



# Nanopartiküllerin çevresel akıbetleri ve anaerobik parçalanma prosesine etkileri

## Environmental fate of nanoparticles and their impacts on anaerobic digestion process

Elçin KÖKDEMİR ÜNŞAR<sup>1</sup>, N. Altınay PERENDECI<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye.  
elcinkokdemir@akdeniz.edu.tr, aperendeci@akdeniz.edu.tr

Geliş Tarihi/Received: 19.09.2015, Kabul Tarihi/Accepted: 21.12.2015

\* Yazışılan yazar/Corresponding author

doi: 10.5505/pajes.2015.71354

Derleme Makalesi/Review Article

### Öz

Nano boyutlu kimyasal partiküller aynı kimyasalların daha büyük boyutlu partiküllerine göre elektrokimyasal, katalitik ve optik özellikler olmak üzere çok daha farklı fiziksel ve kimyasal özellikler göstermektedirler. Bu farklılıklardan dolayı endüstride kendilerine kolayca kullanım alanı bulmaktadırlar. Duş, bulaşık, çamaşır ve yağmur sularının nanopartikül içeren ürünlere teması ile suya karışan nanopartiküller, suyun izlediği yolu izlemekte ve bu şekilde nanopartiküller atıksu arıtma tesisine ulaşmaktadırlar. Bu çalışmada nanopartiküllerin endüstriyel kullanımları ve potansiyel toksik etkileri hakkında bilgi verilmiş, biyokütleden enerji üretiminde etkin bir şekilde kullanılan anaerobik parçalanma prosesinin avantajlarına değinilmiş ve çevresel akıbetleri sonucunda atıksu arıtma tesislerinde anaerobik prosese dahil olan nanopartiküllerin bu prosesi nasıl etkilediğini araştıran çalışmalar incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Anaerobik parçalanma, İnhibisyon, Metan potansiyeli, Nanopartikül

### 1 Giriş

Atıksu arıtma tesislerinde her gün tonlarca üretilen arıtma çamurları, yönetilmesi çevre mühendisliği açısından önemli problemler teşkil eden bir biyokütle kaynağıdır. Arıtma çamuru için enerji kazanımı ve çevresel sürdürülebilirlik açısından en uygun yönetim yaklaşımı anaerobik parçalanma olarak değerlendirilmektedir. Arıtma çamurlarının anaerobik parçalanması modern atıksu arıtma tesislerinde giderek yaygınlaşmakta ve anaerobik parçalanma sistemleri özellikle büyük kapasiteli tesislerin önemli bir parçası haline gelmektedir. Bununla birlikte, anaerobik parçalanma prosesi, arıtma çamuru ile proses reaktörüne taşınabilecek her türlü toksik maddeye açık durumdadır. Bilindiği üzere bir atıksu arıtma tesisine taşınan organik ve inorganik kirliliklerin büyük bir kısmı arıtma çamurunda birikmekte ve buradan da arıtma çamurunun içine alındığı anaerobik parçalanma reaktörüne taşınmaktadır. Anaerobik parçalanma prosesi kompleks bir biyolojik reaksiyondur ve her biyolojik reaksiyonda olduğu gibi toksik etkiler nedeniyle inhibe olma riski taşımaktadır [1].

Nanopartiküller boyutları nedeniyle benzersiz yapısal özelliklere sahip olan maddelerdir ve bu benzersiz özellikleri nanopartikülleri endüstride kullanılabilmesi için avantajlı duruma getirmektedir. Yapısal özelliklerinin yanı sıra az atık oluşturma ve ekonomik olma özelliklerine de sahip olan

nanopartiküller günlük kişisel ihtiyaçlarımızdan, uzun ömürlü tüketim malzemelerine kadar pek çok üründe kullanılmaktadırlar. Kullanımları sırasında su ile temas eden nanopartikül maddeler, içinde buldukları endüstriyel

### Abstract

Compared to larger sized particles, nanoparticles have very different electrochemical, catalytic, optical, physical and chemical properties. Because of these different properties, nanoparticles are widely used in industry. By the contact of water from dishwashing, shower, rain, etc., nanoparticle containing products release nanoparticles and waste water carries them to waste water treatment plants. In this study, information about industrial use and potential toxic effects of nanoparticles were given. The advantages of anaerobic digestion process which is used effectively for energy producing from sludge biomass is explained and researches with a focus on the impacts of nanoparticles, which involve in anaerobic digestion due to their environmental pathway, on anaerobic digestion process have been reviewed.

**Keywords:** Anaerobic digestion, Inhibition, Methane potential, Nanoparticles

üründen ayrılarak su ortamına geçebilen ve bu yolla atıksu arıtma tesislerine taşınabilen potansiyel toksik maddelerdir. Ancak, atıksu arıtma sistemlerinin nanopartiküller ile olan etkileşimleri hakkında literatürde kısıtlı bilgi bulunmaktadır. Yapılan literatür taraması sonucunda; nanopartikül maddelerin aerobik organizmalar üzerine etkilerinin yoğun olarak araştırıldığı [2]-[11], fakat anaerobik mikroorganizmalar ile ilgili çok kısıtlı bilginin bulunduğu tespit edilmiştir.

Bu çalışmada; nanopartiküllerin endüstriyel kullanım alanları hakkında bilgi verilmekte, çevresel akıbetleri ve potansiyel toksik etkileri tartışılmaktadır. Ayrıca, arıtma çamurlarının bertarafında çevresel ve ekonomik faydaları ispatlanmış olan anaerobik parçalanma prosesine nanopartikül maddelerin literatürde araştırılmış etkileri incelenmiştir.

### 2 Nanopartiküller

#### 2.1 Nanopartiküller ve endüstriyel kullanımları

1974 yılında nanoteknoloji terimi ilk kez kullanıldığından beri nanopartikül maddeler malzeme ve ürün üretim prosesleri için ilgi çekici hale gelmiştir. 1990 yılından itibaren yapılarının manipüle edilebilmeye başlamasıyla birlikte endüstriyel anlamda yaygın kullanımları artmıştır. Sergiledikleri eşsiz özelliklerden ve amaca göre değiştirilebilen atom dizilimlerinden ötürü hem endüstriyel, hem de bilimsel açıdan kullanılmaya son derece elverişli olan nanopartikül maddeler günümüz üretim teknolojilerinin doğal bir parçası olmuş ve dolayısıyla da derinlemesine araştırılması gereken bir bilimsel inceleme konusu haline gelmiştir [1].

Partiküllerin, nano boyutta sergiledikleri fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük boyutlardaki özelliklerinden daha farklıdır. Bu durum, nano boyuttaki partiküllerin makro boyutlu partiküllerle aynı atomlardan oluşmalarına rağmen, farklı bir oluşum geometrisine sahip olmalarından ileri gelmektedir [12]. Nanopartikül maddelerin endüstride ve bilimsel araştırmalarda kendilerine geniş yer bulmasının en temel nedeni boyutun küçülmesi ile değişen bu özellikleridir. Katalitik, elektrokimyasal, manyetik ve optik özellikler nano boyutlarda farklılık gösteren özelliklerdendir [13]. Nanopartiküllerin, büyüklüklerinin yanı sıra şekil, yüzey yükü, ortamda başka materyallerin bulunması durumu gibi özellikleri de davranışlarını etkileyen etmenler arasındadır. Nanopartiküller üç alt grupta sınıflandırılabilirler;

- ✓ Doğal,
- ✓ Antropojenik (sonradan ortaya çıkan),
- ✓ Tasarımlanmış [14].

Doğal nanopartiküller insan yapımı olmayan, kendiliğinden oluşan nanopartikülleri kapsamaktadır ve geniş bir materyal çeşitliliğine sahiptirler. Atmosferde bulunabilecek ve deniz suyunun buharlaşmasından kaynaklanan deniz tuzu, toprak tozu, volkanik toz, biyogenik gazlardan kaynaklanan sülfatlar, organikler ve NO<sub>x</sub>'lerden kaynaklanan nitratlar ya da toprakta bulunan nano boyutlu kil, organik madde ve mineraller bu çeşitliliğe örnek olarak verilebilmektedir [5]. Antropojenik nanopartiküller, insan aktiviteleri sonucu ortaya çıkan nanopartiküllerdir ve bunlara en tipik örnek olarak sigara ve fosil yakıt tüketimi sonucu ortaya çıkan nano boyutta "kurum" verilmektedir. Kaynak dumanından ve düşük bir amonyak (NH<sub>3</sub>) konsantrasyonu varlığında sülfür dioksit (SO<sub>2</sub>) oksidasyonundan oluşan sülfirik asitin su ile birleşmesinden ortaya çıkan nanopartiküller de bu tür için birer örnektir [14]. Antropojenik nanopartiküllerin yoğun olarak ortaya çıktığı bir diğer insan aktivitesi de bina yıkımlarıdır [15]. Tasarımlanmış nanopartiküller insanoğlu tarafından, belirlenmiş amaçlara hizmet etmesi için özel olarak tasarlanmış ve üretilmiş nanopartiküllerdir. Kimyasal sentez ile ve/veya uygun büyüklüğü elde etmeye yarayan öğütme ya da ezme gibi fiziksel metotlarla üretilmektedirler. Bu sınıfa dahil olan nanopartiküller günümüzdeki çevre ve sağlık endişelerini yaratan esas nanopartiküllerdir. Endüstriyel kullanımlarındaki dramatik artışın dolayı çevreye salınımları kontrolsüz şekilde artmış ve insanoğlunu hakkında çok az bilgi sahibi olduğu bir alanda problemlerle karşı karşıya getirmiştir [1].

Nanoteknoloji" terimi ile nano boyutlu partiküllerden elde edilebilecek teknolojik ve dolayısı ile endüstriyel ilerlemeler kastedilmektedir. Terimin ilk kez kullanıldığı günden bugüne endüstriyel uygulamalarda nanopartikül kullanımı ivme kazanarak artmış ve günümüzde büyük bir ekonomi haline gelmiştir. Mart 2006-Ağustos 2009 arasında 212 adet (%379 artışla) yeni nanoteknoloji bazlı ürün tüketicisi ürünleri listesine girmiştir. Bu ürünlerle birlikte 24 ülkede, 485 firma tarafından nanoteknoloji bazlı ürünler üretilir hale gelmiştir [11]. 2011 yılında ise dünya çapında üretilen nanomateryal miktarı 270.000 ton olmuştur ve bu miktarın 2016 yılında 350.000 tona ulaşacağı öngörülmektedir [16]. Nanopartiküller ile üretilmiş ürünlerin geleceğimizde önemli bir rol oynayacağına ve yaşam kalitemizi yükselteceğine inanıldığı için bu malzemelerin kullanıldığı alanların çeşitleri ve önem dereceleri giderek artmaktadır. Elektronik, biyomedikal, görüntüleme sistemleri ve iletişim ağları gibi sektörler nanopartikülleri kullanmaktadır. Bu tür ileri teknoloji endüstriyel ürünler dışında günlük hayatta kullanılan temizlik

malzemeleri, kozmetik ürünler, mürekkepler, gıda ambalajları, diyet ürünler, ilaç kaplamaları, antibakteriyel kaplamalı kıyafetler, izolasyon malzemeleri, çeşitli özelliklerde iç ve dış cephe boyaları, antibakteriyel ya da hidrofobik kaplamalar şeklindeki özel yüzey kaplamaları gibi teknolojisi daha düşük fakat üretim ve tüketim miktarı çok daha yüksek ürünlerde de nanopartiküller çok fazla kullanılmaktadır [17]. Otomobil sektöründe mekanik dayanıklılığı artırılmış lastikler ve araç tamponları nanomateryaller yardımı ile üretilmiş ve kullanıma sunulmuştur [18]. Endüstriyel tüketicisi ürünlerinin içeriğinde kullanılan başlıca nanopartiküller; TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi üretimi son derece kolay olan metal oksit nanopartiküllerdir. Özellikle boyutları nedeniyle saydam özellik taşımaları ve UV ışınlarını absorbe etmelerinden dolayı TiO<sub>2</sub> ve ZnO nanopartiküller güneş koruyucu olarak neredeyse tüm kozmetik ürünler içinde ve iç-dış cephe boyalarında bir bileşen olarak bulunmaktadır. Diyet ürünlerde ve ilaç kaplamalarında sıklıkla organik nanopartiküllerden oluşan film kaplamalar kullanılmaktadır [18]. Tekstil ürünlerinde ise spor kıyafetler gibi amaca yönelik ürünleri hafif ve dayanıklı tutabilmek için karbon nanotüplerden (carbon nanotube, CNT) ve her türlü kumaşı hijyenik tutabilmek için antibakteriyel özelliği olan Ag nanopartiküllerden sektörde yoğun olarak yararlanılmaktadır [14]. Cam, seramik gibi yüzeylerde ve yalıtım malzemelerinde renk koruyucu, hidrofobik ve dayanıklılık artırıcı özelliklerde seramik nanokompozitler, TiO<sub>2</sub> ve silika nanopartiküller kullanılmaktadır. Nanopartiküller yoğun olarak kişisel sağlık ve ev temizliği gibi her gün temas ettiğimiz ürünlerin içinde bulunmaktadır [19].

## 2.2 Nanopartiküllerin potansiyel toksik etkileri

Limitsiz çeşitliliğe sahip bu partiküllerin bazıları biyolojik sistemler için toksik, bazıları tehlikesiz ve bazıları da fayda sağlayıcıdır [15]. Nanopartiküllerin hava, toprak ve sudaki kirleticiler ile reaksiyona girerek, onları zararsız bileşiklere dönüştürme potansiyeli fayda sağlayıcı bir özellikleri olarak tanımlanabilmektedir. Örneğin; demir bazlı bazı nanopartiküllerin sudan ve topraktan organik kloru ve çözeltilerini arındırma özellikleri vardır. Bu bileşikleri zararsız hidrokarbonlara çevirerek kanserojen etkilerini ortadan kaldırmaktadırlar [5]. Benzer şekilde, literatürde, nanopartiküllerin içinde buldukları ekosisteme herhangi bir etkilerinin olmadığı tespit edilen çalışmalar da mevcuttur [6],[20].

Bununla birlikte, tasarımılanmış nanopartiküllerin toksik etkileri neden olup olmadıkları hakkında kesin bilgiler verebilmek için çok daha detaylı ve fazla sayıda araştırma yapılması gerekmektedir. Özellikle tasarımılanmış nanopartiküllerin uzun dönemli çevresel etkilerinin tespit edilebilmesi için geçmiş olması gereken zamanın yeni oluşmaya başladığı düşünülmektedir. Ayrıca, nanopartikül toksisitesindeki esas endişe, bazı tasarımılanmış nanopartiküllerin redoks aktif olması ve bazılarının da hücre zarı içinden geçebilme ve mitokondriye yerleşme gibi özelliklerinin bulunmasıdır [19]. Bunun yanı sıra Avrupa Komisyonu Bilimsel Komitesi (SCENIHR) tarafından hazırlanan "Nanoteknoloji Ürünleri Risk Değerlendirmesi" (2009) raporunda nanopartiküllerin embriyolara geçme, birikme ve besin zincirine dahil olma potansiyellerinin bulunduğu bahsedilmektedir [21]. Literatürde, nanopartiküllerin memeli hayvanlar, sucul ortam organizmaları ve bitki gelişimi gibi alanlardaki potansiyel toksik etkilerini inceleyen çalışmalar mevcuttur [3],[4],[6],[10]. Yapılan literatür taraması nanopartiküllerin

canlılar üzerindeki etkilerinin ağırlıklı olarak toksik olduğunu göstermiştir. Fareler üzerinde gerçekleştirilen bir çalışma [2], intratrakeal aşılama yolu ile 0.5 mg CNT'e maruz kalan farelerin %56'sının 7 gün içinde öldüğünü göstermiştir. Takenaka ve diğ. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, solunum yolu ile 6 saat boyunca 550 µg/m<sup>3</sup> oranında kadmiyum oksit nanopartikülüne maruz bırakılan sıçanların kanlarındaki kadmiyum seviyesinin arttığı tespit edilmiştir. Bu tespit, nanopartiküllerin vücutta sistemler arası hareket edebildiği şeklinde yorumlanmıştır [22]. Kahru ve Dubourguier (2010) tarafından hazırlanan bir derleme yayında bakteriler, mayalar, nematodlar, balıklar, algler, eklembacaklı kabuklular ve siliatlarla uygulanan TiO<sub>2</sub>, ZnO, CuO, Ag, CNT ve C<sub>60</sub> nanopartiküllerinin farklı dozları karşılaştırılmış ve ölümü en düşük nanopartikül dozlarında gözlenen canlıların algler ve eklembacaklı kabuklular olduğu görülmüştür [10]. Barrena ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, salatalık ve marul kökleri Ag, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ve Au nanopartiküllerine sırası ile 100 mg/L, 116 mg/L ve 62 mg/L konsantrasyonlarında maruz bırakılmış ve kontrol grubuna kıyasla çimlenme ve gelişme hızlarındaki farklılıklar 7 gün boyunca gözlenmiştir. Au nanopartiküllerinin çimlenme ve gelişmeyi ortalama %15 arttırıcı etkisi olduğu tespit edilirken, Ag ve Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanopartiküllerinin çimlenme ve gelişim süreçlerini kontrol grubuna kıyasla yavaşlattığı gözlenmiştir [6]. Hallock ve diğ. (2009) tarafından yapılan bir derlemede nanopartiküllerden kaynaklanan toksik etkilerin, nanopartikülün temel materyaline, diğer bir deyişle hangi atomlardan oluştuğuna, büyüklüğüne, herhangi bir kaplama malzemesi ile kaplanıp kaplanmadığına bağlı olduğu belirtilmiştir [23].

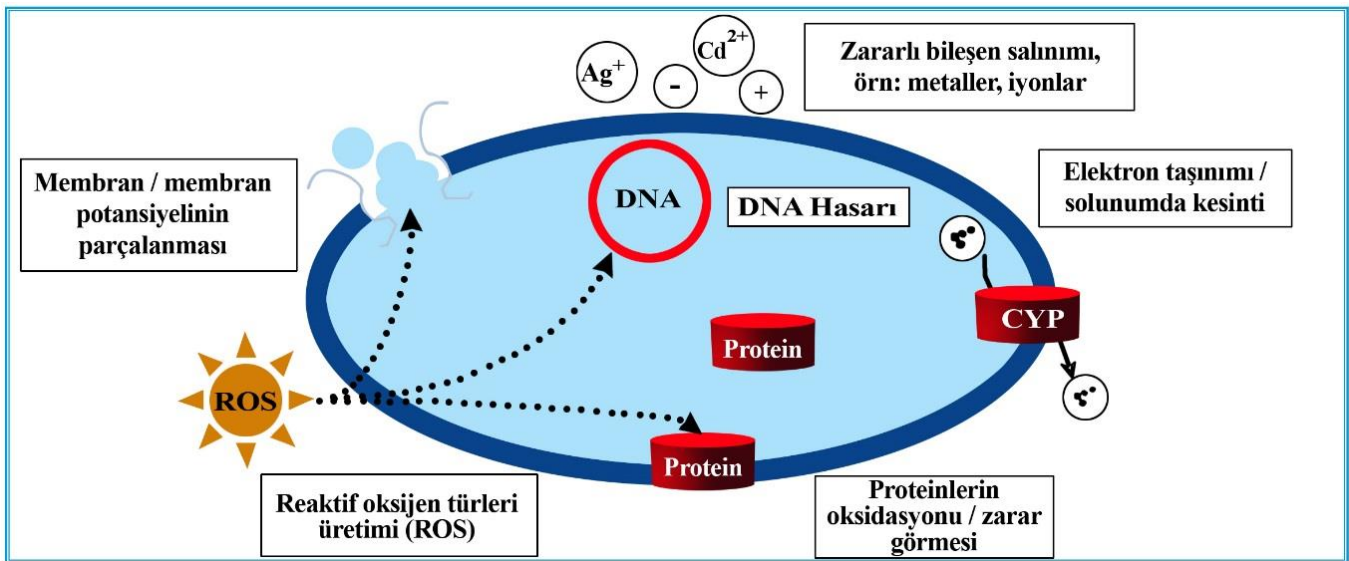
Nanopartiküller çeşitli yollarla hücre içine girerek toksik etkilere sebep olmaktadır. Hücre zarından içeriye nüfuz edebilmekte, endositoz ya da adhezyon ile hücre içine alınabilmektedirler. Kuantum noktaları ve CNT gibi bir takım nanopartiküller özel olarak proteinlerle, nükleik asitlerle ya da hücre zarı ile etkileşime girmeleri için tasarlanmışlardır [5]. Nanopartiküllerin toksisite mekanizmaları henüz tam olarak anlaşılmasa da olası mekanizmalar; hücre zarının parçalanması, protein oksidasyonu, DNA yapısının bozulması, hücre içi enerji üretiminin kesilmesi, reaktif oksijen türlerinin

oluşması ve toksik bileşenlerin salınımı şeklinde sıralanabilmektedir [5]. Şekil 1'de nanopartiküllerin hücre içinde toksisiteye sebep olan davranışları açıklanmaktadır. Nanopartiküller gösterilen mekanizmalardan biri ya da daha fazlası ile hücre içinde toksisiteye sebep olabilmektedirler.

### 2.3 Nanopartiküllerin çevresel akıbetleri

Nanopartikül içeren tüketici ürünlerinin ve nanopartikül üretim tesislerinin hızlı artışının doğal sonucu olarak nanopartiküller hızla çevreye salınmaktadır. Bu salınım nanopartiküllerin çeşitli prosesler ile hava, su ve/veya toprak ortamına girmeleri ile sonuçlanmaktadır. Nanopartiküllerin çevre içindeki akıbetleri çeşitlerine, şekillerine, fiziko-kimyasal özelliklerine ve alıcı ortam özelliklerine bağlıdır. Nanopartiküllerin çevreye karışması üretim sürecinde, kullanım sırasında ya da bir ürünün yaşam döngüsünün tamamlanması aşamasında gerçekleşebilmektedir. Nanopartiküllerin büyük çapta endüstriyel üretimi aşamasında meydana gelebilecek çevresel salınımları kaçınılmazdır. Üretim yanı sıra, taşıma, depolama ve kullanım aşamalarında ürünlerden ayrılarak deşarj ve sızıntılar ile çevreye salınan nanopartiküller taşınım ve difüzyon ile ekosisteme dahil olmakta ve ekosistemin birer parçası olan hava, su ve besinler ile insanlarla temasa geçmektedir [24]. Şekil 2'de üretim aşamasından itibaren nanopartiküllerin çevrede hangi yolları izlediği ve insan ile nasıl temas ettiği özetlenmiş ve Tablo 1'de nanopartiküllerin içinde buldukları ortamdan ayrılarak çevreye salınma prosesleri verilmiştir.

Endüstriyel ölçekteki üretimleri sırasında nanopartikül kullanılan ürünlerin kullanım alanları düşünüldüğünde, nanopartiküllerin gerek su ve gerekse hava yolu ile çevreye yayılmalarının oldukça kolay olduğu görülmektedir. Özellikle hijyen ve kozmetik alanlarında kullanılıyor olmaları ise bu nanopartiküllerin su ile temasını arttırmakta ve konunun incelenmesini gerekli kılmaktadır. Duş, bulaşık, çamaşır ve yağmur sularının nanopartikül içeren ürünlere teması ile suyun içeriğine karışan nanopartiküllerin izlediği yol, aynı zamanda suyun izlediği yol olmakta ve bu şekilde nanopartiküller atıksu arıtma tesisine ulaşmaktadırlar [1].



Şekil 1: Nanopartiküllerin bakteriler üzerindeki olası toksisite mekanizmaları (CYP: Sitokrom P enzim grubu) [5].





Nihai çamur bertarafında toprak uygulamaları (toprak iyileştirici olarak kullanmak), yakma ve depolama yaygın kullanılan yöntemlerdir. Çamurun toprak uygulamaları (yüksek besleyiciliğinden ötürü) gübreler ile birlikte kullanıldığında besin maddelerinin toprak içindeki varlığını zenginleştirmektedir [33]. Yakma, çamuru küle çevirerek daha az depolama ihtiyacı ortaya çıkarmaktadır fakat yakma sistemleri son derece yüksek maliyetlidir ve yakma işlemi sonucunda oluşan küle birlikte atmosfere ağır metal ve karbondioksit salınımı söz konusu olabilmektedir [34]. Nihai deponilerin yapı ve işletme maliyetleri ise uygun alan azlığı ve yasal düzenlemelerin zorlaştırılmasından ötürü her geçen gün artmaktadır. Ayrıca, arıtma çamurlarının deponi alanlarına gönderilmesi sürdürülebilir bir yaklaşım olmamaktadır.

Arıtma çamurlarının stabilize edilmesinde en yaygın kullanılan metot anaerobik parçalanmadır [35]. Anaerobik parçalanma prosesi pek çok farklı mikroorganizmanın görev aldığı dört aşamadan oluşmaktadır. Bu aşamalar sırası ile hidroliz, asidojenesis, asetojenesis ve metanojenesistir. İlk aşama olan hidrolizde protein, karbonhidrat ve yağlar gibi kompleks moleküller sırasıyla amino asitler, monosakkaritler ve yağ asitlerine ayrıştırılmaktadırlar. Asidojenesis aşamasında hidroliz ürünleri temel olarak uçucu yağ asitlerine (C>2) dönüştürülmektedirler. Asetojenesiste, asidojenesis aşamasında üretilen bütirik asit, valerik asit, propiyonik asit gibi ürünler asetik asit, hidrojen ve karbondioksite çevrilmektedir. Son aşama olan metanojenesiste ise metan arkeleri tarafından enerji değerine sahip metan gazını içeren biyogaz üretmek için üretilen asetik asit, hidrojen ve karbondioksit kullanılmaktadır [36]. Atıksu arıtma tesislerinde oluşan arıtma çamurlarının anaerobik parçalanması; uçucu katıların stabilizasyonu ve metan gazı yoluyla enerji üretiminde önemli bir procestir ve yaygın olarak kullanım alanı bulmaktadır. Arıtma çamurunun anaerobik olarak çürütülmesi;

- Tesis içinde değerlendirilmesi mümkün olan enerji kazancı sağlamaktadır. Bir atıksu arıtma tesisinde toplam işletme maliyetinin %25-40 kadarı elektrik tüketim maliyetinden kaynaklanmaktadır [37]. Arıtma çamurlarının anaerobik parçalanması sonucu açığa çıkan ve enerji değeri olan biyogaz, jeneratörler vasıtası ile elektrik enerjisine çevrilmektedir. Bu enerji kaynağı bir atıksu arıtma tesisindeki temel enerji kaynağıdır ve tesisteki elektrik ihtiyacını %50 oranında karşılayabilmektedir [38],
- Katı madde gideriminin %25-50 arasında olması ile çamur uzaklaştırma maliyetini düşürmektedir,
- Nihai depolama için gerekli hacimde %30-50 azalma sağlamaktadır,
- Çamur kokusunu ortadan kaldırmakta ve depolanabilirlik kolaylaşmaktadır,
- Sonrasında kalan materyal toprak iyileştirici olarak kullanılabilir hale gelmektedir [39] ve,
- Patojenlerin zararsız hale gelmesi gibi avantajlara sahiptir [40].

Bu önemli avantajlar evsel arıtma çamurları için anaerobik çürütme prosesini modern bir atıksu arıtma tesisinin olmazsa olmaz ünitelerinden biri yapmaktadır.

Anaerobik proses uygulamalarının artışıdaki itici güç net enerji üretimidir. Yakın geçmişte anaerobik arıtmanın kararsız bir proses olduğu ve girdi değişkenlerinin (akış hızı, organik yüklenme) proses süresince ani değişiminin anaerobik reaktör

işletimini kararsızlaştırdığı düşünülmekteydi. Özellikle anaerobik reaktörde uçucu yağ asidi birikimi ve reaktör stabilitesinin bozulması en sık rastlanan işletim problemidir. Anaerobik parçalanma prosesi hakkında detaylı bilgi eksikliği geçmişte bazı reaktör arızalarına ve istenmeyen sonuçlara neden olmuştur. Bu olaylar anaerobik parçalanma prosesine şüpheyle yaklaşılmasına ve prosesin endüstriyel ölçekte gelişiminde gecikmeye yol açmıştır [41]. Bununla birlikte, proses yeterli düzeyde izlendiğinde ve dikkatlice tasarlanmış kontrol stratejileri uygulandığında anaerobik arıtma çok güvenilir bir procestir. Bu noktada, proses kontrolün optimizasyonu, prosesin düzensizliklere karşı dayanıklılığının artırılması, etkili matematiksel modellerin geliştirilmesi ve potansiyel toksik maddelerin eliminasyonu anaerobik proses için önemlidir [42].

Atıksu ortamına girerek arıtma tesislerine ulaşan kirletici maddeler genellikle askıda katılara tutunmakta, birincil ve ikincil çökeltim aşamalarında çökerek arıtma çamurunda birikmektedirler [43]. Arıtma çamurunda biriken kirleticilerin, arıtma çamurunun toprağa uygulanması yolu ile ekosisteme dahil olmalarını engellemek için bu çamurların stabilize edilmeleri gerekmektedir. Anaerobik parçalanma sırasında çamurda biriken yüzey aktif maddeler ve ilaç kalıntıları gibi çeşitli biyokimyasal kirleticiler biyolojik olarak önemli ölçüde bozunmakta ve böylece arıtma çamurları daha sonraki uygulamalar için tehlike olmaktan çıkmaktadır [43].

Arıtma çamurlarının anaerobik parçalanma prosesi oldukça kompleks bir mikroorganizma kültürü tarafından gerçekleştirilmektedir. Anaerobik parçalanma prosesinin her bir aşamasında farklı mikroorganizma grupları görev almaktadır ve her mikroorganizma grubunun ihtiyaç duyduğu çevresel koşullar birbirinden farklıdır. Bu özel ihtiyaçlar anaerobik parçalanma prosesini çevresel koşullara karşı duyarlı hale getirmektedir. Anaerobik arıtma prosesinde toksik etki yaratan birçok madde vardır. Bu maddeler sisteme atık akımı ile girebileceği gibi sistemdeki metabolik faaliyetler sonucu da üretilebilmektedir [39]. Anaerobik parçalanma prosesinde toksisite, mikrobiyal aktivitenin zarar görmesine ve bunun sonucu olarak parçalanma prosesinin tamamlanamamasına, proses veriminin düşmesine ve reaktörün çökmesine sebep olmaktadır.

Toksik etki yaratan madde ve koşulların proses içerisinde inhibisyon yaratan sınırlara ulaşması farklı değerlerde gerçekleşmektedir. Anaerobik bir prosesin optimum koşullarda işletilebilmesi için gerekli sıcaklık ve pH aralıkları belirlidir. Ayrıca, ağır metaller, organik bileşikler, amonyak ve sülfid gibi maddeler ile toksik etki yaratma potansiyeli olan kimyasalların konsantrasyon aralıkları da belirli olmasına rağmen, farklı anaerobik kültürlerde ve farklı adaptasyon sürelerinde toksisite konsantrasyonları çeşitlilik gösterebilmektedir.

Toksisite konsantrasyonunun tespit edilebilmesi ve kimyasal maddenin anaerobik sisteme inhibisyon etkisinin değerlendirilmesinde genellikle iki farklı deneysel yaklaşım uygulanmaktadır. Mikrobiyolojik kültürün daha önce potansiyel inhibitör maddeye maruz kalmadığı akut testler ve mikrobiyolojik kültürün potansiyel inhibitör maddeye karşı olası adaptasyon ya da direncini gözlemek için kullanılan kronik testler [44]. Akut testler ile yüksek konsantrasyonlarda gerçekleşmesi muhtemel ani deşarjların etkileri tespit edilirken, kronik testler ile daha düşük dozlarda fakat sürekli etki eden potansiyel inhibitör maddelerin etkilerini incelemek

mümkün olmaktadır [45]. Anaerobik bir ortamda üretilen gaz miktarında ve üretim hızındaki azalma inhibisyonun göstergesi olarak kabul edilmektedir [39]. Toksik etki yaratma potansiyeli olan kimyasalların anaerobik parçalanabilirliğe kısa süreli inhibisyon etkilerinin (akut) tespit edilebilmesi amacı ile toplam gaz basıncı ölçümü prensibine dayanan anaerobik inhibisyon testinin "ISO 13641-1 ve 2 Su Kalitesi: Anaerobik Bakterilerin Gaz Üretimlerinin İnhibisyonunun Belirlenmesi" kullanılması önerilmektedir. Bu standart, seçilen potansiyel toksik test materyalinin anaerobik çürütücülerdeki biyogaz (karbondioksit ve metan) üretimine olası inhibisyon etkilerini belirlemeye dayanan bir metottur [46]. Mikrobiyal popülasyonun, reaksiyon içinde ölçülen tepkisinin %50 azalmasına sebep olan test materyali konsantrasyonu etkin konsantrasyon (effective concentration, EC<sub>50</sub>) değeri olarak adlandırılmaktadır ve inhibisyon etkisini ifade etmek için yaygın olarak kullanılan bir parametredir [47]. Kronik etkilerin incelenmesinde kullanılan analiz metodu ise Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testi'dir. BMP, organik maddenin anaerobik parçalanması süresince üretilen metan miktarının hesaplanması amacıyla kullanılan prosedürdür. BMP testi anaerobik aşı ile karıştırılmış belirli miktardaki organik atığın sabit bir sıcaklıkta inkübe edilmesi ve üretilen gaz hacmi ile gaz kompozisyonunun ölçülmesi prensibine dayanmaktadır. Kesikli olarak gerçekleştirilen yöntem atık

materyalin aktif anaerobik mikroorganizmalar tarafından metana dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır [48].

#### 4 Nanopartiküllerin anaerobik parçalanma prosesine etkileri

Literatürde, nanopartiküllerin anaerobik parçalanma prosesini nasıl etkilediği ve etki mekanizmalarının ne olduğu konusundaki çalışmaların çok sınırlı olduğu tespit edilmiştir. Yürütülen sınırlı sayıdaki çalışmalarda ağırlıklı olarak nanopartikül maddelerin kısa dönemli toksik etkileri araştırılmıştır. Uzun dönemdeki etkiler için oldukça az sayıda nanopartikül incelenmiştir. Tablo 2'de nanopartikül maddelerin anaerobik mikroorganizmalar üzerine etkileri hakkında literatürde mevcut çalışmalar özetlenmiştir.

Nyberg ve diğ. (2008), C<sub>60</sub> nanopartikülünün çeşitli anaerobik deney ortamları içinde biyogaz üretimine etkilerini üretilen gaz miktarını ölçerek tespit etmiştir. C<sub>60</sub> nanopartikülü hidrofobik özellikte olmakla birlikte, alkol içinde çözünebilmektedir. Bu nedenle hem sulu ve hem de etanol ile metanolün kullanıldığı deney ortamları oluşturulmuş, bu ortamlarda substrat olarak glikoz, etanol ve metanol kullanılmıştır. Aynı çalışma içinde, o-xylene ve toluende çözdürülen C<sub>60</sub> nanopartikülü de kullanılmış ve yine substrat olarak glikoz, etanol, metanol karışımı tercih edilmiştir.

Tablo 2: Nanopartikül maddelerin anaerobik mikroorganizmalar üzerine etkileri hakkında literatürde mevcut çalışmalar.

NP Çeşidi	NP Dozu	Reaksiyon Süresi	Biyogaz Üretimi Üzerinde Tespit Edilen Etki	Kaynak	
C <sub>60</sub>	0.321 ve 8.6 mg/kg	154 gün	Tüm dozlarda etkisiz	[49]	
	30000 ve 50000 mg/kg	89 gün			
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	18 mg/L	21 gün	Etkisiz	[6]	
Ag	16 mg/L				
Au	10 mg/L				
CuO	7.5-480 mg/L	14 gün	15 mg/L'den itibaren inhibisyon	[50]	
ZnO			120 mg/L'den itibaren inhibisyon		
ZnO	1, 30 ve 150 mgNP/gTKM	105 gün	Dozlar için sırası ile etkisiz, %18.3 ve %75.1 inhibisyon	[51]	
TiO <sub>2</sub>	6, 30 ve 150 mgNP/gTKM	18 gün	Tüm dozlarda etkisiz	[52]	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			Tüm dozlarda etkisiz		
SiO <sub>2</sub>			Tüm dozlarda etkisiz		
ZnO			Dozlar için sırası ile etkisiz, %22.8 ve %81.1 inhision		
CeO <sub>2</sub>	640 mg/L	50 gün	%90 inhibisyon	[20]	
TiO <sub>2</sub>	1120 mg/L		%10 artış		
Ag	100 mg/L		Etkisiz		
Au	170 mg/L		Etkisiz		
Ag	10, 20 ve 40 mg/L		28 gün		Tüm dozlarda etkisiz
Ag	5, 50, 150, 250, 500 mg/gTKM	48 gün	150, 250 ve 500 mg/gTKM dozlarında sırası ile %6.5, %7.8 ve %12.1 inhibisyon	[1]	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			50, 250 ve 500 mg/gTKM dozlarında sırası ile %13.5, %14.8 ve %8.4 artış		
CeO <sub>2</sub>			150, 250 ve 500 mg/gTKM dozlarında sırası ile %18.8, %25.5 ve %9.2 artış		
CuO			Tüm dozlarda inhibisyon, 150 mg/gTKM'den itibaren aşı çamurundan daha az metan üretimi		
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			50, 150, 250 ve 500 mg/gTKM dozlarında sırası ile %10.9, %6.1, %18.2 ve %28.9 inhibisyon		
Ag			Etkisiz		
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Etkisiz	72 saat	Tüm dozlarda sırası ile %2.3, %12, %70.3, %70.8, %61.8, %84.2 ve %76.8 inhibisyon	[1]	
CeO <sub>2</sub>	Etkisiz				
CuO	5, 50, 150, 250, 500, 750, 1000 mg/gTKM				Sırası ile %8.2, %1.4, %5.6, %4, %6.4, %1.4 ve %8.7 artış
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					

Sulu ve etanol ve metanolün karıştırıldığı deney ortamlarında gaz ölçümü 89 gün sürdürülmüş, 30000 ve 50000 mgNP/kg biyokütle konsantrasyonları denenmiştir. Kontrol grubuna göre gaz üretim miktarında herhangi bir farklılık tespit edilmemiştir. O-xylene ve toluende çözdürülen C<sub>60</sub> nanopartikülünün kullanıldığı deney ortamında ise gaz ölçümü 154 gün sürdürülmüştür. Bu deney ortamında ise 0.321 ve 8.6 mgNP/kg biyokütle konsantrasyonları çalışılmış ve gaz üretim miktarı bakımından inhibisyon tespit edilmemiştir [49].

Barrena ve diğ. (2009), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag ve Au nanopartiküllerinin salatalık ve marul bitkilerinin çimlenme evresi, deniz bakterisi olan *Photobacterium phosphoreum* ve anaerobik çamur üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Anaerobik mikroorganizmalar üzerindeki etkilerin belirlenmesi amacıyla anaerobik aşu çamur evsel katı atıkların anaerobik olarak çürütüldüğü bir tesisten alınmış ve sonuçlar toplam biyogaz üretim miktarının ölçümü üzerinden yapılan anaerobik toksisite testi ile değerlendirilmiştir. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Ag ve Au nanopartikülleri için sırasıyla 18, 16 ve 10 mg/L konsantrasyonların kullanıldığı anaerobik test 21 gün sürdürülmüştür. Elde edilen bu değerlerin istatistiksel değerlendirmesi sonucunda her üç nanopartikülün de gaz üretimine herhangi bir etkisi olmadığı saptanmıştır. Her ne kadar bu çalışmada inhibisyon etkisi tespit edilemediyse de inorganik nanopartiküllerin çevre ile etkileşimlerinin daha derinlemesine araştırılması gerektiği belirtilmiştir [6].

Makro ve nano boyutlu partiküllerin aktif çamurun anaerobik parçalanma mekanizmasına etkilerini kıyaslayan bir çalışmada makro ve nano ölçekteki CuO ve ZnO partiküller kullanılarak ISO 13641-2 standardı uygulanmış ve anaerobik ortamda üretilen biyogazın basıncı 14 gün ölçülerek inhibisyon etkileri tespit edilmiştir [50]. Her iki ölçekteki partiküller için 7.5, 15, 30, 60, 120, 240 ve 480 mg/L dozlar denenmiş ve çalışmada, nano boyutlu partiküllerin biyogaz üretimine olan inhibisyon etkilerinin, makro boyutlu partiküllerden daha fazla olduğu tespit edilmiştir. CuO partikülleri makro boyutlu iken 120 mg/L, nano boyutlu iken ise 15 mg/L konsantrasyondan itibaren anaerobik ortamdaki biyogaz üretimini nano ya da makro boyutlu partikül içermeyen kontrol örneklerine göre sırası ile %19 ve %30 oranında inhibe etmiştir. ZnO partikülleri ise makro boyutta 240 mg/L ve nano boyutta 120 mg/L konsantrasyonlarda biyogaz üretimi üzerinde sırası ile %72 ve %43 inhibisyon etkisine sebep olmuşlardır. CuO makro ve nanopartikülleri için EC<sub>50</sub> konsantrasyonları sırası ile 129 ve 10.7 mg/L olarak hesaplanmıştır. ZnO makro ve nanopartikülleri için EC<sub>50</sub> konsantrasyonları ise sırası ile 101 ve 57.3 mg/L olarak bulunmuştur [50].

Mu ve Chen (2011) ZnO nanopartikülünün atık aktif çamurun anaerobik parçalanması üzerine uzun dönemli etkilerini (105 gün) tespit etmek için kesikli Biyokimyasal Metan Potansiyeli (BMP) Testi ile biyogaz üretim miktarını incelemiştir. Yapılan çalışmada ZnO nanopartikülünün 1, 30 ve 150 mgNP/gTKM dozlarının üretilen biyogaz miktarı üzerine etkileri incelenmiştir. Çalışmada, 1 mgNP/gTKM dozunda kontrole göre herhangi bir fark tespit edilememiştir. 30 mgNP/gTKM dozu üretilen biyogaz miktarı bakımından kontrole göre %18.3 ve 150 mgNP/gTKM dozu %75.1 azalmaya sebep olmuştur. Sonuç olarak ZnO nanopartikülünün anaerobik mikroorganizmalar üzerine inhibisyon etkisinin doza bağlı olduğu tespit edilmiş ve

ağırlıklı olarak inhibisyonun nanopartikülden salınan Zn<sup>2+</sup> iyonundan kaynaklandığı bulunmuştur [51].

Mu ve diğ. (2011) tarafından yapılan çalışmada TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> ve ZnO nanopartiküllerinin atık aktif çamurun anaerobik parçalanması üzerine kısa süreli etkileri incelenmiştir. Çalışmada, 6, 30 ve 150 mgNP/gTKM olmak üzere 3 farklı nanopartikül dozunun üretilen toplam biyogaz hacmine etkisi incelenmiştir. Çalışmada sadece ZnO nanopartikülü için anlamlı toksik etki gözlenmiştir. ZnO 6 mgNP/gTKM dozu için biyogaz üretim miktarında herhangi bir etki gözlenmezken, 30 mgNP/gTKM dozunda üretilen biyogaz miktarında kontrol grubuna göre %22.8 ve 150 mgNP/gTKM dozunda %81.1 inhibisyon gözlenmiştir [52].

CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ag ve Au nanopartiküllerinin atıksu arıtma tesislerinde kullanılan mikroorganizma kültürleri üzerindeki etkileri incelenmiştir [20]. Hem aerobik hem de anaerobik mikroorganizmaların maruz kaldığı etkilerin araştırıldığı çalışmada anaerobik mikroorganizmalar için mezofilik ve termofilik test ortamları oluşturulmuştur. Çalışmada CeO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Ag ve Au nanopartikülleri için sırası ile 1120, 640, 170 ve 100 ve mg/L konsantrasyonlarının biyogaz üretimi üzerine etkileri incelenmiştir. CeO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin biyogaz üretimini her iki sıcaklık koşulunda da %90 inhibe ettiği tespit edilmiştir. Hem mezofilik hem de termofilik koşullar altında TiO<sub>2</sub>, Au ve Ag nanopartiküllerinden kaynaklanan inhibisyon etkisi gözlenmemiştir. Bununla birlikte, TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerin bulunduğu termofilik koşullarda biyogaz üretiminde %10 artış tespit edilmiştir [20].

Yang ve diğ. (2012) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, Ag nanopartiküllerinin 10, 20 ve 40 mg/L konsantrasyonlarının anaerobik parçalanma prosesine olan etkileri 28 gün toplam biyogaz ölçümü yapılarak tespit edilmiştir. Oda koşulları ve mezofilik şartlarda yürütülen testlerde 40 mg/L'ye kadar olan Ag nanopartiküllerinin biyogaz üretimine ihmal edilebilir etkileri olduğu tespit edilmiştir. Gerçek zamanlı kantitatif polimeraz zincir reaksiyon (Real-time quantitative polymerase chain reaction, qPCR) analizi kullanılarak yapılan mikrobiyolojik incelemede Ag nanopartiküllerin mikroorganizma popülasyonunda herhangi bir değişikliğe yol açmadığı görülmüştür. 40 mg/L Ag NP içerecek şekilde hazırlanmış anaerobik çamurdan 24 saat boyunca önceden belirlenmiş zaman aralıklarında 5 mL örnek alınmış ve örnekler 0,45 µm gözenek çaplı filtreden geçirilerek indüktif olarak eşleşmiş plazma atomik emisyon spektroskopisi (Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES) ile analiz edilmiştir. Analiz sonucunda ortamda oldukça az Ag iyonu salınımı olduğu ya da hiç salınım olmadığı tespit edilmiştir. Anaerobik koşullarda Ag nanopartiküllerinin gaz üretimi üzerine ihmal edilebilir etkilerinin tespit edilmesi Ag iyonu salınımının oldukça az olması sonucu ile ilişkilendirilmiştir [29].

Kökdemir Ünşar (2013) tarafından yapılan çalışmada arıtma çamurlarının anaerobik parçalanma prosesine Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CuO ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartiküllerinin etkileri 5, 50, 150, 250 ve 500 mgNP/gTKM konsantrasyonları için uzun dönemli kronik ve 5, 50, 150, 250, 500, 750 ve 1000 mgNP/gTKM konsantrasyonları için kısa dönemli akut etkiler olarak incelenmiştir. Uzun dönemli etkilerin tespit edilebilmesi için mezofilik koşullarda BMP testi kullanılmış ve 48 gün sürdürülmüştür. Kısa dönemli etkilerin tespit edilebilmesi için ise anaerobik inhibisyon testi ISO 13641-1 *Su Kalitesi*:

*Anaerobik Bakterilerin Gaz Üretimlerinin İnhibisyonunun Belirlenmesi*" kullanılmış ve test 72 saat sürdürülmüştür. BMP testinden elde edilen sonuçlara göre Ag nanopartikülünün 5 ve 50 mgAg/gTKM konsantrasyonlarının metan üretimlerinde NP içermeyen kontrol numunesine göre belirgin farklar gözlenmemiştir. 150, 250 ve 500 mgAg/gTKM konsantrasyonlarında ise 17. günden itibaren kontrol numunesine göre metan üretiminde azalma gözlenmiş ve testin sonunda metan üretimindeki inhibisyon sırası ile %6.5, %7.8 ve %12.1 olarak hesaplanmıştır. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülünde ise 17. günden itibaren metan üretimi üzerinde olumlu etki tespit edilmiştir. Bu olumlu etki 50, 250 ve 500 mgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/gTKM ve sırası ile %13.5, %14.8 ve %8.4 olarak gözlenmiştir. CeO<sub>2</sub> nanopartikülünde de metan üretimi üzerinde kontrol numunesine oranla Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'e benzer şekilde metan üretimini artırıcı bir etki tespit edilmiştir. Bu artırıcı etki 150, 250 ve 500 mg CeO<sub>2</sub>/gTKM konsantrasyonlarını içeren numunelerde gözlenmiştir ve sırası ile %18.8, %25.5 ve %9.2 olarak hesaplanmıştır. CuO nanopartikülü 150 mgCuO/gTKM konsantrasyonundan itibaren arıtma çamurundan metan üretim prosesini inhibe etmiş, 250 ve 500 mgCuO/gTKM konsantrasyonlarında ise aşı çamurundan elde edilen metan miktarından daha düşük metan üretimi gerçekleşmesine neden olmuştur. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülü tüm konsantrasyonlarında metan üretimini kontrol numunesine kıyasla olumsuz etkilemiş ve test sonunda sırası ile %4, %10.9, %6.1, %18.2 ve %28.9 inhibisyon hesaplanmıştır [1].

Aynı nanopartiküllerin arıtma çamurlarının anaerobik parçalanabilirliğine 5, 50, 150, 250, 500, 750 ve 1000 mg/gTKM konsantrasyonlarında kısa dönemli etkilerini tespit etmek için yürütülen ISO 13641-1 testinde ise Ag, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CeO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin biyogaz üretimini kontrol grubuna kıyasla etkilemediği, CuO nanopartikülünün BMP testinden elde edilen sonuçlara benzer olarak tüm dozlarda sırası ile %2.3, %12, %70.3, %70.8, %61.8, %84.2 ve %76.8 inhibisyona sebep olduğu ve Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopartikülünün ise uzun dönemli etkilerinin aksine, kısa dönemde biyogaz üretimine düşük miktarda da olsa olumlu etki ettiği ve tüm dozlarda sırası ile %8.2, %1.4, %5.6, %4, %6.4, %1.4 ve %8.7 oranında artışa sebep olduğu tespit edilmiştir [1].

## 5 Sonuç

Nanopartikül maddeler endüstriyel avantajlarından ötürü her geçen gün daha çok ürünün bir parçası haline gelmektedir. Bu maddelerin kullanımını, çevreye salınımını ya da canlı sağlığı üzerindeki etkilerini düzenleyen yeterli bir yasal çerçeve dünyada henüz oluşturulmamıştır. Bununla birlikte nanopartiküllerin ekosistem ve canlılar üzerindeki etkilerinin incelendiği çalışmaların sayısı ve çeşitliliği de henüz net bir görüş oluşturacak kadar artmamıştır. Yapılan çalışmalar genellikle nanopartiküllerin aerobik organizmalar üzerine etkilerinin incelenmesine yöneliktir.

Bu çalışmada, arıtma çamurlarının anaerobik parçalanması ve nanopartikül maddelerin özellikleri ile çevresel akıbetleri konusunda ilgili bilgiler verilmiştir. Ayrıca, nanopartiküllerin arıtma çamurlarının anaerobik parçalanma prosesine etkilerini inceleyen ve literatürde oldukça kısıtlı sayıda bulunan çalışmalar derlenmiş ve farklı koşullarda elde edilen sonuçların karşılaştırılması yapılmıştır. İlaveten, bu çalışmada spesifik olarak incelenen Ag, Al, Ce, Cu ve Fe NP'lerin geniş konsantrasyon aralığında akut ve kronik etkileri karşılaştırılmıştır.

Günümüzde kullanımı son derece artmış olan nanopartiküller, çevresel ve ekonomik avantajları tartışılmaz olan anaerobik parçalanma prosesi için potansiyel bir toksik madde özelliği taşımaktadır. Gelecekte arıtma tesislerine taşınmaları daha da artacak olan nanopartiküllerin anaerobik prosese olan etkilerinin ve bu konuda alınabilecek önlemlerin tespit edilebilmesi için detaylı araştırmaların yürütülmeye devam etmesi gerekmektedir. Özellikle nanopartiküllerin atıksu arıtma tesislerine ulaşma miktarları ve ulaştıkları formaları ile ilgili belirleme çalışmaları ve nanopartiküllerin atıksu arıtma sistemlerinden giderimi ile ilgili çalışmalara ağırlık verilmesi çevre mühendisliği açısından oldukça önemli bilgilerin edinilmesini sağlayacaktır. Ülkemizde de son yıllarda çevre mühendisliği açısından nanopartiküller dikkat çekmektedir ve bu maddelerin çeşitli ortamlardaki özellikleri ve etkileri hakkında bilimsel çalışmalar yürütülmeye başlamıştır.

## 6 Kaynaklar

- [1] Kökdemir Ünşar E. Nanopartiküllerin Eysel Arıtma Çamurlarının Anaerobik Parçalanabilirliği Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Antalya, Türkiye, 2013.
- [2] Lam CW, James JT, McCluskey R, Hunter RL. "Pulmonary toxicity of single-wall carbon nanotubes in mice 7 and 90 days after intratracheal instillation". *Toxicol Sciences*, 77(1), 126-134, 2004.
- [3] Handy RD, Shaw BJ. "Toxic effects of nanoparticles and nanomaterials: Implications for public health, risk assessment and the public perception of nanotechnology". *Health Risk Society*, 9(2), 125-144, 2007.
- [4] Handy RD, Von Der Kammer F, Lead JR, Hassellöv M, Owen R, Crane M. "The ecotoxicology and chemistry of manufactured nanoparticles". *Ecotoxicology*, 17(4), 287-314, 2008.
- [5] Klaine SJ, Alvarez PJJ, Batley GE, Fernandes TF, Handy RD, Lyon DY, Mahendre S, McLaughlin MJ, Lead JR. "Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability and effects". *Environmental Toxicology and Chemistry*, 27(9), 1825-1851, 2008.
- [6] Barrena R, Casals E, Colon J, Font X, Sanchez A, Puentes V. "Evaluation of the ecotoxicity of model nanoparticles". *Chemosphere*, 75(7), 850-857, 2009.
- [7] Khanna V. Environmental and Risk Assessment at Multiple Scales with Application to Emerging Nanotechnologies, PhD. Dissertation, Ohio State University, Ohio, USA, 2009.
- [8] Savolainen K, Alenius H, Norppa H, Pylkkanen L, Tuomi T, Kasper G. "Risk assessment of engineered nanomaterials and nanotechnologies-a review". *Toxicology*, 269(2-3), 92-104, 2010.
- [9] Tae Kim K, Klaine SJ, Cho J, Kim SH, Kim SD. "Oxidative stress responses of *Daphnia magna* exposed to TiO<sub>2</sub> nanoparticles according to size fraction". *Science of the Total Environment*, 408(10), 2268-2272, 2010.
- [10] Kahru A, Dubourguier HC. "From ecotoxicology to nanotoxicology". *Toxicology*, 269(2-3), 105-119, 2010.
- [11] Peralta-Videa J, Zhao L, Lopez-Moreno ML, De La Rosa G, Hong J, Gardea-Torresdey JL. "Nanomaterials and the Environment: A review for the biennium 2008-2010". *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 1-15, 2011.
- [12] Erkoç Ş. *Nanobilim ve Nanoteknoloji*, ODTÜ Yayıncılık, Ankara, Türkiye, 2011.



- [13] Northwestern University. "Discovernano 2005". [http://discovernano.org/whatis/index\\_html/howsmall.html.html](http://discovernano.org/whatis/index_html/howsmall.html.html) (10.09.2015).
- [14] Hester RE, Harrison RM. *Nanotechnology: Consequences for Human Health and the Environment*. USA, RSC Publishing, 2007.
- [15] Buzea C, Pacheco II, Robbie K. "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity". *Biointerphases*, 2(4), 17-71, 2007.
- [16] Yanamala N, Kagan VE, Shvedona AA. "Molecular modeling in structural nano-toxicology: Interactions of nano-particles with nano-machinery of cells". *Advanced Drug Delivery Reviews*, 65(15), 2070-2077, 2013.
- [17] Kim B, Park CS, Murayama M, Hochella MF. "Discovery and characterization of silver sulfide nanoparticles in final sewage sludge products". *Environmental Science & Technology*, 44(19), 7509-7514, 2010.
- [18] Luther W. *Industrial Application of Nanomaterials-Chances and Risks, Future Technologies*, USA, Verlag-und Vertriebsges, 2004.
- [19] Brar SK, Verma M, Tyagi RD, Surampalli RY. "Engineered nanoparticles in wastewater and wastewater sludge-evidence and impacts". *Waste Management*, 30, 504-520, 2010.
- [20] Garcia A, Delgado L, Tora JA, Casals E, Gonzales E, Puentes V, Font X, Carrera J, Sanchez A. "Effect of cerium dioxide, titanium dioxide, silver and gold nanoparticles on the activity of microbial communities intended in wastewater treatment". *Journal of Hazardous Materials*, 199-200, 64-72, 199-200, 2012.
- [21] Scientific Committee On Emerging and Newly Identified Health Risks. "Risk Assessment of Products of Nanotechnologies". European Commission, 71, 2009.
- [22] Takenaka S, Karg E, Kreyling WG, Lentner B, Schulz H, Ziesenis A, Schramel P, Heyder J. "Fate and toxic effects of inhaled ultrafine cadmium oxide particles in the rat lung". *Inhal Toxicol*, 16(1), 83-92, 2004.
- [23] Hallock MF, Greenley P, Diberardinis L, Kallin D. "Potential risks of nanomaterials and how to safely handle materials of uncertain toxicity". *Journal of Chemical Health and Safety*, 16(1), 16-23, 2009.
- [24] EU Science Hub. "Engineered Nanoparticles: Review of Health and Environmental Safety, Project Final Report". <http://ihcp.jrc.ec.europa.eu/whats-new/enhres-final-report>, (10.09.2015).
- [25] Benn TM, Westerhoff P. "Nanoparticle silver released into water from commercially available sock fabrics". *Environmental Science & Technology*, 42(11), 4133-4139, 2008.
- [26] Limbach LK, Bereiter R, Müller E, Krebs R, Stark WJ. "Removal of oxide nanoparticles in a model wastewater treatment plant: Influence of agglomeration and surfactants on clearing efficiency". *Environmental Science & Technology*, 42(15), 5828-5833, 2008.
- [27] Kiser MA, Ryu H, Jang H, Hristoski K, Westerhoff P. "Biosorption of nanoparticles to heterotrophic wastewater biomass". *Water Research*, 44(14), 4105-4114, 2010.
- [28] Wang Y, Westerhoff P, Hristovski KD. "Fate and biological effects of silver, titanium dioxide and C<sub>60</sub> (fullerene) nanomaterials during simulated wastewater treatment processes". *Journal of Hazardous Materials*, 201-202, 16-22, 2012.
- [29] Yang Y, Chen Q, Wall JD, Hu Z. "Potential nanosilver impact on anaerobic digestion at moderate silver concentrations". *Water Research*, 46(4), 1176-1184, 2012.
- [30] Filibeli A. *Aritma Çamurlarının İşlenmesi*. 7. baskı. İzmir, Türkiye, Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh. Fak. Yayınları No: 255, 2007.
- [31] Öztürk İ. "Atık Sektörü Mevcut Durum Değerlendirmesi Raporu". TC. Çevre ve Orman Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü, Ankara, Türkiye, 2010.
- [32] Gloyna EF. *An Analysis of Research Needs Concerning the Treatment, Utilization and Disposal of Wastewater Treatment Plant Sludges*. 1<sup>st</sup> ed. Washington D.C., USA, Water Pollution Control Federation Highlights, 1982.
- [33] Andreottola G, Foladori PA. "Review and assessment of emerging technologies for the minimization of excess sludge production in wastewater treatment plants". *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 41(9), 1853-1872, 2006.
- [34] Chen GH, Saby S, Djaer M, Mo HK. "New approaches to minimize excess sludge in activated sludge systems". *Water Science and Technology*, 44(10), 203-208, 2001.
- [35] Cao Y, Pawlowski A. "Sewage sludge-to-energy approaches based on anaerobic digestion and pyrolysis: brief overview and energy efficiency assesment". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(3), 1657-1665, 2012.
- [36] Khanal SK. *Anaerobic Biotechnology for Bioenergy Production: Principles and Applications*. USA, John Wiley & Sons, 2008.
- [37] Base Energy Inc.. "Municipal Wastewater Treatment Plant Energy Baseline Study". PG & E New Construction Energy Management Program, San Francisco, USA, 91, 2003.
- [38] Tyagi VK, Lo SL. "Sludge: A waste or renewable source for energy and resources recovery?". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, 708-728, 2013.
- [39] Öztürk İ. *Anaerobik Aritma ve Uygulamaları*. İstanbul, Türkiye, Su Vakfı Yayınları, 2007.
- [40] Nges A, Liu J. "Effects of solid retention time on anaerobic digestion of dewatered-sewage sludge in mesophilic and thermophilic conditions". *Renewable Energy*, 35(10), 2200-2206, 2010.
- [41] Olsson G, Nielsen M, Yuan Z, Lynggaard JA, Steyer JP. "Instrumentation, Control and Automation in Wastewater Systems". UK, IWA Scientific & Technical Report, 15, 2005.
- [42] Perendeci A, Tanyolaç A, Çelebi SS. "A simplified kinetic model for a full scale anaerobic wastewater treatment plant of a sugar factory under unsteady conditions". *Desalination and Water Treatment*, 40(1-3), 118-128, 2012.
- [43] Stasinakis AS. "Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion". *Bioresource Technology*, 121, 432-440, 2012.
- [44] Çetecioglu Z, İnce B, Gros M, Mozaz Rodriguez S, Barcelo D, Orhon D, İnce O. "Chronic impact of tetracycline on the biodegradation of an organic substrate mixture under anaerobic conditions". *Water Research*, 47(9), 2959-2969, 2013.
- [45] Çetecioglu Z, İnce B, Orhon D, İnce O. "Acute inhibitory impact of antimicrobials on acetoclastic methanogenic activity". *Bioresource Technology*, 114, 109-116, 2012.

- [46] ISO 13641-1:2003. Water Quality-Determination of Inhibition of Gas Production of Anaerobic Bacteria, Part 1: General Test, 2003.
- [47] Ruiz L, Blazquez R, Soto M. "Methanogenic toxicity in anaerobic digesters treating municipal wastewater". *Bioresource Technology*, 100(1), 97-103, 2009.
- [48] Carrere H, Sialve B, Bernet N. "Improving pig manure conversion into biogas by thermal and thermo-chemical pretreatments". *Bioresource Technology*, 100(2009), 3690-3694.
- [49] Nyberg L, Turco R.F, Nies L. "Assessing the impact of nanomaterials on anaerobic microbial communities". *Environmental Science & Technology*, 42(6), 1938-1943, 2008.
- [50] Luna del-Risco M, Orupold K, Dubourguier HC. "Particle-Size effect of CuO and ZnO on biogas and methane production during anaerobic digestion". *Journal of Hazardous Materials*, 189(1-2), 603-608, 2011.
- [51] Mu H, Chen Y. "Long-Term effect of ZnO nanoparticles on waste activated sludge anaerobic digestion". *Water Research*, 45(17), 5612-5620, 2011.
- [52] Mu H, Chen Y, Xiao N. "Effects of metal oxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and ZnO) on waste activated sludge anaerobic digestion". *Bioresource Technology*, 102(22), 10305-10311, 2011.