

T.C.
GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Spirulina platensis ile
PİRİNA YAĞININ AĞARTILMASI

BİYOLOJİ BÖLÜMÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

DİDEM GÜN
EYLÜL 2011

T.C.
GAZIANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Biyoloji Bölümü
Yüksek Lisans Tezi

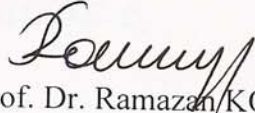
Spirulina platensis ile Pirina Yağının Ağartılması

Danışmanlar
Doç.Dr. Abuzer Çelekli
Doç.Dr. Hüseyin Bozkurt

DİDEM GÜN
EYLÜL 2011

GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLER ENSTİTÜSÜ
BİYOLOJİ ANA BİLİM DALI

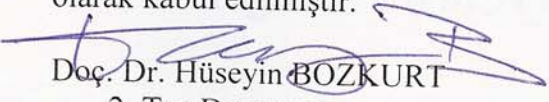
Tezin Adı : *Spirulina platensis* ile Pirina Yağının Ağartılması
Öğrencinin Adı Soyadı : Didem GÜN
Tez Savunma Tarihi : 14 Eylül 2011

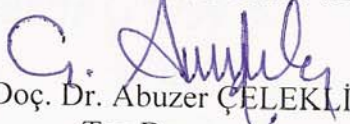

Prof. Dr. Ramazan KOÇ
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.


Prof. Dr. Mehmet ÖZASLAN
Biyoloji ABD Başkanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.


Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT
2. Tez Danışmanı


Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından oy birliği/oy çokluğu ile bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:


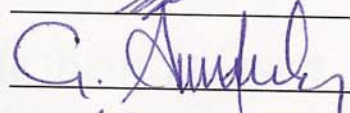
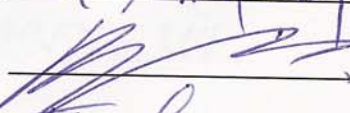
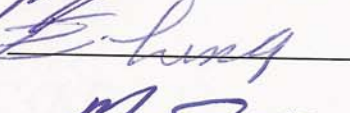

Doç. Dr. Canan CAN

Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Y. Doç. Dr. K. Bülent BELİBAĞLI

Y. Doç. Dr. Erdihan TUNÇ

Öğr. Gör. Dr. Muhittin DOĞAN

*Canımdan Çok Sevdiğim Beni Büyüten,
Emeklerini Esirgemeyen
Annem Şenel Demiröz, Babam Emrah Demiröz
Ve
Kardeşim H. İbrahim Demiröz'e,*

*Bana Her Konuda Destek Olan Sevgili Eşim
Mehmet Said GÜN'e,*

İkinci Ailem Ayten ve Metin GÜN'e

Dualarını Esirgemeyen ANNEANNEME,

VE

*Şu Anda Gökyüzünde Beni İzleyen
CANIM BABAANNEME,*

İTHAFEN...

ÖZET

Spirulina platensis ile PİRİNA YAĞININ AĞARTILMASI

GÜN, Didem

Yüksek Lisans Tezi, Biyoloji Bölümü

Tez Yöneticisi: Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

Eylül 2011, 52 sayfa

Bu çalışmada, mavi-yeşil alglerden *Spirulina platensis* kullanılarak, pirina yağının ağartılması araştırılmıştır. Denemelerde başlangıç pH düzeylerinin (2, 3, 4 ve 5), sıcaklık seviyelerinin (30, 50 ve 70 °C) ve biyokütle ağırlıklarının (2, 4, 8 ve 12 g/l) pirina yağının renk giderimi üzerine etkileri araştırılmıştır. FTIR-ATR spektroskopisi ile adsorbentin doğal ve pirina yağının pigment yüklü yüzey yapısı karakterize edilmiştir. Pirina yağının ağartılma miktarı pH 2'de en fazla olmuştur. Adsorbent miktarı azaldığı zaman, birim alg başına düşen renk giderim miktarı da artmıştır. Ancak pirina yağının % renk gideriminin adsorbent konsantrasyon miktarı arttıkça arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon miktarı sıcaklığın artması ile azalmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir. Sonuç olarak, bu adsorbentin, pirina yağı ağartımında önemli bir potansiyele sahip olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Adsorpsiyon, *Spirulina platensis*, Pirina yağı

ABSTRACT

TREATMENT OF OLIVE POMACE OIL WITH *Spirulina platensis*

GÜN, Didem

M.Sc. in Biology Department

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abuzer ÇELEKLİ

September 2011, 52 pages

In this study, process of Treatment of olive-pomace oil by using *Spirulina plantensis* has been investigated. In the tests, the effects of initial pH (2, 3, 4, and 5), temperature values (30, 50, and 70 °C), and biomass value (2, 4, 8, and 12 g/l), on removal of olive pomace oil colour have been investigated. The surface properties of natural and pigment of pomace oil loaded adsorbents were characterized by use of FTIR-ATR spectroscopy. It has been ascertained that the amount of pomace olive oil bleaching is maximal at pH 2. When the amount of adsorbent reduced, the amount of colour for unit algae ascended. However, it was seen that percentage colour removal of pomace oil increased with increasing concentration of adsorbent. Results, it indicated that this adsorbent has a significant potential for olive-pomace oil bleaching.

Key words: Adsorption, *Spirulina plantensis*, olive-pomace oil

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve çalışmamız süresince bana her konuda destek veren Sayın Hocam Doç. Dr. Abuzer ÇELEKLİ'ye,

Bana her konuda yardımcı olan Sayın Hocam Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT'a,

Sayın Bölüm Başkanım Prof. Dr. Mehmet ÖZASLAN' a,

Sayın Prof. Dr. Ahmet KAYA ve Prof. Dr. Fahrettin GÖĞÜŐ'e,

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Gaziantep Üniversitesi Rektörlüğü'ne, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na ve Gıda Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1	Dünyada ülkeler bazında sofralık zeytin üretimi.....	3
Şekil 1.2	Dünyada zeytinyağı üretimi.....	5
Şekil 1.3	Türkiye’de zeytin üreten bölgeler.....	6
Şekil 1.4	<i>Spirulina platensis</i> 400x büyütmeyle mikroskoptaki görünümü.....	14
Şekil 1.5	<i>S. platensis</i> ’in üretim tesisi.....	16
Şekil 3.1	Absorpsiyon sırasında izlenen yöntemler.....	23
Şekil 4.1	<i>S. platensis</i> ’in (a) doğal ve (b) pıralalı FTIR analizi.....	26
Şekil 4.2	<i>S. platensis</i> ’in 30 °C ‘de pH değişimine bağlı olarak pırına üzerindeki renk gideriminin etkisi	28
Şekil 4.3	<i>S. platensis</i> ’in 50 °C ‘de pH değişimine bağlı olarak pırına üzerindeki renk gideriminin etkisi	30
Şekil 4.4	<i>S. platensis</i> ’in 70 °C’de pH değişimine bağlı olarak pırına üzerindeki renk gideriminin etkisi	32
Şekil 4.5	<i>S. platensis</i> ’ in belirli adsorbent miktarlarında 30 °C’de pırına yağı % renk giderimi (ağartma) üzerine etkisi.....	34
Şekil 4.6	<i>S. platensis</i> ’in belirli adsorbent miktarlarında 50 °C’de pırına yağı % renk giderimi (ağartma) üzerine etkisi.....	36
Şekil 4.7	<i>S. platensis</i> ’in belirli adsorbent miktarlarında 70 °C’de pırına yağı % renk giderimi (ağartma) üzerine etkisi.....	38
Şekil 4.8	<i>S. platensis</i> ’in sıcaklık artışına bağlı olarak % renk gideriminin (ağartma) zamana bağlı değişimi.....	40

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1 <i>Spirulina platensis</i> ve bazı diğ�er gıda maddelerinin protein miktarları.....	15
Tablo 4.1. <i>Spirulina platensis</i> ile 30° C’de pirina yağıının renk giderim yüzdesi.....	29
Tablo 4.2. <i>Spirulina platensis</i> ile 50° C’de pirina yağıının renk giderim yüzdesi.....	31
Tablo 4.3. <i>Spirulina platensis</i> ile 70° C’de pirina yağıının renk giderim yüzdesi.....	33
Tablo 4.4. Adsorbent miktarına bağılı olarak renk giderim miktarı.....	35
Tablo 4.5. Adsorbent miktarına bağılı olarak renk giderim miktarı.....	37
Tablo 4.6. Adsorbent miktarına bağılı olarak renk giderim miktarı.....	39

SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ

ANOVA	Varyans analizi
C_{eq}	Denge anında renk değişimi (mg/l)
C_t	t zamanda çözeltideki renk düzeyi (Abs/l)
C_o	Başlangıç renk düzeyi (Abs/l)
FTIR	Frouier Transform Infrared Spectrum
pH_f	Çözeltinin son pH düzeyi
pH_{syn}	pH sıfır yük noktası
pH_i	Çözeltinin başlangıç pH düzeyi
V	Adsorbsiyon çözelti hacmi (l)
UZK	Uluslararası Zeytinyağı Konseyi
ZAE	Zeytin Araştırma Enstitüsü
TÜGEM	Tarımsal Üretim Ve Geliştirme Genel Müdürlüğü
KOİ	Kimyasal oksijen ihtiyacı
EDTA	Etilen diamin tetra asetik asit

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
TABLolar DİZİNİ	vi
SİMGE VE KISALTMALAR-SEMBOLLER DİZİNİ	vii
BÖLÜM 1: GİRİŞ	1
1.1. Zeytinyağı.....	3
1.2. Karasu	7
1.3. Pirina.....	9
1.4. Pirina Yağı.....	10
1.5. <i>Spirulina platensis</i>	11
BÖLÜM 2: ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	18
BÖLÜM 3: MATERYAL VE METOD	21
3.1. <i>Spirulina platensis</i> Kültürü Besi Ortamı	21
3.2. Adsorbentlerin Hazırlanması	21
3.3. Adsorbentlerin Karakterizasyonu	22
3.4. Pirina Yağı.....	22
3.5. Pirina Yağının Ağartılması.....	22
3.6. İstatistiksel Yöntemler	24

BÖLÜM 4: BULGULAR VE TARTIŞMA	25
4.1. FTIR Analizi.....	25
4.2. Başlangıç pH düzeyinin (pH _i) Etkisi	28
4.3. Adsorbent Konsantrasyon Etkisi	34
4.4. Sıcaklığın Etkisi.....	39
BÖLÜM 5: SONUÇLAR.....	42
BÖLÜM 6: ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR	44

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Türkiye nüfusunun her geçen yıl hızla artması, özellikle köyde yaşayan, geçim kaynağı tarımsal ürün olan insanları yeni arayışlara yönlendirmektedir. Tarımsal alanların artışının veya azalışının bir planlama dâhilinde olmaması tarımı olduğu kadar diğer sektörleri de ilgilendirmektedir. Bu yönelimlerden en çok tercih edileni daha kurak topraklarda yetişebilen ve daha çok verim alınabilen zeytin üretimidir.

Zeytin, beyaz bir güvercinin Nuh'un gemisine tufan sonrası canlılık belirtisi olarak, ağzında zeytin dalı ile dönmesi nedeniyle, yüzyıllardır barışın simgesi kabul edilmektedir. Bölgede yürütülen bir araştırmada deniz seviyesinden bin metre yükseklikte zeytin ağacı bulunması, Cudi ve Gabar Dağlarında bol miktarda yabancı zeytin ağaçlarının olması, Nuh'un gemisinin Ağrı Dağına değil, Cudi Dağına konduğu rivayetini güçlendirmektedir (Özkaya vd., 2008). Zeytinin bu sahalarda değişik amaçlarla yaklaşık 4000 yıldır yetiştirildiği de bilinmektedir (Villalobos vd., 1995; Terral ve Durand, 2006).

Oleaceae familyası, *Olea* cinsinin bir türü olan zeytinin (*Olea europaea* L.) anavatanı, Güneydoğu Anadolu Bölgesi'ni de içine alan Yukarı Mezopotamya ve Güney Ön Asya'dır (Heywood, 1978).

Zeytinin yayılışı Ege adalarından Yunanistan, İtalya, Fransa ve İspanya'ya kadar uzanmış ve buradan da Kuzey Afrika'ya geçmiştir. Yine Güney Anadolu yoluyla, Suriye, Mısır, Fas'a kadar uzanarak bütün Akdeniz kıyılarını sarmıştır.

Üçüncü bir kol olarak da Afganistan ve Pakistan'a kadar uzanmıştır. İspanya ürettiği sofralık zeytinin yaklaşık % 40'ını, Yunanistan % 35'ini, Fas % 75'ini ihraç edebilirken, Türkiye ancak % 14'ünü ihraç edebilmektedir. Fas ürettiği sofralık zeytini dökme olarak ihraç ettiği için ihracatta dünya sofralık zeytin pazarına İspanya ve Yunanistan'ın hakim olduğu ifade edilebilir (Tunalıoğlu, 2003). Dünya'da

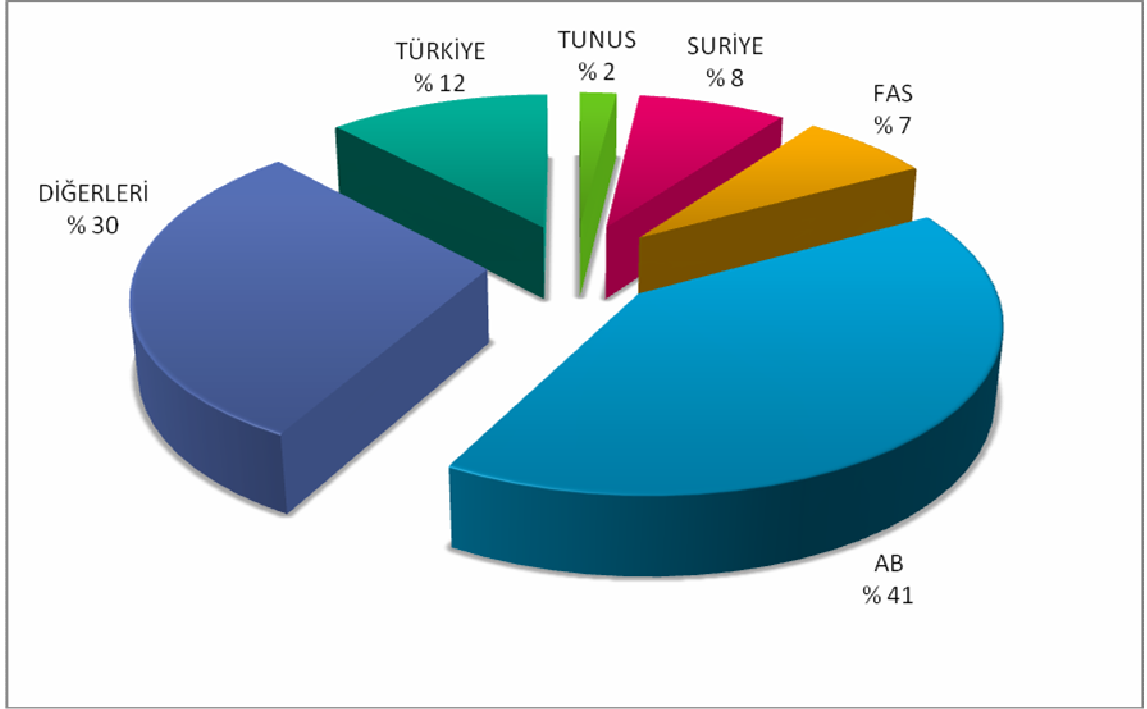
mevcut 810 milyon zeytin ağacının yaklaşık % 97'si Akdeniz ülkelerinde, diğer kısmı Latin Amerika ülkeleri, Güney Afrika, Avustralya ve ABD'de bulunmaktadır.

Dünya'da Akdeniz havzası iklim özelliklerini gösteren yaklaşık 40 ülkede, toplam 7.664.209 hektar alanda, 17.792.831 ton dane zeytin üretilmektedir. Zeytin ham olarak tüketilemediği için işlenmektedir. Bu nedenle üretici ülkelerin dane zeytin miktarları yağlık ve sofralık olarak değişim göstermektedir (Tunalıoğlu, 2009). Zeytin, dünya üzerinde orta kuşakta ve Akdeniz İklimi'nin görüldüğü yerlerde doğal olarak yetişir (Sönmez, 1996).

Türkiye'de yaklaşık 600 bin hektara yakın alanda 90 milyon meyve veren, 9 milyon meyve vermeyen olmak üzere toplam 99 milyon zeytin ağacı bulunmaktadır (Tunalıoğlu, 2003).

Türkiye % 12'lik zeytin üretim payı ile dünyada 4. sırada, % 7'lik üretim alanı ile tüm ülkeler arasında 5. sırada yer almaktadır. Bu sonuçlarda en büyük payı Akdeniz Bölgesi ve Marmara Bölgesi üstlenmektedir. Ancak ihraç gücümüz yetersiz olduğu için yeteri kadar ihraç yapılamamaktadır (Saraçoğlu, 2001).

Şekil 1.1' de görüldüğü üzere, dünyada sofralık zeytin üreten önemli ülkeler İspanya, Türkiye, ABD, Fas, Yunanistan, Suriye ve İtalya'dır. Türkiye dünya sofralık zeytin üretiminde ikinci, siyah zeytin üretimde birinci sıradadır. Dünya ihracatında İspanya ve Fas lider konumda bulunmaktadır, bu ülkeleri Türkiye ve Yunanistan izlemektedir (Tunalıoğlu, 2006).



Şekil 1.1. Dünyada ülkeler bazında sofralık zeytin üretimi (UZK, 1990-2006 yılları arası).

Uluslararası standartta kültüre alınmış zeytin çeşitlerinin istenilebilecek olgunlukta hasat edilen temiz, sağlam meyvelerinin belirli teknik usullerle acılığı giderilmiş sofralık zeytin olarak değerlendirilebilmesi için içindeki “oleuropein” denilen acılık maddesinin bitkiden uzaklaşması gerekir.

Kullanımına izin verilen katkı maddeleri ile birlikte veya sade olarak ambalajlanmış yeme olgunluğu kazanan zeytin daneleri olarak tanımlanmakta ve siyah, yeşil, rengi dönük olarak sınıflandırılmaktadır (Tunalıoğlu vd., 2006).

1.1. Zeytinyağı

Zeytin ağacının en önemli ürünü olan zeytinyağı insanoğlu tarafından “Sıvı Altın” olarak nitelendirilmiş, önceleri sadece yakıt olarak kullanılırken, daha sonra insan beslenmesindeki vazgeçilmez yerini almıştır. Zeytin, meyvesinin (yağlık zeytinin) preslenmesi ile elde edilen, bitkisel yağlar içerisinde fiziksel yöntemlerle doğal olarak üretilebilen tek yağdır. Zeytinyağı herhangi bir kimyasal işlemle geçirilmeden üretilebildiği için tüketilirken de vitamin varlığını, temel yağ asitlerini ve diğer besleyici önemdeki naturel maddeleri muhafaza edebilme özelliğine sahiptir (Tunalıoğlu vd., 2003).

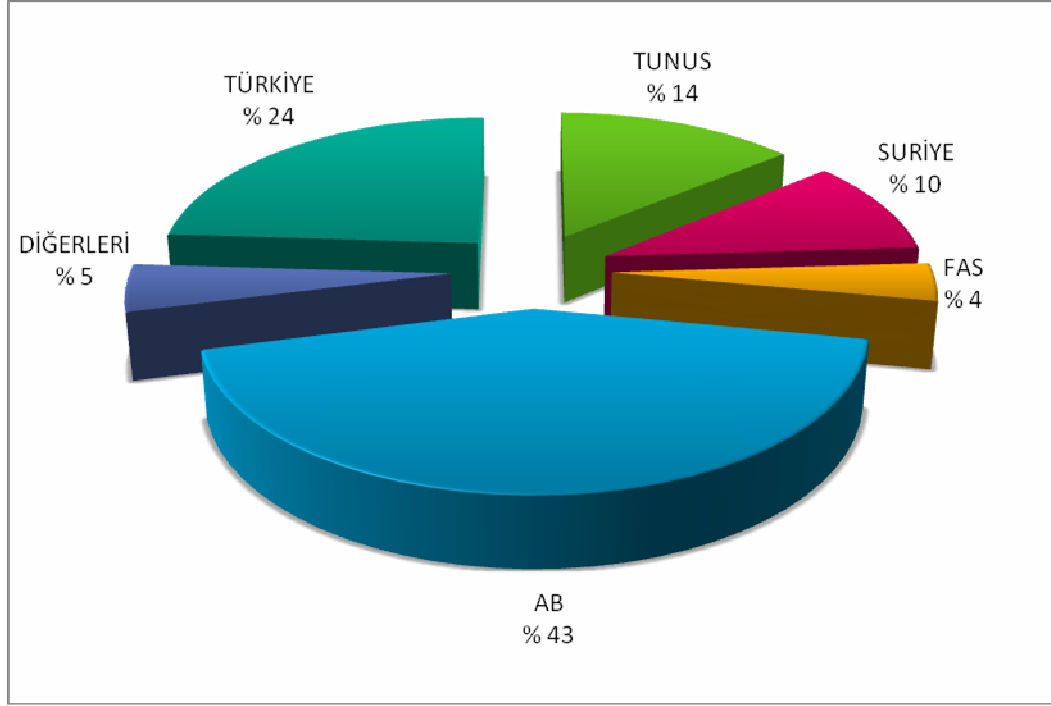
Zeytinyağı, *Olea europea* türü zeytin ağaçlarından uygun koşullarda hasat edilerek depolanan zeytinlerden fiziksel yöntemlerle elde edilen, hiçbir kimyasal işlem görmeden gıda olarak tüketilebilen tek bitkisel sıvı yağdır. Ancak yüksek oranda serbest yağ asitleri içeren, renk ve bulanıklık özellikleri nedeniyle doğal olarak tüketilemeyen natürel zeytinyağlarının doğal trigliserit yapısında değişikliğe yol açmayan yöntemlerle rafine edilerek tüketime sunulmaları gerekir (Gracian, 1968).

Zeytinyağı kalitesinin, içerdiği yağın asitliğine ve lezzetine bağlı olduğu, yağ asitliğinin ise zeytin çeşidi, kalitesi ve hasat zamanıyla ilişkili olduğu, lezzetinin de bunlara ek olarak hasat yöntemleri ve zeytinin yetiştirildiği bölgenin iklimine bağlı olduğu belirtilmiştir. Yağ renginin aromayı etkilemediği ve kalitede belirleyici unsur olmadığı ancak iyi kalitede zeytinyağlarının renginin açık sarıdan yeşilimsiye değiştiği açıklanmıştır. Toprağın işlenmesinden hasada, zeytinliklerin bakımından zeytinin işlenmesi ve nakliyesine kadar olan birçok süreç zeytin meyvesini ve yağ kalitesini doğrudan etkilemektedir (Sıbbett vd., 1994).

Bitkisel sıvı yağlar, elde edildikleri tohum ya da meyvenin çeşidine bağlı olarak ya da doğal olarak tüketilebilirler, ya da tüketilebilmeleri için rafine edilmeleri gerekir. Ancak, rafinasyon sırasında yağa uygulanan teknolojik işlemler, yağın bünyesinde istenmeyen bazı değişikliklere de neden olabilmektedirler (Bayaz, 1992).

Zeytinyağı üretimi çoktan aza doğru sırasıyla İspanya, İtalya, Yunanistan, Tunus, Türkiye, Suriye, Fas ve Portekiz gibi Akdeniz'i çevreleyen ülkelerde toplanmıştır (Şekil 1.2). Akdeniz bölgesinde bulunan adı geçen bu sekiz ülke, dünya zeytinyağı üretimini % 90'dan fazlasını tek başına sağlamaktadır.

Türkiye'nin 2004–2008 yılları arasında yıllık zeytinyağı üretimi ortalama 145.000 ton olup, Türkiye dünyanın altıncı büyük üreticisidir (Öztürk vd., 2009).

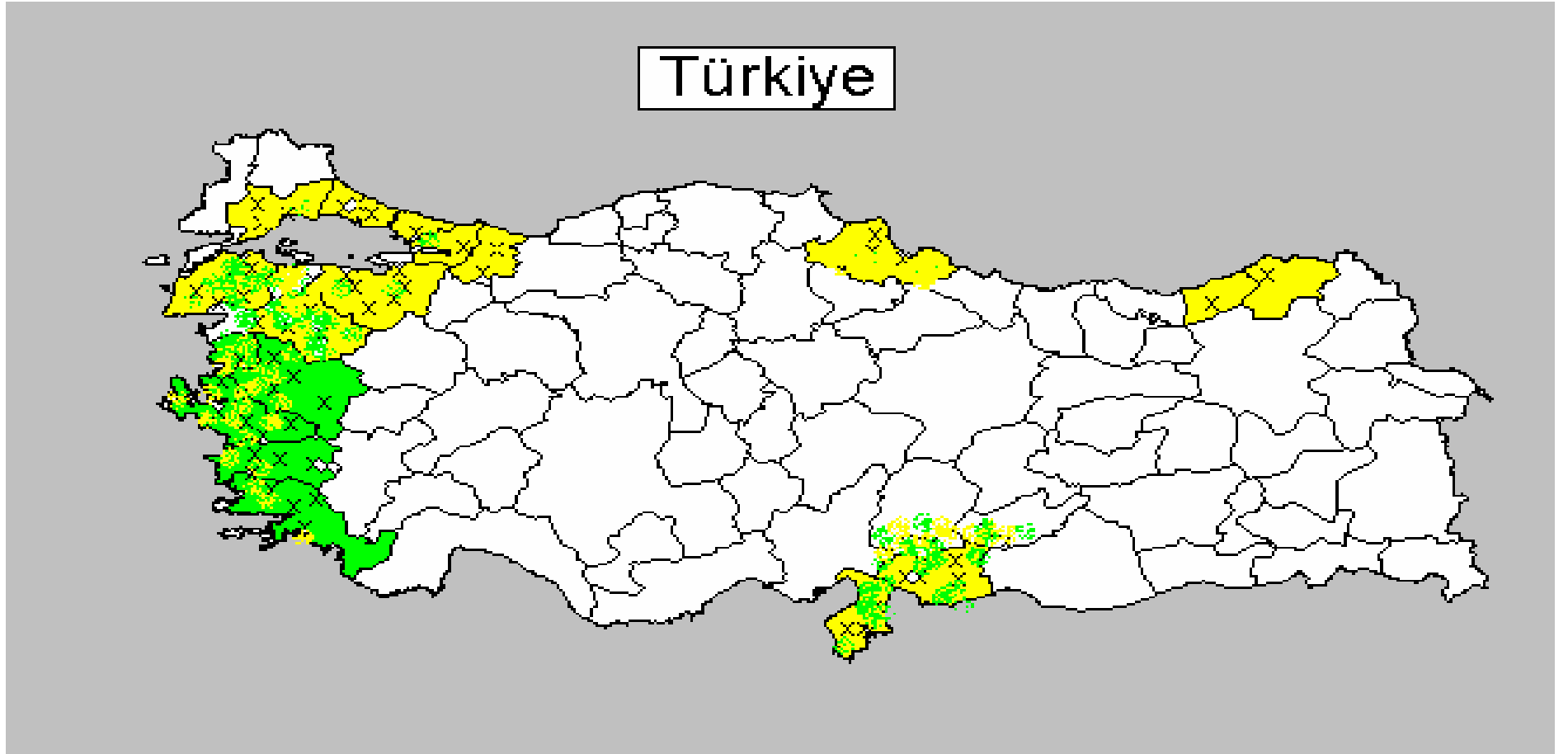


Şekil 1.2. Dünyada zeytinyağı üretimi (UZK, 1990-2006 yılları arası).

Dünya’da en fazla üretilen yağlar sırası ile % 28 soya yağı , % 21 palm (hurma) yağı % 14 koza yağı tüketilirken, % 3 ile zeytinyağı en az tüketilen bitkisel yağlar grubunda yer almaktadır (Tunalıoğlu, 2003). Artan sağlık bilinci ve doğal yollarla üretilmiş gıdalara talep nedeniyle, birçok ülke, zeytinyağının önemini kavrayarak, sofralarında bu ürüne daha fazla yer vermeye başlamıştır. Bunun yanı sıra, artan gelir düzeyi ve yükselen hayat standartları da zeytinyağı için yeni pazarların açılmasına yol açmıştır (Göksu, 2000).

Zeytinyağı temel olarak trigliseritlerden (% 98-99) ve minör bileşikler olarak bilinen gliserid formunda olmayan bileşiklerden (% 0,5-1) meydana gelmektedir (Boskou, 1996).

Şekil 1.3’de görüldüğü gibi, ülkemizde bulunan zeytin ağacı sayısının % 24,4’ü Marmara Bölgesinde ve bu bölgedeki zeytin ağaçlarının % 37,4’ü Bursa ilinde bulunmaktadır (Kutkan, 2002).



Şekil 1.3. Türkiye’de zeytin üreten bölgeler (Tunalıoğlu vd., 2006). Yeşil renkli alan: zeytinin en çok yayılım gösterdiği alan; sarı-yeşil renkli alan: zeytinin orta derecede yayılım gösterdiği alan; sarı alan: zeytinin en az yayılım gösterdiği alan.

Türkiye ekonomisinde önemli yer tutan zeytin ve zeytinyağı endüstrisi, gerek zeytinyağı olarak gerekse sofralık zeytin olarak beslenme zincirinin önemli halkasını teşkil etmektedir (Kavaklı, 2002).

Türkiye’de zeytinyağı tüketimi Türk halkının gerek fiyat, gerekse alışkanlıkları nedeniyle istenilen düzeyde değildir. Tüketim adeta üretim bölgeleriyle sınırlı kalmaktadır. Zeytinyağında kişi başına tüketim diğer önemli üretici ülkelerde 10 kg ile 20 kg arasında değişirken, Türkiye’de yıllara göre 800 gr ile 1 kg arasında değişmektedir (Tunalıoğlu vd., 2006) .

Yıllar tüketim (kg) olduğunu göstermiyorsa da, son on yıllık dönemde Türk tüketicisinin de zeytinyağı konusunda bilinçli olduğu ve bu bilinçlenmenin her geçen gün arttığını ifade etmek mümkündür (Tunalıoğlu vd., 2003).

1.2. Karasu

Zeytinlerin yağa işlenmesinden elde edilen koyu kırmızı renkli, organik ve mineral maddeler bakımından zengin, asidik nitelikte, miktarı kullanılan yağ çıkarma sistemine bağlı olarak değişen sıvı alt üründür (Çıtak, 2006). Diğer bir deyişle zeytinden yağ çıkarma işlemi sırasında açığa çıkan sulu atık kısımdır. Geleneksel presleme yöntemiyle 100 kg zeytinden 50 kg karasu elde edilirken bu miktar sürekli üretim prosesinde santrifüj yönteminin kullanılmasıyla 110 kg’a kadar çıkabilmektedir (Vitolo vd., 1999).

Zeytinyağı endüstrisinden kaynaklanan ve karasu olarak nitelendirilen atık su, gerek içerdiği yüksek miktardaki yağlardan gerek yüksek miktardaki kimyasal oksijen ihtiyacından (KOİ), gerekse düşük moleküler ağırlıklı fenolik maddeler nedeniyle arıtılabilirliği güç olan atık sulardır (Oukili vd., 2001).

Zeytinyağı sektörünün gelişmesiyle üretimin yaygın olduğu Akdeniz ülkelerinde, karasuyun içeriği, arıtımı ve değerlendirilmesi konularında yapılan çalışmalar ön plana çıkmıştır. Karasu, koyu renkli, kötü kokulu, bulanık, askıda katı madde içeriği olan, yüksek organik yüke sahip bir yapıdadır ve fenolik maddeler içermektedir (Bubba vd., 2004).

Zeytinyağı sıkma teknolojisine bağılı olarak oluşan sıvı atık kısmı değişmekle birlikte genel olarak 1 ton zeytin için 1 ton sıvı atık ya da karasu oluştuğu söylenebilir (Beccari vd., 1996).

Karasu denilen madde aslında kara değil, sadece zeytin meyvelerinden zeytinyağı elde edilirken, ılık suyla yağın sürüklenmesi ve baskı sırasında kullanılan suyun havada okside olarak kararmasıyla oluşan zararlı bir üründür. Bu suyun aktığı bölgelerde oksijen azalırken canlılar da azalmaktadır. Dünya zeytinyağı retiminde İspanya, İtalya, Yunanistan gibi Akdeniz lkeleri başı çekmektedir. Ancak, retim prosesi sonrasında açığa çıkan ve yüksek kirletici özelliklerine sahip olan karasu, bu ülkeler için acilen zm gereken bir sorundur.

Karasu; organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksek olan bir atıktır. Bu nedenle, karasuyun arıtımı ve bertaraf edilmesi, önemli vre problemleri arasında yer almaktadır. Yüksek kirlilik içeren karasuyun arıtımı için pek çok arıtma yöntemi geliştirilmiş ve denenmiştir. Ancak karasuyun vreye verilecek seviyeye gelene kadar birkaç kademedен oluşan, hem fiziksel-kimyasal, hem de biyolojik arıtma ünitelerinden ve proseslerinden geçirilmesi gerekmektedir (şengül vd., 2003). Bileşimi, içerisindeki yağ ve etrafa yaydığı koku sebebiyle vre açısından önemli bir kirlilik potansiyeli oluşurmaktadır. Bu karasuların bilinçsizce gl, akarsu ve denizlere verilmesi, vreye son derece zararlıdır. Bu nedenle, zeytinyağı üretimi sırasında oluşan karasuyun ve pirinanın vreyi kirletmeden arıtımı ve bertaraf edilmesi Türkiye açısından çok önemli bir problem oluşurmaktadır. Türkiye'nin Avrupa Birliği'ndeki zeytinyağı üreticisi ülkelerle rekabetinde gelecekte büyük bir engel teşkil edecektir.

Zeytinyağı endüstrisi atık suları, üretim yapıldığı ülkelerde çok uzun zamandan beri önemli bir kirlilik kaynağı olmuştur. Ancak, retim son 35 yılda önemli lde artması, üretim yapılan işletmelerin kk ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış olması, atık suların direk olarak toprağa veya yeraltı suyuna boşaltılması nedeniyle vresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu nedenle günümüzde karasuyun arıtımına veya alternatif değerlendirme yollarına verilen önem, geçmişe göre giderek artmıştır (Rozzi ve Malpei, 1996).

Karasuyun kirletici etkisinin yok edilmesi veya azaltılması için bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış, farklı arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Karasuyun arıtımı ve bertaraf edilmesi amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaşma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etmek, fizikokimyasal arıtma, kimyasal arıtma, aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma, karasu çamurunun stabilizasyonu, fermantasyona tabi tutularak değerli son ürünlere dönüştürme, tek hücre proteini elde etmek, buharlaştırmak, membran prosesler ile arıtmak, bugüne kadar karasu arıtımında ve bertaraf edilmesinde uygulanan yöntemler olarak sıralanabilir (Kasırga, 1988).

Zeytin karasuyunun alıcı ortama verilmesi sonucu alıcı ortamları doğrudan olumsuz etkilemektedir. Zeytin karasuları, yağ içerikleri nedeniyle alıcı ortamlarda su yüzeyine yayılmaktadırlar. Bu da suyun oksijen alımını ve güneş ışığı geçişini azaltarak alıcı ortamdaki flora ve faunanın normal gelişimini engellemektedir. Ayrıca zeytin karasuyu, yüksek organik madde içeriği nedeniyle çözülmüş oksijenin tüketilmesine neden olmaktadır (Durucan ve Gördük, 2002).

Karasuyun arıtımı için birçok ülke özellikle İspanyollar ve İtalyanlar önemli araştırmalar yapmışlar ve her yerde uygulanabilecek bir arıtma metodu henüz ortaya koyamamışlardır. Yurdumuzda da hem Çevre ve Orman Bakanlığı, hem de zeytin üreticileri zeytin karasuyunun arıtımına yönelik araştırmalar sürdürmektedirler. Ancak henüz istenen bir sonuca ulaşamamıştır.

1.3. Pirina

Zeytinler mekanik olarak yağa işlendiklerinde meydana çıkan katı alt ürünü pirina olarak adlandırılır (Çıtak, 2006). Bir başka deyişle, zeytinin yağı çıkarıldıktan sonra geriye kalan çekirdek, kabuk ve posadan oluşan bir yan üründür (Albuquerque vd., 2004). Bu yan ürünler arasında yer alan yağlı pirina, ya da diğer bir adı ile yağlı zeytin küspesi önemli bir zeytin yan ürünüdür. Pirina, içerisinde yağ dahil olmak üzere; su, çekirdek ve pulp kısımlarından oluşmaktadır (Tunalıoğlu vd., 2006).

Zeytinden elde edilecek pirina ve pirina yağı miktarları her ne kadar zeytinin yetiştirme tekniğine, iklim, toprak, çeşit özelliğine zeytinin işleyiş şekillerine ve

uygulanan teknolojik işlemlere bağlı ise de genellikle zeytinyağı fabrikalarında üretilen zeytinyağı miktarının iki katı ağırlıkta pirina elde edilmektedir.

Günümüzde yağların arıtımında en yaygın kullanılan yöntem kimyasal rafinasyon sistemidir. Bu sistemde nötralizasyon ve renk giderimi basamaklarında kullanılan kimyasallar çevreyi ikincil atıklarla daha da kirletmektedirler. Ayrıca yüksek asitli yağın nötralizasyon işlemi esnasında yağ kaybının olması en önemli sorunlardan biridir. Diğer taraftan ise yağın bünyesinde kaldığı bilinen poliaromatik hidrokarbonlar yağdan uzaklaştırılmadığından sağlıksız ürünler elde edilmektedir.

Zeytinyağı fabrikalarının tipi ve işleyiş biçimleri, her ne kadar pirinanın içeriğini değiştiriyorsa da yağlı pirina ortalama % 5–8 yağ ve % 20–30 nem içermektedir. Böylece 100 kg pirinadan ortalama 6–8 kg pirina yağı, 60–70 kg yağsız kuru pirina elde edilmektedir.

1.4. Pirina Yağı

Pirina yağı, kendine has kokusu olan koyu yeşil renkli bir yağdır. Kimyasal olarak, asit bileşimi bakımından zeytinyağına oldukça benzemekte fakat daha fazla miktarda sabunlaşan maddelere ve serbest yağ asitlerine sahip olmaktadır (Tunalıoğlu vd., 2006). 100 kg zeytinden ortalama 15–22 kg zeytinyağı, 5–45 kg pirina, 100 kg pirinadan ise, ortalama olarak 6–7,5 kg pirina yağı 60–70 kg kuru pirina elde edilmektedir. Elde edilen pirina yağı, pirinanın hemen işlenmesi ve çıkan yağın rafine edilmesi şartıyla ancak yemeklik olarak kullanılabilir.

Zeytin pirinasının çözücülerle işleme tabi tutulması sonucu elde edilen yağa pirina yağı denir. Ham pirina yağının asitlik derecesi oldukça yüksek, duyuşal özellikleri (rengi, kokusu ve tadı) çok kötü ve istenmeyen birçok bileşeni bünyesinde bulundurmaktadır. İnsan tüketimi veya teknik amaçlar kullanılması açısından sonuçta rafine edilmesi tasarlanan pirina yağıdır (Çıtak, 2006).

Dünya zeytinyağı üretiminde söz sahibi ülkeler olan AB'nin büyük üretici ülkeleri, pirina yağı üretiminde de söz sahibidirler. İspanya, dünya yemeklik pirina yağı üretiminde % 70, İtalya % 15, Yunanistan % 11, Portekiz % 3 ve Tunus ise % 1 pay almaktadırlar.

Türkiye’de yıllara göre değişmekle birlikte üretilen zeytinyağının 1/9’u kadar pirina yağı üretilmektedir. Bu oran diğer gelişmiş ülkelerden farklılık göstermemekle birlikte asıl olan üretilen yağın kalitesindeki sorunlardır (Tunalıoğlu vd., 2006). Türkiye’de üretilen pirina yağı; hammadde ve teknolojiye kaynaklanan nedenlerle yemeklik kalitede olamamaktadır. Pirina yağı üretim miktarı, zeytinyağı eldesinden sonra elde edilen ikincil bir yağ olduğu için, zeytinyağı üretimi ile doğrudan ilişkilidir.

Sonuç olarak üretilen pirina yağı yemeklik kalitede olabilmektedir. Önemli zeytinyağı üreticisi AB ülkeleri, ABD gibi bazı dış pazarlara zeytinyağından önce yemeklik pirina yağı ile girmektedirler. Çünkü yemeklik pirina yağının tadı hafif, fiyatı ucuz ve dahası zeytinyağı tüketim alışkanlığı açısından zeytinyağı türevi olan bir yağdır (Tunalıoğlu, 2004).

1.5. *Spirulina platensis*

Algler dünya üzerinde 1,5 milyar yıldan daha fazla süredir bulunmaktadır. Mavi–yeşil algler fotosentetik organizmalar olup, doğada tatlı sulardan, tuzlu sulara kadar hemen hemen bütün sucul sistemlerde bulunmaktadırlar (Lee, 2005). Sucul sistemlerde mikro algler büyük çeşitlilik göstermektedirler (John vd., 2002; Çelekli, 2006).

Çalışmada kullanılan mavi–yeşil algin taksonomik sınıflandırılması aşağıda gösterildiği gibidir.

Domain:	Prokaryota
Alem:	Bacteria
Şube:	Cyanobacteria
Sınıf:	Cyanophyceae
Takım:	Pseudanabaenales
Familya:	Pseudonabaenaceae
Cins:	<i>Spirulina</i>
Tür:	<i>Spirulina platensis</i> (Geitler, 1925)

Fotosentez yetenekleri ile besin zincirinin ilk basamağında yer alan algler, su kirliliği tayininde biyoindikatör olarak da kullanılmaktadırlar. Ayrıca, ortamın fiziksel ve kimyasal değişimlerine paralel olarak alglerin tür çeşitliliği ve yoğunlukları da değişmektedir. Önemli ekolojik rollere sahip olan algler hemen hemen bütün habitatlarda yaşayabilmektedir. Her türün ayrı ekolojik ihtiyaçları olduğu gibi bazı türler geniş yayılış (kozmpolit) gösterirler ve ekstrem koşullarda yaşayabilen türleri de vardır (Lee, 2005).

Algler dünyada sucul ekosistemlerin su kalitesi tayininde gösterge tür olarak yaygın kullanılmakta ve bu ekosistemlerin devamında son derece önemli rol oynamaktadırlar (Abranthes vd., 2006).

Bu organizmalar biyoteknolojide gıda sektöründe, eczacılıkta, ziraatta, çevre ve diğer birçok alanda kullanılmaktadır (Lüring, 2003). Yakın geçmişte, birçok alg türü istenmeyen maddelerin arıtım potansiyeli nedeniyle atık sulardaki boya, metal, tuzlar ve diğer maddeleri arıtmak için kullanılmıştır (Rangsayatorm vd., 2002; Çelekli vd., 2009).

Alglerin içerdiği protein, karbonhidrat ve lipit gibi organik bileşikler türden türe farklılık göstermektedir. Organik bileşikler, farklı karboksil, hidroksil, sülfat, fosfat ve amino gibi fonksiyonel gruplar içermektedir. Bu fonksiyonel gruplar adsorpsiyon işleminde önemli rol oynamaktadır. Her alg türü farklı hücre duvar özelliğine sahip olduğu için atık suların arıtımında etkinlikleri farklı olmaktadır (Borowitzka, 1992; Çelekli vd., 2009a).

Mikroorganizmaların hücre duvarının yapısı genellikle polisakkaritler, protein ve lipitlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin yapısında karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, fosfat, amino grup ve imidozal gibi fonksiyonel gruplar, boya ve metal iyonlarını bağlamaktadır (Aksu, 2005; Crini, 2006).

Yeryüzünde tanımlanan yüz binlerce alg türü olmasına rağmen (John vd., 2002; Çelekli vd., 2007), sadece onlarca alg türü atık sulardan istenmeyen maddelerin arıtımında kullanılmıştır (Aksu ve Tezer, 2005; Çelekli vd., 2009a).

Boyaların alg tarafından uzaklaştırması iki türlü olmaktadır; birincisi canlı hücre tarafından boyanın hücreye aktif olarak alınması olan biyoakümülyasyon; ikincisi ise

ölü biyokütle tarafından pasif olarak boyanın alınmasını içeren biyosorbisyonudur (Çelekli vd., 2009a).

Mikro alg ve siyanobakteriler dünyanın birçok bölümünde gıda maddesi, besin katkısı ve hayvan besini olarak kullanılmaktadır (Anupama, 2000; Belay vd., 1997). Tarihte Afrika'daki Chad Gölü'nün yakınlarında yaşayan insanlar ve Meksika'daki Texcoco Gölü'nün yakınlarında yaşayan Aztekler, bu göl sularından *Spirulina platensis*'i hasat etmişler ve kuruttuktan sonra yiyecek olarak kullanmışlardır. Bu mikroorganizmalar buradaki göl sularının optimum pH ve yüksek karbonat içermesi nedeniyle doğal olarak yetişmektedirler (Belay vd., 1997; Vonshak vd., 1983).

S. platensis, dünyada biyolojik ürünlerin ve sağlıklı gıdaların gündeme geldiği son yıllarda kullanıma girmiş olmakla birlikte çok eski yıllardan beri gıda olarak tüketilen bir mikro algdır. İspanyol tarihçi Hernandez, 1513'de yazdığı kitabında Texcoco gölü kıyısında yaşayan Aztekler'in "tekuitlatl" adını verdikleri *Spirulina*'yı besin olarak kullandıklarını bildirmiştir (Ortega, 1972).

S. platensis ilk kez 1827'de Turpin tarafından izole edilmiştir (Cifferi, 1983). *S. platensis* (Gom.) Geitler (= *Arthrospira*), en fazla kültürü yapılan, kozmetikte, tıpta, insan ve hayvan gıdası olarak çeşitli sanayi alanlarında yaygın olarak kullanılan Cyanobacteria (Mavi-yeşil algler) ipliksi, spiral şekilli bir prokaryotik organizmadır (Borowitzka, 1993; Cohen, 1997).

S. platensis (Şekil 1.4) sinonimi *Arthrospira platensis*' tir. *S. platensis* 3,5–10 µm genişliğinde spiral tipi, eni, boyu, yan yana sıralanmış hücrelerden oluşmaktadır (Borowitzka vd., 1992; Vonshak, 1997; Çelekli vd., 2009). Spiral veya yapay kültürlerde düz filament formuna sahiptirler (Romay vd., 1998).



Şekil 1.4. *Spirulina platensis*'in 400x büyütmeyle mikroskoptaki görünümü (UTEX, 1928).

Tuzluluk, pH, ışık şiddeti, sıcaklık ve bikarbonat iyonlarının varlığı gibi çevresel faktörler *S. platensis*'in bileşimini ve büyümesini etkilemektedir (Vonshak vd., 1983). *S. platensis* kültürleri için pH değeri 8,5–11 arasında değişmektedir. pH'ın bu değeri ortamdaki bikarbonat ve karbonatta mevcut olan CO₂'den kaynaklanmaktadır. Yapılan deneylerde *S. platensis* pH 10'da optimum gelişme göstermektedir (Çelekli vd., 2009).

S. platensis'in yağ içeriği % 5'tir. Hayvansal ve bitkisel besinlerin, *S. platensis*'e protein oranları Tablo 1.1'de verilmiştir. *S. platensis*'in 10 gramı sadece 36 kalori içermekte ve nerdeyse hiç kolesterol içermemektedir. Bu da az yağlı, az kalorili, kolesterolsüz bir protein kaynağı olduğunu göstermektedir (Switzer, 1982).

Tablo 1.1. *S. platensis* ve bazı diğer gıda maddelerinin protein oranları (Richmond, 2004).

Organizma	% Protein
<i>Spirulina</i>	60 – 70
Soya	35
Balık	19
Tavuk Eti	19
Sığır Eti	17
Yumurta	13
Süt	5,6

Son yıllarda insan gıdalarına katılmak üzere çiftliklerde büyük miktarlarda üretilen *S. platensis*'in aynı zamanda sağlık alanındaki geniş kullanım sahası bulunmaktadır.

Açık havuzlarda (Şekil 1.5) üretilen *S. platensis* kültürlerinin haftalarca kontaminasyon olmaması için 2 temel ilkeye uyulması gerekmektedir. Bunlardan birincisi *S. platensis* kültürlerinin optimal sıcaklığı olan 35-37 °C'ye gündüz saatlerinde ulaşabilmesi, diğeri kültür derinliğinin 15 cm'nin altına düşmemesi koşuludur (Tredici vd., 1993).

Bir ortamda besin durumu uygun ve çevresel koşullar büyümeı engelleyici olmadığı sürece, karıştırma sürekli bir algal kütleı için önemli bir ihtiyaçtır. Karıştırmanın ana sebeplerinden birisi de mikro alg hücrelerin dibe çökmesini engellemektir. Organik maddenin durgun alanlardaki birikimi ürünün kalitesini etkilemektedir. Bu koşullar altında toksik maddeler ve kontaminantlar büyük olumsuzluklara neden olmaktadır (Vonshak vd., 1983).



Şekil 1.5. *Spirulina platensis* üretim tesisi (Henrikson, 2007).

Türkiye’de ilk yoğun mikro alg üretim tesisi 1999 yılında Ege Üniversitesi Su Ürünleri Fakültesi ve Ege Üniversitesi Bilim Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde kurulmuştur. Üniversite-sanayi işbirliği ile üretime başlanan *S. platensis* işlenerek bir gıda maddesi olarak piyasaya sürülmüştür (Dalay vd., 2000).

Mikroalgal biyoteknoloji kapsamında sıklıkla kullanılan türlerden *Spirulina platensis*’in üretimi son yıllarda ülkemizde de başarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, düz ve spiral formda olan iki farklı *Spirulina* suşunun büyüme karakteristikleri incelenmiştir. Deneme süresince, hücre sayıları haricinde tüm parametrelerin birbirine benzerlik gösterdiği saptanmış ve denemenin başında spiral/düz form oranı 2,43 iken bu oran deneme sonunda 5,53’e yükselmiştir. Bu kapsamda, 680 nm’de ölçülen absorbans değeri ile kuru ağırlık ve klorofil a miktarları arasında önemli bir ilişki olduğu saptanmıştır ($p < 0,05$).

Sonuç olarak, her iki formun büyüme parametreleri arasında önemli bir fark olmasa da spiral formun hasadında yaşanan problemlerden dolayı düz formun kullanılmasının daha uygun olacağı düşünülmüştür (Kılıç vd., 2006).

Çalışmanın amacı, *Spirulina platensis*'in biyokütlesi kullanarak pirina yağının ağartılmasıdır. Böylece, katma değeri düşük olan pirina yağının ağartılması ile katma değeri yüksek olan yemeklik yağa dönüştürmesinde öncü olan bu çalışma ile hem çevre ve sağlık sorunlarının oluşması engellenecek hem de ekonomik açıdan ucuz bir yöntem geliştirilmesi hedeflenmiştir.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Çernobil kazası sonucu yüksek radyasyon almış çocuklar üzerinde yapılan bir deneyde *Spirulina*'nın radyasyonu düşürücü etkisi kanıtlanmıştır (Seshadri vd., 1993).

Vonshak vd. (1997), *S. platensis* üzerine ışık ve sıcaklık etkisini araştırmışlardır. Işıklı ortamda en iyi fotosentez ve en yüksek adsorpsiyon 35 °C' de görülürken, karanlık ortamda en iyi fotosentez ve yüksek adsorpsiyon 45 °C'dir.

Olivera vd. (1999), *Spirulina platensis* ve *Spirulina maxima* kullandıkları bir çalışmada 4 lt'lik kavanozlarda üretim yapmışlardır. *S. maxima* 30–35 °C'de, *S. platensis*'de ise 30–52 °C'de sürekli ışık koşullarında 2,4 g/l ürün elde etmişlerdir. Her iki tür de, düşük sıcaklıkta sürekli ışık altında en yüksek 1,5 g /l ürün almışlardır.

Yakın geçmişte, birçok alg türü istenmeyen maddelerin arıtım potansiyeli nedeniyle atık sulardaki boya, metal, tuzlar ve diğer maddeleri arıtmak için kullanılmıştır (Rangsayatorn vd., 2002; Chojnacka vd., 2005).

Chojnacka vd. (2005), mavi-yeşil alg *S. platensis*'in ağır metal iyonlarını Cr^{+3} , Cd^{+2} , Cu^{+2} biyolojik alım mekanizmasını çalışmışlardır. Potansiyometrik titrasyon ve adsorbsiyon izotermeler metodlarının her ikisi de kullanarak *S. platensis*'in yüzeyinde bağlanma potansiyelini araştırmışlardır. Araştırma sonucunda Cu^{+2} ağır metalinin daha fazla adsorblandığını ortaya koymuşlardır.

Colla vd. (2007), yürüttükleri bir çalışmada *S. platensis*'in protein, lipid ve fenolik bileşimleri biyokütlesi üzerine ortamdaki azot yoğunluğu ve sıcaklığın etkisini çalışmışlardır. 35 °C'nin protein, lipid ve fenol bileşiklerinin üretiminde pozitif, biyomas üretiminde ise negatif etkili olduğunu bildirmişlerdir.

Yılmaz vd. (2007), alınan *S. platensis* pH değerleri, klorofil-a miktarı ve yaş madde miktarlarını takip etmişlerdir. *S. platensis*'in gelişimini takip etmek için belirlenen parametrelerden pH, klorofil-a ve yaş madde miktarları, kontrol grubu ile farklı miktarlarda selenyumun içeren ortamlar karşılaştırıldığında aralarındaki farkın önemli olmadığı belirlenmiştir.

Lodi vd. (2008), kuru *S. platensis* kültürünü kullanılarak, sulu ortamda Krom (III) biyosorpsiyonu araştırılmışlardır. Geniş konsantrasyon biyokütle aralıkları (1-3 g/l) ve metal sorbent aralıkları (25-200 mg/l) olarak test edilmiştir. En yüksek sorpsiyon 3 g/l biyokütle ve 35 mg/l sorbent miktarında, en iyi metal sorpsiyonu meydana gelmiştir.

Çelekli ve Yavuzatmaca (2009), *S. platensis* kültürünü kullanarak başlangıç pH rejimini ve Cu^{+2} giderimini çalışmışlardır. Maksimum adsorpsiyon düzeyinin gerçekleştiği miktarı 67,93 mg/g olarak belirlemişlerdir.

Çelekli vd. (2009), reaktif kırmızı 120'nin *S. platensis* gelişimi ve boya tutma kapasitesi üzerine etkilerini araştırmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu 0 ile 75 mg/g aralığında en yüksek gelişim eğrisine ulaşıldığını ortaya koymuşlardır. En hızlı boya tutma aralığı 77-144 dakikalarında meydana geldiği görülmüştür.

Çelekli vd. (2009) çalışmalarında, *S. platensis* gelişimi üzerine NaCl ve Nitrat etkisini araştırmışlardır. Optimum gelişme 2,5 g/l nitrat (NaNO_3) ve 1,5 g/l NaCl elde etmişlerdir.

Çelekli vd. (2009a) çalışmalarında, doğada bol miktarda bulunan, yeşil bir alg olan *Spirogyra majuscula* ile reaktif kırmızı 120 boyarmaddesinin uzaklaştırılmasını araştırmışlardır. Adsorbent yüzeyindeki boyarmaddeyi tutmakta sorumlu olan fonksiyonel gruplar FTIR analizi ile ortaya konulmuştur.

Çelekli vd. (2010), *S. platensis* üzerinde fosfat ve pH etkisini araştırmışlardır. Fosfat konsantrasyonları 0,25; 0,5; 0,75 ve 1,0 g/l ve en ideal pH 10 olarak belirlenmiştir.

Ferreira vd. (2011), kuru *S. platensis* ve *Chlorella vulgaris* kullanarak Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} nin adsorpsiyonu sağlanmıştır. *S. platensis* kullanıldığı zaman % 78 oranında metal sorpsiyonu sağlanırken, *Chlorella vulgaris*'in % 86.5 metal sorpsiyonu yaptığı ortaya konmuştur.

Çelekli vd. (2011), *S. platensis*'i kullanarak Cd ⁺² ve Ni ⁺² üzerine etkilerini araştırmışlardır. En yüksek adsorpsiyonun ilk 60 dakikada meydana geldiğini vurgulamışlardır. Çalışmada 25, 50, 75, 100 mg/l metal konsantrasyonları kullanılmıştır. En yüksek adsorpsiyon 200 mg/l'de meydana gelmiştir.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. *Spirulina platensis* Kültürü Besi Ortamı

Çalışmada kullanılan *Spirulina platensis*'in *Spirulina* besi ortamında (Schlösser, 1982) kültürü yapılmıştır.

Schlösser besi ortamı içeriği: (13,61 g NaHCO₃, 4,03 g Na₂CO₃, 0,50 g K₂HPO₄; 2,50 g NaNO₃, 1,00 g K₂SO₄, 1,00 g NaCl, 0,20 g MgSO₄·7H₂O, 0,04 g CaCl₂·2H₂O) PIV çözeltisi; (0,097 g FeCl₃·6H₂O, 0,041 g MnCl₂·4H₂O, 0,005 g ZnCl₂, 0,002 g CoCl₂·6H₂O, 0,004 g Na₂MoO₄·2H₂O) ve Chu çözeltisi; (0,05 g Na₂EDTA·2H₂O, 0,62 g H₃BO₃, 0,02 g CuSO₄·5H₂O, 0,044 g ZnSO₄·7H₂O, 0,02 g CoCl₂·6H₂O, 0,012 g MnCl₂·4H₂O, 0,012 g Na₂MoO₄·2H₂O) şeklindedir. *Spirulina* besi ortamı A ve B çözeltileri olarak hazırlanmıştır.

Spirulina besi ortamı 121 °C'de 15 dak. otoklavda steril edilmiştir. Steril edildikten sonra 2 çözelti karıştırılıp 1000 ml.'ye distile su ile tamamlanmıştır. Çözelti soğuduktan sonra kimyasal maddelerin eklenmiş olduğu A ve B çözeltileri karıştırılarak besi ortamı hazır hale gelmiştir.

Besi ortamının pH'sı pH metre (Hanna pH metre) ile ölçülmüştür. *S. platensis* kültürü 2 klux Lutron LX-130 (ışık ölçer) ışık yoğunluğu altında laboratuvar koşullarında inkübe edilmiştir. Kesikli kültür çalışmaları 250 ml erlen içine 100 ml *Spirulina* besi ortamı olacak şekilde yapılmıştır. İnokulasyon yapılan erlenler orbital çalkalayıcı üzerinde 90 devir/dak karışımı sağlanmıştır (Çelekli ve Yavuzatmaca, 2009).

3.2. Adsorbentlerin Hazırlanması

S. platensis kültüründen alınan çözeltiler 6000 devir/dak, 10 dakikada santrifüj edilerek, pellet elde edilmiştir. Pellet 2 defa distile su ile yıkanarak alg biyokütlesi üzerinde bulunması muhtemel olan tuz vb. maddelerden arıtılmıştır. Alınan pellet

kısım petri kaplarına konularak 80 °C'de 24 saat süresince etüvde bekletilerek kuruma işlemi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kuru biyokütle ezilip, eleklerden geçirilerek 75–100 µm büyüklüğünde biyoküteller elde edilmiştir. Algin biyokütlesi kapaklı plastik tüplerde muhafaza edilmiştir.

3.3. Adsorbentlerin Karakterizasyonu

Frouer Dönüşümlü Kızılötesi (FTIR) Spektroskopisi (Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR Spectrometre) ile adsorbentin yüzey karakterizasyon analizi yapılmıştır. Bu analizde adsorbentin doğal ve pigment yüklü yüzey yapısı analiz edilmiştir (Çelekli vd., 2009).

3.4. Pirina Yağı

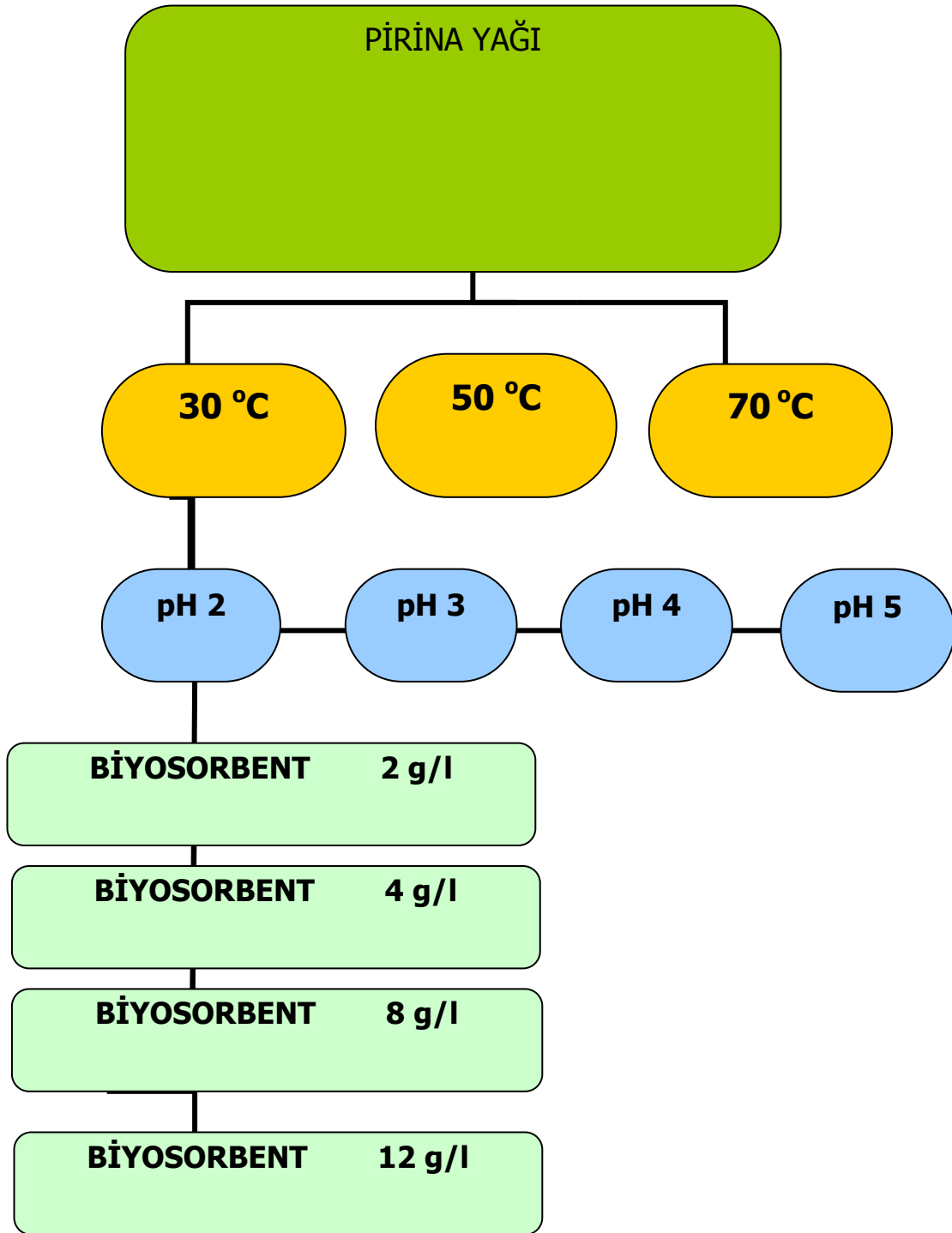
Adsorbsiyon çalışmalarında kullanılan pirina yağı Gaziantep'teki Güvenal zeytinyağı fabrikasından temin edilmiştir. Pirina yağının pH'sı derişik NaOH ve seyreltik HCl ile ayarlanmıştır.

3.5. Pirina Yağının Ağartılması

Pirina yağının, *S. platensis* ile ağartılması işleminde 250 ml.'lik erlenlere 100 ml pirina yağı olacak şekilde adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Denemelerde başlangıç pH düzeyinin (pH 2, 3, 4 ve 5), adsorbent miktarlarının (2, 4, 8 ve 12 g/l) ve sıcaklığın (30, 50 ve 70 °C) adsorpsiyon işlemi üzerine etkileri araştırılmıştır.

Adsorpsiyon işlemi 150 devir/dak. 180 dak boyunca sürdürülmüştür. Pirina yağının renk giderim düzeyini hesaplamak için belirli aralıklarda (0, 5, 10, 15, 30, 60, 90, 120 ve 180 dak) 5'er ml adsorpsiyon çözeltisi alınmıştır. Alınan bu çözelti 6000 devir/dak. 10 dakika santrifüj ederek adsorbent çöktürülmüştür. Süpernatant kısmın renk düzeyi 500 nm.'de spektrometre ile ölçülmüştür. Spektrometre saf zeytinyağı ile 500 nm.'de sıfırlanmıştır.

Adsorpsiyon çalışma düzeneği Şekil 3.1.'de gösterilmiştir. İlk olarak 30 °C'de, dört farklı pH (2, 3, 4 ve 5), dört adsorbent miktarında (2, 4, 8, ve 12 g/l) deneyler yapılmıştır. Daha sonraki denemeler 30, 50 ve 70 °C'lerde yürütülmüştür.



Şekil 3.1. Adsorbsiyon sırasında izlenen yöntemler

Deney ölçümleri süresince adsorbent (alg) ile pirina yağının ağartılması (q_t , abs /g), (q_e , abs / g) (g: gram başına düşen absorban renk) ve yüzde (%) miktarları aşağıdaki gibi eşitlikler kullanılarak;

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)xV}{M} \quad (1)$$

C_o ağartma işlemi yapılmadan önceki konsantrasyon (mg/l); C_t deney ağartma sonunda kalan pigment miktarı (mg/l); V çalışılan çözelti hacmi (litre); M adsorbent kütlesidir (g).

$$q_{eq} = \frac{(C_o - C_e)xV}{M} \quad (2)$$

$$\text{Ağartma (\%)} = \frac{(C_o - C_e)}{C_e} x 100 \quad (3)$$

3.6. İstatistiksel Yöntemler

Çalışma süresince farklı koşullarda elde edilen ağartma düzeyleri arasındaki analiz farkı olup olmadığı belirlemek için analiz (ANOVA) kullanılmıştır. ANOVA Tukey's Honestly Significant Difference (HSD) çoklu test ile çoklu gruplar arasında yapılmasında kullanılmıştır. İstatistiksel analizler için SPSS versiyonu 15.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA) paket programından faydalanılmıştır.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

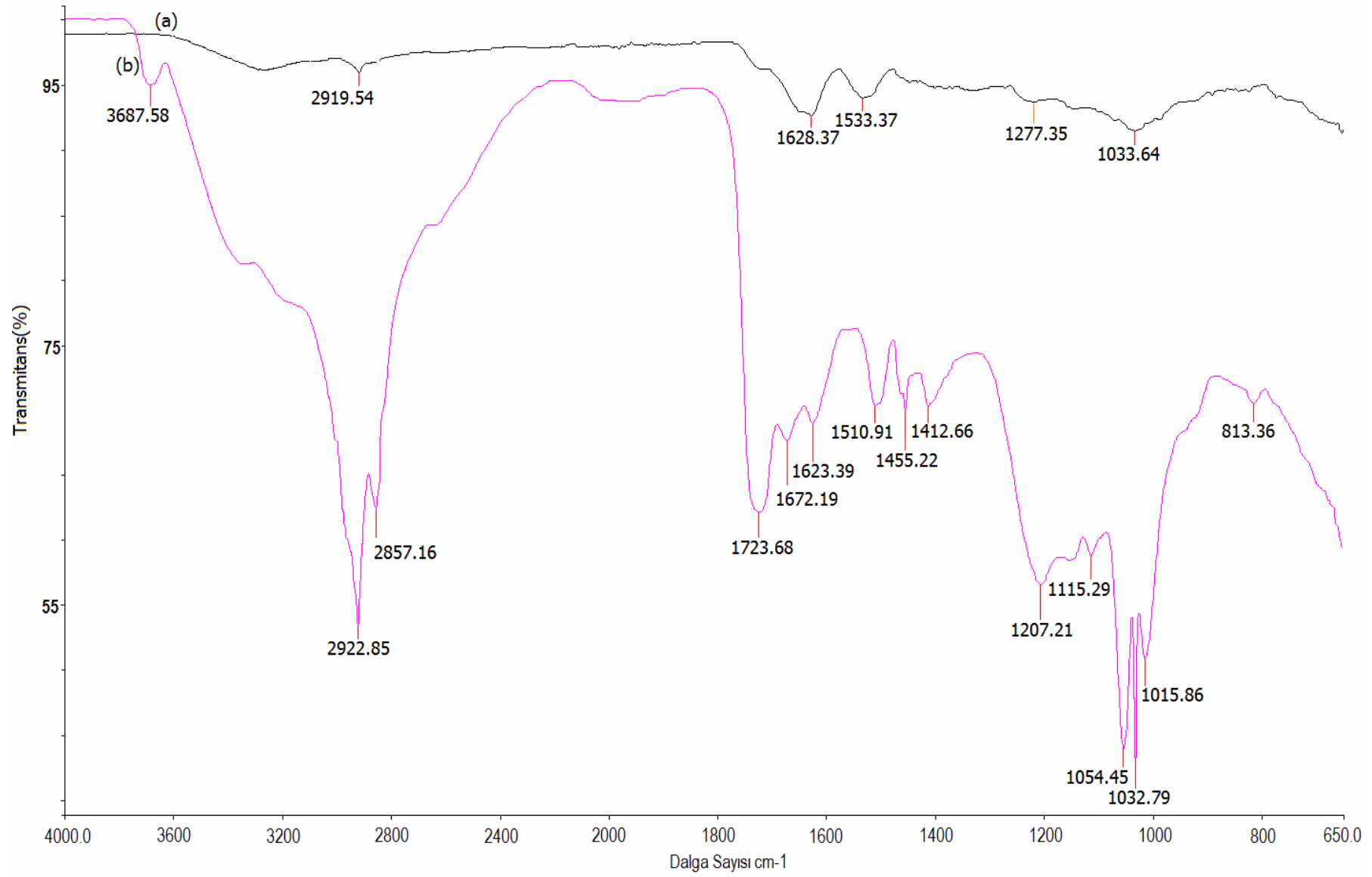
Çalışma bulguları 4 farklı başlık altında verilmiştir. Bunlar;

- i) *Spirulina platensis*'in karakterize edilmesi,
- ii) Başlangıç pH rejiminin etkisinin belirlenmesi,
- iii) Adsorbent konsantrasyon miktarının etkisi,
- iv) Sıcaklık etkisinin belirlenmesidir.

4.1. FTIR ANALİZİ

S. platensis'in FTIR analizi sonucunda tespit edilen algal fonksiyonel gruplar Şekil 4.1'de görülmektedir.

Doğal adsorbent üzerinde 2919, 1628, 1533, 1277, ve 1033 1/cm pikleri görülürken, boyalı adsorbent üzerinde; 3687, 2922, 2857, 1723, 1672, 1623, 1523, 1455, 1412, 1207, 1115, 1054, 1032, 1015, 813 1/cm pikleri görülmüştür.



Şekil 4.1. *Spirulina platensis*'in pH 2'deki (a) doğal ve (b) boyalı FTIR Analizi

Spektrumda bulunan 2919 1/cm band alifatik C–H bağ gerilimlerine karşılık gelmektedir (Senesi vd., 2003; Mansuy vd., 2001). 1628 1/cm frekansında bulunan pik karboksilik asit ve keton gruplarının C–O (karbonil) bağ gerilimlerine denk gelmektedir (Arief vd., 2008). 1533 1/cm frekansındaki pik N–H ve C–N gruplarını ifade etmektedir (Garcia vd.,1992; Arief vd., 2008). 1277 1/cm bulunan pik –C–O, -C–C, ve –C–OH gerilimlerini ifade etmektedir (Arief, 2008). 1033 1/cm frekansında bulunan pik ise polipeptid türevli yapıların amit gruplarının gerilim bantlarıdır (Zhang vd., 2008).

Pirina yağı renk gideriminden sonra adsorbent üzerinde pikler 3687, 2922, 2857, 1723-1672 frekansı, 1623 1/cm, 1510-1455 frekans aralıkları ve 1412 1/cm piki, 1207,1115, 1054, 1032, 1015, 813 1/cm pikleri bulunmaktadır.

3687 1/cm frekansında, -OH ve -NH gruplarını ifade etmektedir (Arief vd., 2008, Wang vd., 2009). 2922–2857 1/cm frekans aralıkları alifatik C–H bağ gerilimlerine karşılık gelmektedir (Senesi vd., 2003; Arief vd., 2008; Vijayaraghavan ve Yun, 2008; Onyancha vd., 2008; Çelekli vd., 2009a).

17231/cm-1672 1/cm frekans aralıkları ise amid gruplarının C–O geriliminden kaynaklanmaktadır (Arief vd., 2008; Çelekli vd.,2009 a). 1623.39 cm⁻¹ frekansında bulunan pik C–C ve NH₂ deformasyon gerilimine denk gelmektedir. (Peshel vd., 1998; Santos vd., 1998).

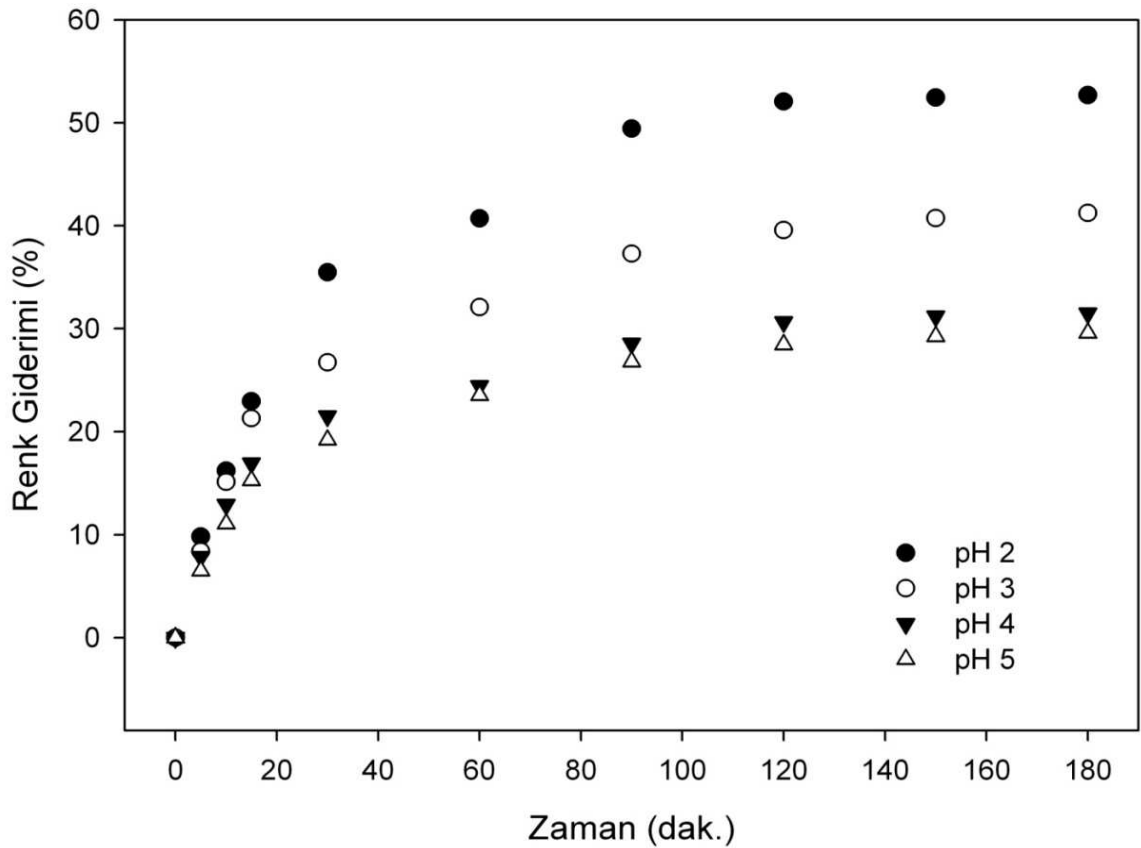
Önemli görülen diğer bir pik ise 1623-1510–1412 1/cm frekanslarında bulunan karakteristik N–H ve C–N bağlarından kaynaklanan gerilimlerden oluşmaktadır (Garcia vd., 1994; Arief vd.,2008). 1207-1115 1/cm frekansında bulunan bu pik ise -C–O ve -OH grup türevlerini göstermektedir (Arief vd., 2008; Çelekli vd., 2009a).

Adsorbentlerin hücre duvarlarının yapısı genellikle polisakkarit, protein ve lipitlerden oluşmaktadır. Bu bileşenlerin yapısında karboksil, hidroksil, tiyol, sülfat, fosfat, amino grup ve imidozal gibi fonksiyonel gruplar, boya ve metal iyonlarını bağlamaktadır (Aksu, 2005; Crini, 2006). Aynı zamanda biyopolimer üzerinde bulunan fonksiyonel gruplarının tipleri ve sayıları da değişmektedir. Adsorbentin hücre yüzeyinde bulunan fonksiyonel gruplarının belirlenmesi adsorpsiyon çalışmalarında oldukça önemlidir.

FTIR sonuçları pirinanın ağartılması işleminde adsorbentin hücre duvarında bulunan amin ve amid fonksiyonel gruplarının olduğunu göstermektedir.

4.2. Başlangıç pH düzeyinin (pH_i) etkisi

Adsorbsiyon işlemi etkileyen en önemli faktörlerden birisi pH' dır. *S. platensis* ile 30 °C'de pirina yağının renk giderimine pH düzeylerinin etkisi Şekil 4.2.'de gösterilmiştir. Pirina yağının renk giderimi 30 °C'de, başlangıç pH düzeylerinde (2, 3, 4 ve 5) çalışılmıştır. Çözeltinin pH değeri yükseldikçe, pirina yağının renk giderimi (%) azalmıştır.



Şekil 4.2. *Spirulina platensis*'in 30 °C'de pH değişimine bağlı olarak pirina üzerindeki renk giderimi üzerine etkisi (150 devir/dak)

Adsorbentin pH sıfır yük noktasında, adsorplanan moleküller arası elektrostatik itme kuvveti minimum düzeydedir. Adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı pH_{syn} 'dan küçük olduğu zaman biyosorbentin yüzeyi pozitif yüklenecek elektrostatik çekim kuvveti

sayesinde daha fazla pirina yağını ağartmasına neden olacaktır. Diğer taraftan, başlangıç pH'sı asitlik düzeyi arttıkça adsorpsiyon renk giderim yüzdesi artmıştır.

Çözeltinin başlangıç pH'sı pH_{syn} 'dan büyük olduğu zaman adsorbent negatif yüklenecektir. Bu durumda negatif yüklü adsorbent ile anyonik boyar madde arasında bir itme kuvveti doğmasına neden olacaktır. Bu koşullarda adsorpsiyon kapasitesi azalacaktır. Adsorbent negatif yüklendiği için anyonik olarak öngörülen boyarmadde negatif yüklü olduğundan dolayı adsorbentle rekabete girer ve ağartma işlemi azalmaktadır.

Mavi-yeşil alg ile 30. ve 180. dakikalarda pirina yağının renk giderim (%) oranları Tablo 4.1.'de gösterilmiştir. Adsorpsiyon çözeltisi 30 °C'de ve adsorpsiyonun 30. dakika başlangıç pH'sı pH 2'den 5'e yükseldiğinde pirina yağının renk giderimi % 35,47'den % 19,20'ye düşmüştür.

Adsorpsiyonun 180 dakikasında ise başlangıç pH'sı 5'ten 2'ye azaltıldığında pirina yağının renk giderimi % 29,57'den % 52,68'e yükselmiştir.

Tablo 4.1. *Spirulina platensis* ile 30 °C'de, 30. ve 180. dakikalarda pirina yağının renk giderim miktarı

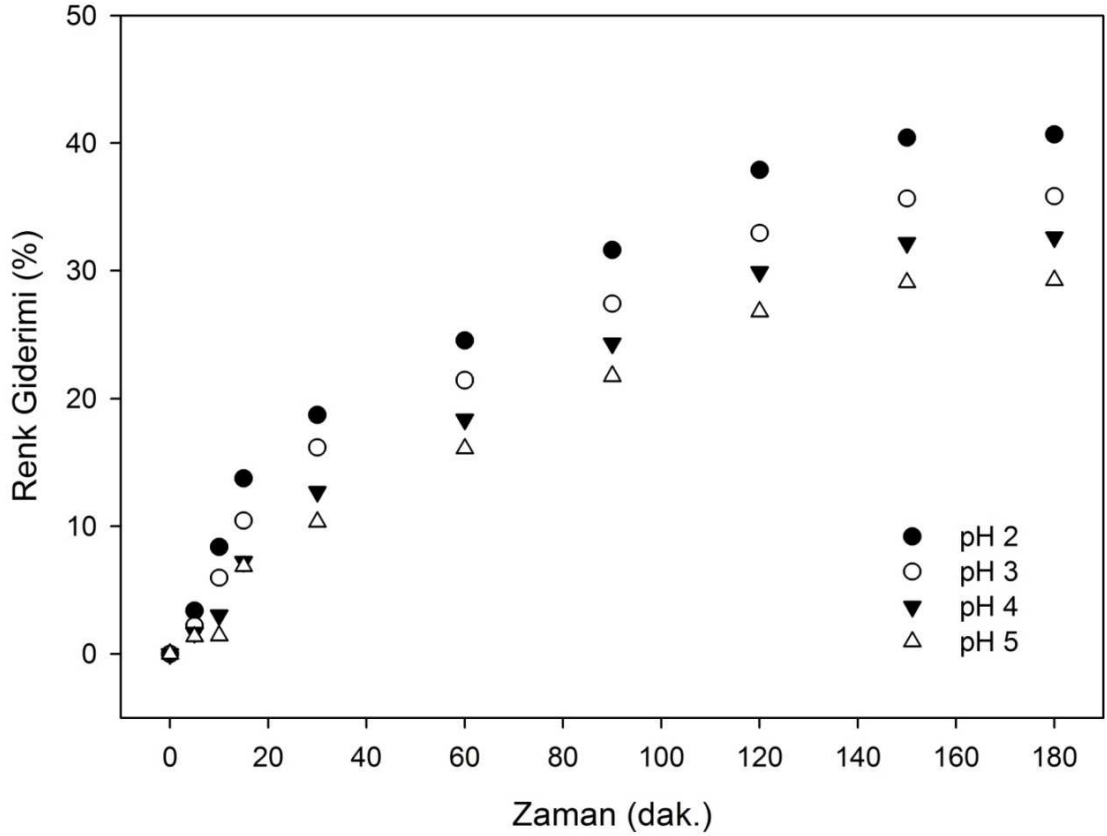
pH	Renk Giderimi (%)	
	30. dakika	180. dakika
2	35,47	52,68
3	26,73	41,24
4	21,50	31,50
5	19,20	29,57

Adsorbentin pH sıfır yük noktasının (pH_{syn}) belirlenmesi adsorpsiyon mekanizmasının anlaşılması için kullanılan yöntemlerdendir (Kumar ve Parkodi, 2007; Li vd., 2008; Çelekli vd., 2009a).

Literatür taramalarına bakıldığında pH ile ilgili bir çalışmada, Ferreira vd. (2011), Ni^{+2} , Zn^{+2} , Pb^{+2} adsorpsiyonu için *Spirulina platensis* ve *Chlorella vulgaris*

kullanmışlardır. 3,5 ila 5,5 pH değerleri uygulanmıştır. En iyi adsorpsiyonun pH 4'te meydana geldiği vurgulanmıştır.

S. platensis ile pirina yağının ağartılma işlemi 50 °C'de pH düzeylerinin (pH 2, 3, 4 ve 5) etkileri çalışılmıştır. Başlangıç pH düzeylerinin pirina yağının renk giderim (%) Şekil 4.3' te gösterilmiştir.



Şekil 4.3. *Spirulina platensis*'in 50 °C'de pH değişim miktarına bağlı olarak pirina üzerindeki renk giderimi etkisi (150 devir/dak).

Çalışmada kullanılan 50 °C'de başlangıç pH düzeyi 5'ten 2'ye düştüğü zaman pirina yağının renk gideriminin arttığı görülmüştür. Adsorpsiyon işleminde renk gideriminin en fazla olduğu pH 2'de mavi-yeşil alg biyokütlesinin çok fazla protonlaşmasından ileri gelmektedir.

Pirina yağının renk giderimini (%) *S.platensis* ile 120 dakikada tamamlandığı görülmüştür. Çalışmanın ilk 120 dakikasına kadar ağartma miktarı en yüksek

seviyede devam etmiştir. Çalışmanın ilk 140 dakikasına kadar ağartma işlemi devam etmiş ve 150. dakikadan itibaren statik dengeye ulaşmıştır.

Tablo 4.2.'de 50 °C'de *S. platensis* ile 30. ve 180. dakikalarda pirina yağının renk giderim (%) oranları verilmiştir.

Tablo 4.2. *Spirulina platensis* ile 50 °C'de pirina yağının renk giderim miktarı.

pH	Renk Giderimi (%)	
	30. dakika	180. dakika
2	18,73	40,67
3	16,18	35,83
4	12,70	32,60
5	10,34	29,24

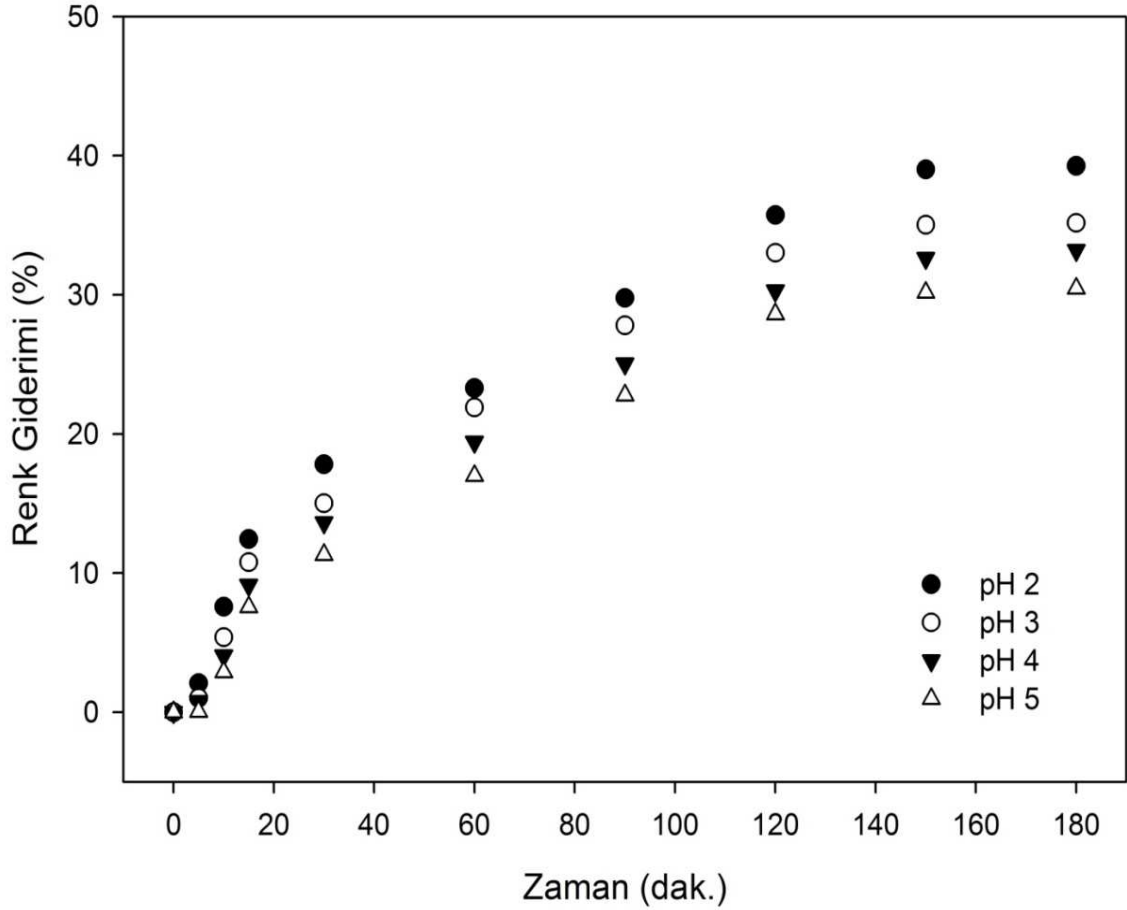
Adsorpsiyon işleminin hem 30. dakikada hem de 180. dakikada çözeltinin başlangıç pH'ları azaldıkça pirina yağının renk giderim oranının en fazla olmuştur.

Pirina yağının renk giderimi pH 2'de 30. dakikada % 18,73 iken 180. dakikada % 40,67 oranlarında gerçekleşmiştir. Bu sıcaklık düzeyinde ulaşılan ağartma miktarları 30 °C'ye göre önemli derecede azalmıştır ($p < 0,05$).

Bayramoğlu vd. (2006) çalışmalarında, doğal ve modifiye *Lentinus sajor-caju* biyokütle preparasyonlarını kullanarak Reaktif Red 120 boyasını sulu ortamdan yüksek kapasitede uzaklaştırdıklarını ve ısıl işlem görmüş olan adsorbentin daha etkin olduğunu, pH miktarının azalmasıyla daha fazla boya tutulduğunu rapor etmişlerdir.

Spirulina platensis ile pirina yağının renk giderimi 70 °C'de dört (pH 2, 3,4, ve 5) düzeyinde çalışılmıştır. Başlangıç pH düzeylerinin adsorpsiyon işlemi üzerindeki etkileri Şekil 4.4'de gösterilmiştir.

Adsorpsiyon çalışmasının ilk 20 dakikasında pH düzeylerinin oranı, renk giderimi (%) önemli bir farklılık ($p>0,05$) görülmemiştir. Çözelti pH'sı 2'den 5'e yükseltildiği zaman pirina yağının renk giderimi azalmıştır.



Şekil 4.4. *Spirulina platensis*'in 70 °C'de pH değişim miktarına bağlı olarak pirina üzerindeki renk giderimi etkisi (150 devir/dak).

Bu çalışma sıcaklık düzeyinde pH'ların renk giderimi üzerinde etkileri çalışmanın 90. dakikasından sonra daha belirginleşmiştir (Şekil 4.4.).

Bu durum çalışmanın sonuna kadar sürmüştür. Mavi-yeşil alg ile pirina yağının 70 °C'de ağartılma işleminin 30. ve 180. dakikalardaki oranları Tablo 4.3.'te gösterilmiştir.

Tablo 4.3. *Spirulina platensis* ile 70 °C'deki pirina yağının renk giderim miktarı.

pH	Renk Giderimi (%)	
	30. dakika	180. dakika
2	17,81	39,25
3	15	35,16
4	13,62	33,19
5	11,32	30,46

Pirina yağının renk giderimi (%) oranları ortam sıcaklığı arttıkça tüm başlangıç pH'larında azalmıştır. Renk giderim oranının en fazla olduğu pH 2'de, 30. dakikada %17,81 iken, 180. dakikada % 39,25 olmuştur.

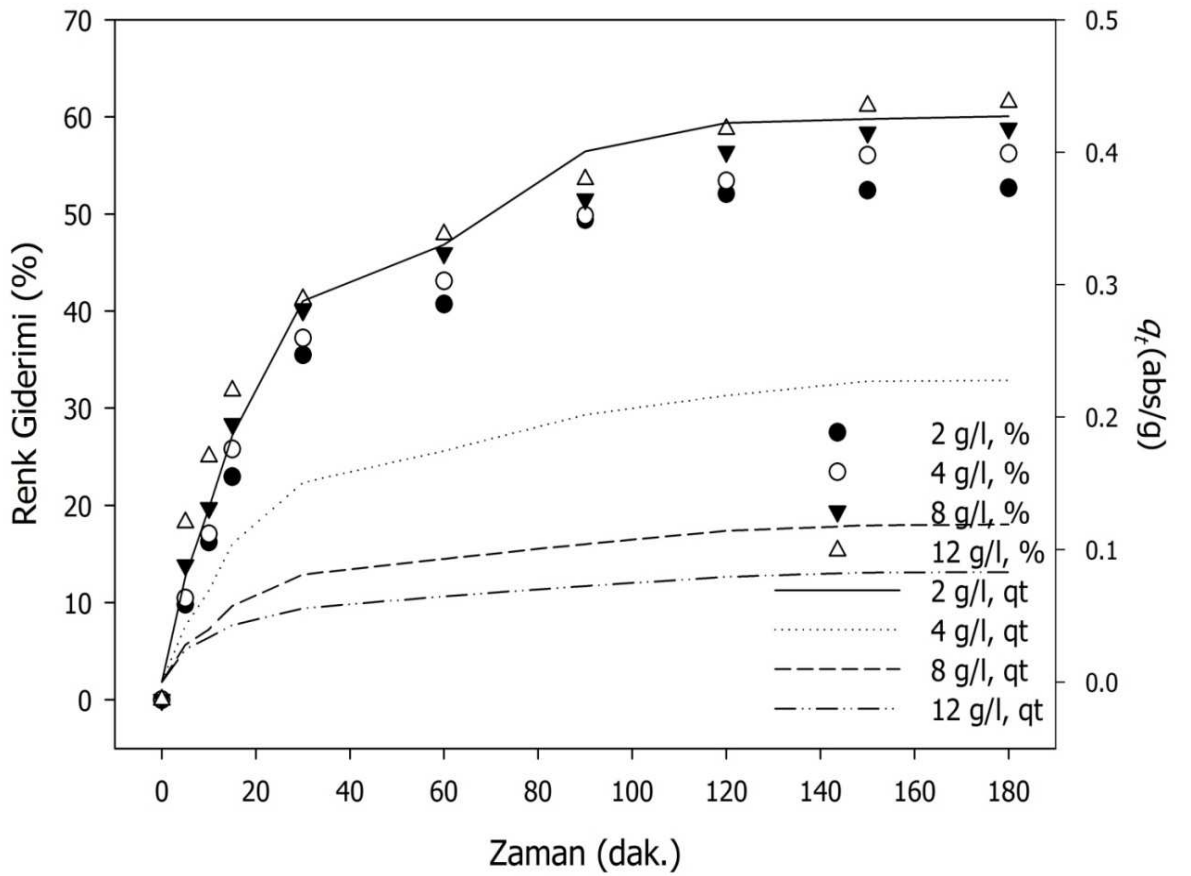
Pirina yağının 180. dakikada renk giderim oranı 20, 50 ve 70 °C'de sırasıyla 52,68, 40,67 ve 39,25 olarak belirlenmiştir. Renk giderim oranları (%) ortam sıcaklığı arttıkça tüm başlangıç pH'ları da azalmıştır.

Literatür çalışmaları incelendiğinde; Ertuğrul vd. (2009), tekstil fabrikaları atık sularından izole edilen bakterilerle yapılan çalışmada pH'nın, boya konsantrasyonunun ve inkübasyon süresinin bakterilerin reaktif bir diazo boyası olan Remazol Blue giderimine etkisini araştırmışlardır. pH 6'da 30 °C'de yapılan çalışmalarda en fazla boya ağartımının meydana geldiği saptanmıştır. Bu durumun nedeni ise Remazol Blue'nun katyonik boya olmasıdır. Çalışmamızda görülen değerler incelendiğinde ağartılan pigmentin anyonik olduğu düşünülmektedir.

4.3. Adsorbent konsantrasyon etkisi

Pirina yağının ağartılması için 4 adsorbent konsantrasyonu (2, 4, 8, ve 12 g/l) kullanılmıştır. Adsorbent konsantrasyonunun pirina yağının ağartılması üzerine etkisi Şekil 4.5'te gösterilmiştir.

Şekilde semboller incelendiğinde renk giderim miktarı en fazla 12 g/l'de meydana gelmiştir. Birim biyokütle başına ağartma miktarı en fazla bu adsorbent konsantrasyonunda görülmüştür.



Şekil 4.5. *Spirulina platensis*'in, biyokütle miktarlarının 30 °C'de pirina yağı renk giderimi (ağartma) üzerine etkisi (150 devir/dak, $q_t = t$ zamanda adsorplanan renk giderim miktarı).

Pirina yağının renk giderimi (%) semboller ile ifade edilirken birim alg biyokütlesi başına tutulan absorbans düzeyi çizgiler ile gösterilmiştir. Ağartma işlemi; renk giderimi (%) ve birim alg başına giderilen renk düzeyi (q_t : abs/g) olarak çalışılmıştır.

Adsorbent konsantrasyonu arttıkça renk giderimi (%) artarken, birim alg başına giderilen ağartma miktarı azalmıştır.

Diğer taraftan gram alg biyokütlesi başına giderim renk absorbansı adsorbent konsantrasyonunun arttıkça, azaldığı görülmüştür (Şekil 4.5). En fazla pirina yağı ağartılması 2 g/l alg konsantrasyonunda ulaşılmıştır.

Adsorbent konsantrasyonunun, pirina yağının renk giderimi üzerine etkileri Tablo 4.4.'de gösterilmiştir. Adsorbent konsantrasyonu arttığında 30. dakikada renk giderim oranı % 35,47'den % 41,21'e yükselmiştir. 180. dakikada ise, pirina yağının renk giderimi % 52,68'den % 61,49'a yükselmiştir.

Tablo 4.4. Adsorbent miktarına bağlı olarak renk giderim miktarı

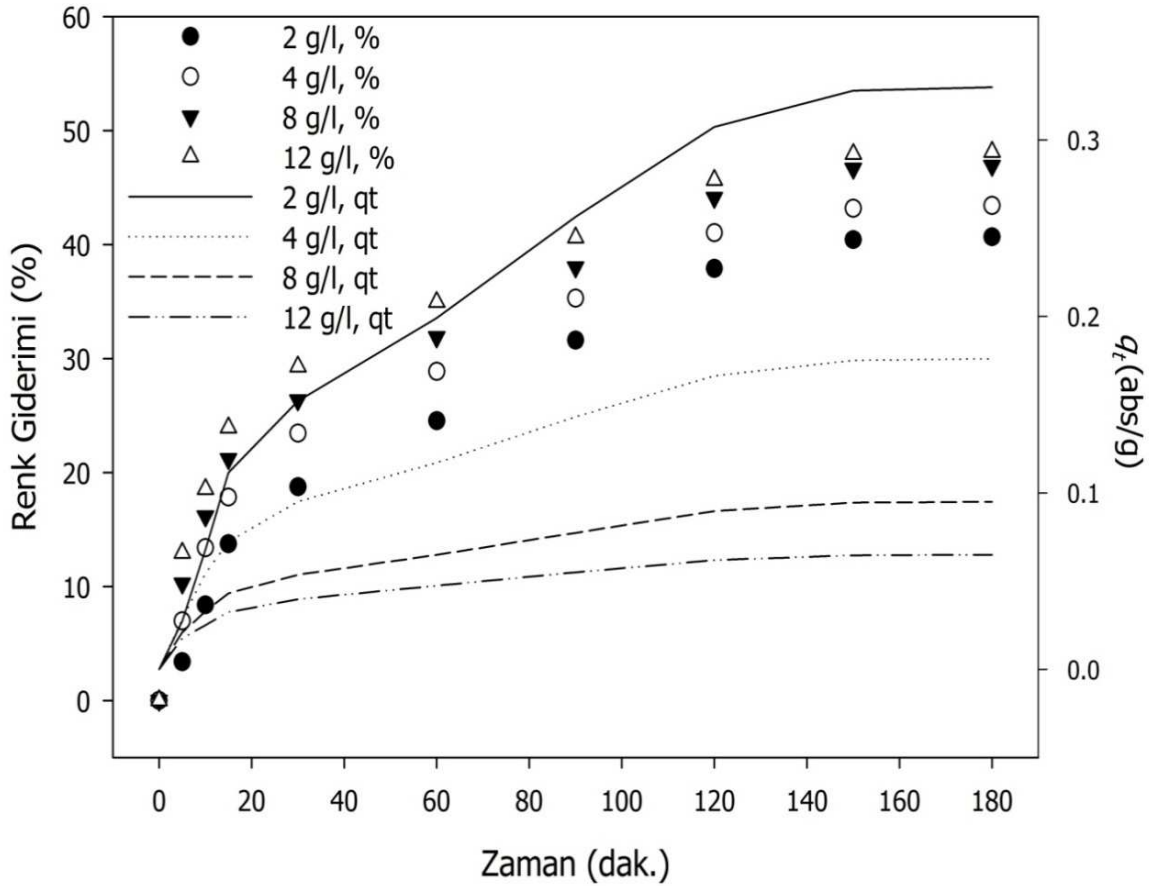
Adsorbent	Renk Giderimi (%)	
	30. dakika	180. dakika
2	35,47	52,68
4	37,21	56,24
8	40,09	58,82
12	41,21	61,49

Adsorbent konsantrasyonu 2 g/l'den 12 g/l'ye yükseltildiği zaman hem 30. dakikada, hem de 180. dakikada renk giderim oranı artmıştır. Yani birim alg başına düşen adsorbent miktarı artmıştır. Zaman ilerledikçe daha fazla renk giderimi meydana gelmiştir.

Literatür çalışmalarına bakıldığında; Kargı vd. (2004), aktif çamur ünitesinden alınan *Coriolus versicolor* adlı fungusunun Everzol Turquoise Blue G boya maddesi üzerindeki adsorpsiyon ve biyodegradasyonunu incelenmiştir. Maksimum renk giderimin (% 82) 200 mg/l ve 150 mg/l adsorbent konsantrasyonunda olduğu tespit edilmiştir.

Adsorbent konsantrasyonunun 50 °C’de pirina yağını ağartması üzerindeki etkileri Şekil 4.6.’da belirtilmiştir.

Adsorbent konsantrasyonu arttıkça renk giderim (%)’si artmaktadır. 140. dakikadan itibaren renk ağartımı sabit bir hal almıştır ve dengeye ulaşmıştır. Birim başına düşen renk giderim miktarı 2 g/l’de en fazla görülmektedir.



Şekil 4.6. *Spirulina platensis*'in, belirli adsorbent miktarlarında 50 °C 'de pirina yağı % renk giderimi (ağartma) üzerine etkisi ($q_t = t$ zamanda adsorplanan renk giderim miktarı).

Adsorbent miktarına bağlı olarak 30. ve 180. dakikalarda renk giderim yüzdesi Tablo 4.5.'te verilmiştir. Buna göre; 30. dakikada, 2 g/l'de renk giderim miktarı % 18,73'den 29,29'a yükselirken, 180. dakikada % 40,67'den % 48,11'e yükselmiştir (Tablo 4.5).

Tablo 4.5. Adsorbent miktarına bağı olarak renk giderim miktarı

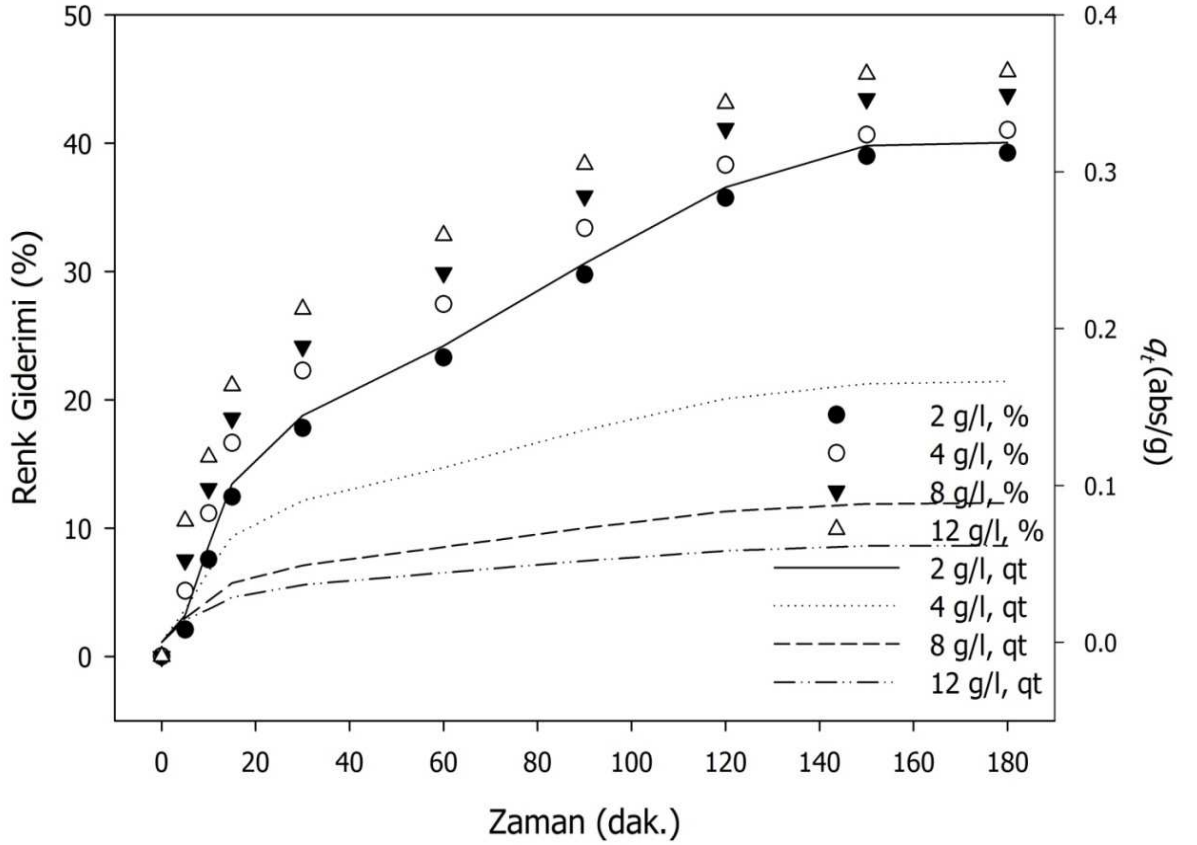
Renk Giderimi (%)		
Adsorbent	30. dak.	180. dak.
2	18,73	40,67
4	23,44	43,43
8	26,35	46,92
12	29,29	48,11

Süre ilerledikçe renk giderim miktarında artış görülmüştür. 30. dakikada 12g’de % 29,29 olan renk giderimi, yine aynı adsorbent miktarında % 48,11 olarak tespit edilmiştir.

Naveen vd. (2010) çalışmalarında, *Hydrilla verticillata* kullanılarak, reaktif kırmızı 120’yi adsorbe etmişlerdir. Adsorpsiyon çalışmaları, biyosorbent dozu (0,2–1,6 g/l), pH (1–7) aralıklarında, boya konsantrasyonlarında ise (30–90 mg/l) araştırılmıştır. Reaktif kırmızı 120’yi *Hydrilla verticillata*’nın en iyi adsorblama miktarı 2 g/l, pH 2’de görülmüştür.

Bizim çalışmamızda olduğu gibi bu çalışmada da adsorblama en fazla pH 2’de görülmüştür. Ancak bizim çalışmamızda birim başına düşen renk giderim miktarı en fazla 12 g/l’de gözlemlenmiştir.

S. platensis’in 70 °C’de pirina yağının renk giderimi üzerine etkisi Şekil 4.7.’de gösterilmiştir. Çalışmada düşük sıcaklıktan başlayarak sıcaklığın artırılması ile biyosorbent yüzeyindeki porların genişlemesiyle biyosorpsiyon hızının arttığı düşünülmektedir. Ancak 70 °C’de biyosorpsiyonun azalması ise yüksek sıcaklığın biyokütledeki aktif bağlanma bölgelerine zarar vererek biyosorpsiyon kapasitesini azaltması şeklinde açıklanabilir.



Şekil 4.7. *Spirulina platensis*'in, 70 °C'de pirina yağının % renk giderimi (ağartma) üzerine etkisi (180 devir/dak, $q_t = t$ zamanda adsorplanan renk giderim miktarı).

Adsorbent miktarına bağlı olarak renk giderimi (%) Tablo 4.6'da gösterilmektedir. 30. dakikada adsorbent miktarı 2 g/l'den 12 g/l'ye yükseldiği zaman renk giderim miktarları % 17,81'den % 27,07'ye çıkmıştır.

180. dakikada ise adsorbent miktarı 2 g/l'den 12 g/l'ye yükseltince, renk giderim miktarları % 39,25'den %45,56'ya çıkmıştır. Yani en iyi renk giderimi 180. dakikada ve 30 °C'de gerçekleşmiştir.

Tablo 4.6. Adsorbent miktarına bağılı olarak renk giderim miktarı

Renk Giderimi (%)		
Adsorbent	30. dak.	180.dak.
2	17,81	39,25
4	22,27	41,02
8	24,17	43,77
12	27,07	45,56

Colla vd. (2007), yürüttükleri bir çalışmada *S. platensis*'in protein, lipit, ve fenolik bileşimleri biyokütlesi üzerine ortamdaki azot yoğunluğu ve sıcaklık etkisini araştırmışlardır. 35 °C'de protein, lipit ve fenol bileşiklerin üretimde pozitif, biyokütle üretiminde ise, negatif etkili olduğunu bildirmişlerdir. Çalışmamıza bakıldığında, kullandığımız ölü biyokütlenin lipit, protein ve fenol bileşikleri içerdiği görülmektedir. Sıcaklık artışı olunca yapısında bulunan protein, yağ ve fenolik bileşiklerin yapısı bozulduğu için yeterli miktarda renk giderimi meydana gelmemiştir. Yani sıcaklık renk giderimini negatif yönde etkilemektedir.

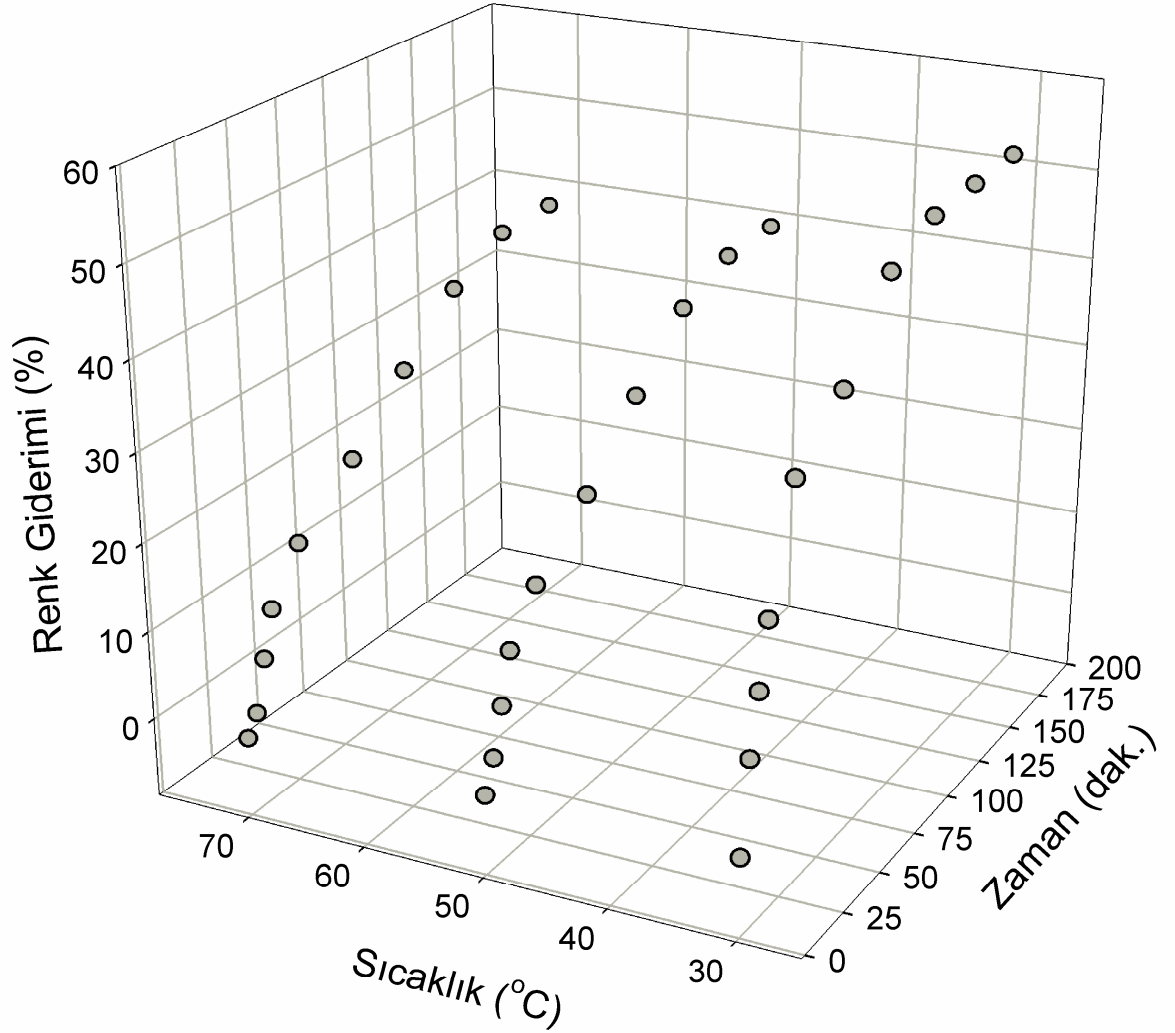
Sonuç olarak, adsorbent miktarı % ağartma miktarı üzerine çok etkilidir. Adsorbent derişimini, sıcaklık miktarının artış veya azalışı ciddi şekilde etkilemektedir. En iyi ağartım sonucu 30 °C' de, 12 g/l' de en fazla renk giderimi (ağartma) sağlanmıştır.

4.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık adsorbent çalışmalarında önemli bir faktördür (Li vd.,1997). Sıcaklığın adsorpsiyon prosesleri üzerinde 2 etkisi vardır: i) artan sıcaklık sıvıların vizkozitesini düşürdüğü için dış sınır tabakasının bir ucundan diğer ucuna adsorbent partiküllerinin iç porlarında adsorbatın difüzyon hızını artırır, ii) sıcaklık, adsorbat ve adsorbent arasındaki etkileşimin endotermik ya da ekzotermik oluşuna bağılı olarak adsorbentin denge kapasitesini etkiler.

Çoğu adsorpsiyon ekzotermik olduğu için sıcaklığın azalması ile adsorpsiyon oranı artmaktadır. Adsorpsiyon işlemi bir denge işlemi olduğundan çok büyük sıcaklık düşüşleri adsorpsiyonu önemli ölçüde etkilemektedir (Al-Qodah, 2006).

Denemelerde 3 farklı sıcaklık (30, 50 ve 70 °C) düzeyi uygulanmıştır. Sıcaklığın pirina yağının renk giderimi üzerine etkisi Şekil 4.8’de gösterilmiştir.



Şekil 4.8 *Spirulina platensis*'in sıcaklık artışına bağlı olarak % renk gideriminin zamana bağlı etkisi.

50 °C ortalama olarak 30 °C'ye yakın olmasına rağmen, 70 °C arasında çok büyük farklar bulunmaktadır. Sonuç olarak sıcaklık miktarı arttıkça % renk giderimi azalmaktadır. Ortamın sıcaklığı azaldıkça, pirina renk giderimi pozitif yönde etkilenmiştir. Yani sıcaklık azaldıkça, algin pirina üzerindeki ağartma miktarı artmıştır.

Absorplama işlemi, sıcaklığa bağı olarak endotermik veya ekzotermik olarak değişir. 70 °C'deki biyosorpsiyonun azalması yüksek sıcaklığın biyokütledeki aktif bağlanma bölgelerine zarar vererek biyosorpsiyon kapasitesinin azalması şeklinde açıklanabilir.

Vonshak vd. (1994), *S. platensis* üzerine ışık ve sıcaklığın etkisini araştırmışlardır. Işıklı ortamda en iyi fotosentez ve en yüksek adsorpsiyon 35 °C'de görülürken, karanlık ortamda en iyi fotosentez ve en yüksek adsorpsiyonun 45 °C'de görüldüğünü belirtmişlerdir.

Sıcaklık adsorpsiyon reaksiyonlarında önemli bir parametredir. Adsorpsiyon teorisine göre sıcaklık artışı sonucu adsorpsiyon hızı azalır ve biyokütle yüzeyine adsorbe olan moleküller yükselen sıcaklıklarda yüzeyden desorbe olma eğilimindedirler (Horsfall ve Spiff, 2005).

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Çalışma sonucu ortaya çıkan bazı önemli sonuçlar;

- FTIR-ATR sonuçları adsorpsiyon olayında, *Spirulina platensis*'in hücre duvarında bulunan fonksiyonel grupları ortaya çıkarmıştır. Analiz sonuçlarına göre pirina yağının ağartılmasında sorumlu olan fonksiyonel gruplar belirlenmiştir.
- Pirina yağının ağartılmasında başlangıç pH'sı önemli bir faktördür. Adsorpsiyon çözeltisinin pH'sı azaldıkça renk giderimi artmıştır. Pirina yağının renk giderimi en fazla pH 2'de görülmüştür.
- Asidik ortamda ağartma işleminin artması pirina yağında negatif yüklü gruplara sahip renk maddesi bulunduğunu göstermektedir.
- Adsorbent konsantrasyonu arttıkça % renk giderimi artarken, birim alg başına giderilen renk absorbansı (q_t ;abs/g) azalmıştır. Yani en fazla birim alg başına renk giderimine 2 g/l adsorbent düzeyinde ulaşılmıştır.
- Pirina yağının adsorpsiyonunun önemli bir kısmı ilk 90 dakikada gerçekleşmiştir. Çalışmanın 140. dakikasından sonra durgun safhaya geçmiştir.
- Ortam sıcaklığı pirina yağının ağartımında önemli etkiye sahip olmuştur. Ortam sıcaklığı azaldıkça adsorpsiyon düzeyi artmıştır. Bu nedenle adsorpsiyon işlemi ekzotermiktir.

BÖLÜM 6

ÖNERİLER

Aşağıda çalışmamız sonucunda elde edilen verilere ve gözlemlere bakıldığında şu öneriler verilmektedir.

- Biyoteknoloji kapsamında, mikro alglere yönelik çalışmalar büyük önem arz etmektedir. Alglar kolay ve ucuz bir şekilde elde edildiği için, birçok alanda rahatlıkla kullanılabilir.
- *S. platensis* alg türünü kullanarak, pirina yağı içinde bulunan pigmentleri ağartıp yemeklik yağa dönüştürebilmesi yöntemi kolay ve düşük maliyetle sağlanabilecektir. Ayrıca doğal bir maddenin (adsorbent) ağartımda kullanılabilmesi ekolojik dengenin korunmasında önemli rol oynayabilir.
- Bu mavi-yeşil alg türü, kolaylıkla üretilebildiği ve kullanım alanının yaygınlığı açısından potansiyel bir adsorbent olarak kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Abrantes, N., Antunes, S.C., Pereira, M.J. ve Gonçalves, F. (2006). Seasonal succession of cladocerans and phytoplankton and their interactions in a shallow eutrophic lake (Lake Vela Portugal). *Acta Oecol* , **29**, 54-64.
- Aksu, Z. ve Tezer, S. (2005). Biosorption of reactive dyes on the green algae *Chlorella vulgaris*. *Process Biochemistry*, **40**, 1347–1361.
- Aksu, Z. (2005). Application of biosorption for the removal of organic pollutants: review. *Process Biochemistry*, **40**, 997–1026.
- Albuquerque, J.A., Gonzalez, J., Garcia, D., Cegarra, J., (2004). Agrochemical characterisation of ‘alperujo’, a solid by-product of the two-phase centrifugation method for olive oil extraction. *Bioresour Technol*, **91**, 195-200.
- Al-Qodah, Z., (2006). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge. *Desalination*, **196**, 164-176.
- Anupama, P. R., (2000). Value-added food: single ceprotein, *Biotechnology Advances*, **18**, 459–479.
- Arief, V.O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. ve Ismadji, S. (2008). Recent progression biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: characterization, biosorption parameters and mechanism studies: A review. *Clean*, **36**, 937–962.
- Bayaz, M., (1992). Fiziksel ve Kimyasal Rafinasyonun Zeytinyağının Özelliklerine etkisi.
- Bayramoğlu, G. Çelik and M.Y. Arıca (2006). Biosorption of Reactive Blue 4 Dye By Native and Treated Fungus *Phanerochaete chrysosporium*, Batch and Continuous Flow System Studies, *Journal of Hazardous Materials*, **137**(3), 1689-1697.
- Beccari, M., Bonemazzi, F., Majone, M. ve Riccardi C. (1996). Interactions between an invasive marine alga *Caulerpa racemosa* var. *cylindracea*. *Journal of Hazardous Materials*, **161**, 1454–1460.

- Belay, A., Kato, T. ve Ota, Y. (1997). *Spirulina (Arthrospira)*: potential application as an animal feed supplement, *Journal of Applied Phycology*, **18**, 303–311.
- Borowitzka, M.A. and Borowitzka, L.J. (1992). Vitamins and fine chemicals from micro - algae, In: Borowitzka, M.A., *Micro Algal Biotechnology*, Cambridge University Pres, UK, 158-195 .
- Borowitzka, M.A. (1993). Large-scale algal culture systems: The next generation. In: Sargeant, J., Washer, S., Jones, M. and Borowitzka, M. (eds.), 11 th Australian Biotechnology Conference. *Australian Biotechnology Association: Perth.*, **11**, 61-62.
- Boskou, D. (1996). Olive Oil Composition, Olive Oil S Chemistry and Technology, *Arsitotle University Thessaloniki, Greece*, 53-79.
- Bubba, M.D., Checchini, L., Pifferi, C., Zanieri, L. and Lepri, L. (2004). Olive mill wastewatertreatment by a pilot-scale subsurface horizontal flow (SSF-h) constructed wetland. *Annali di Chimica*, **94(12)**, 875-887.
- Chojnacka K., Chojnacka, A. ve Gõrecka, H. (2005). Biosorption of Cr^{+3} , Cd^{+2} and Cu^{+2} ions by blue-green algae *Spirulina* sp.: kinetics, equilibrium and the mechanism of the process. *Chemosphere*, **59**, 75–84.
- Cifferi O., (1983). *Spirulina*, the edible microorganism. **47**, 551–578.
- Cohen, Z., (1997). The chemicals of *Spirulina*. In: Vonshak, A., Ed. *Spirulina platensis (Arthrospira)*: Physiology, cell-biology and biotechnology. Taylor and Francis. London. 175 – 204 .
- Colla, L.M., Reinehr, C.O., Reichert, C. ve Costa, J.A.V. (2007). Production of biomass and nutraceutical compounds by *Spirulina platensis* under different temperature and nitrogen regimes. *Bioresource Technology*, **98**, 1489-1493.
- Crini, G. Peindy, H.N., (2006). Adsorbtion of C.I. Basic blue 9 on cyclodextrin based material containing carboxylic groups. *Dyes Pigment*, **70**, 204 - 211.
- Crini, G., (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review *Bioresource Technology*, **97**, 1061–1085.

- Çelekli, A. ve Dönmez, G. (2006). Effect of pH, light intensity, salt and nitrogen concentration on growth and β - carotene accumulation by a new isolate of *Dunaliella* sp. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, **22**, 183–189.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2009a). Kinetic and equilibrium studies on biosorption of reactive red 120 from aqueous solution on *Spirogyra majuscula*. *Chemical Engineering Journal*, **152**, 139 – 145.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M., Beyazçiçek, E. ve Bozkurt, H. (2009b). Effect of initial reactive red 120 concentrations on the biomass production and dye uptake by *Spirulina platensis*. *Fresenius Environmental Bulletin*, **18**, 994 – 998.
- Çelekli, A., Tanrıverdi, B. (2010). Predictive modeling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria*; kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, **169**, 166–172.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2010b). Modelling for removing of reactive red 120 on pistachio husk. *Clean*, **38**, 173–180.
- Çelekli, A., Yavuzatmaca, M. ve Bozkurt, H. (2010b). An eco-friendly process: Predictive modelling of copper adsorption from aqueous solution on *Spirulina platensis*. *Journal of Hazardous Materials*, **173**, 123–129.
- Çelekli, A., Tanrıverdi, B. ve Bozkurt, H. (2011). Predictive modelling of removal of Lanaset Red G on *Chara contraria* kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, **169**, 166–172.
- Çelekli, A., ve Bozkurt, H. (2011). Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, **169**, 166-172.
- Çıtak, D., (2006). Zeytinyağı ve pirina yağındaki BAP kirliliğinin HPLC ile tespiti, Pamukkale Üniversitesi Fen bilimleri enstitüsü kimya anabilim dalı yüksek lisans tezi.
- Dalay, M., Cirik, S. ve Kuru, E. (1930). Türkiye Ege Bölgesi İklim Koşullarında Açık Hava Kültürleri İçin Uygun *Spirulina platensis* (Stiz.) Geitler, Suşunun Tespiti. E.Ü. Su Ürünleri Dergisi 2001 E.U. *Journal of Fisheries & Aquatic Sciences*, **18**, 523–528.

- Durucan Z. ve Gördük Y. (2002). Karasu Bertarafı ve Yasal erevesi, 1. Zeytinyağı retiminde evre Sorunları ve zmleri Uluslararası alıştayı Bildiriler Kitabı, Balıkesir.
- Ertuğrul, S., San, N.O. ve Dönmez, G. (2009). Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters. *Ecological Engineering*, **35**:128-134.
- Fedkovic, Y., (1993). *Spirulina* et Cancer, Algae of Life, Bulletin de L'Intitut Ocanographique. ,112, Monaco.,
- Ferreira, L., Rodrigues, M., Lodi, A. ve Converti A. (2011). Adsorption of Ni⁺², Zn⁺², ve Pb⁺² onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. *Chemical Engineering Journal*, In Press, Accepted Manuscript Available.
- Garcia, C., Hernandez, T. ve Costa F. (1992). Characterization of humic acids from uncomposted and composted sewage sludge by degradative and nondegradative techniques. *Bioresource Technology*, **41**, 53–57.
- Garcia, B., Mogollon, J. L., Lopez, L., Rojas, A. ve Bifano, C. (1994). Humic and fulvic acid characterization in sediments from a contaminated tropical river. *Chemical Geology*, **118**, 271–287.
- Geitler, L., (1925). Cyanophyceae. In: Die Ssswasser - Flora Deutschlands, sterreichs under Schweiz. (Pascher, A. Eds), **12**, 1 - 450. Jena: Gustav Fischer.
- Gksu, ., (2000). Zeytinyağı Dış Pazar Araştırması T.C. Başbakanlık Dış Ticaret Msteşarlığı İhracatı Geliştirme Etd Merkezi –İGEME, **29**, 66–68.
- Gracian, J., (1968). The Chemistry and Analysis of Olive Oil. *Analysis and Characterization of Oils, Fats and Products*. , **2**, Ed. by. H.A.Boekenoogen.
- Hafidi, M., Amir, S., Revel, J C. (2005). Structural characterization of olive mill waster – water after aerobic digestion using elemental analysis, FT-IR and 13C NMR. *Process Biochemical*, **40**, 2615 – 2622.
- Henrikson, R., (2007). President and chief executive officer. Met.Life İnc.
- Heywood, V.H. (1978). Flowering Plants of the World Oxford, London Melbourne: Oxford University pres.

- Horsfall, M.J. ve Spiff, A.I. (2005). Effects of temperature on the sorption of Pb^{+2} and Cd from aqueous solution by caladium bicolor (Wild cocoyom) biomass. *Electronic Journal of Biotechnology*, **8**,143- 150.
- John, D. M., Whitton, B. A. ve Brook, A. J. (2002). The Freshwater Algal Flora of the British Isles, United Kingdom: Cambridge University Pres, 702.
- Kargı ve Özmihçı, (2006) “Biosorption performance of powdered activated sludge for removal of different dyestuffs”, *Enzyme and Microbial Technology* , **35**,267-271.
- Kasırga, E., (1988). Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Anaerobik Biyolojik StabilizasyonYöntemi ile Arıtılması ve Kinetik Model Geliştirilmesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri, Enstitüsü, İzmir.
- Kavaklı M., (2002). Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları ve Seçenekli Arıtım Çözüm Yaklaşımları. In: 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, Balıkesir, **7**, 109–120.
- Kutkan, F, (2002). Zeytin ve zeytinyağı raporu. T.C. Tarım ve Köy işleri Bakanlığı Araştırma Planlama ve Koordinasyon Kurulu Başkanlığı yayınları,**19**, Ankara.
- Kumar, K.V., Ramamurthi, V. ve Sivanesan, S. (2006). Biosorption of malachite green, a cationic dye onto *Pithophora* sp., a freshwater alga. *Dyes and Pigments*, **69**, 102–107.
- Kumar, K.V. ve Porkodi, K. (2007). Mass transfer, kinetics and equilibrium studies for the biosorption of methylene blue using *Paspalum notatum*. *Journal of Hazardous Materials*, **146**, 214-226.
- Li, Y., Zhang, J., Zhang, C., Wang, L. ve Zhang, B. (2008). Biosorption of methylene blue from aqueous solution by softstem bulrush (*Scirpus tabernaemontani* Gmel). *Journal of Chemical Biotechnology*, **83**, 1639–1647.
- Lee, S.H. (2005). Current primary production rates of the western Arctic Ocean estimated by stable carbon and nitrogen isotope tracers. PhD thesis, University of Alaska Fairbanks. **61**, 217.
- Li, D.M. ve Qi, Y.Z. (1997). *Spirulina* industry in China: present status and future prospects. *J. Apply Phycology*, **9**, 25-28.

- Lodi, A., Soletto, D. ve Converti, A. (2008), Chromium (III) removal by *S.platensis* biomass. *Chemical Engineering Journal*, **136**,151-155.
- Lürling, M. (2003). Phenotypic plasticity in the green algae *Desmodesmus* and *Scenedesmus* with special reference to the induction of defensive morphology. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology*, **39(2)** , 85–101.
- Mansuy L., Bourezgui, Y., Garnier-Zarlı E., Jarde, E. ve Reveille, V., (2001). Characterization of humic substances in highly polluted river sediments by pyrolysis methylation-gas chromatography-mass spectrometry. *Organic Geochemical*, **32**, 223–231.
- Naveen, N., Saravanan, P. , Baskar, G. ve Renganathan, S.,(2010). Department of Chemical engineering Chennai, Guindy, Chennai , **99**, 18-33.
- Oliveira, M.A.C.L. De, Monteiro, M.P.C., Robbs, P.G. ve Leite,S.G.F., (1999). Growthand Chemical Composition of *Spirulina maxima* and *Spirulina platensis* Biomass at Different Temperatures. Kluwer Academic Publshers, Printed in the Netherlands, *Aquaculture International*, **7**, 261–275.
- Onyancha, D., Mavura, W., Ngila, J. C., Ongoma, P. ve Chacha, J. (2008). Studies of chromium removal from tannery wastewaters by algae biosorbents, *Spirogyra condensata* and *Rhizoclonium hieroglyphicum*. *Journal of Hazardous Materials*, **158**, 605–614.
- Oukili, O., Chaouch, M., Rafiq, M., Hadji, M., Hamdi, M. ve Benlemlih, M. (2001). Bleaching of olive mill wastewater by clay in the presence of hydrogen peroxide. *Annual Chemical Science*, **26**, 45–53.
- Ortega, M., (1972). Study of the Edible Algae of the Velly of Mexico, *Botanica Marina*, **15**,162-166.
- Özkaya, M.T., Ulaş, M. ve Çakır, E. (2008).“Zeytin Ağacı ve Zeytin.Yetiştiriciliği”, **267**,1-25, (in) “Zeytinyağı” (ed: Göğüs, F., Özkaya, M.T. ve Ötleş, S.)
- Öztürk, F., Yalçın, M. ve Dıraman, H. (2009). Zeytin ve Zeytinyağı Sektörünün Sorunları, Çözüm Önerileri ve Ürünlerin Pazarlanması. Tarım ve Köy işleri Bakanlığı Teşkilatlanma ve Destekleme Genel Müdürlüğü, **52**, 301–320.

- Peshel, G. ve Wildt, T. (1988). Humic substances of natural and anthropogeneous origin. *Water Resource*, **22**, 105–108.
- Rangsayatorn, N., Upatham, E.S, Kruatrachue, M., Pokethitiyook, P. ve Lanza, G.R. (2002). Phytoremediation potential of *Spirulina (Arthrospira) platensis*: Biosorption and toxicity studies of Cadmium. *Environment Pollution*, **119**, 45-53.
- Richmond, A., Vonshak, A. ve Arad, S.M. (1980). Environmental limitations in outdoor production of algal biomass, *Algae Biomass*, ed. G. Shelef and C.J. Soeder, *North Holland Biomedical Pres*, 65-72.
- Richmond, (2004). Biological Principles of Mass Cultivation. (A. Richmond editör). *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*, Blackwell Science Ltd. Oxford/UK, 125-177.
- Romay, C., Armesto, J., Ramirez, D., Gonzalez, R., Ledon, N., ve Garcia, I. (1998), Antioxidant and antiinflammatory properties of C phycocyanine from blue–green algae, *Inflammation Research Journal*, **47(1)**, 36–41.
- Rozzi, A., ve Malpei F.,(1996).Treatment and disposal of olive oil mill effluents,*International Biodeterioration & Biodegretion* , **38** ,135-144.
- Santos, E.B.H, ve Duarte A. C. (1998). The influence of pulp and paper mill effluents on the composition of the humic fraction of aquatic organic matter. *Water Resource*, **32**, 597-608.
- Saraçoğlu, T., (2001). Elle Taşınan Bazı Zeytin Hasat Makinelerinin Performanslarının Belirlenmesi (Yüksek Lisans Tezi), Adnan Menderes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Sıbbet,G.S., Connell, J.H., Luh, B.S ve Ferguson, L. (1994). Producing Olive Oil. *Olive Production Manual*, publication 3353 University of California.
- Schlösser, U.G. (1982). Sammlung von Algenkulturen. Ber. Deutsch. Bot. Ges., **95**, 181-276.
- Senesi, N., D’orazio V. ve Ricca G, (2003). Humic acids in the first generation of Eurosoils. *Geoderma*, **116**, 325–344.
- Seshadri, C.V. ve Umesh, V. (1993). Large Scale Production Systems, ETNA Nat. Symposium MCRC, 76-82 Madras-India.

- Sönmez S., (1996). Havran Çayı - Bakırçay Arasındaki Bölgenin Bitki Coğrafyası. İ.Ü. Sosyal Bilimler Enstitüsü (Doktora Tezi).
- Switzer, L., (1982). *Spirulina* the Whole Food Revolution. Bantam Books, Toronto, Canada.
- Şengül F., Özer A., Çatalkaya E.Ç., Oktav E., Evcil, H., Çolak O. ve Sağer Y. (2003). Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi.
- Terral, J.F ve Durand A., (2006). Bio-archaeological evidence of olive tree (*Olea Spain europaea* L.) irrigation during the Middle Ages in Southern France and North Eastern Journal of Archaeological Science, **33**, 718–724.
- Tredici, M., Chini Zitelli, G., Biagiolini, S. ve Materassi, R. (1993), Novel photobioreactors For the mass cultivation of *Spirulina* sp., Bull. Inst. Oceanogr. (Monaco), **12**, 89–96
- Tunalıoğlu, R. (2003). “İç ve Dış Pazar Boyutu ile Türkiye Sofralık Zeytin Pazarlaması; Son Durum, Gelişmeler, Beklentiler.” Gemlik Zeytin Paneli.
- Tunalıoğlu, R., Yıldız T., Gülgün, T. ve Taşkaya S. (2003). Dünya Zeytinyağı Tüketimindeki Gelişmeler; Bu Gelişmeyi Destekleyen Çalışmalar ve Türkiye Zeytinyağı Tüketimindeki Değişimler. Türkiye 1. Zeytinyağı ve Sofralık Zeytin Sempozyumu, **49**, 107-110.
- Tunalıoğlu, R. (2004). “Pirina Yağı” Tarımsal Ekonomi Araştırma Enstitüsü Bakış Yayınları, **5**, 12-17, Ankara.
- Tunalıoğlu, R. ve Karahocagil, P. (2006). Zeytinyağı - Sofralık Zeytin - Pirina Yağı Durum Tahmin:2005/2006 Yayın No:142.
- Tunalıoğlu, R., (2009). Türkiye’de Zeytincilik ve Pazarlama Politikaları: 2009 – 2010. “Tarım 2015 Zeytin ve Zeytinyağı Sempozyumu” Yaşar Üniversitesi.
- UTEX, (1928). The culture collection of Algae the University of Texas at Austin.
- UZK, (2006). Ege Zeytin ve Zeytinyağı İhracatçıları Birliği 2005/2006 çalışma raporu. “Uluslar arası Zeytinyağı Kongresi”. Dünya Zeytin Ansiklopedisi.
- Villalobos, F.J., Mateos, L. ve Orgaz, F. (1995). Non-destructive measurement of leaf area in olive (*Olea europaea* L.) trees using a gap inversion method. *Agricultural For Meteorology*, **73**, 29–42.

- Vijayaraghavan K. ve Yun, Y. (2008). Review paper on Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnological Advances*, **26**, 266–291.
- Vitolo, S., Petarca, L. ve Bresci, B. (1999). Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource. Technology*, **67**, 129-137.
- Vonshak, A., Boussiba, S., Abeliovich, A. ve Richmond A. (1983), Production of *Spirulina* biomass, Maintenance of monalgal culture outdoors *Biotechnology and Bioengineering*, **25**, 341-349.
- Vonshak, A. (1994). Microalgal biotechnology: is it an economic success. In: *Microalgal Biotechnology Workshop*, pp. A3: 1-11.
- Vonshak, A., (1997). Morphology, Ultrastructure and Taxonomy of *Arthrospira (Spirulina)*: The Basic Concept. In: L.Tomoselli (Ed), *Spirulina platensis (Arthrospira) Physiology, Cell Biology and Biotechnology*. Taylor&Francis Ltd. pp.1-15, Great Britain
- Wang, J. ve Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology in Advance*, **27**, 195–226.
- Yılmaz, A.B. (2007). Comparison of heavy metal levels of grey mullet and Sea Bream caught in İskenderun Bay Turkey. *Turkish Journal of Veterinary and Animal Sciences*, **29**,257-262.
- Zhang, R.Y., Wu, F.C., Liu, C.Q., F.u. P.Q, LI, W. ve Wang, L. Y. (2008). Characteristics of organic phosphorus fractions in different trophic sediments of lakes from the middle and lower reaches of Yangtze River region and Southwestern Plateau, China. *Environmental Pollution*, **152**, 366–372.