



Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi

Derleme Makalesi

Atık Yağ, Gres ve Lipid Maddeleri ile Uzun Zincirli Yağ Asitlerinin Anaerobik Prosesle Arıtılabilirliği Üzerine Derleme Çalışması

 Dilek ERDİRENCELEBİ^{a,*}

^a Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Konya Teknik Üniversitesi, Konya, TÜRKİYE

* Sorumlu yazarın e-posta adresi: derdirencelebi@ktun.edu.tr

DOI: 10.29130/dubited.865916

Öz

Bu derleme çalışması kapsamında yağ, gres ve lipid maddelerinden (YGLM) anaerobik biyoteknoloji ile biyoenerji eldesi, atıksulardaki kaynakları, oluşumları, biyolojik parçalanma özellikleri, anaerobik arıtım mikrobiyolojisi ve uygulamaları incelenmiştir. Etkin YGLM giderimi gerçekleştiren gerçek ölçekli anaerobik proses uygulamalarına ait bilgi ulusal literatürde bulunmamakta ve mevcut uygulamalar kentsel çamur çürütme ile endüstriyel ölçekte atıksulardan kolay ayrışabilir organik madde giderimi ile sınırlı kalmaktadır. Hindistan ve Çin gibi fosil yakıt kaynağı bulunmayan ülkelerde evsel atıksuların da anaerobik arıtıma yönlendirilmesi, bu prosesin uygulama potansiyelinin geniş kapsamını göstermektedir. YGLM evsel ve birçok endüstriyel atıksu/atıkta farklı konsantrasyonlarda bulunurken sonraki biyolojik arıtım performansını korumak için çoğunlukla yağ ayırma ünitelerinde atık olarak atıksulardan ayrılmakta ve depolama sahalarına veya çimento fabrikalarına gönderilerek uzaklaştırılmaktadır. Mevcut durumda aerobik prosesle işletilen ve yüksek maliyetlere yol açan endüstriyel atıksu arıtımında anaerobik prosesin yaygınlaşması ve YGLM'nin enerji kaynağı olarak prosese katılması önemli ekonomik katkı sağlayacaktır. YGLM'nin yüksek metan/enerji eldesine dönüşüm potansiyelinin optimum şekilde açığa çıkması için uygun reaktör tipi seçimi ile organik yükleme hızı (OYH), besleme modu ile inhibisyon önleme gibi özel proses işletim şartları gerekmektedir. Bu çalışma, yenilenebilir enerji kaynağı olarak YGLM'nin anaerobik prosesle değerlendirilmesine yönelik sahada arıtım ile akademik araştırma çalışmalarına katkı sağlaması amacıyla literatürde verilen teorik ve uygulama bilgilerinin derlenmesi ile oluşturulmuştur. YGLM'nin ilk basamak hidroliz reaksiyonunda oluşan ara ürünlerin yüksek sayıda C zincirli ve hidrofobik yapıları nedeniyle anaerobik mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisi oluşmakta, biyokütlenin reaktörde flotasyonu ve sonrasında kaçışı ile proses bozulması gerçekleşmektedir. Yapılan ilk arıtım çalışmalarında inhibisyon etkisinin kontrolünde toplam yağ asidi konsantrasyonunun eşik değeri belirlenmiş fakat ilerleyen araştırmalarda farklı yağ asidi türleri için farklı inhibisyon değerleri ve etkileri belirlenmiştir. Ardışık anaerobik reaksiyonlarla yağ asitlerinin oksidasyon hızını ve yönünü etkileyen önemli mikrobiyal reaksiyonlar belirlenmiştir. Kesikli besleme modu, reaktörde biyokütle tutunumu sağlayan düşük OYH, floküler çamur ve mezofilik sıcaklık seviyesi gibi işletim koşulları ile yeterli seyrelme sağlayan reaktör tipleri uygun bulunmuştur. Ayrıca protein içerikli atıklarla çoklu anaerobik çürütmenin avantaj ve potansiyeli belirtilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Yağ, Gres, Lipid, Anaerobik, Arıtım, Yenilenebilir Enerji, Uzun Zincirli Yağ Asitleri, İnhibisyon, İşletim.

A Review on the Anaerobic Treatability of the Waste Oil, Fat, Grease and Lipid Materials and Long Chain Fatty Acids

ABSTRACT

In this study, origins, characteristics, anaerobic treatability studies and applications including related microbiology were reviewed towards the removal and energy gain from fat, oil and grease (FOG) matter and their intermediate products present in the wastewaters. This review was aimed to contribute to the national literature and design of the full-scale applications on efficient conversion of FOG matter in waste and wastewaters to biogas using anaerobic treatment as nationwide applications are mostly limited to industrial wastewaters with biodegradable soluble organic wastes at industrial scale. Operational biogas plants receive mostly organic wastes originating from animal husbandry and agricultural activities at pre-described rates by the manufacturers. Worldwide applications proved the large range of feasibility for anaerobic process from complex wastes to dilute municipal wastewater. FOG is present in many industrial and municipal wastewaters but mostly separated in DAF units and disposed in landfills or cement factories. FOG presents a high potential for energy recovery in the form of methane gas through anaerobic biotechnology. Performance data were presented regarding to optimum operational characteristics and reactor choice for implementation in the field. Specific operational parameters as organic loading rate (OLR), feeding mode and prevention of inhibition are required to achieve the potential due to the first and slow hydrolysis stage and intermediate products which possess high C number and low solubility in water (hydrophobic) inducing low degradability and inhibitory characteristics. Hydrophobic fatty acids get adsorbed on the bacterial cell wall, prevent the transfer of materials essential to cell metabolism and promote the biomass float and getting washed out of the reactor where biomass immobilization is crucially important to overcome the inhibitory effect. Failure of the process is the gradual result disabling longterm operation. First research studies focused on the threshold value for the total fatty acid concentration tolerable before the start of inhibition and then single fatty acid characteristics were investigated. Several activities conducting and promoting beta-oxidation of fatty acids were stated. Sequential feeding, low OLR, biomass immobilization and reactors enabling sufficient dilution were emphasized for optimum conversion of FOG to methane. Additionally, co-digestion with proteinaceous wastes were presented with synergetic advantages.

Keywords: Fat, Oil, Grease, Anaerobic, Treatment, Renewable Energy, Long Chain Fatty Acids, Inhibition, Operation.

I. GİRİŞ

Atıksularda bulunan yağ, gres ve lipid maddeleri (YGLM), yarattığı olumsuz durumlar (birikme, yüzme, tıkanma vb.) nedeniyle kanala deşarjda sınır getirilen önemli bir kirletici parametredir [1]. Kanal işletimi ve sonundaki ortak arıtımı korumak için endüstriyel tesislerin kanala deşarj öncesinde ön arıtım ile atıksularındaki yağ-gres konsantrasyonunu uygun seviyeye indirmeleri yönetmeliklerce zorunlu tutulmuştur; ör. organize sanayi bölgeleri (OSB) veya endüstrilerin kentsel kanalizasyona deşarj kriterleri. YGLM, endüstriyel atıksu arıtma aerobik veya anaerobik reaktörlerde arıtım performansı üzerinde negatif etki göstermektedir [1]-[3]. Mevcut durumda yüksek YGLM içeriği çoğunlukla ön arıtım kademesindeki yağ tutma ünitelerinde ayrılarak katı atık depolama sahalarında veya çimento fabrikalarında bertaraf edilmektedir.

Artan şehirleşme trendine ek olarak endüstriyel atıksu girişi ve kentsel yiyecek sektörü atıkları, YGLM'nin kentsel atıksularda belirgin bir seviyenin üzerine çıkmasına neden olmaktadır. Sonuç olarak hem kentsel atıksu arıtma tesisleri (AAT) ana hat biyolojik arıtım performansı bozulmakta hem de oluşan arıtma çamurlarının çökelme ve yoğunlaşma kabiliyeti düşmektedir. Serbest YGLM ön çöktürme ünitelerinde yüzeyden sıyırma ile kısmen atıksudan ayrılmakta, fakat emülsiyeye türler daha çok çöken partikül maddelerin yüzeyinde adsorplanmış olarak birincil ve ikincil arıtma çamurlarına geçmektedir. Ana hat biyolojik arıtım ünitesinde de bakteri yüzeyinde adsorplanma sonucunda boğulma ile canlılık kaybı ve flotasyon ile çökmeden kaçan biyokütleyle sebep olmaktadır [1]. Her iki durumda da biyolojik aktivitede önemli düşüşler meydana gelmektedir. YGLM ve hidroliz ürünlerinin arıtma çamurlarında belirgin seviyede bulunmaları, bu maddelerin partikül/kolloid ve bakteri yüzeylerine adsorplanma sonrasında yeterince giderime uğramadan atık çamurda birikime uğradıklarını göstermektedir [2]. Anaerobik arıtım/dönüşüm/çürütme prosesi arıtma çamurlarının çürütülmesinde yaygın olarak kullanılan çamur stabilizasyon yöntemidir. Arıtma çamurunun organik içeriği yaklaşık %40-50 mertebesinde %65-70 metan ve %30-35 CO₂'den oluşan biyogaza dönüşürken tarımda kullanıma uygun

organik ve nütrient içeriğine sahip, patojen ve vektör giderimi sağlanmış stabilize çamur/biyokatiya dönüşüm ve aynı zamanda kentsel AAT'lerin yüksek seviyede gerçekleşen işletim masraflarının karşılanmasında önemli katkı sağlanır [4]. Anaerobik çürütücüler çoğunlukla tasarlanandan daha düşük katı madde (KM) içeriğinde çamurla beslendikleri için dışarıdan organik atık ilavesi ile eş-zamanlı çürütme potansiyeline de sahiptirler [5]-[7].

Anaerobik çürütme, kuvvetli ve kompleks karakterdeki organik atıkları ardışık hidroliz-asitlenme-metanlaşma reaksiyonlarıyla ayrıştırarak metan ve CO₂'e dönüştürme özelliği sayesinde yenilenebilir enerji üreten teknoloji olarak dünyada giderek yaygınlaşmaktadır [3], [5]. Endüstriyel atıksuların YGLM içeriği arıtılmadan kentsel kanalizasyona deşarj edildiği durumlarda evsel atıksu içeriğinde YGLM tür ve miktar olarak değişir. Anaerobik bozunma ürünleri olan uzun zincirli yağ asitleri (UZYA) ile anaerobik çamur çürütme prosesinde kısıtlı seviyede giderim sonucu çıkış süzöntü suyunda ve çamurda yüksek konsantrasyonda gerçekleşirler ve stabilize/çürümüş çamur susuzlaşma ve faydalı kullanıma yönelik kalitesini düşürerek maliyet artışına neden olurlar [1,8]. Artan arıtma çamuru miktarı ve kirletici içeriği önemli bir problemdir ve anaerobik çamur çürütücülerde uygulanan tipik hidrolik bekletme süreleri (HBS) ve sıcaklık değerleri bu tip maddelerin etkin giderimi için yeterli olmamaktadır [7]. Ayrıca anaerobik çürütücülerde oluşan köpüklenme işletim problemine neden olmaktadır [8], [9]. Buna ilaveten çürütücü çıkış süzöntü sularının AAT ana hattına geri devri mevcut arıtım sistemini olumsuz etkilemekte ve olası yan akım arıtımının da YGLM içeriğine göre tasarlanması gerekmektedir [10]. Mevcut durumda YGLM ve parçalanma ürünlerinin kentsel AAT'lerde oluşturduğu problemler kaynağı bilinmeyen işletim problemleri olarak da ortaya çıkmaktadır. Diğer yandan YGLM'nin biyogaz üretimini belirgin şekilde arttırdığı, çürütücülere beslenen ek organik madde çalışmaları ile ortaya konmaktadır [9]. Bu maddelerin kaynağında arıtılarak enerjiye dönüştürülmesi daha uygun ve sürdürülebilir bir yaklaşım olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu maddelerin etkin ve kararlı giderimi için hem endüstriyel arıtım tesislerinde hem de kentsel anaerobik çamur çürütücülerde gerekli arıtım ve işletim şartlarının uygulanmasına ihtiyaç bulunmaktadır. Bu şartlar sağlandığında yüksek metanlaşma, arıtım ve işletim verimi ile uygun stabilize çamur kalitesine ulaşmak mümkündür.

Bu derleme çalışması kapsamında atıksularda bulunan YGLM ve ayrışma ürünleri UZYA'nın özellikleri, arıtım uygulamaları, oluşan problemlere yönelik çalışmalar ve elde edilen sonuçlar, sahada yürütülen mühendislik çalışmalarına ve yeni tasarımlara yol gösterici olması bakımından incelenmiş ve sunulmuştur.

II. YGLM, UZYA VE ARITILABİLİRLİK ÖZELLİKLERİ

YGLM bitkisel, hayvansal veya mineral bazlı olmaktadır. Yağlar, yağ asitlerinin (YA) gliserol esterleri olan çeşitli trigliseritlerden oluşurlar ve katı, sıvı veya gres olarak sınıflandırılmaları ortalama molekül ağırlıklarına ve doyunluk derecelerine göre gerçekleşir; ör. serbest yağ, fiziksel emülsiyonlar, kimyasal emülsiyonlar veya çözünmüş yağlar [1]. YGLM hidrofobik ve suda çözünürlüğü farklı derecelerde düşük maddelerdir ve bu özelliklerinden dolayı yüzeyler üzerinde adsorplanma ve su yüzeyine çıkma (flotasyon) eğilimi gösterirler. Farklı özelliklerine göre katı yağlar düşük erime derecelerine sahipken (donyağı, tereyağ ve domuz yağı), sıvı yağlar oda sıcaklığında sıvı formda bulunurlar ve yenilebilir türleri pamuk, ayçiçeği, palm, fındık, kanola, zeytin, soya ve mısır gibi bitkilerden elde edilir. Mineral türleri petrol hidrokarbonlarından oluşur ve gres ise katı-sıvı yağlar, balmumu maddeleri ve sabunların yarı-katı fiziksel formlarıdır.

Endüstri tiplerine göre atık veya atıksularda oluşan YGLM türleri Tablo 1'de sunulmuştur [1], [9]. Kimyasal emülsiyonlar çoğunlukla otomotiv ve makine/parça üreten endüstrilerde metalle işlem aşamalarında kullanım sonucunda açığa çıkmaktadır. Bu akışkanlar iki karışmayan sıvının (petrol/mineral yağ ve su) bir emülsifiye edici kimyasal ile kararlı hale getirilmiş karışımıdır. Su ve yağı ayırmak için emülsifiye kimyasalı bir asit tuzu (ör. alum) ile parçalanmalıdır. Emülsifiye yağlar ise kararlı yağ-su karışımlarıdır ve sudan ayrılmaları için ısıtma veya kimyasal ilavesi gerektirirler. Fiziksel yağ-su emülsiyonları su ve suda çözünmeyen ağır yağların mekanik olarak (yüksek hızda santrifüj

pompalama gibi) oluşturulmuş karışımlardır ve kimyasal emülsiyonlardan daha düşük kararlılıktadır ve sudan ayrılmaları sıcaklık veya koagülant ilavesi ile (ör. alum) sağlanabilir.

Evsel ve endüstriyel atıksularda en yaygın bulunan YGLM türleri doymamış sıvı yağ ve doymuş katı yağlardır. YGLM atıksularda emülsiyon, serbest yüzen yağ veya katılara tutunmuş/adsorplanmış şekilde bulunurlar. Serbest yüzen yağların yoğunluğu 1'den düşük olduğu için graviteli çöktürücülerde veya havalandırılmalı flotasyon ünitelerinde yüzeyden sıyrılarak ayrılabilirler. Bu tip yağlar rafinerilerde, petrokimya tesislerinde, çelik üretiminde ve endüstriyel çamaşırhanelerde oluşurlar. Yüksek hidrofobisite özelliklerinden dolayı atıksulardaki partiküllere adsorplanarak birincil çamur (BÇ), atık biyolojik çamur (ikincil çamur (İÇ)) ve karışık çamur (KÇ) içeriğinde kentsel AAT çamur çürütücülerine giriş yaparlar [2]. BÇ ve İÇ olarak oluşan evsel arıtma çamurları genellikle yüksek miktarda lipid ve serbest YA içerirler. Yüksek sayıda yemek/yiyecek sektörünün faaliyet gösterdiği büyükşehirlerin sadece evsel kaynaklı AAT çamurlarında da yüksek seviyede YGLM bulunabilmektedir. Katı ve sıvı yağlar, yağ-gres parametresi olarak en yüksek BÇ içeriğinde (%6-35 toplam katı madde (TKM)) gerçekleşirken ve İÇ ve çürütülmüş stabilize çamurda sırasıyla %5-12 ve 5-20 TKM [2] seviyesinde verilirken KÇ'da %20-25 yağ-gres ve 40-100 mg UZYA/L [11] aralığında bildirilmiştir.

UZYA'ların 3-gliseridli esterlerinden oluşan lipidler süt, balık işleme, dondurma, yağ, mezbaha ve sebze işleme atıklarının içeriğinde yüksek seviyelerde bulunurlar ve büyük bir kısmı yağların işlenmesi sırasında açığa çıkarlar. Lipidlerin düşük çözünürlüklerinden dolayı biyolojik olarak parçalanmaları zordur. Yakma ile bertarafında ise yüksek su içeriği sebebiyle yüksek maliyetler oluşur. Farklı yapıda birçok madde lipidler sınıfı içinde yer alırken ortak nokta YA olmakta, YA taşımayanların lipidler sınıfına dahil edilebilmeleri için YA ile esterleşebilir veya diğer bazı özelliklere (apolar ve hidrofobik yapı, sadece organik solventlerde çözünebilirlik, biyolojik olarak kullanılabilirlik) sahip olmaları gerekir [9].

Tablo 1. Endüstri bazında atıksularda oluşan YGLM tipleri (WEF ve Alves ve d.'den adapte edilmiştir [1,9])

Endüstriler	YGLM Türü	YGLM İçeriği (mg/L)	Kaynak
Süt İşleme, Süt ürünleri	Hayvansal	900-2000	Kim ve d. [12]
Şeker üretimi	Bitkisel		
Rendering, Mezbaha ve et üretimi	Hayvansal	350-520	Sayed ve d. [13]
Sabun üretimi	Bitkisel ve hayvansal		
Bitkisel yağ rafinerileri	Bitkisel	200-1300* 5000-25000**	Saatci ve d. [14] Beccari ve d. [15]
Lokantalar	Bitkisel ve hayvansal		
Yemek fabrikaları	Bitkisel ve hayvansal		
Çamaşırhaneler	Hayvansal, bitkisel ve mineral		
Metal işleme	Mineral		
Yün yıkama	Hayvansal	5000-25000	Becker ve d. [16]
Evsel Arıtma Çamurları	Hayvansal, bitkisel ve mineral	40-100	Quémeneur ve Marty [11]

* Ayçiçek yağı üretimi, ** Zeytinyağı Üretimi

Evsel arıtma çamurları, mezbahalar ve et paketleme tesisleri vb. birçok endüstri atıksularında yüksek miktarda lipid ve serbest YA içeriği bildirilmiştir: ör. oleat (C18:1) ve linoleat (C18:2) atıksu ve atıklarda en yüksek miktarda bulunan doymamış UZYA'lar olarak belirlenmiştir [11], [17]. Süt endüstrisi atıksuyu bileşiminde %37, 13, 27 ve 7 oranlarında sırasıyla oleat, linoleat, palmitat ve stearat bulunurken diğer türler toplamda sadece %16 seviyesinde bulunmuştur. Oleik asit zeytinyağında, badem ve bitkisel yağlarda, stearik asit kakao, donyağı, mum yağı ve hayvansal yağlarda bulunmaktadır [18]. Oleat atıklarda en yaygın olarak bulunurken palmitat ve stearat mezbaha atıksularında ve stearat ise

bitkisel yağ kaynaklı olarak evsel atıksularda yüksek konsantrasyonlarda bulunmaktadır [11], [17]. Palmitik, palmitoleik ve eikosapentaenoik asitler palm ve balık yağlarında yüksek seviyede bulunurlar [19]. Eikosapentaenoik asit bir omega-3 YA'dır ve ticari olarak değere sahiptir. Evsel atıksuda belirlenen türler ve konsantrasyonları ülke ve bölge bazında yerel ürünler ve yemek alışkanlıklarına göre önemli derecede değişmektedir. Palmitat ve oleat sırasıyla en çok bulunan doymuş ve doymamış UZYA türleri olmaktadır. Atıksu ve yağ ham maddelerinin UZYA kompozisyonundaki baskın türlerin literatürde verilen seviyeleri Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Atıksu ve yağ ham maddelerinin UZYA kompozisyonundaki baskın türleri [9]

YAĞLAR	UZYA Kompozisyonu (%)			
	palmitat	oleat	linoleat	stearat
Palmiye yağı	42,9	39		
Zeytin yağı	14,3	71,4		
Soya yağı	11	21,9	49	
Kakao yağı	26,7	33,8		32,9
Süt yağı	21	39	13	
Tavuk yağı	21	42,4	20	
Sığır donyağı	28,1	37,6		20
Süt atıksuyu	27	37	13	
Evsel atıksu	16,4	30,5	29,2	8,1

UZYA türleri nötr pH ve üzerinde iyonize karboksilat formlarında bulunurlar ve –at olarak tanımlanırlar [9]. Alifatik zincirinde çift bağa sahip olan ve olmayan UZYA'lar sırasıyla doymamış ve doymuş olarak tanımlanırlar [20]. Doğada birçok doymamış UZYA cis konfigürasyonunda (ör. cis-9-oleik asit) bulunur ve cis çift bağları içeren bileşikler doymuş UZYA'lara göre daha kısıtlı ayrışabilirliğe sahiptir. UZYA'ların zincir uzunluğu (C sayısı) arttıkça suda çözünürlükleri azalır; örneğin palmitik ve stearik asitlerin suda çözünürlüğü (20°C) sırasıyla 7,2 ve 2,9 mg/L su'dur. Daha kısa zincirli kaprilik asitin suda çözünürlüğü 30°C'de 790 mg/L olurken, doymamış türler göreceli olarak daha yüksek çözünürlüğe sahiptirler; örneğin linoleik asit 160 mg/L (6,7°C).

Kentsel arıtma çamurlarında ve anaerobik çürütücülerde YGLM ve UZYA miktarı ve değişimi ve metan eldesine katkısı rutin analiz olarak izlenmemektedir çünkü bu maddeler için özel analiz yöntemleri gereklidir ve rutin UYA ölçüm sonuçları da bu konuda faydalı bilgi vermezler. Bu önemli enerji kaynağının anaerobik proses ile optimum kullanımını sağlayacak kentsel veya endüstriyel uygulamalarda optimum HBS, organik yükleme hızı (OYH) ve sıcaklık gibi tasarım ve işletim parametre değerleri önem arz etmektedir. Kentsel AAT'lerde mevcut yaygın uygulamada 20 gün'lük HBS ve 35-37°C'lik sıcaklık aralığı gibi yaygın kriterlerle işletimde bu potansiyelin ne kadarının kullanılmakta olduğu bilinmemektedir [2].

YGLM içerikli atıksuların aerobik biyolojik proses ile arıtımı mümkün değilken anaerobik proses ile oksijensiz ve indirgeyici ortamda ardışık reaksiyonlarla CH₄, CO₂ ve su buharı gibi kararlı son ürünlere dönüşürler [5]. İlk aşama hidroliz basamağında makro moleküller (karbonhidratlar, proteinler ve yağlar) hücre dışı enzimler yardımıyla (selülaz, proteaz ve lipaz vb.) şeker, aminoasit, UZYA ve gliserol gibi monomerlere, beta-oksidasyon reaksiyonu ile asidojen bakterilerce uçucu yağ asitleri (UYA), asetojenlerce H₂, CO₂ ile asetata dönüşüm sonrası iki ana grup metanojen tarafından metana çevrilirler. Detaylı proses mikrobiyolojisi Rittmann ve McCarty içeriğinde sunulmuştur [21].

YGLM'nin anaerobik proses ile arıtımı diğer organik madde tiplerine göre daha yüksek metan dönüşümü sağlamaktadır. Yağların dönüşümü sonucunda oluşan metan değeri 1 m³/kg YGLM (1,25 m³ CH₄/kg UAKM) olarak, protein (0,63 m³/kg (0,7 m³ CH₄/kg UAKM)) ve karbonhidrat (0,42 m³/kg (0,8 m³ CH₄/kg UAKM)) için gerçekleşenden daha yüksektir [1]. Biyokütle sentezinde ise dönüşüm oranının, protein ve karbonhidrata kıyasla yağlar için düşük olması da yüksek enerji eldesinde düşük çamur (uçucu askıda katı madde (UAKM)) oluşumu avantajını göstermektedir; protein ve

karbonhidratlar için biyokütle/besin dönüşüm oranı sırasıyla 0,2 ve 0,35 g UAKM/g KOİ ve YGLM dönüşümünde 0,038 g UAKM/g KOİ olarak en düşük seviyede belirlenmiştir [9].

Teorik olarak YGLM'nin mezofilik sıcaklık seviyesinde anaerobik çürütülmesi sonucunda protein ve karbonhidratlarla karşılaştırıldığında metan içeriği daha yüksek biyogaz üremektedir ve:

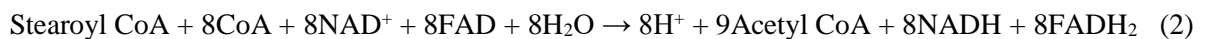
- Yağlar için metan içeriği %68 CH₄ + 32 CO₂,
- Karbonhidratlar için metan içeriği %50 CH₄ + 50 CO₂,
- Proteinler için metan içeriği %71 CH₄ + 29 CO₂

şeklinde oluşur.

Termofilik anaerobik çamur çürütme, kompleks maddelerin hidrolizi ve metana dönüştürülmesinde daha etkin bir metot olmasına rağmen proses kararsızlığı yüksektir ve literatürde çok sayıdaki çalışma ağırlıklı olarak laboratuvar ölçeklidir [22]-[25]. Gerçek ölçekli uygulamalarda ise çoğunlukla mezofilik seviyenin (35-37°C) tercih edilmesinin nedeni yüksek stabilite ve susuzlaşma özelliği olmaktadır. Sıcaklık artışı ile özellikle YGLM gibi kompleks yapıları organik atıkların daha etkin stabilize edilmesi mümkündür fakat yüksek UYA oluşumunu kontrollü seviyede tutacak işletim şartları (ör. yüksek HBS veya kademelendirme) gerekmektedir.

Anaerobik proses sağladığı enerji ile yenilebilir enerji teknolojileri arasında gittikçe artan uygulama alanı bulmaktadır [3], [4], [7]. Ayrıca yüksek HBS ile yeterli patojen ve vektör azaltımı, düşük işletme maliyeti ve nütrient gereksinimine ilaveten kentsel AAT'nin enerji ihtiyacının önemli miktarını karşılayabilmektedir [2], [6]. Son yıllarda dışarıdan farklı organik atık türlerinin kabulü ile kentsel anaerobik çürütücülerin kapasitesi ve enerji verimi arttırılmaya çalışılmaktadır [4], [7], [26]. YGLM katkısı ile C:N oranı arttırılarak sinerjik etki oluşturulabilmektedir [27]. Anaerobik çamur çürütme sürecinde arıtma çamurlarının yapısındaki protein yüzdesel olarak en yüksek seviyededir ve C:N oranı düşük kalmaktadır. Proses, protein ayrışmasıyla ortaya çıkan ara ve son ürünler bakımından zengin olurken en önemli son ürün amonyak azotu ortamdan H⁺ protonu alarak zayıf baz-asit dengesi gereği kısmen amonyum azotuna dönüşür ve bu süreçte ortamda kalan OH⁻ iyonu (OH⁻ + CO₂ (aq) → HCO₃⁻) sebebiyle ortama net alkalinite eklenmiş olur ve pH yükselir. Arıtma çamurlarındaki YGLM yüzdesi daha düşüktür ve anaerobik hidroliz-β (beta) oksidasyonunu takiben oluşan UZYA + UYA, pH dengesi bakımından ters yönde etki gösterir ve dengelenme sağlar. Sonuç olarak, arıtma çamurlarının pH seviyesini belirleyen ana unsur ham çamurdaki YGLM oranıdır ve endüstriyel atıksu/atık ilavesi durumunda yüksek oranda YGLM içeriği, anaerobik reaksiyonlarda hem pH'yı dengeleyici rol oynar hem de metan eldesini arttırır [27].

YGLM'nin anaerobik parçalanmasında hidrolitik, fermentatif, sintrofik asetojen ve metanojen mikroorganizmalar yer alır [9]. YGLM çok yavaş hidrolize olduğundan bu tip atıkların anaerobik çürütülmesinde hidroliz reaksiyonu hız sınırlayıcı basamak olmaktadır. Lipaz olarak adlandırılan esteraz grubunun reaksiyonu ile UZYA, galaktoz ve gliserol oluşur. Gliserol kısa zincirli yağ asitlerine parçalanırken UZYA sintrofik asetojenler (*Syntrophomonadaceae*) tarafından beta oksidasyona tabi tutulurlar ve her UZYA beta karbonundan kırılarak her kırılmada bir asetat molekülü ayrılır (denklem 1 ve 2) [28]-[29]. Çift sayıda karbonlu UZYA'lar tamamen asetata daha sonra da metanojenler tarafından CO₂ ve CH₄'a dönüşürler. Beta oksidasyonun egzotermik olarak devam etmesi için oluşan asetat, format ile H₂'in metanojenler tarafından hızlı bir şekilde metana dönüştürülmesi gerekmektedir. Sonuç olarak UZYA'ların beta-oksidasyon hızı, diğerine göre daha hızlı gerçekleşen hidrojenotrofik metanlaşmadan ziyade asetiklastik metanlaşma hızına bağlı olarak gerçekleşmektedir.



Anaerobik prosesin ardışık reaksiyonlarının yüksek kararlılıkta ilerlemesi için asidojen+asetojen bakteri ile metanojen arke reaksiyonları arasında denge sağlamak üzere prosesin optimize edilmesi

gerekmektedir. Mevcut organik maddenin %72'si asetiklastik metanojenler tarafından asetat ve kalan %28'i hidrojenotrofik metanojenlerce H_2+CO_2 üzerinden metana çevrilmekte ve bu nedenle proses performans ve kararlılığı, çevresel şartlara en hassas bu türlerin yüksek aktivitesi ile sağlanabilmektedir [30]. $pH < 6,5$ değerlerinde UZYA ve UYA'ların asit formu toksik etki oluşturmaktadır. UYA'ların çamur çürütücülerde bulunma aralığı olarak 50-300 mg toplam UYA/L olarak gerçekleşirken bu içeriğin yaklaşık olarak %85'i asetik asitten oluşmaktadır.

Protein ve/veya YGLM içeriği yüksek atıksuların arıtımında hidroliz basamağı hız kısıtlayıcı olurken yüksek YGLM içeriğinde oluşan UZYA konsantrasyonuna bağlı olarak oluşacak inhibisyon durumunda beta oksidasyon reaksiyonu hız kısıtlayıcı olabilmektedir [31]. Beta oksidasyonu gerçekleştiren bakterilerle özellikle hidrojenotrof metanojenler arasındaki sintrofik ilişki sayesinde hidrojenin yeterince hızlı tüketilmesi " $pH_2 < 10^{-3}$ atm" şartını sağlar ve termodinamik açıdan uygun şartlar oluşur [32]. Metanojenler yüksek hidrojen kısmi basıncından etkilenmeseler de ortamda hidrojenin birikimi asetojen bakterilerin reaksiyonlarını inhibe eder. Asetojenler ile asetiklastik metanojenler arasında da paralel bir sintrofi bulunur ve her oksidasyon basamağında oluşan ürün asetatın metana çevrimi sağlanır [30]. Bu sintrofinin kesikli karışımly veya granüler çamur sistemlerinde yakın temastan dolayı sürekli karışımlylara göre daha etkin gerçekleştiği gösterilmiştir [23]. Hidrojenotrof metanojenlerin inhibisyon şartlarına daha yüksek tolerans göstermeleri, inhibisyon durumunda H_2 yerine asetatın birikime uğramasından anlaşılmaktadır. YGLM arıtımında asetat ve H_2 'in sırasıyla asetiklastik ve hidrojenotrofik metanojenlerce tüketilerek seviyelerinin düşürülmesi, asetojen bakterilerin canlılığı ve aktivitesi için çok önemlidir [31]. Özellikle YGLM'nin anaerobik arıtımında bu dengesizlik durumu maksimum seviyeye çıkabilmektedir. Uygulanacak OYH'nin sistemde inhibisyon yaratmayacak seviyede UZYA oluşumu sağlayacak şekilde optimize edilmesi gerekmektedir. Yüksek YGLM içeriğine sahip atıksuların arıtımında yüksek seyrelme sağlayan tam karışımly ve yüksek HBS'li sistemler avantajlı olmaktadır. Kentsel AAT anaerobik çamur çürütücüleri veya hayvansal atık biyogaz tesisleri bu sebeple ilave YGLM katkısı için uygun sistemlerdir ve bu yolla C:N oranı artırılarak biyogaz üretiminde artış mümkün olmaktadır [27], [33].

III. YGLM ve UZYA KAYNAKLI PROBLEMLER

YGLM'nin anaerobik arıtımında karşılaşılan problemler; mikrobiyal flok ve granüllerin flotasyon ile reaktörden kaçması (yıkanması), köpük oluşumu ve UZYA'ların mikrobiyal büyüme ve metabolizma üzerindeki inhibisyonudur [9]. Yüksek oranda seyrelmenin gerçekleştiği anaerobik çamur çürütücülerde UZYA inhibisyonuna rastlanmamakta fakat stabilize çamurda birikim oluşmakta ve susuzlaşma kabiliyeti düşerek kimyasal maliyetini artmaktadır [7]-[8], [34]. Endüstriyel atık/atıksuların kentsel AAT'lere kabul edildiği durumlarda metan üreten metanojenler üzerinde toksik etki oluşturacak en önemli maddeler yüksek karbonlu ($>C16$) UZYA'leri olmaktadır çünkü arıtma çamurlarına kolayca geçerek yoğunlaşmakta ve anaerobik çamur çürütücülerde birikebilmektedirler.

YGLM içeren atıksuların yüksek OYH'de anaerobik arıtımında hidroliz basamağı sonrasında beta-oksidadasyon reaksiyonları hız kısıtlayıcı basamak olabilmekte ve sistemde UZYA'ların birikimi ile inhibisyon etkileri asetojen ve metanojen aktivitesini kısıtlamaktadır [35]. Yüzey aktif UZYA'nın inhibisyon etkisi hücre duvarı üzerine adsorplanma sonrasında madde taşınım veya korunum fonksiyonunun bozulması şeklinde oluşmaktadır [36]-[40]. Gerçekleşen inhibisyonda sintrofik asetojen ve methanojenler arasındaki elektron taşıyıcılarının madde transferi difüzyon hızlarındaki azalmanın etkili olduğu ortaya atılmıştır [32]. UZYA'ların deterjan-benzeri fiziksel ve biyokimyasal özellikleri hücre membranı lipid tabakası ve proteinlerini çözerek ölüm, enzim aktivitesini durdurma ve elektron taşınımını sekteye uğratma gibi etkiler oluşturur. Hücre duvarı üzerine fiziksel adsorpsiyonla hücrenin madde alışverişi kısıtlanırken kesikli maruziyet durumunda UZYA inhibisyonu tersinir olabilmektedir [41]-[42]. Beta oksidasyonunu gerçekleştiren türlerle ilgili araştırmalar arttıkça adaptasyon/aklimasyonun bu türleri ve sayılarını arttırmadaki gerekliliği ve metanojenlerle sintrofik ilişkilerinin önemi daha iyi anlaşılmaktadır [20], [29], [43].

UZYA'ların beta oksidasyonunda kısıtlayıcı ve inhibisyon oluşturan şartların termodinamik denge ve dengesizlik durumlarında olduğu ortaya konmuştur [32]. Buna göre UZYA inhibisyonu iki durumda oluşmaktadır: ilk durum besi maddeleri ve ürünler arasında termodinamik dengeye yaklaşıldıkça ($\Delta G=0$) veya ikinci durum sintrofik asetojen-metanojen ilişkisindeki elektron taşınma hızının beta oksidasyon hızından düşük kalmasına bağlı olarak oluşmaktadır. Asetat ve propiyonatın oksitlenmesi, ürün olarak oluşan H_2 ve CO_2 'in kısmi basınç seviyelerinden etkilenmektedir. UZYA'ların düşük konsantrasyonlarında beta-oksidasyon ve metanlaşma arasındaki elektron geçişleri aynı hızda gerçekleşmektedir. UZYA konsantrasyonlarının veya zincir uzunluğunun yükselmesi durumunda sıvı fazda H_2 ve CO_2 'in kısmi basınçlarının artması ile reaksiyon endotermi özelliği göstermektedir. Egzotermi durumu, yüksek mezofilik veya termofilik sıcaklık seviyelerinde ve tam karışimli reaktör sistemlerinin uygulanması ile sağlanabilmektedir. Ayrıca anaerobik biyokütlenin yeterli aklımasyon süreci sonrası uygun oksidasyon/redüksiyon şartlarında sistem dengeye gelene kadar etkin mikrobiyal türleri seçtiği ve beta-oksidasyonla üretilen düz zincir UZYA'yı etkin şekilde parçaladığı gösterilmiştir [41]-[42]. Burada önemli şart, etkin hidrojenotrofik ve asetiklastik metanlaşma sayesinde oluşan oksidasyon-redüksiyon dengesi olarak öne çıkmaktadır.

Oleik asit atıksularda en sık bulunan UZYA türü olurken laurik (C12:0) ve oleik (C18:1) asitler diğer UZYA'lar içinde en toksik türler olarak belirlenmiştir [44]-[45]. Laurik asit genelde eser miktarda bulunmaktadır. Oleik asitin süt endüstrisi ve zeytinyağı atıksularında arıtımı zorlaştıran en önemli UZYA olduğu belirlenmiştir [46]-[47]. Oleatın palmitat ve stearata göre daha hızlı beta-oksidasyona uğradığı belirlenmiş [17] ve bu durum oleatın daha yüksek çözünürlük özelliğine bağlanmıştır [48]. Oleatın beta oksidasyonla ilk basamak parçalanma ürünü palmitat (C16:0) oluşurken inhibisyon etkisi başlamaktadır [49]. Palmitat hücre duvarlarına adsorplanmakta ve oleatın yüksek seviyeleri palmitatın da oksidasyonunu durduran bir toksik etki göstererek birikimine yol açmakta ve iki sintrofik grubu da (asetojenler ve metanojenler) inhibe etmektedir. UZYA'ların oksidasyon hızı, hidrojenotrofik metanlaşmadan ziyade asetiklastik metanlaşma hızına bağlı olarak gerçekleştiği için uygulanan YGLM yüklemelerinin seviyesi önem kazanmaktadır.

UZYA'lar nötr pH ve üzerinde tuz, düşük pH'da ise serbest asit formunda olurlar. Sıcaklık arttıkça yüzey aktivitelerini ve dolayısıyla toksik etkilerini artırarak daha yüksek seviyede bakteri ve diğer canlılarda hücre parçalanmasına yol açarlar [50]-[52]. Termofilik proseste Angelidaki ve Ahring [24] serbest YA'ların belli bir konsantrasyonun üzerinde anaerobik reaktöre ilavesinin, asetojen ve metanojenler üzerinde geri dönülemez bozulmalar meydana getirdiğini gözlemişlerdir.

UZYA her üç mikrobiyal grup üzerinde de inhibisyon etkisi gerçekleştirir. Oleik asit inhibisyonunun en yüksek asetojenler, ikinci sırada asetiklastik metanojenler ve 3. sırada hidrojenotrofik metanojenler üzerinde olduğu gözlenmiştir [38]. Lalman ve Bagley [53] karışım halinde ya da kendi başlarına linoleat, oleat ve stearat (C:18) varlığında hidrojenotrofik metanojenler üzerinde düşük seviyede inhibisyon tespit etmişlerdir. Termofilik çürütmede yüksek hızda gerçekleşen hidroliz ile daha yüksek seviyede UZYA oluşumu, ilk sırada asetojenleri etkilemiştir [54]. Diğer bir termofilik hayvan atığı çürütmesinde oleat (0,5 g/L) ve stearatın (1,0 g/L) toksisitesine özellikle asetiklastik metanojenler için adaptasyon elde edilememiştir [24]. Mezofilik granüler çamurun kaprik asit ile beslenmesinde de 6,7-9,0 mol/m³ aralığında toksik eşik oluşmuş ve asetiklastik metanojenler için adaptasyon elde edilememiştir [35]. Toksik etkiden ilk önce asetojen ve hidrojenotrof metanojenler çıkarken asetiklastik metanojenler en geç aktiviteye dönen grup olmuştur. Her iki çalışmada da toksisitenin doğrudan UZYA konsantrasyonuna bağlı olarak geliştiği, UZYA:biyokütle oranının önemsiz kaldığı vurgulanmıştır. 1000 mg KOİ-UZYA/L seviyesine kadar UZYA kaynaklı toksisitenin kalıcı olmadığı, biyokütle adaptasyonu ile azaldığı literatürde belirtilmiştir [9].

Kim vd. [17] UZYA toksik etkisinin substrat inhibisyon modeline uyduğunu belirlemişlerdir. Oleik, linoleik, palmitik ve stearik asitlerin asetiklastik metanojen, propiyonat oksitleyen asetojen ve beta-oksitleyiciler üzerinde etkisini araştırdıkları çalışmada asetattan metanlaşmanın UZYA konsantrasyonu ve çift bağ sayısı arttıkça azaldığını gözlemişlerdir. Ayrıca propiyonat oksidasyonunun UZYA inhibisyonu durumunda etkin olarak hidrojenotrof metanojenlerin metan üretimi sayesinde gerçekleştiğini ve inhibisyon etkisinin biyokütle adaptasyonu ile azaldığını belirlemişlerdir.

Oleat için 40°C sıcaklıkta farklı aşı çamurları ile kesikli toksisite deneylerinde 588-882 mg/L aralığında IC₅₀ değerleri elde edilmiş ve inhibisyon derecesinin askıda floküler çamur için en yüksek derecede gerçekleştiği belirtilmiştir [45]. Akut toksisite testleri çalışmasında adapte olmayan asetiklastik metanojenler için oleatın akut toksik eşik değerleri IC₅₀ olarak 55, 40 ve 30°C için sırasıyla 0,35-0,79, 0,53-2,27 ve 2,35-4,30 mM olarak elde edilmiştir [55]. 40°C’de anaerobik floküler ve granüler çamur tiplerinin karşılaştırıldığı çalışmada yüzey alanı daha geniş olan floküler çamur sisteminin toksisiteden daha yüksek seviyede etkilendiği belirlenmiştir [45]. Doymamış UZYA’ların inhibisyon etkisinin doymuş olanlara göre daha yüksek seviyede gerçekleştiği de tespit edilmiştir [53].

UZYA’nın 1,4 g/L’nin üzerindeki konsantrasyon seviyelerinde beta-oksidasyonu gerçekleştiren *Syntrophomonadaceae* ailesinden asetojenlerin inhibe olduğu gösterilmiştir [56]. Kaprik (C10:0), myristik (C14:0) ve oleik (C18:1) asitlerin 1,3-1,4 g KOİ/L ve laurik asitin (C12:0) 0,5 g KOİ/L konsantrasyon seviyelerinin üzerinde metanojenik aktivitede ani bir düşüş elde edilmiştir [44]. Palatsi ve d. granüler çamur üzerinde de 0,5 g/L kesikli oleat beslemesinde inhibisyon oluştuğunu, beta-oksidasyonun hız kısıtlayıcı olmadığını ve metanojen aktivitesi üzerinde tersinir etkinin oluştuğunu göstermişlerdir [57]. Oleatın tamamen tüketilmesi sonrasında oluşan palmitatın biyokütle üzerinde adsorplandığı gözlenmiş ve mikrobiyal adaptasyonun önemine vurgu yapılmıştır.

IV. ANAEROBİK ARITILABİLİRLİK UYGULAMALARI

AB ülkelerinde YGLM/UZYA içerikli atıksuların anaerobik teknoloji ile arıtım araştırmaları 25 yıldan fazla süredir sürmektedir [9]. Bugün gelinen noktada, belirli OYH değerlerinde, çok kademeli ön hidroliz (fiziksel/kimyasal)+anaerobik arıtım, hidroliz (biyolojik)/asitleme + metanlaşma veya termofilik+mezofilik kademeli reaktör sistemleri veya enzim (lipaz) katkısı ile YGLM biyogaza dönüştürülmektedir. Mekanik veya kimyasal ön işlemler (yüksek basınçlı homojenleştirme, ultrasonikasyon, termal ve kimyasal) kullanılarak yüksek YGLM içerikli atıksular ve atıklar anaerobik arıtıma uygun hale getirilebilmektedir.

Atıksu/atık içeriğindeki organik madde tipleri (protein, YGLM veya karbonhidrat) ve miktarlarına, reaktör teknolojisi ve proses sıcaklığına göre uygulanacak HBS ve OYH değerleri değişmektedir. YGLM gibi yavaş ve zor parçalanabilen kompleks maddelerin ayrışmaları için 20-40 gün gibi uzun HBS’li bir sistemde yüksek biyokütle konsantrasyonu sağlandığı takdirde toksik ve şok organik yüklemelere karşı tolerans ve toksisite sonrası iyileşme elde edilmektedir. Düşük HBS ve yüksek OYH’lerde sistemden en çok kaçacak türler olması sebebiyle uygulanacak değerlerin metanojenlere göre seçilmesi ve uygulanması önemlidir çünkü metanojenik aktivite yokluğunda sadece doymamış UZYA’ların hidrojene doyurulması reaksiyonları gerçekleşmekte ve beta-oksidasyon oluşmamaktadır. Bunun nedeni beta-oksidasyonu mümkün kılan ortam şartlarının, H₂ ve asetatın metanojenlerce metana çevrimi ile termodinamik olarak sağlanmasıdır [32].

Biyokütle yüzeyine YGLM ve UZYA adsorpsiyonu sonucunda oluşan çamur flotasyonu ve çamur yıkanması üzerine yapılan çalışmada granüler anaerobik çamur yatağı reaktörde (AÇYR) tek substrat olarak oleat beslemesi çalışılmış ve granüler çamur yapısında çözülme ve jelatimsi floküler çamur yapısının oluştuğu bildirilmiştir [57]. Yüzde 65 seviyesinde düşük KOİ giderimi elde edilmiştir. UZYA’ların düşük kısmi hidrojen basıncında oksidasyonu nedeniyle granüler çamurun stabilitesini ve sürekliliğini sağlayan yüksek hidrojen kısmi basınç şartının oluşmamasının, granüler yapının bozulmasına neden olduğu belirtilmiştir.

Rinzema vd. [58] kaprat ve laurat içerikli atıksuların granüler AÇYR ve genişlemiş yatak reaktörde arıtılabilirliğini araştırmışlar ve 2-3 kg KOİ/m³.gün üzerindeki OYH’lerde flotasyon nedeniyle sistemden biyokütle yıkanması gözlemlenmişlerdir. Daha düşük OYH’lerde de önceden tahmin edilemeyen biyokütle kaçışları sebebiyle AÇYR dezavantajlı bulunmuştur. Genişlemiş yatak reaktör laurat ve kaprat arıtımında 30 kg KOİ/m³.gün’e kadar yüksek verimle çalışmıştır.

Hawkes vd. [59] yüksek yağ içerikli dondurma atıksuyunun uzun dönemli pilot ölçekli arıtım çalışmasında anaerobik filtre, temas reaktörü, AÇYR ve akışkan yatak reaktör performanslarını karşılaştırmalı olarak incelemiştir. 3.3 m³'lük Pall halkaları ile oluşturulan filtre 6 kg KOİ/m³.gün hızda %67 KOİ giderimi ile çalışmıştır. Temas reaktörünün %80 verimine rağmen zayıf çökeltme kabiliyeti nedeniyle reaktör biyokütlesi 3 g/L konsantrasyonun üzerine çıkmamıştır ve uygulanabilen OYH 1 kg KOİ/m³.gün seviyesinde kalmıştır. Akışkan yatak reaktörler kum veya granüler aktif karbon (GAC) medya ile oluşturulmuş ve sırasıyla 4 ve 2 kg KOİ/m³.gün OYH'de %60 KOİ giderimi elde edilmiştir. GAC parçalanması meydana gelmiştir. AÇYR ise en düşük performansı sergileyerek 2 kg KOİ/m³.gün'de %50 KOİ giderimi sağlamış fakat granül oluşumu gerçekleşmemiştir. Yağ içeriği sebebiyle reaktörlerde zayıf biyokütle tutunumu performans düşüklüğünün nedeni olarak belirlenmiştir. Anaerobik filtrede dolgu malzemesinin yarıya azaltılması sonrası uzun dönemli işletimde performans verimi ve kararlılığı azalma göstermiştir. Gerçek ölçekli uygulama için maksimum biyokütle tutunumunun sağlandığı filtre reaktör tercih edilmiştir.

Hwu vd. [45] granüler AÇYR'de oleat veya oleat+palmitat+stearat karışımıyla uygulanan beslemelerde UZYA konsantrasyonundan ziyade yükleme hızının reaktörden çamur yıkanmasında etkili olduğunu gözlemlemiştir. 0,09 g KOİ/g UAKM.gün'den yüksek yüklemelerde çamur flotasyonunun başladığı ve 0,2 g KOİ/g UAKM.gün'ün üzerinde granüllerin tamamen flotasyona uğradığı belirtilmiştir. Flotasyonla biyokütle kaybının metanojenler üzerinde inhibisyonun daha önce gerçekleşerek prosesi etkilemesi, UZYA bazlı OYH uygulamasının önemini desteklemiştir.

YGLM'nin tasarım kriteri anaerobik reaktörler için maksimum 150-300 mg/L yağ-gres konsantrasyonu olarak önerilmiştir [60]. UZYA'ların 1000-5000 mg KOİ-UZYA/L konsantrasyon aralığında gerçekleşen inhibisyon etkisinin spesifik metan üretimi deneyinde asetiklastik ve hidrojenotrof metanojenler için tersinir özellikte olduğu gözlenmiştir [61]. Fakat sürekli sistemler için anaerobik biyokütlenin UZYA'ya adapte olma derecesi ve beta-oksitleyici kültürleri ne oranda içerdiği önem kazanmaktadır.

Karbonhidrat, protein ve yağların hidrolizinde 4-24 sa'lik HBS'de sırasıyla %31-65, 20-45 ve 14-24'ünün monomerlerine ayrıldığı belirlenmiştir [62]. Hidroliz hızları sırasıyla mezofilik seviye için 0,25, 0,2 ve 0,1 gün⁻¹ olarak elde edilmiştir. YGLM içeriğindeki mevcut KOİ'nin %90'ı hidrolizden sonra UZYA olarak oluşmaktadır [9]. Arıtımda maksimum UZYA konsantrasyonunun 1000-1500 mg/L aralığı ile pH>7,0 şartının sağlanması önemlidir çünkü UZYA'ların serbest asit formlarına bağlı olarak toksik etki artmaktadır [62]. Metanojenler üzerinde bu etkinin minimize edilmesi için iki kademeli proses uygulamasında oleat ve linoleatın tamamen doymuş forma dönüşmesi için asitlenme reaktöründe minimum 8 sa'lik HBS öngörülmüştür [63]. Piston akım yerine yüksek seyrelme sağladığı için tam karışımli reaktör sistemlerinin UZYA arıtımına uygunluğu vurgulanmıştır.

Oleat ve stearatın sırasıyla 0,2 ve 0,5 g/L seviyelerinde inhibisyona neden olduğu ve 0,5 ve 1 g/L seviyesinde kesikli deneylerde termofilik hayvan atığı arıtımını tamamen çöktürdüğü bildirilmiştir [24]. Oleatın nötr yağ olarak eklenmesi durumunda daha düşük seviyede inhibisyon gerçekleşmesi, serbest (asidik) YA formunun daha toksik olduğunu göstermiştir.

YGLM'nin en önemli hidroliz ürünü olan oleatın anaerobik arıtımı için mezofilik sıcaklık seviyesi, yüksek hassasiyet gösteren termofilik prosese göre daha uygun bulunmuştur [55]. Akut toksisite testleri çalışmasında adapte olmayan asetiklastik metanojenler için oleatın akut toksik eşik değerleri IC₅₀ olarak 55, 40 ve 30°C için sırasıyla 103-233, 156-670 ve 693-1170 mg/L olarak elde edilmiştir. Termofilik floküler çamur, mezofilik granüler çamura göre yüksek yüzey alanından dolayı 12 kat yüksek inhibisyon etkisi göstermiştir. Elde edilen kontrol SMÜ değerleri 0.40-1.08 g CH₄-KOİ/g UKM.gün (0,158-0,427 L CH₄/g UKM.gün) aralığında iken oleat beslemesi sonrası aktivite ¼ seviyesinde gerçekleşmiştir.

Pereira vd. [49] floküler ve granüler biyokütle performansını karşılaştırmak için 2-8 kg KOİ/m³.gün aralığında ve 37°C'de sürekli artan oleat beslemesi çalışmışlar ve biyoküttele sadece palmitatın adsorplanarak biriktiğini ve ancak oleat giderildiğinde palmitat oksidasyonunun başladığını tespit

etmişlerdir. Daha fazla UZYA adsorplama ve giderim kapasitesi göstermesi bakımından floküler çamur, reaktörde tutunum kabiliyetinde granüler çamura göre daha verimli bulunmuştur. Ayrıca yüksek lipid seviyelerinin arıtımında adsorpsiyon ve giderime olanak sağlayacak ardışık kesikli beslemelerin metan üretimini artırdığı tespit edilmiş ve önerilmiştir.

Mikroalg biyokütlesinden biyokimyasal metan üretimi çalışmasında yavaş hidroliz hızları sayesinde UZYA'ların sistemde aynı hızda oluşması birikim+inhibisyon durumunu engellemiştir [19]. Çalışmada 2,5 g/L konsantrasyonunda palmitatın 22 haftalık kesikli inkübasyon sürecinde %79 oranında yavaş ve sabit hızda giderildiği ve inhibisyon oluşturmadığı gözlenmiştir. Palmitoleatın arıtımında ise metanojen aktivitesi tamamen inhibe olurken, ürün miristik asit veya ana substrattan hangisinin inhibisyona neden olduğu belirlenememiştir. Eicosapentaenoik asit ayrışması 11 haftalık inkübasyon sürecinde gerçekleşmiş fakat teorik metan dönüşümünün yarısına ulaşmıştır. UZYA'nın alg biyokütlesinde ağırlıkça %10 ve 20 oluşumunda metan eldesi yükselirken %50 seviyesinde tam inhibisyon gerçekleşmiştir.

Kim vd. [17] oleat (C18:1), linoleat (C18:2), palmitat (C16:0) ve stearatın (C18:0) sırasıyla 0,54 mM (153 mg/L), 0,11 mM (30 mg/L), 1,62 mM (415 mg/L) ve 2,58 mM (734 mg/L) konsantrasyonlarında metan üretim hızında %10 düşüş elde etmişlerdir. Daha yüksek seviyede metan üretiminde düşüş ise %50 ile sırasıyla 3,10 mM (876 mg/L), 0,72 mM (202 mg/L), 5,71 mM (1464 mg/L) ve 5,37 mM (1528 mg/L) konsantrasyonlarında gerçekleşmiştir. Propiyonat oksidasyonunda ise %10 ve %50 aktivite düşüşü oleat, linoleat, palmitat ve stearat için sırasıyla 1,02 (288 mg/L), 0,18 (50,5 mg/L), 2,34 (600 mg/L), 1,92 mM (546 mg/L) ve 4,38 (1237 mg/L), 1,17 (328 mg/L), 5,88 (1508 mg/L) ve 5,18 mM (1474 mg/L) seviyelerinde daha düşük derecede UZYA kaynaklı inhibisyon oluşmuştur. Oleat, linoleat, palmitat ve stearat için beta-oksidasyon hızları sırasıyla 0,21 mmol/g UAKM.gün (59,3 mg/g UAKM.gün), 0,09 mmol /g UAKM.gün (25,2 mg/g UAKM.gün), 0,12 mmol/g UAKM.gün (30,8 mg/g UAKM.gün) ve 0,08 mmol/g UAKM.gün (22,8 mg/g UAKM.gün) olarak elde edilmiştir.

Pereira vd. [41] anaerobik biyotanın 5 g KOİ-UZYA/g UAKM oranına kadar UZYA toleransı gösterdiğini, bakterisit etki oluşmadığını ve maksimum UZYA oksidasyon hızı sağlayan optimum UZYA oranının yaklaşık 1 g KOİ-UZYA/g UAKM olduğunu ortaya koymuştur. 743 mg KOİ-UZYA/g UAKM oranında çamur için biyokütle bazında 434 mg KOİ-CH₄/g UAKM.gün'lük metana dönüşüm hızı elde edilmiştir. Oran 3272 mg KOİ-UZYA/g UAKM'ye yükseltildiğinde dönüşüm hızı 241 mg KOİ-CH₄/g UAKM.gün olarak düşük seviyede gerçekleşmiştir.

Rinzema vd. [58] kaprat ve laurat içerikli atıksuların granüler AÇYR ve genleşmiş yatak reaktörde arıtılabilirliğini araştırmışlar ve giriş KOİ'nin %50'sinin üzerinde YGLM oranının arıtımı için AÇYR'nin uygun olmadığını bildirmişlerdir. Genleşmiş yatak reaktör laurat ve kaprat arıtımında 30 kg KOİ/m³.gün'e kadar %83-91 aralığında oldukça yüksek verimle çalışmıştır.

Dinsdale vd. [64] sürekli beslemeli-karışımli reaktörlerle lipid arıtımı çalışmasında uzun dönemli performans özelliklerini incelemişlerdir. Ağırlıkça yüzde 26-33 oranında lipid içeriğine sahip kahve kalıntısı içeren atık suyun anaerobik çürütme çalışmasında mezofilik ve termofilik seviyede sırasıyla %87 ve 65 verimle giderildiğini tespit etmişlerdir. Optimum HBS 25 gün ve mezofilik 1,3 kg KOİ/m³.gün'lük OYH'de uzun dönemli arıtımda proses alkali ihtiyacının karşılanmasında sodyum bikarbonat (9,0 g/L) yetersiz kalmış ve sulu kireç (1 g/L), azot, fosfor (400:7:1 KOİ:N:P) ve iz elementlerin ilavesi ile %60 UKM giderimi ve biyogaz üretiminde yüksek verim elde edilmiştir. Termofilik proses için bikarbonat veya kireç + nütrient + iz element ilavesi şartında optimum OYH 1,6 kg KOİ/m³.gün ve HBS 20 gün olarak ise sadece 50 günlük işletim sağlanabilmiştir.

Cavaleiro vd. [60] KOİ içeriğinin %50'si oranında oleik asit içeren sentetik atıksuyun arıtımında sürekli beslemeli yukarı akışlı anaerobik reaktörde (37°C) ardışık kesikli besleme ve reaksiyon fazlarından oluşan başlama periyodu uygulamış ve sonuç olarak etkin UZYA gideren reaktör biyokütlesi elde etmişlerdir. Reaktör floküler çamurla kurulmuş ve çıkışındaki çöktürme tankı ile kaçan biyokütle çöktürülerek reaktöre geri beslenmiştir.

Wu vd. [65] tek kademe mezofilik ve geri devirli ve devirsiz 2-kademeli termofilik-mezofilik reaktör sisteminde %14 lipid içeren yemek atığının anaerobik arıtımını araştırmışlar ve tek kademede HBS:30 gün ve OYH: 2,4 kg UKM/m³.gün işletim şartlarında 0,74 L/kg UKM_{eklenen}.gün'lük spesifik metan üretimi ile palmitat, oleat ve linoleatın tamamen giderimini elde etmişlerdir. Çalışmada geri devirli 2 kademeli sistemin UKM gideriminde daha başarılı olduğu ve geri devirin ilk kademe reaktörde pH'yı yükselterek hidroliz ve asitlenme reaksiyonlarını ilerlettiği gözlenmiştir. Cavaleiro vd. [66] %50 KOİ oranında oleattan oluşan sentetik atıksu ile sürekli beslemeli lab-ölçekli AÇYR'de 21 kg KOİ/m³.gün'lük OYH'de 9 sa'lik HBS, %99 giderim ve KOİ bazında %71.5 metan dönüşümüne ulaşmışlardır. 11,5 kg KOİ/m³.gün'lük OYH'de ise 12 sa'lik HBS, %99 giderim ve %98.4 metan dönüşümüne ulaşmışlardır. Maksimum spesifik metan üretim hızı 1170 mg KOİ-CH₄/g UAKM.gün olarak elde edilmiştir. Bu yüksek arıtım performansını, kesikli besleme ve reaksiyon fazları uygulayarak işletilen başlangıç döneminde yüksek seviyede beta-oksitleyici bakteri konsantrasyonuna ulaşarak elde etmişlerdir.

Pereira vd. [42] oleat ve palmitatın ayrı beslemesinde UZYA davranışının sırasıyla biyokütle yüzeyinde adsorplanma ve Ca²⁺/Mg²⁺ ile çökelek oluşturarak bakteri floğunun içinde hapsolma olarak gerçekleştiğini, oleatın hızla palmitata parçalandığını ve her iki durumda da palmitatın birikime uğradığını gözlemlemişlerdir. Oleat beslemesinde UZYA'ların oksidasyonunda sadece inhibisyon değil adsorpsiyon nedeniyle hücreler arası madde transferini kısıtlayan fiziksel bariyerlerin de söz konusu olduğunu belirtmişlerdir. Palmitat beslemesinde madde transfer sınırlaması gözlenmemiştir. Beslemeyi takiben gerçekleşen UZYA/(Ca²⁺+Mg²⁺): 4,1-4,47 molar oranlarında, toplam KOİ gideriminin oleat ve palmitat beslemesi için sırasıyla %80 ve 62 seviyesinde çökelek oluşumu ile gerçekleştiği hesaplanmıştır. Kesikli inkübasyonda her iki reaktörde de UZYA mineralizasyonu sonrası benzer metanlaşma aktiviteleri gözlenmiştir. Hücre yüzeyine adsorpsiyon sonrası UZYA'ların oksidasyon hızı, ilk olarak hidrojenotrofik metanlaşma ile gerçekleşmiş ve asetiklastik metanlaşma hızına bağlı olarak da tamamlanmıştır. Bu hızların üzerinde gerçekleşen UZYA yüklemelerinde biyokütle yüzeyinde beta-oksidasyon kısıtlanmış ve birikim artmıştır.

Termofilik sıcaklıkta hayvan atığı arıtan lab-ölçekli reaktörden alınan aşı çamuruna 25 gün ara ile kesikli UZYA beslemeleri (2x4 g/L oleat, stearat ve palmitat karışımı 40:10:50 w:w) yapılarak biyokütle üzerinde kesikli biyoaktivite testi uygulanmıştır [67]. Sonuçlara göre inhibisyondan ilk çıkış aktivitesi hidrojenotrof metanojenlerin hidrojeni metana dönüştürmesi olmuştur. Bunun nedeninin hidrojen molekülünün küçük boyutu sayesinde hücre duvarını kaplayan UZYA tabakasından difüzyon ile geçişi olduğu önceki çalışmada da belirlenmiştir [42]. UZYA ilavesi sonrası hidrojenotrof metanojenlerde aktivite artışı olurken beta-oksitleyici asetojenler ile asetiklastik metanojenlerde aktivite seviyesi aynı kalmıştır. En yüksek inhibisyon etkisini asetiklastik metanojenler, 127,7-122,9 mg KOİ-CH₄/g UKM.gün normal aktiviteye göre 44,6-56,7 mg KOİ-CH₄/g UKM.gün reaksiyon hızına düşerek göstermişlerdir. Toplam popülasyonda beta-oksidasyonu gerçekleştiren *Clostridium* ve *Sintrofomonas* aileleri ile *Metanosarcina sp.* türlerinde artış ile biyokütle adaptasyonunun gerçekleştiği belirlenmiştir.

Hidrojenotrofik aktivitenin YGLM giderimindeki önemi Erdirencelebi'nin [68] 14-24,5 g/L YGLM içeren peyniraltı suyunun arıtımı çalışmasında ortaya konmuştur. HBS'leri sırasıyla 18-24 sa, 48 ve 48 sa olan 3 kademeli (tam karışimli asitlenme, ardışık AÇYR) sistemde yüksek UYA birikimi ve inhibisyon durumunun giderilmesi için atıksuya sülfat ilavesi (400-500 mg/L) ve optimum 1:1'lik geri devir uygulaması ile hidrojenotrofik sülfat indirgeyici bakteri (SİB) aktivitesi teşvik edilmiştir. Geri devir ile asitlenme reaktörüne çıkış suyundan SİB ve alkalinite temin edilerek AÇYR'lerde UYA konsantrasyonu düşürülmüş ve inhibisyon etkisi giderilmiştir. Çalışmada optimum giriş KOİ 15000 mg/L seviyesinde %80-92 KOİ giderimi sağlanmıştır. Alkalinite ihtiyacı 0,28-0,32 g HCO₃⁻/g KOİ_{beslenen} (4,4-5 g CaCO₃/L) seviyesinden en yüksek OYH: 7 kg KOİ/m³.gün'de 0,05 g OH/g KOİ_{beslenen}'e düşürülmüştür. Hidrojenotrofik SİB'nin düşük pH'da yüksek aktivitesinden faydalanılarak, metanojenler üzerinde oluşan toksik UYA seviyelerinin düşürülmesi sağlanmış ve alkalinite üretilmiştir. İki kademeli ardışık AÇYR uygulaması ile 1. kademede oluşan performans düşüşü ve biyokütle kaçıışı 2. kademede telafi edilmiştir.

Jeganathan vd. [69] yemek endüstrisinden kaynaklı karışık yağlı atıksuyun (%50 oleat ve %30 palmitat) AÇYR kullanarak arıtımında 3,0 g KOİ/L.gün OYH'nda %80'in üzerinde KOİ giderimi elde edilmiş fakat daha yüksek OYH'de çamur flotasyonu ile sistemden biyokütle kaçıışı ve performans düşüşü gerçekleşmiştir. Proses performansının bozulmasında, giriş YGLM konsantrasyonundan ziyade biyokütlede birikimin etkili olduğu belirtilmiştir. YGLM birikim hızı 1,04 g YGLM/g UAKM ve başlıca birikim gösteren (%60) UZYA'nın palmitat olduğu belirlenmiştir. Bu çalışma sonuçları da oleatın palmitata dönüşümünün hızlı ama palmitat oksidasyonunun hız-kısıtlayıcı olduğunu göstermiştir.

Kuang vd. [70] protein (sistein)ve karbonhidrat (glukoz) maddelerinin eklenmesi ile yüksek hızlı anaerobik reaktörlerde metanojenesis üzerinde oleat kaynaklı UZYA inhibisyonunun azaldığını ve granülleşmenin korunduğunu belirlemişlerdir. Glukozun sisteine göre daha yüksek seviyede iyileştirici etkisi elde edilmiştir. Aynı ekibin sonraki çalışmasında 0,06 g/L.gün hızında oleat beslemesi ile tamamen inhibe edilen lab-ölçekli granüler çamurlu anaerobik reaktörlere glukoz, sistein ve glukoz+sistein'in 6,0 g KOİ/L.gün beslenmesine başlanmış, en yüksek pozitif etki glukoz+sistein karışımı ile elde edilmiş ve 40 gün sürecinde hem oleat giderimi artırılmış hem de metanojen büyümesinde artış ile reaktördeki inhibisyon etkisi tamamen giderilmiştir [71]. Glukoz ilavesi ile bakteri ve arke hücrelerinde daha fazla artış sağlanmıştır.

Astals vd. [27] selüloz, kazein, zeytinyağı ve mezbahe atıklarının birlikte ve ayrı çürütülmesinde sinerjik ve antagonistik etkiyi kesikli çalışmada araştırmışlardır. Bulgularına göre üç farklı atığın birlikte çürütülmesinde reaksiyon hızlarının artması sinerjistik etkiyi ortaya koymuştur. Ayrıca karbonhidrat maddelerinin YGLM'nin ayrışabilirliğini arttırdığı belirlenmiştir.

Termofilik hayvan atığı çürütmesinde, UZYA ilavesinin (oleat:stearat:palmitat 40:10:50 w:w:w) proses verimini düşürmemesi için %40 seyreltme (taze hayvan atığı, aktif aşı çamuru veya su ilavesi) ve UZYA konsantrasyonunu düşürücü adsorbent (toz bentonit, süzölmüş çürümüş hayvan atığından elde edilmiş lifler) ilavesi stratejileri uygulanmış, sonuç olarak aktif aşı çamuru ilavesi ile biyokütle/UZYA oranını artırma ve adsorbent ilavesi en etkili kontrol stratejileri olarak belirlenmiştir [26]. Bu stratejilerle yarı-sürekli beslemeli reaktörlerde 10 gün'lük iyileşme süresi 2 gün'e düşürülmüştür. Tekrarlı besleme (inhibisyon) ve iyileşme ile aklimasyon/adaptasyon elde edilmiştir. UZYA'nın toksik seviyelerinde tekrarlı beslemeler sonucunda sistemin iyileşme sürecinin kısalması ile 0,04'den 0,16 g KOİ-CH₄/g UKM.gün spesifik metan üretim hızına ulaşılmıştır. Ca²⁺ veya Mg²⁺ katkılı adsorbentlerin UZYA inhibisyonunun azaltılmasındaki katkısı bentonit ilavesi ile granüler çamur için de gösterilmiştir [72]. UZYA'ların +2 değerlikli katyonlarla çökelek oluşturma özelliği, biyokütle flokları arasında tutularak birikim oluşturma nedenlerinden biri olarak bildirilmiştir [42].

YGLM, arıtma çamurunun çoklu anaerobik çürütülmesinde uygun bir yardımcı eş besiyeri (ko-substrat) olabilmekte ve birçok avantaj sağlamaktadır [33], [73]-[77]. YGLM yükleme hızı ve OYH, optimum bakteri adaptasyonu ve aktivitesi üzerinde etkili olurken UZYA'ların inhibisyon etkisini azaltan birçok faktör uygulanabilmektedir; seyrelme, tam karışım, çoklu organik madde kaynağı, Ca²⁺/Mg²⁺ tuz ilavesi veya yeni reaktör tasarımı gibi. Kabouris vd. [33] yarı-sürekli beslemeli lab-ölçekli mezofilik ve termofilik anaerobik çürütücülerde yemek sektörü kaynaklı polimerle susuzlaştırılmış YGLM'nin anaerobik çamur çürütücüyeye KÇ ile %48 UKM/UKM (w:w (YGLM:arıtma çamuru)) oranında yüklemesinde metan veriminde mezofilik (35°C) seviyede 2,95 (152'ye karşılık 449 mL CH₄/g UKM_{eklenen}) ve termofilik (52°C) seviyede 2,6 kat artış (197'ye karşılık 512 mL CH₄/g UKM_{eklenen}) elde etmişlerdir. Davidson vd. [73] arıtma çamurunun yağ atığı ile eş çürütmesinde UKM bazında %10-30 UKM oranında yağ atığı ilavesi ile metan üretiminde %9-27'lik artış elde etmişlerdir. Ayrıca bu artış sürecinde reaktör UKM'sinde artış meydana gelmemiştir. Tekli yağ atığı beslemesinde ise uzun dönemli stabil performans gerçekleşmemiştir.

Et işleme tesisi YGLM'si ile arıtma çamurlarının eş-çürütmesinde (%46 g UKM/g UKM, HBS 16 gün, OYH 3,46 kg UKM/m³.gün, 35°C) metan veriminde %60 artış elde edilmiştir [74]. Çamur içeriğinde adsorplanmış YGLM'nin metan üretimine katkısı 640 m³ CH₄/g UKM (YGLM) olarak elde edilmiştir. YGLM'nin %55 ve 71 ilavesinde beta-oksidasyon tamamlanmamış ve metan verimi aynı kalmış veya düşmüştür. Noutsopoulos vd. [75] evsel atıksu YGLM atığının KÇ ile lab-ölçekli yarı sürekli anaerobik

reaktörlerde arıtımında optimum 2,4 kg UKM-YGLM/m³.gün OYH belirlenmiştir. UKM bazında %60 atık yüklemesi ile 3,5 kg UKM-YGLM/m³.gün OYH'de %55 metan artışı edilse de pratikte uygulama zorlukları oluşmuştur.

Silvestre vd. [76] 35°C ve HBS 20 gün'de kentsel KÇ'un lab-ölçekli reaktörde sürekli karışimli yarı-sürekli beslemeli çoklu çürütme çalışmasında optimum %23 YGLM-UKM ilavesi ile OYH: 1,6 kg UKM/m³.gün (3,0 kg KOİ/m³.gün)'de metan dönüşümünde 1,38 kat artış ve 516 mg/L UZYA elde etmişlerdir. Anaerobik biyotada gerçekleşen adaptasyon sonucunda beta-oksitleyici asetojen ve asetiklastik metanojenlerin sırasıyla 3,75 ve 2,5 kat artan fakat hidrojenotrofik metanojenlerin azalan aktivitesi elde edilmiştir. OYH 1,7 kg UKM/m³.gün'de ise metan dönüşümünde gerçekleşen azalma ve 1349 mg/L'lik UZYA konsantrasyonu, maksimum YGLM (%37) karışım seviyesi ile ilişkilendirilmiştir. Pastor vd. [77] kentsel AAT'de oluşan arıtma çamurunun çöp sızıntı suyu ve kullanılmış yağlar ile birlikte mezofilik eş çürütmesinin biyometan potansiyel testlerini yürütmüşlerdir. Çalışmada biyogaz miktarı katı atık süzöntü suyu ve yağ için sırasıyla 12 ve 97 L/kg UKM olarak elde edilmiş ve yardımcı substrat olarak kullanılmış yağ tercih edilmiştir. Sürekli beslemeli sistemde (38°C) optimum yağ besleme oranı UKM bazında %19 olarak elde edilmiştir. Eş-beslemenin UKM giderimi ve metan üretimine sırasıyla %11 ve 23,5 oranında katkısı elde edilmiştir.

Anaerobik çamur çürütme prosesinde en yaygın uygulanan sıcaklık seviyesi 35-37°C olmakla beraber son yıllarda prosesin arıtım verimini arttırmak için termofilik sıcaklık uygulamaları artmaktadır [78]. Tek kademede yüksek kararsızlık nedeniyle iki kademeli termofilik + mezofilik sistemler tek kademe çürütücülerin yerini almaktadır [79]. Özellikle hidroliz basamağının hız kısıtlayıcı olduğu kompleks atıklar için yüksek metan ve kalitede çıkış çamuru eldesi hedeflendiğinde sıcaklık kademelendirmesi işletim zorluğu ve maliyetine rağmen yüksek potansiyel içermektedir.

Anaerobik çamur flotasyonunun engellenemediği UZYA içerikli atıksuların arıtımı için Alves vd. yeni bir reaktör tipi geliştirmiştir [80]. Ters çevrilmiş çamur yatağı reaktör (Inverted Anaerobic Sludge Bed reactor) olarak çalıştırılan sistemin içine biyokütle çökmesi için de ünite oluşturulmuştur. Çöken çamurun giriş atıksu ile teması sağlanacak şekilde reaktör tasarımı gerçekleştirilmiştir.

V. SONUÇLAR

YGLM ve ayrışma ürünleri UZYA özellikleri, atıksulardaki kaynakları, oluşumları, biyolojik parçalanma özellikleri, arıtım uygulamaları, oluşan problemlere yönelik çalışmalar ve elde edilen optimum reaktör ve çamur tipleri ile işletim özellikleri literatürdeki çalışmalardan derlenerek sunulmuş ve aşağıda belirtilen sonuçlara ulaşılmıştır:

- YGLM ve UZYA adsorplanma sonrası biyokütlelenin flotasyonuna sebep olduğu için reaktörde tutunumlu etkin arıtım için ilk öne çıkan faktörler optimum OYH ve ilave oranı olmaktadır.
- Hidroliz hızına eşit hızda UZYA oksidasyonu, birikimi dolayısıyla inhibisyon durumunu engellemekte ve asetojen ile metanojen aktivitelerinin optimum dengede ilerlemesini sağlamaktadır. Bu sebeple uygulanacak YGLM yükleme değerinin bu maddelerin hidroliz hızını aşmaması, arıtım kararlılığı ve verimi açısından ilk sırada önem arz etmektedir.
- Yüksek hidroliz hızlarının gerçekleştiği termofilik proseste, özellikle floküler çamur biyokütlesi için yüksek toksisite gerçekleşmektedir. Termofilik-mezofilik karşılaştırmalı çalışmalar mezofilik prosesi önermektedir.
- Yüksek yüzey alanına sahip olması nedeniyle floküler çamur, sistemde tutunumu şartıyla, granüler çamura göre daha etkin UZYA arıtımı sağlamaktadır.
- Yüksek HBS ve seyrelme sağlayan tam karışimli reaktör tipi inhibisyon etkisinin gideriminde etkili olmaktadır.

- Yüksek YGLM içeriğinin etkin arıtımında ardışık kesikli beslemeler, adsorplanma sonrası daha etkin beta-oksidasyon ve metanlaşma sağlaması bakımından faydalı bulunmaktadır.
- Oleat, stearat ve linoleat gibi C18 UZYA'lar en yüksek toksik etkiyi göstermeleri bakımından anaerobik reaktörlere kesikli besleme ile verilmeleri uygun olmaktadır. Bu UZYA'ların palmitata oksidasyonu hızlı ve inhibisyondan bağımsız gerçekleşmektedir. Oleat mevcudiyeti, oleattan oluşan palmitatın beta-oksidasyonunu engellemektedir. Bu nedenlerle palmitat reaktörlerde en fazla oluşan UZYA olmaktadır. Bu durumda kesikli besleme ile beta-oksidasyon reaksiyonlarının ilerlemesi ve beta-oksitleyici bakteri sayısının artması sağlanabilmektedir. Sadece palmitat içerikli beslemelerde konsantrasyona bağlı olarak belirgin bir inhibisyon oluşmamaktadır.
- YGLM, arıtma çamuru veya diğer proteinli atıkların çoklu anaerobik çürütülmesinde uygun bir yardımcı eş besiyeri (ko-substrat) olabilmekte ve birçok avantaj sağlamaktadır.

VI. KAYNAKLAR

- [1] WEF, *Industrial Wastewater Management, Treatment, and Disposal*, WEF Manual of Practice No. FD-3, 3rd edition, Water Environment Federation, Alexandria, 2008.
- [2] Metcalf ve Eddy, *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal and Reuse*, 4th edition, McGraw-Hill Book Co, New York, 2003.
- [3] L. Appels, J. Lauwers, J. Degreë, L. Helsen, B. Lievens, K. Willems, J. Van Impe and R. Dewil, "Anaerobic digestion in global bio-energy production: potential and research challenges," *Renewable Sustainable Energy Reviews*, vol.15, pp. 4295–4301, 2011.
- [4] C. M. Braguglia, A. Gallipoli, A. Gianico, and P. Pagliaccia, "Anaerobic bioconversion of food waste into energy: A critical review," *Bioresource Technology*, vol. 248, pp. 37–56, 2018.
- [5] İ. Öztürk. *Anaerobik arıtma ve uygulamaları*, Su Vakfı Yayınları, İstanbul, 2007.
- [6] D. Erdirencelebi and M. Kucukhemek, "Diagnosis of the anaerobic reject water effects on WWTP operational characteristics as a precursor of bulking and foaming," *Water Science and Technology*, vol. 71, no. 4, pp. 572-579, 2015.
- [7] L. D. Nghiem, K. Koch, D. Bolzonella and J. E. Drewes, "Full scale co-digestion of wastewater sludge and food waste: Bottlenecks and possibilities," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol.72, pp. 354–362, 2017.
- [8] D. Erdirencelebi and C. Bayhan, "Feasibility and potential of separate anaerobic digestion of municipal sewage sludge fractions," *Water SA*, vol. 46, no. 1, pp. 123-130, 2020.
- [9] M. M. Alves, M. A. Pereira, D. Z. Souza, A. J. Cavaleiro, P. Merjin, H. Smidt and A. J. M. Stams, "Waste lipids to energy: how to optimize methane production from long-chain fatty acids (LCFA)," *Microbial Biotechnology*, vol. 2, no. 5, pp. 538-550, 2009.
- [10] D. Erdirencelebi and S. Koyuncu, "Optimization of Biological Nitrogen Removal over Nitrite in the Presence of Lipid Matter by Regulation of Operational Modes," *Journal of Environmental Engineering (ASCE)*, vol. 144, no. 2, pp. 40170991-40170999, 2018.

- [11] M. Quémeneur and Y. Marty, "Fatty-acids and sterols in domestic wastewaters," *Water Research*, vol. 28, pp. 1217–1226, 1994.
- [12] S.-H. Kim, S.-K. Han and H.-S. Shin, "Two-phase anaerobic treatment system for fat-containing wastewater," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 79, pp. 63–71, 2004b.
- [13] S. Sayed, J. van der Zanden, R. Wijffels and G. Lettinga, "Anaerobic degradation of the various fractions of slaughterhouse waste-water," *Biological Waste*, vol. 323, no. 117–142, 1988.
- [14] Y. Saatci, E. I. Arslan and V. Konar, "Removal of total lipids and fatty acids from sunflower oil factory effluent by UASB reactor," *Bioresource Technology*, vol. 87, pp. 269–272, 2003.
- [15] M. Beccari, M. Majone and L. Torrisi, "Two-reactor system with partial phase separation for anaerobic treatment of olive oil mill effluents," *Water Science and Technology*, vol. 38, pp. 53–60, 1998.
- [16] P. Becker, D. Koster, M.N. Popov, S. Markossian, G. Antranikian and H. Markl, "The biodegradation of olive oil and the treatment of lipid-rich wool scouring wastewater under aerobic thermophilic conditions," *Water Research*, vol. 33, pp. 653–660, 1999.
- [17] S.-H. Kim, S.-K. Han and H.-S. Shin, "Kinetics of LCFA Inhibition on Acetoclastic Methanogenesis, Propionate Degradation and β -Oxidation," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. A39, no. 4, pp. 1025–1037, 2004a.
- [18] J. A. Lalman and D. M. Bagley, "Anaerobic degradation and methanogenic inhibitory effects of oleic and stearic acids," *Water Research*, vol. 35, no. 12, pp. 2975–83, 2001.
- [19] J.-C. Frigon, R. H. Abdou, P. J. McGinn, S. J. B. O'Leary and S. R. Guiot, "Fate of palmitic, palmitoleic and eicosapentaenoic acids during anaerobic digestion of *Phaeodactylum tricornutum* at varying lipid concentration," *Algal Research*, vol. 6, pp. 46–51, 2014.
- [20] D. Z. Sousa, H. Smidt, M. M. Alves and A. J. M. Stams, "Ecophysiology of syntrophic communities that degrade saturated and unsaturated long-chain fatty acids," *FEMS Microbiology Ecology*, vol. 68, pp. 257–272, 2009.
- [21] B. E. Rittmann and P. L. McCarty, *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*, McGraw-Hill Book Co, Singapore, 2001.
- [22] I. Angelidaki and B. K. Ahring, "Effects of free long-chains fatty acids on thermophilic anaerobic digestion," *Applied Microbiology and Biotechnology*, vol. 37, pp. 808–812, 1992.
- [23] M. Kim, Y.H. Ahn and R. E. Speece, "Comparative process stability and efficiency of anaerobic digestion; mesophilic vs. thermophilic," *Water Research*, vol. 36, pp. 4369–4385, 2002.
- [24] J. Palatsi, M. Laurenzi, M. V. Andrés, X. Flotats, H. B. Nielsen and I. Angelidaki, "Strategies for recovering inhibition caused by long chain fatty acids on anaerobic thermophilic biogas reactors," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 4588–4596, 2009.
- [25] Y. Z. Chia, Y.Y. Li, M. Ji, H. Qiang, H. W. Deng and Y. P. Wu, "Mesophilic and Thermophilic Digestion of Thickened Waste Activated Sludge: A Comparative Study," *Advanced Material Research*, vol. 113, pp. 450–458, 2010.
- [26] C. B. D. Cavinato, P. Pavan, F. Fatone and F. Cecchi, "Mesophilic and thermophilic anaerobic co-digestion of waste activated sludge and source sorted biowaste in pilot- and full-scale reactors," *Renewable Energy*, vol. 55, pp. 260–265, 2013.

- [27] S. Astals, D. J. Batstone, J. Mata-Alvarez and P. D. Jensen, "Identification of synergistic impacts during anaerobic co-digestion of organic wastes," *Bioresource Technology*, vol. 169, pp. 421–427, 2014.
- [28] R. H. Abeles, P. A. Frey, W. P. Jencks. *Biochemistry*, Jones and Bartlett Publishers, Boston, 1992.
- [29] D. Z. Sousa, M. A. Pereira, A. J. M. Stams and M. M. Alves, "Microbial communities involved in anaerobic degradation of unsaturated or saturated long chain fatty acids (LCFA)," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 73, no. 4, pp. 1054-1064, 2007.
- [30] R. E. Speece, *Anaerobic Biotechnology for Industrial Wastewaters*, Archae Press, Nashville, 1996.
- [31] M. Pereira, A. Cavaleiro, M. Mota and M. Alves, "Accumulation of long chain fatty acids onto anaerobic sludge under steady state and shock loading conditions: effect on acetogenic and methanogenic activity," *Water Science and Technology*, vol. 48, no. 6, pp. 33–40, 2003.
- [32] S.T. Oh and A.D. Martin, "Long chain fatty acids degradation in anaerobic digester: Thermodynamic equilibrium consideration," *Process Biochemistry*, vol. 45, pp. 335–345, 2010.
- [33] J. C. Kabouris, U. Tezel, S. G. Pavlostathis, M. Engelmann, J. Dulanay, R. Gillette and A. C. Tood, "Methane recovery from the anaerobic co-digestion of municipal sludge and FOG," *Bioresource Technology*, vol. 100, pp. 3701–3705, 2009.
- [34] G. J. Silvestre, B. Fernandez and A. Bonmati, "Thermophilic anaerobic co-digestion of sewage sludge with grease waste: Effect of long chain fatty acids in the methane yield and its dewatering properties," *Applied Energy*, vol. 117, pp. 87-94, 2014.
- [35] A. Rinzema, M. Boone, K.V. Knippenberg and G. Lettinga, "Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion," *Water Environment Research*, vol. 66, no. 1, pp. 40–49, 1994.
- [36] H. Galbraith and T. B. Miller, "Effect of metal cations and pH on the antibacterial activity and uptake of long chain fatty acids," *Journal of Applied Bacteriology*, vol. 36, pp. 635-646, 1973a.
- [37] H. Galbraith and T. B. Miller, "Physicochemical effects of long chain fatty acids on bacterial cells and their protoplasts," *Journal of Applied Bacteriology*, vol. 36, pp. 647-658, 1973b.
- [38] M. M. Alves, J. A. Mota Vieira, R. M. Álvares Pereira, M. A. Pereira and M. Mota, "Effects of lipids and oleic acid on biomass development in anaerobic fixed-bed reactors. Part II: oleic acid toxicity and biodegradability," *Water Research*, vol. 35, no. 1, pp. 264–270, 2001.
- [39] C. J. Zheng, J.-S. Yoo, T.-G. Lee, H.-Y. Cho, Y.-H. Kim and W.-G. Kim, "Fatty acid synthesis is a target for antibacterial activity of unsaturated fatty acids," *FEBS Letters*, vol. 579, no. 23, pp. 5157–5162, 2005.
- [40] A. Desbois and V. Smith, "Antibacterial free fatty acids: activities, mechanisms of action and biotechnological potential," *Applied Microbiology Biotechnology*, vol. 85, no. 6, pp. 1629–1642, 2010.
- [41] M. A. Pereira, D. Z. Sousa, M. Mota and M.M. Alves, "Mineralization of LCFA Associated With Anaerobic Sludge: Kinetics, Enhancement of Methanogenic Activity, and Effect of VFA," *Biotechnology Bioengineering*, vol. 88, no. 4, pp. 502-511, 2004.
- [42] M. A. Pereira, O. C. Pires, M. Mota and M. M. Alves, "Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge," *Biotechnology Bioengineering*, vol. 92, no. 1, pp. 15–23, 2005.

- [43] F. Roy, E. Samain, H. Dubourguier and C. Albagnac, “*Syntrophomonas sapovorans* sp. nov., a new obligately proton reducing anaerobe oxidizing saturated and unsaturated long chain fatty acids,” *Archives of Microbiology*, vol. 145, pp. 142-147, 1986.
- [44] I. W. Koster ve A. Cramer, “Inhibition of methanogenesis from acetate in granular sludge by long chain fatty acids,” *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 53, no. 2, pp. 403–409, 1987.
- [45] C. S. Hwu, B. Donlon and G. Lettinga, ‘Comparative toxicity of Long-chain fatty acid to anaerobic sludges from various origins,’ *Water Science and Technology 18th Biennial Conference of the International-Association-on-Water-Quality*, Singapore Jun 23-28, 1996, 34(5-6), pp. 351-358.
- [46] M. Perle, S. Kimchie and G. Shelef, “Some biochemical aspects of the anaerobic degradation of dairy wastewater,” *Water Research*, vol. 29, pp. 1549-1554, 1995.
- [47] M. Beccari, F. Bonemazzi, M. Majone and C. Riccardi. “Interaction between acidogenesis and methanogenesis in the anaerobic treatment of olive oil mill effluents,” *Water Research*, vol. 30, pp. 183-189, 1996.
- [48] J. T. Yoke III, “The solubility of calcium soaps,” *Journal of Physical Chemistry*, vol. 62, no. 6, pp. 753–755, 1958.
- [49] M. A. Pereira, O. C. Pires, M. Mota and M. M. Alves, “Anaerobic degradation of oleic acid by suspended sludge: identification of palmitic acid as a key intermediate,” *Water Science and Technology*, vol. 45, no. 10, pp. 139-144.
- [50] M. Asther and G. Corrieu, “Effect of Tween 80 and oleic acid on ligninase production by *Phanerochaete chrysosporium* INA-12,” *Enzyme Microbiology Technology*, vol. 9, pp. 245-249, 1987.
- [51] M. A. Lewis, “The effects of mixtures and other environmental modifying factors on the toxicities of surfactants to freshwater and marine life,” *Water Research*, vol. 26, pp. 1013-1023, 1992.
- [52] E. Thies, T. Jenkins and F. Stutzenberger, “Effects of the detergent Tween 80 on *Thermomonospora curvata*,” *World Journal of Microbiology Biotechnology*, vol. 10, pp. 657-663, 1994.
- [53] J. Lalman and D. M. Bagley, “Effects of C18 long chain fatty acids on glucose, butyrate and hydrogen degradation,” *Water Research*, vol. 36, no. 13, pp. 3307–3313, 2002.
- [54] R. A. Labatut, L. T. Angenent and N. R. Scott, “Conventional mesophilic vs. thermophilic anaerobic digestion: A trade-off between performance and stability?” *Water Research*, vol. 53, pp. 249-258, 2014.
- [55] C. S. Hwu and G. Lettinga, “Acute toxicity of oleate to acetate-utilizing methanogens in mesophilic and thermophilic anaerobic sludges,” *Enzyme Microbiology Technology*, vol. 21, pp. 297–301, 1997.
- [56] K. Hanaki, T. Matsuo and M. Nagase, “Mechanism of inhibition caused by long-chain fatty acids in anaerobic digestion process,” *Biotechnology Bioengineering*, vol. 23, no. 7, pp. 1591–1610, 1981.
- [57] J. Palatsi, R. Affes, B. Fernandez, M. A. Pereira, M. M. Alves and X. Flotats. “Influence of adsorption and anaerobic granular sludge characteristics on long chain fatty acids inhibition process,” *Water Research*, vol. 46, pp. 5268-5278, 2012.
- [58] A. Rinzema, A. Alphenaar and G. Lettinga, “Anaerobic digestion of long-chain fatty acids in UASB and expanded granular sludge bed reactors,” *Process Biochemistry*, vol. 28, no. 8, pp. 527–537, 1993.

- [59] F. R. Hawkes, T. Donnelly and G. K. Anderson, "Comparative performance of anaerobic digesters operating on ice-cream wastewater," *Water Research*, vol. 29, pp. 525–533, 1995.
- [60] A. J. Cavaleiro, M. A. Pereira, A. P. Guedes, A. J. M. Stams, M. M. Alves and D. Z. Sousa, "Conversion of C_n-Unsaturated into C_{n-2}-Saturated LCFA Can Occur Uncoupled from Methanogenesis in Anaerobic Bioreactors," *Environmental Science and Technology*, vol. 50, pp. 3082–3090, 2016.
- [61] P. Sam-soon, R. E. Loewenthal, M. C. Wentzel and G. V. R. Marais, "A long-chain fatty acid, oleate, as sole substrate in upflow anaerobic sludge bed (UASB) reactor systems," *Water SA*, vol. 17, pp. 31–36, 1991.
- [62] D. J. Batstone, J. Keller, R. B. Newell and M. Newland, "Modelling anaerobic degradation of complex wastewater. I: model development," *Bioresource Technology*, vol. 75, pp. 67-74, 2000.
- [63] T. Komatsu, K. Hanaki and T. Matsuo, "Prevention of lipid inhibition in anaerobic processes by introducing a two-phase system," *Water Science and Technology*, vol. 23, pp. 1189–1200, 1991.
- [64] R. M. Dinsdale, F. R. Hawkes and D. L. Hawkes, "The mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of coffee waste containing coffee grounds," *Water Research*, vol. 30, pp. 371–377, 1996.
- [65] L.-J. Wu, T. Kobayashi, Y.-Y. Li and K.-Q. Xu. "Comparison of single-stage and temperature-phased two-stage anaerobic digestion of oily food waste," *Energy Conversion and Management*, vol. 106, pp. 1174–1182, 2015.
- [66] A. J. Cavaleiro, A. F. Salvador, J. I. Alves and M. M. Alves, "Continuous high rate anaerobic treatment of oleic acid based wastewater is possible after a step feeding start-up," *Environmental Science and Technology*, vol. 43, pp. 2931-2936, 2009.
- [67] J. Palatsi, J. Illa, F. X. Prenafeta-Boldú, M. Laureni, B. Fernandez, I. Angelidaki and X. Flotats, "Long-chain fatty acids inhibition and adaptation process in anaerobic thermophilic digestion: Batch tests, microbial community structure and mathematical modelling," *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 2243–2251, 2010.
- [68] D. Erdirencelebi, "Treatment of high-fat-containing dairy wastewater in a sequential UASBR system: influence of recycle," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 86, pp.525–533, 2011.
- [69] J. Jeganathan, G. Nakhla and A. Bassi, "Long-term performance of high-rate anaerobic reactors for the treatment of oily wastewater," *Environmental Science and Technology*, vol. 40, pp. 6466– 6472, 2006.
- [70] Y. Kuang, M. Lepesteur, P. Pullammanappallil and G. E. Ho, "Influence of co-substrates on structure of microbial aggregates in long-chain fatty acid-fed anaerobic digesters," *Letters in Applied Microbiology*, vol. 35, no. 3, pp. 190–194, 2002.
- [71] Y. Kuang, P. Pullammanappallil, M. Lepesteur and G. E. Ho, "Recovery of oleate inhibited anaerobic digestion by addition of simple substrates," *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 81, no. 6, pp.1057–1063, 2006.
- [72] H. Yu, X. Zheng, Z. Hu and G. Gu, "High-rate anaerobic hydrolysis and acidogenesis of sewage sludge in a modified upflow reactor," *Water Science and Technology*, vol. 48, no. 4, pp. 69-75, 2003.
- [73] A. Davidsson, C. Lovstedt, J. L. Jansen, C. Gruvberger and H. Aspegren, "Co-digestion of grease trap sludge and sewage sludge," *Waste Management*, vol. 28, no. 6, pp. 986–992, 2008.

- [74] S. Luostarinen, S. Luste and M. Sillanpaa, "Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant," *Bioresource Technology*, vol. 100, no. 1, pp.79–85, 2009.
- [75] C. Noutsopoulos, D. Mamais, K. Antoniou, C. Avramides, P. Oikonomopoulos and I. Fountoulakis, "Anaerobic co-digestion of grease sludge and sewage sludge: The effect of organic loading and grease sludge content," *Bioresource Technology*, vol. 131, pp. 452–459, 2013.
- [76] G. Silvestre, A. Rodríguez-Abalde, B. Fernández, X. Flotats and A. Bonmatí, "Biomass adaptation over anaerobic co-digestion of sewage sludge and trapped grease waste," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 6830–6836, 2011.
- [77] L. Pastor, L. Ruiz, A. Pascual and B. Ruiz, "Co-digestion used oils and urban landfill leachates with sewage sludge and the effect on the biogas production," *Applied Energy*, vol. 93, pp. 438–45, 2013.
- [78] Y. J. Shao, H. S. Kim, S. Oh, R. Iranpour and D. Jenkins, "Full-scale sequencing batch thermophilic anaerobic sludge digestion to meet EPA class A biosolids requirements," *Proceedings of the 75th Annual Conference and Exposition, WEFTEC 2002, Chicago, Ill., USA, September 28-October 2, 2002*, pp. 573–591, ISSN 1938-6478.
- [79] S. Krugel, K. Hamel and B. K. Ahring, "North America's first new temperature phased anaerobic digestion system – a successful start-up at the western lake superior sanitary district (WLSSD)," *Proceedings of the 75th Annual Conference and Exposition, WEFTEC 2002, Chicago, Ill., USA, September 28-October 2, 2002*, vol. 19, pp. 452-470, ISSN 1938-6478.
- [80] M. M. Alves, M. A. Picavet, M.A. Pereira, A. J. Cavaleiro and D. Z. Sousa, "Novel anaerobic reactor for the removal of long chain fatty acids from fat containing wastewater," 2007, WO 2007058557, <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2007058557>.