

**KESİKLİ BİR REAKTÖRDE ZEYTİN KARASUYUNUN  
AEROBİK ŞARTLARDA ARITIMININ  
İNCELENMESİ**

**Sinan KUL**

**Y. Lisans Tezi  
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI  
Doç. Dr. Alper NUHOĞLU**

**2008  
Her Hakkı Saklıdır**

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Y. LİSANS TEZİ

**KESİKLİ BİR REAKTÖRDE ZEYTİN KARASUYUNUN  
AEROBİK ŞARTLARDA ARITIMININ İNCELENMESİ**

Sinan KUL

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI


ERZURUM  
2008  
Her Hakkı Saklıdır

**Doç. Dr. Alper NUHOĞLU** danışmanlığında **Sinan KUL** tarafından hazırlanan bu çalışma 20 / 08 / 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ömer Faruk ALGUR

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Alper NUHOĞLU

İmza : 

Üye : Doç. Dr. Ergün YILDIZ

İmza : 

**Yukarıdaki sonucu onaylarım**

(imza)

.....

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Y.Lisans Tezi

### KESİKLİ BİR REAKTÖRDE ZEYTİN KARASUYUNUN AEROBİK ŞARTLARDA ARITIMININ İNCELENMESİ

Sinan KUL

Atatürk Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Alper NUHOĞLU

Bu çalışmada, önemli bir kirletici olan zeytin karasuyunun kesikli bir reaktörde aerobik şartlar altında arıtımının incelenmesi, kinetik parametrelerin hesaplanması ve aerobik şartlar altında zeytin karasuyu gideriminin matematiksel olarak modellenmesini kapsamaktadır. Çalışmanın aerobik şartlar altındaki ilk aşamasında 50-1000 mg/L aralığındaki zeytin karasuyu konsantrasyonlarının arıtımı incelenmiş ve 1000 mg/L zeytin karasuyu konsantrasyonunun arıtımı için 72 saatten büyük kalış süresine ihtiyaç olduğu tespit edilmiştir. Başlangıç zeytin karasuyu konsantrasyonu ve spesifik üreme hızı arasındaki ilgi için Haldene biyokinetik eşitliği tercih edilmiş ve bu eşitlikte yer alan  $\mu_{max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$  parametrelerine ait değerler sırasıyla  $0,962 \text{ sa}^{-1}$ ,  $166,066 \text{ mg/L}$ ,  $121,181 \text{ mg/L}$  olarak hesaplanmıştır.

**2008, 44 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Zeytin karasuyu, aerobik arıtım, kesikli reaktör, biyolojik arıtım

## **ABSTRACT**

Ms Thesis

### **TREATMENT OF OLIVE MILL WASTEWATER IN A BATCH REACTOR UNDER AEROBIC CONDITIONS**

Sinan KUL

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Environmental Engineering

Supervisor: Assoc. Prof. Alper NUHOĞLU

This study comprises the removal of olive mill wastewater, a major pollutant, in a batch reactor under aerobic conditions, estimation of kinetics parameters and the mathematical modelling of olive mill wastewater removal for aerobic conditions. In the first step of the study, the removal of various olive mill wastewater concentrations between the range of 50-1000 mg/L were investigated and it was determined that needed retention time for the treatment of 1000 mg/L olive mill wastewater concentration was greater than 72 hours. The Haldane biokinetic equation was employed for the relation between the  $\mu$  and initial olive mill wastewater concentration  $C_0$  values and the kinetic parameters of this equation was estimated as  $0,962 \text{ h}^{-1}$ ,  $166,066 \text{ mg/L}$ ,  $121,181 \text{ mg/L}$

**2008, 44 pages**

**Keyword:** Olive mill wastewater, aerobic degradation, batch reactor, biodegradation

## TEŞEKKÜR

Lisans ve Yüksek Lisans öğrenimim boyunca benden sabrını, emeğini, vaktini, desteğini, bilgilerini, tecrübelerini ve yardımlarını esirgemeyen, çalışmamın yönetimini üstlenen, deneysel çalışmaları beraber yürüttüğüm; değerli hocam Sayın Doç. Dr. Alper NUHOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez ve deneylerle ilgili tüm konularda benimle bilgilerini paylasan, yaydığı pozitif enerji ve dostluk duygusuyla mükemmel bir çalışma ortamı sağlayan Sayın Doç. Dr. Ergün YILDIZ'a ve maddi manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Şahset İRDEMEZ'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca bilgilerinden yararlandığım Sayın Arş. Gör. Handan UCUN'a ve çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Sayın Arş. Gör. Serkan BAYAR, Sayın Arş. Gör. Bircan KÖSE, Sayın Nejdet DEĞERMENCİ, Sayın İbrahim KARAKAŞ ve Sayın Zeynep EKMEKYAPAR'a sonsuz desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Tüm imkânlarından yararlandığım ve mezunu olmaktan her zaman gurur duyduğum Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü'nün değerli öğretim üyeleri ve personeline de teşekkür ederim.

Ayrıca hayatımın tüm evrelerinde olduğu gibi, yüksek lisans eğitimim boyunca da benden maddi manevi desteğini esirgemeyen ve desteklerine ömrüm boyunca ihtiyaç duyacağım değerli aileme sabır ve anlayışları için teşekkürü bir borç bilirim.

**Sinan KUL**

**Ağustos, 2008**

## İÇİNDEKİLER

|  |           |
|--|-----------|
| ÖZET .....   | i         |
| ABSTRACT .....   | ii        |
| TEŞEKKÜR.....  | iii       |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ .....   | vi        |
| ŞEKİLLER DİZİNİ.....   | vii       |
| ÇİZELGELER DİZİNİ .....  | ix        |
| <b>1. GİRİŞ.....</b>   | <b>1</b>  |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER.....</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri.....   | 5         |
| 2.2. Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Kıyaslanması.....   | 6         |
| 2.3. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Özellikleri .....  | 7         |
| 2.4. Karasuyun Arıtımında, Bertaraf Edilmesinde ve Değerlendirilmesinde<br>Uygulanan Yöntemler ..... | 7         |
| 2.5. Karasuyun Fiziksel Yöntemlerle Arıtımı .....  | 8         |
| 2.6. Karasuyun Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı.....   | 10        |
| 2.7. Karasuyun Sulama ve Gübreleme Amaçlı Kullanımı .....  | 12        |
| 2.8. Karasuyun Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı.....  | 12        |
| 2.8.1. Karasuyun Aerobik Biyolojik Arıtımı.....  | 12        |
| 2.8.2. Karasuyun Anaerobik Biyolojik Arıtımı.....  | 15        |
| 2.9. Mikroorganizmaların Büyüme Kinetiği .....   | 16        |
| 2.10. İnhibisyon.....  | 18        |
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>  | <b>21</b> |
| 3.1. Materyal.....   | 21        |
| 3.1.1. Kimyasal maddeler.....  | 21        |
| 3.1.2. Zeytin karasuyu .....   | 21        |
| 3.1.3. Organizma .....   | 21        |
| 3.1.4. Deney sistemi .....   | 22        |
| 3.2. Yöntem .....  | 22        |
| 3.2.1. Aerobik şartlar altında zeytin karasuyunun karakterizasyonu .....                             | 22        |

|  |           |
|--|-----------|
| 3.2.2. Fenol konsantrasyonunun ölçülmesi .....               | 23        |
| 3.2.3. Toplam fenol analizi.....                             | 24        |
| 3.2.4. Amonyak analizi.....                                  | 24        |
| 3.2.5. Nitrat analizi .....                                  | 25        |
| 3.2.6. Yağ ve gres ölçümleri.....                            | 25        |
| 3.2.7. pH, ÇO ve iletkenlik ölçümleri .....                  | 25        |
| 3.2.8. KOİ konsantrasyonlarının belirlenmesi.....            | 26        |
| 3.2.9. Mikroorganizma konsantrasyonlarının belirlenmesi..... | 27        |
| 3.2.10. Aerobik şartlar altında reaktörün işletilmesi .....  | 28        |
| 3.2.11. Kinetik parametre değerlerinin hesaplanması .....    | 28        |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>               | <b>30</b> |
| 4.1. Zeytin karasuyunun karakterizasyonu.....                | 30        |
| 4.1.1. Karasuyun toksisitesinin belirlenmesi.....            | 30        |
| 4.1.2. Karasuyun respirometrik analizi .....                 | 31        |
| 4.2. Aerobik ortamda karasuyun giderimi.....                 | 31        |
| <b>5. SONUÇLAR.....</b>                                      | <b>42</b> |
| KAYNAKLAR.....   | 43        |
| ÖZGEÇMİŞ.....  | 45        |



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

|             |   |
|-------------|---|
| AKM         | : Askıda katı madde (mg/l)  |
| b           | : Endojen ayrışma katsayısı ( $t^{-1}$ )  |
| BOİ         | : Biyolojik oksijen ihtiyacı (mg/l)   |
| ÇO          | : Çözünmüş oksijen  |
| $E_t$       | : Toksikite miktarı (%)   |
| KOİ         | : Kimyasal oksijen ihtiyacı (mg/l)  |
| $K_s$       | : Yarım hız katsayısı   |
| OKH         | : Oksijen kullanım hızı   |
| r           | : Reaksiyon hızı  |
| Ra(bas)     | : Numune eklenmeden önceki solunum hızı (mg/l.sa)                               |
| $r_e$       | : Endojen fazdaki solunum hızı (mg/l.sa)  |
| $r_t$       | : Toksik maddeden sonra eklenen sodyum asetatın maksimum solunum hızı (mg/l.sa) |
| $r_o$       | : Sodyum asetatın ilavesinden sonraki maksimum solunum hızı (mg/l.sa)           |
| S           | : Substrat konsantrasyonu (mg/L)  |
| T           | : Zaman   |
| TKM         | : Toplam katı madde   |
| TOK         | : Toplam organik karbon   |
| UASB        | : Yukarı akışlı anaerobik reaktör   |
| UKM         | : Uçucu katı madde  |
| X           | : Mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)  |
| $x_t$       | : t anındaki mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)                               |
| $x_0$       | : Başlangıç anındaki mikroorganizma konsantrasyonu (mg/L)                       |
| Y           | : Dönüşüm katsayısı   |
| $\mu$       | : Spesifik büyüme hızı ( $gün^{-1}$ )   |
| $\mu_{max}$ | : Maksimum spesifik büyüme hızı ( $gün^{-1}$ )                                  |

## ŞEKİLLER DİZİNİ

|  |    |
|--|----|
| Şekil 2.1. Monod eşitliğine göre $\mu$ ve S arasındaki ilişki .....                                      | 18 |
| Şekil 3.1. KOİ konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi .....                     | 27 |
| Şekil 3.2. Mikroorganizma konsantrasyonunu belirlemek için kullanılan kalibrasyon eğrisi.....            | 28 |
| Şekil 4.1. Oksijen kullanım hızı ve toksisitesi.....   | 30 |
| Şekil 4.2. $S_0=58$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....   | 32 |
| Şekil 4.3. $S_0=77$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....   | 33 |
| Şekil 4.4. $S_0=88$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....   | 33 |
| Şekil 4.5. $S_0=94$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....   | 34 |
| Şekil 4.6. $S_0=113$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....  | 34 |
| Şekil 4.7. $S_0=133$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....  | 35 |
| Şekil 4.8. $S_0=150$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....  | 35 |
| Şekil 4.9. $S_0=192$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi .....  | 36 |
| Şekil 4.10. $S_0=209$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi ..... | 36 |
| Şekil 4.11. $S_0=255$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi ..... | 37 |
| Şekil 4.12. $S_0=386$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi ..... | 37 |
| Şekil 4.13. $S_0=459$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi ..... | 38 |

|   |    |
|---|----|
| <b>Şekil 4.14.</b> $S_0=713$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi ..... | 38 |
| <b>Şekil 4.15.</b> $S_0=927$ mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi ..... | 39 |
| <b>Şekil 4.16.</b> Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik.....                        | 40 |
| <b>Şekil 4.17.</b> Hesaplanan ve Ölçülen $\mu$ değerlerinin kıyaslanması.....                                   | 41 |

## ÇİZELGELER DİZİNİ

|   |    |
|---|----|
| Çizelge 3.1. Sıvı besi ortamının içeriği..... | 21 |
| Çizelge 4.1. Karasuyunun BOİ değeri .....     | 31 |

## 1. GİRİŞ

Sanayileşme ve endüstriyel gelişmenin hızlandığı günümüzde kentlerin hızla büyümesi ve nüfus yoğunluğunun da artmasıyla birlikte çevre kirliliği sorunları gittikçe artmaktadır. Bununla birlikte kalkınmanın ana sektörlerinden birisi olan sanayi ve çevre arasında çok yönlü ve birbirlerini etkileyici nitelikte çok sıkı bir ilişki olup bu etkileşimin yarattığı olumlu sonuçlar yanında, çevre koruma açısından uygun teknolojiler kullanılıp önlemler alınmadığı takdirde çevre üzerinde olumsuz sonuçlar doğuran büyük bir dengesizlik sorunu ortaya çıkmaktadır. Bunun sonucunda da var olan doğal kaynaklar giderek tahrip olmakta ve çevre hızla kirlenmektedir. Sanayinin gelişmesi ile son yıllarda kimyasal ve toksik madde kullanımında da önemli bir artış olmuştur. Birçok teknoloji dalında ham madde ve ara ürün olarak bu maddelerin kullanılması sonucunda da çevreye kontrolsüzce deşarj edilen atık sularda var olan toksik maddeler içinde yaşadığımız çevreye ve özellikle su kaynaklarına ciddi bir şekilde zarar vermektedir. Su kirliliği, günümüzde karşılaşılan çevre sorunlarının en önemlilerinden birisi olup, su kirlenmesinin ana kaynakları arasında konutlardan kaynaklanan kullanılmış sular ile sanayi kuruluşları tarafından su yataklarına kontrolsüzce deşarj edilen sıvı atıklar olarak sıralanabilir. Kirleticiler alıcı su ortamında; estetik kirlenmeye, zehirli bir reaksiyona sebep olabildiği gibi su canlılarının yaşam şartlarını bozan taban birikmelerine sebep olur. Ayrıca biyolojik olarak parçalanarak veya çürüyerek oksijen sarfına neden olduğundan dolayı bu su ortamında var olan canlılar için tehlike yaratmasının yanı sıra çevresinden yararlanan insanlar ve diğer canlı hayatı için tehlikeli durumların doğmasına sebep olmaktadır.

Çevre kirlenmesinin tümüyle ortadan kaldırılması bugünkü teknolojik, ekonomik olanaklar ve çevre bilinci açısından bakıldığında imkânsız gibi görülmektedir. Tüm modern yaşamdan vazgeçilmesi halinde elde edilecek olan sadece daha çok kirlenmenin durdurulması olacak, ancak bugüne kadar olan kirliliğin birikintisi uzun yıllar devam edecektir. Bu durumda yapılması gereken; bir yandan çevre içinde daha çok kirlenmenin olabildiğince önlenmesi, öte yandan mevcut kirliliğin bertaraf edilmesi olacaktır.

Çevreye zarar veren sanayi kuruluşlarından biri de Zeytinyağı Endüstrisi'dir. Bu endüstriden kaynaklanan atık suların (karasu) ve katı atıkların (pirina); İtalya, İspanya, Yunanistan, Tunus ve Türkiye gibi zeytin üretiminin yoğun olarak gerçekleştiği Akdeniz ülkelerinde yüzyıllardan beri önemli bir kirlilik kaynağı olduğu bilinmektedir.

Dünya nüfusunun artışıyla birlikte tüketiminin de artması nedeniyle zeytinyağı üretim miktarı son 30 yılda önemli ölçüde artmıştır. Bununla birlikte üretim yapılan işletmelerin küçük ölçekli ve üretim yapılan bölgelerin de her yanına dağılmış durumda olmasından dolayı atık suların direkt olarak toprağa veya yer altı suyuna deşarj edilmesi, zeytinyağı üretiminden kaynaklanan çevresel etkileri ön plana çıkarmıştır.

Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan karasu ve pirina, bileşimleri ve etrafa yaydıkları kötü koku sebebiyle çevre açısından önemli bir kirlilik potansiyeli oluşturmaktadır. Bu karasuyun bilinçsiz bir şekilde boş arazilere, akarsu, göl ve denizlere deşarj edilmesi çevreye ve içinde bulunduğu ekosisteme büyük ölçüde zarar vermektedir. Bütün bu sebeplerden dolayı karasu ve pirinanın çevreyi kirletmeden arıtımı ve bertarafı zeytinyağı üreticisi diğer ülkeler gibi Türkiye açısından da büyük bir önem arz etmektedir.

Zeytinyağı endüstrisinden kaynaklanan ve karasu olarak nitelendirilen atıksu, gerek içerdiği yüksek miktardaki yağlardan gerek yüksek miktardaki organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres gerekse düşük moleküler ağırlıklı fenolik maddeler nedeniyle arıtılabilirliği geleneksel metotlarla oldukça zor ve aynı oranda arıtım maliyeti yüksek olan atıksulardandır.

Dünyada birçok ülke de ve yurdumuzda da hem Çevre ve Orman Bakanlığı hem de zeytin üreticileri zeytin karasuyunun arıtımına yönelik araştırmaları sürdürmektedirler. Düşük maliyet gerektiren arıtım yöntemleri belirlenen arıtım

standartlarını tam olarak karşılamazken, karasuyun belirlenen standartlarda arıtılması için bulunan yöntemler de çok yüksek maliyetlerinden dolayı tercih edilmemektedirler.

Bu çalışmada ise endüstriyel bir kirletici olarak ele alınan karasuyun karakterizasyonu yapılmış ve aerobik şartlar altında karışık kültür ile giderilmesi çalışılmıştır. Karasuyun aerobik şartlar altında arıtımı incelenmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

Zeytinyağı, zeytin ağacının (*Olea europaeae L*) olgun meyvelerinden mekanik yolla elde edilen, oda sıcaklığında sıvı olan, berrak, yeşilden sarıya değişen renkte, kendine özgü tat ve kokuda, doğal olarak tüketilebilen önemli bir bitkisel kaynaklı yağdır (Gümüşkesen 1999).

Zeytin ağacı dünyada yetiştirilen en eski ağaçlardan biridir. Birçok türü vardır ancak en yaygın olanı *Olea europaea*'dir. Bu ağacın ana vatanı hakkında çok çeşitli bilgiler bulunmaktadır. Bir teoriye göre 5000 yıl önce İran ve Mezopotamya'da yetiştirilmiş, buradan Suriye ve Filistin'e yayılmıştır. Buradan da gerek kara, gerek deniz yoluyla kuzey Afrika'ya taşınmıştır. Bir başka teoriye göre zeytinin ana vatanı Afrika'dır ve eski Mısırlılar zeytin yetiştiriciliği yapmışlardır (Fiorina and Griffi 1992). Bir diğer teori ise zeytinin ana vatanının Güney Anadolu'da Hatay'ı da içine alan bir bölge olduğu ve buradan dünyaya yayıldığı şeklindedir. Geçmişte her ne kadar aydınlatma ve kozmetikte kullanıldıysa da günümüzde daha çok yemeklik olarak tüketilmektedir. Zeytin ağacının en iyi yetişme alanı, kuzey ve güney yarımkürelerin 30° ve 45° paralelleri arasındadır. Bu bölgeler genelde Akdeniz ikliminin hâkim olduğu alanlardır. Zeytin ağacı düşük yağış miktarlarına dayanıklıdır (220 mm/yıl). Silisli ve kireçli topraklarda da yetişebilmektedir (Luchetti 2002).

Akdeniz ve çevresi pek çok zeytin ağacı çeşidinin yetişmesi için uygun bir bölgedir. Bu bölge dünya zeytin üretiminin %99'unu karşılamaktadır. Dünya zeytin tüketiminin %87'si ise burada gerçekleşmektedir (Loumou and Giourga 2002). Başlıca üretici ülkeler sırasıyla; İspanya, İtalya, Yunanistan, Tunus ve Türkiye'dir.

Ülkemizde zeytinyağının toplam sıvı yağ pazarı içindeki payı %10 olarak belirtilmektedir. Zeytinyağı tüketiminin %90'ı kentsel nüfus tarafından gerçekleştirilirken, bölgesel açıdan bu tüketimin %40'ı Marmara Bölgesi'nde, %30'u Ege Bölgesi'ndedir (Gümüşkesen 1999).



Oval şeklinde olan zeytin meyvesi perikarp (etli kısım) ve endokarptan (çekirdek) oluşmuştur. Perikarp ise epikarp (kabuk) ve mezokarptan (etli kısım) meydana gelmiştir. Meyve eti meyvenin yaklaşık %68-83'ünü, çekirdek ise %13-30'unu teşkil etmektedir. Meyvedeki su oranı %70'lere kadar çıkabilse de genellikle %50 civarındadır. Bunun yanında meyvede %1,6 protein, %20 yağ, %20 karbonhidrat, %5-6 selüloz, %1,5 kül bulunmaktadır (Boskou 1996).

Zeytinyağı üretimi kesikli ve sürekli yöntemlerle yapılmaktadır. Presleme prosesi binlerce yıldır süregelen geleneksel bir üretim yöntemidir. Değirmen taşları kullanılarak insan ve hayvan gücüyle öğütülen zeytinin preslerde sıkıştırılarak yağının alınması esasına dayanır. Günümüzde elektrik motorlarıyla çalışan öğütücüler ve hidrolik preslerin kullanılması sayesinde bu yöntemle elde edilen verim artmışsa da, yakın zamanlarda üreticinin eğilimleri santrifüj yönteminden yanadır. Son 10 yılda, çok küçük çapta üretim yapan işletmeler dâhil, üreticilerin büyük çoğunluğu bu yöntemi kullanmaya başlamıştır. Bu yöntem öğütülmüş zeytinin yağının yüksek hızlı silindirik tamburlarda, santrifüj prensibiyle ayrılması esasına dayanır (Şengül vd 1996). Her iki yöntemde de üretim sonucunda pırına ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır. Açığa çıkan atıksuyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan su miktarı 50 kg su/100 kg zeytin; sürekli üretim yapan tesislerde ise 110 kg su/100 kg zeytin'dir (Vitolo *et al.* 1999).

## 2.1. Zeytinyağı Üretim Prosesleri

Günümüzde zeytinyağı üretiminde kullanılan yöntemler; geleneksel presleme prosesi ve sürekli üretim prosesleri (üç fazlı üretim prosesi ve iki fazlı üretim prosesi) olarak sıralanabilir.

Geleneksel presleme prosesinde zeytinler, proses suyu ilavesi sonrasında yıkanmakta, ezilmekte ve yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek

yağ ve suya ayrılmaktadır. Son olarak, düşey santrifüj veya dekantörlerle yağ ve su kısmı ayrılmaktadır (Demichelli and Bontoux 1996).

Sürekli yöntemde ise presin yerini santrifüj (dekantör) almaktadır. Üretim sırasında kullanılan dekantöre bağlı olarak iki proses tanımlanabilir. Bunlardan birincisi üç fazlı üretim sistemidir. Bu üretim sisteminde proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, atıksu (karasu) ve katı kısım (pirina) olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proseste önemli miktarlarda proses suyu eklenmektedir. Bu sebeple, büyük hacimlerde (pres prosesinden 2-3 kat fazla) atıksu oluşmaktadır (Masghouni and Hassairi 2000). Diğer proses ise iki fazlı üretim sistemidir. Bu sistemde üretim boyunca proses suyu eklenmemektedir. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Bu sistem ekolojik olarak oldukça caziptir, çünkü sıvı faz (karasu) oluşmamaktadır. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50-60 su, %2-3 yağ içermektedir (Masghouni and Hassairi 2000).

## **2.2. Zeytinyağı Üretim Proseslerinin Kıyaslanması**

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşacak atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, tesiste uygulanan yöntem ve teknolojiye bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. 2-fazlı santrifüj prosesi, proses suyu gereksinimi olmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prosestir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve çok düşük kirlilik yükü sebebiyle, bu proses avantajlıdır. Bu prosesin diğer ilave avantajları, elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırmadaki kolaylık olarak sıralanabilir. 3-fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve oluşan kirlilik yükü, 2-fazlı sisteme kıyasla daha yüksektir. Pres sisteminde oluşan atıksu hacmi daha az olmakla beraber, oluşan kirlilik yükü, iki fazlı sistemden daha fazladır (Demichelli and Bontoux 1996).

### 2.3. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Özellikleri

Zeytinyağı üretimi sezonluk olarak yapılmaktadır. Üretim sezonunun sadece Kasım ayından Şubat ayına kadar sürmesine rağmen oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik potansiyeli yüksektir. Bu atıksuların arıtımı oldukça zordur (Beltran *et al.* 1999). Zeytinyağı üretiminin son 35 yılda önemli ölçüde artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve üretim yapılan bölgelerin her yanına dağılmış durumda olması, atıksuların direk olarak toprağa veya yeraltı suyuna boşaltılması nedeniyle çevresel etkileri son yıllarda ön plana çıkmıştır. Bu nedenle, günümüzde karasuyun arıtımına verilen önem geçmişe göre giderek artmıştır (Rozzi and Malpei 1996). Bu suyun arıtımında karşılaşılan güçlükler; atıksuyun yüksek organik madde içeriği, sezonluk üretim yapılması, fenolik bileşenler ve yağ asitlerini içermesiyle ilişkilidir (Ergüder vd 2000). Zeytinyağı endüstrisi atıksuları, süspanse halde katıları, polifenolleri, çözülmüş mineral tuzları gibi kirlenici özelliği yüksek olan organik maddeleri içermektedir. Bu tür atıksuların BOİ seviyeleri 15 000-135 000 mg/L, KOİ seviyeleri 37 000-318 000 mg/L, AKM seviyeleri 6 000-69 000 mg/L, pH değerleri 4,6-5,8 arasında değişmektedir (Oktav vd 2001).

### 2.4. Karasuyun Arıtımında, Bertaraf Edilmesinde ve Değerlendirilmesinde Uygulanan Yöntemler

Zeytinyağı üretimi sonrasında açığa çıkan atıksuyun miktarı üretim türüne bağlı olarak değişiklikler göstermektedir. Geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan su miktarı 50 kg su/100 kg zeytin; sürekli üretim yapan tesislerde ise 110 kg su/100 kg zeytin'dir. Oluşan atıksular, karasu olarak tanımlanmaktadır. Karasu; süspanse katı maddeleri, polifenolleri, lipidleri, çözülmüş mineral tuzları gibi kirlenici özelliği yüksek olan maddeleri içermektedir (Oktav vd 2001).

Karasuyun kirlenici etkisinin yok edilmesi veya azaltılması için bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış, farklı arıtma teknolojileri geliştirilmiştir. Karasuyun arıtımı ile

bertarafı amacıyla çeşitli yöntemler uygulanmıştır. Toprağa sızdırma ve gübre olarak kullanma, kompost üretiminde kullanma, buharlaştırma 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).

Karasuların uygun toplama havuzlarında depolanıp, birkaç ay tutulması ve buharlaştırılması, karasuların bertaraf edilmesinde en çok uygulanan yöntemlerden birisidir. Bu uygulama İspanya'da yaygındır.

## **2.5. Karasuyun Fiziksel Yöntemlerle Arıtılması**

Zeytinyağı endüstrisi atıksuları (karasu), yüksek konsantrasyondaki KOİ, BOİ ve fenol içeriğiyle karakterize edilebilir. Karasuyun fiziksel arıtımı amacıyla pek çok yöntem kullanılmaktadır. Santirfüjleme, çökeltim, filtrasyon, adsorpsiyon, buharlaştırma, distilasyon, havalandırma bu su için uygulanabilecek fiziksel ve fizikokimyasal arıtım yöntemleridir. AlMalah ve arkadaşları (2000) yaptıkları bir çalışmada karasuya önce santrifüjleme ve filtrasyon gibi işlemler uygulanmış, daha sonra aktif hale getirilmiş kilden geçirmek suretiyle adsorpsiyona tabi tutulmuştur. Bu işlem sonrasında elde edilen giderme verimleri fenol için %81, organik madde için %71'dir.

Geleneksel yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden açığa çıkan karasuyun kirlilik karakteristiği oldukça yüksektir (100-200 gr KOİ/L). Distilasyon yöntemi gibi proses sonrasında konsantre katı kısmın oluştuğu yöntemler, bu tür atıksular için uygundur. Ultrafiltrasyon ve ters osmoz ise atıksuyun yüksek tuz konsantrasyonu nedeniyle uygun değildir. Sürekli yöntemde oluşan atıksu daha seyreltik haldedir.

Zeytinyağı üretimindeki son teknolojik gelişmeler sayesinde atıksu miktarı, atıksuyun pirina içinde yer alması sayesinde sıfıra inmektedir. Bu üretim tekniği avantajlı gibi görünse de, sulu pirinanın yıkanması için gereken enerji oldukça yüksektir (Rozzi and Malpei 1996). Yapılan diğer bir çalışmada ise; atıksuya arıtma metodu olarak distilasyon prosesi uygulanmıştır. İlk distilasyon denemesinde ham atıksu kullanılmıştır. Ham atıksuda ve distilatlarda KOİ konsantrasyonları ölçülmüştür. Diğer bir çalışmada ham atıksu, farklı pH değerlerinde, iki kademede çöktürülmüştür. İlk kademede, pH=2 seviyesinde 2 saat boyunca çöktürülen atıksuyun üst suyu alınmış, bu suyun pH değeri 10'a ayarlanarak 2 saat boyunca çökeltmiş ve üst suya distilasyon prosesi uygulanmıştır. İki kademeli çökeltim ve distilasyon prosesinin kombinasyonu ile %99 gibi yüksek KOİ giderme verimlerine ulaşılmıştır (Oktav ve Şengül 2003).

Zeytinyağı üretimi atıksularının fiziksel ön arıtımı amacıyla yapılmış olan bir çalışmada, kartuş filtreden ve filtre bezlerinden filtrasyon denenmiştir. Kartuş filtreden filtrasyon sonrasında elde edilen KOİ, AKM ve yağ gres giderme verimleri sırasıyla %23, %50 ve %0,05 iken 4 farklı filtre bezinde filtrasyon sonrasında bu verimler %35, %81 ve %61'e yükselmiştir (Oktav ve Özer 2003).

Fiziksel ve kimyasal ön arıtımından sonra mikrofiltrasyon prosesi ile arıtılabilirliğinin incelendiği başka bir çalışmada karasuyun fiziksel ön arıtımı amacıyla, kartuş filtreden ve piyasada hava geçirgenliğine göre satılan dört farklı filtre bezinden filtrasyon denemeleri yapılmıştır. Böylece ham numunenin 120 000 mg/L olan KOİ konsantrasyonu 77 700 mg/L'ye düşürülmüştür. Kimyasal ön arıtımda ise iki kademeli koagülasyon denenmiştir. Numunenin pH'sı önce 2'ye, sonrasında ise 4'e ayarlanmış ve daha sonra kartuş filtreyi takiben filtre bezlerinden süzülüş, böylece 48 000 mg/L KOİ konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Fiziksel ve kimyasal ön arıtımdan geçirilmiş olan karasu numuneleri ayrı ayrı mikrofiltrasyon işlemine tabi tutulmuştur. Mikrofiltrasyon denemeleri, 100, 150 ve 200 L/sa debi, 1 ve 2 bar basınç altında yapılmıştır. Debi ve basınçtaki artış süzüntü akısını ve KOİ ile TOK konsantrasyonlarını arttırmıştır. Kimyasal olarak ön arıtılmış numuneyle daha

yüksek akı değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Kimyasal arıtma sonrasında uygulanan mikrofiltrasyon işlemi ile elde edilen giderme verimlerinin, fiziksel ön arıtılmış numunenin mikrofiltrasyonu ile elde edilen sonuçlarına göre daha yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Kimyasal arıtma ve mikrofiltrasyon kombinasyonu sonucunda en yüksek giderme verimi %98 seviyesinde AKM parametresi için elde edilirken, yağ-gres için %94, TOK için %75,4, KOİ için ise %74,2 giderme verimi gözlenmiştir (Akdemir ve Özer 2007).

## 2.6. Karasuyun Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı

Karasuyun kimyasal arıtımı amacıyla kullanılan kimyasal bileşiklerden bazıları  $FeCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$  ve  $Ca(OH)_2$  'dir. Yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında koagülant olarak genellikle  $Ca(OH)_2$  kullanılmıştır. Lolos ve arkadaşları (1994), %28 AKM, %77 yağ-gres giderimi sağlamışlardır. Tsonis ve arkadaşları (1989) %20-30 KOİ giderme verimi, Aktaş ve arkadaşları (2001) %42-46 KOİ, %29-47 TKM, %41-53 UKM, %95-96 yağ-gres, %63-74 polifenol, %61-80 seviyesinde azot giderme verimi elde etmişlerdir.

Karasuyun pH seviyesinin  $H_2SO_4$  ilavesiyle 2'ye getirilip, sonrasında bu suyu santrifüjleyerek yağ-gres ve KOİ giderme verimlerinin incelendiği bir çalışmada %47 yağ-gres ve %68 KOİ giderme verimi gözlenmiştir (Mitrakas *et al.* 1996).

Karasu ile yapılan bir kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, sülfirik asit, kireç+anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenmiş, %50 mertebesinde KOİ ve AKM giderimi elde edilmiştir (Samsunlu vd 1998).

Hidroksil radikallerini açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri, karasu için de kullanılabilir. Beltran ve arkadaşları 1999 yılında yapmış oldukları bir çalışmada, ozon, hidrojen peroksit ve

UV kombinasyonu kullanmışlar, %80-90 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Fenton Reaktifinin kullanıldığı bir başka kimyasal oksidasyon çalışmasında ise, 50 mg/L FeSO<sub>4</sub> ve 100 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi sonrasında %70 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Şengül vd 2000).

Karasuyun kimyasal olarak arıtılabilirliğinin incelendiği bir çalışmada kimyasal çöktürmede kireç kullanıldığında KOİ giderme verimi %13 iken, HCl kullanımında verim %38'e ulaşmıştır. Kimyasal oksidasyon çalışmalarında ise oksidant olarak; KMnO<sub>4</sub>, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve fenton reaktifi kullanılmış ve %70'e varan KOİ giderme verimlerine ulaşılmıştır (Oktav vd 2003)

Zeytinyağı karasuyundan organik madde giderimi için çeşitli kimyasal arıtma prosesleri (koagülasyon, elektrokoagülasyon) incelendiği, kireç, demir(III) klorür (FeCl<sub>3</sub>), alüm (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) ve polielektrolitler kullanılarak gerçekleştirilen koagülasyon deneylerinde elde edilen en yüksek KOİ ve TOK giderim verimleri sırası ile kireç ile çöktürme için pH 11'de %49 ve %38, demir(III) klorür ile çöktürme için pH 7'de 1000 mg/L dozajda %44 ve %53, alüm ile çöktürme için pH 6,5'da 2 000 mg/L dozajda %40 ve %36 ve ticari polielektrolit ile çöktürme için %46 ve %43 olarak belirlenmiştir. Uygulanan kimyasal arıtma prosesleri arasında en yüksek organik madde giderimi, çelik elektrotlar kullanılarak gerçekleştirilen elektrokoagülasyon prosesi ile %55 antioksidan ve %52 toplam fenol giderimi ile birlikte KOİ ve TOK bazında %60 ve %65 oranında elde edilmiştir (Kartal vd 2007).

Karasuyun fizikokimyasal arıtmadan sonra evsel atıksularla arıtılıp arıtılamayacağını araştırıldığı bir çalışmada karasu numunelerinde, asitle parçalama, fizikokimyasal arıtılabilirlik çalışmaları farklı koagülant dozlarında denenmiş, KOİ, AKM, fenol giderme verimleri incelenmiş ve her bir koagülant için optimum dozlar belirlenmiştir. Kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında en uygun giderme verimleri; 8 000 mg/L alüm dozunda %69 KOİ, %74 fenol ve %87 AKM bulunmuştur. 8 000 mg/L demir(III) klorür dozunda ise %80 KOİ, %79 fenol ve %91 AKM ve 6 000

mg/L  $\text{Ca(OH)}_2$  dozunda %80 KOİ, %85 fenol ve %86 AKM olarak bulunmuştur (Mert vd 2008).

## **2.7. Karasuyun Sulama ve Gübreleme Amaçlı Kullanımı**

Zeytinyağı atıksularının sulama amaçlı kullanımı hususu; İtalya, İspanya gibi ülkelerde gündeme gelmiştir. Karasu, fenolik toksik maddeleri içermektedir. Doğrudan toprağa deşarjından önce, toksik özellikleri göz önüne alınmalı, kontrollü boşaltım yapılmalıdır. İtalyan bilim adamları, karasuyun tarım topraklarına belli hacimlerde verildiğinde, sadece zeytin ağaçlarına değil, aynı zamanda bağlara, mısır ve ayçiçeği üretimine de, gübre olarak olumlu etki yaptığını göstermişlerdir (Oktav ve Şengül 2000).

İspanya'da yapılan bir araştırmada ise 1 000 m<sup>3</sup>/hektar.yıl gibi yüksek miktardaki karasuyun boşaltıldığı topraklarda; organik madde, toplam ve çözünmüş azot, fosfor, tuz, ağır metal içeriğinin arttığı gözlenmiştir. Karasu 100 m<sup>3</sup>/hektar.yıl gibi düşük hacimlerde araziye verildiğinde ise, toprağın biyolojik çürütücü gibi çalışıp, karasuyu arıttığı belirlenmiştir (Demicheli 1996).

## **2.8. Karasuyun Biyolojik Yöntemlerle Arıtımı**

### **2.8.1. Karasuyun Aerobik Biyolojik Arıtımı**

Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikroorganizmaların, oksijen varlığında, kirlilikleri okside ederek parçalaması esasına dayanırlar. Organizmalar kirlilikleri kullanarak biokütle ve çamur gibi yeni hücreler üretirler. Aktif çamur, damlatmalı filtre gibi aerobik prosesler genellikle atıksuda düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve koloidal haldeki kirlilikleri arıtırlar. Prosesin etkili işletilmesi 1 g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda mümkündür. Yüksek konsantrasyonlardaki kirlilikler ise ancak yüksek alıkonma sürelerinde ve yüksek geri devir oranlarında



artılabilir. Bu nedenle karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle, uygun değildir. Bunun yanı sıra, aerobik biyolojik artım sonrasında çok yüksek miktarda çamur oluşmaktadır. Ham atıksuyun KOİ konsantrasyonu 50 gr/l gibi oldukça yüksek değerlerde olduğundan, proses sonrası oluşacak çamur miktarı yaklaşık olarak arıtılan atıksu miktarına eşittir (Rozzi and Malpei 1996).

Zeytinyağı üretimi atıksuları, fenol bakımından zengin olup, biyolojik ayrışmayı inhibe etmekte ve belli ölçüde ekotoksite göstermektedir. Bu nedenle karasuyun biyolojik arıtımı için fenolün eliminasyonu gereklidir. Karasuyun fenolik içeriği, bu konuda çalışan kişileri, aromatik bileşenleri giderebilen organizmaları kullanmaya yöneltmiştir. Garcia ve arkadaşları (2000) yapmış olduğu bir çalışmada karasuyun yapısında bulunan fenolü giderebilen değişik mantar türleri kullanılmıştır. Fenol giderimi, karasuyun içeriğinde bulunan organik maddelerin tüketimi ile ilgilidir. Bu durum, fenolü diğer organik bileşiklerden ayırıp giderebilecek organizma türlerinin seçimini gerektirmektedir. Kullanılacak olan organizmalar sırasıyla *Phanerochaete chrysosporium*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus* olmalıdır. Aerobik arıtma ile elde edilen %80 mertebesindeki KOİ gideriminin 24 saatlik bir reaktörde gerçekleştirilmesi, yöntemin umut verici olduğunu gösterir (Scioli and Vollaro 1997). Ancak bu verimin laboratuvar koşullarında ve özel bakteri kullanımı ile gerçekleştiğini belirtmek gerekir. Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için, %20-25 gibi yüksek verimli difüzörler veya saf oksijen kullanılması gerekir.

*Geotrichum sp.*, *Aspergillus sp.* ve *Candida tropicalis* olarak adlandırılan üç mikroorganizma ile yapılan bir çalışmada zeytin karasuyunun aerobik arıtılabilirliği için gerekli nutrientler belirlenmiş, *Geotrichum sp.*, *Aspergillus sp.* ve *Candida tropicalis* bakterileriyle alıştırılmış atıksuda önemli bir renk gideriminin yanı sıra sırasıyla %55, %52,5 ve % 62,8 olarak KOİ giderimi sağlamışlardır (Fadil *et al.* 2003).

Erlenlerde ve paket yataklı reaktör kullanılarak yapılan kesikli denemeler yapılmış, %20, % 50 ve %100 oranında seyreltilmiş zeytin karasuyu ile erlenlerde yapılan

denemelerde 11, 23 ve 30 günde %82 oranında fenol ve %90 oranında KOİ giderimi gözlemlenmiştir. Paket yataklı reaktörlerde 28<sup>0</sup>C yapılan denemelerde ise sadece 27 saatlik bir zaman periyodunda maksimum fenol ve çözünmüş KOİ giderimi sırasıyla %60 ve %70 olarak bulunmuştur (Tziotios *et al.* 2007).

Zeytin karasuyunun biyolojik arıtımı boyunca mikroflora profilleriyle hidrodinamik reaktörlerin etkileşimlerini saptamayı amaçlayan bir çalışmada 20 dm<sup>3</sup> JAKTO biyoreaktör kullanılarak 12 günlük hidrolik kalış süresi içerisinde fenolik içerik ve KOİ'nin %70 oranında giderilmesi başarılmıştır. 200 dm<sup>3</sup>'lük bir JAKTO biyoreaktör kullanılarak %87 KOİ ve %80 fenol giderimi sağlanmıştır (Eusébio *et al.* 2007).

Kesikli bir reaktörde *Aspergillus terreus* kullanılarak farklı konsantrasyonlarda zeytin karasuyunun arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada kinetik parametreler belirlenmeye çalışılmış giderim hızı ilk 24 saatte 126,3 ml/L.sa ve 72 saat sonunda 77 mg/L.sa olarak bulunmuş, % 65,77 KOİ ve % 85,41 BOİ giderimi sağlanmıştır (Hoyos *et al.* 2002). Fungilerle yapılan diğer bir çalışmada ise KOİ ve toplam fenol giderimi sırasıyla %86 ve %70 olarak belirlenmiştir (Caffaz *et al.* 2007).

Zeytin karasuyunun matematiksel modellemesinin yapılmasının amaçlandığı bir çalışmada *Pleurotus ostreatus* kullanılmış spesifik büyüme hızı 0,02 sa<sup>-1</sup>, biokütle sabiti 0,063 g AKM/g KOİ olarak bulunmuştur (Aggelis *et al.* 2003).

Zeytin karasuyunun biyolojik arıtılabilirliği incelendiği bir çalışmada %25, %50, %75 ve %100 oranlarında seyreltilerek karasu numuneleri hazırlanmış, 5 günlük bir çalışmanın sonunda %64,3 toplam KOİ, %66,6 çözünmüş KOİ giderimi gözlemlenmiştir. Aynı çalışmada karasuyun matematiksel modellemesi yapılmaya çalışılmış biokütle sabiti 0,30 g AKM/g KOİ, biyolojik olarak parçalanamayan, toplam ve çözünmüş KOİ değerleri sırasıyla 3 ve 2 g/L olarak bulunmuştur (Pelillo *et al.* 2006).

### 2.8.2. Karasuyun Anaerobik Biyolojik Arıtımı

Anaerobik arıtım teknolojileri, KOİ derişimi 1 500 mg/l' den büyük atıksuların arıtımında kullanılması, düşük miktarda atık çamur oluşturmaları (aerobik arıttımdan 20 kat az), proses sırasında açığa çıkan gazların kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedenleri ile, günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Ancak, zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atıksularında da kullanılabilirdiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, UASB reaktörler kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçlar verdiği, sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtımın gerektiği görülmüştür (Improlive 2002).

Karasuyun anaerobik biyolojik olarak arıtılmasında, anaerobik doldur-boşalt tipi çürütücüler, yukarı akışlı anaerobik çamur yataklı reaktörler kullanılmaktadır (Şengül vd 1996).

Karasuyun anaerobik arıtımı için öncelikle seyreltme yapmak gerekmektedir. Çünkü bu suyun, içeriğindeki aromatik bileşenler ve lipidler metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratmaktadır. Karasuyun *Aspergillus niger* ile ön arıtımı, bu suyun toksik etkisini azaltmakta, metan bakterilerinin daha iyi çalışmasını sağlamaktadır (Hamdi 1991).

Zeytin karasuyunun arıtımı için kimyasal ve fiziksel prosesleri takiben anaerobik arıtılabilirlik çalışmalarının yapıldığı bir çalışmada %78-89 oranında KOİ, %33-43 oranında polifenol gideriminin yanı sıra %83-85 oranında biyogaz üretimi gözlemlenmiştir (Filidei *et al.* 2002).

Sürekli ve kesikli sistemler kullanılarak zeytin karasuyunun anaerobik arıtımının incelendiği bir başka çalışmada kesikli bir sistemde kum filtrasyonunu takiben aktif

karbon kullanılmış ve fenolik içeriğin %95 oranında giderilmesi sağlanmıştır. 1-10 arasında musluk suyuyla seyreltilen ham zeytin karasuyu anaerobik olarak arıtılmış ve %65 KOİ giderimi gözlemlenmiştir. Ancak yukarı akışlı anaerobik reaktörde (UASB) 40 g/L besleme ve 5 günlük hidrolik kalış süresi içinde %80-85 oranında KOİ giderimi gözlemlenmiştir (Sabbah *et al.* 2004).

Ardışık kesikli bir reaktör kullanılarak yapılan anaerobik bir çalışmada C:N:P oranı 900:5:1.7 olacak şekilde tasarlanmış, pH=7 olması koşuluyla 5,3 kg KOİ/m<sup>3</sup>.h organik yük ve 3 saatlik hidrolik kalış süresi içinde KOİ giderim oranının %80 seviyesinin üzerine çıktığı gözlemlenmiş, spesifik substrat kullanım hızı 0,37 kg giderilen KOİ/kg AKM.gün ve biyokütle sabiti 0.06 kg AKM/kg parçalanamayan KOİ olarak belirlenmiştir (Ammary 2004).

## 2.9. Mikroorganizmaların Büyüme Kinetiği

Çevresel şartlar (pH, sıcaklık, besi maddesi vb) uygun olduğunda mikroorganizmalar büyüyerek çoğalırlar ve bunun yanında büyüme ve besi giderim hızları da artar.

Kesikli ve sürekli sistemlerde bakteri büyüme hızı aşağıdaki eşitlikle ifade edilir:

$$r_g = \mu \cdot X \quad (2.1)$$

Kesikli arıtım sistemlerinde bakteri büyüme hızı için 2.2 eşitliği göz önünde tutulursa;

$$\frac{dX}{dt} = r_g \quad (2.2)$$

$$\frac{dX}{dt} = \mu \cdot X \quad (2.3)$$

olarak gösterilir ve gerekli işlemler yapıldığında özgül büyüme hızı;

$$\mu \cdot t = \ln \frac{X_t}{X_0} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir.

Mikroorganizmaların büyüme hızı, üssel üreme evresinde Monod tarafından

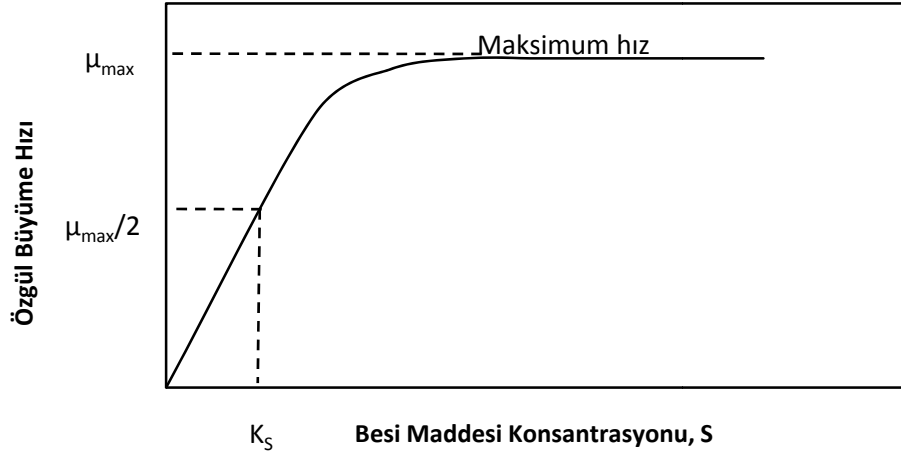
$$\mu = \frac{dX}{dt} \quad (2.5)$$

şeklinde tanımlanmaktadır.

Ayrıca spesifik büyüme hızının substrat derişimine bağımlılığı aşağıdaki eşitlik ile gösterilmiştir.

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (2.6)$$

$K_s$  ve  $\mu_{max}$  değerleri kullanılan mikroorganizma ve besi yerindeki büyümeyi sınırlayan substrat cinsine göre değişmektedir. Monod denklemi daha çok yüksek hücre konsantrasyonlarında düşük hızlar ile gerçekleşen reaksiyonların tanımlanmasında kullanılmaktadır. Reaksiyonun çok daha hızlı gerçekleştiği durumlarda Monod'un iki kinetik sabiti olan  $K_s$  ve  $\mu_{max}$  reaksiyon kinetiğinin tanımlanmasında yetersiz kalmaktadır (Yalçın 2003).



**Şekil 2.1.** Monod eşitliğine göre  $\mu$  ve  $S$  arasındaki ilişki (Öztürk vd 2002).

## 2.10. İnhibisyon

Biyolojik artımda atıksularda mevcut bazı bileşikler (substrat vb.) organizmalar tarafından salgılanan enzimlere bağlanarak, enzimlerin aktivitelerini düşürürler. Bu bileşiklere, inhibitör denir.

Spesifik büyüme hızı ve substrat kullanım oranı mevcut inhibe edici bileşikler tarafından azaltılabilir. Bu bileşikler; aromatik hidrokarbonlar (fenol vb), pestisitler, antibiyotikler ve klorlu çözücülerdir. Zeytinyağı üretimi atıksuları, fenol bakımından zengin olup, biyolojik ayrışmayı inhibe etmekte ve belli ölçüde ekotoksite göstermektedir.

İnhibasyonun yaygın bir tipi Haldene ya da Andrews kinetikleri olarak adlandırılan self inhibasyondur. Bu durumda substratın kendi yüksek konsantrasyonları tarafından substratın giderimi yavaşlatılır.

İnhibasyonun ikinci tipi (kompetitif) yarışmalı inhibisyondur. Enzimin aktif bölgesi için substrat ve inhibitör aynı oranda sorumlu olacak şekilde birbirleriyle yarışır. Kompetitif inhibitör gerçek substratın bir benzeri olabileceği gibi enzimin alternatif

bir substratı ya da enzimatik reaksiyonun bir ürünü olabilir. Kompetitif inhibitörün etkisi inhibitör konsantrasyonu ile substrat ve inhibitörün enzime olan bağı enzimin substratı bağlama isteği bağlıdır. Genel olarak belirli bir inhibitör ve enzim konsantrasyonunun da eğer substrat konsantrasyonu düşük ise inhibitör enzim üzerindeki bağlanma bölgesi için substratla kolaylıkla yarışır. Böylece inhibisyon derecesi büyük olur. Aynı inhibitör ve enzim konsantrasyonu substrat konsantrasyonundan yüksek ise o zaman inhibitörün mevcut bağlanma bölgesi için substrat ile olan rekabeti çok daha az başarılı olacak ve inhibisyon derecesi önemsenmez olacaktır. Hatta çok yüksek substrat konsantrasyonlarında substrat molekülleri inhibitör moleküllerinin çok üstünde olacağından inhibitör etkisi ihmal bile edilebilir.

Kompetitif inhibisyonda, K değeri artar ve tepkime hızı düşer. Substrat konsantrasyonu artırılarak bu tür inhibisyon giderilebilir (Yalçın 2003).

İnhibisyon üçüncü tipi (non-kompetitif) yarışmasız inhibisyondur. Klasik non-kompetitif inhibitör enzimin aktif bölgesine substrat bağlamasına bir etki yapmaz. Aynı şekilde substrat inhibitör bağlanmasına etkisi yoktur. Non-kompetitif inhibisyonda inhibitör ve substrat birbirinden bağımsız olarak farklı bölgelerde enzime bağlanırlar. (Rittmann and Mc.Carty).

İnhibisyonun büyüme hızı üzerine olan etkisi olan modellerden biriside Haldene modelidir (2.7).

$$\mu = \mu_{max} \cdot \frac{S}{S + K_s + \left(\frac{S^2}{K_i}\right)} \quad (2.7)$$

Pek çok biyolojik olarak kolay giderilebilen organik bileşiklerin kullanım oranını belirlemede Monod modeli kullanılarak tanımlanmıştır fakat yüksek konsantrasyonlarda inhibisyon gösteren organik bileşiklerin modellenmesinde Monod

modeli yetersiz kalmaktadır. Farklı matematiksel modeller bakteriyel aktivite oranının substrat inhibisyonuna etkisini tanımlamakta başarılı olmuştur. Enzim kinetiğine dayanan (2.7) eşitlik ilk kez Haldene tarafından 1930'da bulunmuştur. Bu eşitlik spesifik büyüme oranına dayanır. Aynı zamanda spesifik substrat tüketim oranıyla da ilgilidir. Haldene denkleminde maksimum spesifik büyüme hızı  $\mu$ 'nün, substrat konsantrasyonu arttıkça sifira yaklaştığı görülür. Denklem aynı zamanda spesifik KOİ alınımlar hızını da tanımlayabilmektedir (Wang and Loh 1999).



### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kimyasal maddeler

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler ticari olarak (Merck ve Sigma kalitesinde) temin edilmiştir.

##### 3.1.2. Zeytin karasuyu

Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu Balıkesir İli Edremit İlçesi'nde bulunan zeytinyağı işleme fabrikalarından temin edilmiştir.

##### 3.1.3. Organizma

Aerobik karasu gideriminde kullanılan mikroorganizmalar Erzincan Kenti Atıksu Arıtma Tesisi çöktürme havuzundan tedarik edilmiştir. Mikroorganizmaların canlılıklarını sürdürüebilmeleri için kullanılan sıvı besi ortamı; karbon kaynağı olarak karasu ve Çizelge 3.1 deki bileşenlerden oluşmaktadır.

**Çizelge 3.1.** Sıvı besi ortamının içeriği (100 g/L KOİ için)

| Kimyasal madde  | Miktar (mg/L) |
|---|---------------|
| Amonyum sülfat ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | 72,22         |
| Magnezyum sülfat (MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O)           | 10            |
| Demir III klorür (FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O)           | 0,1           |
| Mangan sülfat (MnSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O)              | 10            |
| Kalsiyum klorür (CaCl <sub>2</sub> )                              | 2             |
| Potasyum fosfat (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )                | 50            |
| Potasyum di fosfat (K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )             | 100           |

### **3.1.4. Deney sistemi**

Çalışmanın ilk kısmında zeytin karasuyunun karakterizasyonu belirlenmeye çalışılmıştır. Reaktör hacmi 2 litre olan Applitek Ra-Combo Lab markalı respirometre kullanılarak denemeler yapılmış olup aerobik şartlar altında, 25<sup>0</sup>C sıcaklık ve farklı debi hızlarında yapılan denemeler sonucunda zeytin karasuyunun BOİ ve toksisitesi belirlenmiştir.

Fenol konsantrasyonu 4-aminoantiprin metodu kullanılarak, toplam fenol Folin-Ciocalteau metodu kullanılarak spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Anonim 2007). Ayrıca pH, çözülmüş oksijen ve iletkenliğin belirlenmesi için WTW marka Multiline P4 model çoklu parametre ölçer cihazı kullanılmıştır. Yağ-gres ölçümleri ise Wilksir HATRT-2 markalı yağ-gres ölçüm cihazı kullanılarak yapılmıştır. Cihaz IR bölgede çalışmakta olup yağ-gres standardı olarak 30 numara (30W) motor yağı kullanılmış ve yağ-gres analizleri yapılmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmında kullanılan reaktör ise toplam 850 ml hacme sahiptir. Aerobik şartlar altında çalıştığı süre boyunca Heidolph MR 3003 markalı manyetik karıştırıcı kullanılarak 3devir/da karıştırma hızıyla sistemin sürekli karıştırılması sağlanmıştır. Denemeler ortalama 25 <sup>0</sup>C sıcaklıkta ve pH seviyesi 7-8 aralığında olmak koşuluyla, çözülmüş oksijen konsantrasyonunun 2mg/L'nin altına düşmemesi sağlanarak yapılmıştır.

## **3.2. Yöntem**

### **3.2.1. Aerobik şartlar altında zeytin karasuyunun karakterizasyonu**

Karasuyun OKH ve toksisite ölçümleri için Applitek Ra-COMBO lab (Lab Analyzer for Toxicity and BOD) marka atıksu respirometresinden yararlanılmaktadır. Bu cihaz

kullanılarak anlık BOİ değerlerini bulmak ve atıksuyu karakterize etmek mümkündür. BOİ değerlerinin belirlenmesinde şu prosedür izlenmiştir. Uygun karıştırma hızı (ölçülen oksijen değerinin 3 mg/L'nin altına düşmemesi koşuluyla), çamur hacmi ve numune hacmi seçilerek deney başlatılmış ve daha sonra sistem kararlı hale gelene kadar (yaklaşık 10 dakika) beklenmiş ve Ra(bas) değeri seçilmiştir. Ardından seçilen numune hacmi kadar zeytin karasuyu ilave edilmiş ve sistem tekrar Ra(bas) değerine ulaştığında deney sonuçlanmıştır. Toksikite deneyleri için, şu prosedür izlenmiştir. Aktif çamurun solunum hızı çamurun aktivitesini yansıtan bir ölçüdür. Bu yüzden, toksisiteyi yansıtmakta kullanılması uygundur. Test numunesi ilave edilmeden önceki solunum hızına nazaran ilave edildikten sonra meydana gelen solunum hızındaki azalma akut toksisitenin bir ölçüsüdür. Referans çözelti olarak maksimum solunum hızı elde edilebilmek için birkaç çeşit çözelti kullanılabilir. Denemelerde 100 g/L sodyum asetat çözeltisi kullanılmıştır. İlk olarak referans çözelti ilave edildikten sonra maksimum solunum hızı ölçülür. Tüm substrat indirgeniğinde solunum hızı ilave edilmeden önceki solunum hızına yani endojen faza geri dönecektir. Bu seviyeye ulaştığında, potansiyel toksik madde eklenir ve tüm biyolojik parçalanabilir substrat indirgenene kadar ve endojen fazdaki solunum hızına tekrar ulaşıncaya kadar solunum hızı respirometrede izlenir. Ardından, referans çözelti yeniden ilave edilir ve maksimum ulaşılabilen solunum hızı tespit edilir. Maksimum solunum hızı ve referans çözeltinin ikinci kez ilavesinden sonra ölçülen maksimum solunum hızı arasındaki fark, bakterinin aktivitesi üzerindeki potansiyel toksik etkiyi göstermektedir. Toksikite değeri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Anonim 2008).

$$E(t) = \left[ \frac{(r_0 - r_t)}{r_0} \right] * 100 \quad (3.1)$$

### 3.2.2. Fenol konsantrasyonunun ölçülmesi

Fenol konsantrasyonu 4-aminoantiprin metodu kullanılarak spektrofotometrik olarak tayin edilmiştir (Clesceri *et al.* 1998). Bu amaçla 1 g fenolün 1 litre saf suda

çözülmesiyle hazırlanan stok fenol çözeltisinden 100 ml'de 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 ve 0,5 mg fenol içerecek şekilde standartlar hazırlandı. Balon jöjelerden her birine 2,5 ml  $\text{NH}_4\text{OH}$  ve  $\text{pH}=7,9\pm 0,1$  olacak şekilde  $\text{pH}$ 'sı 6,8 olan standart fosfat tamponu eklendi. 1 ml 20 g/L 4-aminoantiprin konulup iyice karıştırıldıktan sonra 1 ml 80 g/L  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  eklendi ve yine iyice karıştırıldı. 15 dakika renk oluşumunun tamamlanması beklendikten sonra 510 nm'de (1 cm ışık yolu olan küvetle) SPEKOL 1100 (Carl Zeiss Technology) marka spektrofotometrede hazırlanan fenol konsantrasyonlarına karşılık gelen absorbans değerleri okundu (Anonim 2008).

### 3.2.3. Toplam fenol analizi

Toplam fenol Folin-Ciocalteu metodu kullanılarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi için gallik asitten hazırlanan stok çözelti kullanıldı. Stok çözelti için 0,5 gr gallik asit 10 ml etanolde çözülüp 100 ml'ye saf su ile tamamlandı. Numunelerden 20  $\mu\text{l}$  alınıp 1,58 ml saf su ve daha sonra 100  $\mu\text{l}$  folin ilave edildi. Yaklaşık 8 dakika bekledikten sonra üzerine 300  $\mu\text{l}$  sodyum karbonat çözeltisi ilave edilerek  $20^\circ\text{C}$  de 2 saat bekledikten sonra 765 nm de okunarak toplam fenol analizleri yapıldı (Anonim 2008).

### 3.2.4. Amonyak analizi

$\text{NH}_3$  konsantrasyonu, Thermo Orion marka 290A+ iyon seçici elektrod ile yapılmıştır. İyon seçici elektrot ile ölçüm yapmak için bir kalibrasyon eğrisi oluşturulmuştur. Bu kalibrasyon eğrisini elde etmek için elektrot çeşitli miktarlarda  $\text{NH}_4\text{Cl}$  den hazırlandı ve bir seri çözeltiye daldırılarak milivolt değerleri okundu. Çözeltiler 1 000 mg/L  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisinden seyreltme yolu ile 1, 10, 100 ve 1 000 mg/L'lik numuneler hazırlandı. Ölçüm için 150 ml'lik bir erlene 1 mg/l'lik 100 ml  $\text{NH}_4\text{Cl}$  içeren çözelti boşaltıldı ve bir magnet ile manyetik karıştırıcıda karıştırmaya başlandı ve daha sonra elektrot batırılarak 10 N'lik 1 ml NaOH ilave edildi. Birkaç dakika beklendi ve okuduğunuz mV değeri kaydedildi. Sonrasında daha yüksek

konsantrasyon değerine sahip çözeltilerle okuma yapıldı. Ayrıca mevcut Merck firmasına ait 14752 nolu hazır kitleri kullanılarak spektrofotometrede kolorimetrik olarak bakıldı (Anonim 2008).

### **3.2.5. Nitrat analizi**

$\text{NO}_3^-$  konsantrasyonu, Thermo Orion marka 290A+ iyon seçici elektrotla Standart Metotlar kitabında belirtildiği şekilde belirlenmiştir. Bu amaçla çeşitli miktarlarda  $\text{NaNO}_3$  tan kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Ayrıca mevcut Merck firmasına ait 14764 nolu hazır kitleri kullanılarak spektrofotometrede kolorimetrik olarak ölçüldü (Anonim 2008).

### **3.2.6. Yağ ve gres ölçümleri**

Yağ ve gres ölçümleri “Yağ-Gres, Petrol-Hidrokarbonu” ölçüm cihazı (Wilksir HATRT-2) kullanılarak yapılmıştır. Cihaz IR bölgede çalışmakta olup yağ-gres standardı olarak 30 numara (30W) motor yağı kullanılmış ve aşağıdaki prosedüre göre kalibre edilerek yağ ve gres analizleri yapılmıştır. Cihazın kalibrasyonunda kütleli ppm (mg/l) kullanılmıştır. Dereceli silindire 0,1 g yağ koyulduktan sonra üzeri hegzan kullanılarak 100 ml’ye tamamlanmış ve bu stok çözeltilerden belirli oranlarda hegzan ile seyreltilerek cihazda absorban değerleri okunmuştur. Numunelerde yağ ve gres analizi yapılırken öncelikle numunenin pH’sı 2’nin altına 1:1’lik HCl ile düşürülmüş daha sonra belirli miktarda hegzan numuneye ilave edilerek hegzanın yağ ve gresi ekstrakte etmesi sağlandıktan sonra yağ-gres ölçüm cihazı aracılığı ile yağ-gres analizleri yapılmıştır (Anonim 2008).

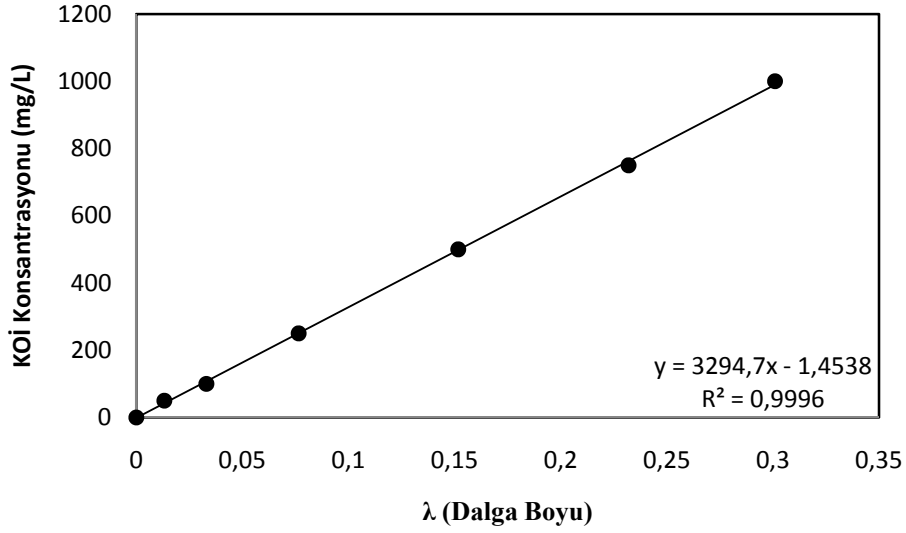
### **3.2.7. pH, ÇO ve iletkenlik ölçümleri**

Reaktördeki pH ve ÇO sisteme çevrimiçi bağlı olan WTW marka multiline P4 model çoklu parametre ölçer cihazı yardımıyla sürekli olarak ölçülerek kaydedildi.

Reaktörde pH'yı sabit tutmak için EUTECH marka alpha-pH1000 model pH kontrolör kullanılmaktadır. İletkenlik ölçümü yine aynı marka çoklu parametre ölçer cihazında iletkenlik probu yardımıyla yapılmıştır (Anonim 2008).

### **3.2.8. KOİ konsantrasyonlarının belirlenmesi**

Çalışma boyunca Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) ölçümleri spektrofotometrik olarak TERMO EVOLUTION 100 markalı cihazda yapılmıştır. Bu amaçla 850 mg Potasyum Hidrojen Ftalat (KHP) 0,5 litre saf suda çözülerek 2 000 mg/L KOİ içeren standart bir çözelti hazırlanmış ve bu çözelti belli oranlarda seyreltilerek farklı KOİ değerleri içeren bir seri numune elde edildi. Belli oranda KOİ içeren bu numunelerden 1,5 ml alınarak, borsilikat tüplere konuldu ve üzerine litresinde 10,216 gram  $K_2Cr_2O_7$ , 167 ml  $H_2SO_4$  ve 33 gram  $HgSO_4$  bulunan parçalama çözeltisinden 1 ml ve litresinde 11 gram  $AgSO_4$  bulunan  $H_2SO_4$  'den 1,5 ml ilave edildi.  $148^\circ C$ 'de 2 saat süreyle WTW CR3000 markalı termoreaktörde kapakları kapalı olarak ısıtıldı. Buradan alınan numuneler oda sıcaklığına kadar soğutularak ve 600 nm'de TERMO EVOLUTION 100 marka spektrofotometrede absorsbans değerleri belirlendi. Bu şekilde elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla örneklerdeki KOİ değerleri belirlendi. KOİ konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.1'de verilmiştir.

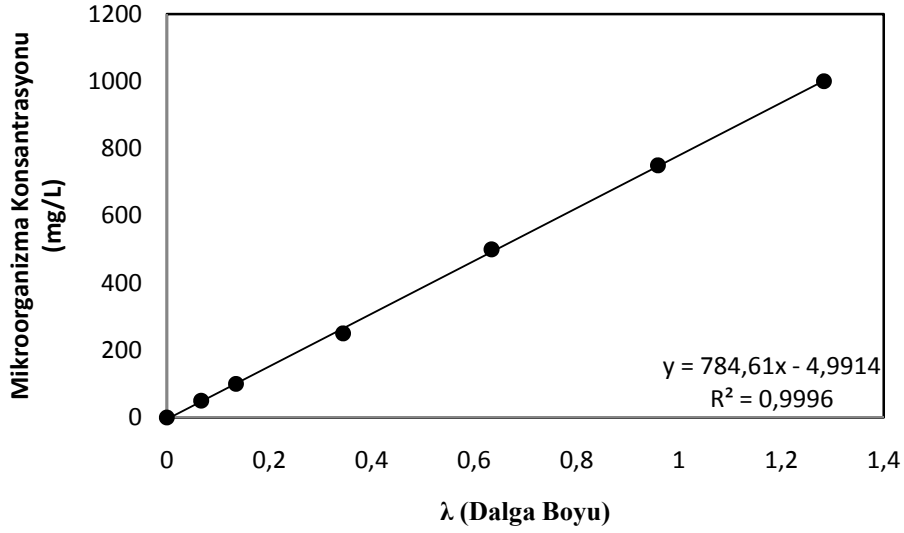


**Şekil 3.1.** KOİ konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan kalibrasyon eğrisi (mg/L)

### 3.2.9. Mikroorganizma konsantrasyonlarının belirlenmesi

Mikroorganizma konsantrasyonunun belirlenmesi için reaktörden alınan örnek etüvde 105°C'de kurutularak desikatörde sabit tartıma getirilerek ağırlığı tartılan fiber glass'dan vakumla süzölmüş, 105°C'de 2 saat kurutulup yeniden sabit tartıma getirilerek ağırlığı tartılmış ve konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu aşamadan sonra reaktörden alınan örnek belirli oranlarda seyreltilerek farklı mikroorganizma değerleri içeren bir seri numune elde edildi. Bu seri numuneler SPEKOL 1100 markalı spektrofotometre kullanılarak saf suya karşılık absorban değerleri alınarak bir kalibrasyon eğrisi hazırlandı. Bu şekilde elde edilen kalibrasyon eğrisi yardımıyla örneklerdeki mikroorganizma değerleri belirlendi.

Mikroorganizma konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan kalibrasyon eğrisi Şekil 3.2'de verilmiştir.



**Şekil 3.2.** Mikroorganizma konsantrasyonunu belirlemek için kullanılan kalibrasyon eğrisi (mg/L)

### 3.2.10. Aerobik şartlar altında reaktörün işletilmesi

Yaklaşık bir ay boyunca mikroorganizmalar aerobik ortamda zeytin karasuyuna alıştırdıktan sonra kesikli denemelere başlanmıştır. Kesikli denemelerde mikroorganizma konsantrasyonları sabit tutularak farklı konsantrasyonlardaki karasu reaktöre ilave edilip zamana göre kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve mikroorganizma konsantrasyonlarının değişimi takip edilmiştir.

### 3.2.11. Kinetik parametre değerlerinin hesaplanması

Özgül üreme hızı ( $\mu$ ) değerlerinin hesaplanması için bu çalışmada özgül üreme hızı (2.4) nolu denklem kullanılarak hesaplanmıştır. Her bir deney için başlangıç mikroorganizma konsantrasyonunun t anındaki mikroorganizma konsantrasyonuna bölümünün logaritması alınarak bulunan değerlerle zaman arasında grafik çizilip lineer kısmın eğiminden özgül üreme hızı değeri hesaplanmıştır.



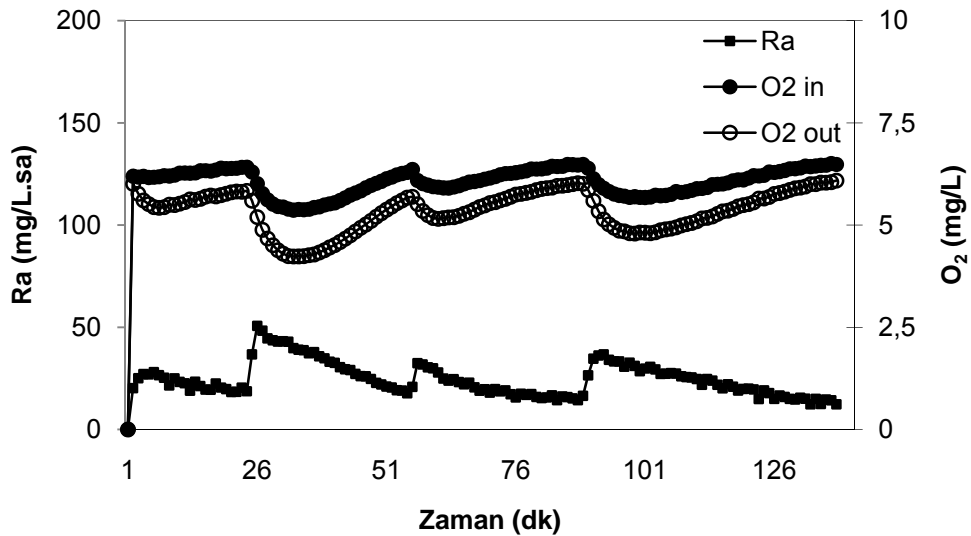
Başlangıç KOİ konsantrasyonları (S) ile özgül üreme hızları ( $\mu$ ), 2.7 nolu denklem göz önüne alınarak doğrusal olmayan regrasyona tabi tutulmuş ve Haldene eşitliğinde yer alan  $\mu_{\max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$  değerleri hesaplanmıştır. Doğrusal olmayan regrasyon için STATISTICA 6.0 yazılımında non-linear estimation modülü kullanılmıştır.

## 4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

#### 4.1.1. Karasuyun toksisitesinin belirlenmesi

Aktif çamurun solunum hızı çamurun aktivitesini yansıtan bir ölçüdür. Bu yüzden, toksisiteyi yansıtmakta kullanılması uygundur. Şekil 4.1’de görüldüğü gibi biyokütle endojen fazdayken, sodyum asetatın ilavesiyle OKH değeri maksimuma ulaşmış ve sodyum asetatın tükenmesiyle tekrar endojen faza doğru bir düşüş gözlenmiştir. Endojen faza gelindiğinde ortama, sodyum asetata eşdeğer miktarda zeytin karasuyu ilave edilerek, ulaşılan maksimum OKH değeri gözlenmiş ve zeytin karasuyunun tükenmesiyle birlikte yine OKH da keskin düşüşler olmuştur. Başlangıçta esas alınan referans OKH (endojen) a ulaşıldığında ortama tekrar sodyum asetat ilave edilmiş ve ulaşılan maksimum OKH kaydedilmiştir. Zeytin karasuyu ilave edilmeden önce ve sonra, sodyum asetat tüketen biyokütle için elde edilen maksimum OKH değerleri kıyaslanarak % toksisite değerleri hesaplanmıştır. Toksisiteyi belirlemek için yapılan bir deneyde  $r_o=50,72$  mg/L.sa ve  $r_i=36,19$  mg/L.sa olarak bulunmuş ve bu değerler yerine yazılarak toksisite miktarı %28,65 olarak tespit edilmiştir.



Şekil 4.1. Oksijen kullanım hızı ve toksisitesi

#### 4.1.2. Karasuyun respirometrik analizi

Deneyleyler 20-25<sup>0</sup>C aralığında farklı pompa hızlarında devamlı karıştırılarak karasuyun ortalama biyolojik olarak kolay parçalan kısmın değeri belirlenmeye çalışılmıştır. Ortalama BOİ değeri 7156 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Yapılan bütün çalışmalar Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

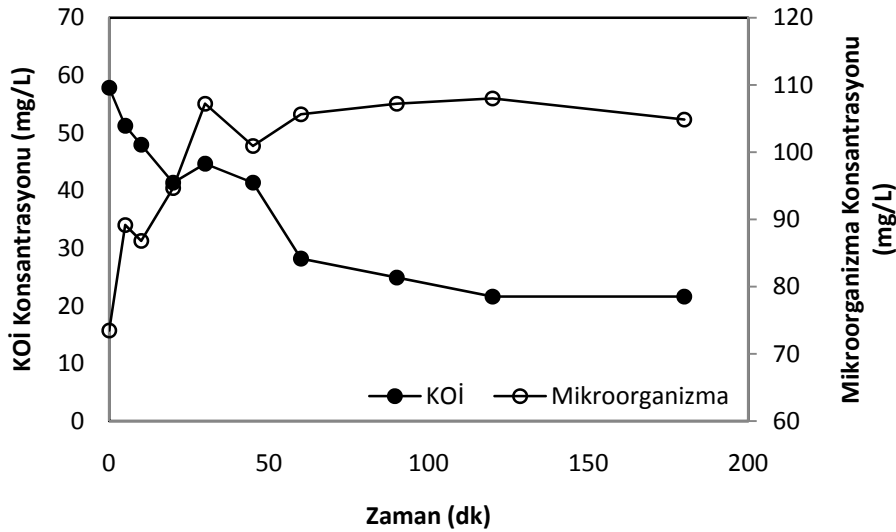
**Çizelge 4.1.** Karasuyun BOI değeri

| Ölçülen parametre                | Konsantrasyon (mg/L) |
|----------------------------------|----------------------|
| Toplam KOİ                       | 55730                |
| Çözünmüş KOİ                     | 33070                |
| Partiküler KOİ                   | 22660                |
| BOİ (Nihai BOİ)                  | 35693                |
| BOİ <sub>5</sub>                 | 29930                |
| Fenol                            | 197                  |
| Toplam fenol                     | 2439                 |
| Toplam katı madde                | 36580                |
| Askıda katı madde                | 14080                |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>     | 3,45                 |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>     | 108                  |
| Yağ gres                         | 115                  |
| Biyolojik kolay parçalanan kısım | 7156                 |
| Biyolojik yavaş parçalanan kısım | 26093                |
| İletkenlik (mS/cm)               | 11,3                 |
| pH                               | 4,85                 |
| Toksosite (%)                    | 28,65                |

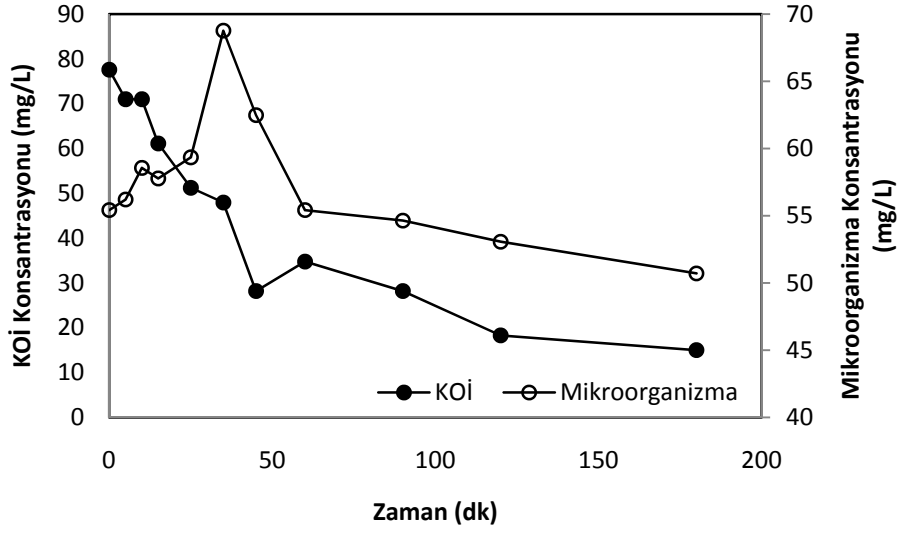
#### 4.2. Aerobik Ortamda Karasuyun Giderilmesi

Mikroorganizmaların aerobik şartlar altında yaklaşık bir ay boyunca karasuya alışmaları sağlanmıştır. Daha sonra başlangıç KOİ konsantrasyonları 50 ile 1000 mg/L arasında değişen miktarlarda karasu ortama ilave edilerek kesikli denemelere başlanmıştır. Başlangıç mikroorganizma konsantrasyonu her deneme için yaklaşık 100 mg/L seçilmiştir. Çalışma süresi boyunca pH 7-8 aralığında, ortalama 25<sup>0</sup>C ve

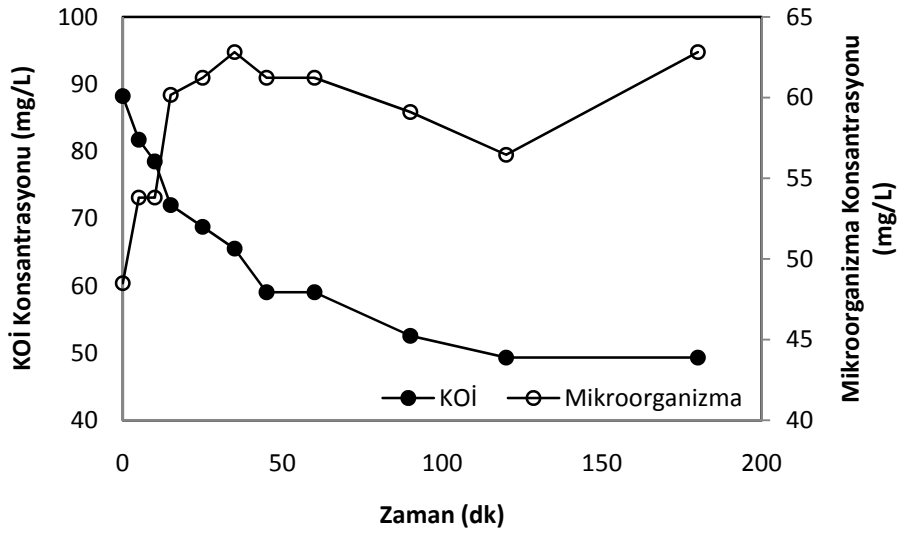
farklı karıştırma hızları seçilmiştir. Çözünmüş oksijeninde 2 mg/L'nin altına düşmemesi sağlanmıştır. Şekil 4.2 ile şekil 4.15 arasındaki başlangıç KOİ konsantrasyonlarının etkisinin gözlendiği tüm grafiklerden karasudaki kolay parçalanabilir organik kısmının zamanla mikroorganizmalar tarafından tüketildiği gözlemlenmiş, KOİ konsantrasyonu arttıkça mikroorganizmaların ortama adapte olma süreleri uzamış ve buna paralel olarak da KOİ giderim süreleri artmıştır. Şekil 4.2 ile Şekil 4.15 arasındaki grafiklerden mikroorganizma konsantrasyonlarının zamana karşı değişimi alınarak, özgül üreme hızları hesaplanmıştır. Mikroorganizma konsantrasyonları kullanılırken üssel üreme evresindeki verilerin alınmasına özen gösterilmiştir. Mikroorganizmaların özgül üreme hızlarını hesaplayabilmek için (2.4) bağıntısı kullanılmıştır. Grafikselleştirme için apsise zaman (t), ordinata mikroorganizmaların t anındaki konsantrasyonlarının başlangıç konsantrasyonuna bölümünün logaritmasını gösteren değerler alınıp doğrusal kısmın eğiminden özgül üreme hızı  $\mu$  hesaplanmıştır.



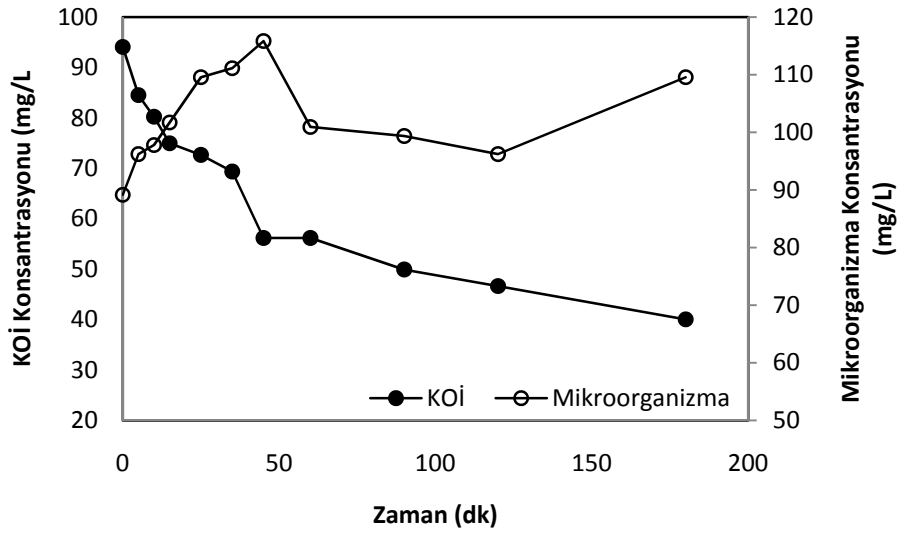
**Şekil 4.2.**  $S_0=58$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



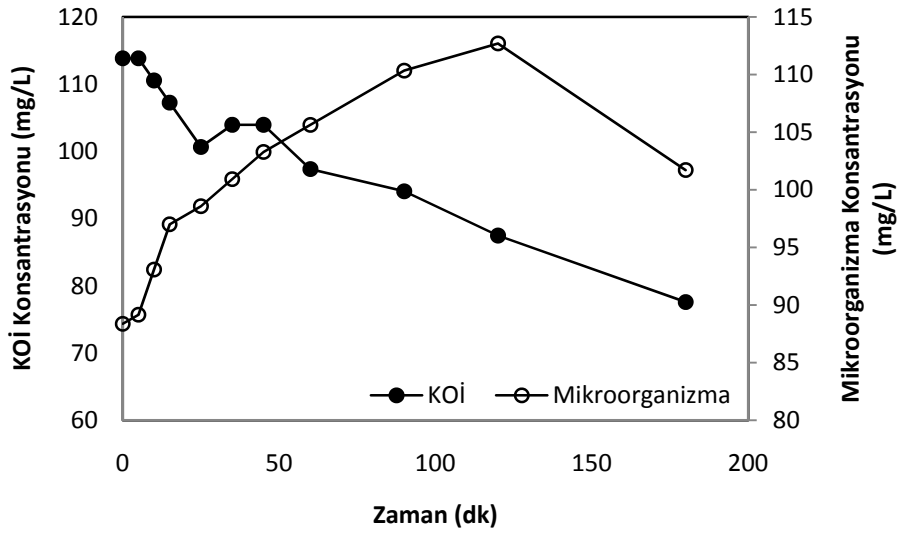
Şekil 4.3.  $S_0=77$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



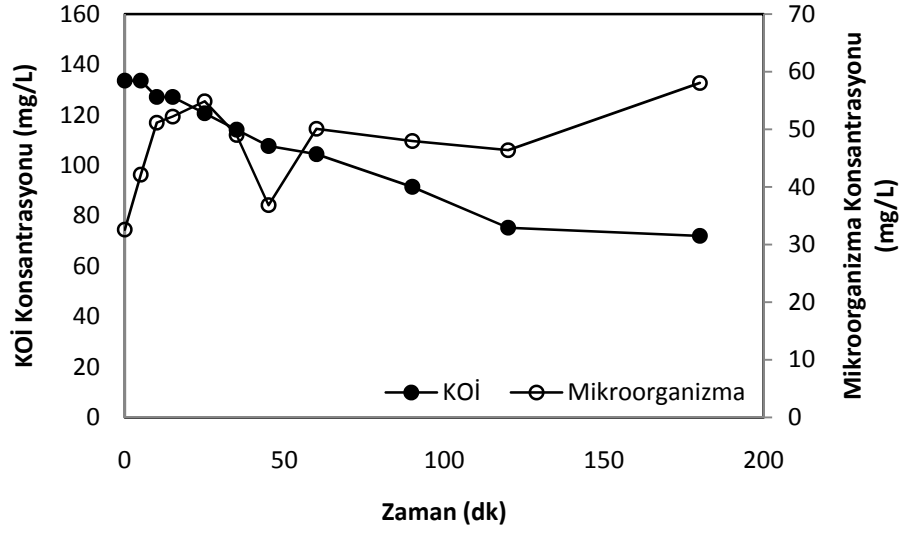
Şekil 4.4.  $S_0=88$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



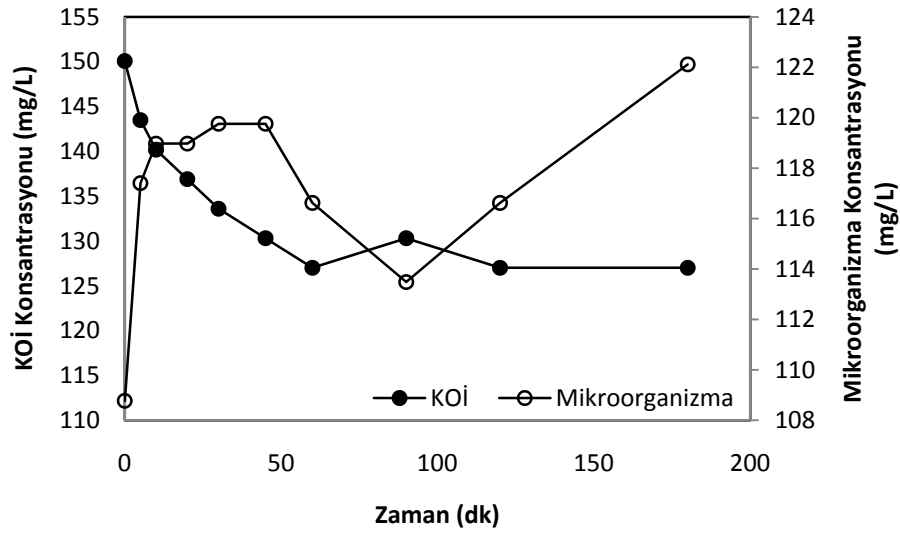
Şekil 4.5.  $S_0=94$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



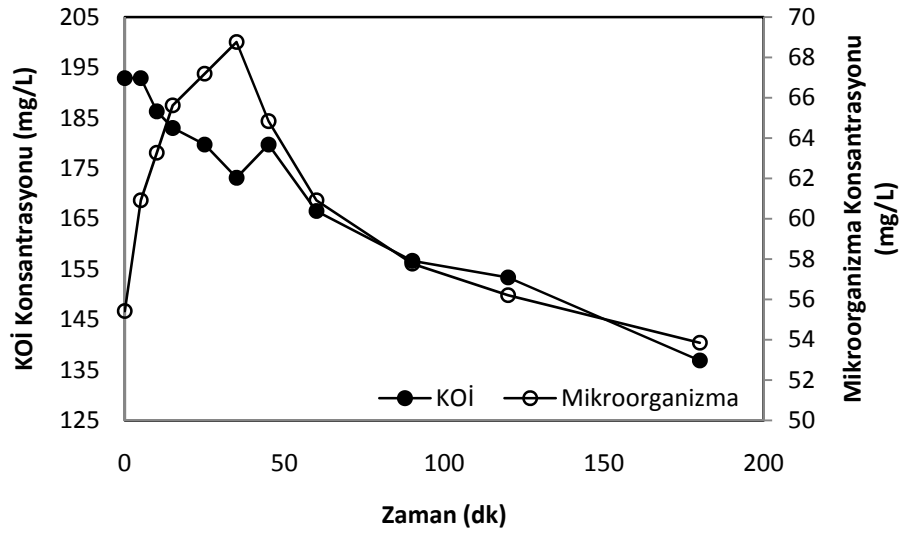
Şekil 4.6.  $S_0=113$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



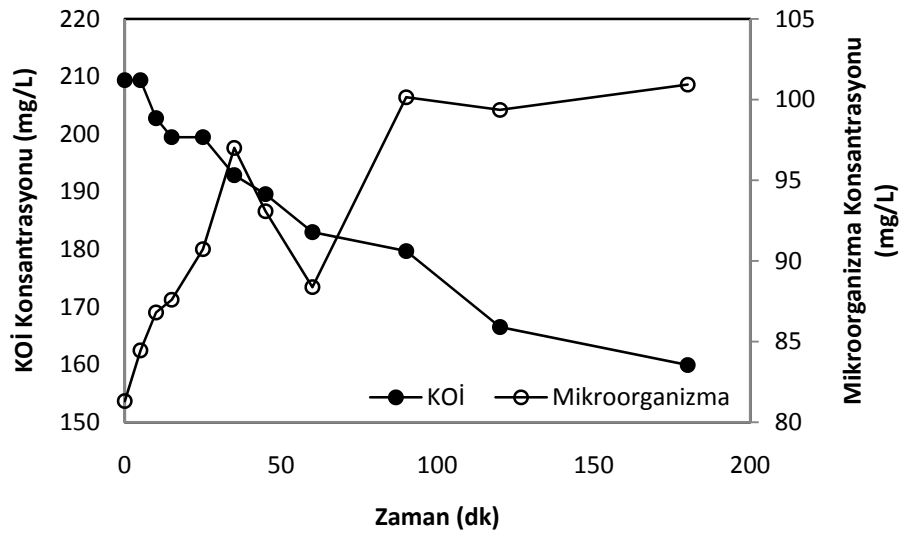
Şekil 4.7.  $S_0=133$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



Şekil 4.8.  $S_0=150$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi

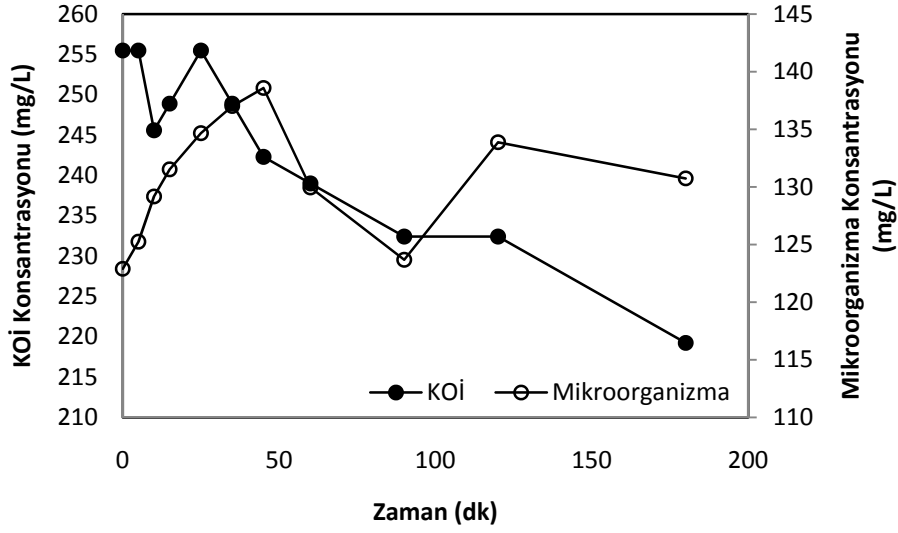


Şekil 4.9.  $S_0=192$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi

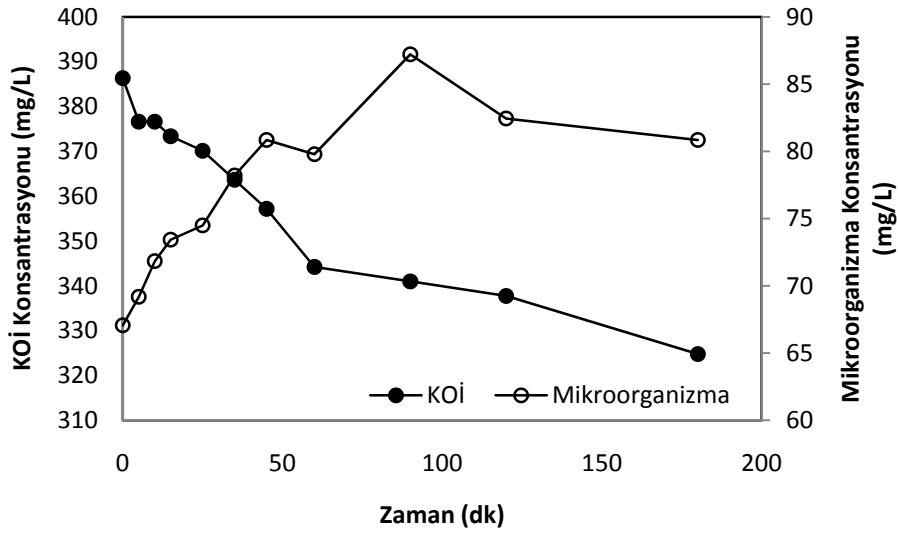


Şekil 4.10.  $S_0=209$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi

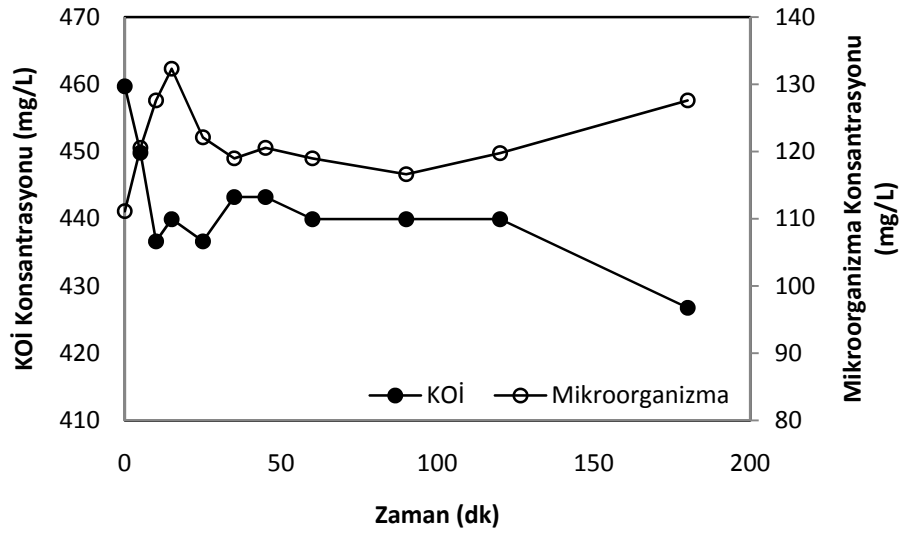




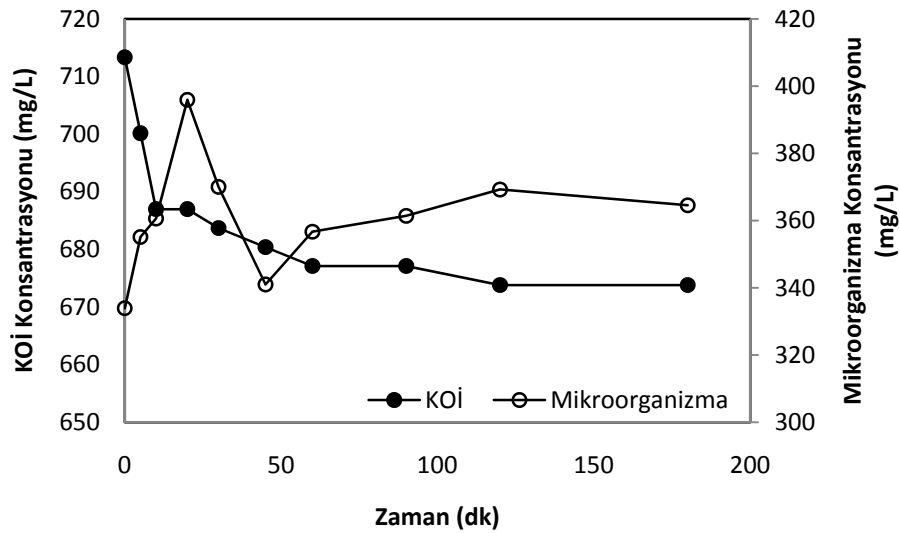
Şekil 4.11.  $S_0=255$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



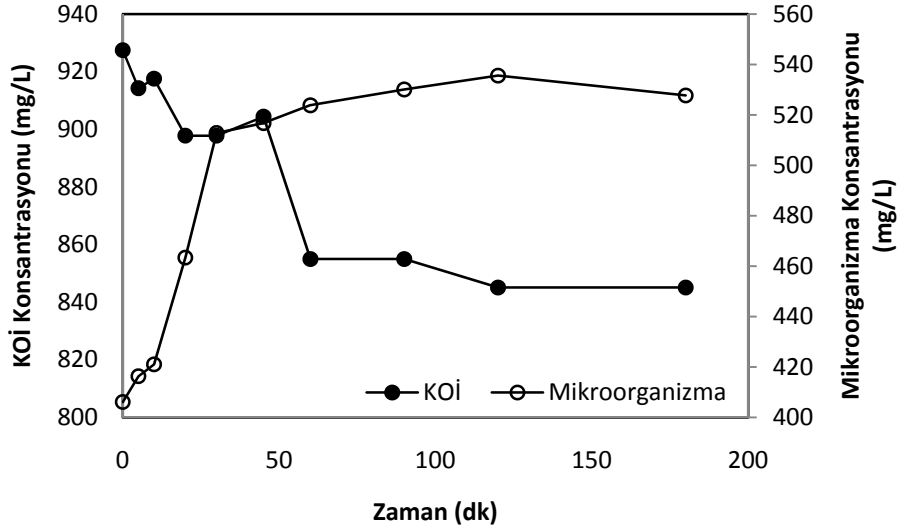
Şekil 4.12.  $S_0=386$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



Şekil 4.13.  $S_0=459$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi



Şekil 4.14.  $S_0=713$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi

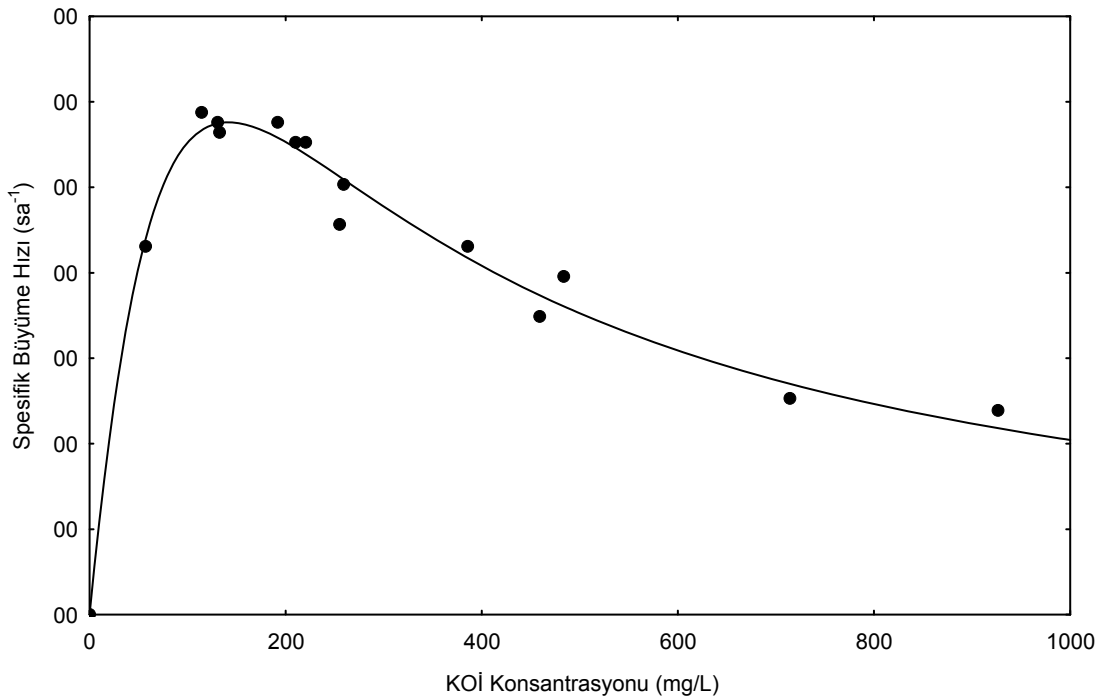


**Şekil 4.15.**  $S_0=927$  mg/L KOİ konsantrasyonunun ve mikroorganizmanın değişiminin zamanla değişimi

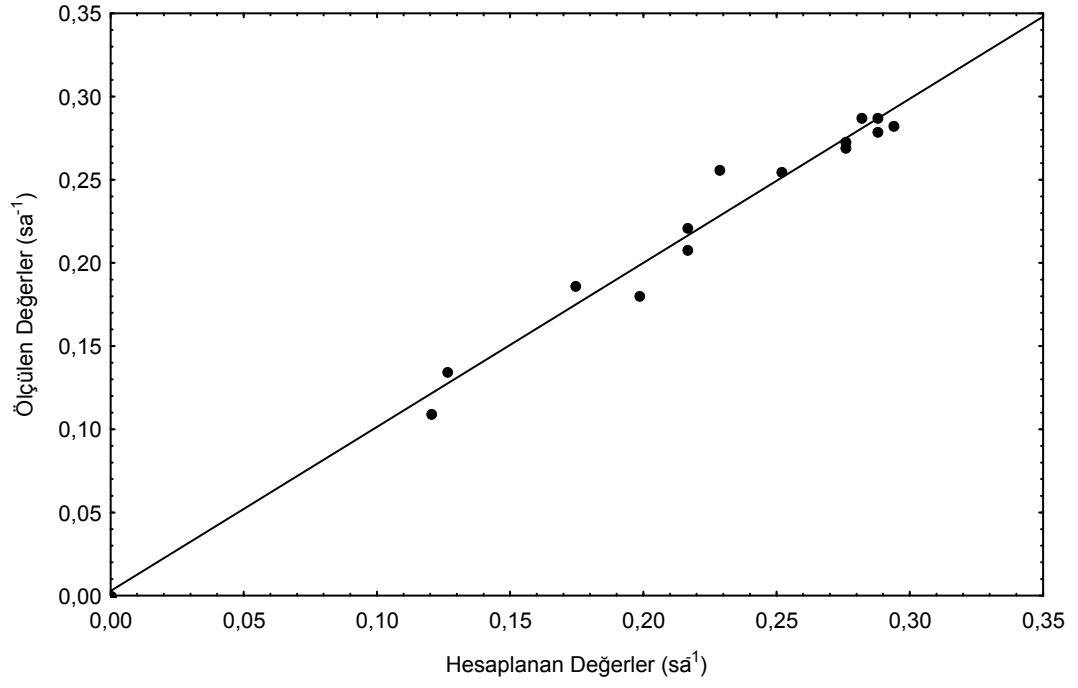
Mikroorganizmaların üreme kinetikleri ortaya konulurken dikkat edilmesi gereken en önemli noktalardan birisi  $\mu$  ve  $S$  arasındaki ilgiyi gösteren eşitliğin seçilmesidir. Literatürde inhibe edici substratlar için araştırmacılar verilerine en iyi biçimde uyması sebebiyle Haldene biyokinetik modelini tercih etmişlerdir. Bu model gerek saf gerekse de karışık mikroorganizma kültürlerinin kullanıldığı birçok çalışmada kullanılmıştır. Haldene eşitliğinin yaygın olarak kullanıldığı birçok kinetik model olması sebebiyle bu çalışmada da Haldene eşitliği kullanılmıştır.

Eşitlik (2.7)'dada görüldüğü gibi Haldene eşitliğinde üç adet biyokinetik parametre bulunmaktadır. Bunlar  $\mu_{max}$ ,  $K_s$ ,  $K_i$ 'dir. Biyokinetik modelin bir anlam ifade edip, matematiksel modelleme çalışmalarında kullanılabilmesi için bahsedilen bu üç parametrenin sayısal değerlerinin hesaplanması gereklidir. Sayısal değerlerin hesaplanabilmesi için gerek parametre sayısının çok olması gerekse de Haldene eğrisinin sadece bir kısmının doğrusal olması sebebiyle doğrusal yöntem yerine doğrusal olmayan regresyon kullanılmıştır. Doğrusal olmayan regresyon yöntemiyle parametre hesaplaması işlemi yapıldığında dikkate alınması gereken en önemli unsur kullanılan deneysel verilere uyacak eğrinin anlam ifade etmeyen çeşitli parametre değerleriyle sağlanması durumudur (Rozich *et al.* 1985). Bu durumdan sakınmak için

$\mu_{\max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$ 'nin özellikle karışık kültürlerin kullanıldığı çalışmalarda hangi aralıklarda ölçüldüğü tespit edilmiştir. Çalışmada doğrusal olmayan regrasyon işlemi için STATISTICA bilgisayar programının non-linear estimation modülü kullanılmıştır. (2.7) nolu eşitlik yardımıyla hesaplanan  $\mu$  değerleri ve buna karşılık gelen S değerlerinin STATISTICA yazılımında yukarıda bahsedilen modül kullanılarak doğrusal olmayan regrasyona tabi tutulması neticesinde Haldene eşitliğinde yer alan  $\mu_{\max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$  değerleri sırasıyla 0,9624 sa<sup>-1</sup>, 166,066 mg/L, 121,181 mg/L olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler esas alınarak çizilen eğri ve deneysel veriler şekil 4.16'de gösterilmiştir. Ayrıca Haldene eşitliği kullanılarak hesaplanan teorik  $\mu$  değerleriyle deneysel olarak bulunan  $\mu$  değerleri Şekil 4.17'de verilmektedir.



**Şekil 4.16.** Haldene tarafından tanımlanan eğriye uygunluğunu gösteren grafik



Şekil 4.17. Hesaplanan ve Ölçülen  $\mu$  değerlerinin kıyaslanması

## 5. SONUÇLAR

Önemli bir toksik kirletici olan zeytin karasuyunun aerobik şartlar altında kesikli bir reaktör kullanılarak arıtımının incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Erzincan kenti aktif çamur tesisinden elde edilen karışık kültür kullanılarak aerobik ortamda değişen zeytin karasuyu (50-1000 mg/L) konsantrasyonları arıtmaya çalışılmıştır. Biyolojik olarak kolay parçalanabilen organik madde içeriğinden dolayı 3 saat sonunda 58 mg/L substrat konsantrasyonu için %62 seviyesinde bir giderim verimi sağlanırken 927 mg/L substrat konsantrasyonu için verim %10 seviyelerine kadar düşmüştür.

Zeytin karasuyunun biyolojik olarak kolay parçalanabilen kısmının değeri ortalama olarak 7156 mg/L olarak tespit edilmiştir.

Toksisiteyi belirlemek için yapılan çalışmalarda  $r_0=50,72$  mg/L.sa ve  $r_i=36,19$  mg/L.sa olarak bulunmuş ve bu değerler yerine yazılarak toksisite miktarı %28,65 olarak tespit edilmiştir.

Spesifik üreme hızı ve zeytin karasuyu konsantrasyonları arasındaki ilgi için, diğer araştırmacılar tarafından da yaygın olarak tercih edilmiş Haldene biyokinetik eşitliği tercih edilmiştir. Bu eşitlikte yer alan  $\mu_{max}$ ,  $K_s$  ve  $K_i$  parametrelerine ait değerler sırasıyla  $0,9624$  sa<sup>-1</sup>, 166,066 mg/L ve 121,181 mg/L olarak hesaplanmıştır.

**KAYNAKLAR**

- Al-Malah, K., Azzam, O.J.M., Abu-Lail, N.I., 2000. Olive mills effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation Purification Technology*, 20, 225-234.
- Aggelis, G., Iconomou, D., Christau, M., Bokas, D., Kotzailias, S., Christou, G., Tsagou, V., Papanikolaou, S., 2003, Phenolic removal in a model olive oil mill wastewater using *pleurotus ostreatus* in bioreactor cultures and biological evaluation of the process. *Water Research*, 32, 3897-3904.
- Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O., 1999. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33, 723-732.
- Boskou, D., 1996. *Olive Oil Chemistry and Technology*. AOCS Press, Champaign, IL, 161p, USA.
- Demicheli, M., Bontoux, L., 1996. Survey current activity on the valorization of by-products from the olive oil industry. European Commission Joint Research Centre, Final Report.
- Eusebio, A., Mateus, M., Baeta-Hall, L., Saagua, M.C., Tenreiro, R., Almedia-Varo, E., Duarte, J.C., 2007. Characterization of the microbial communities in jet-loop (JACTO) reactors during aerobic olive oil wastewater treatment. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 59, 226–233.
- Fadil, K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaid, A., Borja, R., 2003. Aerobic biodegradation and detoxification of wastewater from the olive mill oil industry. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51, 37-41.
- Fiorino, P., Griffi, F.N., 1992. The spread of olive farming. *Olivae*, 44, 9.
- Filidei, S., Masciandaro, G., Ceccanti, B., 2002. Anaerobic digestion of olive oil mill effluents. Evaluation of Wastewater Organic Load and Phytotoxicity Reduction
- Garrido Hoyos, S.E., Martinez Nieto, L., Camacho Rubio, F., Ramos Cormenzana, A., 2002. Kinetics of aerobic treatment of olive mill wastewater (OMW) with *aspergillus terreus*. *Process Biochemistry*, 37, 1169–1176.
- Gümüşkesen, A.S., 1999. *Bitkisel Yağ Teknolojisi*. Asya Tıp Yayıncılık Ltd., 182s, İzmir.
- Hafidi, M., Amir, S., Revel, J.C., 2005. Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis. *Process Biochemistry* 40, 2615- 2622.
- Kavaklı, M., 2002. Zeytinyağı Üretiminden Kaynaklanan Çevre Sorunları ve Seçenekli Arıtım Çözüm Yaklaşımları. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 7-9 Haziran 2002, Balıkesir, 109-120.
- Luchetti, F., 2002. Importance and future of olive oil in the world market-an introduction to olive oil. *Eur. J. Sci. Technol.*, 104, 559-563.
- Loumou, A., Giourga, C., 2002. Olive groves: 'The life and identity of Mediterranean'. *Agriculture and Human Values*, 20, 87-95.

- Masghouni, M., Hassairi, M., 2000. Energy applications of olive-oil industry by products: -1 the exhaust foot cake. *Biomass and Bioenergy*, 18, 257-262.
- Nuhoğlu, A., Yıldız E., Farizoğlu B., 2007. 106Y250 nolu Tubitak Projesi Gelişme Raporu. Erzurum
- Oktav, E., Şengül, F., Özer, A. 2001. Zeytinyağı endüstrisi atıksularının fizikokimyasal ve kimyasal yöntemlerle arıtımı. *Ulusal Sanayi ve Sempozyumu, Bildiri Özetleri Kitabı*, 19, Mersin.
- Pelillo, M., Rincon, B., Raposo, F., Marko, A., Borja, R., 2006. Mathematical modelling of the aerobic degradation of two-phase olive mill effluents in a batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 30, 308–315.
- Rittmann, B., Mc. Carty P., *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*.
- Rozich, A., Gaundy, J.R.A., D'Adomo, P., 1985. Selection of growth rate model for activated sludges treating phenol. *Water Research.*, 19 (4), 481-482.
- Rozzi, A., Malpei, F., 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38, 135-144.
- Sabbah, I., Marsook, T., Basheer, S., 2004. The effect of pretreatment an anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continious systems. *Process Biochemistry*, 39, 1947–1951.
- Samsunlu, A., Tünay, O., Öztürk, Z., Alp, K., 1998. Zeytinyağı üretimi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği. 6. İTÜ Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu Bildiriler Kitabı, 93-99, İstanbul.
- Caffaz, S., Caretti, C., Morelli, M., Lubello, C., Azzari, E., 2007. Olive mill wastewater biological treatment by fungi biomass. *Water Science & Technology*, 55 (10), 89–97.
- Şengül, F., 1991. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi, İzmir.
- Şengül, F., Pınar, C., Yıldırım, T., 1996. Çanakkale örneğinde zeytinyağı üretimi atıksularının arıtımı ve bertaraf seçenekleri. *Yerleşim ve Çevre Sorunları: Çanakkale İli, Bildiriler Kitabı*, 67-68, İzmir.
- Tziotios, G., Michailakis, S., V. Vayenos, D., 2007. Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60, 209–214.
- Vitolo, S., Petarca, L., Bresci, B., 1999. Treatment of olive oil industry wastes. *Bioresource Technology*, 67, 129-137.
- Wang, S., Loh, K., 1999. Modeling the role of metabolic intermediates in kinetics of phenol biodegradation. *Enzyme and Microbial Technology*, 25, 177-184.
- Y. Ammary, B., 2004. Treatment of olive mill wastewater using anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination*, 177, 157-165.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1982 yılında Trabzon'da doğdu. İlköğrenimini Ankara'da, orta öğrenimini Bursa'da tamamladı. 1999 yılında Atatürk Üniversitesi Çevre Mühendisliği bölümünü kazandı ve 2004 yılında mezun oldu. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Teknolojisi bölümünde yüksek lisans eğitimine başladı.