

**İKLİM KRİZİ
VE
YEŞİL MUTABAKAT ÇERÇEVESİNDE
BİYOBOZUNUR ATIKLARIN
YÖNETİMİ**

**MANAGEMENT OF BIODEGRADABLE WASTES IN THE
FRAMEWORK OF CLIMATE CRISIS AND GREEN DEAL**

*Hatice YEŞİL
A. Evren TUĞTAŞ
Barış ÇALLI*

İKLİM KRİZİ VE YEŞİL MUTABAKAT ÇERÇEVESİNDE BİYOBOZUNUR ATIKLARIN YÖNETİMİ

Hatice YEŞİL
Marmara Üniversitesi

A. Evren TUĞTAŞ
Marmara Üniversitesi

Barış ÇALLI
Marmara Üniversitesi

Özet

İklim krizine karşı kolektif bir mücadele olarak tasarlanan Yeşil Mutabakat, tüm sektörlerde sera gazı emisyonlarının azaltılmasını hedeflemektedir. Küresel sera gazı emisyonlarının %5'inin yalnızca atık sektöründen kaynaklandığı düşünüldüğünde, atık oluşumunun engellenmesi veya atık oluşumu engellenemiyorsa bile özellikle biyobozunur atıkların düzenli depolama yerine farklı bertaraf yöntemleri kullanarak kaynak olarak değerlendirilmesi gerekliliği ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada, biyobozunur atıkların konvansiyonel (düzenli depolama, kompostlaştırma, biyometanizasyon) ve yenilikçi (karboksilik asit, biyopolimer, mikrobiyal protein üretimi) bertaraf yöntemleri değerlendirilmiş ve bu yöntemlerin sera gazı emisyonları üzerindeki etkisi karşılaştırılmıştır. Sera gazı emisyonunun yanı sıra, enerji ihtiyacı, nihai ürün portföyü ve gerekli işlem süresi gibi farklı parametreler dikkate alınarak bertaraf yöntemlerinin sürdürülebilirliği tartışılmıştır. Biyobozunur atıkların depolama sahaları yerine net sera gazı emisyonu sıfır veya negatif olan kompostlaştırma, biyometanizasyon veya yenilikçi biyo-prosesler ile kaynak olarak değerlendirilmesinin, biyobozunur atık kaynaklı metan emisyonlarında %95'e varan oranda azalma sağlayacağı belirlenmiştir. Düzenli depolamaya alternatif bu yöntemleri kullanarak biyobozunur atıklardan endüstriyel ham madde, gıda ve hayvan yemi katkısı, toprak şartlandırıcı ve organik gübre geri kazanımı da mümkündür.

Anahtar Kelimeler

Biyogaz üretimi, Düzenli depolama, Kompostlaştırma, Madde geri kazanımı, Metan, Sera gazları

MANAGEMENT OF BIODEGRADABLE WASTES IN THE FRAMEWORK OF CLIMATE CRISIS AND GREEN DEAL

Hatice YEŞİL
Marmara University

A. Evren TUĞTAŞ
Marmara University

Barış ÇALLI
Marmara University

Abstract

The Green Deal aims to reduce greenhouse gas emissions in all sectors as a collective effort against the climate crisis. Considering that 5% of global greenhouse gas emissions originate solely from the waste sector, it is necessary to minimize waste generation. If waste generation cannot be avoided, especially biodegradable wastes should be treated as valuable resources and evaluated using different processes instead of being landfilled. This study extensively discusses the disposal of biodegradable wastes using conventional methods (landfilling, composting, biomethanization) as well as innovative processes (carboxylic acid, biopolymer, microbial protein production). The effects of these processes on greenhouse gas emissions were compared. Furthermore, the sustainability of these disposal methods was analyzed based on different parameters such as energy requirement, final products, and required process time. The study concludes that compared to landfilling, evaluation of biodegradable wastes as a resource and its management through composting, biomethanization, or innovative bioprocesses with zero or negative greenhouse gas emissions can lead to a significant reduction of up to 95% in methane emissions. Additionally, these alternative processes offer the possibility of recovering industrial raw materials, food and animal feed additives, soil conditioners, and organic fertilizers from biodegradable waste, thus eliminating the need for landfilling.

Keywords

Biogas production, Composting, greenhouse gases, Landfilling, Material recovery, Methane

1. Giriş

Güneş, dünyanın iklim sistemini yönlendiren birincil enerji kaynağıdır ve dünyaya gelen güneş ışınlarının bir kısmı yeryüzüne çarptıktan sonra uzaya geri yansır. Atmosferde bulunan karbondioksit (CO₂), metan (CH₄), azot oksit (N₂O), tetraflorometan, sülfür hekzaflorür, kloroflorokarbon gibi gazlar yansıyan bu kızılötesi ışınları tutarak yeryüzüne geri döndürür ve böylece dünya üzerinde sıcaklığın yaşanabilir olması sağlanır. Bu olaya sera etkisi, buna neden gazlara da sera gazları denir. Sonuç olarak atmosferde belli miktarda sera gazı bulunması dünyayı yaşanır kılar (Kweku vd., 2018). Ancak, son yüzyılda atmosferdeki sera gazlarının miktarı, insan faaliyetleri sonucunda kontrolsüz şekilde ve hızla artmış ve dolayısıyla daha fazla oranda güneş ışını sera gazlarıyla tutularak yeryüzünün ısınmasına neden olmuştur. Dünyada giderek artan sıra dışı iklim olaylarının sebebi küresel ısınma olarak adlandırılan bu değişimdir (Rajak, 2021).

Hükümetlerarası İklim Değişikliği Paneli'ne (IPCC, 2001) göre (1) küresel ısınma ve iklim sistemindeki diğer değişiklikler gözlemlerle göz önüne serilmektedir, (2) son 50 yılda gözlemlenen küresel ısınmanın çoğunun insan faaliyetlerinden kaynaklandığına dair yeni ve daha güçlü kanıtlar ortaya çıkmıştır (IPCC, 2001). Dolayısı ile küresel ısınmaya sebep olan sera gazlarının emisyonunun azaltılması için ciddi değişikliklere ihtiyaç vardır.

Küresel ısınmanın başlıca nedenlerinden biri atmosferdeki CO₂ miktarının artmasıdır. Nüfus artışına paralel olarak gerçekleşen aşırı fosil yakıt tüketimi ve karbon yutak alanlarının zarar görüp giderek azalması insan kaynaklı CO₂ emisyonunu artırmakta ve böylece atmosferdeki CO₂ konsantrasyonu giderek yükselmektedir (Liiv vd., 2020).

Atmosferdeki karbondioksit konsantrasyonu 2022 yılı sonu itibarıyla 420 ppm'e ulaşmış olup önlem alınmazsa 2100 yılında 800 ppm'i aşacağı tahmin edilmektedir (Valone, 2021). 20. yüzyılda yeryüzü sıcaklığı ortalama 0,5 °C artmışken, iklim bilimciler 21. yüzyılda sıcaklığın en iyimser tahminle 2 °C artacağını öngörmektedir (Meinshausen vd., 2022). Küresel ısınma sadece karada değil su kütlelerinde de ısınmaya neden olmakta ve böylece sucul ekosistemleri olumsuz etkilemektedir (Niedrist, 2023). Dünyamız, küresel ısınmaya bağlı olarak kutup ve dağ buzulların erimesi, şiddetli ve beklenmedik hava olaylarının daha sık yaşanması, su kaynakları ve sulak alanların azalması ve birçok canlı türünün yok olması gibi tehlikelerle karşı karşıyadır.

Küresel ısınma etkisi karbondioksitten 25 kat (100 yıllık ortalama) fazla olan diğer bir sera gazı da metandır (Abbasi, Tauseef & Abbasi, 2012). Ancak, atmosferdeki ömrü karbondioksite göre çok daha kısa olduğu için mevcut küresel ısınmanın sadece dörtte birinden sorumludur (Ocko vd., 2021). Son 200 yılda antropojenik kaynaklı metan emisyonları, troposferik metan seviyesinin %150 artmasına sebep olmuştur. Güncel veriler değerlendirilerek 2030 yılında antropojenik kaynaklı metan emisyonlarının %31'inin hayvancılık, %26'sının petrol ve gaz tedarik zinciri ve %14'ünün katı atık depolama alanları kaynaklı olacağı öngörülmektedir (Ocko vd., 2021).

Günümüzde insanlar, dünyadaki ekosistemin sağladığı doğal kaynakların her yıl 1,7 katını tüketmekte ve doğal üretim kapasitesi ile tüketim arasındaki fark giderek açılmaktadır (Mega, 2019). Ekosistemin kapasitesinin üzerinde gerçekleşen tüketim, daha fazla fosil yakıt ve yeraltı kaynağı kullanımına ve önemli karbon yutak alanları olan okyanuslar ve ormanların ciddi şekilde tahrip edilmesine yol açmaktadır. Bu bağlamda, dünyanın bize sağladığı doğal kaynaklar ile tüketimimiz arasında bir denge oluşturabilmek için kaynakları kullanımdan sonra döngüsel ekonomi yaklaşımıyla yeniden değerlendirmemiz elzemdir (Godoy-Faúndez vd., 2021).

Küresel ısınmanın etkisini azaltmak için öncelikli olarak sera gazı emisyonlarını ve dolayısıyla atmosferdeki sera gazı miktarındaki hızlı artışı durdurmak gerekir. Ancak bu şekilde iklim krizi ile etkin bir şekilde mücadele edilebilir. Bunun için fosil yakıt tüketimi azaltılarak yenilenebilir enerji tercih edilmeli, endüstri, tarım ve hayvancılık kaynaklı karbon emisyonları kontrol altına alınmalı, atıklar madde geri kazanımı prensibi ile yeniden kullanılmalı ve karbon yutak alanları korunmalı ve arttırılmalıdır.

Önemli bir sera gazı kaynağı olan atık sektörünün 2016 yılında 1,6 milyar ton karbondioksit eşdeğeri (CO₂ eşdeğeri) sera gazı emisyonuna sebep olduğu tahmin edilmektedir. Bu değer, küresel sera gazı emisyonlarının yaklaşık %5'idir (Kaza vd., 2018). Eğer atık yönetiminde kayda değer bir iyileştirme yapılmazsa emisyonlar 2050 yılında yaklaşık 2,6 milyar ton CO₂ eşdeğerine ulaşacaktır (Wang & Stanisavljevic, 2019). Kentsel organik atıkların, ciddi metan emisyonuna neden olan katı atık depolama sahalarında bertarafı yerine, kaynağında ayrı toplanıp kompostlaştırılması veya biyometanizasyon işlemine tabi tutulması, organik atıklardan kaynaklı metan emisyonlarını %95'e varan oranda azaltacaktır.

Bütüncül bir yaklaşım izlenmediği takdirde atıkların doğru şekilde yönetilmesi mümkün değildir (Christensen, 2011). Örneğin, sera gazlarının sebep olduğu iklim değişikliği, içme suyu kaynaklarının giderek azalması, atmosfere salınan baca gazlarının neden olduğu hava kirliliği, uygun şekilde bertaraf edilmeyen tehlikeli atıkların çevreyi ve insan sağlığını tehdit etmesi, atık su deşarjı yapılan göl, akarsu ve denizlerde ekosistemin zarar görmesi ve biyobozunur (organik) atıklarının geri kazanılmadan depolama sahalarına gönderilmesi gibi birbiriyile direkt bağlantılı görülmeyen ama aslında bir bütünün parçası olan konular ancak bütüncül bir atık yönetimi ile çözülebilir (Cobo, Dominguez-Ramos & Irabien, 2018).

Sürdürülebilir atık yönetiminin en temel ilkesi atığı oluşmadan önlemek, eğer önlenemiyorsa miktarını kaynaқта azaltmaktır (U.S. EPA, 2017). Atık önleme ve azaltma süreçlerinde tüketici alışkanlıklarının önemi büyüktür. Örneğin ihtiyaç duyulan kadar gıda ürünü alınması ve uygun koşullarda saklanması, çöpe giden gıda atığı miktarını ciddi oranda azaltacaktır. Kültürümüzde bulunduğu halde son yıllarda unutulmaya yüz tutan 'israf etmeme' alışkanlığı aslında atık önleme ve azaltma kavramlarının toplumumuzda karşılık bulmuş halidir (Özkan vd., 2022).

Atık oluşumu engellenemiyor veya azaltılamıyorsa yapılması gereken atıklardan madde ve/veya enerji geri kazanımıdır. Burada öncelik madde geri kazanımı olmalı ve atıklar hammadde olarak tekrar üretime dâhil etmelidir. Eğer madde geri kazanımı mümkün değilse yanabilen atıklar yakılarak, biyobozunur atıklar da çürütülüp biyogaza ve kompostta dönüştürülerek enerji ve madde geri kazanımı yoluna gidilmelidir (Vlachokostas vd., 2021).

2. Biyobozunur (Organik) Atıklar

Kentsel atıklar, içerik olarak organik ve inorganik olmak üzere iki farklı gruba ayrılır. Organik atıklar, gıda atıkları, kâğıt, karton, park ve bahçe atıkları ve plastikler; inorganik atıklar ise cam, metal, kül vb. atıklardan oluşur. Plastik atıklar organik olmasına rağmen biyobozunur değildir. İnorganik atıklar ise zaten biyobozunur özellik taşımazlar (Tchobanoglous, Theisen & Vigil, 1993). Biyobozunur atıklar kentsel, tarımsal ve endüstriyel kaynaklı olabilir. Yaygın olarak bulunan biyobozunur organik atıklar: besi hayvanı (küçük ve büyükbaş) dışkıları; organik mutfak atıkları (evsel ve endüstriyel); hal, pazaryeri, manav ve market atıkları; park ve bahçe (çim, yaprak, budama vb.) atıkları; mezbaha atıkları; atık bitkisel yağlar ve restoran, lokanta vb. yerlere ait yağ tutucu atıkları; biyolojik arıtma çamurları; konsantre evsel atıksular (siyah su olarak adlandırılan tuvalet suları); süt ve süt ürünleri, gıda, kâğıt, maya, şeker, fermentasyon, sebze-meyve işleme vb. endüstrilerine ait atık(su)lardır (Gómez Palacios vd., 2002).

Biyobozunur atıklar, çeşitli mikroorganizmalar tarafından aerobik şartlar altında karbondioksit ve suya, anaerobik şartlar altında metan, karbondioksit ve inorganik bileşiklere dönüştürülen bitkisel ve hayvansal kaynaklı, farklı oranda su içeren organik maddelerdir (Tchobanoglous vd., 1993). Biyobozunur atıklar, protein, lipit(yağ), karbonhidrat (örneğin, selüloz), nükleik asit (DNA, RNA), lignin ve külden (inorganikler) oluşur. Ayrıca, makro besi elementi olarak azot (N), fosfor (P) ve potasyum (K) ve birçok mikro besi elementi içerir (Inoko, 1984). Su içeriğine bağlı olarak atık su veya atık olarak nitelendirilir.

Biyobozunur organik atıkların yönetimi ve bertarafı için yaygın olarak kullanılan biyolojik prosesler çöp gazı geri kazanımı ile düzenli depolama, kompostlaştırma ve biyometanizasyondur. Ayrıca son yıllarda, anaerobik fermentasyon ve biyorafinasyon yaklaşımıyla karboksilik asit, biyopolimer, mikrobiyal protein vb. üretimi gibi yenilikçi biyo-işlemler sınırlı da olsa uygulanmaya başlamıştır. Biyobozunur atıkları düzenli depolama ile bertaraf etmek yerine biyometanizasyon, kompostlaştırma veya yenilikçi biyo-işlemler ile değerli ürünlere dönüştürerek değerlendirmek hem ekonomik hem de sürdürülebilirlik açısından kaçınılmaz olmuştur (Kraemer & Gamble, 2014). İklim değişikliğine dair etkilerin ciddi şekilde hissedilmeye başlandığı günümüzde, özellikle gıda kaynaklı biyobozunur atık oluşumunu azaltmak, azaltılamayan tüm biyobozunur atıkları ise döngüsel ekonomi yaklaşımıyla sera gazı emisyonuna neden olmadan geri kazanıp değerlendirmek öncelikli konular olmalıdır.

3. Kompostlaştırma

Kompostlaştırma, organik atıkların aerobik (oksijenli) koşullarda biyolojik olarak ayrıştırılması işlemidir. İşlem sırasında, hayvan ve bitki artıkları ve hayvan dışıklarının doğada aerobik şartlar altında biyobozunumu taklit edilmekte, karıştırma ve havalandırmayla süreç hızlandırılmaktadır. Açığa çıkan ürüne kompost adı verilir (Diaz vd., 2011).

Kompostlaştırma sırasında ciddi miktarda enerji oluşur. Açığa çıkan enerjinin yaklaşık %50'si kompostlaştırma işleminden sorumlu mikroorganizmalar tarafından hücre sentezinde kullanılır. Arta kalan enerji, ısı olarak açığa çıkar. Kompost yığnında, özellikle aktif dönemde görülen yüksek sıcaklık değerlerinin nedeni açığa çıkan ısı enerjisidir. Kompostlaştırma işleminin ilk günlerinde yığnın sıcaklığı hava sıcaklığı mertebesinde olup kolay biyobozunan organik maddelerin parçalanması sonucunda önemli miktarda ısı enerjisi açığa çıkar. Kompost yığını içindeki sıcaklık, eğer yeterli miktarda nem ve hava sağlanırsa takip eden birkaç gün içinde hızla yükselir ve buna paralel olarak organik maddelerin ayrışma hızı artar. Bu durumda, yığnın içindeki sıcaklık ilerleyen günlerde 50-60 °C'ye kadar yükselir ve kontrol edilmezse 70 °C'yi aşabilir. İşlem sırasında sıcaklığın yükselmesi, reaksiyon hızını artırmakla kalmaz, kompostlaştırılan atıkta bulunan patojen mikroorganizmaların giderimine de katkı sağlar (Trautmann & Krasny, 1998). Olgunlaşma aşamasında, yavaş bozunan lignoselülozik atıklar parçalanarak hümik maddelere dönüşür. Atıklara bağlı olarak bu aşama 4-8 hafta sürebilir (Tchobanoglous vd., 1993).

Kompostlaştırma, bakteriler, aktinomisetler ve funguslar gibi farklı mikroorganizmaların sıralı olarak görev aldığı bir biyo-prosestir. Mikroorganizmalara ilave olarak solucan vb. makro organizmalar da kompostlaştırma işleminde görev alır (Insam, Riddech & Klammer, 2013). Bahsi geçen organizmalar çoğunlukla ham atık kaynaklı olup yeterli miktarda uygun mikroorganizma içermeyen bazı endüstriyel biyobozunur atıkların kompostlaştırılmasında aşı mikroorganizma kullanılır. Aşı kültürü olarak ticari ürünler kullanılabileceği gibi, aşı yerine kararlı hale gelmiş bir kompost, kompostlaştırılacak ham atık ile karıştırılıp kullanılabilir.

Kompostlaştırma işlemi sırasında bitkilere zararlı fitotoksik maddeler üretilebilir ancak bu maddeler kompostlaştırma işlemi sırasında giderek azalır. İşlem sona erdiğinde, fitotoksik maddeler neredeyse tamamen ortadan kaybolur. Böylece, biyolojik olarak kararlı ve bitki gelişimi için oldukça faydalı bir ürün olan kompost elde edilmiş olur. Kompostlaştırma işleminin, fitotoksik maddeler iyice azalıp yok oluncaya kadar sürdürülmesi önemlidir (Barral & Paradelo, 2011). Diğer taraftan, kompostlaştırmanın çok uzun sürmesi, nihai ürünün organik madde içeriğinin beklenenden düşük olmasına ve bu nedenle toprak şartlandırma özelliklerinin azalmasına sebep olur.

Protein içeriği yüksek (hayvan dışkısı vb.) atıkların kompostlaştırılması esnasında yığın içinde yeterli gözenek yapısı sağlanamazsa, yüksek nem içeriğinden dolayı anaerobik (havasız) şartlar oluşabilir ve sonuç olarak indirgenmiş uçucu bileşikler açığa çıkabilir. Anaerobik fermentasyon sonucu oluşan kükürt ve azot içerikli bu bileşikler, koku problemine sebep olurlar (Mengqi vd., 2021). Bu sorunu ortadan kaldırmak için yığını yeterli şekilde havalandırmak gerekir. Ancak, işlem ne kadar iyi kontrol edilse ve yığın yeterli miktarda havalandırılırsa yine de bir miktar koku oluşur. Koku sorununu tamamen ortadan kaldırmak için kompostlaştırılma işlemi kapalı bir ortamda gerçekleştirilmeli ve dışarı atılan ortam havası koku giderimi için bir biyofiltreden geçirilmelidir (Boswell, 2004).

Kompostun Faydaları

Uygun şartlar altında üretilen kompost, toprak şartlandırıcı olarak kullanıldığında toprağın yapısal özelliklerini iyileştirir, topaklaşmasını sağlar. Kompostun en önemli faydası, toprağın su tutma kapasitesini artırmasıdır. Toprağa uygulanan kompost, suyun yüzey akışına geçmeden toprağa infiltre olmasını sağlayarak buharlaşmayı da azaltır. Bunlara ilave olarak, yavaş çözünen bitki besi maddelerini içerdiğinden, toprağın inorganik gübre ihtiyacını düşürür. Ayrıca, toprağın katyon değişim kapasitesini artırarak besi maddelerinin kök civarından hızla yeraltına süzülmesini engeller. İnorganik azot gübrelerinin toprakta sebep olduğu asitleşmeyi tamponlar. Barındırdığı faydalı mikroorganizmalarla topraktaki besi maddesi döngüsünü ve enzim aktivitesini destekler ve bitki hastalıklarına neden olan organizmaları baskılar (Chen & Wu, 2005).

4. Biyometanizasyon (Anaerobik Çürütme)

Biyometanizasyon veya anaerobik çürütme işleminde biyobozunur atıklar, anaerobik mikroorganizmalar tarafından, oksijensiz ortamda, birbirine bağlı birkaç aşamada biyogaza (metan ve karbondioksit) dönüştürülür. İşlem temel olarak 3 adımda gerçekleşir. İlk adımda büyük biyopolimerler hidroliz ile mono- ve dimerlere; ardından fermentasyon ile uçucu yağ asitlerine (UYA'lar) dönüşür. En son adımda, metan (CH_4) ve karbondioksitten (CO_2) oluşan biyogaz üretilir (Khanal, 2011).

Biyogaz, biyobozunur ham atığın içeriğine bağlı olarak %55-65 CH_4 ve %35-45 CO_2 'den meydana gelir. CH_4 ve CO_2 'ye ilave olarak biyogazda az miktarda H_2S , NH_3 ve H_2 de bulunur. Karbonhidrat içeriği yüksek atıklardan eşit molar oranda CH_4 ve CO_2 üretilirken, lipid içeren atıklardan üretilen biyogazın CH_4 yüzdesi daha yüksek olur (Deublein & Steinhäuser, 2011).

Biyobozunur atıkların anaerobik çürütülmesi sonucunda biyogazın yanı sıra, kullanılan teknolojiye bağlı olarak %4-25 katı madde içeren bir fermente ürün de açığa çıkar. Yüksek su içeriği nedeniyle fermente ürünü bertaraf etmek veya tarımda kullanmak için öncelikle susuzlaştırmak gerekir (Drosg vd., 2015).

Biyobozunur katı atıklar düzenli depolandığında her ne kadar biyogaza benzer bir içeriğe sahip çöp gazı elde edilse de, zamanla kararlı hale gelecek organik maddeler nihai olarak depolama sahasında gömülü kalacağı için, düzenli depolama işlemiyle biyobozunur atıklardan organik madde geri kazanımı değil sadece enerji geri kazanımı mümkündür. Ayrıca, düzenli depolama ile çöp gazı üretimi ve enerji geri kazanımı, biyometanizasyon işlemine kıyasla oldukça düşük ve verimsizdir. Diğer taraftan, çöp gazının iyi toplanamaması ve nihai örtü tabakasından geçerek atmosfere kaçıışı gibi nedenlerle depolama sahaları önemli bir sera gazı emisyon kaynağı olarak nitelendirilmektedir. Nihayetinde, temel prensipleri birbirlerine benzese de uygulamada ve elde edilen ürünler dikkate alındığında katı atıkların düzenli depolanması ve biyometanizasyonu oldukça farklıdır. Döngüsel ekonomi yaklaşımı temel alınarak biyobozunur atıklardan öncelikli olarak madde ve daha sonra enerji geri kazanımı hedeflenmeli, bu nedenle biyometanizasyon işlemi düzenli depolamaya tercih edilmelidir.

4.1. Biyogazın Kullanımı

Biyometanizasyon işlemiyle üretilen biyogazın miktarı ve içerdiği metan oranı kullanılan ham atığın kompozisyonuna bağlı olarak değişir. Ham atığın kimyasal kompozisyonu biliniyorsa biyogaz miktarı teorik olarak hesaplanabilir. Bu genellikle pek mümkün olmaz. O zaman birim atık başına üretilecek biyogaz miktarı, literatürdeki benzer atıklar için verilen biyogaz verimi değerleri ile belirlenebilir. Literatürde, organik mutfak atıkları için 0,25-0,5 m³-biyogaz/kg-UKM (uçucu katı madde), büyükbaş hayvan dışkı için 0,2-0,3 m³/kg-UKM, tavuk dışkı için ise 0,35-0,6 m³/kg-UKM biyogaz verimi değerleri mevcuttur (Abdallah vd., 2018; Bayrakdar, Sürmeli & Çallı, 2017; Zhang vd., 2014). Biyogaz, genellikle %55-65 metan içerir. Bu nedenle, 19,500-23,000 kJ/m³ (5,5-6,5 kW-sa/m³) enerji değerine sahiptir. Üretilen biyogaz, yaygın olarak kojenerasyon ile ısı ve elektrik enerjisi eldesinde kullanılır. Alternatif olarak, saflaştırılıp biyometana dönüştürüldükten sonra biyogazı gaz motorlu araçlarda yakıt olarak kullanmak veya doğalgaz şebekesine beslemek de mümkündür (Deublein & Steinhauser, 2011).

4.2. Fermente Ürünün Yönetimi

Biyometanizasyon işlemi sonunda açığa çıkan fermente ürün tarımda kullanıldığında içerdiği organik karbon ve bitki besi maddeleri nedeniyle toprağın organik madde içeriğini artırır ve aynı zamanda kimyasal gübre tüketimini azaltır. Bu özellikleri dikkate alındığında fermente ürün tarımsal açıdan değerli bir kaynaktır. Aksine atık olarak nitelendirilip bertaraf edilirse biyometanizasyon tesislerinin işletme maliyetleri oldukça yükselir ve biyogaz yatırımları cazip olma özelliğini kaybeder. Bu bağlamda, oluşan fermente ürünün en uygun ve ekonomik şekilde yönetilip doğrudan tarım arazilerinde kullanılması veya ticari değere sahip gübre vb. bir ürüne dönüştürülmesi önem arz eder (Çallı, 2017).

Fermente ürünün, nitrata hassas bölgelerde doğrudan toprağa uygulanması sakıncalıdır. Bu gibi durumlarda fermente ürün yakında bulunan uygun bir bölgeye taşınmalıdır. Diğer bir seçenek, bitki besi maddelerinin fermente üründen ayrılması ve geri kazanılmasıdır. Böylece fermente ürünün kirlilik yükü azalacağından arıtım veya bertarafı kolaylaşacak, ayrıca azot, fosfor, potasyum vb. değerli bitki besi maddeleri geri kazanılmış olacaktır (Çallı, 2017). Fermente üründeki bitki besi maddelerini geri kazanmak için öncelikle, yaklaşık %6-8 katı madde içeren fermente ürün katı/sıvı ayırma işlemine tabi tutulur. Bunun için genellikle, sıvı fermente ürünün ne şekilde kullanılacağına bağlı olarak iki kademeli bir işlem tercih edilir ve ilk kademede burgulu pres, dekantör santrifüj veya belt filtre kullanılır (Drosg vd., 2015). Katı madde içeriğini iyice azaltmak amacıyla ikinci kademede mikro ve/veya ultra filtrasyon kullanılır. Katı/sıvı ayırma işlemi sonucu oluşan sıvı fermente ürün, bitki besi maddelerinin yoğunlaştırılması veya geri kazanımı için farklı işlemlere tabi tutulabilir. Geri kazanım amacıyla, doğrudan araziye uygulama (nitrata hassas olmayan bölgelerde, yağışsız dönemlerde); amonyak sıyırma (hava, buhar veya vakumla) ve strüvit kristalizasyon işlemleri kullanılabilir. Bitki besi maddelerini yoğunlaştırmak ve sıvı fermente ürün miktarını azaltmak için yüksek maliyetli nano-filtrasyon ve atık ısıyla buharlaştırma teknolojilerine ihtiyaç duyulur (Drosg vd., 2015).

5. Yenilikçi Uygulamalar

Son yıllarda, konvansiyonel biyogaz veya kompost eldesi yöntemleri dışında biyobozunur atıklardan katma değeri yüksek ürün eldesini hedefleyen yeni platformlar ortaya çıkmış ve hızla yaygınlaşmaya başlamıştır. Bu platformların hedeflediği başlıca nihai ürünler, (1) çeşitli endüstrilerde ham madde, katkı maddesi veya ara madde kaynağı olarak değerlendirilebilen kısa/orta zincirli karboksilik asitler, (2) biyoplastik veya biyokompozit üretiminde kullanılabilen biyobozunur polimerler ve (3) gübre veya gıda/yem sektörüne katkı maddesi olanağı sunabilen proteinlerdir. Biyobozunur atıklardan konvansiyonel yöntemlere kıyasla ton girdi malzemesi başına 3-15 kat daha yüksek pazar potansiyeline sahip değerli ürün üretebilen yenilikçi biyorafineri konsepti, biyometanizasyon tesisleri için cazip bir tamamlayıcılık sunarken, aynı zamanda döngüsel ürün portföyünü genişleterek gıda maksatlı tarımsal ürüne dayalı biyorafineriler için de ekonomik bir alternatif oluşturmaktadır (Hegel & Andreeßen, 2023).

5.1. Karboksilik Asit Üretimi

Metan üretiminin baskılandığı anaerobik sistemlerde, biyobozunur atıkların karışık mikrobiyal kültür ile metabolize edilmesi sonucu üretilen karboksilik asitler, karbon atom sayısına göre kısa zincirli (C_1 - C_3) ve orta zincirli (C_6 - C_8) olarak sınıflandırılmaktadır. Biyobozunur atıkların anaerobik fermentasyonu ile asetik (C_2), propiyonik (C_3), laktik (C_3), bütirik (C_4) ve valerik (C_5) asitler gibi kısa zincirli karboksilik asitler üretilirken; fermentasyon işlemine entegre edilebilen biyo-bazlı zincir uzatma işlemi ile kısa zincirli karboksilik asitlerden, kaproik (C_6), heptanoik (C_7) ve oktanoik (C_8) asitler gibi orta zincirli karboksilik asitler elde edilebilmektedir (Reddy vd., 2022).

Karboksilik asit üretimi dâhil olmak üzere anaerobik koşulları esas alan proseslerin birçoğu literatürde hem saf kültür hem de karışık kültür ile incelenmiş olup; dayanıklılık, adaptasyon ve ekonomik uygulanabilirlik gibi bir prosesin sürdürülebilir olmasını sağlayan parametreler dikkate alındığında karışık kültürlerin saf kültürlerle kıyasla daha avantajlı konumda olduğu görülmektedir (Holtzaple vd., 2022). Karışık kültürler fermentasyon bakterilerinin yanı sıra metanojenik arkeler içerir, bu nedenle de konvansiyonel anaerobik çürütücülerde nihai ürün metan ve karbondioksittir. Ancak, organik yükün yüksek olduğu durumlarda reaktör içerisinde hızla biriken karboksilik asitler pH değerinin düşmesine sebep olmakta ve metan üretimini baskılamaktadır.

Karboksilik asit üretimini ve üretilen karboksilik asidin kompozisyonun belirleyen en önemli faktörler; (1) besin kaynağının kompozisyonu, (2) pH ve alkalinite, (3) sıcaklık, (4) bekleme süresi ve organik yük şeklindedir.

Besin Kompozisyonu: Fermentasyon prosesinin verimini etkileyecek en önemli faktörler arasında besin kaynağının kompozisyonu yer alır. Genel olarak, kompleks yapıdaki lignoselüloz, protein ve yağ gibi besinlerin fermentasyonu sırasında hidroliz işlemi hız sınırlayıcı basamaktır (Yin vd., 2016). Bu nedenle karboksilik asit üretmek için reaktöre beslenen besinin hidrolizini kolaylaştırmak amacıyla çeşitli ön arıtma işlemleri uygulanabilmektedir. Ayrıca proteinlerin hidrolizi ile ortaya çıkan yüksek miktarda amonyağın (NH_3) sebep olabileceği inhibisyon sebebiyle, besin kaynağının karbon:azot (C:N) oranı da fermentasyon verimini önemli ölçüde etkileyen parametreler arasında yer almaktadır. Optimum besin kompozisyonunu sağlamak için kullanılan en yaygın yöntem, farklı kompozisyonlardaki biyobozunur atıkların birlikte fermentasyonudur (Holtzaple vd., 2022). Ayrıca, orta zincirli karboksilik asit üretiminin hedeflendiği durumlarda reaktöre beslenen besin içerisindeki elektron alıcı ve vericilerin seviyeleri, başarılı bir zincir uzatma prosesi için oldukça kritiktir. Örneğin, süt/süt ürünleri endüstrisi (peynir altı suyu) veya alkol endüstrisi (şarap posası) atıklarının fermentasyonu sonucu yüksek verimde orta zincirli karboksilik asit üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Wu vd., 2020; Xu vd., 2018). Elde edilen bu yüksek verimin sebebi ise bahsi geçen atıklar içerisindeki laktat ve etanolün zincir uzatma prosesi için verimli birer elektron verici olmasıdır.

pH ve Alkalinite: Karboksilik asit üretiminde pH'nın başlıca önemi, metanojenik aktiviteyi ve dolayısıyla metan üretimini sınırlandırmakta kullanılan bir parametre olmasıdır. Genellikle anaerobik bir reaktörde, hidroliz, fermentasyon ve asetojenesis basamaklarının verimli gerçekleşebilmesi için gereken optimum pH aralığı 5,5-7,0 şeklindedir, ancak atığın içeriğine göre optimum pH değerleri değişiklik gösterebilmektedir. Örneğin, lignoselülozik atıklardan kısa zincirli karboksilik asit üretimi pH nötr civarındayken maksimize edilebilirken; gıda atıklarından maksimum karboksilik asit eldesi alkali pH değerlerinde gerçekleşmektedir (Cheah vd., 2019; Rughoonundun & Holtzaple, 2017). Kısa zincirli karboksilik asitlere benzer şekilde, orta zincirli karboksilik asitlerin üretimi için gerekli olan optimum pH aralığı da 5,0-7,5'tir (De Groof vd., 2019; Shi vd., 2022). Ancak bazı çalışmalarda nötr pH değerlerinde asidik pH değerlerine kıyasla daha yüksek miktarda orta zincirli karboksilik asit üretimi gerçekleştirildiği rapor edilmektedir (Steinbusch vd., 2011).

Sıcaklık: Karışık kültür kullanılan anaerobik fermentasyon reaktörleri, genellikle mezofilik (35-40 °C) ve termofilik (50-55 °C) şartlarda işletilmektedir (Holtzaple vd., 2022). Termofilik şartlar hidroliz aşamasında daha iyi bir performans sergilese de, birçok çalışmada karboksilik asit üretiminin mezofilik şartlarda daha yüksek olduğu rapor edilmiştir. Bu noktada yalnızca sıcaklık değerine bakmak yeterli olmayıp; pH ve sıcaklık değerleri birlikte dikkate alınmalıdır. Örneğin pH nötr iken hem mezofilik hem de termofilik sıcaklıklarda karışık kültür ile yüksek verimde kısa zincirli karboksilik asit üretilebilmektedir. Alkali pH değerlerinde ise termofilik şartlar karboksilik asit üretimini olumsuz etkilemekte ve dolayısıyla mezofilik sıcaklık değerleri ön plana çıkmaktadır (Holtzaple vd., 2022). Orta zincirli karboksilik asitlerin üretimini maksimize eden sıcaklığın da kısa zincirli karboksilik asitlere benzer bir şekilde mezofilik sıcaklık veya biraz üstü (30-45 °C) olduğu rapor edilmiştir (De Groof vd., 2019; Shi vd., 2022). Özellikle kaproik asit (C₆) üretimi için optimum sıcaklığın 45 °C olduğu ve 55 °C'nin üzerinde kaproik asit dahil hiçbir orta zincirli karboksilik asidin üretilmediği bilinmektedir (Shi vd., 2022).

Bekleme Süresi ve Organik Yük: Karboksilat platformu kapsamında işletilen anaerobik fermentasyon reaktörlerinin bekleme süresi ve organik yükü, beslenecek atığın kompozisyonu başta olmak üzere reaktörün diğer işletim parametreleri ile doğrudan ilişkilidir. Reaktöre beslenen atığın kolay parçalanabilir özellikte olması durumunda 3-8 günlük bekleme süresi kısa zincirli karboksilik asit üretimi için yeterlidir. Ancak lignoselüloz, protein ve yağ gibi kompleks atıkların beslendiği reaktörlerde, verimli bir hidroliz ve karboksilik asit üretimi için uzun bekleme süreleri gerekirken bu durum muhtemel bir metanojenik aktiviteyi de beraberinde getirmektedir. Bu gibi durumlarda metanojenik aktiviteyi baskılamak için inhibitör eklenmesi, yüksek organik yük, asidik veya alkali reaktör pH'ı gibi çözümlere başvurulmaktadır (Holtzaple vd., 2022). Beslenen atığın içerisinde uygun oranlarda elektron alıcı ve verici olması durumunda kısa zincirli karboksilik asitlerden orta zincirli karboksilik asit üretmek için ihtiyaç duyulan hidrolik bekleme süresi ise 1-4 gündür. Bekleme süresine göre üretilen orta zincirli karboksilik asit çeşidinin değiştiği de rapor edilmektedir (Shi vd., 2022). Öte yandan, organik yükün 3-12 g kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)/L.gün aralığında kademeli artırılması, kısa zincirli karboksilik asit üretimini desteklerken; 15 g KOİ/L.gün değerlerine çıktığında fermentasyon prosesinin baskılandığı rapor edilmektedir (Holtzaple vd., 2022). Benzer şekilde, orta zincirli karboksilik asit üretimi de organik yük artışından belli bir noktaya kadar pozitif olarak etkilenmektedir. Laktik asit ve etanol içeriği yüksek atıklarla beslenen bir fermentasyon reaktöründe organik yükün sırasıyla yaklaşık 30 g KOİ/L.gün ve 55 g KOİ/L.gün değerlerine çıkarılması ile orta zincirli karboksilik asit üretiminin arttığı gösterilmektedir (De Groof vd., 2019).

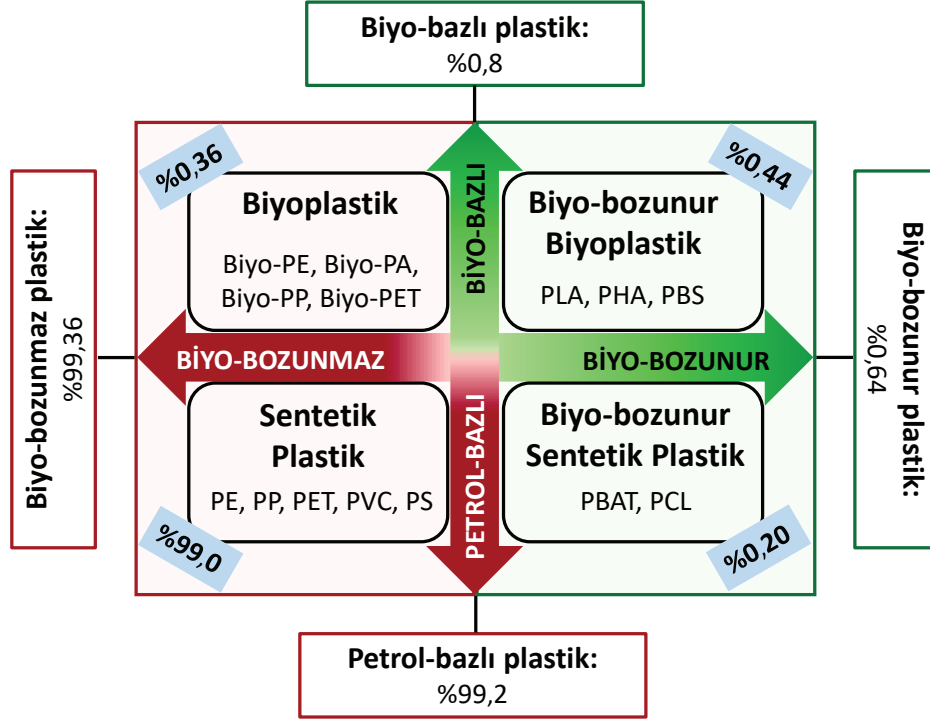
Karboksilat platformu kapsamında biyobozunur atıklardan karışık mikrobiyal kültür ile üretilen kısa veya orta zincirli karboksilik asitlerin fermentasyon sıvısından uzaklaştırılması, hem fermentasyon reaktörünün stabilitesi hem de üretilen ürünün geri kazanılarak ticarileştirilmesi açısından çok önemlidir (Aydın, Yeşil & Tuğtaş, 2018; Tuğtaş, 2014; Yeşil, Çallı & Tuğtaş, 2021; Yeşil vd., 2020). Fermentasyon sıvısında belli bir konsantrasyona ulaşan

karboksilik asitler, inhibisyona sebep olarak reaktör stabilitesini bozmakta ve fermentasyon işleminin sürdürülebilirliğini ortadan kaldırmaktadır (Yesil vd., 2021). Ancak fermentasyon sıvısından karboksilik asitlerin geri kazanılması işlemi ile ortaya çıkan maliyet, toplam maliyetin neredeyse yarısı kadar olduğu için bu kısmın fermentasyon prosesine entegrasyonu uygulamada oldukça zorlayıcı olmaktadır (Chen vd., 2022). Karboksilik asitlerin fermentasyon sıvısından uzaklaştırılarak geri kazanılması için uygulanması gereken işlemler sırasıyla, (1) katı maddelerin giderimi için santrifüj vb. bir katı/sıvı ayrımı, (2) çözünmüş diğer organik maddelerden (amino asit ve glikoz gibi) karboksilik asitlerin ayrıştırılması için membran vb. ile ayırım, (3) karışık halde üretilen karboksilik asitlerin membran vb. yöntemler ile birbirinden ayrılması ve (4) karboksilik asit konsantrasyonunu artırmak amacıyla elde kalan sıvının susuzlaştırılmasıdır (Lopez-Garzon & Straathof, 2014). Literatürde yoğun olarak ikinci basamak olan karışık karboksilik asitlerin fermentasyon sıvısından ayrılması üzerine çalışmalar yapılmaktadır. Karboksilik asitleri fermentasyon sıvısından ayırmak için en çok uygulanan yöntemler arasında ekstraksiyon, adsorpsiyon, membran kontaktör ve pervaporasyon gibi membran tabanlı uygulamalar yer almaktadır (Aydin vd., 2018; Chen vd., 2022; Yesil vd., 2020). Ekstraksiyon ve adsorpsiyon işlemlerinde maliyeti yaratan en önemli faktör sarf madde tüketimi iken; membran uygulamalarının ekipman ve enerji ihtiyacı da ana maliyet kaynağıdır. Yapılan güncel çalışmalar, karboksilik asit geri kazanım yöntemlerinin maliyetlerini düşürmek üzerine yoğunlaşırken; geri kazanılan asitlerin ticarileştirilmesi veya farklı bir proseste ham madde olarak kullanılması üzerine ekonomik ve yaşam döngüsü analizleri yapan güncel çalışmalar da mevcuttur.

5.2. Biyobozunur Plastik/Polimer Üretimi

Son yüzyılın en çok tüketilen malzemelerinden biri olan plastik, üretim ve tüketim sırasında sunduğu avantajlardan dolayı modern toplum hayatının vazgeçilmezlerinden biri durumundadır. Ancak kullanılan plastiklerin yaklaşık %99,2'si petrol-bazlı olarak üretilirken, biyo-bazlı üretilen plastikler toplam üretimin yalnızca %0,8'idir (Şekil 1). Küresel ölçekte sentetik veya biyo-bazlı üretilen plastiklerin ise yalnızca %0,64'ünün biyobozunur özellikte olması (Şekil 1), ortaya çıkan plastik atıkların ciddi bir kısmının biyobozunmayan ve doğada uzun süre kalabilen özelliklere sahip olmasına sebep olmaktadır.

Mevcut fosil kaynaklarımızın tükenmekte olduğu ve doğamızın hızla kirlendiği günümüzde, sentetik plastik ürünlerin yerini alabilecek, hızla bertaraf edilebilecek, ekolojik ve yenilenebilir plastiklerin üretimine yoğun olarak ihtiyaç duyulmaktadır. Bu nedenle, son zamanlarda pek çok ülke petrol-bazlı plastiklerden biyobozunur biyoplastiklere geçiş sürecini hızlandırabilecek çalışmaları teşvik etmekte ve biyobozunur biyoplastiklerin günlük hayatımıza entegrasyonu üzerine stratejiler geliştirmektedir.



Şekil 1. Üretim kaynağına ve biyobozunurluğa göre plastiklerin sınıflandırılması, örneklendirilmesi ve 2021 yılı için küresel ölçekte yüzdesel dağılımı (European Bioplastics, 2021; Singh vd., 2022)

Biyobozunur biyoplastikler/polimerler, yenilenebilir karbon kaynaklarını (biyobozunur atıkları) kullanan mikroorganizmalar tarafından sentezlenen, biyo-uyumlu oldukları için canlı mikroorganizmada herhangi bir toksik etki yaratmayan ve farklı canlılar tarafından da asimile edilebilen biyolojik bir malzemedir (Nanda vd., 2022). Günümüzde biyobozunur biyoplastiklerin üretim kapasitesi, 1,6 milyon ton/yıl (küresel plastik üretiminin %0,44'ü) iken; 2026 yılı itibarıyla 5,3 milyon ton/yıl değerine ulaşması öngörülmektedir (European Bioplastics, 2021). Mevcut durumda üretilen başlıca biyobozunur biyoplastikler, polibütilen adipat tereftalat (PBAT), polibütilen süksinat (PBS), polilaktik asit (PLA), polihidroksialkanoat (PHA), nişasta karışımları ve selüloz filmleridir (European Bioplastics, 2021). Bu biyoplastikler içerisinde, özellikle doğada %100 biyobozunur olan PHA'ların küresel üretiminin önümüzdeki beş yıl içerisinde 10 katına kadar çıkacağı ve pazar değerinin yıllık %14,2 artarak 2025 yılında 121 milyon USD'ye ulaşacağı öngörülmektedir (European Bioplastics, 2021; Nanda vd., 2022). Küresel ve ulusal plastik pazarının %40'ını oluşturan plastik ambalajlardaki kullanım potansiyeli ile ilgi uyandıran PHA'lar, biyomedikal sektöründe de implant, ilaç taşıyıcı, anti-kanser madde, hafıza güçlendirici ve anti-bakteriyel malzeme gibi pek çok potansiyel kullanım alanı sunmaktadır (European Bioplastics, 2021; Nanda vd., 2022; PAGEV, 2019; PlasticsEurope, 2021).

Genel olarak PHA'lar, çeşitli mikroorganizmalar tarafından, sınırlayıcı ortam koşullarından kaynaklanan metabolik stres sonucu, mikrobiyal hücre içerisinde sentezlenmektedir. Mikroorganizmanın büyümesi için elverişli olan ortam koşullarının dengesi bozulduğunda, örneğin zengin karbon kaynağı varlığında azot, fosfor veya oksijenden yoksun bir ortam yaratıldığında, PHA depolayan mikroorganizmalar, hücresel çoğalma yerine PHA sentezine yönelmektedir. Böylelikle, PHA'lar, hücrenin kuru ağırlığının %90'ına varacak kadar sentezlenebilmekte ve hücre içinde granüler enerji kaynağı olarak depolanmaktadır (Nanda vd., 2022). Doğrusal poliester sınıfına giren PHA'lar, monomerlerindeki karbon atomlarına bağlı olarak, kısa zincirli PHA'lar (PHA_{kisa}) (C_3 - C_5), orta zincirli PHA'lar (PHA_{orta}) (C_6 - C_{14}) ve uzun zincirli PHA'lar (PHA_{uzun}) ($>C_{14}$) şeklinde sınıflandırılmaktadır (Tamang & Nogueira, 2021). PHA_{kisa} ve PHA_{uzun} , sırasıyla literatürde en çok ve en az çalışılan biyobozunur plastikler/polimerler olarak karşımıza çıkarken; PHA_{orta} , PHA_{kisa} 'ların sağlayamadığı mekanik ve fiziksel özellikleri sağlayabilmesinden dolayı son zamanlarda araştırmacılar tarafından yoğun ilgi görmeye başlamıştır (Tamang & Nogueira, 2021). En çok bilinen orta zincirli PHA'lar, poli(3-hidroksi hekzanoat) (PHH), poli(3-hidroksi oktanoat) (PHO) ve poli(3-hidroksi dekanat) (PHD)'tir (Silva vd., 2022). PHA_{kisa} ile karşılaştırıldığında daha esnek, daha dayanıklı ve daha az kırılabilir özellikler sergileyen PHA_{orta} , endüstriyel açıdan da cazip olmaya başlamıştır (Silva vd., 2022; Vuong vd., 2021). Ancak biyobozunur plastik/polimer üretiminin büyük ölçekli tesislerde gerçekleşmesinin önündeki başlıca engel, yüksek üretim maliyetleridir.

PHA'ların üretim maliyetini belirleyen en önemli unsurlar; (1) üretim için kullanılan karbon (besin) kaynağı, (2) üretimi yapan mikrobiyal kültür çeşidi ve (3) üretilen PHA'nın saflaştırılması şeklindedir (Chandrika Sabapathy vd., 2020). Özellikle PHA'ların üretiminde saf kültür kullanılmasının ve bu saf kültürden maksimum verimi alabilmek için steril karbon kaynakları tüketilmesinin, üretim maliyetini oldukça artırdığı rapor edilmiştir. Yapılan araştırmalar, PHA üretilirken kullanılan karbon kaynağından kaynaklanan maliyetin, toplam PHA üretim maliyetinin yaklaşık %30-50'si olduğunu göstermektedir (Silva vd., 2021). Bu nedenle, steril koşul gereksinimi olmaksızın karışık kültür kullanılarak gerçekleştirilen PHA sentezi, pek çok atığın ucuz ve yenilenebilir karbon kaynağı olarak kullanımına olanak sağladığı için hem çevresel hem de ekonomik açıdan tercih edilebilir olmaktadır (Silva vd., 2022). Literatürde PHA sentezinde kullanılacak biyobozunur karbon kaynakları, (a) organik içeriği yüksek kentsel katı atıklar, (b) yağ içeriği yüksek organik atıklar (kızartma yağları, hayvansal atık yağlar vb.), (c) süt ürünleri endüstrisinin atıkları (peynir altı atık suları vb.), (d) kâğıt, biyo-dizel ve şeker kamışı endüstrilerinin atıkları ve (e) kullanılmış kahve telvesi olarak örneklendirilebilir (Guleria vd., 2022; Jiang vd., 2016; Reddy vd., 2022).

PHA sentezinde kullanılmak üzere tercih edilen karbon kaynağının üretim maliyetine olduğu kadar, sentezlenen PHA'nın yapısına da etkisi vardır. Mikrobiyal PHA'lar üç farklı metabolik yol ile sentezlenebilmektedir. Bu metabolik yolları birbirinden ayıran en temel farklılık ise

sentezleme esnasında kullanılan karbon kaynağının çeşidi ve sentez sonrası ortaya çıkan PHA çeşididir. Özellikle, karboksilik asitten elde edilen polimer veriminin (0,6-0,8 g/g), glikozdan elde edilen verime (0,3-0,4 g/g) kıyasla daha yüksek olması, karboksilik asit (asetik, propiyonik, bütirik, laktik, kaproik vb.) içeren fermentasyon atıklarının, biyobozunur polimer üretimi için en uygun atık olduğunu kanıtlar niteliktedir (Rodriguez-Perez vd., 2018). Bu durum, yukarıda bahsi geçen biyobozunur kompleks atıklardan plastik/polimer üretimi öncesinde fermentasyon işlemi ile kısa veya orta zincirli karboksilik üretiminin gerekliliğini göstermektedir.

5.3. Protein Üretimi

Biyobozunur atıkların ürün eldesi amacıyla değerlendirilebileceği bir başka platform da protein üretimidir. Literatürde biyoprotein, mikrobiyal protein veya biyokütle olarak da adlandırılmakta olan tek hücre proteini (THP), çeşitli bakteriler, algler, mantarlar ve mayalar tarafından üretilen proteinlerin kurutulmasıyla elde edilmektedir. Günümüzde tarımsal ürünlerden elde edilen proteinlerin geniş arazilere ve fazla miktarda suya ihtiyaç duyması, mikrobiyal protein üretiminin özellikle son yıllarda popüler olmasına sebep olmuştur. Ayrıca, bu proteinler mevsimsel geçişlerden ve iklim değişikliklerinden bağımsız olarak yıl boyunca üretilenlikle beraber, sera gazı emisyonuna sebep olmadıkları için de dikkatleri üzerine çekmektedir. Üretilen proteinler, insan ve hayvanların beslenmesinde protein içeriği zengin bir besin takviyesi veya bileşeni olarak kullanılabilir (Vermeulen, Campbell & Ingram, 2012).

Artan nüfusun beraberinde getirdiği protein ihtiyacındaki artışı THP üretimi ile karşılamanın en uygun seçenek olduğuna yönlendiren temel motivasyon, THP üretiminde tercih edilen bakteri, alg, mantar ve mayaların protein içeriklerinin birçok besin kaynağından daha yüksek olmasıdır. Özellikle hızlı çoğalabilen ve protein içeriği yüksek olan seçenekler, balık gübresi veya soya küspesi gibi pahalı protein kaynaklarının yerini hızla alabilecek niteliktedir (Sharif vd., 2021). Örneğin, mayalar yalnızca bir gün içerisinde 250 ton protein üretme kapasitesine sahiptir (Aggelopoulos vd., 2014). THP'ler, protein içeriklerinin yanı sıra içerdikleri karbonhidrat, nükleik asit, yağ, mineral ve vitaminler sayesinde de mevcut ticari protein kaynaklarından daha fazla olanak sunmaktadırlar.

Protein üretimi kullanılan karbon kaynağına göre değişmekle birlikte, temel olarak tam karışım ve sürekli beslenerek işletilen fermentasyon sistemlerinde gerçekleştirilmektedir. Karbon kaynağı olarak kullanılan besin, protein üretecek olan mikroorganizmalara beslenir ve karbon kaynağını tüketen mikroorganizmalar, fermentasyon koşulları altında çoğalır (Sharif vd., 2021). Protein üretim sürecinin tamamlanmasının ardından, üretilen biyokütle sırasıyla çöktürme, filtrasyon/santrifüj, yıkama, kurutma ve protein ekstraksiyonu işlemlerine tabi tutulmaktadır.

6. Biyobozunur Atık Yönetiminin Sera Gazı Emisyonuna Etkisi

Katı atık depolama sahaları, işlenen yaş atık başına 734 kg CO₂-eşdeğeri/ton metan gazı emisyonu ile küresel metan gazı emisyonlarının yaklaşık %12'sinden sorumlu tutulmaktadır (Yasmin vd., 2022). Biyobozunur atıkları düzenli depolama sahalarında bertaraf etmek yerine, kompostlaştırma ve biyometanizasyon işlemleri ile madde ve/veya enerji geri kazanarak değerlendirmek hem sera gazı emisyonlarının azaltılması hem de atıkların döngüsel ekonomi yaklaşımıyla yönetimi açısından son derece önemlidir.

Düzenli depolama, kompostlaştırma ve biyometanizasyon işlemleri sırasında, “biyojenik” ve “biyojenik olmayan” olmak üzere iki farklı tür CO₂ üretilir. Biyojenik CO₂ biyobozunur süreci sırasında üretilirken, biyojenik olmayan CO₂ fosil yakıt kaynaklı enerji tüketimi sonucu oluşur.

Doğrudan (tarımsal artıklar, gıda atıkları, yeşil atıklar vb.) veya dolaylı (arıtma çamuru, gübre, endüstriyel biyobozunur atıklar) biyokütle kaynaklı atıkların biyobozunur sırasında açığa çıkan CO₂, o atıkların yapısındaki organik maddeler tarafından daha önce fotosentezde kullanılmak üzere atmosferden yakalandığı için biyojenik sayılır ve küresel iklim değişikliği potansiyeli sıfır olarak kabul edilir (He, Han & Huang, 2020). Benzer bir durum biyogaz ve biyometan için de geçerlidir. Biyobozunur atıklardan elde edilen biyogazın enerji geri kazanımı maksadıyla yakılması sonucu oluşan CO₂, atmosfere geri döner ve ardından bitkiler tarafından tekrar kullanılır. Bu kısa CO₂ döngüsü bu şekilde devam eder. Özet olarak, biyogazın yakılması atmosferdeki CO₂ miktarını artırmaz, kısa bir döngü dahilinde dolaşmasını sağlar (EBA, 2020).

Kompostlaştırma sırasında CO₂'ye ilave olarak, sera gazı etkisi daha yüksek olan CH₄ ve N₂O gibi sera gazlarının da oluştuğu bilinmektedir (Cayuela vd., 2012). Açığa çıkan bu gazların miktarı, büyük ölçüde atığın türü, bileşimi ve işletme koşullarına bağlıdır ve genellikle kompost yığınlarının karıştırılması sırasında açığa çıkar (Beck-Friis vd., 2000). Kentsel organik atıkların kompostlaştırılması 1 ton atık başına 0,12-9 kg-CH₄ ve 0-0,43 kg-N₂O emisyonuna neden olur (Sanchez vd., 2015). Başka bir çalışmada, 1 ton gıda atığı kompostlaştırıldığında 0.049 ton-CO₂ eşdeğeri, düzenli depolamayla 0,12 ton-CO₂ eşdeğeri emisyon gerçekleşeceği rapor edilmiştir (Barton, Bird & Atwater, 1999).

Atıkların tesise taşınması, parçalanması, elenmesi, mekanik olarak karıştırılması, havalandırılması vb. temel işlemler sırasında kullanılan elektrik ve fosil yakıtlar ise biyojenik olmayan CO₂ salımına neden olur (Sanchez vd., 2015). Bu durum, düzenli depolama, kompostlaştırma ve biyometanizasyon gibi teknolojilerin tümü için geçerlidir. Diğer taraftan, eğer biyolojik işlemler sonucu üretilen kompost veya fermente ürün tarım arazilerinde kullanılırsa, ham atık kaynaklı organik maddenin önemli bir kısmı toprağa geri kazandırılmış olacak ve böylece kompostlaştırma ve biyometanizasyon işlemlerinin toplam sera gazı emisyonu önemli ölçüde azalacaktır.

Ancak, zamanla kararlı hale gelen biyobozunur atıklar nihai olarak depolama sahasında gömülü kalacağı için, düzenli depolama işlemiyle toprağa uygulanabilecek bir ürün elde edilemez. Bu nedenle, düzenli depolama işleminde kompostlaştırma ve biyometanizasyonda olduğu gibi sera gazı emisyonlarını azaltıcı bir etkiden bahsedilemez.

Genel olarak kompost yığınlarının karıştırılması sırasında artan sera gazı emisyonlarını azaltmak için, kompostlaştırmanın ilk aşamasında karıştırma işlemi önerilmemektedir. İlk aşamada organik madde fazla, yığın içi oksijen konsantrasyonu az ve CH_4 , N_2O gibi sera gazlarının konsantrasyonu fazladır. Dolayısı ile ilk aşamada gerçekleştirilen karıştırma işlemi her ne kadar kompostlaştırma hızını artıracak olsa da sera gazı emisyonlarının yüksek olmasına sebep olur. Dolayısıyla, yığın karıştırma işleminin oksijen konsantrasyonlarının daha yüksek olduğu ve metanın oksitleneceği ikinci aşamada yapılması önerilmektedir (Sanchez vd., 2015). Aynı zamanda sera gazı emisyonlarını azaltmak için kompostun içine toz biyokömür veya kil karıştırmak gibi uygulamalar da mevcuttur (Chen vd., 2018; Yin vd., 2021).

Biyometanizasyon, iklim krizi ile mücadele kapsamında belirlenen karbon nötr hedefine ulaşma yolunda önemli bir teknolojidir ve küresel sera gazı emisyonlarını %10-13 oranında azaltacak bir potansiyele sahiptir. Biyobozunur atıklardan biyometanizasyon ile enerji ve madde geri kazanımı, biyogazın fosil yakıtlara alternatif temiz yakıt olarak kullanılması, tarımda işlenmemiş hayvansal gübre kullanımı kaynaklı metan gazı emisyonlarının önlenmesi, üretimi ciddi sera gazı emisyonuna neden olan kimyasal gübrenin muadili organomineral gübre üretimine imkân sağlaması ve organik maddenin yeniden toprağa kazandırılması gibi birçok farklı yolla sera gazı emisyonları azalır (EBA, 2020).

Arıtma çamurlarının bertarafı için kullanılan yöntemler arasında en az sera gazı emisyonuna neden olan işlem biyometanizasyon işlemidir (Barber, 2009). Üretilen biyogaz, fosil yakıtlara alternatif olarak fosil yakıt kaynaklı CO_2 emisyonlarının azaltılmasına katkıda bulunur (Malet vd., 2023). Aynı zamanda, biyometanizasyon tesislerinde açığa çıkan ve karbon açısından zengin fermente ürünün toprağa uygulanması karbonun toprakta depolanmasını sağlamaktadır. Fermente ürünün gübre olarak kullanılması ise kimyasal gübre üretimi, dağıtımı ve arazi uygulaması sırasında oluşacak sera gazı emisyonlarına engel olur (Malet vd., 2023). Yaklaşık 1 ton kimyasal gübre yerine 1 ton fermente ürün kullanıldığında, 1 ton akaryakıt, 108 ton su ve 5-9 ton sera gazı emisyon tasarrufu sağlandığı rapor edilmiştir (Farghali vd., 2022).

Birçok biyogaz tesisinin ele alındığı bir çalışmada, toplam sera gazı emisyonlarının %56,3'ünün kullanılan tarımsal hammadde kaynaklı olduğu tespit edilmiş ve bu emisyonların çoğunlukla tarımsal hammaddelerin yetiştirilmesi esnasında gerçekleşen N_2O emisyonları olduğu rapor edilmiştir (Siddiqui vd., 2020). Ancak yine de incelenen biyogaz tesislerinden kaynaklanan ortalama sera gazı emisyonu, doğal gaz yakıtlı elektrik santrallerinden kaynaklanan 572 g- CO_2 eşdeğeri/kWsa emisyon değerinden %46 daha düşüktür (Siddiqui vd., 2020). Tüm organik atıkların anaerobik olarak çürütüldüğü bir senaryo kurgulandığında dünyanın toplam sera gazı emisyonlarının 3,29-4,38 milyar ton- CO_2 eşdeğeri azalacağı hesaplanmıştır (Farghali vd., 2022). Ayrıca biyogazın zenginleştirilmesiyle elde edilen biyometanın araç yakıtı olarak kullanımı dizel yakıt kullanımına göre sera gazı emisyonlarını yaklaşık %80 azaltmaktadır (Farghali vd., 2022).

Yapılan yaşam döngüsü analizleri sonuçları, döngüsel ekonomi yaklaşımını benimseyen ve biyobozunur atıkları kaynak olarak değerlendiren yenilikçi teknolojilerin (karboksilik asit, biyopolimer veya mikrobiyal protein üretimi), sera gazı emisyonu açısından hem petrol bazlı üretim teknolojilerine hem de konvansiyonel (kompostlaştırma ve biyometanizasyon gibi) enerji/ürün eldesi yöntemlerine kıyasla daha avantajlı olduğunu göstermektedir. Örneğin, karbonhidrat içeriği yüksek atıkların biyometanizasyonu sırasında -258 kg CO₂/ton kuru madde (eksi değer azaltımı göstermektedir) eş değerinde emisyon ortaya çıkarken; aynı atığın anaerobik fermentasyonu ile asetik asit üretildiğinde -696 kg CO₂/ton kuru madde eş değerinde emisyon ortaya çıkmaktadır. Benzer bir şekilde, protein içeriği yüksek atıkların biyometanizasyonu -16 kg CO₂/ton kuru madde eş değerinde emisyonla sebep olurken; aynı atıktan asetik asit eldesi -384 kg CO₂/ton kuru madde eş değerinde emisyonla sebep olmaktadır. Bahsi geçen atıklardan elde edilen asetik asidin yaşam döngüsü çevresel etki değeri, karbonhidrat içeriği zengin atık için 350 kg CO₂/ton asit eş değerinde iken, protein içeriği zengin atık için 150 kg CO₂/ton asit eş değeri civarındadır. Farklı kompozisyondaki atıkların asetik aside dönüşümü için elde edilen bu değerler, petrol bazlı asetik asit sentezinin sebep olduğu 1100 kg CO₂/ton asit eş değerindeki karbon ayak izinden oldukça düşüktür (Gálvez-Martos vd., 2021).

Peynir altı atık suyundan biyometan (konvansiyonel) ve biyopolimer (yenilikçi) üretimlerinin sera gazı emisyonları üzerinden karşılaştırıldığı başka bir çalışmada, atıktan biyopolimer üretiminin daha avantajlı bir konuma geçebilmesi için biyopolimerin üretimi sırasında ve sonrasında modifikasyonlar yapılması gerektiği rapor edilmiştir (Asunis vd., 2021). Peynir altı atık suyunun biyometanizasyon yöntemi ile değerlendirildiği ilk senaryoda -35,7 kg CO₂/ton atık eş değeri emisyon gerçekleşmiştir. Aynı atığın anaerobik fermentasyon ve aerobik biyopolimer üretim yöntemi ile değerlendirildiği ikinci senaryoda ise ortaya çıkan emisyon +44,8 kg CO₂/ton atık eş değerindedir. Biyopolimer üretiminin biyometanizasyona kıyasla cazip olabilmesi için (1) polimer depolayacak mikrobiyal kültürün zenginleştirilmesi sırasında organik yükün 7 kat artırılması sonucu kullanılan suyun 7 kat azaltıldığı, (2) hücre içerisinde depolanan biyopolimer miktarının 2,3 kat daha fazla olduğu, (3) depolanan polimerin ekstraksiyonu için NaCl, NaOH ve C₂H₆O gibi kimyasallar yerine dimetil karbonatın kullanıldığı ve (4) kalan biyokütlenin anaerobik çürütücüye karbon kaynağı olarak beslendiği üçüncü bir senaryo kurulmuş olup; ortaya çıkan sera gazı emisyonunun -50,3 kg CO₂/ton atık eş değerinde olduğu tespit edilmiştir (Asunis vd., 2021).

Mikrobiyal protein üretimini gerçekleştiren mikroorganizmalar arasında alglerin bulunması, CO₂ kullanarak protein üretimini mümkün kılarken, bazı bakterilerin de üretilen metan gazını mikrobiyal proteine dönüştürdüğü bilinmektedir (Ritala vd., 2017). Kentsel organik atıklardan metan veya mikrobiyal protein üretiminin iklim değişikliğine etkisini yaşam döngüsü analizi yaparak inceleyen başka bir çalışma, her iki yöntemin de iklim değişikliği kategorisinde negatif net kütle dengesine sahip olduğunu ve sera gazı emisyonuna sebep olmadığını göstermiştir. Özellikle, biyobozunur kentsel atıklardan mikrobiyal protein üretimi sırasında ortaya çıkan sera gazı emisyonunun -67 ile -155 kg CO₂/ton atık eş değeri arasında olduğu rapor edilmektedir (Khoshnevisan vd., 2020).

Biyobozunur atıkların yönetimi ve bertarafı için kullanılan düzenli depolama, kompostlaştırma, biyometanizasyon işlemleri ile yenilikçi teknolojilerin (karboksilik asit, biyopolimer ve mikrobiyal protein üretimi vb.) enerji üretimi ve tüketimi, nihai ürünleri, amaçları, sera gazı emisyonlarına katkısı ve birbirlerine karşı üstünlük ve dezavantajları Tablo 1’de karşılaştırmalı olarak sunulmuştur.

Tablo 1. Biyobozunur Atıkların Yönetimi ve Bertarafı İçin Kullanılan Biyo-işlemlerin Karşılaştırması

	Düzenli depolama ^a	Kompostlaştırma	Biyometanizasyon	Yenilikçi biyo-prosesler
Enerji tüketimi/üretimi	Net enerji üretimi	Net enerji tüketimi	Net enerji üretimi	Net enerji tüketimi
Nihai ürünler	Sızıntı suyu, çöp gazı (CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S)	Kompost, CO ₂ , H ₂ O	Fermente ürün, biyogaz (CH ₄ , CO ₂ , H ₂ S)	Karboksilik asit, biyopolimerler, mikrobiyal protein vb.
İşlem süresi	30-50 yıl	20-30 gün	30-40 gün	3-10 gün
Öncelikli amaç	Atık bertarafı	Kompost üretimi	Enerji üretimi	Değerli biyo-ürün eldesi
İkincil amaç	Çöp gazından enerji eldesi	Hacim azaltma	Fermente ürün eldesi	Madde geri kazanımı
Sera gazı emisyonu	Yüksek	Net negatif	Net negatif	Düşük - Net negatif
Dezavantaj	Nihai örtü ve çöp gazı toplama sisteminden CH ₄ kaçağı, koku problemi, sızıntı suyu arıtma ihtiyacı, sızıntı suyunun yeraltı sularına karışma riski	Enerji ihtiyacı, koku problemi, CH ₄ ve N ₂ O emisyonu	Fermente ürünün süsüzleştirme ve bertaraf ihtiyacı, verimsiz kojenerasyon sonucu CH ₄ emisyonu, fermente üründe çözünmüş CH ₄ varlığı	Ön işlem/fermantasyon ihtiyacı, ürün ayırma/saflaştırma maliyeti, sıvı fermente ürün bertaraf/arıtma ihtiyacı

^a Çöp gazından enerji geri kazanımı ile

7. Sonuçlar ve Öneriler

Ülkemizde ve benzer özelliklere sahip gelişmekte olan ülkelerde her gün kişi başına 1-1,5 kg kentsel atık oluşmakta olup bu atıkların yaklaşık %50’si biyobozunur içeriklidir. Buna göre; her 100 milyon kişi günde 50-75 bin ton, yılda 18-27 milyon ton sadece kentsel atık kaynaklı biyobozunur atık oluşturmaktadır. Bu atıkların önemli bir kısmı gıda atıkları olup basit önlemlerle miktarı azaltılabilir. Gıda atığı miktarı azaltılarak sadece gıda israfı önlenmiş olmaz aynı zamanda gıda ürünlerinin üretiminde kullanılan, su, enerji, gübre ve sera gazı emisyonları da azaltılmış olur.

Bununla birlikte, coğrafi konumu ve iklim özellikleri tarıma uygun olan ve bol miktarda tarımsal ürün yetiştirilip tüketilen bölgelerde, tarımsal, endüstriyel ve evsel kaynaklı biyobozunur atık üretimi kaçınılmazdır. Başta tarım artıkları ve sebze ve meyvelerin tüketilmeyen kısımları olmak üzere tüm biyobozunur atıkları biyometanizasyon veya kompost tesislerinde değerlendirmemiz veya yenilikçi biyoprosesler ile karboksilik asit, biyopolimer ve mikrobiyal protein gibi katma değere sahip ürünlere dönüştürmemiz sürdürülebilir kalkınma ve iklim krizi ile mücadele açısından büyük önem arz eder.

İklim krizinin etkilerinin günden güne daha ağır hissedilmeye başlandığı bugünlerde, biyobozunur atık üretimini mümkün mertebe azaltmak, azaltmadığımız kısmını da düzenli depolama ile bertaraf etmek yerine net sera gazı emisyonu sıfır hatta negatif olan biyo-işlemler yardımıyla endüstriyel ham madde, gıda ve hayvan yemi üretimi gerçekleştirmek ve/veya organik madde açısından giderek fakirleşen ve su tutma kapasitesi azalan tarım arazilerine toprak şartlandırıcı ve organik gübre olarak geri kazandırmak öncelik olmalıdır.

8. Kaynaklar / References

- Abbasi, T., Tauseef, S. M., & Abbasi, S. A. (2012). Anaerobic digestion for global warming control and energy generation-An overview. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 16, 3228-3242. doi: 10.1016/j.rser.2012.02.046
- Abdallah, M., Shanableh, A., Adghim, M., Ghenai, C., & Saad, S. (2018). *Biogas production from different types of cow manure*. Paper presented at the 2018 Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET) (6 Şubat - 5 Nisan 2018), Dubai, United Arab Emirates.
- Aggelopoulos, T., Katsieris, K., Bekatorou, A., Pandey, A., Banat, I. M., & Koutinas, A. A. (2014). Solid state fermentation of food waste mixtures for single cell protein, aroma volatiles and fat production. *Food Chemistry*, 145, 710–716. doi: 10.1016/j.foodchem.2013.07.105
- Asunis, F., De Gioannis, G., Francini, G., Lombardi, L., Muntoni, A., Poletti, A., Pomi, R., Rossi, A., & Spiga, D. (2021). Environmental life cycle assessment of polyhydroxyalkanoates production from cheese whey. *Waste Management*, 132, 31-43. doi: 10.1016/j.wasman.2021.07.010
- Aydin, S., Yesil, H., & Tugtas, A. E. (2018). Recovery of mixed volatile fatty acids from anaerobically fermented organic wastes by vapor permeation membrane contactors. *Bioresource Technology*, 250, 548-555. doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.061
- Barber, W. P. F. (2009). Influence of anaerobic digestion on the carbon footprint of various sewage sludge treatment options. *Water and Environment Journal* 23, 170-179. doi: 10.1111/j.1747-6593.2008.00133.x
- Barral, M. T., & Paradelo, R. (2011). A review on the use of phytotoxicity as a compost quality indicator. *Dynamic Soil, Dynamic Plant*, 5, 36-44.
- Barton, P. K., Bird, D. N., & Atwater, J. W. (1999, 19–23 September 1999). *Composting: An action that reduces greenhouse gas emissions?* Paper presented at the International Composting Symposium, Halifax, Canada,.

- Bayraktar, A., Sürmeli, R. Ö., & Çallı, B. (2017). Dry anaerobic digestion of chicken manure coupled with membrane separation of ammonia. *Bioresource Technology*, *244*, 816-823. doi: 10.1016/j.biortech.2017.08.047
- Beck-Friis, B., Pell, M., Sonesson, U., Jönsson, H., & Kirchmann, H. (2000). Formation and emission of N₂O and CH₄ from compost heaps of organic household waster. *Environmental Monitoring and Assessment*, *62*, 317-331. doi: 10.1023/A:1006245227491
- Boswell, J. (2004). Compost-based biofilters control air pollution. *Biocycle*, *45*, 42-46.
- Cayuela, M. L., Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Sinicco, T., & Mondini, C. (2012). Biochemical changes and GHG emissions during composting of lignocellulosic residues with different N-rich by-products. *Chemosphere*, *88*, 196–203. doi: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.001
- Chandrika Sabapathy, P., Devaraj, S., Meixner, K., Anburajan, P., Kathirvel, P., Ravikumar, Y., Zabed, H. M., & Qi, X. (2020). Recent developments in Polyhydroxyalkanoates (PHAs) production – A review. *Bioresource Technology*, *306*. doi: 10.1016/j.biortech.2020.123132
- Cheah, Y.-K., Vidal-Antich, C., Dosta, J., & Mata-Alvarez, J. (2019). Volatile fatty acid production from mesophilic acidogenic fermentation of organic fraction of municipal solid waste and food waste under acidic and alkaline pH. *Environmental Science and Pollution Research* *26*, 35509–35522. doi: 10.1007/s11356-019-05394-6
- Chen, C., Zhang, X., Liu, C., Wu, Y., Zheng, G., & Chen, Y. (2022). Advances in Downstream Process and Application of Biological Carboxylic Acids Derived from Organic Wastes. *Bioresource Technology*, *346*. doi: 10.1016/j.biortech.2021.126609
- Chen, J. H., & Wu, J. T. (2005). Benefits and drawbacks of composting. Taiwan: Food and Fertilizer Technology Center.
- Chen H. Y., Awasthi, M. K., Liu, T., Zhao, J. C., Ren, X. N., Wang, M. J., Duan, Y. M., Awasthi, S. K., & Zhang, Z. Q. (2018). Influence of clay as additive on greenhouse gases emission and maturity evaluation during chicken manure composting. *Bioresource Technology*, *266*, 82-88. doi: 10.1016/j.biortech.2018.06.073
- Christensen, T. H. (2011). *Solid Waste Technology & Management*. United Kingdom: John Wiley & Sons.
- Cobo, S., Dominguez-Ramos, A., & Irabien, A. (2018). From linear to circular integrated waste management systems: A review of methodological approaches. *Resources, Conservation and Recycling*, *135*, 279-295. doi: 10.1016/j.resconrec.2017.08.003
- Çallı, B. (2017). Ülkemiz ve Dünyadaki Katı ve Sıvı Fermente Ürünün Değerlendirilmesi Projesi Raporu: Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü.
- De Groof, V., Coma, M., Arnot, T., Leak, D. J., & Lanham, A. B. (2019). Medium Chain Carboxylic Acids from Complex Organic Feedstocks by Mixed Culture Fermentation. *Molecules*, *24*. doi: 10.3390/molecules24030398
- Deublein, D., & Steinhauser, A. (2011). *Biogas from waste and renewable resources: an introduction*: John Wiley & Sons.

- Diaz, L. F., De Bertoldi, M., Bidlingmaier, W., & Stentiford, E. (2011). *Compost Science and Technology* (Vol. 8). Boston, Massachusetts: Elsevier Science.
- Drosg, B., Fuchs, W., Al Seadi, T., Madsen, M., & Linke, B. (2015). Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing. In D. Baxter (Ed.): IEA Bioenergy.
- EBA. (2020). The Contribution of the Biogas and Biomethane Industries to Medium-Term Greenhouse Gas Reduction Targets and Climate-Neutrality by 2050. Retrieved 30 Mart 2023, from <https://www.europeanbiogas.eu/the-contribution-of-the-biogas-and-biomethane-industries-to-medium-term-greenhouse-gas-reduction-targets-and-climate-neutrality-by-2050/>
- European Bioplastics. (2021). Bioplastics: facts and figures. Retrieved 17 Mart 2023, from https://docs.european-bioplastics.org/publications/EUBP_Facts_and_figures.pdf
- Farghali, M., Osman, A. I., Umetsu, K., & Rooney, D. W. (2022). Integration of biogas systems into a carbon zero and hydrogen economy: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 20, 2853-2927. doi: 10.1007/s10311-022-01468-z
- Gálvez-Martos, J., Greses, S., Magdalena, J., Iribarren, D., Tomás-Pejó, E., & González-Fernández, C. (2021). Life cycle assessment of volatile fatty acids production from protein- and carbohydrate-rich organic wastes. *Bioresource Technology*, 321. doi: 10.1016/j.biortech.2020.124528
- Godoy-Faúndez, A., Rivera, D., Aitken, D., Herrera, M., & El Youssfi, L. (2021). Circular Economy in a Water-Energy-Food Security Nexus Associate to an SDGs Framework: Understanding Complexities. In L. Liu & S. Ramakrishna (Eds.), *An Introduction to Circular Economy* (pp. 219-239). Singapore: Springer.
- Gómez Palacios, J. M., Ruiz de Apodaca, A., Rebollo, C., & Azcárate, J. (2002). European policy on biodegradable waste: a management perspective. *Water Science and Technology*, 46, 311-318. doi: 10.2166/wst.2002.0362
- Guleria, S., Singh, H., Sharma, V., Bhardwaj, N., Arya, S. K., Puri, S., & Khatri, M. (2022). Polyhydroxyalkanoates production from domestic waste feedstock: A sustainable approach towards bio-economy. *Journal of Cleaner Production*, 340. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.130661
- He, X., Han, L., & Huang, G. (2020). Analysis of regulative variables on greenhouse gas emissions and spatial pore gas concentrations with modeling during large-scale trough composting. *Journal of Cleaner Production*, 277. doi: 10.1016/j.jclepro.2020.124066
- Hegel, E., & Andreeßen, C. (2023). CAFIPLA – D1.5: Final report on the market assessment of CAP/FRP based bioproducts and CAFIPLA as technology in the bioeconomy expansion (Grant agreement ID: 887115). Horizon 2020 Project (2020-2023).
- Holtzapple, M. T., Wu, H., Weimer, P. J., Dalke, R., Granda, C. B., Mai, J., & Urgan-Demirtas, M. (2022). Microbial communities for valorizing biomass using the carboxylate platform to produce volatile fatty acids: a review. *Bioresource Technology*, 344, Part B. doi: 10.1016/j.biortech.2021.126253
- Inoko, A. (1984). Compost as a source of plant nutrients *Organic Matter and Rice* (Vol. 4, pp. 137-146). Manila, Philippines: International Rice Research Institute (IRRI).
- Insam, H., Riddech, N., & Klammer, S. (2013). *Microbiology of composting*: Springer Science & Business Media.

- IPCC. (2001). Climate Change 2001: The Scientific basis. Contribution of working group I to the Third Assessment Report on the Intergovernmental Panel on Climate Change. In J. T. Houghton, Y. Ding, D. J. Griggs, M. Noguer, P. J. van der Linden, X. Dai, K. Maskell, & C. A. Johnson (Eds.). Cambridge, UK ve New York, USA.
- Jiang, G., Hill, D., Kowalczyk, M., Johnston, B., Adamus, G., Irorere, V., & Radecka, I. (2016). Carbon Sources for Polyhydroxyalkanoates and an Integrated Biorefinery. *International Journal of Molecular Sciences*, *17*. doi: 10.3390/ijms17071157
- Kaza, S., Yao, L., Bhada-Tata, P., & Van Woerden, F. (2018). *What a waste 2.0: a global snapshot of solid waste management to 2050*. Washington: World Bank Publications.
- Khanal, S. K. (2011). *Anaerobic biotechnology for bioenergy production: principles and applications*: Wiley-Blackwell.
- Khoshnevisan, B., Tabatabaei, M., Tsapekos, P., Rafiee, S., Aghbashlo, M., Lindeneg, S., & Angelidaki, I. (2020). Environmental life cycle assessment of different biorefinery platforms valorizing municipal solid waste to bioenergy, microbial protein, lactic and succinic acid. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *117*. doi: 10.1016/j.rser.2019.109493
- Kraemer, T., & Gamble, S. (2014). Integrating anaerobic digestion with composting. *Biocycle*, *55*.
- Kweku, D. W., Bismark, O., Maxwell, A., Desmond, K. A., Danso, K. B., Oti-Mensah, E. A., Quachie, A. T., & Adormaa, B. B. (2018). Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, *17*, 1-9. doi: 10.9734/JSRR/2017/39630
- Liiv, J., Zekker, I., Tämm, K., & Rikmann, E. (2020). Greenhouse gases emissions and climate change-beyond mainstream. *MOJ Bioorganic & Organic Chemistry*, *4*, 11-16. doi: 10.15406/mojboc.2020.04.00104
- Lopez-Garzon, C. S., & Straathof, A. J. (2014). Recovery of carboxylic acids produced by fermentation. *Biotechnology Advances*, *32*, 873–904. doi: 10.1016/j.biotechadv.2014.04.002
- Malet, N., Pellerin, S., Girault, R., & Nesme, T. (2023). Does anaerobic digestion really help to reduce greenhouse gas emissions? A nuanced case study based on 30 cogeneration plants in France. *Journal of Cleaner Production*, *384*. doi: 10.1016/j.jclepro.2022.135578
- Mega, V. P. (2019). Threatened Urban and Ocean Biodiversity: The Imperative of Resilience *Eco-Responsible Cities and the Global Ocean: Geostrategic Shifts and the Sustainability Trilemma* (pp. 43-84). Cham: Springer.
- Meinshausen, M., Lewis, J., McGlade, C., Gütschow, J., Nicholls, Z., Burdon, R., Cozzi, L., & Hackmann, B. (2022). Realization of Paris Agreement pledges may limit warming just below 2 °C. *Nature*, *604*, 304-309. doi: 10.1038/s41586-022-04553-z
- Mengqi, Z., Shi, A., Ajmal, M., Ye, L., & Awais, M. (2021). Comprehensive review on agricultural waste utilization and high-temperature fermentation and composting. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-24. doi: 10.1007/s13399-021-01438-5
- Nanda, S., Patra, B. R., Patel, R., Bakos, J., & Dalai, A. K. (2022). Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *20*, 379–395. doi: 10.1007/s10311-021-01334-4

- Niedrist, G. H. (2023). Substantial warming of Central European mountain rivers under climate change. *Regional Environmental Change*, 23. doi: 10.1007/s10113-023-02037-y
- Ocko, I. B., Sun, T. Y., Shindell, D., Oppenheimer, M., Hristov, A. N., Pacala, S. W., Mauzerall, D. L., Xu, Y. Y., & Hamburg, S. P. (2021). Acting rapidly to deploy readily available methane mitigation measures by sector can immediately slow global warming. *Environmental Research Letters*, 16. doi: 10.1088/1748-9326/abf9c8
- Özkan, G., Gültekin-Subaşı, B., Kamiloğlu-Beştepe, S., & Çapanoğlu-Güven, E. (2022). Sürdürülebilir Gıda ve Tarımsal Atık Yönetimi. *Çevre İklim ve Sürdürülebilirlik*, 23, 145-160.
- PAGEV. (2019). Türkiye Plastik Sektör İzleme Raporu 2019. Retrieved 17 Mart 2023, from <https://pagev.org/plastik-sektor-raporu-2019>
- PlasticsEurope. (2021). Plastics - the Facts 2021: An analysis of European plastics production, demand and waste data. Retrieved 17 Mart 2023, from <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>
- Rajak, J. (2021). A preliminary review on impact of climate change and our environment with reference to global warming. *International Journal of Environmental Sciences*, 10, 11-14.
- Reddy, V. U. N., Ramanaiah, S. V., Reddy, M. V., & Chang, Y. C. (2022). Review of the Developments of Bacterial Medium-Chain-Length Polyhydroxyalkanoates (mcl-PHAs). *Bioengineering (Basel)* 9. doi: 10.3390/bioengineering9050225
- Ritala, A., Häkkinen, S. T., Toivari, M., & Wiebe, M. G. (2017). Single Cell Protein—State-of-the-Art, Industrial Landscape and Patents 2001–2016. *Frontiers in Microbiology*, 8. doi: 10.3389/fmicb.2017.02009
- Rodriguez-Perez, S., Serrano, A., Pantión, A. A., & Alonso-Fariñas, B. (2018). Challenges of scaling-up PHA production from waste streams. A review. *Journal of Environmental Management*, 205, 215-230. doi: 10.1016/j.jenvman.2017.09.083
- Rughoonundun, H., & Holtzapple, M. T. (2017). Converting wastewater sludge and limetreated sugarcane bagasse to mixed carboxylic acids – a potential pathway to ethanol biofuel production. *Biomass and Bioenergy*, 105, 73–82. doi: 10.1016/j.biombioe.2017.06.007
- Sanchez, A., Artola, A., Font, X., Gea, T., Barrena, R., Gabriel, D., Sanchez-Monedero, M. A., Roig, A., Cayuela, M. L., & Mondini, C. (2015). Greenhouse gas emissions from organic waste composting. *Environmental Chemistry Letters*, 13, 223-238. doi: 10.1007/s10311-015-0507-5
- Sharif, M., Zafar, M. H., Aqib, A. I., Saeed, M., Farag, M. R., & Alagawany, M. (2021). Single cell protein: Sources, mechanism of production, nutritional value and its uses in aquaculture nutrition. *Aquaculture*, 531. doi: 10.1016/j.aquaculture.2020.735885
- Shi, X., Wu, L., Wei, W., & Ni, B. J. (2022). Insights into the microbiomes for medium-chain carboxylic acids production from biowastes through chain elongation. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 52, 3787-3812. doi: 10.1080/10643389.2021.1957342
- Siddiqui, S., Zerhusen, B., Zehetmeier, M., & Effenberger, M. (2020). Distribution of specific greenhouse gas emissions from combined heat-and-power production in agricultural biogas plants. *Biomass and Bioenergy*, 133. doi: 10.1016/j.biombioe.2019.105443

- Silva, F., Matos, M., Pereira, B., Ralo, C., Pequito, D., Marques, N., Carvalho, G., & Reis, M. A. M. (2022). An integrated process for mixed culture production of 3-hydroxyhexanoate-rich polyhydroxyalkanoates from fruit waste. *Chemical Engineering Journal*, 427. doi: 10.1016/j.cej.2021.131908
- Silva, J. B., Pereira, J. R., Marreiros, B. C., Reis, M. A. M., & Freitas, F. (2021). Microbial production of medium-chain length polyhydroxyalkanoates. *Process Biochemistry*, 102, 393–407. doi: 10.1016/j.procbio.2021.01.020
- Singh, N., Ogunseitan, O. A., Wong, M. H., & Tang, Y. (2022). Sustainable materials alternative to petrochemical plastics pollution: A review analysis. *Sustainable Horizons*, 2. doi: 10.1016/j.horiz.2022.100016
- Steinbusch, K. J. J., Hamelers, H. V. M., Plugge, C. M., & Buisman, C. J. N. (2011). Biological formation of caproate and caprylate from acetate: fuel and chemical production from low grade biomass. *Energy & Environmental Science*, 4, 216–224. doi: 10.1039/C0EE00282H
- Tamang, P., & Nogueira, R. (2021). Valorisation of waste cooking oil using mixed culture into short- and medium-chain length polyhydroxyalkanoates: Effect of concentration, temperature and ammonium. *Journal of Biotechnology*, 342, 92–101. doi: 10.1016/j.jbiotec.2021.10.006
- Tchobanoglous, G., Theisen, H., & Vigil, S. A. (1993). *Integrated solid waste management: engineering principles and management issues*: Mc-Graw Hill.
- Trautmann, N. M., & Krasny, M. E. (1998). *Composting in the classroom: Scientific inquiry for high school students*: Kendall/Hunt Publishing Company.
- Tugtas, A. E. (2014). Recovery of volatile fatty acids via membrane contactor using flat membranes: Experimental and theoretical analysis. *Waste Management*, 34, 1171-1178. doi: 10.1016/j.wasman.2014.01.020
- U.S. EPA. (2017). Sustainable Materials Management: Non-Hazardous Materials and Waste Management Hierarchy. Retrieved 17 Mart 2023, from <https://www.epa.gov/smm/sustainable-materials-management-non-hazardous-materials-and-waste-management-hierarchy>
- Valone, T. F. (2021). Linear Global Temperature Correlation to Carbon Dioxide Level, Sea Level, and Innovative Solutions to a Projected 6°C Warming by 2100. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 9, 84. doi: 10.4236/gep.2021.93007
- Vermeulen, S. J., Campbell, B. M., & Ingram, J. S. I. (2012). Climate change and food systems. *Annual Review of Environment and Resources*, 37, 195–222. doi: 10.1146/annurev-enviro-020411-130608
- Vlachokostas, C., Achillas, C., Diamantis, V., Michailidou, A. V., Baginetas, K., & Aidonis, D. (2021). Supporting decision making to achieve circularity via a biodegradable waste-to-bioenergy and compost facility. *Journal of Environmental Management*, 285. doi: 10.1016/j.jenvman.2021.112215
- Vuong, P., Lim, D. J., Murphy, D. V., Wise, M. J., Whiteley, A. S., & Kaur, P. (2021). Developing Bioprospecting Strategies for Bioplastics Through the Large-Scale Mining of Microbial Genomes. *Frontiers in Microbiology*, 12. doi: 10.3389/fmicb.2021.697309
- Wang, X., & Stanisavljevic, N. (2019). Can waste management be hailed as a climate change mitigation leader? *Waste Management & Research*, 37, 1181-1182. doi: 10.1177/0734242X19888

- Wu, Q., Feng, X., Guo, W., Bao, X., & Ren, N. (2020). Long-term medium chain carboxylic acids production from liquor-making wastewater: parameters optimization and toxicity mitigation. *Chemical Engineering Journal*, 388. doi: 10.1016/j.cej.2020.124218
- Xu, J., Hao, J., Guzman, J. J. L., Spirito, C. M., Harroff, L. A., & Angenent, L. T. (2018). Temperature-phased conversion of acid whey waste into medium-chain carboxylic acids via lactic acid: no external e-donor. *Joule*, 2, 280–295. doi: 10.1016/j.joule.2017.11.008
- Yasmin, N., Jamuda, M., Panda, A. K., Samal, K., & Nayak, J. K. (2022). Emission of greenhouse gases (GHGs) during composting and vermicomposting: Measurement, mitigation, and perspectives. *Energy Nexus*, 7. doi: 10.1016/j.nexus.2022.100092
- Yesil, H., Calli, B., & Tugtas, A. E. (2021). A hybrid dry-fermentation and membrane contactor system: Enhanced volatile fatty acid (VFA) production and recovery from organic solid wastes. *Water Research*, 192. doi: 10.1016/j.watres.2021.116831
- Yesil, H., Taner, H., Nigiz, F. U., Hilmioglu, N., & Tugtas, A. E. (2020). Pervaporative Separation of Mixed Volatile Fatty Acids: A Study Towards Integrated VFA Production and Separation. *Waste and Biomass Valorization*, 11, 1737-1753. doi: 10.1007/s12649-018-0504-6
- Yin, J., Yu, X., Wang, K., & Shen, D. (2016). Acidogenic fermentation of the main substrates of food waste to produce volatile fatty acids. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41, 21713–21720. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.094
- Yin, Y., Yang, C., Li, M., Zheng, Y., Ge, C., Gu, J., Li, H., Duan, M., Wang, X., & Chen, R. (2021). Research progress and prospects for using biochar to mitigate greenhouse gas emissions during composting: A review. *Science of the Total Environment*, 798. doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.149294
- Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. (2014). Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 38, 383-392. doi: 10.1016/j.rser.2014.05.038

Yazarlar Hakkında / About Authors

Dr. Hatice YEŞİL | Marmara Üniversitesi |

hatice.yesil[at]marmara.edu.tr | ORCID: 0000-0002-9603-8825

Hatice Yeşil, Marmara Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Çevre Bilimleri Anabilim Dalı'nda araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Lisans (2011), yüksek lisans (2013) ve doktora (2021) derecelerini Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden almıştır. 2023-2024 yılları arasında TÜBİTAK tarafından desteklenen 2219 - Yurtdışı Doktora Sonrası Araştırma Burs Programı Kapsamında Tübingen Üniversitesi (Almanya) Environmental Biotechnology Group laboratuvarlarında doktora sonrası araştırmacı olarak çalışacaktır. Güncel araştırma konuları, sürdürülebilir atık yönetimi, biyo-bazlı teknolojiler ile kaynak geri kazanımı, atıklardan madde geri kazanımı için entegre biyoteknoloji&membran uygulamaları ve atıklardan elde edilen malzemeler ile biyo-bazlı biyoplastik üretimi şeklindedir.

Dr. Hatice YEŞİL | Marmara University |

hatice.yesil[at]marmara.edu.tr | ORCID: 0000-0002-9603-8825

Hatice Yesil works as a research assistant in Environmental Engineering Department of Marmara University. She received her Bachelor's degree (2011), MS degree (2013), and PhD degree (2021) from the Environmental Engineering Department of Marmara University. Between 2023 and 2024, she will work as a post-doc researcher at the Environmental Biotechnology Laboratory of Tübingen University (Germany) within the scope of 2219 - International Postdoctoral Research Fellowship Program for Turkish Citizens supported by TUBITAK. Her current research interests are sustainable waste management, resource recovery through bio-based technologies, integrated biotechnology&membrane applications for material recovery from waste streams, and bio-based bioplastic production using waste-derived materials.

Prof. Dr. A. Evren TUĞTAŞ | Marmara Üniversitesi |

evren.tugtas[at]marmara.edu.tr | ORCID: 0000-0002-9146-7778

A. Evren Tuğtaş, 2001 yılında Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nden lisans derecesini almıştır. Yüksek lisans ve doktora derecelerini, sırasıyla 2005 ve 2007 yıllarında Georgia Institute of Technology, Çevre Mühendisliği'den almıştır. Türkiye'de iki yıl boyunca bir araştırma enstitüsü ve üniversitede çalıştıktan sonra 2009-2010 yılları arasında Queensland Üniversitesi Advanced Water Management Centre'da görev yapmıştır. Şu anda Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde öğretim üyesidir. Güncel araştırma alanları arasında anaerobik çürütme, kaynak geri kazanımı, metal giderimi ve membran geri kazanım prosesleri yer almaktadır.

Prof. Dr. A. Evren TUĞTAŞ | Marmara University |

evren.tugtas[at]marmara.edu.tr | ORCID: 0000-0002-9146-7778

A. Evren Tugtas has received her Bachelor's degree in Environmental Engineering from Marmara University in 2001. She earned her MS and PhD degrees in Environmental Engineering from Georgia Institute of Technology in 2005 and 2007, respectively. After working in a research institute and a university for two years in Türkiye, she worked at the Advanced Water Management Centre at the University of Queensland between 2009 and 2010. She is currently a faculty member of Environmental Engineering at Marmara University, İstanbul, Türkiye. Her current research interests include anaerobic digestion, resource recovery, metal removal, and membrane recovery processes.

Prof. Dr. Barış ÇALLI | Marmara Üniversitesi |
baris.calli[at]marmara.edu.tr | ORCID: 0000-0002-7234-0771

Marmara Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nde profesördür. Doktora derecesini 2003 yılında Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Teknolojisi'nden almıştır. 2006 yılında Marie Curie Avrupa İçi Dolaşım Bursu'nu kazanmış ve Belçika VITO'da atık biyokütleden fermentatif hidrojen üretimi üzerine bir araştırma projesine katılmıştır. 2008 yılından bu yana Marmara Üniversitesi'nde tam zamanlı profesör olarak çalışmakta ve çevre mühendisliği biyoprosesleri, anaerobik çürütme ve biyogaz teknolojisi, kaynak geri kazanımı ve katı atık yönetimi konularında birçok araştırma projesinde yer almaktadır.

Prof. Dr. Barış ÇALLI | Marmara University |
baris.calli[at]marmara.edu.tr | ORCID: 0000-0002-7234-0771

Professor of Environmental Engineering Department of Marmara University in Istanbul, Türkiye. Received his Ph.D. degree in 2003 in Environmental Technology from Bogaziçi University in Istanbul. In 2006, awarded a Marie Curie Intra European Fellowship and participated in a research project in VITO, Belgium on fermentative hydrogen production from waste biomass. Since 2008, working as a full-time professor at Marmara University and has been involved in many research projects on environmental engineering bioprocesses, anaerobic digestion and biogas technology, resource recovery, and solid waste management.