözünmüş organik madde ve inorganik makrobileşenler içerebilir. Bu bileşiklerin konsantrasyonu yeraltı suyunda bulunanlara kıyasla 1000-5000 kat daha fazla olabilir.

Çizelge 3.1 Eski ve yeni depo sahalarında oluşan sızıntı suyu kompozisyonu

Parametre	Asit Faz	Metanojik Faz	Aralık (mg/l)
pH	4,5–7,5	6,6-9	3,7-9
Askıda Katı ya da kuru ağırlık	200–2000	10–420	2.000–60.000
İletkenlik(μ S/cm)			230–20.000
Organik Maddeler			
Biyolojik Oksijen İhtiyacı (BOİ)	1.500–40.000	20–550	1–57.000
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	3.000–60.000	100–4.500	53–152.000
BOİ/KOİ	0,58	0,07–0,3	0,02–0,8
Toplam Organik Karbon (TOK)	1.500–20.000	80–160	30–29.000
Organik-N	10–800	80–120	14–2.500
Amonyak-N	10–800	20–40	741–1.106
İnorganik Makrobileşenler			
Amonyum-N			6–2.200
Sülfat	50–1.750	10–600	1–11.826
Kalsiyum	10–3.000	20–600	5–7.200
Magnezyum	50–1.500	3–350	15–15.600
Demir	20–2.100	0,03–280	1–5.500
Mangan	0,3–65	0,03–45	0,03–5.500
Klorür	200–3,00	100–400	100–5.000
Potasyum	200–1.000	50–400	28–3.770
Sodyum	200–2.500	100–200	50–7.700
Toplam Fosfor	50–1.200	5–10	0,1–23
Alkalinite	300–10.000	200–1.000	0–20.850
Ortlo Fosfor	1.000–10.000	4–8	4–10.000
Nitrat	5–100	5–10	5–100
Silika			4–70
Ağır Metaller			
Arsenik			0,001–1
Katminyum			0,0001–0,4
Krom			0,02–1,9
Kobalt			0,005–15
Bakır			0,001–5
Kurşun			0,00005–0,16
Nikel			0,015–13
Civa			0,2–50

Depo sahasının stabilizasyonu sırasında birçok parametre oldukça geniş bir aralıkta değişiklik gösterir. Asit faz sırasında sızıntı suyunda düşük pH, yüksek konsantrasyonlarda uçucu yağ asitleri gibi kolay parçalanabilen birleşiklerin konsantrasyonları da yüksek gözükabilir. Sonraki stabil metanojenik fazda ise, pH artar ve BOI/KOI oranı ve ayrışabilir karbon oranı düşer. pH artışından inorganik parametrelerin de etkilenebileceği Çizelge 3.1’de görülmektedir.

İklimsel değişimler de sızıntı suyu bileşenlerinde farklılıklar oluşturabilir. Akesson ve Nilsson (1997) İsveç deponisinde yağmur sezonunda sızıntı suyu kirletici konsantrasyonunda düşüş gözlemiştir. Benzer şekilde Chu vd. (1994) Hong-Kong deponisinde de benzer sonuçlar ortaya çıktığını belirlemişlerdir.

3.3.1 Çözünmüş organik maddeler (ÇOM)

Sızıntı suyunda çözünmüş organik madde muhtevasını tanımlamak için TOK (Toplam Organik Karbon), KOI (Kimyasal Oksijen İhtiyacı) ve BOİ (Biyolojik Oksijen İhtiyacı) gibi çeşitli parametreler kullanılmaktadır. Çizelge 3.1’de BOI ve KOI değerleri ile BOI/KOI oranının depo safhasındaki ayrışma safhalarına bağlı olarak değişimleri vermiştir. Çizelge 3.1’de BOI/KOI oranının 0,3’den 0,07’ye kadar düşebileceği gözükmemektedir.

Çizelge 3.1’deki inorganik bileşenler KOI’ye katkıda bulunarak KOI değerini etkileyebilir. Örneğin demir (II), mangan (II) ve sülfat KOI’nin üçte biri kadar KOI değeri artışına katkıda bulunurlar (Kjeldsen, vd., 2002.). Analiz sırasında gerekli önlemler alınmadığı takdirde klorür de KOI’ye katkıda bulunabilir. İlaveten, anaerobik sızıntı sularının oksijenle temasa geçmesi sonucu Fe(II) oksidasyonla Fe(III) olarak çökecektir. Bu da KOI değerini düşürecektir.

Sızıntı suyunda çözünmüş organik maddeler (ÇOM) kolay ayrışabilen uçucu yağ asitleri ile ayrışmaya dirençli fulvik ve humik gibi organik ayrışma ürünlerini kapsar. Çözünmüş organik maddelerin yüksek molekül ağırlıklı kompleks yapılarından dolayı diğer bileşiklerle ilişkisinde çözünmüş organik maddeler sızıntı suyu kompozisyonunu etkileyebilir. Ne yazık ki, depo sahası sızıntı sularındaki çözünmüş organik maddeleri kompozisyonu hakkında az sayıda çalışma mevcuttur. Genel olarak, sızıntı suyunda düşük BOI/KOI oranı uçucu yağ asitlerinin düşük konsantrasyonlarda, fulvik ve humik bileşiklerinin daha yüksek konsantrasyonlarda bulunduğunu göstermektedir.

Asit fazda, ÇOM'ların %1,3'lü yüksek molekül ağırlığına sahip bileşiklerden oluşurken, %95'den fazlası uçucu yağ asitlerinden meydana gelmektedir. Metanojenik fazda ise; ÇOM'un %32'si yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerden oluşmaktadır. Metanojenik fazdaki sızıntı sularında ÇOM'un %60'dan fazlasını humik benzeri maddeler oluşturur (Kjeldsen, vd., 2002.).

3.3.2 İnorganik makrobileşikler

Sızıntı suyunda inorganik bileşiklerin konsantrasyonu çözünmüş organik maddelerde olduğu gibi depo sahasının stabilizasyonuna bağlıdır. Çizelge 3.1'den görülebileceği gibi yüksek pH'dan dolayı (sorpsiyon ve çökelmenin artması sebebiyle) ve katyonlarla kompleks oluşturabilen çözünmüş organik madde konsantrasyonunun düşük olmasından dolayı, kalsiyum, magnezyum, demir ve mangan gibi katyonların konsantrasyonları metanojenik fazda daha düşüktür. Aynı zamanda sülfatı sülfide indirgeyen mikroorganizmaların faaliyetleri sonucu metanojenik safhada sülfat konsantrasyonu daha düşüktür.

Çizelge 3.1'de asitojen ve metanojen safhalardaki konsantrasyonları arasında önemli farklar görülmeyen parametrelerin ortalama konsantrasyonları verilmiştir. Bu bileşiklerden klorür, sodyum ve potasyum sorpsiyon, kompleksleştirme ve çökeltme proseslerinde çok az etkilidir. Depolamadan 20 yıl sonra bile bu parametrelerin konsantrasyonlarında önemli bir azalma görülmemektedir.

Çok sayıda araştırmacı amonyak azotu konsantrasyonunun 6 ile 2200 mg/l arasında olduğu belirlenmiş ve amonyak konsantrasyonunun zamanla azalma eğilimi göstermediğini belirtmiştir. Amonyak özellikle atık da proteinlerin ayrışması sonucu oluşur. Atıkların ayrışması sırasında amonyak konsantrasyonunun azalmasını sağlayan tek işlem seyrelmedir, çünkü metanojenik şartlarda amonyak ayrışamaz. Bu sebeple araştırmacılar amonyağı sızıntı suyunun uzun süreli analizinde araştırılan en önemli bileşik olduğunu belirtmişlerdir (Kjeldsen, vd., 2002).

3.3.3 Ağır Metaller

Ağır metaller için farklı depo sahalarından elde edilmiş konsantrasyonlar çok geniş bir aralıkta değişmektedir (Çizelge 3.1). Özellikle As, Cd, Cr, Co, Cu, Pb, Ni ve Zn çok düşük değerlerdedir. Sızıntı suyunda metal konsantrasyonları bazen ABD içme suyu standartlarından dahi düşük çıkabilmektedir. (Kjeldsen, vd., 2002; Öman ve Junestedt,

2008; 3).

Sızıntı suyundaki önemli kirletici gruplarından bir tanesi 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 laboratuvar ölçekli çalışmada sızıntı suyundaki ağır metal konsantrasyonlarının çok geniş bir aralıkta değiştiği tesbit edilmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, ağır metallerin sızıntı suyunda öncelikli kirleticilerden olmadığı ifade edilmiştir (Christensen, vd., 2001; Revans, 1999; Kjeldsen ve Christophersen, 2001; Reinhart ve Grosh, 1997).

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 (Bozkurt, vd., 1999). Ayrıca, sızıntı suyunda yüksek konsantrasyonlarda bulunan sülfid ve karbonatların metal bileşiklerinin çözünürlüğü oldukça düşüktür. Sülfid, atıkların anaerobik ayrışması sırasında sülfatın sülfide indirgenmesi sonucunda ortaya çıkar. Metallerin sülfid bileşiklerinin çökmesi depo sahalarında düşük metal konsantrasyonlarının görülmesinin en önemli sebeplerinden biri olarak açıklanmaktadır. Sülfid 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.

3.3.4 Ksenobiyotik organik bileşikler (XOC)

Ksenobiyotik organik bileşikler (XOC) sızıntı suyunda bulunan organik kimyasallar olarak bilinir. 1000'e yakın organik kimyasalın sızıntı suyundan yeraltı suyuna geçtiği belirlenmiştir. Bu kirleticileri dört gruba ayıralabilir. Bunlar;

- Aromatik hidrokarbonlar,
- Halojen hidrokarbonlar,
- Fenoller,
- Pestisitler

Aynı zamanda ftalatler, aromatik sülfonatlar, fosfonatlar da bulunur. Bu gruptaki kirleticiler sağlık için potansiyel tehlike oluşturur. İçme sularında bu tip kirleticilerin 0.1 µg/l'den düşük konsantrasyonlarda olması istenir.

Çizelge 3.2 Deponi sızıntı sularında ksenobiyotik organik birleşikler (XOC)

Parametre	Aralık (µg/l)	Parametre	Aralık (µg/l)
Aromatik Hidrokarbonlar		Fenoller	
Benzen	0.2–1,630	Fenol	0.6–1,200
Taluen	1–12,300	Etilfenoller	<300
Ksilenol	0.8–3500	Krezoller	1–2,100
Etilbenzen	0.2–1280	Bifenol A	200–240
Trimetil benzen	0,3–250	3,5-Dimetilfenol	0.7–27.3
n-Propilbenzen	0.3–16	2,5-Dimetilfenol	0.4–4.5
Naftalin	0.1–260	2,4-Dimetilfenol	0.1–12.5
Halojen hidrokarbonlar		3,4-Dimetilfenol	0.03–10.4
Klorobenzen	0.1–110	2,6-Dimetilfenol	0.3–1.9
1,2-Diklorobenzen	0.1–32	2/3-klorofenol	0.03–1.6
1,4-Diklorobenzen	0.1–16	4-Klorofenol	0.2–1.3
Hekzaklorobenzen	0.025–10	4-Kloro-m-krezol	1.2–10.2
1,1-dikloroetan	0.6–46	3,5-Diklorofenol	0.08–0.63
1,1,1-Trikloroetan	0.01–3810	2,3,4,6-Tetraklorofenol	0.079–3.0
1,1,2-Trikloroetan	2.5–16	2,4-Dimetilfenol	<0.2
Trikloroetilen	0.05–750	Triklorofenoller(toplam)	<1.3
Tetrakloroetilen	0.01–250	Alkilfenoller	
Diklorometan	1–827	Nonilfenol	6.3-7
Triklorometan	1–7	Nonilfenolmonokarboksilet	0.5-3
Karbontetraklorür	4–9	Aromatik Sülfonatlar	
Pestisitler		Naftalin-1-Sülfonat	505–616
Ametryn	0.12	Naftalin-2-Sülfonat	1148–1188
AMPA	3.8–4.3	Naftalin-1.5-Sülfonat	<2.5–51
Attrazin	0.16	Naftalin-1.6-Sülfonat	366–397
Bentazon	0.3–4.0	2-aminoftalen-4.8-disülfanat	73–109
Kloradizon	0.16	p-toluensülfonat	704-1084
Klorprofarm	26,00	Fitaletler	
Lindane	0.025–0.95	Dimetilfitalet	0.1–7.7
Mecoprop	0.38–150	Dietilfitalet	0.1–660
MCPA	0.2–9.1	Metil-etil fitalet	2–340
Simazine	2.3	Mono-(2-etilhekzil) fitalet	4–14
Trimefeon	2.1	Di-(2-etilhekzil) fitalet	0.6–235.9
Fosfonatlar		Mono-butilfitalet	4–16
Tri-n-butilfosfanat	1.2–360	Fithalik asit	2–14000
Trietilfosfanat	15		

Çizelge 3.2’de deponi sızıntı sularında bulunan ksenobiyotik organik birleşiklerin (XOC) konsantrasyon aralıkları verilmiştir (Reitzel ve Ledin, 2002; Christensen, vd., 2001; Kjeldsen, vd., 2002; Baun, vd., 2004; Robinson, vd., 2004; Öman ve Junesdt, 2008). Tehlikeli atıkların kentsel katı atıklarla birlikte depolanmasına son yirmi yıldır izin verilmemektedir. XOC’lerden en çok bulunan monoaromatik hidrokarbonlar (benzen, taluen, etilbenzen ve ksilen) ve halojenli hidrokarbonlardır (Çizelge 3.2). Bu kirleticiler aynı zamanda yüksek konsantrasyonlarda bulunurlar. Çizelge 3.2’deki birleşiklerin çoğu, USEPA tarafından öncelikli kirleticiler listesindedir.

XOC konsantrasyonları sızıntı suyunda sorpsiyon ve ayrışmadan dolayı azalır. Bunun dışında bazı uçucu bileşiklerin buharlaşması söz konusu olabilir.

Polar ve iyonik organik kirleticiler hakkında literatürdeki veriler az olmasına rağmen bunlar suda çözünen kirleticiler olduklarından doğal ortamda konsantrasyonları hızlı bir şekilde artmaktadırlar. Fenol grubu buna örnek olarak verilebilir, örneğin kloro ve nonil-fenoller gibi. Fenoller sızıntı suyunda genellikle $\mu\text{g/l}$ seviyesindedir.

Baun vd (2004), Danimarka’daki 10 depo sahasında toplam 101 pestisit türünü araştırmışlar ancak sadece 21 tür pestisit bulabilmişlerdir. Sızıntı suyunda en çok bulunan pestisitler MCPP (yada Mecoprop; dokuz depo sahasında), Bentazon (altı depo sahasında) ve MCPP (üç depo sahasında) olarak belirlenmiştir.

4. FENOL VE FENOL BİLEŞİKLERİNİN BİYOLOJİK AYRIŞMASI

4.1 Fenol

Fenol doğal ve antropojenik proseslerce üretilir (ligninin yapısında, otçul hayvanlardan bitkileri koruyan bileşiklerde (pestisit), insan üresinde, insan terinde). Fenolün doğal oluşumu, bazı yiyeceklerde, insan ve hayvan atıklarında ve organik maddelerin çürümesiyle ve aromatik amino grup asitlerin metabolizmasında midede üretilir. Buna ek olarak fenol aromatik bir bileşik olup, endüstriyel, evsel ve tarımsal atıksuların çoğunda bulunur ve geniş bir kullanım alanına sahiptir. Basit moleküler yapıya sahiptir. Sulu çözeltilere kolay karışır ve endüstriyel atıksularda bulunan ortak kirleticilerden biridir. Genel olarak birçok endüstride kullanılan fenol ve fenol bileşikleri petrokimya, boya, boya çözücü, kok, katran, kağıt hamuru ve kağıt ağartma (kağıt üretiminde ligninin ayrışması sonucu), ilaç, kauçuk işletme endüstrileri, plastik, solvent, herbisit, pestisit, dezenfektan, organiklerin yakılması, antioksidan, tekstil, kimya endüstrileri, seramik tesisleri, yağ rafinerisi, yemek tesisleri ve çelik üretimi, fenolik reçineler, polimerik reçine üretim atık suları, gazifikasyon, fosil yakıtları, yalıtım ve yüksek sürtünmeye dayanıklı malzeme üretimi fenol kullanım kaynaklarına örnek olarak verilebilir (Boyd, vd., 1983; Lebine, vd., 1996; Boopathy, 1997; Mahramanlioğlu, vd., 1998; Hajji, vd., 1999; Karlsson, vd., 1999; Rodr'iguez, vd., 2000; Pandiyan vd., 2001; Reitzel ve Ledin, 2002; Al-Momani, 2003; Abd-El-Haleem, vd., 2003; Şahinkaya ve Dilek, 2003; Daszkiewicz, vd., 2004; Melo, vd., 2005; Zhang, vd., 2005; Çokay ve Şengül, 2006; Özkaya, 2006; Wu, vd., 2006; Gonzalo, vd., 2007; Farooqi, vd., 2008; Arslan, 2008).

Katı atık depo sahaları gibi noktasal kaynaklardan sızan kirli sularla içme suyu hazneleri de dâhil olmak üzere su çevresi kirlenebilir. Sızıntı suyundaki fenolün suda çözünabilirliği yüksek ve adsorplanabilirliği düşük olduğundan dolayı toprakta az tutunup yeraltı suyuna hızlıca geçebilmektedir. Her ne kadar mikroorganizmalar için zararlı kabul edilse de çoğu fenolik bileşiğin mikroorganizmalar tarafından ayrıştığı gözlenmiştir.

Fenoller yüksek sıcaklıkta daha çabuk ayrışırlar, sıcaklık arttıkça suda daha az gözükürler. Örneğin Finlandiya'da yeraltı suyu sıcaklığı 10°C'nin altında olup fenolün bu ortamda biyolojik olarak ayrışması zordur (Melin, vd., 1997). Mikroorganizmaların fenol bileşenlerini maksimum giderme sıcaklığı hem fenol hem de bakteri türüne göre

değişim göstermektedir (Ribeiro, vd., 2002).

Fenoller protoplazmik zehir olduklarından tüm canlı hücre türlerine zarar verebilir ve öldürücü dozlarda deri tarafından adsorplanabilir (Aksu ve Yener, 1999). Fenol, içme ve kullanım sularında kötü tat verir ve içilmesi durumunda ciddi böbrek bozukluklarına ve ölümlere neden olabilir (Aksu ve Yener, 1999; Melo, vd., 2005). Yüksek reaktivitesi, zayıf biyolojik ayrışabilirliği ve sudaki iyi çözünürlüğü ile çevre için ciddi bir sorundur (Daszkiewicz, vd., 2004). Suda tat ve koku bakımından ve ayrıca su yaşamı (balıklar) üzerinde birkaç $\mu\text{g/l}$ fenol konsantrasyonu bile çok etkilidir. Bundan dolayı atıksudaki fenol konsantrasyonu 0.5 mg/l den az olmalıdır (Farooqi, vd., 2008). ABD Çevre Koruma Kurumu (USEPA) tarafından bu bileşikler toksik olduğundan dolayı “öncelikli kirleticiler listesinde” yer almaktadır. Krezol, nitrofenol ve klorofenol gibi çoğu fenol bileşiği doğal sularda bir ppb’den (milyarda bir) daha düşük konsantrasyonlara indirilmelidir. Aynı zamanda Avrupa Birliği’nde (EU) de fenol öncelikli kirleticiler listesinde ve içme sularında maksimum toplam fenol konsantrasyonu (80/778/EC) 0,5 $\mu\text{g/l}$ ’den az, fenol konsantrasyonu da 0,1 $\mu\text{g/l}$ ’den az olmalıdır (Boyd, vd., 1983; Mahramanlıoğlu, vd., 1998; Rodr’iguez, vd., 2000; Melo, vd., 2005). Çoğu fenolün kanserojenik etkisi üzerinde yetersiz bilgi olmasına rağmen, 2,4,6-triklorofenolün mutajenik testlerle hayvan üzerinde kanser oluşumuna yol açtığı gözlenmiştir.

Fenolün aerobik ve anaerobik (metanojenik ve asidik şartlarda) ayrışmasıyla ilgili oldukça çok çalışma yapılmaktadır. Organik kirleticilerin giderimi için bu çalışmalar büyük önem arz etmektedir. Fenolün anaerobik şartlarda ayrışması metabolik yolla indirgemedir ve aynı zamanda benzoik aside indirgemedir. Son zamanlarda yapılan çalışmalarda çeşitli organik kirleticilerin giderimi konusunda yapılan başarılı çalışmalar fenol vb. aromatik bileşiklerin aerobik ve anaerobik arıtımı ile ilgili çalışmalara yön vermektedir (Boopathy, vd., 1997; Hajji, vd., 1999).

4.2 Klorofenoller

Klorofenoller benzen halkasına bağlı bir ya da daha fazla klor içeren fenol yapısındaki renksiz, zayıf asidik ve zehirli organik bileşiklerdir (Fava, vd., 1995; Aksu ve Yener, 1999). Başlıca klorofenoller pentaklorofenol (PCP), tetraklorofenol (TeCP), triklorofenol (TCP), diklorofenol (DCP) ve klorofenoldür (CP) (Field ve Sierra-Alvarez, 2008). Klorlu fenoller genelde pestisit ve antiseptik olarak kullanılmakla birlikte, soğutucu, kâğıt endüstrisi, klorlu ağartıcılar, deri, yangın geciktirici, boya, solvent,

herbisit, fungusit ve tahta koruyucu olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Fava, vd., 1995; Melin, vd., 1997; Ennik-Maarsen, vd., 1998; Magar, vd., 1999; Ünal, 2001; Al-Momani, 2003; Uğurlu, 2003; Bolaños, vd., 2005; Chen, vd., 2006; Field ve Sierra-Alvarez, 2008; Mun, vd., 2008). Klorofenollerin yoğun bir şekilde kullanılmaları nedeniyle yeraltı ve yüzeysel sularda değişik konsantrasyonlarda klorofenol kirliliği oluşmuştur (Şahinkaya ve Dilek, 2003). Monoklorofenoller suda yüksek çözünürlüğe sahip olduğundan farklı su çevrelerine kolayca taşınarak su çevresini kirletir (Fava, vd., 1995).

4-CP evlerde, hastanelerde ve çiftliklerde antiseptik olarak kullanılır. 2,4-DCP ve 2,4,5-TCP, 2,4-diklorofenoksiasit ve özellikle herbisitlerin ara kimyasal ürünüdür. Klorofenoller hem aerobik hem de anaerobik metabolizmalarda besin olarak kullanılabilir (Field ve Sierra-Alvarez, 2008). Bu bileşikler doğada yavaş ayrıştıkları için çevredeki miktarları artmaktadır (Bolaños, vd., 2005). Ayrıca, gıda zincirine girerek de birikmektedirler. Maruz kalındığında insanlara ve ekolojik çevreye olumsuz etkileri olabilir. Klorlu aromatik bileşikler, önemli miktarlarda üretilmeleri, ayrışmaya direnç göstermeleri, toksik olmaları, sediment ve biyotada birikmeleri gibi nedenlerden dolayı çevre kirleticilerinin başında gelmektedir. Klorlu fenoller ve türevlerinin yıllık üretimi binlerce tonla ifade edilen miktarlara ulaşmaktadır. Bu maddeler tarımda kullanıldıkları için ekolojik ortama girip birikmektedirler. Ayrıca, kaza ile olan dökülmeler, kirlenmiş topraklardan sızan sular, depolama tanklarının uygun bir şekilde temizlenmemesi, pestisitlerin gömüldüğü yerlerden sızmalar ve üretim yerlerindeki atıkların deşarj edilmesi de kirlenme nedenleri arasında yer almaktadır (Ünal, 2001; Bolaños, vd., 2005).

Klor atomunun, fenol köküne bağlanmasıyla 19 ayrı CP bileşiği elde edilebilmektedir. 2-CP dışında diğer tüm CP bileşikleri oda sıcaklığında katı halde bulunurlar. CP'ler oldukça keskin bir kokuya sahiptirler ve ppb (milyarda bir) gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda dahi sularda (özellikle içme sularında) istenmeyen kokulara sebep olurlar.

Saf PCP renksiz kristal şeklindedir. Saf olmayan PCP, genellikle tehlikeli madde formunda, koyu gri tanecikli toz ya da parçacık halindedir. PCP tutuşmayan katı formdadır ve kolayca buharlaşmaz. İki formda mevcuttur: Non polar suda kolayca çözünürken diğer fenoller suda kolayca çözünmez. Polar formu PCP alkolde serbestçe çözülür, benzen ile az miktarda da soğuk petrol kökenlilerle de çözünebilir (Pu, 2005).

PCP insanlarda yüksek ateş, aşırı terleme ve zor nefes almaya neden olur. Vücut sıcaklığı tehlikeli seviyelere çıkabilir, doku ve organlarda çeşitli yaralara ve ölümlere sebep olur. Laboratuar hayvanlarıyla yapılan yüksek dozda PCP’de tiroit ve üreme sistemi zarar görmüştür. Yüksek PCP dozlarında laboratuar hayvan ve balıklarının akciğer ve böbreküstü bezi ve genizde tümör buluntuları artmıştır. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı (IARC) PCP’nin insanlar için kanserojenik etkisi olduğunu düşünmektedir (Pu, 2005).

4.2.1 Klorofenol üretimi ve kullanımı

Klorofenollerin üretimi değişik metotlarla gerçekleştirilmektedir. Bunların en yaygın şekilde kullanılanları; yüksek sıcaklıkta, değişik katalizörler yardımıyla, fenol bileşiğine klor atomunun bağlanması ve hegzaklorobenzen bileşiğinin alkali hidrolize uğratılarak klorofenollerin elde edildiği proseslerdir. ABD’de PCP üretimi yapılmamakla birlikte, PCP dışındaki klorofenollerin toplam üretimi yaklaşık olarak 500 ton civarındadır. Günümüzde klorofenoller genellikle biosit olarak kullanılmaktadır(Pu, 2005).

2-CP ve 4-CP bileşikleri, evlerde, hastanelerde dezenfektan madde olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanında, monoklorofenoller, daha yüksek klor atomu içeren fenollerin üretiminde başlangıç maddesi olarak da kullanılmaktadır (Tor, 2004). PCP golf sahalarında, çimlerde, su çevresinde ve otoyollarda herbisit olarak, yer altındaki termitlerin kontrolünde, lateks boyalarda, fotoğrafçılık da, deri tabakhaneinde, adi kağıt fabrikalarında ve yapıştırıcılarda kullanılır.

4.2.2 Çevre numunelerinde klorofenol seviyeleri

Klorofenoller toprak, sedimentler, sucul organizmalar, yağmur suyu, yüzeysel ve yeraltı suları ve yiyeceklerde de ölçülebilen tehlikeli bileşiklerdir. Klorlu fenolik bileşikler yaygın endüstriyel kullanımından dolayı önemli kirleticiler listesinde yer almaktadır ve çevrede toksik ve ayrışmaya karşı dirençlidir. Klorofenollerin tahta koruyucu (mavi stain mantarının büyümesini önlemek için), pestisit, herbisit, biyosit, böcek öldürücü, mantar öldürücü, yapıştırıcı, solvent, kağıt ve boya olarak genel kullanımı mevcuttur (Atuanya, vd., 2000; Shen, vd., 2005; Moreira, vd., 2006). Kâğıt hamuru üretimi atık sularında ve klora aromatiklerin hareketiyle oluşur. Klorofenoller toksisitesi, kanserojenliği ve biyolojik olarak zor ayrışabilirliğinden dolayı son on yıldan uzun bir süredir öncelikli kirleticiler arasında sayılmakta ve Amerika’daki öncelikli kirleticiler

listesinin yaklaşık % 20'sini oluşturmaktadırlar (Armenante, vd., 1999; Magar, vd., 1999; Atuanya, vd., 2000; D'Angelo ve Reddy, 2003; Chen, vd., 2006; Yang, vd., 2009). Sudaki çözünürlüklerinden dolayı farklı su çevrelerine kolayca karışır ve yeraltı suyunu kirletirler. Japonya, İsveç ve Finlandiya'da 1988 den beri PCP'nin kullanımı çevre koruma amaçlı olarak yasaklanmıştır. Çoğu eski kereste fabrikaları hala PCP ile yeraltı suyunu, sedimentleri ve toprağı tehdit etmektedir. Besin zincirine girmesinden dolayı bölgesel kirletici değildir (Tuomela, 2002). Hidrofobik yapısından dolayı PCP toprağı kolayca adsorplanır ve toprağın biyolojik aktivitesini sınırlar ve PCP parçalayan mikroorganizmaları inhibe eder (Chen, vd., 2006). Sonuç olarak mutajenik ve kanserojenik etkisinden dolayı Avrupa Birliği'nde ve USEPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde bulunmaktadır (Chen, vd., 2006; Moreira, vd., 2006). Ayrıca klorofenollerden dioksin ve 2,4,6-Triklorofenol hayvanlar üzerinde kanserojenik etki göstermiştir (Boyd ve Shelton, 1984). Endüstriyel atıksuların içerdiği klorofenoller, depo sahası sızıntı suları ve bunlarla kirlenmiş toprak, su tabakasını ve toplum sağlığını tehdit etmektedir (Moreira, vd., 2006).

Klorofenollerin çevresel öneminden dolayı bu bileşiklerin mümkün olabilecek biyolojik arıtma teknikleri üzerinde çok sayıda araştırma yapılmıştır (Boyd vd., 1983; Beaudet, 1986; Fedorak, vd., 1986; Zhang ve Wiegel, 1990; Ejertsson, vd., 1996; Boopathy 1997, Ennik-Maarsen, vd., 1998; Karlsson, vd., 1999; Broholm ve Arvin, 2000; Chirwa ve Wang, 2000; Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003; Melo, vd., 2005; Chen, vd., 2006; Shibata, vd., 2006; Gonzalo, vd., 2007; Farooqi, vd., 2008; Mun, vd., 2008; Yang, vd., 2009). Atıksularda PCP konsantrasyonu 1 mg/l'nin, içme sularında ise 1 µg/L'nin altına düşürülmelidir (Moreira, vd., 2006). Aerobik mikroorganizmaların metabolizmasında mono ve daha küçük boyutlu diklorofenoller kullanılabilirken daha yüksek klorlu bileşikler daha az kullanılabilir. Diğer taraftan klorofenolun anaerobik şartlarda indirgenme yoluyla klorsuzlaştırılabilirliği araştırılmıştır. Çok yoğun klorlu bileşiklerin bulunduğu ortamda klorsuzlaşma oranı fazladır fakat işlem yavaş gerçekleşmektedir. Özellikle, mono ve daha çok klorlu fenoller anaerobik kültürler tarafından ayrıştırılabilir. Fakat bu organizmalar monoklorofenoller için sınırlı klorsuzlaştırma kabiliyetine sahiptirler (Armenante, vd., 1999).

Atıksudan PCP giderme yöntemlerinden biri de anaerobik arıtmadır. Doğal pH da metanojenik şartlarda, ya da anaerobik olarak PCP giderme ya da klorsuzlaştırma ile ilgili başarılı çalışmalar yapılmıştır. Anaerobik ayrışma ile PCP daha az klorlu formlara

ya da metan ve karbondioksit indirgenir. PCP içeren anaerobik sistemlerde metanojen bakteriler inhibe olduğundan sistemin karbon akışı zarar görür ve buda uçucu yağ asitlerinin (VFA) ortamda çoğalmasıyla sonuçlanır. VFA'nın artışı sistemin asitleşmesine neden olarak asidik popülasyonun artmasına sebep olur. PCP'nin anaerobik ayrışması için yapılmış olan optimum pH çalışmalarında alkali ortamların uygun olduğu ve asidik pH değerlerinin inhibe edici olduğu belirlenmiştir.

PCP, aerobik şartlarda daha hızlı bir şekilde daha az klorlu formlara dönüşebilmektedir. Yapılan çok sayıda ki çalışmada klorofenollü kirleticilerin aerobik-anaerobik biyoproseslerde arıtılmaları kıyaslanmaktadır. Özellikle, son yirmi yılda, PCP'nin anaerobik ayrışma ürünü olan fenol ve monoklorlu fenollerin anaerobik oksidasyonu üzerine araştırmalar yapılmaktadır (Yang, vd., 2009).

Buharlaşıma olayı, hem monoklorofenollerin hem de 2,4-DCP bileşiklerinin atmosfere karışmasında en etkin mekanizma olarak ortaya çıkmaktadır. Triklorofenol ve tetraklorofenollerin buharlaşma özellikleri, mono ve diklorofenollere göre daha az olduğu için atmosferde daha düşük konsantrasyonlarda tespit edilmektedir (Tor, 2004).

Fenol ve klorofenollerin yoğun şekilde kullanımı, yeraltı ve yüzeysel sularda değişik konsantrasyonlarda fenol ve klorofenol kirliliğine neden olmaktadır (Çokay ve Şengül, 2006).

Anaerobik ortamda depolanmış pentaklorofenolden klorsuzlaştırma reaksiyonları sonucu tri ve tetraklorofenol oluşumu mümkündür (Paxéus, 2000).

Monoklorofenoller ana olarak boyar maddelerin ara ürünü olarak kullanılırlar ve ayrıca yüksek klorlu fenollerin üretiminde de kullanılır; 2,4-diklorofenoksi asit üretiminde büyük hacimlerde 2,4-diklorofenol(DCP) kullanılır. Triklorofenol serisinde en önemli izomer 2,4,5-triklorofenoldür ve herbisit 2,4,5-triklorofenoksi asetik asit üretiminde ara madde olarak kullanılır. 2,3,4,6-tetraklorofenol ticari amaçla koruyucu olarak kullanılır. Pentaklorofenol ve PCP'nin sodyum tuzları antimikrobiyal ayırıcı olarak kullanılır ve pestisit olarak geniş etkiye sahiptir. Çöp sahasında mono/poliklorofenollerin uygunsuz depolanması ve düşük sıcaklıkta bunların yakılması çevre kirliliğine sebep olmaktadır. Klorlu aromatik fenoller canlı hayatı için toksik olmasına rağmen pentaklorofenol bitki, hayvan ve insanlar üzerinde daha toksiktir. Pentaklorofenol organizmalar üzerinde düşük konsantrasyonlarda bile (0,1–1,0µg/l) etkili olabilir ve ekosistemin değişmesine

neden olabilir (Pandiyen, vd., 2001). Triklorofenoller tahta koruyucu, mantar öldürücülerle toprak ve su çevresini kirletir (Gadrin, vd., 2001).

4.3 Nitrofenoller

Nitrofenoller endüstride çok geniş kullanım alanı olan organik kirleticilerdir. Nitrofenoller sık sık patlayıcı madde, ilaç, pestisit, pigment, boya, tahta koruyucusu ve lastik kimyasalı yapımında ara ürün olarak kullanılır. Ayrıca atmosferde araçlardan çıkan egzoz dumanı içerisinde fotokimyasal yöntemle de oluşur (Podeh, vd., 1995; Rodríguez, vd., 2000; Karim ve Gupta, 2001; Karim ve Gupta, 2003; Kuşçu ve Sponza, 2004; She, vd., 2005; Wang, vd., 2005).

Ayrıca nitrofenoller biyolojik ve fotokimyasal yolla da üretilebilirler. Benzen ve nitrojen monoksit arasında fotokimyasal reaksiyonlar nedeniyle 4-Nitrofenol atmosferde üretilebilir ve Japonya da yağmur suyunda bulunmuştur (Karim ve Gupta, 2001; Wang, vd., 2005). Birçok organofosfor, pestisitlerin örneğin paratyon (böcek öldürücü) mikrobiyal hidrolizle de üretilirler (Podeh, vd., 1995). Dünya yüzeyinde 4 -Nitrofenolün yıllık üretimi 20.000 ton'dur (Karim ve Gupta, 2001).

Birçok nitroaromatik bileşik, (2-Nitrofenol, 4-Nitrofenol ve 2,4-Dinitrofenol) USEPA'ya göre olduğu gibi Çin'de de öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır (Podeh, vd., 1995; Wang, vd., 2005). USEPA'ya göre bunların doğal sularda bulunma konsantrasyonu 10 ng/l olarak belirtilmiştir (Podeh, vd., 1995). Nitrofenolik bileşikler çok toksik etki gösterirler ve / veya direkt olarak ya da katabolik (yıkım) etki yaparlar. Canlılarda mutasyona neden olurlar. Kanserojen olduğundan, toplum sağlığı için tehlikelidir (She, vd., 2005). Nitrofenoller yüzey suyunda ve toprakta fotokimyasal oksidasyonla hızlıca ayrışır. Diğer taraftan toprak altında ve yeraltı suyunda da öncelikli olarak biyolojik ayrışma gösterirler. Nitroaromatikler biyolojik ayrışmayla ya da oksidatif mekanizmalarca da indirgenebilir (Wang, vd., 2005).

4.4 Fenol ve Fenol Bileşiklerinin Anaerobik Ayrışması

Yukarıda açıklanan fenol ve türevlerinin çevre ve doğal yaşam üzerindeki etkilerinden dolayı su ortamına deşarj edilmeden önce, endüstriyel atıksulardan arıtılması gereklidir (Özkaya, 2006). Fenol atıksulardan solvent ekstraksiyonu, adsorpsiyon, kimyasal oksidasyon, yanma gibi fizikokimyasal ya da biyolojik yollarla giderilebilir. Bunun dışında, *Trichosporon* sp., *Bacillus thermoglucosidarius* bakterileri gibi aerobik ve

anaerobik bakteriler tarafından da giderilmesi mümkündür. Fenollerin tehlikeliliği ve maliyeti göz önünde bulundurularak en uygun giderme yöntemi uygulanmalıdır. Mikroorganizmalar için toksik olduklarından, toksik atıksuların biyolojik ayrışması zordur (Zhang, vd., 2005; Farooqi, vd., 2008).

Fizikokimyasal teknikler de dahil olmak üzere yüzeysel suların arıtılmasında çeşitli yöntemler kullanılabilir olmasına rağmen, mikrobiyal ayrıştırma üzerine ilgi her geçen gün artmaktadır. Fenol içeren atıksuların biyolojik ayrışabilirliği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Hem aerobik hem de anaerobik organizmalar fenolü ayrıştırabilmesine rağmen aerobik sistemler daha yaygın kullanılmaktadır. Çoğu aerobik bakteri, karbon ve enerji kaynağı olarak aromatik bileşikler kullanır.

Rafineri atıksuları kompleks inorganik ve organik fenollü bileşikler içerir. Fenol ve krezoller rafineri atıksularının temel bileşenleridir (Farooqi, vd., 2008). Metajonik bakterilerin fenolü parçaladığı bir çok araştırmada belirtilmiştir (Beaudet, vd., 1986; Fedorak, vd., 1986; Knoll ve Winter, 1989; Kobayashi, vd., 1989; Zhang ve Wiegel, 1990; Londry ve Federok, 1992).

Aşağıda fenol ve fenol bileşiklerinin anaerobik ayrışması üzerine literatürde yapılmış çalışmalardan örnekler verilerek bu çalışmalar kısaca özetlenmiştir.

Boyd, vd., (1983)

Bu çalışmada anaerobik arıtma çamurunda fenol ve klorofenolün orto, meta ve para izomerleri ile metoksifenol, metilfenol (krezol) ve nitrofenolün anaerobik ayrışmasını araştırılmıştır. O-klorofenoller, m-krezol, p-krezol, o-nitrofenol ve o-,m- ve p methoksifenollerin teorik metan üretiminin %90'dan fazlasını oluşturduğu belirlenmiştir. Para-klorofenol ve o-krezol anaerobik olarak ayrışmamıştır. P-nitrofenolün indirgenmesiyle daha az toksik olan p-aminonitrofenollerin oluşumu gözlenmiştir. Nitrofenoller ve krezoller mikroorganizmalarca direkt olarak hücre yapısında kullanılmamıştır. Sonuç olarak incelen 12 fenol bileşiğinden 11'ini anaerobik olarak arıtılabildiği belirtilmiştir ve o-klorofenolün fenole indirgendiği ifade edilmiştir. Ayrıca nitrofenolün ayrışması sonucu ortaya çıkan aminofenolün tam minerelizasyonunun gerçekleştiği belirtilmiştir. Ayrıca, daha sonra yapılan çalışmalara benzer şekilde metoksifenol ve krezollerin anaerobik olarak arıtılabildiği ifade edilmiştir.

Boyd ve Shelton, (1984)

Mono ve diklorofenol izomerlerinin ham ve 2-CP, 3-CP veya 4-CP'e alıştırılmış anaerobik çamurla arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmada, biyolojik ayrışma substrat tüketimi veya CH₄ üretimine bağlı olarak incelenmiştir. Ham çamurda her bir monoklorofenolün anaerobik olarak ayrıştığı ve ayrışma hızlarının 2-CP > 3-CP > 4-CP şeklinde gerçekleştiği belirlenmiştir. Çalışmada ham çamurda 2,6-DCP'nin 2-CP'e, 2,3- ve 2,5-DCP'nin 3-CP'e ve 2,4-DCP'nin 4-CP'e indirgendiği belirtilmiştir. 2-CP'e alıştırılmış çamurun 4-CP'ü de parçalayabildiği ancak 3-CP'ü parçalayamadığı ve bu çamurun 2,4-DCP'ü de ayrıştırdığı belirtilmiştir. Ayrıca 3-CP'e alıştırılmış çamurun 4-CP'i de parçalayabileceği fakat 2-CP'ü ayrıştıramadığı, bu çamurun 3,4 ve 3,5-DCP'ü ayrıştırdığı ancak 2,3- ve 2,5-DCP'ü ayrıştıramadığı ifade edilmiştir.

Zhang ve Wiegel, (1990)

2,4-DCP'ün göl sedimentlerinde anaerobik olarak ayrışabilirliğini araştırıldığı çalışmada, sırasıyla 2,4-DCP'nün 4-CP'e, 4-CP'ün fenole, fenolün benzoata ve benzoatın CH₄ ve CO₂'ye dönüştüğü ifade edilmektedir. Ayrışma sırasında hız sınırlayıcı kademenin 4-CP'ün fenole dönüşümü olduğu ifade edilmiştir. 4-CP'ün düşük konsantrasyonlarda bile fenol ve benzoat ayrışmasını inhibe ettiği belirtilmiştir.

Armenante vd, (1993)

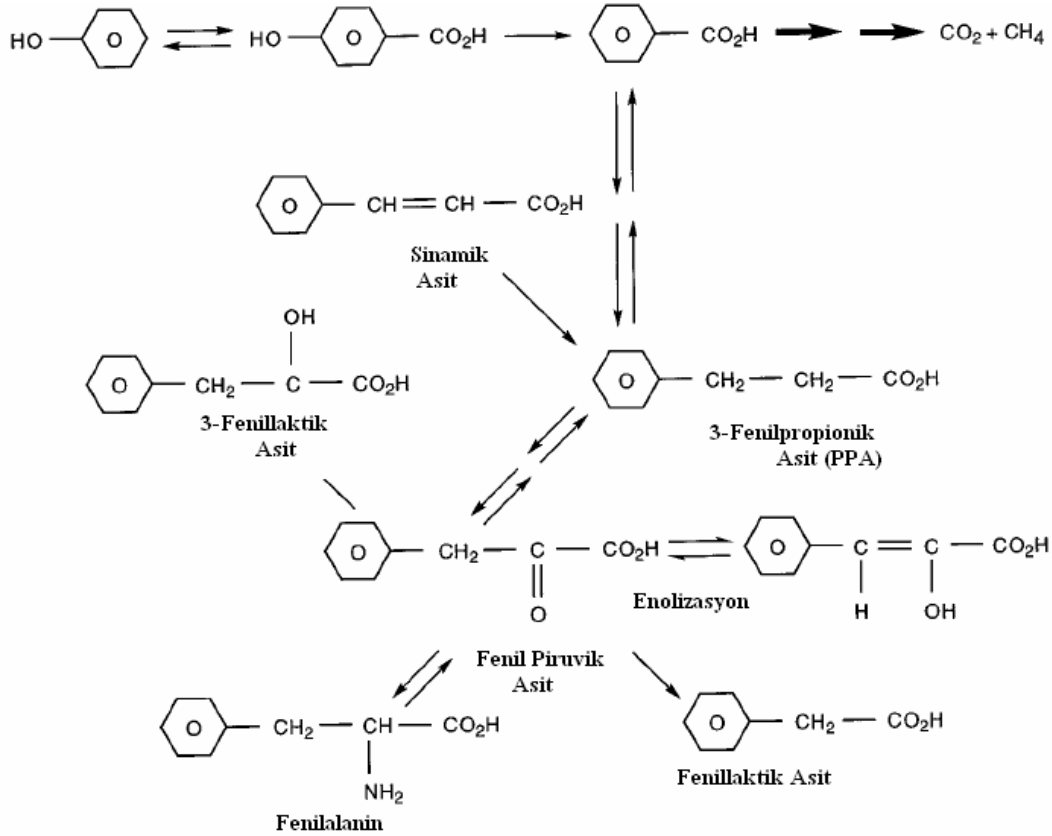
Bu çalışmada 2,4,6-TCP'ün dehalojenizasyonu üzerine pH'nın etkisi araştırılmıştır. Deklorinasyon prosesi 2,4,6-TCP'ün ortamda tükenmesi ve dehalojenizasyon ürünleri olan 2,4-DCP, 4-CP ve klorür iyonlarının ortaya çıkmasına bağlı olarak izlenmiştir ve deklorinasyon prosesinin pH 8–8,8 aralığında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Deklorinasyon sonucu ortaya çıkan 2,4-DCP'ün de proses içerisinde dehalojenizasyonunun gerçekleştiği ancak bu pH aralığında 2,4,6-TCP ve 2,4-DCP'ün 4-CP dönüşmesinden sonra deklorinasyonun durduğu belirtilmiştir.

Lebine, (1996)

Fenol ve benzoik asidin matanojenik kültür tarafından metabolik yolla ayrışması Şekil 4.1'de görüldüğü gibi gerçekleşmektedir. Burada Fenolün önce benzoik ve fenilpropionik aside daha sonra fenilalanine dönüşümü gözükmektedir. Bu çalışmada izole edilmiş matanojenik kültürün 1gr/L konsantrasyonundaki fenolü ayrıştırabildiği gözlenmiştir. Bu sebeple yüksek fenol konsantrasyona sahip petrol rafineri atıksularının

artımında bu yöntemin uygulanabileceği belirtilmiştir.

Metanojenik şartlar altında, benzoik asidin parçalanması indirgenme ve bölünmeyle olur. Buradan da zincirin ortası altı ya da yedi karbonlu doymuş asitlere dönüşür (buda asetik aside parçalanır) ve son olarak da metan ve CO₂'e dönüşür.



Şekil 4.1 Metanojenik kültür tarafından fenol ve benzoik asidin metabolik yolla ayrışması

Donlon, vd., (1996)

Uçucu yağ asidi (VFA) karışımı ile sürekli beslenen yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB), nitrofenollerin ayrışması ve mikroorganizma yapısına girmesi araştırılmıştır. 4-NP (4-Nitrofenol) ve 2,4-DNP (2,4-Dinitrofenol) kolayca aromatik aminlere dönüşürken, 2-NP (2-Nitrofenol) ise 2-aminofenole (2-AP) dönüştükten sonra metan formuna dönüşmüş, 4-AP'ün ise % 22'si metana dönüşmüştür. 2-AP metanojenik şartlarda deaminasyonla fenole yâda karboksilasyon-dehidroksilasyonla 3-aminobenzoata dönüşmesiyle ilgili literatürde yeralan bilgilere rağmen bu çalışmada gözlenmemiştir. Fenol molekülüne bir yâda daha fazla nitro grubunun bağlanmasıyla nitrofenollerin mikroorganizmalar için toksisite seviyesi artmaktadır.

Boopathy, vd., (1997)

Bu çalışmada domuz gübresinden izole edilmiş sülfat indirgeyen bakteriler ve asetat kullanan bakterilerden oluşan bir kültürle fenolün anaerobik ayrışması araştırılmıştır. Bu kültür fenolü tek karbon kaynağı olarak kullanmış ve CH_4 ve CO_2 'e dönüşümü sağlamıştır. Sülfat indirgeyen bakterilerin organik maddeleri tamamen okside olmasını sağlayamadığı ve son ürün olarak asetik asit oluşturduğu, metanojenik bakterilerin asetik asiti metana dönüştürdüğü belirlenmiştir. Sülfat indirgeyen bakteriler ve metanojenik bakterilerin metabolik faaliyetlerinin fenolün tam olarak ayrışması için yeterli olduğu tesbit edilmiştir.

Jin ve Bhattacharya, (1997)

Propiyonat bakımından zenginleştirilmiş anaerobik bir sistemde dört triklorofenol (TCP), altı diklorofenol (DCP) ve üç monoklorofenol bileşiğinin durumunun araştırıldığı çalışmada TCP'lerin DCP ve CP bileşiklerine göre daha toksik olduğu belirtilmiştir. 2,4,5-TCP propiyonat kullanan bakteriler üzerinde en yüksek toksisiteye sahip bileşiktir. Propiyonat bakımından zenginleştirilmiş anaerobik ortamda klorofenollerin giderimi $2,3,5\text{-TCP} > 2,3,6\text{-TCP} > 3,5\text{-DCP} > 2,4\text{-DCP} > 2\text{-CP} > 3,4\text{-DCP}, 2,3\text{-DCP}, 2,5\text{-DCP} > 3\text{-CP} > 2,4,5\text{-TCP} > 2,6\text{-DCP} > 2,4,6\text{-TCP} > 4\text{-CP}$ sırasıyla gerçekleşmiştir.

Ennik-Maarsen, vd., (1998)

Patates işleme atıksularını arıtan iki ayrı tam ölçekli yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) metanojenik granüller çamurun uçucu yağ asitlerini ayrıştırması üzerine monoklorofenollerin (MCP) etkisi araştırılmıştır. Çalışma sonucunda fenolün 14 gün içinde tamamen ayrıştığı ancak MCP'lerin 100 gün boyunca herhangi bir değişime uğramadığı, dolayısıyla reaktörde kullanılan çamurun MCP'leri ayrıştıramadığı belirtilmiştir. 3-CP ve 4-CP'ün çamurlar için 2-CP'ye göre daha toksik olduğu ifade edilmiştir.

Karlsson, vd., (1999)

Bu çalışmada fenolün mezofilik ve termofilik anaerobik şartlar altında ayrışması ve fermentasyon yoluyla asetata dönüşümü araştırılmıştır. Fenolün bir kısmı indirgenerek benzoata dönüşürken geri kalan kısmının oksitlenerek asetat oluşturduğu belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalara göre 3 mol fenolün 2 mol benzoata ve 3 mol asetata dönüştüğü

belirlenmiştir. ($3 \text{ Fenol} + 2 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{ Asetat} + 2 \text{ Benzoat}$). Çalışma sonucunda fenolün ayrışması sonucu oluşan benzoat ve asetat miktarlarının hidrojenin kısmi basıncına bağlı olarak değiştiği, hidrojen miktarı düşükken daha fazla asetat oluştuğu, fenolün benzoata indirgenmesi sırasında H_2 tüketildiği ve bunun da asetat oluşumunu hızlandırdığı belirlenmiş, 55°C 'de benzoatın bir ara ürün olarak oluşmadığı dolayısıyla fenolün mezofilik ve termofilik ayrışma kademelerinin farklı olduğu ifade edilmiştir.

Karlsson, (2000)

Depo sahasında oluşan sızıntı suyunda fenol ve diğer basit aromatik bileşikler bulunabilir. Bunun sebebi bu bileşiklerin depolanan atık içerisinde bulunması veya fenolün atık içerisindeki dönüşüm veya ayrışma proseslerinden kaynaklanmaktadır. Bu sebeple, depo sahasının işletme şartlarında bu gibi bileşiklerin ayrışma potansiyeli büyük önem taşımaktadır. Bundan dolayı bu çalışmada depo sahasındaki mikroorganizmalar kullanılarak fenol, dimetilfitlat, 3-klorobenzoat, 2,4,6- triklorofenol, tetrabromofitalik asit ve anilinin anaerobik biyolojik ayrışması araştırılmıştır. Bunun için farklı depo sahalarından ve laboratuvar ölçekli reaktörlerden atık örnekleri alınmıştır. Çalışma sonucunda, bu atık numunelerinin halojenli aromatikleri ayrıştırma kapasitesi çok düşük olarak belirlenmiştir. Fenol ve dimetilfitlatın dönüşümü bütün numunelerde kolayca sağlanırken, reaktörlerden alınan numunelerin bu bileşikleri ayrıştırma kapasitesi daha düşük bulunmuştur. Bunun dışında ayrıştırma kapasitesinin depo gazına bağlı olarak arttığı dolayısıyla aromatik bileşiklerin ayrıştırılabileceği bir mikrofloranın oluşması için 1–2 yıllık bir zaman gerektiği belirtilmiştir.

Karim ve Gupta, (2001)

Bu çalışmada yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörde 2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP'ün farklı hidrolik bekletme sürelerinde anaerobik arıtılabilirliği araştırılmıştır. 2-NP ve 4-NP'ün uygulanan tüm HRT'lerde %99'dan fazla giderildiği, 2,4-DNP'ün ise giderme veriminin HRT'nin azalmasıyla azaldığı belirlenmiştir. 2-NP, 4-NP ve 2,4-DNP'ün anaerobik ayrışması sırasında ortaya çıkan ara ürünlerin sırasıyla 2-Aminofenol (2-AP), 4-Aminofenol ve 2-Amino,4-nitrofenol olduğu ifade edilmiştir.

Reitzel ve Ledin, (2002)

Sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin tayini için katı faz ekstraksiyon (SPE) metodu kullanılmış ve bu metod yüksek tuz ve organik içeren anaerobik ortamlar için optimize edilmiştir. Danimarka'da bulunan 3 depo sahasından alınan numunelerde bu yöntemin

kullanılmasıyla sızıntı suyunda bulunan fenol bileşikleri ve bunların konsantrasyonlarıyla ile kullanılan SPE kartuşları ile elde edilen ölçüm limitleri belirlenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Danimarka’daki 3 depo sahasından alınan numunelerde tesbit edilen fenol konsantrasyonları (µg/L)

Parametre	Ölçüm Limiti (µg/l)	Forlev	Soerup	Vejen 1	Vejen 2
Fenol	0.6	2.2	ND	ND	ND
m-Krezol	0.2	17	1	-	ND
o/p-Krezol	0.02	29	68	0.95	0.15
2/3-Klorofenol	0.004	1.6	ND	0.22	0.01
4-Klorofenol	0.03	1.3	-	ND	ND
2-Methoksifenol	0.02	ND	ND	ND	ND
3,5-Dimetilfenol	0.006	27	31	4.9	ND
2,5-Dimetilfenol	0.006	4.5	16	0.03	ND
2,4-Dimetilfenol	0.02	13	37	1.7	ND
3,4-Dimetilfenol	0.006	10	16	0.26	ND
2,6/2,3-Dimetilfenol	0.05	19	15	1.1	ND
4-Kloro-o/m-Krezol	0.01	46	12	5.3	0.26
3,5-Diklorofenol	0.01	0.37	0.26	0.09	ND

Baun, vd., (2003)

Sızıntı suyundan yeraltı suyuna kirletici geçişinin izlenmesi amacıyla depo sahasından 150 m’lik mesafa içerisinde açılan izleme kuyularında ksenobiyotik organik bileşikler analiz edilmiştir. Uygulanan analitik yöntemler 27 fenol bileşiğini tayin edebilirken, bunların 12’si yeraltı suyunda bulunmuştur. Alkilfenoller, klorofenollere göre daha yüksek konsantrasyonlarda mevcut olup depo sahası sınırlarında maksimum 44 µg/l, sahadan 135 m uzaklıkta ise <2 µg/l konsantrasyonunda belirlenmiştir. Çalışmada incelenen 4 klorofenolün (2-CP, 3-CP, 4-CP ve 3,5-DCP) depo sahası sınırında maksimum konsantrasyonu 0,3 µg/l iken 30 m’den daha uzak mesafelerde <0,01 µg/l konsantrasyonunda olduğu belirlenmiştir. Aynı bölgede 10 yıl önce yapılmış olan ölçümlerle bu çalışmada elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak fenol bileşiklerinin yeraltı suyuna geçen miktarları incelenmiştir.

Kuşçu ve Sponza, (2004)

Bu çalışmada 4-NF'ün arıtılabilirliği anaerobik hareketli yatak reaktör ve onu takip eden aerobik sürekli karıştırılmalı reaktör sistemi kullanılarak araştırılmıştır. 40 mg/L giriş 4-NF konsantrasyonunu arıtan anaerobik/aerobik ardışık reaktör sisteminde KOİ giderimi %96, 4-NF giderimi % 97 olarak belirlenmiştir. 4-NF anaerobik şartlar altında 4-aminofenole dönüşmüş ve metabolik ara ürün olarak anaerobik reaktör çıkışında fenol ölçülmüştür.

Baun vd, (2004)

Bu çalışmada Danimarka'da bulunan 10 farklı depo sahsından (6'sı düzenli, 4'ü düzensiz depolama) alınan sızıntı suyu numulerinin kimyasal analizi ve biyolojik toksisitesi incelenmiştir. Çalışma sonucunda sızıntı suyunda 55 farklı ksenobiyotik organik bileşik ve 10 adet ayrışma ürünü olduğu belirlenmiştir. Çalışma kpsamında sızıntı suyunda ölçülen fenolik bileşikler ve bunların konsantrasyonu Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Depo sahalarında sızıntı sularının fenolik içerik konsantrasyonu (µg/L)

Bileşik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
o-Ksilenol	12,8	18,5	40,9	9,5	5,5	53,2	11,8	8,8	2,2	6,4
m/p-Ksilenol	33,5	51,4	118	23,2	19,4	201	25,7	34,1	5,4	2222
Fenol	2,2	0,6–1,9	0,6–1,9	ND	ND	ND	0,6–1,9	ND	ND	ND
m-krezol	17	19,2	20,9	ND	ND	1	ND	ND	1	ND
o/p-krezol	29	13,6	60,9	0,5	0,36	2,5	1,6	0,12	6,8	0,24
3,5-Dimetilfenol	27,3	17,3	14,7	2,4	0,71	6,2	4	1	3,1	3,6
2,5-Dimetilfenol	4,5	3,2	3,1	1	0,41	1,1	1,9	nd	1,6	1,4
2,4-Dimetilfenol	12,5	2,1	10,3	0,22	0,12	4,3	1,5	1	3,7	8,7
2,6/2,3-Dimetilfenol	1,9	1,2	1,8	1,1	1,1	0,47	1,5	0,32	1,5	0,52
2-methoksifenol	ND	ND	ND	0,02–0,06	0,02–0,06	ND	0,02–0,06	ND	ND	ND
2/3-klorofenol	1,6	1,1	0,44	ND	ND	1	0,52	ND	ND	0,03
4-klorofenol	1,3	0,86	10,2	ND	ND	1,2	0,03–0,11	ND	0,03–0,11	0,18
4-kloro-o/m-kresol	4,6	8,7	0,38	5,6	3,3	6,7	3,1	3,3	1,2	3,6
3,5-diklorofenol	0,37	0,63	0,38	0,29	0,09	0,4	0,18	0,01–0,04	0,26	0,08

Buna göre o/p-krezol ve dimetilfenoller (ksilenoller) sızıntı suyu numunelerinde maksimum 60.9 µg/L konsantrasyonunda bulunmuştur (3. deponi). Tri-, tetra- ve pentaklorofenol hiçbir sızıntı suyunda bulunmuştur (ölçüm limitleri 0,004–0,073 µg/L). 3,5-Diklorofenol (3,5-DCP) ticari kullanımı olmamasına rağmen bütün sızıntı sularında bulunmuştur. Bunun nedeni PCP gibi daha fazla klorlu bileşiklerdeki safsızlıklardan veya PCP'nin anaerobik ayrışmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. 4-kloro-o/m-kresol, ya bu bileşiğin dökülme ile ya da pestisit bileşiklerinin ayrışması sonucu oluştuğu ifade edilmiştir

She, vd., (2005)

2,4-DNP ve 3-NP'ün anaerobik toksitesi, ayrışması ve kinetiklerinin araştırıldığı çalışmada 5-25 mg/l konsantrasyonlarında 2,4-DNP'ün % 74, 3-NP'ün %60-80 oranında giderildiği belirlenmiştir. Buna göre anaerobik arıtmanın 3-NP gideriminde kullanılabilecek etkin bir yöntem olduğu ifade edilmiştir. Daha önce yapılmış olan çalışmalarda 3-NP'ün amino türevlerine tamamen indirgendiği, 2,4-DNP'ün ise anaerobik sistemlerde kısmen 2,4-diaminofenol veya 2-amino,4-nitrofenol'e indirgendiği belirlenmiş olmasına rağmen, bu çalışmada her iki NP bileşiğinin de glikoz veya VFA'nın ortamda mevcut olması halinde kısmen ayrıştığı tespit edilmiştir.

Gonzola vd., (2007)

Bu çalışmada sürekli akımlı akışkan yataklı anaerobik bir biyoreaktörde 500 mg/l organik asit ve 600 mg/l fenol içeren sentetik bir atıksuyu arıtılabilirliği araştırılmıştır. 6 saatlik hidrolik bekletme süresinde fenolün %85–95 oranında, organik asitlerin %90–100 oranında giderildiği tespit edilmiştir. Fenolün ayrışması için elde edilen kinetik katsayı 0,0012 L/mg.gün olarak belirlenmiştir.

Mun vd., (2008)

Bu çalışmada asidik (pH: 5,8–6,1) şartlarda dolgulu reaktörlerde PCP giderimi araştırılmıştır. Çalışmanın başlangıcında asidik çamuru PCP'ye alıştırmak için daha az toksik olan 2,4,6-Triklorofenolle (2,4,6-TCP) alıştırılmıştır. 2,4,6 ile alıştırılan asidik çamur, PCP'yi 2,3,4,5-Tetraklorofenollere, 2,3,4,5-Tetraklorofenölü de 3,4,5-Triklorofenole (3,4,5-TCP) dönüştürülebilmektedir. Diğer taraftan PCP yüksek hidrofobik yapısı ve yüksek Gibbs serbest enerjisinden dolayı çamur tarafından adsorbe olur ve öncelikli olarak 2,4,6-TCP'ye dönüşür. Bu durum 2,4,6-TCP'nin klorsuzlaştırmayı engellemesinden kaynaklanmaktadır. PCP'nin asidik şartlarda arıtımı,

indirgenme yoluyla klorsuzlaşma ve adsorpsiyon yoluyla gerçekleşmektedir.

Yang, vd., (2009)

İki farklı anaerobik mikrobiyal popülasyon içeren bir kültürde pentaklorofenolün (PCP) deklorinasyonu ve mineralizasyonu araştırılmıştır. Bu popülasyonlardan biri PCP'ün fenole deklorinasyonu sağlarken değeri ise sülfat veya demir indirgenme şartları altında fenolün ayrışmasını sağlamaktadır. Bu şekilde PCP'ün demir indirgenme şartlarında 17 günlük sülfat indirgenme şartlarında ise 22 günlük inkübasyon sonunda tamamen fenole dönüştüğü belirlenmiştir. Bundan sonra her iki durumda da fenol giderimi 40 gün içinde gerçekleşmiştir. Bu çalışmada kullanılan anaerobik-anaerobik kombinasyonun PCP'ün biyolojik gideriminde oldukça etkili bir yöntem olduğu çalışmadan elde edilen sonuçlarla ispatlanmıştır.

4.5 Fenol ve Fenol Bileşiklerinin Aerobik Ayrışması

Armenante, vd., (1999)

İki kademeli anaerobik-aerobik biyolojik proseste 2,4,6-TCP'nin ayrışması araştırılmış ve bu bileşiğin önce 2,4-DCP'e ve daha sonra 4-CP'e dönüştüğü belirtilmiştir. Bu anaerobik aşamadan sonra oluşan 4-CP ikinci kademede aerobik olarak tamamen ayrılmıştır. Sıcaklık ve pH gibi parametrelerin proses içindeki etkileri çalışma kapsamında araştırılmıştır.

Atuanya, vd., (2000)

Bu çalışmada anaerobik-aerobik sistemlerde klorofenollerin ayrışması tekli veya çoklu substrat sistemlerinde araştırılmıştır. 2,4-DCP'ün yukarı akışlı çamur yataklı anaerobik reaktörde %52 oranında, askıda büyüyen aerobik sistemlerde %78 oranında ayrıştığı belirlenmiştir. Anaerobik reaktör çıkışı aerobik reaktöre uygulandığında 2,4-DCP ve KOI giderimi sırasıyla %86 ve %95 olarak belirlenmiştir. Ortama alıştırılmış aerobik kültürlerde fenolün ayrışması 2-CP ve 4-CP; 2,4-DCP ve 2,4,6-TCP sırasıyla gerçekleşmektedir. Aerobik ayrışma sırasında ise bunun tersi 2,4,6-TCP ve 2,4-DCP'ün ilk olarak ayrışmakta olduğu ve daha sonra monoklorofenollerin ayrıştığı belirlenmiştir.

Tuomela, (2002)

Ksenobiyotikler doğada uzun zamanda ayrışamamasına rağmen beyaz-küf mantarlarının ürettiği enzimle kolayca ayrışabilirler. Ksenobiyotikler, klorofenoller, halojenler, humik asitler, klorludioksinler ve furanlar, nitoraromatikler, polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve nitroaromatikler beyaz-küf mantarları tarafından ayrıştırılabilir. Çalışmada PCP topraktan ekstrakte edilerek gaz kromatofide tayin edilmiştir. Toprak-saman karışımıyla *Trametes versicolor* büyütülerek PCP'in 14-23 gün arasında alıştırma döneminden sonra giderimi sağlanmıştır. Beyaz-küf mantarı *Trametes versicolor* PCP'ü verimli şekilde ayrıştırmıştır. Giderim verimi bakımından PCP'nin biyolojik ayrışması 30 günden sonra fazla değişmemiştir. Ayrıca beyaz-küf mantarlarının lignini mikroorganizmalardan daha hızlı ayrıştırabildiği belirlenmiştir.

Melo, vd., (2005)

Çeşitli oksijen seviyelerinde aerobik aktif çamurda fenolün giderimi dönen biyodiskle (RBC) araştırılmıştır. Fenol giderimi dönme hızı, debisi, farklı çözünmüş oksijen miktarları ve farklı fenol konsantrasyonlarında araştırılmış, dönüş hızı ve çözünmüş oksijenin artması ile fenolün ayrışmasının arttığı, akış oranı artıkça ayrışmanın azaldığı ve düşük fenol konsantrasyonlarında biyolojik ayrışmanın daha yüksek verimle gerçekleştiği belirlenmiştir.

Shibata vd, 2006

Bu çalışmada fenol ve fenolün alkil türevlerinin (p-krezol, 4-n-propilfenol, 4-i-propilfenol, 4-n-butilfenol, 4-sec-butilfenol, 4-t-butilfenol, and 4-t-octilfenol) yedi farklı pirinç tarlası toprağında aerobik ve anaerobik ayrışması incelenmiştir. Toprak türleri ve kimyasal yapısı ile biyolojik ayrışma kıyaslanmıştır. Çalışma sonucunda aerobik pirinç tarlası toprağında fenol ve alkil fenollerin yedi gün içinde hızlıca ayrıştığı, düşük nitrat ve demir oksitli bu topraklarda anaerobik şartlarda ise fenol ve p-krezol ve özellikle 4-n-propilfenol'ün ayrıştığı, uzun alkil zincirli ve üçüncü yapıli alkil fenollerin ise anaerobik şartlarda çok az ayrıştığı belirtilmiştir. Aerobik ortamda fenollerin yarılama ömrü 2-19 gün iken anaerobik ortamda 24-260 gündür.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

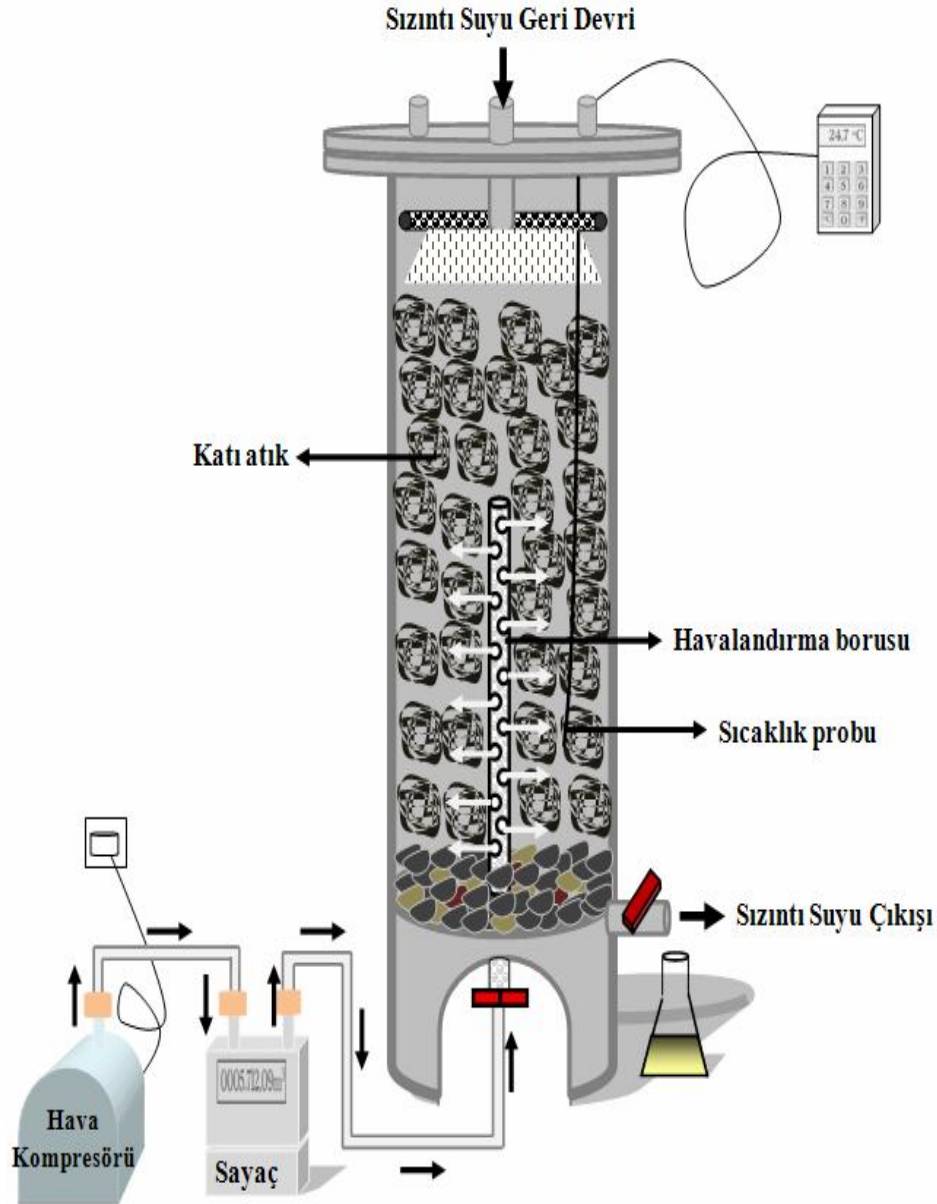
Katı atıkların düzenli depo sahalarında bertarafı ekonomik avantajları sebebiyle en yaygın kullanılan bertaraf yöntemidir. Ancak bu yöntemle depo sahalarının stabilizasyonu saha kapatıldıktan yıllar sonra bile sağlanamadığından atıkların daha hızlı bir şekilde ayrışmasını sağlayacak alternatifler araştırılmaktadır. Bu alternatiflerden bir tanesi de depo gövdesine hava verilerek atıkların aerobik ayrışmasının sağlanması yöntemidir. Aerobik biyoreaktör depo sahaları atık stabilizasyonunun hızlandırılması yanında sızıntı suyu miktarı ve kalitesi üzerinde de olumlu etkileri olduğu bilinmektedir.

Katı atık düzenli depo sahalarından oluşan sızıntı suyu çok sayıda organik ve inorganik kirletici ihtiva etmektedir. Sızıntı suyu içerisinde eser miktarlarda bulunabilen uçucu organik bileşiklerin doğrudan analizi mümkün olmadığından bu tip kirleticilerin özel yöntemlerle oldukça kompleks bir yapıya sahip bu atıksudan ekstrakte edildikten sonra analiz edilmesi gerekmektedir.

Bu çalışmada sızıntı suyu içerisinde bulunması muhtemel olan fenol ve fenol bileşikleri aerobik ve anaerobik depo sahalarından oluşan sızıntı suyundan katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi kullanılarak ekstrakte edilmiş ve gaz kromatografi (GC-FID) cihazı ile tayini gerçekleştirilmiştir. Çalışma kapsamında analizi gerçekleştirilen 24 fenol bileşiğinin aerobik ve anaerobik depo sahası ortamındaki davranışları araştırılmıştır.

5.1 Katı Atık Reaktörleri

Çalışma kapsamında kullanılan laboratuvar ölçekli aerobik ve anaerobik katı atık reaktörleri 40 cm iç çap ve 100 cm yüksekliğe sahiptir. Reaktörlerin detayları şematik olarak Şekil 5.1’de verilmiştir. Reaktörlerden bir tanesi anaerobik (R1) diğeri ise aerobik (R2) şartlar altında ve sızıntı suyu geri devirli olarak işletilmiştir. Aerobik reaktörde uygulanan hava miktarı 0,10 L/dk – kg atık olup, bu değer Sekman (2009) tarafından aerobik depo sahalarında uygulanacak optimum havalandırma miktarı olarak belirtilmiştir.



Şekil 5.1 Çalışmada kullanılan aerobik reaktörlerin şematik gösterimi

Atık gövdesinde havanın homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak maksadıyla aerobik reaktörün orta kısmına 1 cm çapında ve 40 cm yüksekliğinde havalandırma borusu yerleştirilmiştir. Havalandırma işlemi 110 L/dk kapasiteli akvaryum pompası ile zaman ayarlı olarak uygulanmış ve verilen hava miktarı bir sayaç yardımıyla ölçülmüştür. Havalandırma sonucunda atıkların kurummasının engellenmesi ve sıcaklığın kontrol edilmesi maksadıyla sızıntı suyu geri devir uygulaması gerçekleştirilmiştir. Sızıntı suyu geri devir uygulaması atık yüzeyinden yağmurlama metoduyla reaktörlerin kapaklarına yerleştirilen delikli bir T parçası ile gerçekleştirilmiştir. Reaktörlerde atık sıcaklığının kontrol edilmesi maksadıyla sıcaklık probu kullanılmıştır. Reaktör tabanında oluşan sızıntı sularının drenajını sağlamak için 1 cm çaplı delikli borular kullanılmıştır. Bu

drenaj borusunun üzeri atıklar reaktörlere doldurulmadan önce 10–15 cm çakıl tabakasıyla örtülmüştür. Reaktörlerin üst kapağında sızıntı suyu geri devir borusu ve sıcaklık probu yerleştirilmesi için gerekli düzenekler hazırlanmıştır. Reaktörlerin doldurma ve işletme aşamasına ait görüntüler Şekil 5.2 - Şekil 5.5 de verilmiştir.



Şekil 5.2 Anaerobik ve aerobik reaktörlerin genel görüntüsü



Şekil 5.3 Anaerobik ve aerobik reaktörlerin işletme aşamasına ait görüntü



Şekil 5.4 Reaktörlerin iç kısmının görüntüsü



Şekil 5.5 Sızıntı suyu geri devir borusunun (T borusu) ve reaktörün iç kısmının görünüşü

5.2 Reaktörlere Depolanan Atıkların Miktar ve Bileşenleri

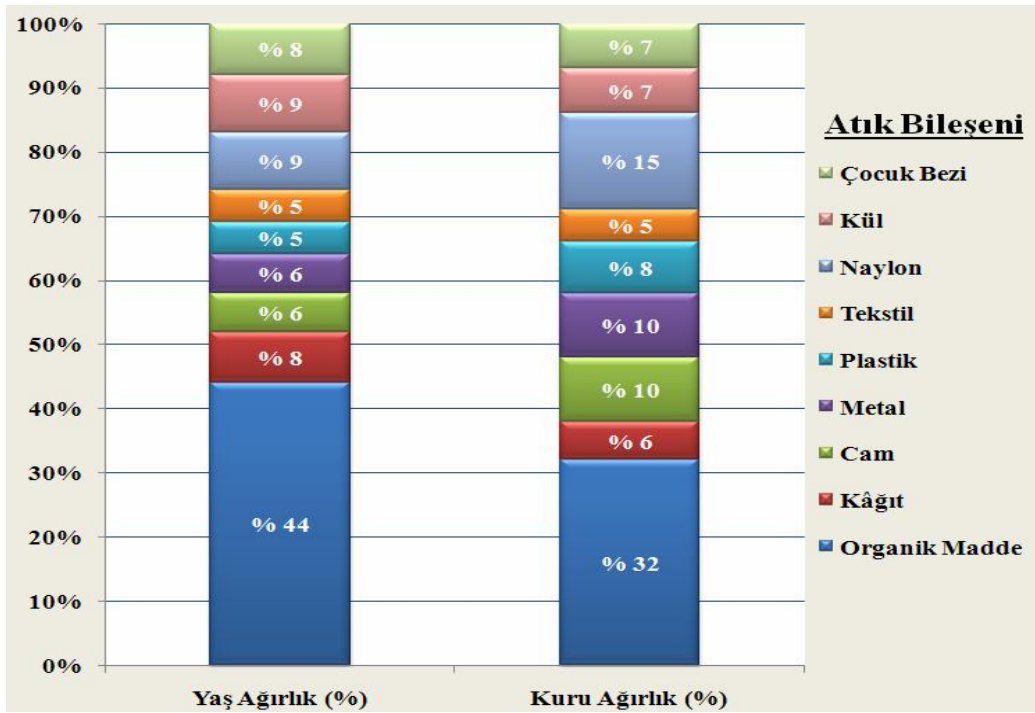
Katı atıklar, bileşenleri bakımından çok büyük farklılıklar gösteren heterojen karışımlardır. Katı atık bileşenlerinde gözlenen büyük farklılıklara rağmen, atıkları oluşturan en büyük bileşenin organik maddeler olduğu söylenebilir. Atık bileşenleri katı atık depo sahalarında ayrışmayı etkileyen en önemli faktörlerden biridir ve atık stabilizasyon hızı üzerinde de önemli etkileri vardır.

Bu çalışmada İstanbul'un Avrupa yakasını temsil eden katı atıklar kullanılmıştır. İstanbul'un Avrupa Yakasında oluşan katı atıkların depolandığı Odayeri katı atık düzenli depolama sahasında depolanan atıklar üzerinde daha önce yapılmış olan madde grubu analizi sonucunda her bir madde grubunun toplam atık kütlesi içerisindeki oranı yaş ve kuru ağırlık bazında belirlenmiştir. Yapılmış olan bu analiz sonuçlarına göre reaktörlere doldurulan atık bileşenleri Şekil 5.6'de verilmiştir (Demir, vd., 2004). Şekil 5.6'dan organik atıkların (yemek atıkları, meyve sebze atıkları, vs.) önemli bir yüzde

oluşturduğu görülmektedir. Reaktörlere doldurulan atık miktarları yaklaşık olarak birbirine eşit ve ortalama 20 kg'dır.

5.3 Deneysel Çalışmalar

Bu çalışmada, atıkların aerobik ve anaerobik ayrışması sırasında oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin tayini için 150 günlük işletme sonucunda elde edilen sonuçlara yer verilmiştir. Çalışma kapsamında sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin belirlenmesinde uygulanan katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi ve uygulanan analitik yöntemler aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 5.6 Reaktörlere depolanan atıkların ıslak ve kuru bazdaki bileşenleri

5.3.1 Katı faz mikroekstraksiyon yöntemi (SPME)

Sızıntı suyunda fenoller gibi organik kirleticilerin tayini diğer su ve atıksu analizlerine göre daha zordur. Bu durum sızıntı suyunun kompleks yapısından ve içerdiği humik ve fulvik asitler ile tuz konsantrasyonlarının yüksek olmasından ve bunların girişimlere sebep olmasından ileri gelmektedir. Ayrıca söz konusu kirleticiler çok değişik konsantrasyonlarda bulunabileceğinden uygulanacak yöntemin çok geniş bir konsantrasyon aralığında etkili olması gerekmektedir.

Sıvı numunelerde fenollerin tayini genel olarak sıvı-sıvı ekstraksiyonundan sonra ECD veya FID detektöre sahip gaz kromatografi cihazı ile gerçekleştirilmektedir. Sızıntı suları, girişimlerin analizlerinden kaçınmak için spesifik ekstraksiyon prosedürleri gerektiren yüksek organik madde içerikli kompleks sıvılardır. Çünkü klorofenoller asidik ve polarite koşullarında farklı davranış göstermekte ve sızıntı suyu ile kirleticiler arasında farklı etkileşimler oluşmaktadır. Bazı çalışmalar sıvı-sıvı ekstraksiyonun yerine sulu örneklerde klorofenollerini ekstrakte etmek için katı faz mikroekstraksiyon (SPME) tekniğini alternatif olarak tanımlamışlardır. SPME metodu, hızlı bir metottur ve solvent kullanılmaz. Bazı araştırmacılar, atıksu, su numuneleri, standart karışım ve sulu örneklerde düşük pH seviyelerinde tuza doymuş koşullarda fenolün SPME ile analizini çalışmışlardır (Buchholz ve Pawliszyn, 1994; Bartak ve Cap, 1997; Llompарт, vd., 1999; Alpendurada, 2000). Sızıntı suyu gibi kompleks matrislerde ise klorofenoller bazı araştırmacılar tarafından belirlenmiştir (Ribeiro, vd., 2002; Lee vd., 1998). Diğer taraftan Lee, vd., sızıntı suyunda beş klorofenolün hesaplanması için GC-MS ile SPME'yi geliştirmişlerdir. SPME deneysel prosedür poliakrilat kaplı fiberle 40 dakika ekstraksiyon süresince pH 1'de optimize edilmiştir. Ribeiro et al, sızıntı suyundaki farklı fizikokimyasal özellikler ile birçok sayıda klorofenol türevlerini SPME ve GC-MS gibi son analitik tekniklerle test etmişlerdir. Çeşitli çalışmalar göstermiştir ki fenoller, iyi geri kazanım ve $\mu\text{g/l}$ seviyesinin de altında algılama limitleriyle SPME ile ekstrakte edilebilir. Ribeiro et al., sızıntı suyunun içerdiği fenol ve 13 klorofenolün belirlenmesi için SPME'yi araştırmıştır. SPME ile poliakrilat fiber (PA) ve 0,005–2,5 $\mu\text{g/l}$ aralığında algılama limitleri ve % 10'un altında çoğalabilirliği ile iyi sonuçlar gözlenmiştir.

Bu zamana kadar birçok literatür çalışması depo sahalarından kaynaklanan sızıntı sularının karakterize edilmesi için, toplam organik madde içeriği, ağır metal ve azot konsantrasyonlarına yoğunlaşmıştır. Bununla birlikte, yüksek toksisitelerinin sebep olduğu daha önemli sağlık etkilerine rağmen diğer kirleticilerle kıyaslandığında birincil kirleticilerin konsantrasyonları düşüktür.

SPME yöntemi, numunelerin düşük pH'da ($\text{pH} < 2$) doymuş tuz ortamında klorofenollerin 40 °C'de 750 rpm'de karıştırılarak 85 μm Poliakrilat (PA) Fiber içerisinde tutulması esasına dayanır. Klorofenollerin SPME yöntemi ile ekstraksiyonunda katı faz olarak Poliakrilat fiber kullanılmış, numunelerin pH'sı H_2SO_4 ile düşürülmüş ve numunelerin doymuş hale getirilmesi işlemi genellikle Na_2SO_4 ile gerçekleştirilmiştir. PA fiberin temizlenmesi işlemi 1 saat süre ile 250 °C'de

gerçekleştirilmiş ve bu işlem her deneyin sonunda tekrarlanmıştır. Ekstraksiyon işlemi tamamlandıktan sonra Gaz kromatografa (Varian 3900 Model GC/FID; 0,25mm×30m×0,25µm kolon) enjeksiyon işlemi gerçekleştirilmiş ve sızıntı suyundaki klorofenoller belirlenmiştir. Katı faz Mikro Ekstraksiyon Düzeneği Şekil 5.7’de verilmiştir.

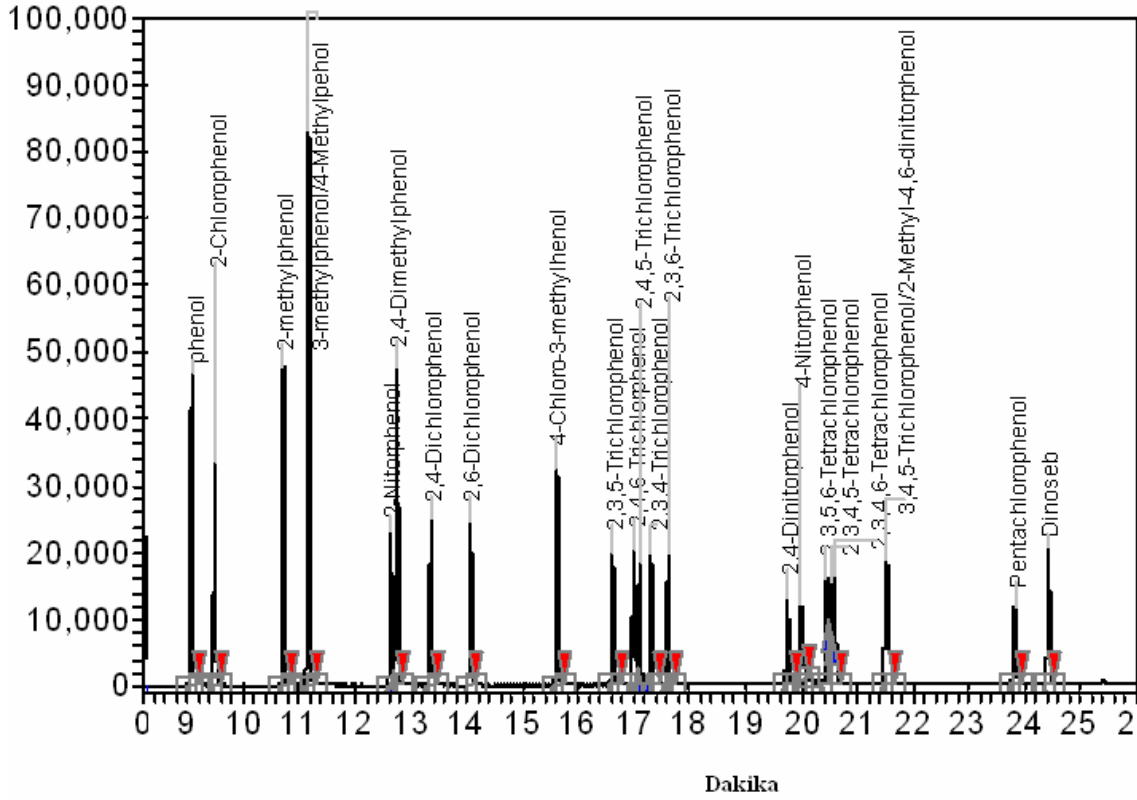


Şekil 5.7 Katı faz mikroekstraksiyon düzeneği

5.3.2 Kullanılan malzemeler ve analiz yöntemleri

Klorofenollerin belirlenmesi için 24 adet fenol türü içeren isopropil alkol içerisinde her bileşenin konsantrasyonu 500 µg/ml olan kalibrasyon karışımı kullanılarak GC/FID yardımıyla kalibrasyon kromatogramı elde edilmiştir. GC/FID’de 10 ml/dk helyum taşıyıcı gaz, enjeksiyon ve dedektör sıcaklıkları sırasıyla 250 ve 320 °C olarak belirlenmiş ve sıcaklık programı 6 °C/dak lık hızla 280 °C’ye kadar artırılarak bu sıcaklıkta 5 dakika bekletilmiştir. Kalibrasyon işlemi için EPA 8040A fenol kalibrasyon karışımı kullanılmıştır. Bu kalibrasyon karışımı izopropil alkol içerisinde her birinin konsantrasyonu 500 µg/l olan 24 fenol türü içeren bir standarttır (SUPELCO). Sızıntı

suyu ile aynı şartlarda ekstrakt edilen fenollerin kalibrasyonu için elde edilen pikler Şekil 5.8’de verilmiştir. Her bir bileşen için elde edilen pik alanların %’si ile sızıntı suyu için elde edilen pik alanları karşılaştırılarak klorofenol konsantrasyonları belirlenmiştir.



Şekil 5.8 Standard karışım için elde edilen GC/FID kromatogramı

6. SONUÇLAR VE YORUMLAR

Bu çalışmada katı atıkların düzenli depo sahalarında aerobik ve anaerobik ayrışması sırasında oluşan sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşiklerinin değişimi laboratuvar ölçekli reaktörlerde incelenmiştir. Bu çalışmada, Sekman (2009) tarafından aerobik depo sahalarında atıkların ayrışması için gerekli olan optimum hava miktarının tesbiti amacıyla gerçekleştirilen çalışmada kullanılan reaktörlerden alınan sızıntı suyu numuneleri kullanılmıştır.

6.1 Sızıntı Suyu Karakterizasyonu

Sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin miktarlarına geçmeden önce her iki reaktörde ayrışma safhalarının ve reaktörlerden oluşan genel sızıntı suyu karakteristiklerinin anlaşılması amacıyla Sekman (2009) tarafından verilen sızıntı suyu bileşenleri aşağıda kısaca özetlenmiştir. Aerobik ve anaerobik reaktörlerde çalışmanın gerçekleştiği 150 gün boyunca elde edilen deneysel sonuçlar sırasıyla Çizelge 6.1 ve Çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 Aerobik reaktörde 150 gün boyunca tespit edilen sızıntı suyu bileşenleri

Bileşik	Depolamanın başlangıcından itibaren geçen süre (gün)					
	1	15	57	78	108	141
pH	4,9	6,2	8,0	7,9	8,3	8,2
Alkalinite, mg/L CaCO ₃	1360	8000	6880	7000	4440	5280
İletkenlik, ms/cm	18.85	22,6	19,3	16,4	12,3	12,8
Klorür, mg/L	1420	2159	2699	2939	3120	2820
TKN, mg/L	1243	1865	1473	963	420	655
NH ₃ -N, mg/L	353	946	1019	616	162	129
KOİ, mg/L	45.896	45.055	9299	4976	2945	5313
BOİ, mg/L	33.200	36.500	8400	1350	700	400
BOİ/KOİ	0,72	0,81	0,90	0,27	0,24	0,08

Çizelge 6.2 Anaerobik reaktörde 150 gün boyunca tespit edilen sızıntı suyu bileşenleri

Bileşik	Depolamanın başlangıcından itibaren geçen süre (gün)					
	1	15	57	78	108	141
pH	4,8	6,2	5,4	5,5	5,6	6,2
Alkalinite, mg/L CaCO ₃	140	8800	5560	7320	6680	8260
İletkenlik, ms/cm	17,9	21,5	23,9	22,5	22,4	25,4
Klorür, mg/L	2120	2939	2659	2359	2419	2640
TKN, mg/L	1260	1674	2744	2783	2940	2794
NH ₃ -N, mg/L	347	941	1361	1389	1732	1361
KOİ, mg/L	46896	58.390	67.470	86.390	94.555	91.815
BOİ, mg/L	24.200	42.333	50.000	48.000	50.000	52.000
BOİ/KOİ	0,52	0,73	0,74	0,56	0,53	0,57

pH

Aerobik reaktörde ilk yapılan ölçümde pH değeri 5'in altında olmasına rağmen hızlı bir şekilde artarak mikroorganizmalar için gerekli olan nötr değerlere kısa sürede ulaşılmıştır. Depolamadan yaklaşık 60 gün sonra çalışma sonuna kadar pH değerleri 7-8,3 arasında değişmiştir.

Anaerobik reaktörde pH çalışma süresince 4,8-6,2 aralığında ölçülmüştür. Bu durum anaerobik reaktörde anaerobik metan oluşum safhasının henüz meydana gelmediğini ve ayrışmanın asit oluşum safhasında devam ettiğini göstermektedir.

Alkalinite

Biyolojik sistemlerde alkalinite, ayrışma için gerekli pH değerinin istenen seviyenin altına düşmesine yol açan uçucu ve diğer asitlerin tamponlanma kapasitesini göstermektedir. Alkalinitenin temel bileşenleri bikarbonat (HCO₃⁻), karbonat (CO₃⁻) ve hidroksil (OH⁻)'dir. Bu bileşenler mineral kaynaklı olabileceği gibi, organik maddelerin mikrobiyal ayrışmasının bir ürünü olan CO₂'ten de kaynaklanabilir.

Anaerobik sistemlerde optimum metan oluşumu için gerekli toplam alkalinite değeri 2000–3500 mg/L CaCO₃'tır (Öztürk, 1999). Buna göre atıkların ayrışması için gerekli olan toplam alkalinitenin çalışma süresince tüm reaktörlerde mevcut olduğu görülmektedir.

İletkenlik

Suyun elektrik iletkenliği, iyonik gücünün bir fonksiyonudur. Çözünmüş katı madde konsantrasyonlarının belirlenmesi için suyun elektrik iletkenliği ölçülerek yaklaşık bir tahminde bulunulabilir.

Kylefors ve Lagerkvist (1997) tarafından gerçekleştirilen istatistiksel bir çalışmada asidojenik fazdan metanojenik faza geçiş sırasında sızıntı suyunun iletkenliğin azalacağı belirtilmiştir. Reaktörlerde oluşan sızıntı sularında iletkenlik parametresinin zamanla değişiminden görüldüğü gibi anaerobik reaktörde metan safhasına henüz ulaşamadığından sızıntı suyunun iletkenlik değeri çalışma süresince aerobik reaktöre göre daha yüksek değerlerde ve 20–25 ms/cm olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörde ise depolamadan yaklaşık 75 gün sonra iletkenlik değerleri azalmaya başlamış ve 15 ms/cm değerinin altında tespit edilmiştir.

Klorür

Klorür biyolojik ayrışmaya karşı dirençli bir madde olduğundan, klasik anaerobik depo sahalarında genellikle sızıntı suyunda seyrelme olup olmadığını belirlemek maksadıyla kullanılırken, aerobik ayrışmada ise CO₂ ve H₂O ile birlikte ayrışmanın temel ürünleri arasında yer almaktadır (USEPA, 2004).

Aerobik ve anaerobik reaktörlerde klorür konsantrasyonlarının zamanla değişimleri incelendiğinde anaerobik reaktörde klorür konsantrasyonunda zamanla önemli bir değişiklik meydana gelmediği ve çalışma süresince 2500 mg/L civarında belirlendiği görülmektedir. Aerobik reaktörde ise klorür konsantrasyonu depolamadan yaklaşık 75 gün sonra 3000 mg/L değerinin üzerinde tespit edilmiştir.

Toplam Kjeldahl azotu (TKN) ve amonyak azotu (NH₃-N)

Depo sahalarında proteinler ve aminoasitlerin ayrışması sonucu ortaya çıkan amonyak sızıntı suyunda azotun büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Yapılan çalışmalarda amonyak konsantrasyonlarının sızıntı suyunda 500–1000 mg/L arasında değiştiği ve bu konsantrasyonlarda zamanla önemli bir değişimin meydana gelmediği belirlenmiştir (Kjeldsen, vd, 2002).

Çalışma süresince anaerobik reaktörde TKN konsantrasyonu 2500–3000 mg/L seviyelerinde, NH₃-N konsantrasyonu ise 1500 mg/L seviyelerinde belirlenmiştir. Amonyakın metanojenik şartlar altında giderimi mümkün olmadığından, atıkların

anaerobik depo sahalarında ayrışması sonucu oluşan sızıntı suyunda amonyak konsantrasyonlarının zamanla çok önemli bir değişikliğe uğramadığı söylenebilir.

Aerobik reaktörde amonyak konsantrasyonunun anaerobik reaktörden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Çalışma sonunda aerobik ve anaerobik reaktörlerde ölçülen nihai amonyak konsantrasyonları sırasıyla 129 ve 1361 mg/L olarak tespit edilmiştir. Aerobik reaktörlerde amonyak konsantrasyonlarının daha düşük olmasının sebebi, ortamda oksijenin mevcut olması dolayısı ile amonyağın nitrifikasyon yoluyla nitrata dönüşmesidir.

KOI

Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), organik madde muhtevasının oksijen eşdeğerinin bir ölçüsüdür. Aerobik reaktörde depolamanın başlangıcında 45.000 mg/L olarak tesbit edilen KOİ konsantrasyonu, organik maddenin hızla ayrışması sonucunda depolamadan yaklaşık 60 gün sonra 9.000 mg/L seviyelerine, çalışma sonunda ise 5000 mg/L seviyelerine kadar düşmüştür.

Anaerobik reaktörde ise hidroliz kademesinde zor ayrışabilen organik maddelerin daha kolay ayrışabilir forma dönüşmesinden dolayı KOİ konsantrasyonu çalışma süresince artarak 95.000 mg/L civarında tespit edilmiştir. Depolamanın ilk safhasında sızıntı suyu muhteviyatındaki organik kirletici konsantrasyonlarının yüksek olması, ayrışmanın kompleks organiklerin suda iyi çözünen organik asitlere dönüştüğü birinci anaerobik ayrışma safhasında (asit safhası) olduğunu göstermektedir.

BOİ

Biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ), bir numunedeki organik maddenin biyolojik olarak ayrışabilirliğini temsil etmektedir. KOİ'dekine benzer şekilde aerobik reaktörde BOİ konsantrasyonundaki azalma hızlı bir şekilde gerçekleşirken anaerobik reaktörde henüz bu azalma eğilimi gözlenmemiştir.

BOİ/KOİ oranı atıkların stabilizasyonun bir göstergesi olarak kullanılabilir ve bu oran ne kadar düşükse atıkların da o derece stabil olduğu söylenebilir (Reinhart ve Townsend, 1998). Çalışma sonucunda aerobik reaktörde BOİ/KOİ oranı 0,10'un altında tesbit edilmişken aynı süre sonunda anaerobik reaktörde bu oran 0,55 civarında tesbit edilmiştir. Bu da anaerobik reaktörde oluşan sızıntı suyunda biyolojik olarak ayrışabilir organik madde konsantrasyonunun oldukça yüksek değerlerde olduğunu bir göstergesidir.

6.2 Sızıntı Suyunda Fenol Bileşikleri

Depo sahalarında bulunan fenol içerikli maddelerin ayrışmasıyla sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşikleri oluşur (Karlsson, 2000; Reitzel ve Ledin, 2002; Baun vd, 2004). Çizelge 6.3 ve Çizelge 6.4’de aerobik ve anaerobik reaktörlerde zamana bağlı olarak fenol ve fenol bileşiklerinin konsantrasyonları verilmiştir.

Fenol

Katı atık depo sahalarında fenol, fenol içeren endüstriyel atıkların veya fenolik bileşikler içeren kimyasal atıkların evsel katı atıklarla birlikte depolanması sonucu sızıntı suyunda bulunur. Fenol diğer fenolik bileşiklerin gerek aerobik gerekse anaerobik olarak en fazla redüklenmiş halini oluşturmaktadır. Bundan sonra ortaya çıkan fenol maruz kalınan biyolojik ayrışma prosesine bağlı olarak aerobik ortamlarda su ve karbondioksite, anaerobik ortamlarda karbondioksit ve metana dönüşmektedir.

Anaerobik reaktörde depolamanın başlangıcında 11,84 µg/L konsantrasyonunda tesbit edilen fenol konsantrasyonu diğer fenol bileşiklerinin indirgenmesi ve meydana gelen çözünme sebebiyle zamanla hızlı bir şekilde artarak 78 gün sonunda maksimum konsantrasyonu olan 5960 µg/L değerine ulaşmıştır. Anaerobik reaktörde metan safhasının çalışma süresince başlamamış olması ve ayrışmanın 150 gün boyunca asit safhasında seyretmesi sebebiyle fenol konsantrasyonu yüksek değerlerde tesbit edilmiştir. Aerobik reaktörde ise başlangıç aşamasında depolamadan 15 gün sonra maksimum değeri olan 3480 µg/L konsantrasyonuna ulaşmış ve bundan sonra hızla azalarak depolamadan yaklaşık 150 gün sonra ölçüm limtlerinin altında tesbit edilmiştir.

Bu sonuçlara göre fenolün aerobik ortamda anaerobik ortama göre çok daha hızlı bir şekilde ayrıştığı ve bunun sonucu olarak aerobik depo sahalarında fenol konsantrasyonunun kısa sürede yüzeysel ve yeraltı sularını tehdit edecek konsantrasyon değerlerinin altına ulaştığı tesbit edilmiştir. Literatürde yapılmış olan çalışmalarda fenolün anaerobik ortamda da giderilebileceği (Gonzola vd, 2007), ancak aerobik ortamda anaerobik şartlara göre fenol gideriminin daha hızlı gerçekleştiği belirtilmiştir (Shibata, vd., 2006).

Çizelge 6.3 R1 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin zamanla değişimi (µg/L)

Bileşik	Depolamanın başlangıcından itibaren geçen süre (gün)					
	1	15	57	78	108	141
Phenol	11,84	4927,1	2010	5960	4079,08	1570,09
2-Chlorophenol	9,70	563,2	1067,4	1231	1243,06	1093,00
2-Methylphenol	1,14	0,97	2,87	0,50	0,86	ND
3-Methylphenol ve 4-Methylphenol	1,68	18,53	123,45	17,86	46,22	27,17
2-Nitrophenol	1,63	172,73	ND	0,55	0,60	0,58
2,4-Dimethylphenol	3,71	ND	ND	ND	ND	ND
2,4-Dichlorophenol	1,39	654,59	1333	1461	962,83	268,07
2,6-Dichlorophenol	1,28	ND	6,27	6,15	0,75	1,90
4-Chloro-3-Methylphenol	10,13	5,37	6,70	10,7	13,07	1,72
2,3,5-Trichlorophenol	1,08	26,31	10,03	9,58	9,22	9,28
2,4,6-Trichlorophenol	223,35	88,09	74,2	51,99	46,16	ND
2,4,5-Trichlorophenol	ND	ND	ND	ND	ND	3,21
2,3,4-Trichlorophenol	1,38	7,51	8,04	3,02	3,29	1,08
2,3,6-Trichlorophenol	25,25	6,05	3,63	5,93	4,65	ND
2,4-Dinitrophenol	9,68	ND	ND	ND	ND	ND
4-Nitrophenol	3,77	ND	0,78	0,94	0,75	ND
2,3,5,6-Tetrachlorophenol	2,08	20,58	1,57	ND	1,04	4,80
2,3,4,5-Tetrachlorophenol	3,37	ND	ND	ND	ND	ND
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	2,20	1,43	2,65	ND	0,54	1,13
3,4,5-Trichlorophenol ve 2-Methyl-4,6-Dinitrophenol	11,65	2,20	ND	ND	ND	ND
Pentachlorophenol	2,44	3,81	13,13	ND	3,03	ND
Dinoseb	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Çizelge 6.4 R2 reaktöründe oluşan sızıntı suyunda fenol bileşiklerinin zamanla değişimi (µg/L)

Bileşik	Depolamanın başlangıcından itibaren geçen süre (gün)					
	1	15	57	78	108	141
Phenol	53,27	3480	166	1,96	6,67	ND
2-Chlorophenol	1,85	539,66	2,53	0,55	1,76	ND
2-Methylphenol	ND	0,78	ND	ND	ND	ND
3-Methylphenol ve 4-Methylphenol	0,78	171,8	29,54	0,85	ND	0,56
2-Nitrophenol	0,64	296,19	ND	ND	ND	ND
2,4-Dimethylphenol	ND	1,18	0,5	0,51	ND	ND
2,4-Dichlorophenol	0,97	2696,4	2,72	1,17	ND	ND
2,6-Dichlorophenol	ND	14,32	1,23	1,00	ND	ND
4-Chloro-3-Methylphenol	3,31	3,20	1,09	0,78	ND	ND
2,3,5-Trichlorophenol	1,11	7,23	1,57	3,06	ND	ND
2,4,6-Trichlorophenol	152,79	32,64	31,9	34,15	ND	ND
2,4,5-Trichlorophenol	ND	4,40	1,00	3,90	ND	2,86
2,3,4-Trichlorophenol	1,08	3,66	ND	2,94	ND	ND
2,3,6-Trichlorophenol	ND	2,57	2,18	4,75	ND	ND
2,4-Dinitrophenol	1,04	10,51	1,06	0,50	ND	ND
4-Nitrophenol	1,64	ND	ND	1,63	ND	ND
2,3,5,6-Tetrachlorophenol	2,07	6,51	2,55	6,45	17,70	0,67
2,3,4,5-Tetrachlorophenol	0,75	ND	ND	5,97	ND	ND
2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0,71	12,64	9,76	11,36	7,05	6,32
3,4,5-Trichlorophenol ve 2-Methyl-4,6-Dinitrophenol	0,5	3,07	ND	2,74	ND	ND
Pentachlorophenol	2,33	16,85	8,71	14,37	15,33	2,33
Dinoseb	ND	ND	ND	ND	ND	ND

2-Klorofenol

Anaerobik ortamda klorofenollerin mineralizasyonu klorofenol bileşiğinin fenole deklorinasyonu ile başlar ve metan ve karbondioksit oluşumu ile son bulur. Ayrışma mikrobiyal yapı ve çevresel faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Ortamda mikroorganizmaların kullanabileceği başka bir karbon kaynağı mevcut olduğunda mikroorganizmalar ayrıştırılması daha kolay bu bileşikleri kullandığından klorofenol bileşiklerinin ayrışması uzun sürmektedir. Armenante, vd., (1999), yüksek klorlu bileşiklerin deklorinasyonu için anaerobik ortamların oldukça verimli olduğunu ancak klorofenol bileşiklerinin daha az klorlu hale gelmeleri ile deklorinasyonun yavaşladığını bildirmişlerdir. Aerobik ortamda ise bu durumun tersi söz konusudur ve aerobik mikroorganizmalar mono- ve diklorlu bileşikleri metabolize edebilirken daha yüksek klorlu bileşiklerde verim daha düşüktür.

Bu çalışmada anaerobik reaktörde 2-CP konsantrasyonu çalışma süresince 1000 µg/L konsantrasyonlarında ölçülmüştür. Anaerobik metanojenik safhanın başlamamış olması bu bileşiğin ayrışmamasının sebebi olarak açıklanabilir. Aerobik reaktörde ise sızıntı suyunda en yüksek 2-CP konsantrasyonu depolamadan 15 gün sonra tesbit edilmiş ve daha sonra hızla azalarak 150 gün sonunda ölçüm limitlerinin altında tesbit edilmiştir.

Peter ve Suresh (2009) tarafından yapılan çalışmada da 2-klorofenolün aerobik şartlarda tamamen giderilebileceği belirtilmiştir.

2-Metilfenol, 3-Metilfenol ve 4-Metilfenol (o-, m-, p-cresol)

2-metilfenol, 3-metilfenol ve 4-metilfenol toluenin ayrışması sonucu ortaya çıkan ara ürünlerdir. Toluene, endüstriyel bir katkı maddesi ve solvent olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Kresoller ayrıca diğer kimyasalların çözünmesi amacıyla, dezenfeksiyonda ve haşere ilaçlamalarında kullanılmaktadırlar. Kresol çözeltileri bunun dışında fotoğraf atıksuları içerisinde de bulunabilirler.

Toluene ve buna bağlı olarak ortaya çıkan ara ürünlerin aerobik ve anaerobik giderimi mümkündür. Toluenein biyolojik ayrışması üzerine literatürde yapılmış olan çalışmalarda ayrışmanın gerek aerobik gerekse anaerobik ortamlarda farklı yollarla gerçekleştiği belirtilmiştir (Shinoda, vd., 2004; Khoury, vd., 1992).

Anaerobik reaktörde oluşan sızıntı suyunda 2-metilfenol konsantrasyonu ayrışmanın her aşamasında çok düşük değerlerde olup genel olarak 1 µg/L'nin altında tesbit edilmiştir. aerobik reaktörde ayrışma prosesi çok daha hızlı gerçekleştiğinden analizi yapılan 6 numunenin sadece 1 tanesinde ve 1 µg/L'nin altında 2-metilfenol belirlenmiştir.

3- ve 4-metilfenol'ün kalibrasyon için kullanılan kromatogramda aynı sürede pik vermesi iki bileşiğin bu çalışmada ayrı ayrı tayinini imkansız hale getirmiştir. Üretici firma tarafından verilen kalibrasyon kromatogramında da durum aynı alıp deneysel bir hata olmadığı buradan anlaşılmaktadır. 3- ve 4-metilfenolün gerek aerobik gerekse anaerobik ortamlardaki davranışı benzer özellikler göstermektedir. Aerobik reaktörde 78. günde yapılan ölçümde 0,85 µg/L konsantrasyonu belirlenmiş ve daha sonra tesbit edilememiştir. Anaerobik reaktörde ise 3- ve 4-metilfenol konsantrasyonları azalma eğilimindedir.

Nitrofenoller (2-NP, 4-NP, 2,4-DNP)

Nitroaromatik bileşikler pek çok pestisit, boya, patlayıcı madde ve solventlerde bulunurlar. Bu yaygın kullanım alanlarından dolayı nitroaromatik bileşikler toprak, su ve havadaki kirleticiler arasında yer almaktadırlar. 4-NP (PNP),'ün en önemli kaynağı ticari olarak kullanılan metilparation veya paration pestisitlerinin hidrolizidir. Bunun dışında ilaç, plastik, boya ve patlayıcı imalatında kullanılmaktadır (Tremp, vd., 2004). Bu yaygın kullanımları ve çevreye etkileri sebebiyle nitrofenoller USEPA tarafından öncelikli kirleticiler arasında gösterilmiştir (Callahan, vd., 1979).

Nitrofenollerin anaerobik ayrışması sonucunda nitro-grubunun bir amino-grubuna dönüştüğü ifade edilmektedir. Uberoi ve Bhattacharya (1997) anaerobik şartlar altında nitrofenollerin kolay ayrışmadığını ve 4-NP'ün metan bakterileri üzerinde toksik etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Bunu dışında bazı çalışmalarda nitrofenollerin anaerobik ortamlarda 7-10 günlük sürelerde ayrıştığı belirtilmiştir. Nitrofenollerin aerobik ayrışması için bir alıştırma safhasının gerekli olduğu ve birkaç günlük alıştırma evresinden sonra nitrofenollerin tamamen ayrıştığı ifade bildirilmektedir. Ayrıca mikroorganizmalar için ortamda başka bir substratın bulunması da ayrışma hızını arttırmaktadır (Uberoi ve Bhattacharya, 1997).

Hem aerobik hem de anaerobik reaktörde 2-NP konsantrasyonu depolamadan 15 gün sonra maksimum değerine ulaşarak sırasıyla 296 ve 172 µg/L olarak belirlenmiştir. Aerobik reaktörde bu tarihten sonra alınan numunelerde 2-NP konsantrasyonu ölçüm

limitlerinin altında belirlenmiştir. Anaerobik reaktörde ise hızla azalmış ve diğer tüm ölçümlerde 1 µg/L değerinin altında belirlenmiştir.

Aerobik reaktörde 2,4-DNP ve 4-NP konsantrasyonu 2-NP'dekine benzer şekilde bir değişiklik göstermiş ve kısa bir alıştırma evresinden sonra aerobik mikroorganizmaların nitrofenol bileşiklerini tamamen oksitlediği belirlenmiştir. Anaerobik şartlar altında 2,4-DNP önce 2-amino,4-NP grubuna, 4-NP ise 4-Aminofenol bileşiğine dönüşmekte daha sonra bu bileşikler metan ve karbondioksit dönüştürülmektedir. Bu sebeple sızıntı suyunda en uzun süre bulunan nitrofenol bileşiği 4-NP olarak belirlenmiştir. Anaerobik reaktörde metan safhasına ulaşılmadığı halde oluşan sızıntı suyunda nitrofenollerin ölçüm limitlerinin altında olması bu bileşiklerin ara ürünlere dönüştüğünü göstermektedir.

2,4-Diklorofenol

2,4-DCP fenolün klorlu bir türevi olup herbisit üretiminde ara ürün olarak kullanılmaktadır. 2,4-DCP deri tarafından kolayca absorbe edilebilir ve yüksek konsantrasyonlarda maruz kalınması ölümcül olabilir. 2,4-DCP biyolojik ayrışma sırasında önce 4-CP'e ve daha sonra da metabolik nihai ürünlere dönüşür (Häggbloom ve Young, 1990).

Aerobik reaktörde depolamadan 15 gün sonra 2,4-DCP konsantrasyonu 2700 µg/L olarak tesbit edilmiş ve bu aşamadan sonra hızla ayrışarak 100 gün sonra ölçüm limitlerinin altında tesbit edilmiştir. Anaerobik reaktörde ise 2,4-DCP konsantrasyonu depolamadan 100 gün sonra bile 1000 µg/L civarında tesbit edilmiş olup kısmen bir azalma görülse de sızıntı suyunda önemli sayılabilecek konsantrasyonda mevcut olduğu görülmüştür. 2,4-DCP konsantrasyonundaki bu azalma 2,4-DCP'ün 4-CP'e dönüşümünden kaynaklanmaktadır. Häggbloom ve Young tarafından yapılmış olan çalışmada da 2,4-DCP, anaerobik ortamda diğer klorofenol bileşikleri arasında en düşük ayrışma hızına sahip olan bileşen olduğu tesbit edilmiştir.

2,6-Diklorofenol

2,6-DCP, 2,4-DCP ve 3,4-DCP'ün bir izomeridir. 2,4-DCP'ün aksine anaerobik ortamda 2,6-DCP önce 2-CP'e ve daha sonra fenol ve metabolik nihai ürünlere dönüşmektedir (Häggbloom ve Young, 1990).

Aerobik reaktörde 2,6-DCP konsantrasyonu analizi gerçekleştirilen 6 numuneden 3 tanesinde tesbit edilmiş ve elde edilen maksimum konsantrasyon 14,32 µg/L olduğu

belirlenmiştir. Bunun dışında 2,6-DCP'ün aerobik ortamda tamamen ayrıştığı söylenebilir. Anaerobik ortamda 2,6-DCP konsantrasyonu depolamanın başlangıcından itibaren artarak 57. günde maksimum değeri olan 6 µg/L seviyelerine ulaşmıştır. Bu aşamadan sonra anaerobik reaktörde de 2,6-DCP konsantrasyonu azalmış ve çalışma sonucunda 1,9 µg/L olarak belirlenmiştir.

2,6-DCP'ün anaerobik ortamda giderilmesi bu bileşiğin önce 2-CP ve daha sonra da fenole indirgenmesi sonucu gerçekleşmektedir. Bu durum fenol ve 2-CP konsantrasyonlarındaki artıştan da görülebilmektedir.

Triklorofenoller (TCP)

Genel olarak klorofenol bileşikleri endüstriyel atıklarda bulunur ve bu bileşikler toksik etki gösterirler. Klorofenollerin toksik özellikleri klorinasyon seviyelerine bağlı olarak artmaktadır. Triklorofenollerin 6 değişik izomeri mevcuttur ve bunlar 2,3,5-TCP, 2,4,6-TCP, 2,4,5-TCP, 2,3,4-TCP, 2,3,6-TCP, ve 3,4,5-TCP olarak sıralanabilir. Bunlar arasında 2,4,5- ve 2,4,6-izomerleri öncelikli kirleticiler listesinde yer alırken geriye kalanlar tehlikeli maddeler olarak sınıflandırılmışlardır (Kharune, vd., 2002). Triklorofenoller anaerobik şartlarda mono- veya di-klorofenollere dönüşürler ve bunların anaerobik olarak tam mineralizasyonu mümkün olmamaktadır. Ancak triklorofenollerin anaerobik ayrışması sonucu oluşan mono- ve di-klorofenoller aerobik bakteriler vasıtasıyla aromatik halkanın oksidasyonu sonucu ayrışırlar. Aerobik şartlarda ise triklorofenollerin kısa sürede tam oksidasyonunun mümkün olduğu yapılan çalışmalarda belirtilmiştir (Kharune, vd., 2002).

Anaerobik reaktörde triklorofenol bileşiklerinin değişimi incelendiğinde bu bileşiklerden hiçbirinin tam olarak mineralizasyonunun gerçekleşmediği görülmektedir. Ölçümler sırasında 2,4,5-TCP konsantrasyonunun ölçüm limitlerinin altında kaldığı belirlenmiştir. Bu durum, 2,4,6- ve 2,4,5-TCP için standart kromatogramdaki dedeksiyon sürelerinin birbirine çok yakın olmasından kaynaklanmaktadır. 2,4,6-TCP konsantrasyonunun (46-223 µg/L) diğer klorofenol bileşiklerinin konsantrasyonlarına (1-10 µg/L) kıyasla çok daha yüksek değerlerde olması da bu durumun bir ispatıdır.

Atuanya, vd., (2000), 2,4,6-TCP'ün anaerobik ortamda 2,4-DCP'e dönüştüğünü belirtmişlerdir. Daha önce açıklandığı gibi anaerobik reaktörde 2,4-DCP konsantrasyonundaki artış bu durumdan kaynaklanıyor olabilir.

Aerobik reaktörde de ilk ölçümde 2,4,5- ve 2,4,6-TCP konsantrasyonları tek kromatogramda belirtilmişken ilerleyen haftalarda bu problem ortadan kalkmıştır. TCP'lerin aerobik ortamda tam oksidasyonunun depo sahası ortamında depolamadan yaklaşık 100 gün sonra gerçekleştiği belirlenmiştir. Genel olarak aerobik reaktörde TCP konsantrasyonu 10 µg/L değerinin altında tesbit edilmiştir.

Tetraklorofenoller (TeCP)

Klorofenoller fenole göre biyolojik olarak daha yavaş ayrışmakta ve aromatik halkadaki klor sayısı arttıkça klorofenollerin biyolojik ayrışabilirliği azalmaktadır. Mono ve diklorofenoller aerobik şartlarda tam olarak ayrışabilirken daha yüksek klorlu fenol bileşikler aerobik ortamlarda giderilememektedir (Shen, vd., 2005). TeCP bileşikler pentaklorofenolün anaerobik şartlarda indirgenmesi sonucunda ortaya çıkan ara ürünlerdir (Chen, vd., 2006).

Çalışma kapsamında aerobik ve anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda tayin edilen TeCP bileşenleri 2,3,5,6-TeCP, 2,3,4,5-TeCP ve 2,3,4,6-TeCP'dur. Kalibrasyon kromatogramında 2,3,5,6-TeCP ve 2,3,4,5-TeCP için belirlenen dedeksiyon zamanları birbirine çok yakın olduğundan sızıntı suyu analizlerinde bu iki bileşen birbirinden tam olarak ayıramamıştır. Ancak gerek aerobik gerekse anaerobik reaktörlerden alınan numunelerde bu iki bileşiğinde çalışma süresince giderilemediği belirlenmiştir. Benzer şekilde 2,3,4,6-TeCP ölçümleri sonucunda da bu bileşiğin aerobik ve anaerobik ortamlarda giderilemediği çalışma süresince yapılan ölçümlerde gösterilmiştir.

Pentalorofenol (PCP)

Pentaklorofenol (PCP) ahşap koruyucu, pestisit ve herbisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Toksik özelliklerinden dolayı çevresel açıdan önemli bir kimyasaldır. Yapılan araştırmalarda PCP'ün aerobik bakteriler tarafından gideriminin mümkün olmadığı, anaerobik şartlarda ise deklorinasyon yoluyla gideriminin mümkün olabileceği belirtilmiştir. PCP anaerobik şartlarda önce TeCP bileşiklerine, daha sonra sırasıyla TCP, DCP bileşiklerine ve son olarak da fenole indirgenerek mineralizasyonu gerçekleşmektedir (Chen, vd., 2006).

Anaerobik reaktörde çalışma süresince PCP konsantrasyonu 57. güne kadar artmış ve bundan sonra deklorinasyon prosesleri ile azalarak ölçüm limitlerinin altında tesbit edilmiştir. Aerobik reaktörde ise PCP konsantrasyonu çalışma süresince yapılan ölçümlerde 2-17 µg/L arasında değişen konsantrasyonlarda tesbit edilmiştir. Bu durum

literatürdeki bilgilerle uyum içerisinde olup PCP'nin aerobik ortamda giderilemediğini göstermektedir.

Dinoseb

Geçmişte dinoseb (2-sec-butyl-4,6-dinitrophenol) herbisit olarak yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Ancak toksik özellikleri dolayısıyla insan ve çevre sağlığı üzerindeki etkileri sebebiyle USEPA tarafından 1986 yılında kullanımı yasaklanmıştır. Buna bağlı olarak Türkiye'de de 1988 yılından bu yana kullanılması yasaklanmıştır.

Dinosebin kullanımının yasaklanması sebebiyle standart çözelti içerisinde yer almasına rağmen aerobik ve anaerobik reaktörlerde oluşan sızıntı suyunda dinoseb konsantrasyonu her aşamada ölçüm limitlerinin altında tesbit edilmiştir.

7. DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada aerobik ve anaerobik depo sahalarında oluşan sızıntı suyunda fenol ve fenol bileşiklerinin katı faz mikro ekstraksiyon (SPME) yöntemi ile tayini ve bu bileşiklerin depo sahalarındaki akıbeti araştırılmıştır. Çalışma kapsamında kullanılan standart çözelti içerisinde bulunan 24 fenol bileşiğinin tayini gerçekleştirilmiş, bunların konsantrasyonlarında zamana bağlı olarak meydana gelen değişimler tesbit edilmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- Çalışma kapsamında konsantrasyonları belirlenen 24 bileşiğin 23'ü hem aerobik hem de anaerobik reaktörlerden alınan numunelerde tesbit edilmiştir. Dinoseb uzun yıllardır kullanımının yasak olması sebebiyle sızıntı suyunda tesbit edilmemiştir.
- Mono- ve di-klorlu bileşiklerin aerobik şartlar altında hızlı giderimi mümkündür. Ancak daha yüksek klorlu fenol bileşiklerinin (TeCP, PCP gibi) aerobik ortamlarda giderilmesi mümkün değildir.
- Anaerobik ortamlarda fenolik bileşiklerin giderimi deklorinasyon yoluyla daha düşük klorlu bileşiklere dönüşme şeklinde gerçekleşmektedir. Tüm fenol bileşikleri deklorinasyon sonucunda fenole dönüşmektedir.
- Deklorinasyon prosesinin son kademesinde oluşan fenol anaerobik mikroorganizmalar tarafından metan ve karbondioksit'e dönüştürülebilir. Ancak çalışmada kullanılan anaerobik reaktörde çalışmanın gerçekleştirildiği 150 gün boyunca anaerobik metanojenik safhaya ulaşamadığından fenolün giderimi mümkün olmamıştır.
- Nitrofenoller aerobik ortamda hızlı bir şekilde ayrışırken anaerobik ortamda bu bileşikler önce amino gruplarına dönüşmekte ve daha sonra metan ve karbonsioksit'e dönüştürülmektedir. Anaerobik reaktörde metan safhasının başlamamış olmasına rağmen nitrofenol konsantrasyonlarının azalması bu bileşiklerin amino gruplarına dönüştüğünü göstermektedir.

Tüm dünyada atık bertarafında yaygın olarak kullanılan düzenli depolama yöntemi avantajlarının yanında yüksek konsantrasyonlarda ve çok değişik bileşikler ihtiva eden sızıntı suyu oluşumuna sebep olması gibi dezavantajlara da sahiptir. Ülkemizde atıkların bertarafında yaygın olarak vahşi depolama yönteminin kullanıldığı düşünüldüğünde herhangi bir geçirimsizlik tabakasına sahip olmayan bu sahalardan oluşan sızıntı sularının yeraltı ve yüzeysel sulara karışma ihtimalini arttırmaktadır. Analizi gerçekleştirilen fenol bileşiklerinin tamamının sızıntı suyunda mevcut olması, bu bileşiklerin toksik etkilerine bağlı olarak tehlikenin ne kadar büyük olduğunu göstermektedir. Klasik anaerobik depolama ile karşılaştırıldığında gerek atık stabilizasyonunun gerekse toksik bileşenlerin gideriminin hızlı bir şekilde gerçekleştiği aerobik depolama yöntemi özellikle eski depo sahalarının rehabilitasyonunda alternatif bir yöntem olarak değerlendirilebilir.

KAYNAKLAR

Abd-El-Haleem, D., Beshay, U., Abdelhamid, A.O., Moawad, H., Zaki, S., (2003), "Effects of mixed nitrogen sources on biodegradation of phenol by immobilized *Acinetobacter* sp. strain W-17", *African Journal of Biotechnology*, 2:8-12

Ağdağ, O.N., Sponza, D.T., (2004), "Effect of Aeration on the Performance of a Simulated Landfilling Reactor Stabilizing Municipal Solid Wastes", *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* Vol. A39, Nos. 11-12, pp. 2955-2972, 2004.

Akesson, M., Nilsson, P., (1997), "Seasonal changes of leachate production and quality from test cells", *Journal of Environmental Eng.* 123 : 892–900

Aksu, Z., Yener, J., (1999), "Atıksulardaki Fenol ve Klorofenollerin Aktif Karbon ve Kurutulmuş Aktif Çamura Adsorpsiyonu", *Engineering And Environmental Science*, 23: 93-104

Al-Momani, F., (2003), "Combination of photo-oxidation processes with biological treatment", *Barselona Üniversitesi, İtalya*

Alpendurada, M.F., (2000), "Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis", *J. Chromatogr. A*, 889 :3–14..

Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Jou, C.-J. Ve Lewandowski, G., (1993), "Effect of pH on the anaerobic dechlorination of chlorophenols in a defined medium", *Appl Microbiol Biotechnol* , 39:772-777

Armenante, P.M., Kafkewitz, D., Lewandowski, G.A., Jou, C., (1999), "Anaerobic-Aerobic Treatment of Halogenated Phenolic Compounds", *Water Resarch.*,33:681-692

Arslan, H., (2008), "Atık Sularda Fenol Tayini", *Gazi Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü ders notu*

Atuanya, E.I., Purohit, H.J., Chakrabarti, T., (2000), "Anaerobic and aerobic biodegradation of chlorophenols using UASB and ASG bioreactors", *World Journal of Microbiology & Biotechnology*, 16: 95-98

Barlaz, M.A., (2008) "kentsel katı atık ders notları", *North Carolina State University, İnşaat mühendisliği bölümü*

Bartak P., Cap L., (1997), "Determination of phenols by solid-phase microextraction", *Journal of Chromatography A*, 767: 171–175

Baun, A., Ledin, A., Reitzel, L.A., Bjerg, P.L., Christensen, T.H., (2004), "Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests", *Water Research*, 38:3845-3858

Baun, A., Reitzel, L.A., Ledin, A., Christensen, T.H., Bjerg, P.L., (2003), "Natural attenuation of xenobiotic organic compounds in a landfill leachate plume (Vejen, Denmark)", *Journal of Contaminant Hydrology*, 65: 269-291

Beaudet, R., J. G. Bisailon, M. Ishaque, and M. Sylvestre, (1986), "Isolation of an anaerobic bacterial consortium degrading phenolic compounds assay with swine waste", *Agric. Wastes*, 17: 131–140

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

Bernreuter, J. ve Stessel, R.I. (1999), "A review of aerobic biocell research and technology. White Paper submitted to Biological Processes Subcommittee of SWANA", Earth and Environmental Engineering, Columbia University, New York

Bilgili, M.S., (2006), "Katı Atık Düzenli Depo Sahalarında Atıkların Aerobik ve Anaerobik Ayrışması Üzerine Sızıntı Suyu Geri Devrinin Etkileri", Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul 2006.

Bilgili, M.S., Demir, A. ve Özkaya, B., (2006), "Quality and Quantity of Leachate in Aerobic Pilot-Scale Landfills", *Environmental Management* Vol. 38, No. 2, pp. 189-196.

Bilgili, S.M., (2008), "Katı Atık Ders Notları", Yıldız Teknik Üniversitesi, Çevre mühendisliği Bölümü

Bizukojc, E.L., Ledakowicz, S., (2003), "Stoichiometry of the Aerobic Biodegradation of the Organic Fraction of Municipal Solid Waste (MSW)", *Biodegradation*, 14: 51-56, 2003.

Bolaños, R. M. L., Damianovic, M. H. R. Z., Zaiat M., ve Foresti E., (2005), "Assessment of The Ability Of Sludge to Degrade PCP Under Anaerobic Conditions", *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22: 611-617

Boopathy, R., (1997), "Anaerobic Phenol Degradation by Microorganisms of Swine Manure", *Current Microbiology*, 35: 64-67

Borglin, S.E., Hazen, T.C., Oldenburg, C.M., Zawislanski, P.T., (2004), "Comparison of Aerobic and Anaerobic Biotreatment of Municipal Solid Waste", *Journal of the Air & Waste Management Association*, Vol. 54: 815-822.

Boyd, S.A., Shelton D.R., Tiedje, J.M., (1983), "Anaerobic Biodegradation of Phenolic Compounds in Digested Sludge", *Applied and Environmental Microbiology*, 46: 50-54

Boyd, S.A., Shelton, D.R., (1984), "Anaerobic İodegradation of Chlorophenols in Fresh and Acclimated Sludget", *Applied And Environmental Microbiology*, 47:272-277

Bozkurt, S., Moreno, L., Neretnicks, L., (2000), "Long-Term Fate of Organics in Waste Deposits and Its Effect on Metal Release", *Science of the Total Environment*, 228, 135.

Bozkurt, S., Moreno, L., Neretnieks, I., (1999) Long-term fate of organics in waste deposits and its effect on metal release, *Science of the Total Environment*, 228 (2-3), 135-152.

Broholm, M.M., Arvin, E., (2000), "Biodegradation of phenols in a sandstone aquifer under aerobic conditions and mixed nitrate and iron reducing conditions", *Journal of Contaminant Hydrology* 44: 239-273

Buchholz, K.D., Pawliszyn, J., (1994); "Optimization of solid-phase microextraction conditions for determination of phenols", *Anal. Chem.*, 66: 160-167

Buenrostro, O., Bocco, G. ve Cram, S., (2001), "Classification of Sources of Municipal Solid Waste in Developing Countries", *Resources, Conservation and Recycling*, 32, 29-

41.

Callahan, M. A., Slimak, M. W., Gabel, N. W., May, J. P., Fowler, C. F., Freed, J. R., Jennings, P., Durfee, R. L., Whitmore, F. C., Maestri, B., Mabey, W. R., Holt, B. R., Gould, C., (1979), "Water-related environmental fate of 129 priority pollutants." EPA report-440/4-79-029b. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C.

Chen, S.T., Hsu, C.Y., Berthouex, P.M., (2006), "Fate and Modeling of Pentachlorophenol Degradation in a Laboratory-Scale Anaerobic Sludge Digester", *Journal of Environmental Engineering*, 132:795-802

Chirwa, E.N., Wang, Y., (2000), "Simultaneous Chromium(VI) Reduction And Phenol Degradation In An Anaerobic Consortium Of Bacteria", *Water Research*, 34:2736-2384

Christensen T.H., Kjeldsen, P., Bjerg, P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun, A., Albrechtsen, H.J., Heron, G., (2001), "Biogeochemistry of landfill leachate plumes", *Applied Geochemistry*: 16: 659-718

Christensen, T.H., Kjeldsen, P., (1989), "Basic Biochemical Processes in Landfills", Academic Press, New York..

Christensen, T.H., Kjeldsen, P., Albrechtsen, H.J., Heron, G., Nielsen, P.H., Bjerg, P.L., Holm, P.E., (1994), "Attenuation of Landfill Leachate pollutants in Aquifers", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 24, 119.

Chu, L.M., Cheung, K.C., Wong, M.H., 1994. Variations in the chemical properties of landfill leachates. *Environ. Manage.* 18, 105–117.

Çokay, E., Şengül F. (Mayıs, 2006), "Treatment Of Toxic Pollutants By Advanced Oxidation Processes", *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen Ve Mühendislik Dergisi*, 8 (2): 1-9.

D'Angelo, E., Reddy, K. R., (2003), "Effect of Aerobic and Anaerobic Conditions on Chlorophenol Sorption in Wetland Soils", *Soil Science Society of America Journal*, 67:787-794

Daszkiewicz, K.B., Debicka, M., Voelkel, A., (2004), "Comparison of three derivatization ways in the separation of phenol and hydroquinone from water samples", *Journal of Chromatography A*, 1052 : 233–236

Demir, A., (2004), "Katı Atıklar", Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü ders notu

Demir, A., (2005), "Odayeri Katı Atık Depo Sahasında Sızıntı Suyu ve Depo Gazı Oluşumu", Nihai Rapor, Yıldız Teknik Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü.

Demir, A., Bilgili, M.S. ve Özkaya, B. (2004), "Effect of Leachate Recirculation on Refuse Decomposition Rates at Landfill Site: A Case Study", *International Journal of Environment and Pollution*, 21: 2: 175-187.

Donlon, B.A., Razo-Florez, E., Lettinga, G., Field, J.A., (1996), "Continuous detoxification, transformation, and degradation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors", *Biotechnology and Bioengineering*, 51: 439-449

Eganhouse, R.P., Cozzarelli, I.M., Scholl, M.A., Matthews, L.L., (2001), "Natural Attenuation of Volatile Organic Compounds (VOCs) in The Leachate Plume of a

Municipal Landfill:Using Alkylbenzenes as Process Probes”, *Ground Water*, 39:192-202

Ejlertsson, J., Johansson, E., Karlsson, A., Meyerson, U. ve Svensson, B.H., (1996), “Anaerobic degradation of xenobiotics by organisms from municipal solid waste under landfilling conditions”, *Antonie van Leeuwenhoek (KluwerAcademic Publishers)*, 69:67-74, Netherlands(Hollanda)

Ennik-Maarsen,K.A., Louwerse,A., Roelofsen, W., Stams A.J.M., (1998), “Influence of Monochlorophenols on Methanogenic Activity in Granular Sludge”, *Water Res.*, 32: 2977-2982

Erdin, E., (2005), *Katı Atık Ders Notları*, Dokuz Eylül Üniversitesi

Farooqi, I.H.,Basheer,F., Ahmad,T.,(2008), “Studies on biodegradation of phenols and m-Cresols by Upflow Anaerobik sludge Blanket and Aerobik Sequential Batch Reactor”, *Global NEST Journal*, 10: 36-46

Fava,F., Armenante, P.M., ve Kafkewitz, D.,(1995), “Aerobic degradation and dechlorination of 2-chlorophenol, 3-chlorophenol and 4-chlorophenol by a *Pseudomonaspickettii* strain”, *Letters in Applied Microbiology*, 21:307-312

Fedorak, P. M., and S. E. Hrudey,(1986), “Nutrient requirements for the methanogenic degradation of phenol and p-cresol in anaerobic draw and feed cultures”, *Water Res.*, 20:929–933.

Field, J.A., Sierra-Alvarez, R., (2008), “Microbial degradation of chlorinated phenols”, *Rev Environ Sci Biotechnol*, 7:211–241

Gadrin,H., Lebeault, J.M., Pauss,A., (2001), “ Degradation of 2,4,6-trichlorophenol (2,4,6-TCP) by co-immobilization of anaerobic and aerobic microbial communities in an upflow reactor under air-limited conditions”, *Microbiol Biotechnol*, 56:524–530

Gewande, N.A., Reinhart, D.R., Thomas, P.A., McCreanor, P.T. ve Townsend, T.G., (2003), “Municipal Solid Waste in Situ Moisture Content Measurement Using an Electrical Resistance Sensor”, *Waste Management*, 23, 667-674.

Giannis, A., Makripodis, G., Simantiraki, F., Somara, M. ve Gidarakos, E., (2007), “Monitoring Operational and Leachate Characteristics of an Aerobic Simulated Landfill Bioreactor”, *Waste Management*, 28, 1346-1354.

Gonzalo,M.S., Martinez,M. ve Leton, P., (2007), “Anaerobic treatment of phenol in a continuous fluidized-bed bioreactor”, *Proceedings of European Congress of Chimeical Engineering (ECCE-6)*, Copenhagen (kongre)

Hagglblom, M.M ve Young, L.Y., (1990). “Chlorophenol degradation coupled to sulfate reduction”. *Appl Environ Microbiol* 56/11: 3255-3260.

Hajji, T., K, Lépine, F., Bisailon, J.-G. ve Beaudet, R., (1999), “Simultaneous removal of phenol, ortho- and para-cresol by mixed anaerobic consortia”, *Centre de Microbiologie et de Biotechnologie, Institut National de la Recherche Scientifique-Institut Armand Frappier, Université du Québec, Canada.*

Huang, Q., Yang, Y., Pang, X., Wang, Q., (2007), “Evolution on Qualities of Leachate and Landfill Gas in the Semi–Aerobic Landfill”, *Journal of Environmental Sciences*, 20, 499–504

Hudgins, M., Harper, S., (1999), "Operational Characteristics of Two Aerobic Landfill Systems", The Seventh International Waste Management and Landfill Symposium in Sardinia, October 4, 1999.

Jin P., Bhattacharya S.K., (1997), "Toxicity and Biodegradation of Chlorophenols in Anaerobic Propionate Enrichment Culture", *Water Environ. Res.*, 69: 938-947.

Jun, D., Yongsheng, Z., Henry, R.K., Mei, H., (2006), "Impacts of Aeration and Active Sludge Addition on Leachate Recirculation Bioreactor", *Journal of Hazardous Materials*, 147, 240-248.

Jun, D., Yong-sheng, Z., Mei, H. ve Wei-hong, Z., (2008), "Influence of Alkalinity on the Stabilization of Municipal Solid Waste in Anaerobic Simulated Bioreactor", *Journal of Hazardous Materials*.

Karim, K. ve Gupta, S.K., (2001), "Biotransformation of nitrophenols in upflow anaerobic sludge blanket reactors", *Bioresource Technology*, 80: 179-186

Karim, K. ve Gupta, S.K., (2003), "Continuous biotransformation and removal of nitrophenols under denitrifying conditions", *Water Research*, 37: 2953-2959

Karlsson, A., (2000), "Anaerobic degradation of phenol and related aromatics", Linköping University, Department of Water and Environmental Studies, No:212, İsveç

Karlsson, A., Ejlertsson, J., Nezirevic, D., Svensson, B.H., (1999), "Degradation of Phenol Under Meso- and Thermophilic, Anaerobic Conditions", *Anaerobe Metabolism/Microbial Chemistry*, 5: 25-35

Keener, H.M. ve Hansen, R.C., (1997), "Airflow Through Compost: Design and Cost Implications", *Applied Engineering in Agriculture*, Vol. 13, No. 3, pp. 377-384.

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 (6), 767-772.

Kentucky First Interim Report, (2003), "Landfills as Bioreactors: Research at the Outer Loop Landfill, Louisville".

Kjeldsen, P. ve Christophersen, M., (2001), "Compositionn of Leachate from Old Landfills in Denmark", *Waste Manegement Research*, 19:249-256

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

Knoll, G., and J. Winter, (1989), "Degradation of phenol via carboxylation to benzoate by a defined, obligate syntrophic consortium of anaerobic bacteria", *Microbiol. Biotechnol.*, 30:318-324.

Kobayashi, T., Hashinaga, E. Mikami, and T. Suzuki, (1989), "Methanogenic degradation of phenol and benzoate in acclimated sludges", *Water Sci. Technol.*, 21:55-66.

Kulcu, R. ve Yıldız, O., (2003), "Determination of Aeration Rate and Kinetics of Composting Some Agricultural Wastes", *Bioresource Technology*, 93, 49-57.

Kuşçu, Ö.S., Sponza, D.T., (2004), "4-Nitrofenol'ün anaerobik/aerobik ardışık reaktör

sisteminde arıtılabilirliği”, Su Kirlenmesi Kontrolü Dergisi, 3: 18-30

Kylefors, K. ve Lagerkvist, A. (1997), “Changes of Leachate Quality with Degradation Phases and Time”, Sardinia 97, Sixth International Landfill Symposium, October 1997, Cagliari, Italy

Lee, M., Yeh, Y., Hsiang, W. Ve Hwang, B., (1998), “Solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry for determining chlorophenols from landfill leaches and soil”, Journal of Chromatography A, 806: 317-324

Lepine, F., Bisailon, J.G., Milot, S., Khalid, T.H., Beaudet, R. Ve Villemur, R., (1996), “Transformation of Phenol into Phenylalanine by a Methanogenic Consortium”, Environmental Microbiology, 62: 809-814

Llompart, M., Li, K. ve Fingas, M., (1999), “Headspace solid phase microextraction (HSSPME) for the determination of volatile and semivolatile pollutants in soil”, Talanta, 48: 451–459

Londry, K. L., ve P. M. Fedorak, (1992), “Benzoic acid intermediates in the anaerobic degradation of phenols”, Can. J. Microbiol, 38:1–11.

Magar, V., Davidstensel, H., Puhakka, J. ve Ferguson, J., (1999), “Sequential Anaerobic Dechlorination of Pentachlorophenol: Competitive Inhibition Effects and a Kinetic Model”, Environ. Sci. Technol., 33:1604-1611

Mahramanlioğlu, M., Gülensoy, H., Kızılcıklı, İ., (1998), “Aktifleştirilmiş Linyit Kömürleri ile Sulu Çözeltilerinden Fenol’ün Adsorpsiyonu”, Pamukkale Üniversitesi Fakültesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 4: 467-470.

Meima, J.A., Naranjo, N.M. ve Haarstrick, A., (2007), “Sensitivity Analysis and Literature Review of Parameters Controlling Local Biodegradation Processes in Municipal Solid Waste Landfills”, Waste Management, 28, 904-918.

Melin, E.S., Jarvinen, K.T., ve Puhakka, J.A., (1997), “Effects of Temperature on Chlorophenol Biodegradation Kinetics in Fluidized-Bed Reactors with Different Biomass Carriers”, Water Res., 32: 81-90

Melo, J.S., Kholi, S., Patwardhan, A.W., D’Souza, S.F., (2005), “Effect of oxygen transfer limitations in phenol biodegradation”, Process Biochemistry, 40: 625–628

Moreira, J.L., Alves, A., Santos, L., (2006), “Biodegradation Of Pentachlorophenol In An Aerobic Reactor”, Fresenius Environmental Bulletin, 15: 301-305

Mun, C. H., He, J., Ng, W. J., (2008), “Pentachlorophenol dechlorination by an acidogenic sludge”, Water Research, 42: 3789-3798

Nagendran, R., Selvam, A., Joseph, K. ve Chiemchaisri, C., (2006), “Phytoremediation and Rehabilitation of Municipal Solid Waste Landfills and Dumpsites: A Brief Review”, Waste Management, 26, 1357-1369.

Öman, C.B., Junestedt, C., (2008), " Chemical characterization of landfill leachates – 400 parameters and compounds", 28:1876-1891

Özkaya, B., (2006), “Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models”, Journal of Hazardous Materials, 129: 158–163

Öztürk, İ., (1999), “Anaerobik Biyoteknoloji ve Atık Arıtımındaki Uygulamaları”,

- İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Su Vakfı Yayınları'ndan, İstanbul.
- Pandiyan, T., Martinez, O., Martinez, J.O., Amezcua, G.B., Martinez-Carrio, M.A., (2001), "Comporison of methods fort he photochemical degradation of chlorophenols", *Journal of photochemistry and photobiology*, 5893:1-7
- Patel,U.D. ve Suresh, S., (2009), "Biodegradation of Chlorophenols Under Aerobic And Anaerobic Conditions: Influence of Chlorine Atom Position", *Proceedings Of International Conference On Energy And Environment*, 115-118
- Paxéus, N. 2000. Organic compounds in municipal landfill leachates, *Water Science Technol.* 42: 7-8.
- Podeh, H.M.R., Bhatarcarharya, S.K., Qu,M., (1995), "Efects of nitrophenols on acetate utilizing methanogenic systems", *Wat. Res.*, 29:391-399
- Ponsá, S., Gea, T., Alerm, L., Cerezo, J. ve Sánchez, A., (2007), "Comparison of Aerobic and Anaerobic Stability Indices Through a MSW Biological Treatment Process", *Waste Management*, 28, 2735–2742.
- Pu, X., (2005), "Effects Of Soil Properties And Microbial Source On Pentachlorophenol Bioremediation", doktora tezi, The Graduate Faculty of the University of Akron
- Purcell B. E. ve Walker N., (2001),"Small Scale Trials To Demonstrate Aerox Waste Treatment", sunrise katı atık pojesi Southampton üniversitesi
- Read, A.D., Hudgins,Mark, Harper,S. Phillips,P., Morris,J., (2001a), "The successful demonstration of aerobic landfilling The potential for a more sustainable solid waste management approach?", *Resources, Conservation and Recycling*, 32: 115–146
- Read,A.D., Hudgins, M., Phillips,P., (2001b), " Aerobic landfill test cells and their implications for sustainable waste disposal", *The Geographcal Journal*, 3:235-247
- Reddy, K.R. ve Bogner, J.E., (2003), "Bioreactor Landfill Engineering for Accelerated Stabilization of Municipal Solid Waste", *International e-Conference on Modern Trends in Foundation Engineering: Geotechnical Challenges and Solutions*, Indian Institute of Technology, Madras, Hindistan
- Reinhart, D.R. ve Townsend, T.G., (1998), "Landfill Bioreator Design & Operation", CRC Press Lewis Publicity, New York, 189pp.
- Reinhart, D.R., Grosh, C.J., (1997), "Analysis of Florida MSW Landfill Leachate Quality Data", Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management, Final Report
- Reitzel, A. L., Ledin, A., (2002), "Determination of phenols in landfill leachate-contaminated groundwaters by solid-phase extraction", *Journal of Chromatography*, 972: 175–182
- Ribeiro,A., Neves,M.H., Almeida, M.F., Alves, A., Santos, L., (2002), "Direct determination of chlorophenols in landfill leachates by solid phase micro-extraction–gas chromatography–mass spectrometry", *Journal of Chromatography*, 975: 267–274
- Rich, C., Gronow, J. ve Voulvoulis, N., (2007), "The Potential for Aeration of MSW Landfills to Accelerate Completion", *Waste Management*, 28, 1039-1048.
- Robinson, H., Knox, K., (2004), "Sardinia 2003: The Sustainable Wastes Management

Conference”, Waste Management, 24: 115-117

Robinson, H.D., Knox, K. and Bone, B.D., (2004),” Improved definition of leachate source term from landfillsPhase 1: review of data from European landfills”, İngiltere çevre koruma ajansı

Rodríguez, I., Llompарт, M.P., Cela, R., (2000), “Solid Phase Extraction of Phenols” Journal of Chromatography, 885:291-304.

Rushbrook P, Pugh M (1999) “Solid Waste Landfills in Middle-and Lower-Income Countries A Technical Guide to Planning, Design and Operation”, World Bank Technical Paper, Published No: 426,Washington).

Sekman, E., (2009), “Katı Atıkların Aerobik Ayrışması Sırasında Gerekli Olan Optimum Hava Miktarının Belirlenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul

Sharma, H.D., Lewis,P., (1994), “Waste Containment Systems,Waste Stabilization, and Landfills

She, Z., Gao, M., Jin, C., Chen, Y.,Yu,J., (2005),”Toxicity and biodegradation of 2,4-dinitrophenol and 3-nitrophenol in anaerobic systems”, Process Biochemistry, 40: 3017–3024

Shen, D.-S., Liu, X.-W. Ve Feng, H.-J., (2005), “Effect of easily degradable substrate on anaerobic degradation of pentachlorophenol in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) react”, Journal of Hazardous Materials 119: 239–243

Shibata, A., İnoue, Y., Katayama, A., (2006), “Aerobic and anaerobic biodegradation of phenol derivatives in various paddy soils”, Science of The Total Environment, 367: 979-987

Shinoda, Y., Sakai, Y., Uenishi, H., Uchihashi, Y., Hiraishi, A., Yukawa, H., Yurimoto, H., Kato, N., (2004), “Aerobic and Anaerobic Toluene Degradation by a Newly Isolated Denitrifying Bacterium, *Thauera* sp. Strain DNT-1”, Applied Environmental Microbiology, 70: 1385-1392.

Svoboda, I.F., (2003), “Anaerobic Digestion, Storage, Oligolysis, Lime, Heat and Aerobic Treatment of Livestock Manures”, Provision of Research and Design of Pilot Schemes to Minimise Livestock pollution to the Water Environment, Scotland

Şahinkaya, E. ve Dilek, F.B.,(2003), “Aerobik Kesikli Ve Ardışık Kesikli Reaktörler Kullanılarak 2,4-Diklorofenol’ün Arıtımı”, V. UlusalÇevre Mühendisliği Kongresi

T.C. Çevre Bakanlığı, “Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği”, Resmî Gazete, Tarih: 14.3.1991, Sayı: 20814.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı (2008), Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı Belediye Atıkları Şube Müdürlüğü, Marmaris, 24 Ekim 2008.

T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı (2008), Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü Atık Yönetimi Dairesi Başkanlığı, “Türkiye’de Atık Yönetimi”, 19 Haziran 2008.

Tchobanoglous, G., Theisen, H., Vıgıl, S.A., (1993), “Integrated Solid Waste Management Engineering Principles and Management Issues”, McGraw-Hill,

Singapore, 418

Tor,A., (2004), “Atık Su Ortamında Bazı Organik Kirleticilerin Tayini”, Selçuk Üniversitesi, Fen bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi

Tosun, İ., (2003), “Gül İşleme Posasının Evsel Katı Atıklarla Birlikte Kompostlaşabilirliği”, Y.T.Ü Fen bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Doktora Tezi.

Trempe, J., Mattrel, P, Fingler, S., Giger, W. “Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: Emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere”, Water Air Soil Poll. 68: 113-123

Troschinetz, A.M. ve Mihelcic, J.R., (2008), “Sustainable Recycling of Municipal Solid Waste in Developing Countries”, Waste Management, 29, 915–923

Tuomela, M., (2002), “Degradation of Lignin and Other ¹⁴C-Labelled Compounds in Compost And Soil With An Emphasis On White-Rot Fungi ”, Helsinki Üniversitesi, Ziraat ve Orman Mühendisliği Fakültesi, Kimya ve Mikrobiyoloji Bölümü, Mikrobiyoloji Akademik Tez

Türkiye İstatistik Kurumu, (2006), “Bertaraf Yöntemine Göre Katı Atık Miktarı, 2006”.

Türkiye İstatistik Kurumu, (2006), “Katı Atık Hizmeti Verilen Belediye Sayısı, Nüfusu, Yaz ve Kış Mevsimine Göre Toplanan Ortalama Katı Atık Miktarı, 2006”.

Uberoi,V., Bhatarcarharya, S.K.,(1997),”Toxicity and degradability of nitrophenols in anaerobic systems”, Water Environ Res., 69:146-156

Uğurlu, M., (2003), “Kağıt Endüstrisi Atık Sulardan Lignin ve Fenol'ün Perlit Minerali ile Giderimi”, Ekoloji ve Çevre Dergisi, 12:11-16

Ünal M. Ü.,(2001), “Endüstriyel Atıksulardan Klorlu Fenollerin Biyolojik Yöntemlerle Parçalanması”, Ekoloji ve Çevre Dergisi, 11: 16-19

Wang, Q., Matsufuji, Y., Dong, L., Huang, Q., Hirano, F. ve Tanaka, A., (2005), “Research on Leachate Recirculation From Different Types of Landfills”, Waste Management, 26, 815–824.

Warith, M.A., (2002), “Solid Waste Management: New Trends in Landfill Design”, Emirates Journal for Engineering Research, 8(1), 61-70.

Wu,Y., Lerner, D. N., Banwart, S. A., Thomton, F., Pickup, R. W., (2006), “Persistence of Fermentative Process to Phenolic Toxicity in Groundwater”, Journal of Environmental Quality, 35:2021-2025.

Yang, S., Shibata, A., Yoshida, N., Katayama, A., (2009), “Anaerobic Mineralization of Pentachlorophenol (PCP) by Combining PCP-Dechlorinating and Phenol-Degrading Cultures”, Biotechnology and Bioengineering, 102: 81-90

Yeniçerioğlu, M, (2006), “Katı Atık Yönetimi Yasal Düzenlemeler ve Sinop Örneği”, Devlet Planlama Teşkilatı

Yenigun, O., Onay, T.T. Erses, A.S., (2008), “Comparison of aerobic and anaerobic degradation of municipal solid waste in bioreactor landfills”, Bioresource Technology; 99: 5418–5426

Yolcubal, İ., (2008), “Atık Depolama:Düzenli Atık Depone alanları”, Kocaeli Üniversitesi, çevre jeolojisi ders notu.

Yuen, S.T.S., Wang, Q.J., Styles, J.R., McMahon, T.A., (1997b), “The Role of Water in Landfills: A Full-Scale Hydrological Study”, AWWA 17th. Federal Convention-Water in Balance, March 1997, Melbourne, Australia.

Zhang, T., Ke, S.Z. ve Fanf, H.P., (2005), “Microbial characteristics of a methanogenic phenol-degrading sludge”, Water Science & Technology, 52: 73-78.

Zhang, X., ve Wiegel, J., (1990), “Sequential anaerobic degradation of 2,4-dichlorophenol in freshwater sediments”, Environ. Microbiol, 56: 1119– 1127.

İNTERNET KAYNAKLARI

1. <http://en.wikipedia.org/>
2. www.tuik.gov.tr(Türkiye İstatistik Kurumu)
3. www.epa.gov/

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	18.12.1981	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1997–2000	Fatih Ahmet Rasim Lisesi
Lisans	2002–2006	Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fak. Çevre Mühendisliği Bölümü
Yüksek Lisans	2007-	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı