

**ZEYTİNYAĞI ATIKSULARINDA BULUNAN
SPESİFİK KİRLETİCİLERDEN “TYROSOL”ÜN
BİYOLOJİK ARITILABİLİRLİĞİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh.Can KUTAY

501061702

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 12 Aralık 2009

Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Ocak 2009

Tez Danışmanı : Prof.Dr.Derin ORHON

Tez Eş Danışmanı: Yrd. Doç.Dr.Özlem KARAHAN

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Nazik ARTAN

Prof.Dr. Orhan YENİGÜN (B.Ü.)

Prof.Dr. Nilsun İNCE (B.Ü.)

ŞUBAT 2009

ÖNSÖZ

Öncelikle beni öğrencisi olarak kabul eden ve bu çalışmanın hazırlanmasında, yürütülmesinde, yönlendirilmesinde değerli katkıları ile çalışma boyunca gösterdiği hoşgörü, yardım ve desteği nedeniyle değerli hocam Sayın Prof.Dr. Derin ORHON'a şükranlarımı arz ederim.

Çalışmamın gerçekleştirilmesinde gösterdiği sabır ve hoşgörü ve sayısız yardımları nedeniyle değerli hocam Yrd.Doç.Dr. Özlem KARAHAN'a şükranlarımı sunuyorum. Gerek laboratuvar çalışmalarında gerekse tezin hazırlanmasındaki katkılarından dolayı, ayrıca İTÜ'de geçirdiğim 2 sene boyunca bana karşı gösterdiği samimiyet ve içtenlik için kendisine teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvar çalışmalarım sırasınca benden yardımlarını esirgemeyen ve bu çalışmaya katkılarından dolayı Sayın Araş. Gör.Dr. Tuğba Ölmez'e teşekkür ediyorum.

Bu çalışma kapsamında ve haricindeki yardımları ve desteği için özellikle de beni her olumsuzluk karşısında moralimi bozmamam konusunda motive edip azimle çalışmaya devam etmemi sağlayanlardan biri olan değerli arkadaşım Aslı Seyhan ÇİĞGIN'a hem bu çalışmanın hazırlanmasındaki yardımları hem de bana verdiği destek ve moral için değerli Arş Gör. İlke PALA'ya ve diğer arkadaşlarıma sonsuz teşekkürler ediyorum.

Eğitim hayatım boyunca sonsuz manevi desteğini esirgemeyen sevgili annem Demet KUTAY, sevgili babam Senih KUTAY'a ve kardeşim Cem KUTAY'a özellikle tezimin son aşamalarında gösterdikleri her türlü hoşgörü ve sabır nedeniyle tüm diğer aile fertlerime teşekkür ediyorum.

Şubat 2009

Can F. KUTAY

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | ix |
| SUMMARY | xi |
| 1.GİRİŞ | 1 |
| 1.1.Çalışmanın Anlam ve Önemi..... | 1 |
| 1.2.Çalışmanın Amaç ve Kapsamı..... | 2 |
| 2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSESİNİN TANIMI, VE KARASU OLUŞUM MEKANİZMASI | 3 |
| 2.1 Zeytinyağı Tanımı ve Üretimi..... | 3 |
| 2.1.1 Zeytinyağı kalitesi ve verimini etkileyen faktörler..... | 4 |
| 2.1.2 Zeytinyağı üretiminde kullanılan sistemler..... | 4 |
| 2.1.3 Zeytinyağı üretim aşamaları..... | 7 |
| 2.2 Karasuyun Yapısı, Oluşumu ve Fiziksel, Kimyasal Özellikleri..... | 9 |
| 2.2.1 Karasu..... | 10 |
| 2.2.1.1 Karasuyun bileşimi | 10 |
| 2.2.2 Karasuyun polifenol içeriği | 16 |
| 2.2.3. Hydroxytyrosol ve Tyrosol..... | 17 |
| 2.2.3.1. Hydroxytyrosol ve Tyrosol tayini ve analiz yöntemleri..... | 20 |
| 2.3. Karasuyun Arıtımı..... | 24 |
| 2.3.1 Zeytinyağı karasuyunun kimyasal proseslerle arıtımı..... | 24 |
| 2.3.1.1 Elektrokimyasal (Elektrokoagülasyon) arıtma prosesi | 24 |
| 2.3.1.2 Koagülasyon prosesi | 25 |
| 2.3.1.3. Fenton prosesi | 25 |
| 2.3.2 Karasu arıtımında membran biyoreaktör uygulamaları..... | 26 |
| 2.3.3 Zeytinyağı karasuyunun biyolojik arıtımı..... | 27 |
| 2.3.3.1 Zeytinyağı karasuyunun anaerobik arıtımı..... | 27 |
| 2.3.3.2 Zeytinyağı karasuyunun aerobik arıtımı..... | 30 |
| 3. KAVRAMSAL YAKLAŞIM | 33 |
| 3.1 Enzim Kinetiği..... | 33 |
| 3.1.1 İnhibisyon..... | 35 |
| 4.1.1.1 Geri dönüşümlü inhibisyonlar..... | 36 |

| | |
|---|------------|
| 3.1.1.2 Geriye dönüşümsüz (irreversible) inhibisyon..... | 37 |
| 3.1.2 İnhibitörler | 38 |
| 3.1.3 Metabolik faaliyetler..... | 38 |
| 3.2 Aktif Çamur Prosesi..... | 41 |
| 3.2.1 Çevre koşullarının aktif çamur proseslerine etkisi..... | 43 |
| 3.2.1.1 Sıcaklığın etkisi..... | 43 |
| 3.2.1.2 pH..... | 43 |
| 3.2.1.3 Çözünmüş oksijen..... | 44 |
| 3.2.2. Doldur-Boşalt tip reaktörler..... | 44 |
| 3.3.Karasuyunun Aktif Çamur Prosesiyle Arıtımı..... | 44 |
| 3.4 Aktif Çamur Modelleri..... | 46 |
| 3.4.1 Aktif çamur No.1 (Henze ve ark. 1987)..... | 47 |
| 3.4.2Aktif çamur No.2 (Gujer ve ark. 1995)..... | 47 |
| 3.4.3 Aktif çamur No.3 (Gujer ve ark. 1999)..... | 47 |
| 4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR..... | 50 |
| 4.1 Materyal ve Metot..... | 50 |
| 4.1.1. Karasu karakterizasyonu..... | 50 |
| 4.1.2 Çalışma kapsamında yürütülen analizler..... | 51 |
| 4.1.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ISO 6060 | 51 |
| 4.1.2.2. Askıda katı madde (AKM) | 52 |
| 4.1.2.3. Uçucu askıda katı madde (UAKM) | 53 |
| 4.1.2.3. pH ölçümü..... | 53 |
| 4.1.2.4.Toplam organik karbon (TOK)..... | 53 |
| 4.1.2.5.Toplam fenol ölçümü..... | 53 |
| 4.1.2.6.Toplam fosfor ölçümü..... | 53 |
| 4.1.2.7. Tyrosol ölçümü..... | 54 |
| 4.2. Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları..... | 55 |
| 4.2.1 Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları (I)..... | 56 |
| 4.2.2 Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları (II)..... | 61 |
| 4.2.2.1 Respirometrik çalışmalar..... | 63 |
| 4.3 Modelleme çalışmaları..... | 83 |
| 5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER..... | 93 |
| KAYNAKLAR..... | 97 |
| EKLER..... | 103 |

ÇİZELGELER LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1: Zeytinyağı üretiminde kullanılan farklı proseslerin su kullanım ve atıksu özellikleri..... | 11 |
| Çizelge2.2.: Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri..... | 12 |
| Çizelge 2.3: Zeytinin işlenmesine bağlı olarak proteste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi..... | 13 |
| Çizelge 2.4: : Karasu kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür özeti..... | 14 |
| Çizelge 2.5: : Basınçlı sistemler kullanılarak ve 3 fazlı dekantör kullanılarak yapılan üretimler sonucu ortaya çıkan karasuların karşılaştırılması..... | 15 |
| Çizelge 2.6: : İncelenen çalışmalardaki tyrosol, hidroxytyrosol ve toplam fenol konsantrasyonları..... | 23 |
| Çizelge 2.7: Mullinacci ve ark.(2001) yaptığı çalışmadaki bölgelere göre gelen ham karasuda tyrosol ve hydroxytyrosol konsantrasyonları... | 23 |
| Çizelge 2.8: Çeşitli arıtım metodları ile elde edilmiş karasu kirlilik parametrelerinin giderim verimleri | 32 |
| Çizelge 4.1: : Karasuyun Karakterizasyonu..... | 55 |
| Çizelge 4.2: : A ve B çözeltilerinin içerikleri (O'Connor,1972) | 62 |
| Çizelge 4.3: İkinci karasu numunesinin karakterizasyonu..... | 66 |
| Çizelge 4.4: EC50(I) inhibisyon deneyi zamana göre OTH ölçümleri..... | 68 |
| Çizelge 4.5: 1000, 2000, 3000, 3500, 4000mg/l tyrosol beslenen reaktörlerde zamana karşı % inhibisyon değerleri..... | 66 |

| | | |
|---------------------|--|-----------|
| Çizelge 4.6: | EC50 (II) inhibisyon deneyi zamana göre OTH ölçümleri..... | 68 |
| Çizelge 4.7: | 2000, 4000, 6000 mg/l tyrosol beslenen reaktörlerde zamana karşı % inhibisyon değerleri..... | 68 |
| Çizelge 4.8: | Asetat-Tyrosol Sistemi Model Matrisi..... | 84 |
| Çizelge 4.9: | Simülasyonlar sonucu elde edilen model katsayıları..... | 88 |

ŞEKİL LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|--------------------|---|
| Şekil 2.1: | Klasik presleme sistemi (Mengene)..... 5 |
| Şekil 2.2: | :Sürekli sistemlerden santrifüj sistemine örnek düzenek..... 6 |
| Şekil 2.3: | :Metal kırıcılar..... 8 |
| Şekil 2.4: | :Oleuropein yapısı ve hidroliz ürünleri..... 18 |
| Şekil 2.5: | Tyrosol Molekül Yapısı..... 18 |
| Şekil 2.6: | :Hydroxytyrosol Molekül Yapısı..... 19 |
| Şekil 3.1: | :Enzim Substrat bileşimi sonucu ürün oluşumu..... 34 |
| Şekil 3.2: | :Isının enzim reaksiyon hızına etkisi..... 35 |
| Şekil 3.3: | :pH'ın enzim reaksiyon hızına etkisi..... 36 |
| Şekil 3.4: | Oksidasyon ve sentez..... 40 |
| Şekil 3.5: | İçsel Solunum..... 41 |
| Şekil 3.6: | Mikroorganizmaların büyüme eğrisi. (A-Alışma,B-Artış, C- Eksponansiyel, D- Azalan hızlı artış, E-Durgunluk F- İçsel solunum (ölüm))..... 42 |
| Şekil 4.1: | .:Reaktör 1, Reaktör 2 ve Reaktör 3 için pH takip grafiği (12.05.2008-24.05.2008 tarihleri arası)..... 58 |
| Şekil 4.2: | .:Reaktör 1'e ait KOI giderim verimleri (13.05.2008-23.05.2008 tarihleri arası)..... 59 |
| Şekil 4.3: | :Reaktör 2'ye ait KOI giderim verimleri (13.05.2008-23.05.2008 tarihleri arası)..... 59 |
| Şekil 4.4: | Reaktör 3'e ait KOI giderim verimleri 60 |
| Şekil 4.5: | Reaktörlerin UAKM/AKM oranları 61 |
| Şekil 4.6: | : % İnhibisyonun logaritma konsantrasyon artışıyla değişim grafiği..... 67 |
| Şekil 4.7: | : % İnhibisyonun logaritma konsantrasyon artışıyla değişim grafiği..... 68 |
| Şekil 4.8: | :Kümülatif oksijen tüketimi zamanla değişim grafiği..... 68 |
| Şekil 4.9: | Karasu ile beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... 71 |
| Şekil.4.10: | : Karasu ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği..... 71 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Şekil 4.11: | Karasu+ tyrosol (2000mg/L) ile beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... | 72 |
| Şekil 4.12: | : Karasu + tyrosol (2000mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği..... | 72 |
| Şekil 4.13: | Karasu + tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... | 73 |
| Şekil 4.14: | Karasu + tyrosol (4000mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği..... | 73 |
| Şekil 4.15: | Karasu ve karasu + tyrosol (2000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği..... | 74 |
| Şekil 4.16: | Karasu ve karasu + tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği..... | 75 |
| Şekil 4.17: | Karasu + tyrosol (2000 mg/L) ve karasu + tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği..... | 75 |
| Şekil 4.18: | Karasu beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... | 76 |
| Şekil 4.19: | Karasu ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği..... | 76 |
| Şekil 4.20: | Karasu + tyrosol (4000 mg/l) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği..... | 77 |
| Şekil 4.21: | Karasu + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği..... | 77 |
| Şekil 4.22: | Karasu ve karasu + tyrosol (4000mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği..... | 78 |
| Şekil 4.23: | Asetat beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... | 78 |
| Şekil 4.24: | Asetat beslenmiş reaktördeki asetat ölçüm grafiği..... | 79 |
| Şekil 4.25: | Asetat ve tyrosol (2000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... | 79 |
| Şekil 4.26: | Asetat + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği..... | 80 |
| Şekil 4.27: | Asetat ve tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... | 80 |
| Şekil 4.28: | :Asetat + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği..... | 81 |
| Şekil 4.29: | Karasu + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenmiş reaktördeki tyrosol grafiği..... | 81 |

| | | |
|--------------------|--|----|
| Şekil 4.30: | Asetat ve asetat ve tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği..... | 82 |
| Şekil 4.31: | Asetat, asetat ve tyrosol (2000 mg/L) ve asetat ve tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği..... | 82 |
| Şekil 4.32: | Tyrosol (1000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği..... | 83 |
| Şekil 4.33: | Karasu için elde edilen OTH simülasyon sonuçları..... | 85 |
| Şekil 4.34: | Karasu-Tyrosol (2000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları..... | 85 |
| Şekil 4.35: | Karasu-Tyrosol (4000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları..... | 86 |
| Şekil 4.36: | Asetat için elde edilen OTH simülasyon sonuçları..... | 86 |
| Şekil 4.37: | Asetat için elde edilen KOİ simülasyon sonuçları..... | 87 |
| Şekil 4.38: | Asetat-Tyrosol (2000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları..... | 87 |
| Şekil 4.39: | Asetat-Tyrosol (2000 mg/L) karışımı için elde edilen KOİ simülasyon sonuçları..... | 89 |
| Şekil 4.40: | Asetat-Tyrosol (4000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları..... | 90 |
| Şekil 4.41: | Asetat-Tyrosol (4000 mg/L) karışımı için elde edilen KOİ simülasyon sonuçları..... | 90 |
| Şekil 4.42: | Tyrosol (1000 mg/L) için elde edilen OTH simülasyon sonuçları..... | 92 |

Zeytinyağı Atıksularında Bulunan Spesifik Kirleticilerden “Tyrosol”ün Biyolojik Arıtılabilirliği

ÖZET

Dünya zeytinyağı üretiminde İspanya, İtalya, Yunanistan gibi Akdeniz ülkeleri başı çekmektedir. Ancak, üretim prosesi sonrasında açığa çıkan ve yüksek kirletici özelliklerine sahip atıksu (karasu) bu ülkeler için ivedilikle çözülmesi gereken bir sorundur. Karasu, organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres, fenolik madde içeriği çok yüksek bir atıktır. Bu nedenle karasuyun verimli bir biçimde arıtılarak çevreye en az zararı verebilecek hale getirilmesi oldukça önemlidir.

Zeytinyağı üretim prosesleri sırasında oluşan bu karmaşık organik yapıdaki atıksuyun karakteri birçok çevresel koşuldan etkilenip farklılaştığı gibi üretim proseslerinden çıkan atıksu miktarları da değişim göstermektedir. Türkiye’deki yaklaşık yıllık 170.000 tonluk zeytinyağı üretiminin çok büyük bir kısmı Ege Bölgesinden sağlanmaktadır. Bu üretilen 170.000 ton zeytinyağına karşılık 1.000.000 m³ karasuyun oluştuğu bilinmektedir.

Karasu bilindiği üzere karmaşık bir organik yapıya sahiptir. Bu organik yükü yapısında bulunan polifenoller, pektinler, polialkoller ve lipidler oluşturur. Yapılan çeşitli spektrofotometrik analizlerde karasuda bulunan başlıca polifenoller; 3,4-dihydroxyphenylethanol; 3,4-dihydroxybenzoic asit; kateşol; 4-hydroxybenzoic asit; tyrosol; syringic asit; caffeic asit; 4-methylcatechol; 3-hydroxyphenylpropionic asit; para-coumaric asit; veratric asit; 3,4,5-trimethoxybenzoic asit; trans-cinnamic asit olarak saptanmıştır.

Karasuyun biyolojik arıtılabilirliğiyle ilişkili birçok çalışma yapılmış bunlar sonucunda karasuyun yapısında bulunan polifenollerin biyolojik süreçler üzerine toksik ve inhibe edici etkisi ortaya konulmuştur. Bu çalışmada ise hem karasuyun yüksek KOİ yüklemelerinde biyolojik süreçler üzerindeki etkisi gözlemek amacıyla biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmüştür. Ayrıca karasuyun yapısındaki polifenollerin arasından yüksek konsantrasyonu nedeniyle model bir kirletici olarak seçilen tyrosol biyolojik süreçler üzerindeki inhibisyon etkisi incelenmiştir.

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında doldur-boşalt tipi aerobik aktif çamur reaktörleri kurulmuş ve farklı F/M’ler de işletilerek, karasuyula beslenen bu reaktörlerdeki yüksek miktarlardaki organik yüklemenin inhibisyon etkisini gözlemek amaçlanmıştır. Öncelikle çalışmada kullanılan karasuyun detaylı karakterizasyonu yapılmıştır. Kurulan reaktörlerden günlük KOİ güderim verimleri, AKM,UAKM gibi parametreler ölçülmüştür. Spesifik kirletici olarak seçilen tyrosol ile yürütülen inhibisyon

deneyleri ve respirometrik çalışmalar ile tyrosolün inhibisyon etkisi belirlenmiştir. Respirometrik çalışmalarda farklı konsantrasyonlarda tyrosol farklı çamur yaşlarında işletilen reaktörler üzerine beslenerek farklı şartlarda tyrosolün etkisinde gözlenmiştir. Respirometrik analizler sırasınca alınan tyrosol numuneleri ile tyrosolün giderildiği belirlenmiştir.

Respirometrik alışmalar ile elde edilen kinetik parametreler yardımıyla AQUASIM modelleme programında Aktif amur Modeli 1 kullanılarak model parametreleri ve tyrosolün inhibisyon katsayısı belirlenmiştir.

Biological Treatment of Tyrosol in Olive Mill Wastewaters

SUMMARY

Italy, Spain, Greece, and many other Mediterranean countries have a strong market place in the world with huge amounts of olive oil production. As a result of the olive oil production in these countries, olive mill wastewaters (OMW) are produced. OMW wastewaters have an organic matter matrix with a wide spectrum of organics, resistant to biodegradation, complex and high content. Main characters of olive mill wastewaters can be defined with its high phenolic content, high suspended solids and high COD levels.

OMW wastewaters represent a great environmental problem, since it is characterized by a high organic load; among the different organic substances found in OMW, including sugars, tannins, phenolic compounds, polyalcohols, pectins and lipids. In several studies mentioned that 3,4-dihydroxyphenylethanol; 3,4-dihydroxybenzoic acid; catechol; 4-hydroxybenzoic acid; tyrosol; syringic acid; caffeic acid; 4-methylcatechol; 3-hydroxyphenylpropionic acid; para-coumaric acid; veratric acid; 3,4,5-trimethoxybenzoic acid; trans-cinnamic acid are the most common polyphenol detected in olive mill wastewater.

Biological treatment experiments show us that toxicity, the antimicrobial activity and the consequent difficult biological degradation of OMW are mainly due to the phenolic fraction. In this study the aim is to claim information about the effects of high COD load from OMW on the aerobic reactors. In order to gain this specific information fill and draw reactors, which were operated in different F/M ratios were setup. In addition to that respirometric experiments to obtain information about inhibitory effect of tyrosol were run. The inhibition tests were conducted with several different concentrations to find out inhibition coefficient of tyrosol. Model parameters of Activated Sludge Model No. 1 were obtained from simulations of respirometric results.

1. GİRİŞ

1.1 Çalışmanın Anlam ve Önemi

Türkiye yılda ortalama 170.000 tonluk zeytinyağı üretimi ile Akdeniz zeytinyağı üreticilerinin ilk beşi arasında yer almaktadır. Zeytinyağı üretimi esnasında oluşan ayrışması zor, karmaşık yapıda, organik içeriği yüksek zeytinyağı karasuyu geniş spektruma yayılmış bir organik madde matrisine sahiptir. Bugüne kadar zeytin üretiminin en önemli sorunlarından biri olan karasu arıtımı konusunda konvansiyonel arıtma uygulamalarının ötesine geçilememiş ve ülkemizde önce 2003 yılında hazırlanmış “Karasu Raporu” ve 2006 yılında gerçekleştirilen bir pilot uygulama dışında başarı ile uygulanan arıtma teknolojileri geliştirilememiştir.

Bu çalışmanın önemi tyrosol gibi spesifik kirleticilerin ayrışma ve giderim mekanizmalarının ortaya konması ve tyrosol gibi fenolik bileşiklerin biyolojik süreçler üzerindeki inhibe edici etkilerinin incelenmesidir.

1.2 Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Bu çalışmanın ana konusu, aerobik biyolojik arıtma prosesleri sırasında gerçekleşen ayrışma mekanizmalarının temsil edici bir spesifik kirletici yardımı ile belirlenmesi ve belirlenen spesifik kirleticinin biyolojik olarak arıtılabilirliğinin incelenmesidir. Bu çerçevede, spesifik kirletici olarak seçilen tyrosolün biyolojik prosesler üzerindeki inhibisyon etkisinin belirlenip, modelleme ve simülasyon uygulamalarıyla bu problemin anlaşılması hedeflenmektedir.

Bu kapsamda, Edremit yöresinde bulunan bir zeytinyağı üretim tesisinden alınan karasu numuneleri üzerinde yürütülen çalışmalarla karasuda bulunan spesifik kirleticiler ile aerobik biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları yürütülmesi ve bu kapsamda belirlenen 2 farklı çamur yaşında aerobik biyolojik reaktörler işletilmesi planlanmıştır. ISO 8192 metoduyla EC50 inhibisyon deneyleri sonucu respirometrik analiz için etkin tyrosol konsantrasyonu saptanmıştır. Kararlı dengeye gelen reaktörlere önce kolay ayrışabilir organik madde (asetat) sonra asetat ve inhibitör (tyrosol) beraber beslenerek respirometrik analizler yapılmıştır. Respirometrik analizler yürütülmesi ve sonuçların modellenmesi ile KOİ fraksiyonları ile kinetik ve stokiyometrik parametreler belirlenmiştir.

2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSESİNİN TANIMI VE KARASU OLUŞUM MEKANİZMASI

2.1 Zeytinyağı Tanımı ve Üretimi

Zeytinyağı, zeytin ağacı (*Olea europaea sativa*) meyvelerinden elde edilen, hiçbir kimyasal işlem görmeden doğal hali ile tüketilebilen, oda sıcaklığında sıvı halde bulunan bir yağdır. Zeytinyağı, zeytinin ezilip sıkılması ve karasu ile prina adı verilen kısımlarının ayrıştırılması ile elde edilir. Zeytinyağı yüzyıllardır büyük ölçüde aynı metotlarla ve tamamen fiziki usullerle, hiçbir kimyevi metot kullanılmadan üretilmektedir. Başlıca üç çeşit zeytinyağı bulunmaktadır. Bunlar; natürel zeytinyağı, rafine zeytinyağı ve riviera tipi zeytinyağlarıdır. Natürel zeytinyağı çiğ olarak tüketilebilen en kaliteli zeytinyağı olarak da tanımlanabilir. Rafine zeytinyağı; fiziki usullerle rafine edilerek, lezzeti artırılan ve asit oranı düşürülen yağ çeşididir. Rafine zeytinyağı daha çok, yemek yapımında tercih edilen bir yağ çeşididir, ayrıca Rusya ve Amerika gibi zeytinyağı tadına alışık olmayan ülkelerde kullanılmaktadır. Bu ikisinin haricinde birde rafine yağa %10-20 oranında natürel yağ eklenmesi ile elde edilen Riviera tipi zeytinyağı bulunmaktadır. Zeytinden elde edilen en önemli ürün olan zeytinyağı, dünyada yılda yaklaşık 1-3 milyon ton miktarında üretilmekte ve bunun %75-80 kadarı üretici ülkeler tarafından tüketilmektedir. Geriye kalan % 20-25'lik kısım ise, uluslararası pazarlarda satılmaktadır. Türkiye ise Dünya zeytinyağı üretimine ortalama 170 bin ton ile katkıda bulunmaktadır.

2.1.1 Zeytinyağı kalitesi ve verimini etkileyen faktörler

Zeytinyağı kalitesi ve verimini etkileyen faktörleri aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Zeytin çeşidi
- Sulama, gübreleme, budama, zirai zararlılarla mücadele
- Hasat şekli ve hasat zamanı (zeytinin olgunlaşma derecesi)
- Zeytinlerin depolanma şekli ve süresi
- Zeytinyağı üretim sistemleri ve işlem parametreleri

Zeytinyağının kalitesini ortaya koyacak diğer unsurları da şöyle kısaca açıklamak mümkündür. Serbest Yağ Asitleri (asidite), yüzyılın başında objektif değerlendirme için kullanılmaya başlanan ilk kriterdir ve zeytinyağında bulunan serbest asit miktarını gösterir. Buna göre kaliteli zeytinyağında asidite çok düşük olmalıdır. Peroksit değeri zeytinyağında lipid peroksidasyonunun ölçümü olarak açıklanabilir. Hidroksiperoksidaz yöntemi kullanılarak belirlenir ve bir kilogram zeytinyağında bulunan toplam milieküvalan aktif oksijen olarak verilir. Peroksit değeri düştükçe zeytinyağının kalitesi artar. Bir diğer kalite parametresi de UV'de absorpsiyon ölçümü (270 nm'de) tekniğidir. Bu ve benzeri spektrofotometrik metotlar zeytinyağının saflığını ve kalitesini belirlemek için yaygın olarak kullanılan yöntemlerdir. Oksidasyon, depolamadan kaynaklanan problemler veya zeytinyağına uygulanan rafinasyon işlemi sonunda yüksek UV değerleri elde edilir. Absorbansdaki yüksek değerini belirlemek zordur ancak yağ kalitesini ortaya koymasından güvenilir bir kriterdir.

2.1.2 Zeytinyağı üretiminde kullanılan sistemler

Zeytinyağı üretim prosesinde kullanılan sistemler ana hatlarıyla klasik sistemler ve modern sistemler olmak üzere ikiye ayrılırlar. İsminden de anlaşılacağı üzere klasik yöntemler çok eski zamanlardan beri zeytinyağı üretiminde kullanılan metotların günümüz teknolojisiyle harmanlanması sonucu meydana gelmiş sistemlerdir. Modern metotlar ise geçmişteki basit metotlar yerine tamamen teknolojik ve otomatik makinelerin geçmesiyle genellikle el değmeden üretim gerçekleştiren sistemlerdir. Bu iki ana metot aşağıda da verildiği gibi alt işlemlere ayrılmaktadırlar:

- Klasik Sistemler (Şekil 2.1)
 - ◆ Mengenerler
 - ◆ Presleme (süper presler – hidrolik presler)
- Modern Sistemler
 - ◆ Santrifüjleme
 - ◆ Perkolasyon
 - ◆ Perkolasyon ve santrifüjleme sistemlerinin kombinasyonu

Yukarıdaki metotlar arasında en uzun süredir kullanılan metot hiç kuşkusuz klasik presleme yöntemidir. Bu yöntemde ön işlemlerden geçirilerek yeterli kıvama getirilen zeytin hamuruna pres yardımıyla baskı uygulanması esasına dayanmaktadır. Böylece sıvı fazı oluşturan yağ ve karasu katı fazdan ayrılmaktadır. Bilindiği üzere eski çağlarda makineler olmadığından bu metodun yüksek işgücü sayesinde veya mengene isimli basit makineler sayesinde yapıldığı bilinmektedir. Bu arada oluşan yağ ve karasu yoğunluk farkı esasına dayalı santrifüjleme ya da dekantasyon yöntemlerinin kullanılması ile birbirinden ayrılır.



Şekil 2.1: Klasik presleme sistemi (Mengene)

Klasik presleme sistemleri günümüzün teknolojik gelişimlerini pek yansıtmayan eskiden beri kullanılan bir metot olmasına rağmen günümüzde de hala birçok endüstri kuruluşu bu metodu kullanmaktadır. Bunun en önemli nedenlerini aşağıda verilmiştir:

- Sistemin yatırım maliyeti düşüktür,
- Pres parçaları basit, sağlam ve dayanıklıdır,
- Enerji tüketimi düşüktür,
- Pirinin nem içeriği düşüktür,
- Yağ içeriği düşük çok az miktarda karasu oluşur.

Özellikle modern metotlara nazaran daha az karasu oluşumunun olması çevresel olumsuz etkileri minimize etmek bağlamında çok önemlidir. Fakat bu olumlu yönlerinin yanı sıra özellikle kullanılan ekipmanlar çok hantal oluşları, iş gücü gereksiniminin yüksek oluşu, kesikli sistem oluşu (üretim hacmini önemli oranda azaltmakta), kullanılan jüt disklerin temizliğinin zor olması gibi olumsuz yönleri de mevcuttur.

Günümüzde kullanılan modern sistemlerde ise santrifüjleme sistemi oldukça fazla kullanılan bir metottur. Santrifüjleme işleminin ilkesi; zeytin hamurundaki sıvı fazın (yağ ve karasu) katı fazdan yüksek hızla dönen santrifüjler (dekantörler, Şekil 2.2) yardımıyla alınması esasına dayanır.



Şekil 2.2: Sürekli sistemlerden santrifüj sistemine örnek düzenek

Sürekli sistemler (modern sistemler) otomasyona uygun olup, sürekli ya da yarı sürekli. Ayrıca iş gücü gereksinimi düşüktür. Yatırım maliyeti ve enerji tüketimi yüksekliği, sıcak su kullanımı ve pirinin yüksek oranda su içermesi bu metodun olumsuz yönleri olarak ifade edilebilir. Diğer bir sürekli üretim metodu olan

perkolasyon (seçici filtrasyon) yöntemi ise zeytin hamurunun içerisine daldırılan çelik plaka yüzeyinin, sıvı fazlar arasındaki (yağ ve karasu) yüzey gerilimi farkı nedeniyle yağ fazıyla kaplanması esasına dayanmaktadır.

2.1.3 Zeytinyağı üretim aşamaları

Zeytin işleme teknolojisinin prensibi; temel olarak mezokarp hücrelerde oluşan yağı açığa çıkarmak ve bu yağı zeytinin diğer bileşenlerinden ayırmaktır. Zeytin meyvesinin yaklaşık % 40-55 zeytin özsuyu, % 18-32'si yağ, % 14-22'si çekirdektir.

Zeytin daneleri, yağ randımanı ve kalitesi açısından optimum olgunluğa geldiği zaman, -ki genelde bu zaman olgunlaşma indeksinin 3-3,5 olduğu zamandır- hasat edilerek bekletmeksizin zeytin sıkma tesislerine getirilip oksidatif ve mikrobiyal bozunmaya yola açmayacak şekilde bir an önce işlenmelidir. Ana hatlarıyla üretim üç başlık altında toplanabilir: (i) ön işlemler, (ii) sıvı fazın (yağ ve karasu) katı fazdan uzaklaştırılması, (iii) yağ ve karasuyun ayrılmasıdır.

Zeytinden, zeytinyağına işleme iş akışı aşağıdaki gibi gerçekleşmektedir;

- Zeytinlerin kabulü
- Yaprak ayırma ve yıkama
- Kırma
- Yoğurma (malaksör)
- Katı/sıvı faz ayrımı (pres/dekantör)
- Sıvı/sıvı faz ayrımı (dekantasyon/separatör)

Prosesin kirletici yükünü daha iyi anlamak için proseslerin açıklanması şarttır. Buna göre ön işlemlere bakarsak, zeytinlerin içerebileceği dal, yaprak, toprak v.b. yabancı maddelerin uzaklaştırılması amacıyla uygulanır. İklim koşullarına ve zeytin toplama yöntemine bağlı olarak yabancı madde miktarının %15 değerine kadar ulaştığı bilinmektedir ve bu katı atıkların miktarı çevresel değerlendirme açısından önemlidir. Özellikle yağ kalitesi açısından ve kullanılan ekipmanların güvenliği için zeytinlerin yıkanması önemlidir.

Zeytinlerin kırılması işlemi ise ezme işlemi olarak açıklanabilecek mesokarp kısmında yer alan hücre çeperlerinin fiziksel yolla hasara uğratılması ve böylelikle mikromoleküller yapıdaki yağ zerreciklerinin birleşerek; katı-sıvı faz ayrımına daha uygun ve akışkan bir form kazanmalarının sağlanması amacıyla uygulanır. Bu amaçla; klasik ve kesikli sistemlerde granitten yapılmış taş değirmenler, sürekli

sistemlerde ise otomasyona elverişlilikleri nedeniyle metal kırıcılar (Şekil 2.3) kullanılmaktadır.



Şekil 2.3: Metal kırıcılar

Metal kırıcıların kullanılması verimi ve yağın kalitesini arttırmasına rağmen bir yandan da yağın toplam fenolik madde içeriğini yükseltmekte, buna bağlı olarak yağın oksidatif stabilitesini de arttırmaktadır (Di Giovacchini ve diğ., 2002). Yağdaki fenolik maddenin artması ile daha sonraki proseslerde yağdan ayrılacak karasuda da toplam fenol içeriği artmaktadır, bu durum karasuyun artılabilirliğinde sorunlar meydana getirmektedir.

Zeytin hamurunun yoğrulması (malaksasyon) işleminin amacı; zeytin hamurunun homojenleştirilmesi ve yağ globüllerinin birleşerek elde edilen hamurun bir sonraki sıvı-katı faz ayrımı işlemine hazırlanmasıdır

Yoğurma işleminin etkinliği;

- Zeytin hamurunun reolojik özelliklerine, ve
- İşlem koşullarına (sıcaklık-süre) bağlıdır.
- Taş değirmenler kullanıldığında optimum yoğurma koşulları; 20-25°C, 10-20 dakikadır.
- Metal kırıcılar kullanıldığında en fazla 90 dakikadır.

Malaksasyon işlemi sırasında yoğurma süresinin uzaması aynı zamanda toplam polifenol miktarında azalması anlamına gelmektedir. Sürekli proseslere göre eski metot kesikli sistemlerde yoğurma süresinin daha kısa olduğu bilinmektedir. Bu da karasuyun kirlilik profilini etkileyen önemli bir faktördür. Ayrıca malaksasyon sırasında uygulanan verim arttırıcı enzim kullanımı, talk kullanımı, Pulsed Electric

Field (PEF) tekniğinin uygulanması gibi tekniklerin, karasuyun yapısında değişiklikler yol açması ve zaten karmaşık bir yapıda olan bu atıksuyun daha da zor ayrışan bir yapıya dönüşmesi söz konusudur.

2.2 Karasuyun Yapısı, Oluşumu ve Fiziksel, Kimyasal Özellikleri

2.2.1 Karasu

Zeytin meyvesi birleşiminde yüksek konsantrasyonlarda hidrofilik ve lipofilik fenolik bileşikler içerir. Bu maddeler katı ağırlığın %1-3'ü kadardır (Garrido Fernandez ve diğ., 1997). Başlıca lipofilik fenoller “krezol” olarak tanımlanırlar. Hidrofilik fenoller ise fenolik asitler, fenolik alkoller, tat vericiler, sekoridoitlerdir. Bu sekoridoit diye adlandırılan fenolik bileşikler yapılarındaki elenoik asit ve türevleri ile belirlenirler. Oleuropein, demethyloleupein, ligstroside zeytinde bulunduğu bilinen sekoridoitlerdir (Gariboldi ve diğ., 1986; Garrido Fernandez ve diğ., 1997; Servili ve diğ., 2004).

Kesikli sistemlerde oluşan karasu miktarı 1 ton sıkılan zeytin başına yaklaşık 0,5 – 0,8 m³'dür. Sürekli sistemlerde ise uygulanan yöntemin 2 fazlı veya 3 fazlı olmasına bağlı olarak atıksu miktarı farklılık göstermektedir. 2 fazlı sürekli sistemlerde proses suyu kullanılmadığından sistemde oluşan karasu prina içinde kalmakta ve atık olarak karasu oluşmamaktadır. 3 fazlı sistemlerde ise 1 ton sıkılan zeytin başına yaklaşık 1,2-1,7 m³ karasu üretilmektedir. Türkiye'deki üretim prosesleri dikkate alındığında 3 fazlı sürekli sistem uygulamasının yaklaşık %80 oranında olduğu, üretilen 170.000 ton zeytinyağına karşılık yaklaşık 950.000 ton zeytin gerektiği ve bu çerçevede yılda yaklaşık 1.000.000 m³ karasu oluşacağı beklenmektedir.

Karasu, zeytinyağı işleme sırasında oluşan; tamamı organik, koyu kırmızı renkli ve mineral maddeler bakımından zengin, asidik nitelikte, sıvı atıktır. Karasuyun yapısı kantitatif ve kalitatif olarak aşağıdaki etkenler uyarınca farklılık gösterir:

- Zeytinin çeşitliliği
- Zeytinlerin olgunluğu
- Zeytinlerin su içeriği
- Toprağın işlenmesi
- Hasat zamanı
- Pestisitlerin ve gübrelerin çeşitliliği

- İklimsel koşullar

Bu arada zeytinyağının üretimi sırasında çok su kullanımı ise karasuyun seyrelmesine yol açarak yapısının yine önemli ölçüde değiştirir. Karasuyun arıtıma gönderilmeden önce depolanması ise karasuyun yapısında önemli ölçüde farklar yaratır. Depolama sonrasında, karasuyun asitliliği, çökme özellikleri, organik yükü ve askıda katı miktarı gibi kimyasal özellikleri önemli farklılıklar göstermektedir.

Ayrıca karasu aşağıdaki ayırt edici fiziksel ve kimyasal özellikleriyle hemen göze çarpmaktadır (Vasquez-Roncero ve diğ., 1974; Lopez, 1993):

- Yoğun koyu kahve- siyah rengi
- Kuvvetli spesifik (ağır) zeytinyağı kokusu
- Yüksek miktarda organik kirletici bulundurması (318 g/L KOİ konsantrasyonuna kadar)
- Asidik pH'lar (3-5 arası)
- Yüksek elektrik iletkenliği
- Yüksek polifenol içeriği
- Yüksek katı madde içeriği

2.2.1.1 Karasuyun bileşimi

Karasuyun bileşiminde genel olarak su, % 83-96, organik maddeler, % 3,5-15, mineral tuzlar, % 0,2-2,0 oranlarında bulunmaktadır. Ayrıca zeytin bitkisi özsu, değerli iz elementleri ve potasyum, fosfor vb. organik bileşenleri ve pektinler, şeker, fenol bileşikleri ve bitkisel yağları da, yüksek miktarda içermektedir. Bu tür atıksular, içerdiği aromatik bileşikler, basit ve kompleks şekerlerden dolayı, yüksek enerji potansiyeline sahiptir. Zeytinyağlarından sızan ve elde edilen yağ içinden suyla yıkanarak alınan, organik maddece zengin karasuyun bileşimi: uygulanan teknolojiye, üretim türüne bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. Aşağıda verilen Çizelge 2.1'de zeytinyağı üretiminde kullanılan farklı proseslerin su kullanımları ve atıksu özellikleri verilmiştir (Demicheli ve Bontoux, 1996).

Çizelge 2.1 : Zeytinyağı üretiminde kullanılan farklı proseslerin su kullanım ve atıksu özellikleri

| Proses Tipi | Proses Suyu (L) | Atıksu Karakteristikleri | |
|-----------------|-----------------|--------------------------|------------|
| | | Hacim (L) | KOİ (g/kg) |
| Kesikli (Pres) | 0-40 | 40-50 | 90-130 |
| Sürekli (3-faz) | 50-70 | 90-110 | 60-90 |
| Sürekli (2-faz) | 0 | 5-10 | 10-15 |

Zeytinyağı endüstrisi atıksularının yapısında bulunan organik maddeler, polifenoller, karbonhidratlar, polisakkaritler, şeker, azot bileşikleri, polialkoller, yağ ve gres, bu suyun önemli kirletici özellikleri arasında yer almaktadır. Literatürde bu 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 (Şengül ve diğ., 1996).

Üretim bazında çıkan atıksuyun karakteri incelendiğinde kesikli üretim sistemlerinde daha az atıksu oluşmakla birlikte kirletici yükünün organik madde bazında 90.000 – 130.000 mgKOİ/L, 3 fazlı sürekli sistemlerde 40.000- 220.000 mgKOİ/L ve 2 fazlı sistemlerde ise 10.000 – 15.000 mgKOİ/L arasında değiştiği görülmektedir. Bu atıksuların askıda katı madde miktarının kesikli sistemlerde ortalama olarak 4.500 mg/L, 3 fazlı sürekli sistemlerde ise 2.500 mg/L olduğu belirtilmektedir.

Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2: Klasik ve sürekli yöntemle zeytinyağı üretimi yapan tesislerden çıkan karasuların bileşimleri (Şengül, ve diğ 1991)

| Parametre | Klasik Yöntemde Atılan Karasu | Sürekli Yöntemde Atılan Karasu |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| pH | 4,5-5 | 4,7-5,2 |
| Toplam Katı Madde | %12 | %3 |
| Toplam Uçucu Katı Madde | %10,5 | %2,6 |
| Toplam Mineral Katı Madde | %1,5 | %0,4 |
| Askıda Katı Madde | %0,1 | %0,9 |
| Kimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L) | 120.000-130.000 | 40.000 |
| Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (mg/L) | 90.000-100.000 | 33.000 |
| Şeker | %2-8 | %1 |
| Toplam Azot | %5-2 | %0,28 |
| Organik Asitler | %0,5-1 | - |
| Polialkoller | %1-1,5 | %1 |
| Pektin, Tanin vb. | %1 | %0,37 |
| Polifenoller | %1-2,4 | %0,5 |
| Yağ ve Gres | %0,03-10 | %0,5-2,3 |

Klasik ve sürekli yöntemlerde zeytinyağı üretiminde oluşan madde ve enerji denge girdi ve çıktılarına bakarsak aynı zamanda üretim prosesleri sırasınca nerelerden karasu çıktığını saptanmıştır (Şekil 2.3). Ayrıca karasu kirlilik karakteristikleri, literatür verilerinden yararlanılarak Çizelge 2.4’de verilmiş buna göre çeşitli üretim proseslerinden oluşan atıkların standart olmayıp farklılık gösterdikleri görülmüştür.

Zeytin üretiminde oluşan atıklar, presleme işleminden oluşan pirina (zeytin katı atıkları ve zeytin çekirdeği) ve zeytin öz suyu olarak sınıflandırılabilir. Pirina, yağı alınmak üzere pirina yağı çıkararak işletmelere gönderilir ve burada solvent ekstraksiyonu ile yağı ayrılır. Arta kalan yağsız pirina, kompostlanabilir ve yakılabilir. Kaliforniya’da zeytinyağı endüstrisinde prosesin ısıl gereksinimini karşılamak üzere, pirina ve zeytin çekirdekleri yakılmaktadır.

Çizelge 2.3: Zeytinin işlenmesine bağlı olarak proteste madde ve enerji dengesi, girdi ve çıktı analizi

| | Girdiler | Girdi Miktarları | Çıktılar | Çıktı Miktarları |
|-------------------|-----------------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------|
| Klasik pres | Zeytin | 1000kg | Yağ | 200kg |
| | Yıkama Suyu | 0.1-0.12 m ³ | Katı Atık(%25 su +%6 yağ) | 400kg |
| | Enerji | 40-63kwh | Karasu(%88 su) | 600L |
| 3- Fazlı Dekantör | Zeytin | 1000kg | Yağ | 200kg |
| | Yıkama Suyu | 0.1-0.12 m ³ | | |
| | Dekantörü temizleme suyu | 0.1-0.12 m ³ | Katı Atık(%50 su +%4 yağ) | 500-600kg |
| | Yağdaki safsızlıkları yıkama suyu | 0.5-1 m ³ | Karasu(%98 su) | 1-1.2 L |
| | Enerji | 90-117kWh | | |
| 2-Fazlı Dekantör | Zeytin | 1000kg | Yağ | 200kg |
| | Yıkama Suyu | 0.1-0.12 m ³ | Katı atık (%60 su) | 800-950kg |
| | Enerji | < 90-117kwh | | |

Çizelge 2.4: Karasu kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür özeti

| Parametre | Birim | Pompei ve diğ (1974) | Fiestas ve diğ (1981) | Steegmans ve diğ (1992) | Hamdi ve diğ (1993) | Andreozzi ve diğ (1998) | Bettazzi ve diğ (2006) |
|-----------------------------|-------|----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| KOİ | (g/L) | 195 | - | 109 | 40-220 | 122 | 262-301 |
| BOİ | (g/L) | 38 | - | 41 | 23-100 | - | - |
| TKM | (g/L) | - | 1-3 | 19 | 1-20 | 102 | 128 |
| Organik Katı Madde | (g/L) | - | - | 16.7 | - | 81 | - |
| Yağ ve gres | (g/L) | - | - | 2.33 | 1-23 | 9.8 | 3.5 |
| Polifenoller | (g/L) | 17.5 | 3-8 | 0.002 | 5-80 | 6.2 | 9.6 |
| Uçucu Organik Asitler | (g/L) | - | 5-10 | 0.78 | 10 | 0.96 | 0.95 |
| Toplam Azot | (g/L) | 0.81 | 0.3 | 0.6 | 1.2 | 0.95 | 0.5 |

Basınçlı sistemler kullanılarak ve 3 fazlı dekantör kullanılarak yapılan üretimler sonucu ortaya çıkan karasuların karşılaştırılması Çizelge 2.5’de verilmektedir.

Çizelge 2.5: Basınçlı sistemler kullanılarak ve 3 fazlı dekantör kullanılarak yapılan üretimler sonucu ortaya çıkan karasuların karşılaştırılması

| Parametreler | Basınçlı Sistem | 3 Fazlı Dekantör |
|------------------------|-----------------|------------------|
| pH | 5,27 | 5,23 |
| Kuru ağırlık (g/L) | 129,7 | 61 |
| Spesifik ağırlık | 1049 | 1020 |
| Yağ (g/L) | 2,26 | 5,78 |
| Şeker (g/L) | 36 | 16 |
| Toplam fenol (g/L) | 6,2 | 2,7 |
| Difenol (g/L) | 4,8 | 2 |
| Hydroxytyrosol (mg/L) | 353 | 127 |
| Fenolik alkoller (g/L) | 30 | 25 |
| Kül (g/L) | 20 | 6,4 |
| Organik azot (mg/L) | 544 | 404 |
| Toplam fosfor (mg/L) | 485 | 185 |
| Sodyum (mg/L) | 110 | 36 |
| Potasyum (mg/L) | 2470 | 950 |
| Kalsiyum (mg/L) | 162 | 69 |
| Magnezyum (mg/L) | 194 | 90 |
| Demir (mg/L) | 33 | 14 |
| Bakır (mg/L) | 3,12 | 1,59 |
| Çinko (mg/L) | 3,57 | 2,06 |
| Mangan (mg/L) | 5,32 | 1,55 |
| Nikel (mg/L) | 0,78 | 0,57 |
| Kobalt (mg/L) | 0,43 | 0,18 |
| Kurşun (mg/L) | 1,05 | 0,42 |

2.2.2 Karasuyun polifenol içeriği

Karasu bilindiği üzere geniş spektruma yayılmış bir organik madde matrisine sahiptir. Bu organik yükü yapısında bulunan polifenoller, pektinler, polialkoller ve lipidler oluşturur. Bunların arasından karasuya önemli bir kirlilik yükü sağlayan birleşeni içinde bulunan polifenollerdir. Zeytinin çekirdek ve meyve kısımları fenolik bileşikler açısından zengindir. Bu bileşikler zeytinyağı üretim prosesleri sırasında ortaya çıkarlar ve atıksu ve yağ arasında bölünürler. Bu fenoller amfifilik yapıdadırlar ve bundan ötürü suda yağda olduklarından daha çok çözünürler, buda atıksudaki yüksek polifenol içeriğini açıklamaktadır. Polifenollerin biyolojik arıtma üstünde inhibe edici etkisinin oluşu da karasuyun biyolojik olarak arıtılabilirliğini güçleştirmektedir (Azabou ve diğ., 2007). Bilindiği üzere fenoller, aromatik halkaya bir ya da daha fazla hidroksil grubunun bağlandığı aromatik bileşiklerdir. Polifenoller ise her molekülde birden fazla fenol grubunun bulunduğu bileşiklerdir. Polifenoller genelde bitkilerde bulunur ve bitkilerin renklenmelerinden, örneğin sonbahardaki yaprak renklerinden sorumludurlar. Antioksidan özellikleri nedeniyle insan sağlığına olan faydaları bilinmekte ve araştırılmaktadır.

Polifenoller genellikle karasuyun %3'lük kısmını oluşturmaktadır. Ancak, karasuyun yapısı birçok çevresel faktörle değişim gösterdiğinden literatürde de kesin bir miktar söylenmemekte çeşitli kaynaklarda farklı miktarlara rastlanmaktadır. Kontrolsüz olarak deşarj edilen karasuyun tarım alanlarında rastlanan fitotoksin etkisine de polifenollerin yol açtığı, bekletilen karasuyun yapısındaki değişme sonucunda toksik etkilerin azaldığı saptanmıştır (Capasso ve diğ., 1991; Bonari ve diğ., 1993; Aliotta ve diğ., 2000). Bunun yanı sıra fenolik kısmın antibakteriyel aljisit özellik göstermesi tarımda önemli sayılabilecek bir faktördür (Moreno ve diğ., 1987; Perez ve diğ., 1992; Capasso ve diğ., 1995). Bunlardan dolayı karasu ele alındığında polifenollerin uzaklaştırılması amacıyla biyolojik veya kimyasal ön arıtım çalışmaları son zamanlarda ön plana çıkmaktadırlar.

Yapılan çeşitli HPLC (yüksek basınçlı sıvı kromatografi) analizlerinde karasuda bulunan başlıca fenolik maddeler; 3,4-dihydroxyphenylethanol; 3,4-dihydroxybenzoic asit; kateşol; 4-hydroxybenzoic asit; tyrosol; syringic asit; caffeic asit; 4-methylcatechol; 3-hydroxyphenylpropionic asit; para-coumaric asit; veratric asit; 3,4,5-trimethoxybenzoic asit; trans-cinnamic asit olarak saptanmıştır (Casa ve diğ., 2002). Literatürde birçok kaynakta bu polifenollere düşük moleküler kütledeki

fenolik bileşikler ismi verilmektedir ve bu bileşiklerin mikrobiyal bozunmaya negatif etki yaptığı belirlenmiştir. Bu çerçevede biyolojik arıtmadan önce birçok metotla polifenollerin atıksudan uzaklaştırılması öngörülmüştür fakat kimyasal çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon, filtrasyon gibi yöntemler mevcut soruna kısıtlı çözümler üretmekte, ters osmoz ve ultrafiltrasyon gibi ileri arıtma teknolojileri ise maliyetli olmaktadır.

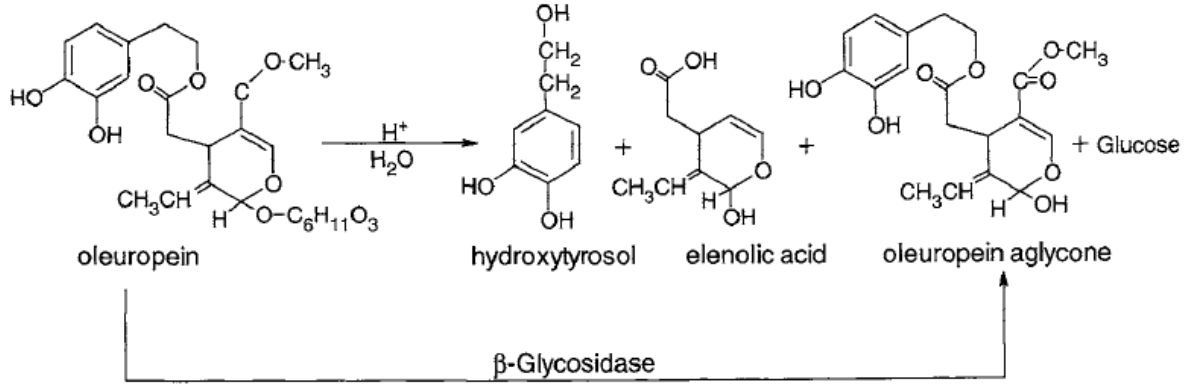
2.2.3. Hydroxytyrosol ve Tyrosol

Karasudaki fenolik bileşiklerin konsantrasyonu 0,5 ile 24 g/L arası değişmektedir ve bu değişim üretim prosesine bağlıdır (Ragazzi ve Veronesse 1967; Borja-Padilla ve diğ., 1990). Karasuda yaygın olarak bulunan hidrofilik fenoller; fenolik asitler, fenilli akoller, sekoroitler, lignanlar olarak saptanmıştır. Karasuyun arıtımında işte bu rekalsitranların varlığı önemli bir engel oluşturmaktadır.

Karasuda bulunan polifenol gruplarının bazıları sinamik asit türevleri olarak bilinir, bunlar; o- ve p-koumarik asit, kafeik asit, ferulik asittir. Diğer önemli polifenoller ise benzoik asit türevleridir: protokatehuik asit, dihydroxyfenil etanol türevleri tyrosol, hydroxytyrosol (Pompei ve Codovilli, 1974). Geri kalan fenoller ise kateşol, krezol, resorsinoldür (Capassa ve diğ. 1992).

Hydroxytyrosol, tyrosol ve kateşol gibi bazı fenolik maddeler karasuyun bakteri antagonizmi (Paredes ve diğ. 1986), fitotoksisite (Capasso ve diğ., 1992) ve “oviposital deterrence” (Girolami ve diğ., 1981) gibi biyolojik etkilerinin sorumluları olarak gösterilebilirler.

Oleuropein ve türevleri kolay ayrışabilir yapıdadır ve ortaya çıkan ayrışma ürünleri genellikle kirletici ve toksik değildirlir. Zeytinyağının ekstraksiyon işlemi sırasında tüm oleuropeinin %80'i kadarı ayrışmaktadır. Oleuropein yapısı ve hidroliz ürünleri Şekil 2.4'de verilmektedir.

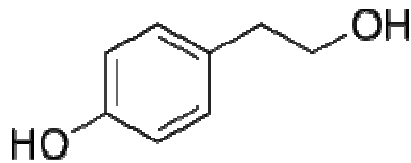


Şekil 2.4: Oleuropein yapısı ve hidroliz ürünleri

Tyrosol ve türevleri, hava/oksijen oranına, bakteriyel ve enzimatik ayrışmaya karşı yeterince dirençlidir ve bu yapıyla çevreyi önemli biçimde tehdit etmektedir.

Kantitatif ve kalitatif açıdan bakıldığında, karasuyun fenolik asit içeriği konusunda farklı araştırmacıların farklı bulgular ortaya koydukları görülmektedir. Bazı araştırmacılar kafeik asidin en çok bulunduğunu vurgulamakta (Vasquez-Roncero ve diğ., 1974), farklı bir kaynakta ise veratrik asidin en çok bulunan bileşik olduğu verilmektedir.

Tyrosol birçok doğal kaynakta rastlanan bir fenolik antioksidandır. Tyrosol bir fenetilen alkol türevi olmakla beraber, zeytinyağı içerisindeki antioksidanlar arasında en etkili sayılmaz, fakat zeytinyağı içerisindeki yüksek konsantrasyonu ve biyoyararlılığı sayesinde insan metabolizması üzerinde genel olarak olumlu etkiye sahiptir. Genel ismi 4-(2-hidroksietil)fenol'dür. Molekül formülü $C_8H_{10}O_2$, molekül ağırlığı, 138,16 g/mol şeklindedir ve molekül yapısı Şekil 2.5'de verilmektedir.



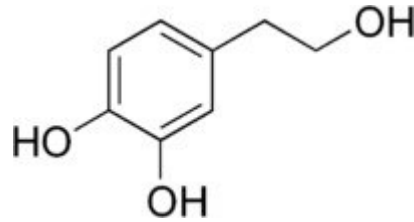
Şekil 2.5: Tyrosol molekül yapısı

Genel olarak biofenollerin antioksidan etkisi fenolik hidroksilli gruplarının redoks özelliklerine bağlıdır. Başta tyrosol olmak üzere tüm fenolik bileşiklerin mikrobiyal sistemler üzerindeki toksik etkisi bilinmektedir. Hatta, tyrosol konsantrasyonundaki azalmaya paralel olarak zehirliliğin azaldığı birçok bilimsel çalışmada gözlemlenmiştir. İleri oksidasyon metotlarının karasuyun arıtılmasında bir ön arıtma

olarak kullanılması fenol konsantrasyonunun azalmasına, bununla beraber biyolojik arıtmaya girecek karasudaki zehirliliğin de azalmasına sebep olmaktadır. Zeytinyağı atıksularının ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtılması birçok çalışmada incelenmiştir.

Karasudaki tüm fenolik maddeler arasında hydroxytyrosol konsantrasyon bakımından ana fenolik bileşik olarak sayılabilir. Hydroxytyrosol genellikle oleuropeinin esterazın etkisiyle hidrolizi sonucu ortaya çıkar (Amiot ve diğ., 1989).

Hydroxytyrosol bilindiği üzere başlıca antioksidan olarak karakterize edilir. Ticari olarak bulunmadığından, laboratuvar ortamında karasudan kromatografik olarak saflaştırma metoduyla elde edilmesi için yöntemler geliştirilmiştir (Ragazzi ve Veronesse, 1967, Capasso ve diğ., 1992). Hydroxytyrosol, tyrosolden çok daha güçlü bir antioksidandır ve zeytinyağı içerisinde tyrosole nazaran daha yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Hydroxytyrosol önemli bir fitokimyasaldır; yani meyve ve sebzelerdeki vitaminlerle birlikte çalışarak antioksidan, hormonal sistem ve detoksifikasyon enzimlerini düzenleyici ve bağışıklık sistemini güçlendirici etkiler gösterir. Hydroxytyrosol, zeytinyağı içerisinde elenoik asit formunda bulunur. Genel ismi 4-(2-Hydroxyethyl)-1,2-benzendiol'dür. Molekül formülü $C_8H_{10}O_3$, molekül ağırlığı, 154,16 g/mol şeklindedir ve molekül yapısı Şekil 2.6'da verilmektedir.



Şekil 2.6: Hydroxytyrosol molekül yapısı

Ayrıca karasuyun içinde önemli ölçülerde bulunmalarının yanı sıra özellikle tyrosol, hydroxytyrosol ve kateşol zeytinyağı üretimi sırasında ortaya çıkan bir başka atık olan zeytin posası (küsbe) içerisinde de önemli konsantrasyonlarda bulunmaktadır.

2.2.3.1. Hydroxytyrosol ve Tyrosol tayini ve analiz yöntemleri

Hydroxytyrosol tayinine yönelik çalışmalar incelendiğinde analitik uygulamalarda en çok değişik dedektörlere bağlı “Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography - HPLC)” kullanıldığı görülmüştür.

Zeytinyağı içerisindeki kirleticilerin belirlenmesine dayalı yapılan bir çalışmada (Azabou ve diğ., 2007) Shimadzu marka LC-10Atvp pompası ve SPD-10Avp detektörü içeren yüksek performanslı sıvı kromatografi cihazı ve C-18 (4.6 mm x 250 mm; Shimpack VP-ODS) kolonları kullanılmış ve sıcaklıkları 40°C'ye ayarlanmıştır. Kolonda akış hızı 0,5 ml/dk ve mobil faz olarak %0,1 suda çözünmüş fosforik asit ve %70 suda çözünmüş asetonitril kullanılarak 50 dakikalık bir analiz süresinde ölçüm yapılmıştır. Bunun sonucunda tyrosol ölçümü 280 nm dalga boyunda gerçekleştirilmiştir.

Pham Minh ve diğ. (2007) yaptıkları çalışmada p-hidroksifenil asetik ve p-hidroksibenzoik asitlerin ölçümlerini 35°C sıcaklıkta çalışan kolon ve UV 210 nm çalışan UV dedektör kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Mulinacci ve diğ. (2001) gerçekleştirdiği çalışmada zeytinyağı karasuyu içinde bulunan hidrotirosol, tyrosol, sinamik asit, kafeik asit, elonoik asit ve luteolin bileşiklerinin konsantrasyonları belirlenmiştir. Yürütülen çalışmada DAD dedektörün kullanıldığı HPLC sisteminde %100 su fazı ile başlayan ve %100 asetonitril fazı ile biten 7 adımlı lineer solvent gradient metodu uygulanmıştır. Tarama yapılan UV-vis ışık tayfı aralığı ise 190-450 nm arasında değişiklik göstermektedir.

Karasuda polisakkarit, lipit, protein gibi makromoleküler ve fenolik maddeler olarak adlandırılan monosiklik ve polimerik aromatik moleküller bulunmaktadır. Zeytinyağı karasuyunun koyu renkli, fitotoksik ve antibakteriyel etkileri olan bir atık niteliğinde olmasının nedeni içerisindeki polifenolik maddelerdir.

Olağan bir zeytinyağı karasuyu ağırlıkça %83-94 su, %4-16 organik madde ve %0,4-2,5 mineral tuzlardan meydana gelir. Karasuyun, kompozisyonu değişmekle beraber polifenol, tanin gibi biyolojik ayrışabilirliği düşük birçok kompleks organik maddeden oluşmaktadır.

Literatüre bakıldığında toplam fenol tayini genellikle Folin ve Ciocalteau (Folin ve Ciocalteau, 1927) metoduyla gerçekleştirilmektedir. Bunun haricinde biyolojik sistemlere inhibe edici etkileri bulunan fenolik birleşiklerin karasudaki varlığı ve

miktarları HPLC (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi) analizleriyle belirlenmiştir.

Zeytinyağı karasuyundan ekstrakte edilmiş olan fenolik birleşiklerin karakterizasyonu ile ilgili bir çalışmada (De Marco ve diğ., 2006), karasuyun toplam fenol içeriği ve bileşimi kolorimetrik olarak Folin ve Ciocalteu (Folin ve Ciocalteu, 1927) metoduyla belirlenmiş ve tyrosol eşdeğeri (mg tyrosol/mL OMW) olarak ifade edilmiştir. Buna göre ham karasuda 1,1 g tyrosol/L OMW konsantrasyonu saptanmış, ayrıca çalışma kapsamında HCl ile pH 2'ye getirilen asitlendirilmiş karasuda 2,5 g tyrosol/L OMW konsantrasyonu bulunmuştur (Çizelge 2.6). Karasuyun bileşimindeki fenollerin tanımlanması ve miktarlarının saptanması amacıyla HPLC analiz metodu uygulanmış, sonuçta 9 bileşik tanımlanmış ve bunlardan hydroxytyrosol maddesi asitlendirilmiş atıksuda 1224 ppm tyrosol eşleniği ve ham karasudaki 20 ppm tyrosol eşleniğiyle karasuyun fenol bileşiminde en yüksek orana sahip madde olduğu saptanmıştır. İkinci en yüksek konsantrasyon ise asitlendirilmiş karasuda 208 ppm ve ham atıksuda 145 ppm konsantrasyonlarıyla tyrosole aittir. Fenolik birleşiklerin konsantrasyonlarının hesaplanmasında HPLC cihazında elde edilen alanlarla, tyrosolün harici bir standart olarak karşılaştırılması metodu kullanılmıştır.

Doğal antioksidanların karasudan geri kazanımıyla ilgili farklı bir çalışmada ise (De Leonardis ve diğ., 2005) ekstraksiyon verimi 50 mg/100 g yani atıksuyun %0,05'i ve toplam fenolün %10'u kadar bulunmuştur. Farklı araştırmacılar ise (Niaounakis ve Halvadakis, 2004) bu verimi %1-2 civarı bulmuşlardır. Ekstrakte edilmiş karasuyun fenol birleşiminin bulunması amacıyla yapılan HPLC analizleri sonucu dört ana bileşik saptanmıştır. Bunların karasudaki toplam fenol içindeki dağılımı şöyledir: hydroxytyrosol %66,8; tyrosol %16,6; kafeik asit %8,3 ve ferulik asit %8,3.

Bir diğer çalışmada (Khoufi ve diğ., 2006) öncelikle karasudaki polifenol miktarı 12 g/L olarak hesaplanmış, fenolik fraksiyonlar HPLC analizleriyle saptanmış ve bunun neticesinde karasuda 800 mg/L hydroxytyrosol varlığı görülmüştür.

Zeytinyağı atıksuyunda bulunan fenolik bileşiklerin inhibe edici etkisi ve bunların *Lactobacillus plantarum* bakterisiyle degradasyonu konulu çalışmada (Landete ve diğ., 2007) karasuda bulunan toplam fenolün %60,7 – 85,9'unun hydroxytyrosol olduğu, ayrıca 2 g/L gibi bir konsantrasyonun *L. plantarum* üzerinde inhibe edici

etkisinin görünmediği ancak 7,7-15,4 g/L dozlarında inhibisyon etkisi gözlemlendiği belirtilmektedir. Diğer yandan Ruiz-Barba ve diğ.(2008), çalışmasında karasuda bulunan maksimum hydroxytyrosol konsantrasyonu 1,15 g/L olarak bulunmuştur. Ayrıca aynı çalışmada tyrosolün karasudaki maksimum konsantrasyonunda bile *L. plantarum* bakterisine inhibe edici etkisi bulunmadığı saptanmıştır.

Zeytinyağında tyrosol, hydroxytyrosol ve diğer polifenollerin saptanmasıyla ilgili bir diğer çalışmada ise (Bonoli ve diğ., 2003) zeytinyağındaki fenollerin saptanmasında ve konsantrasyonlarının bulunmasında elektroforez (eriyik içinde dağılmış iyonların elektrik akımı etkisiyle, pozitif veya negatif kutba doğru hareketi) metodu kullanılmıştır. Buna göre karasudaki tyrosol konsantrasyonu 500 µg/mL, hydroxytyrosol konsantrasyonu ise 600 µg/mL bulunmuştur.

Zeytinyağı karasuyundaki fenolik bileşiklerin incelendiği farklı bir çalışmaya bakıldığında (Casa ve diğ., 2002) HPLC analizleri sonucu arıtılmamış ham karasuda ekstrakte edilen fenollerin bileşiminde tyrosol konsantrasyonu 342 mg/L ölçülmüştür.

Bir diğer çalışmada ise polifenolik bileşikler daha kapsamlı incelenmiştir (Mullinacci ve diğ., 2001). Araştırmada karasu ticari ve sentetik olarak ayrılmış, geldiği ülkelere göre sınıflandırılıp polifenolik bileşikler tanımlanıp konsantrasyonları verilmiştir. Buna göre sentetik karasuda (laboratuvar ortamında hazırlanmış) ve İspanya'dan gelen örneklerde 5,2 mg/100 mL hydroxytyrosol ve 3,8 mg/100 mL tyrosol bulunmakta, İtalya'daki örneklerde 2,1 mg/100 mL hydroxytyrosol ve 1,5 mg/100 mL tyrosol, Fransa'daki örneklerde 4 mg/100 mL hydroxytyrosol ve 1,8 mg/100 mL tyrosol, Portekiz'deki örneklerde 3,2 mg/100 mL hydroxytyrosol ve 2,6 mg/100 mL tyrosol bulunmaktadır. Ticari karasu örnekleri ise Tecnoalimenti S.C.p.A. (İtalya) şirketi tarafından diğer ülkelere toplanıp getirilmiştir. Buna göre İspanya'dan gelen örneklerde 3,6 mg/100 mL hydroxytyrosol ve 4,1 mg/100 mL tyrosol bulunmakta, İtalya'daki örneklerde 13,1 mg/100 mL hydroxytyrosol ve 2,9 mg/100 mL tyrosol, Fransa'daki örneklerde 0,5 mg/100 mL tyrosol, Portekiz'deki örneklerde 9,9 mg/100 mL tyrosol bulunmaktadır (Çizelge 2.7).

Çizelge 2.6: İncelenen çalışmalardaki tyrosol, hidroxytyrosol ve toplam fenol konsantrasyonları

| Çalışmanın Adı | Tyrosol (mg/L) | Hydroxytyrosol (mg/L) | Toplam Fenol (mg/L) |
|--------------------------|----------------|-----------------------|---------------------|
| De Marco ve diğ., (2006) | 1100 | - | - |
| Khoufi ve diğ., (2006) | - | 800 | 1200 |
| Bonoli ve diğ., (2003) | 500 | 600 | - |
| Casa ve diğ., (2002) | 342 | - | - |

Çizelge 2.7: Mullinacci ve diğ., (2001) yaptığı çalışmadaki bölgelere göre gelen ham karasuda tyrosol ve hidroxytyrosol konsantrasyonları

| İzlenen Madde | Ülke | | | |
|-----------------------|---------|--------|--------|----------|
| | İspanya | İtalya | Fransa | Portekiz |
| Tyrosol (mg/L) | 41 | 29 | 5 | 99 |
| Hydroxytyrosol (mg/L) | 36 | 13 | - | - |

Literatürdeki çalışmalar özetlendiğinde anlaşıldığı üzere hidroxytyrosol ve tyrosol konsantrasyonları farklı numunelerde farklı değerlerdedir ancak genel olarak karasudaki toplam fenolik bileşiğin %60-75 arası hidroxytyrosol ve %10-20 arası ise tyrosolden oluşmaktadır. Özellikle Mullinacci ve diğ., (2001) yaptıkları çalışmada net bir şekilde görüldüğü üzere mevsimsel değişimler, toprağın yapısı sonucu ürünün kalitesi ayrıca işlemedeki farklılıklar karasuyun yapısını dolayısıyla da fenolik bileşiklerin dağılımını farklılaştırmaktadır. Ayrıca karasuyun beklemesi sonucu da yapısında değişim olduğu literatürde belirtilmiş bu çalışma kapsamında da gözlenmiştir.

2.3. Karasuyun Arıtımı

2.3.1 Zeytinyağı karasuyunun kimyasal proseslerle arıtımı

Karasu ile yapılan bir kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alüm, ferro-sülfat +kireç, ferro-sülfat+kireç+ anyonik polielektrolit ayrı ayrı denenerek %50 KOİ giderimi ve %90 AKM giderimi elde edilmiştir (Samsunlu ve diğ., 1998). Borsani ve diğ., (1996) karasuyu öncelikle ultrafiltrasyondan (UF) geçirmiş %70 KOİ giderimi sağlanmış daha sonra 1 birim karasu ve 16 birim evsel atıksu ile karıştırılarak biyolojik arıtmaya tabi tutulmuş böylelikle KOİ giderim verimi %95 bulunmuştur. Ayrıca Kestioğlu ve diğ., (2005) çalışmalarında asitle parçalama (pH=2), kimyasal arıtma ve H₂O₂/UV ileri oksidasyon teknikleri uygulayarak %99 KOİ ve %99 fenol giderimi sağlamışlardır. Bunlar haricinde elektrokoagülasyon, koagülasyon ve oksidasyon prosesleri karasuyun arıtılmasında başvurulan metotlardır.

2.3.1.1 Elektrokimyasal (Elektrokoagülasyon) arıtma prosesi

Basit ve etkili bir elektrokimyasal arıtma yöntemi olan elektrokoagülasyon, tıpkı koagülasyon-flokülasyon prosesi gibi kolloidal maddelerin, süspansiyonların ve emülsiyonların stabilitesinin şarj nötralizasyonu yolu ile giderilmesi prensibine dayanmaktadır (Koparal ve Ögütveren, 2002). Elektrot malzemeleri olarak koagülan tuzları yerine demir, çelik ve alüminyum kullanılmaktadır. Başka bir deyişle, koagülan, elektroliz sırasında anotta oluşturulmaktadır. Bunu, örneğin demir(II) iyonlarının hidrolizi ve havada demir(III)'e oksidasyonu izlemektedir (Rajkumar ve Palanivelo, 2004).

Demir elektrot kullanıldığında Fe³⁺ iyonları ortamın pH'ına bağlı olarak Fe(OH)₃ monomerik hidrokompleks türleri ve Fe(H₂O)⁺³, Fe(H₂O)₅(OH)⁺², Fe(H₂O)₄(OH)⁺² + ve Fe(H₂O)₈(OH)⁺²⁴ gibi polimerik hidroksi kompleksleri oluşmaktadır (Mollah ve diğ., 2004).

Zeytinyağı atıksuyuna çeşitli anot ve katot malzemelerin kullanıldığı elektrokimyasal ileri oksidasyon yöntemleri uygulanmış olup (İsrailides ve diğ., 1997; Longhi ve diğ., 2001; Gotsi ve diğ., 2005), elektrokoagülasyon prosesi ile karasuların arıtılabilirliği ile ilgili sadece bir çalışma yayınlanmıştır (Inan ve diğ., 2004). Söz konusu çalışmada, atıksuda meydana gelen yapısal değişikliklere değinilmemiş, arıtma verimi sadece KOİ bazında değerlendirilmiştir.

2.3.1.2 Koagülasyon prosesi

Askıda ve kolloid formdaki katı maddelerin giderilmesinde kullanılan başlıca prosese koagülasyon denir. Elektrostatik güçler kolloid maddelerin kararlılığını iticiliğini belirlerler. Kolloid maddelerin kararlılığı önemli ölçüde elektrostatik yüke bağlı olduğundan flokülasyon ve koagülasyonu sağlamak için bu yükün nötralizasyonu gerekir. Elektrostatik yükün büyüklüğü dolayısı ile stabilizasyonun derecesi, zeta potansiyeline bağlıdır. Kolloidli bir çözeltide stabilizasyonun bozulması dolayısı ile çökmenin sağlanması için zeta potansiyelinin düşürülmesi gerekir. Endüstriyel atıksuların çoğunda kolloid maddeler negatif yüklü olduğundan atıksuya yüksek değerlikli katyon ilavesi ile zeta potansiyeli düşürülür. Zeytinyağı karasularının arıtımında koagülasyon/flokülasyon/ sedimentasyon/filtrasyon prosesleri ve kireç ile çöktürme uygulamaları birçok çalışmaya konu olmuştur. Literatürde karasuyun kimyasal arıtımı için kullanılan kimyasal bileşiklerin bazıları $FeCl_3$, H_2SO_4 , HCl , $Ca(OH)_2$ 'dir. Yapılan kimyasal arıtılabilirlik çalışmalarında koagülan olarak genellikle kireç kullanılmıştır. Oktav ve diğ., (2000) yaptıkları çalışmada %26 KOİ ve %39 AKM giderim verimi, Lolos ve diğ., (1994) çalışmasında %28 AKM, %77 yağ gres giderim verimi, Aktaş ve diğ.,(2001) çalışmasında %42-46 KOİ, %29-47 toplam katı madde, % 41-53 uçucu katı madde, %95-96 yağ gres, %63-74 polifenol giderim verimleri elde edilmiştir.

2.3.1.3. Fenton prosesi

Hidroksili radikalleri açığa çıkararak KOİ ve fenol gideriminin sağlandığı ozonlama veya ileri oksidasyon teknikleri karasu içinde kullanılabilir. Endüstriyel atıksuların arıtımında biyolojik prosesler geniş uygulama imkanı bulmasına karşın, biyolojik kalıcı organik maddelerin hızlı gideriminin beklendiği sistemler için Fenton prosesi daha uygun hale gelmektedir. Fenton prosesi, birçok endüstriyel atıksuyun organik madde içeriklerinin giderilmesinde giderek artan ölçüde kullanılan bir arıtma prosesidir. Fenton prosesinde Fe^{+2} iyonları H_2O_2 ile reaksiyona girerek OH radikalini oluşturmaktadır (Harber ve Weiss 1934, Barb ve diğ., 1951). Bu prosesin atıksu arıtımındaki başarısı yüksek oksidasyon potansiyeline sahip OH radikallerinin (2,8 V) oluşumuna dayanmaktadır.

Fenton oksidasyonu prosesi genel olarak 4 ana bölümde gerçekleştirilir (Bidga, 1995). Bunlar sırasıyla; pH ayarlama, oksidasyon reaksiyonu, nötralizasyon-

koagülasyon ve çöktürmedir. Organik maddenin oksidasyonu ve koagülasyonu iki aşamalıdır. Lee ve diğ. (1996) tarafından yapılan çalışmada, ferrik hidrokso komplekslerin oluşumu ile gerçekleşen koagülasyondan elde edilen KOİ giderim veriminin, hidrojen peroksit oksidasyonu ile gerçekleşen KOİ giderimine göre daha yüksek olduğunu belirtilmiştir. Fenton reaktifinin kullanıldığı başka bir oksidasyon çalışmasında da 200 mg/L FeSO₄ ve 250 mg/L H₂O₂ ilavesi sonrası %57 KOİ giderimi sağlanmıştır. (Oktav ve diğ., 2001) Fenton prosesi, oksidasyon ve koagülasyon proseslerini birleştirmiş olmasından dolayı çift artım etkisine sahiptir (Kang ve diğ., 2002). Literatürde , Fenton prosesinin, zeytinyağı karasuyu arıtımında kullanıldığı bir çok çalışmaya rastlamak mümkündür (Neyens ve Baeyens, 2003; Beltran-Heredia ve diğ., 2001; Neyens ve diğ., 2004.; Ahmadi ve diğ., 2005;). Optimum reaksiyon koşullarında %65 KOİ gideriminin elde edildiği Rivas ve diğ (2001). tarafından yapılan çalışmada belirtilmiştir. Reaksiyon süresinin uzun, Fe⁺² iyonları ve H₂O₂ konsantrasyonunun yüksek olduğu durumlarda fenolik bileşiklerinin tamamının ve 40-60% KOİ gideriminin elde edilebileceği belirtilmektedir (Vlyssides ve diğ., 2003; Vlyssides ve diğ., 2004; Ahmadi ve diğ., 2005; Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Benzer şekilde Beltran-Heredia ve Rivas (2001) tarafından yapılan bir çalışmada zeytinyağı karasuyunun Fenton prosesi ile arıtılması durumunda toplam fenolik bileşiklerin tamamının giderilirken KOİ gideriminin %33 oranında kaldığı belirtilmiştir (Beltran-Heredia ve diğ., 2001; Rivas ve diğ., 2001; Ahmadi ve diğ., 2005).

2.3.2 Karasu arıtımında membran biyoreaktör uygulamaları

Konvansiyonel aktif çamur sistemlerine alternatif olarak geliştirilmiş membran biyoreaktörler, konvansiyonel aktif çamur prosesinde bulunan son çökeltme ihtiyacı, entegre bir süzme sistemi ile ortadan kaldırılmıştır (Chang ve diğ., 2002). Membran biyoreaktörlerde, konvansiyonel aktif çamur sistemleri ile artım verimini arttıran filtrasyon sistemlerini birleştirilmiştir.

Klasik aktif çamur prosesleri büyük hacimli havalandırma tanklarına ve son çökeltme tanklarına ihtiyaç duymaktadır. Bu sistemler beraberlerinde büyük miktarlarda çamur oluşturmaktadırlar. Membran biyoreaktörlerde ise, üretilen çamur miktarı daha az olmaktadır ayrıca yüksek miktarlarda çamuru havalandırma tankı içerisinde tutmak mümkün olduğundan reaktör hacimleri düşüktür(Chang ve diğ., 2002).

Membran biyoreaktörlerin, klasik aktif çamur sistemlerine kıyasla giriş atıksuyu kalitesinin değişimlerine daha az duyarlı olduğu görülmektedir (Chang ve diğ., 2002).

Yüksek çamur yaşlarında çalışabilme, az çamur üretimi, yüksek nitrifikasyon ve denitrifikasyon hızları, rahat işletme şartları gibi birçok avantajlarından dolayı nütrientlerin biyolojik gideriminde membran biyoreaktör kullanılması tercih edilmektedir. Bununla birlikte, denitrifikasyon ve fosfor uzaklaştırma verimleri genellikle sübstrat yükleme hızına bağımlıdır ve biyolojik nütrient gideriminin membran biyoreaktörler ile gerçekleştiği sistemlerde düşük sübstrat yüklenmelerinde düşük nütrient giderim verimleri elde edilmiştir. Hidrolik bekleme sürelerinin azaltılmasıyla substrat yükleme hızlarının artması sağlanmaktadır fakat bu da membranın tıkanma süresini kısaltır. Alternatif olarak kuvvetli olmayan atıksuların arıtımında, dış bir karbon kaynağı kullanılarak sübstrat yüklemesini artırmak suretiyle biyolojik nütrientlerin uzaklaştırılma verimlerinin de artırılması amaçlanmıştır (Zubair ve diğ., 2007).

Yapılan bir çalışmada membran biyoreaktörde çamur bekleme sürelerinin uzun seçilmesinin biyolojik bozunma aktiviteleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Bu çalışma kapsamında membran ile %95 seviyelerinde KOİ giderimi sağlanmıştır (Pollice ve diğ., 2007).

2.3.3 Zeytinyağı karasuyunun biyolojik arıtımı

2.3.3.1 Zeytinyağı karasuyunun anaerobik arıtımı

Birçok araştırmada, fizikokimyasal ve biyolojik arıtma metotları kullanılarak bu atıksuyunun organik yükünün azaltılması amaçlanmıştır. Anaerobik arıtma biyolojik arıtma teknolojileri arasında en uygun teknoloji olarak benimsenmiş, ancak atıksuyun içinde bulunan fenolik maddelerin sistemdeki mikroorganizmaları inhibe etmesinin yanı sıra giderilmeden çıkış atıksuyunda da bulunması, bu yöntemin etkinliğinin beklentileri her zaman karşılamadığını ortaya koymuştur (Koufi ve diğ., 2007b) bunların ışığında zeytinyağı karasuyunun arıtımı için önerilen en önemli arıtma alternatiflerinden biri anaerobik yöntemlerin kullanıldığı arıtma uygulamalarıdır. Her ne kadar bu tür bir atıksuyun arıtımında anaerobik arıtım teknolojisi enerjetik açıdan bakıldığında çok uygun gözükse de, fenolik inhibitörlerin ortamda bulunması sistemi yavaşlattığından ve KOİ'nin bir kısmının giderilmesini

engellediğinden, prosesin ekonomik güvenilirliğini sarsmaktadır (Borj ve diğ., 1997). Anaerobik arıtma ile yapılmış olan çalışmalar, artılmamış zeytinyağı karasuyunun yüksek toksisite, düşük biyolojik ayrışabilirlik ve reaktörlerin asidifikasyonu gibi birçok soruna neden olduğunu ortaya koymuştur. Bu çalışmalar ile, basit bir seyreltme işleminden ziyade, organik yükün, fenolik maddelerin ve metanojenik aktivitenin inhibisyon potansiyelinin azaltılması için, bir ön-arıtma adımının gerekli olduğu sonucuna varılmıştır (Koufi ve diğ., 2007).

Filidei ve diğ. (2003) her ikisi de CaCO_3 ilavesini içeren iki ön arıtma yöntemini, zeytinyağı karasuyundaki organik maddelerin ayrışması açısından karşılaştırmıştır. İlk deneyde, askıda bir anaerobik reaktöre beslenmeden önce atıksuda pH ayarı ve filtrasyon işlemleri yapılmıştır. İkinci deneyde ise pH ayarı için CaCO_3 ve NH_4 ilavesi yapılmıştır. CaCO_3 aynı zamanda mikroorganizma çoğalmasına destek olmuştur. İlk deneyde uygulanan filtrasyon işlemi ile organik maddenin %60'ı giderilmiştir. Anaerobik arıtım ile kalan KOİ'nin %88,7'si giderilirken, polifenollerin ise %20'si giderilmiştir. İkinci deneydeki KOİ ve polifenol giderimi ise sırasıyla %78,3 ve %12 olarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar, atıksuda bulunan fenolik maddelerin yağ asitleri ile birlikte belli organizmaların büyümesini inhibe ederek, zeytinyağı karasuyunun metanojenik toksisitesinin en önemli nedeni olduğu sonucuna varmışlardır. Bu sebeple, birçok araştırmacı, zeytinyağı karasuyunun zehirli bileşiklerini gidermek amacıyla, daha umut verici olan alternatif fizikokimyasal ön arıtma yöntemlerine yönelmişlerdir. Sabbah ve diğ. (2004) kompleks oluşturucu madde olarak demir ve kireç kullanımının verimliliğini araştırmışlar ve çalışmalarının sonucunda kimyasal ön arıtmadan geçmiş zeytinyağı karasuyunun anaerobik arıtımında metanojenik aktivitenin daha yüksek olduğunu göstermişlerdir. Hem demir(III)amonyum sülfat hem de kalsiyum hidroksit ilaveleri ile yapılan ön arıtma ile metan üretiminin arttığı ve anaerobik arıtılabilirliğin iyileştiği görülmüştür. Anaerobik arıtım öncesinde bir seri fizikokimyasal arıtım prosesleri, özellikle kireç/bentonit ilavesi ardından santrifüj, filtrasyon ve çöktürme uygulamaları ile lipid ve polifenollerin seçici giderimi zeytinyağı karasuyunun biyolojik olarak ayrışabilirliğinin arttırmıştır (Beccari ve diğ., 2001). Ginos ve diğ. (2006) ise ham zeytinyağı atıksuyunun fitotoksitesinin kireç ve katyonik polielektrot ilavesi ile ön arıtımından sonra azaldığını göstermişlerdir.

Khoufi ve diğ. (2007) çalışmalarında biyolojik arıtma öncesinde etil asetat kullanımı ile zeytinyağı karasuyunun sıvı-sıvı ekstraksiyonunu ön arıtma alternatifi olarak kullanmış ve bu tekniğin zeytinyağı karasuyundaki fenollerin antioksidan olarak kullanılabilmesi ve atıksuyun toksisitesinin azaltılması gibi iki avantajı olduğunu belirtmişlerdir. GC-MS analizi ile sıvı-sıvı ekstraksiyonu kullanılarak atıksudaki bazı serbest fenollerin ayrılabilirdiğini göstermiştir. Elde edilen fenolik ekstraktın hidroksi-tyrosol çoğunlukta olmak üzere, tyrosol, kafeik asit, para-kumarik asit ve feulik asitten oluştuğu görülmüştür. Ayrıca KOİ ve GC-MS analizleri, elde edilen arıtılmış seyreltik atıksuyun bir bölümünün kesikli anaerobik reaktörde biyolojik olarak ayrışabilir olduğunu göstermiştir. Atıksuyun metan oluşturma performansının 1–3,5 gKOİ/L/gün gibi yüksek yüklemelerde arttığı ancak yükleme daha da arttırıldığında metan oluşumunun düştüğü gözlenmiştir. Metanojenik aktivitenin lipit ve yüksek molekül ağırlıklı polifenoller tarafından inhibe edildiği öngörülmüş ve anaerobik arıtım öncesi elektrokoagülasyon yönteminin uygulaması sıvı-sıvı ekstraksiyonu çıkış ayıksuyunda denenmiştir. Elde edilen sonuçlar elektrokoagülasyon ile organik yükün ve yüksek molekül ağırlıklı polifenollerin gideriminin anaerobik arıtımın verimini arttırdığını göstermiştir.

Khoufi ve diğerlerinin (2007) çalışmasında zeytinyağı karasuyu elektrokoagülasyon prosesi ile arıtıldıktan sonra çöktürülmüş ve prosesin askıda katı madde, bulanıklık, fenolik maddeler ve biyotoksisite açısından verimi incelenmiştir. Deneysel sonuçlar elektrokoagülasyondan sonra pH'ın 7,2'ye yükseldiğini ve çözünmüş KOİ'nin %33,6 kadar azaldığını göstermiştir. Ayrıca renk %75 oranında azalırken, basit monomerlerin de %76,2 oranında azaldığı gözlenmiştir. Çalışmada, elektrokoagülasyonun katı madde ve bulanıklık giderim verimi sırasıyla %71 ve %75 olarak saptanmıştır. Zeytinyağı atıksuyuna uygulanan elektrokoagülasyon-çöktürme yöntemi ile yüksek miktarda kalıcı polifenolik madde ve toksisite giderimi elde edilmiştir. Ham ve elektrokoagüle zeytinyağı karasularının anaerobik biyolojik ayrışabilirliğinin karşılaştırılması neticesinde ham atıksuyun sistemin metan verimini çok hızlı bir şekilde düşürdüğü görülmüştür. Çalışmadan çıkan sonuca göre fenolik ve diğer muhtemel toksik maddelerin elektrokoagülasyon yöntemi ile giderimi sayesinde anaerobik arıtımın veriminin arttığı belirtilmiştir.

Anaerobik arıtma teknolojisi son ürününün metan olması dolayısıyla ekonomik açıdan çok verimli bir teknolojidir ve zeytinyağı atıksuyunun biyolojik olarak

arıtılmasında ümit vaat eden bir yöntemdir. Ancak, proses stabilitesi açısından bakıldığında anaerobik arıtma teknolojisi hala aerobik arıtmanın ve fizikokimyasal proseslerin gerisinde kalmaktadır.

2.3.3.2 Zeytinyağı karasuyunun aerobik arıtımı

Hafidi ve diğ. (2004) çalışmalarında farklı türler ile yürütülen aerobik biyolojik arıtılabilirlik deneylerinde KOİ ve polifenol gideriminin farklı verimlerde olmasında farklı bakteri türlerinin doğrudan etkili olduğunu ortaya koymuşlardır.

Geotrichum sp., *Aspergillus sp.* ve *Candida tropicallis* bakterilerinin zeytinyağı karasuyunun biyolojik ayrışmasına etkilerini ve zeytinyağı karasuyunun organik ve fenolik içeriğinin azaltılmasındaki etkisini inceleyen araştırmalar da yürütülmüştür. Yapılan araştırmalar sonucunda aerobik sistemlerde organik yüklemenin KOİ giderimi ve toplam fenolik birleşiklerin uzaklaştırılmasında etkin bir parametre olduğu belirlenmiştir; organik yükleme arttıkça KOİ giderimi ve fenolik bileşiklerin ayrışması önemli oranda azalmaktadır. Bu noktadan hareketle, yüksek konsantrasyonlardaki organik yüklemenin aerobik koşullar altında mikroorganizmalar üzerinde inhibisyon etkisi gösterdiği belirlenmiştir. Atıksudaki toksik birleşiklerin taninler ve basit fenolik birleşikler olarak saptanmıştır. Zeytinyağı karasuyunu *Geotrichum sp.* bakterileriyle arıtılması sonucunda maksimum KOİ giderimi ve toplam fenolik birleşiklerin giderim yüzdeleri sırasıyla %55 ve %46 bulunmuştur. *Aspergillus sp.* bakterileriyle yapılan arıtmada KOİ giderimi ve toplam fenolik birleşiklerin giderim yüzdeleri sırasıyla %52,5 ve %44,3 bulunmuştur (Hamdi ve diğ., 1991).

Bir başka araştırma (Hafidi ve diğ., 2004) lakkaz enzimi eklenmesinin polifenollerin hidrosil grubundan bir elektron kaybetmelerine yol açtığını ve böylece lakkazın oksidatif etkisi sonucu polifenollerin yeni oligomer ve polimerler oluşturduğunu göstermiştir. Bu dönüşüm sonucu basit fenolik yapıların polimerizasyon sonucu toksisite ve inhibisyon etkileri azalmaktadır (Vazquez-Roncero ve diğ., 1974). Ham atıksuyun fizikokimyasal özellikleri incelendiğinde fenolik asit ve yağ asidi bileşiklerinin atıksudaki varlığı nedeniyle atıksu pH değerinin düşük (pH=4,8) olduğu saptanmıştır (Hafidi,ve diğ 2004). Arıtma sonrası aerobik reaktördeki mikrobiyal aktiviteler sonucu polifenoller ve benzeri birçok organik birleşik biyolojik olarak ayrıştığı saptanmıştır. Arıtma sırasında, bu birleşiklerin

konsantrasyonundaki azalma mikroorganizmaların polifenol bileşiklerini karbon kaynağı olarak kullanabildiğini göstermektedir. Ayrıca ortama tampon kapasitesini arttırmak amacıyla fosfat eklenmesi ortamdaki polifenolik birleşiklerin fenatlara (fenol içeren tuzlar) dönüşmesine yol açmakta (Sayadi ve diğ., 2006) ve bunlara ek olarak çıkış atıksuyunun rengi, ortamdaki polifenollerin moleküler ağırlığı azaldıkça azalmaktadır. Meddeci ve diğ. (1974) yürüttüğü çalışmalarda nötr ve alkali pH'larda polifenoller fenolatlara dönüştünde antimikrobiyal ve inhibe edici özellikleri azalarak mikroorganizmalar için uygun bir karbon kaynağı halini alırlar. Birçok araştırmanın sonuçlarına göre (Casa ve diğ., 2003), arıtma işlemleri sırasında polifenollerin ve ortodifenollerin polimerizasyonları ortamdaki konsantrasyonlarının azalmasını sağlamaktadır.

Bir başka çalışmada (Beltran ve diğ., 2007) zeytinyağı karasuyunun aerobik arıtımında yüksek organik yüklemeye uygulanarak 9.57-41.6 gKOİ/L arasında değişen KOİ beslemeleri ve 0.17-2.27 gUAKM/L arasında değişen biyokütle konsantrasyonları ile deneysel çalışmalar yürütülmüştür. Yapılan deneyler süresince substrat, biyokütle ve toplam polifenol bileşikleri konsantrasyonları gözlenmiştir. Deneysel çalışmalar sonucu fenolik bileşiklerin mikrobiyal çoğalmada kullanılması ve fenatlara vb. bileşiklere dönüşü ile büyük oranda azaldığı belirlenmiş ve deneysel sonuçların modellenmesi ile başlangıç substrat konsantrasyonunun artmasıyla kinetik katsayıların değerlerinin azaldığı belirlenerek inhibisyonun etkisi belirlenmiştir.

Marchetti ve diğ. (2000) tarafından yürütülen çalışmada çıkış atıksuyunda bulunan fenol birleşenlerin bakterilere, bitkilere ve hayvanlara karşı zehirli etkisinin bulunduğu ortaya konmuştur.

Zeytinyağı karasuyundaki kirletici parametrelerinin çeşitli arıtma metotları ile elde edilen giderim verimleri Çizelge 2.8'de verilmektedir.

Çizelge 2.8: Çeşitli arıtma metotları ile elde edilmiş karasu kirlilik parametrelerinin giderim verimleri

| Arıtma Metotları | KOI Giderimi (%) | AKM Giderimi (%) | Yağ ve Gres Giderimi (%) | Toplam Fenol Giderimi (%) | Azot Giderimi (%) |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------|
| Kimyasal Çöktürme | | | | | |
| Lokos ve diğ., 1994 | 39 | 28 | 77 | - | - |
| Tsonis ve diğ.,1989 | 20-30 | 20 | - | - | - |
| Aktaş ve diğ., 2002 | 45 | 29-47 | 95 | 70 | 61-80 |
| Aerobik Biyolojik Arıtım | | | | | |
| Hamdi ve diğ., 1991 | 53 | - | - | 44 | - |
| Casa ve diğ., 2003 | 45 | 25 | - | 20 | - |
| Sayadi ve diğ., 2006 | 70 | 35 | - | 40 | - |
| Anaerobik Biyolojik Arıtım | | | | | |
| Filidei ve ark 2003 | 88 | - | - | 20 | - |
| Azbar ve diğ., 2007 | 25 | - | - | - | - |
| Khoufi ve diğ., 2007 | 33 | 76 | - | - | - |
| Anaerobik Lagün | | | | | |
| Rozz ve diğ.,1996 | 70 | - | - | - | - |
| Elektroliz | | | | | |
| Improlive ve ark 2002 | 93 | 75 | - | 90 | - |
| Elektrokoagulasyon | | | | | |
| Aktaş ve diğ., 2001 | 40 | - | 95 | - | - |
| Fenton | | | | | |
| Rivas ve ark 2001 | 65 | - | - | - | - |
| Ahmadi ve diğ., 2005 | 40-60 | | | 90 | |
| Beltran ve diğ.,2001 | 33 | - | - | 95-99 | - |
| Membran | | | | | |
| Pollice ve diğ., 2007 | 75-80 | - | - | - | - |

3. KAVRAMSAL YAKLAŞIM

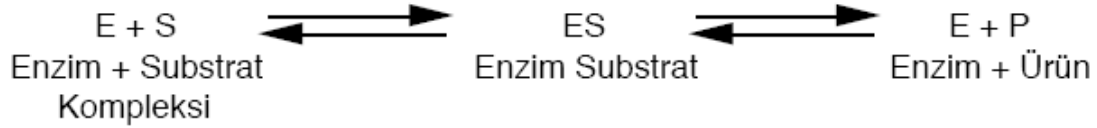
3.1 Enzim Kinetiği

Bilindiği üzere diğer tüm arıtma sistemlerinde olduğu gibi aktif çamur sisteminin de ana amacı atıksudaki kirleticilerin sudan uzaklaştırılmasıdır. Bu proseste kirleticilerin uzaklaştırılması veya bir başka deyişle biyolojik olarak ayrıştırılması birtakım biyokimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşir. Bu biyokimyasal prosesler temel olarak aktif çamur sistemleri içerisindeki mikroorganizmaların metabolik faaliyetleri sonucu meydana gelirler. *Metabolizma*, (yapım yıkım) canlıda yaşamın sürdürülmesi sırasında gerçekleşen tüm kimyasal tepkimelerdir. Her canlı organizma, büyüme, gelişme, ısı, hareket, üreme gibi yaşamsal etkinlikleri sürdürebilmek için dış çevreden bazı maddeler ve enerji almak zorundadır. Bu maddeler ve enerji, yaşamsal etkinliklerin sürdürülebilmesi için gereken organik moleküllerin sentezlenmesinde kullanılmaktadır. Mikroorganizma bünyesine alınan organik ya da inorganik moleküller, ya önce parçalanarak, yıkıma uğratılarak ya da yıkıma gerek kalmadan gerekli moleküllerin sentezlenmesinde kullanılır. Tüm metabolik faaliyetler ise enzimler aracılığıyla meydana gelir.

Enzimler, kataliz yapan biyomoleküllerdir. Hemen tüm enzimler protein yapısındadırlar. Enzim tepkimelerinde, bu sürece giren moleküllere substrat adı verilir ve enzim bunları farklı moleküllere, ürünlere dönüştürür. Bir canlı hücredeki tepkimelerin hemen tamamı gerçekleşebilmek için enzimlere gerek duyar.

Enzimler sübstratları için son derece seçici olduklarından ve pek çok olası tepkimeden sadece birkaçına etki edebildiklerinden dolayı, bir hücredeki enzimlerin kümesi o hücrede hangi metabolik yolların bulunduğunu belirler. Aktif çamur sisteminde gerçekleşen biyokimyasal süreçte ise beslenen atıksuyun yapısında bulunan ve biyolojik ayrışmaya uğrayan bileşikler sübstrat görevi görmektedir.

Enzim biyokimyasal reaksiyonda sübstratı değiştirip ürüne dönüştürürken kendisi hiç değişikliğe uğramaz (Şekil 3.1). Enzimler sübstrat molekülden reaksiyon sırasında ya bir yada birkaç atomu veya fonksiyonel bir grubu koparır yada sübstrata ekler. Enzimler canlı hücreler tarafından biyolojik koşullarda sentezlenir, fakat aktivite göstermeleri için hücre içinde bulunmaları gerekmez.



Şekil 3.1: Enzim-sübstrat bileşimi sonucu ürün oluşumu

Enzimler başlıca altı büyük sınıfa ayrılır. Bunlar kısaca şunlardır:

- Oksidoredüktazlar: Oksidasyon-redüksiyon yani yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarını katalize eden enzimler bu sınıftandır.
- Transferazlar: Fonksiyonel bir grubun transfer reaksiyonunu katalize eden enzimlerdir.
- Hidrolazlar: Çeşitli bağların hidrolizini yani hidrolitik reaksiyonları katalize eden enzimlerdir.
- Liyazlar: Bu enzimler C-C, C-O ve C-N arasındaki bağların hidrolizden ve oksidasyondan farklı bir yolla kırarlar veya bu atomlar arasına bir çift bağ ilave ederler.
- İzomerazlar: Bir molekül içindeki geometrik ve yapısal değişiklikleri yani izomerizasyon reaksiyonlarını katalize ederler.

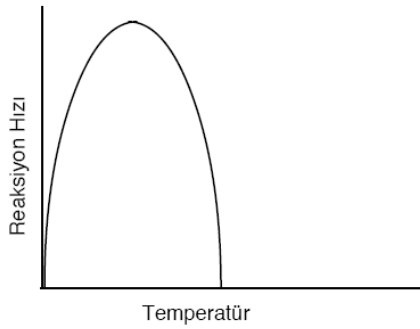
- Ligazlar (Sentetazlar): C-O, C-S, C-N ve C-C arasında bir bağ oluşmasını sağlayan enzimlerdir. Bu enzimler genellikle ATP'deki veya diğer trifosfatlardaki pirofosfatı hidrolize ederek iki molekülün birbirine bağlanmasını katalize ederler.

3.1.1 İnhibisyon

Bazı durumlarda enzim aktiviteleri yavaşlayabilir veya tamamen durabilmektedir. Bu duruma inhibitörler yol açar. Yani enzimle katalizlenen bir reaksiyonun hızını azaltan veya durduran maddeye inhibitör madde, enzim katalizinin engellenmesi işlemine ise inhibisyon denmektedir.

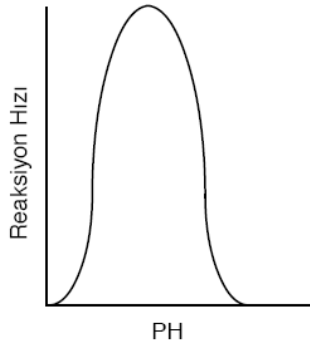
Enzim aktivitelerini engellemek için pek çok yol vardır. Enzim proteinine zarar verme yada doğasını tersinmez olarak bozma bilinen yöntemlerden biridir. Bunun haricinde; ısıtma ,pH değiştirme ya da çeşitli kimyasallar ile reaksiyona tabi tutma buna örnektir.

Enzim reaksiyonlarının hızı ısı ile artar, fakat belirli bir ısıya ulaşıldıktan sonra enzimler doğal yapılarını kaybettiklerinden etkilerini kaybederler (Şekil 3.2).



Şekil 3.2: Isının enzim reaksiyon hızına etkisi

Enzimler genellikle belirli bir pH derecesinde en yüksek aktiviteyi gösterirler. Bu pH'ya enzimin optimum pH'sı denir (Şekil 3.3).



Şekil 3.3: pH'in enzim reaksiyon hızına etkisi

Enzim inhibisyonları geriye dönüşümlü (reversible) ve geriye dönüşümsüz (irreversible) olarak iki ana grupta incelenirler.

3.1.1.1 Geri dönüşümlü inhibisyonlar

Sübjat konsantrasyonunun ve ya inhibitöre oranla enzim konsantrasyonunun artırılmasıyla enzim inhibitör ilişkisi tersine çevrilebilmektedir.

- a) Yarışmalı (Kompetitif) inhibisyon: İnhibitör enzimin aktif bölgesine sübjatla yarışarak bağlanmaktadır. İnhibitör molekülünün yapısı sübjatınkine benzediğinden dolayı enzim ile inhibitör kolaylıkla bağlanır, ancak ürün oluşmaz. Ortamda sübjat moleküllerinin artırılmasıyla enzimin inhibitöre olan ilgisi azalmakta ve inhibisyon ortadan kalkmaktadır. Bu durumda oluşan reaksiyonlar aşağıda verilmektedir.



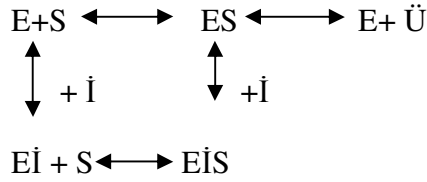
E: Enzim

S: Sübjat

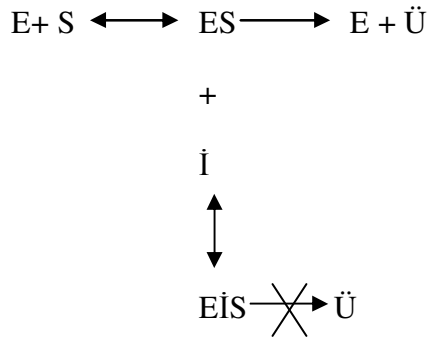
İ: İnhibitör

Ü: Ürün

- b) Yarışmasız (Nonkompetitif) inhibisyon: Sübstratla yapısal benzerliği olmayan inhibitör, sübstratla aynı bölgeye bağlanamaz böylece yarışmasız inhibitör, ya serbest enzime ya da enzim sübstrat kompleksine bağlanarak reaksiyonu yavaşlatır. Bu durumda ise sübstrat konsantrasyonunu artırmak inhibisyonu ortadan kaldırmaz.



- c) Yarışmalı olmayan (Unkompetitif) inhibisyon: İnhibitör, enzim sübstrat kompleksine bağlanır ve inhibitör bağlandığında ürün oluşumu sonlanır.



3.1.1.2 Geriye dönüşümsüz (irreversible) inhibisyon

Bu tip inhibisyonlarda aktif bölgeye kovalent olarak bağlanan inhibitör, enzim yapısını bozduğu için geriye dönüş olmamaktadır. Bu inhibisyon türünde 2. bir bağlanma alanı vardır. Enzimde buraya inhibitör bağlanır. Bu yüzden de inhibitör ile sübstratın yapılarının aynı olması gerekmemektedir.

İnhibitörün bu ikinci bölgede bulunması ya da bulunmaması enzimin 3 boyutlu şeklini değiştirdiğinden enzim aktivitesi de değişir. Buda sübstratın aktif bölgedeki davranışını etkiler. İnhibitör genelde metabolik sistem içindeki bir kademede ürün olarak elde edilebilir.

3.1.2 İnhibitörler

İnhibitörler enzim aktivitesini azaltan ya da durduran maddelerdir. Enzimin katalitik aktivitesi üzerine etki ederler. Enzim inhibisyonu çok önemlidir. Çünkü birçok ilaç ve zehirli maddeler bu şekilde etkili olurlar. İnhibitörleri 2 grupta toplamak mümkündür. Yapıları bakımından süstrata benzeyen inhibitörler; bunlara en iyi örnek sülfamitler ve malonik asittir. Sülfamitler bakteride metabolik olayları düzenleyen para-amino benzoik aside çok benzer yapıdadırlar. Bakterinin belirli bir enziminin aktif bölgesine bağlanan sülfamit normal metabolik reaksiyonların katalizlenmesini önler. Metabolik etkinlikler durdurulunca bakterilerin çoğalması da durdurulmuş olur.

Yapıları bakımından süstrata benzeyebilen veya benzemeyen inhibitörlere örnek olarak siyanür ve karbonmonoksidin sitokram oksidaz enzimi gösterilebilir.

3.1.3 Metabolik faaliyetler

Metabolizma faaliyetlerini anabolizma ve katabolizma diye ikiye ayırmak mümkündür. Katabolizma; besin maddeleri gibi büyük kompleks moleküllerin, enzimler yardımıyla parçalanarak, hücre zarından geçebilecek kadar küçük moleküllere dönüştürülüp sitoplazmaya alınması ve sitoplazmada yapıtaşlarına ayrıştırılması olaylarının tümüdür. Anabolizma ise; yapıtaşlarından, canlı hücrelerdeki kompleks molekül ve yapıların biyo-sentezidir.

Sentezlenmeleri, protein sentezi kurallarına uygun olarak gerçekleşen enzimlerin bir kısmı, metabolizma için daima gerekli olan, bu nedenle hücrede sürekli olarak bulunan enzimlerdir. Bunlara yapısal enzimler adı verilir. Diğer bir kısım enzimler ise hücrede sürekli olarak bulunmayıp, gerektiğinde sentezlenirler. Bunlara da indüklenebilen enzimler adı verilir. Bu tip enzimlerin oluşmasını indükleyen maddeler, çoğunlukla kendi süstratlarıdır.

Örneğin; glikozlu bir ortamda bulunan *E.coli*, glikozu kısa zamanda fermente eder. Çünkü, glikozu parçalayan enzimler, *E.coli* `nin yapısal enzimleridir. Ancak, laktoz için durum farklı olup; laktozlu bir ortamda bulunan *E.coli* için laktoz önce indükleyici bir rol oynayarak gerekli enzimlerin (β -galaktosidaz ve galaktosid permeaz) sentezlenmesini sağlar, daha sonra laktoz fermentasyonu gerçekleşir. Bunun için de belirli bir sürenin geçmesi gereklidir.

Bakterilerin çoğu, enerjilerini, serbest enerji sağlayan kimyasal reaksiyonlardan elde ederler. Kimyasal reaksiyon sonucu, enerji açığa çıkar veya absorbe olur. Reaksiyon sırasında serbest kalan veya absorbe olan enerji miktarına, reaksiyonun serbest enerji değişimi adı verilir ve “kalori” ile ifade edilir. Buradaki “kalori”, ısı enerjisinin değil, kimyasal enerjinin birimidir.

Enerji açığa çıkaran reaksiyonlara ekzergonik reaksiyonlar adı verilir. Böyle reaksiyonlarda serbest enerji değişimi, negatif değerdedir. Enerji alan reaksiyonlara ise endergonik reaksiyonlar adı verilir. Böyle reaksiyonlarda serbest enerji değişimi, pozitif değerdedir.

Bakterilerin yaşamında; ekzergonik reaksiyonlar sonucu açığa çıkan enerji, endergonik reaksiyonlarda kullanılır. Bu iki tip reaksiyon birlikte gerçekleştiğinden, burada bazı ortak reaktanlar iş görmektedir. Hücrede çok fazla kullanılan bu ortak reaktanların, oldukça fazla miktarda serbest enerji nakletme yetenekleri bulunmakta ve bu nedenle bunlara yüksek enerji transfer bileşikleri adı verilmektedir. Başta ATP olmak üzere, tüm yüksek enerji transfer bileşikleri, kimyasal reaksiyonlar sonucu meydana gelen enerjiyi özel kimyasal bağlar (örneğin; yüksek enerjili fosfat bağları) halinde depo ederler. Böylece oluşan enerji, hem ısı halinde açığa çıkmamış olur, hem de gerektiğinde diğer metabolik reaksiyonlarda kullanılabilir.

Mikroorganizmalarda temel yapısal işlevler için çalışan iki türlü enzim vardır: bunlar, ekzoenzimler ve endoenzimlerdir.

Ekzoenzimler; üreme ortamında bulunan kompleks bileşikleri hidrolize ederek, daha basit ve çözünebilen maddelere dönüştürürler.

Endoenzimlerde ise durum farklıdır. Hücre içine giren moleküller, bazı durumlarda, oksidasyona elverişli olmamaktadır. Bunların; hazırlayıcı tipte bazı farklı reaksiyon basamaklarından geçmeleri, böylece oksidasyona uygun ürünler haline getirilmeleri gerekir. Endoenzimler; bu tip hücre içi metabolik olayları yürüten ve çoğunlukla sitoplazma zarı civarında veya sitoplazma içinde etkinlik gösteren yapılardır.

Enzimatik etkinliğe bağlı olan bakteri metabolizması, aşağıdaki temellere dayanmaktadır;

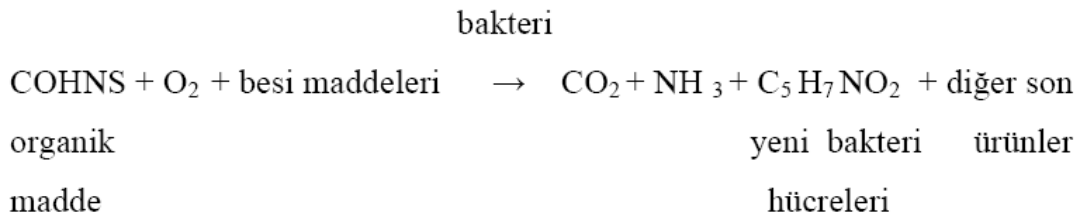
- Dış enzimatik sindirim
- Solunum ve enerji sağlanması

- Hücrede enerji depolanması ve aktarımı
- Asimilasyon

Aerobik solunum: Aerobik koşullarda oluşan ve moleküler oksijenin alınmasını gerektiren bu solunum, aerobik bakterilerin enerji oluşturma işlemidir. Burada son elektron alıcısı, doğrudan doğruya atmosferdeki serbest oksijendir. Bazı mikroorganizmalar gelişebilmek için mutlaka serbest oksijene ihtiyaç duyarlar ve yokluğunda üreyemezler ya da çok az üreme gerçekleştirebilirler. Bunlarda anaerobik solunum için gerekli enzimler bulunmaz veya dehidrogenasyon sırasında ortaya çıkan yan ürünler, kendileri için toksik etki gösterirler. Bu tip mikroorganizmalara aerobik mikroorganizmalar adı verilir. Bunlarda aktif çamur sisteminde bulunan mikroorganizmaları temsil ederler. Aerobik bakterilere örnek olarak; *Bacillus subtilis*, *Vibrio cholerae*, *Corynebacterium diphtheriae* verilebilir.

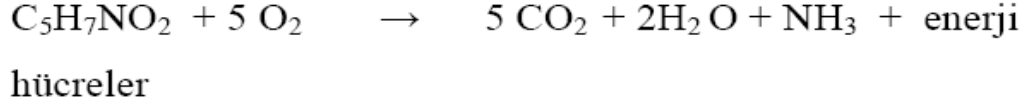
Anaerobik solunum ise anaerobik bakteriler tarafından gerçekleştirilir ve bu reaksiyonda son elektron alıcısı olarak oksijen dışındaki azot, kükürt, karbon gibi maddeler görev alırlar. Böylece son ürün olarak; NH₃ (Amonyak), H₂S (Hidrojen sülfür), CH₄ (Metan) gibi bileşikler meydana gelir.

Aktif çamur sistemini de bulunan aerobik solunum yapan bakteriler sistemde başlıca iki reaksiyonu gerçekleştirirler; oksidasyon ve sentez ile içsel solunum. Oksidasyon ve sentez reaksiyonu Şekil 3.4'de, içsel solunum reaksiyonu, Şekil 3.5'de verilmektedir.



Şekil 3.4: Oksidasyon ve sentez

bakteri



Şekil 3.5: İçsel Solunum

Bu reaksiyonlarda, COHNS atıksudaki organik maddeyi temsil etmektedir. İçsel solunum tepkimesi basit son ürünler ve enerji oluşumuna neden olmakta, aynı zamanda kararlı organik son ürünler de oluşmaktadır.

Reaktörde havalı ortam difüzörlerle veya mekanik havalandırıcılarla oluşturulmakta, aynı zamanda tam karışım sağlanmaktadır. Arıtma tesislerinde, çöktürme tankında çöktürülerek arıtılmış sudan ayrılan aktif çamur kültürünün bir kısmı istenilen organizma derişiminin sağlanması için reaktöre geri devrettirilir, fazla aktif çamur ise sistemden uzaklaştırılır. Laboratuvar ortamında gerçekleştirilen çalışmalarda ise önce reaktör tam karışım halinde iken istenilen organizma derişimini sağlayacak kadar mikroorganizma reaktörde tutulup gerisi atılır, sonrasında havalandırma ve karıştırma kesilerek aynı reaktörde çökmeye bırakılan hücre karışımının (çamur) sudan ayrılması beklenir.

Aktif çamur sisteminin içerisinde mikroorganizmaların yaşamını sürdürmesi ve üremesi için; enerji kaynağına, yeni hücre sel maddenin sentezi için karbona ve azot, fosfor, kükürt, potasyum, kalsiyum ve magnezyum gibi inorganik besi maddelerine gereksinimi bulunmaktadır.

Hücre sentezi için ayrıca organik besi maddelerine de ihtiyaç duyulabilir. Mikroorganizmaların en yaygın karbon kaynakları organik karbon ve karbon dioksittir. Hücre dokusunun oluşumunda organik karbon kullanan organizmalar heterotrof, karbon dioksit kullananlar ototrof olarak adlandırılmaktadır. Hücre sentezi için gerekli enerji, ışık veya kimyasal oksidasyon tepkimelerinden karşılanmaktadır.

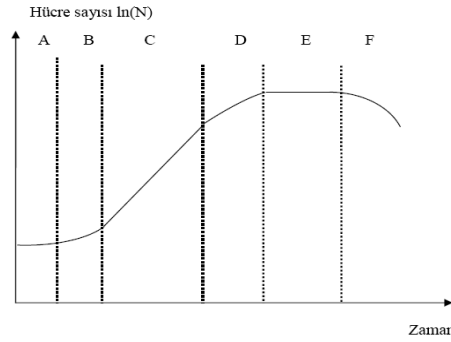
3.2 Aktif Çamur Prosesi

Aktif çamur prosesi, atıksu içinde bulunan kolloidal ve çözünmüş organik maddelerin mikroorganizmalar vasıtasıyla gazlara ve yumaklaşabilir çamur kütlesi

içindeki biyokütleyle dönüştürüldüğü aerobik biyolojik süreçlere verilen isimdir (Çiner 1998). Aktif çamur prosesi İngiltere’de 1914’de Arden ve Lockett tarafından geliştirilmiştir. Bu orijinal prosesin birçok tipi geliştirilerek kullanılmaktadır. Bütün havalı (aerobik) atıksu arıtma proseslerinde atıklar sentez ve oksidasyon yolu ile yok olurlar. Diğer bir deyişle organik maddelerin bir kısmı yeni hücrelere dönüşürken (sentez) geri kalan kısmı gerekli enerjiyi üretmek için oksidasyona tabi tutulurlar. Organik maddeler yok olmaya başlayınca biyolojik hücrelerin bir kısmı gerekli enerjiyi sağlamak amacıyla kendi kendini oksitler (içsel solunum).

Klasik aktif çamur sürecinde, atıksu mikroorganizmaların yüksek konsantrasyonda bulunduğu havalandırma havuzuna verilir. Organik madde, mikrobiyal büyüme için hem karbon hem de enerji kaynağı olarak görev alır ve yeni hücrelerin sentezinde kullanılır.

Monod’un yaptığı çalışmalarda da belirttiği üzere modellemede, konvansiyonel reaksiyon kinetiği iki temel süreç içerir, bunlar; mikrobiyal çoğalma ve ölüm. Proses stokiyometrisinde, mikrobiyal çoğalma ile substrat kullanımı ilgili olduğundan, bu iki proses birlikte değerlendirilebilir. Mikrobiyal ölüm ise biyokütlenin azalmasını sağlayan tüm olayları kapsamaktadır. Bu eş zamanlı proseslerin birlikte etkisi Şekil 3.3’de verilmektedir.



Şekil 3.6: Mikroorganizmaların büyüme eğrisi (A-Alışma, B-Artış, C- Ekspansiyonel büyüme, D- Azalan hızlı artış, E-Durgunluk, F- İçsel solunum (ölüm))

Birinci faz, mikroorganizmaların yeni bir çevreye alışmasını sağlayan aklımasyon (alışma) devresidir. Logaritmik fazda çoğalma hızı maksimum seviyeye ulaşır. Azalan hızlı artış fazında sübstrattaki azalma ve metabolik ürünlerin doğal inhibitör etkisi nedeni ile çoğalma hızı azalarak devam eder. Durgunluk fazında, içsel

metabolizmanın artması ve hücre sentez hızının dengeye gelmesi sonucu mikrobiyal ölüm baskın olur ve canlılığın tamamen kaybolmasıyla çoğalma eğrisi sıfıra düşer. Biyolojik arıtmanın ana amacı mümkün olan en yüksek giderim verimini elde etmek olduğundan, aktif çamur reaktörleri düşük organik madde konsantrasyonlarında işletilmek üzere boyutlandırılır. Bu nedenle, substrat miktarının yüksek olduğu exponansiyel faz genelde kullanılmaz. Çoğalma hızının substrat konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değiştiği azalan hızlı artış ve durgunluk fazlarında yüksek hızlı, konvansiyonel ve uzun havalandırılmalı prosesler gibi aktif çamur sistemlerinin modifikasyonları uygulanır.

3.2.1 Çevre koşullarının aktif çamur proseslerine etkisi

Çevre koşullarının (sıcaklık, pH, çözülmüş oksijen, çözülmüş karbondioksit, redox potansiyeli, toksisite vb.) organizmalar üzerine etkileri önemlidir. Mikroorganizmaların metabolizmaları (özellikle büyüme faaliyetleri) kendilerini çevreleyen fiziksel ortamın özelliklerine geniş ölçüde bağımlıdır.

3.2.1.1 Sıcaklığın etkisi

Mikroorganizmaların metabolizma ile ilgili faaliyetlerinin tümü biyo-kimyasal reaksiyonlara dayanmaktadır. Kimyasal tepkimeler gibi, mikroorganizmaların meydana getirdiği tepkimeler de sıcaklığa bağlıdır. Sıcaklık yalnız metabolik aktiviteleri etkilemekle kalmaz biyolojik çamurun çökeltme özelliği, gaz transfer hızı gibi faktörleri de etkiler.

3.2.1.2 pH'nin etkisi

Hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH), organizmaların aktivitelerini ve büyümelerini önemli ölçüde etkiler. Bu özellik hidrojen iyonunun enzim faaliyetine etkisi ile açıklanabilmektedir. Her organizmanın maksimum aktivite gösterdiği bir optimum pH aralığı vardır. Genellikle bakteriler pH = 4-8, mantarlar pH=3-6, küfler pH= 3-7, bitki hücreleri pH=6,5-7,5, arasında optimum aktivite gösterirler. Organizmaların aktivitelerini maksimize edebilmek için ortamın pH'ı asit/baz ilavesi ile kontrol edilebilir. Ortamın pH'sı aynı zamanda organizmaların aktiviteleri ile de değişir. Örneğin amonyum (NH_4^+) azot kaynağı olarak kullanıldığında ortama H^+ verildiğinden pH düşer. Çünkü nitrifikasyon sırasında NH_4^+ iyonları NO_3^- 'e dönüşerek ortama H^+ iyonları vermektedir. Nitrat iyonları (NO_3^-) azot kaynağı olarak

kullanıldığında ise denitrifikasyon oluşur. Burada NO^{-3} , N_2 gazına dönüştüğü için ortamdan H^+ uzaklaşır ve pH yükselir.

3.2.1.3. Çözünmüş oksijen

Çözünmüş oksijen (ÇO), havalı arıtma sistemlerinde önemli bir parametredir. Suda çözünürlüğü az olan (ÇO =7-8 mg/L, 25°C, 1 atm.) oksijenin sürekli sağlanması ve oksijen sınırlamasının önüne geçilebilmesi için oksijen transfer hızının oksijen kullanma hızından daha büyük olması gerekir. Kritik oksijen konsantrasyonu, bakteri ve mantarlar için doygunluk konsantrasyonunun %5-10'u arasındadır (1-2 mg/L), küfler için ise doygunluk konsantrasyonunun %10-50'si arasındadır (1-5 mg/L). Ortamda oksijen sınırlamasını gidermek için saf oksijen kullanılabileceği gibi, sistem yüksek basınç altında (2-3 atm) da çalıştırılabilir.

3.2.2 Doldur-Boşalt tip reaktörler

Doldur-boşalt tip reaktörler, ilk aktif çamur prosesleri baz alınarak tasarlanmış, sonraları laboratuvar ölçekli çalışmalarda kullanılmışlardır. Doldur-boşalt tip reaktörler V_f hacminde atıksuyla genellikle günde 1 kez beslenirler, başka bir deyişle bu reaktörler için hidrolik bekleme süresi genellikle 1 gündür. Her bir döngüde $1/\theta_x$ 'e (çamur yaşı) karşılık gelecek MLVSS reaktörden atılır. Reaktörler V_0 hacmine kadar çöktürülür, bu hacim çökelmiş katılardan daha fazladır. Sonra üst faz boşaltılarak, tekrar besleme yapılır.

3.3 Karasuyunun aktif çamur prosesiyle arıtımı

Zeytinyağı karasuyu yüksek miktarda organik bileşikler ve biyolojik olarak bozunmaya uğramayan maddeler içermektedir. Bu yapısıyla doğrudan biyolojik arıtmaya alınması sorun yaratmaktadır (Di Giovacchino ve diğ., 1988; Mascolo ve diğ., 1990). Ancak karasu kolay ayrışabilen bir atıksu ile seyreltildiği takdirde, karasuyun aktif çamur sisteminde biyolojik ayrışabilirliği sağlanabilir. Yapılan seyreltmenin etkisiyle karasuyun yapısında bulunan biyotoksik maddelerin konsantrasyonları azalmakta ve bakteri faunası üzerindeki olumsuz etkileri de ortadan kalkmaktadır. Fakat büyük ölçekte bir arıtma tesisinde bu işlemi yapmak öngörüldüğünde, karasuyun biyotoksik etkisini yok etmek amacıyla büyük hacimlerde evsel atıksu ile seyrelmek gerekli olacaktır. Bu da hem toplam KOİ yükünü artırmakta hem de büyük hacimlerde havalandırma tanklarının

projelendirilmesini gerektirmektedir, yani ekstra maliyet yükünü ortaya çıkartmaktadır.

Borja ve diğ., (1995) yaptıkları çalışma tam karışimli aktif çamur sistemleri için fizibilite çalışması niteliği taşımaktadır. Çalışmada atıksu olarak zeytinyağının saflaştırılması esnasında ortaya çıkan oldukça seyreltik bir karasu ile yine ekstraksiyon işlemi sırasında ortaya çıkan ve seyreltilen karasu kullanılmıştır. 4 farklı giriş KOİ konsantrasyonu ve 4 farklı bekleme süresi seçilerek yapılan çalışmada %93 seviyelerinde KOİ giderim verimi elde edilirken çamur yaşı 4-15 arası seçilmiş giriş KOİ konsantrasyonları ise 700-2000 mgKOİ/L seçilmiştir. Sonuçta bu çalışmada elde edilen verimin yüksekliği karasuyun tam karışimli aktif çamur sistemlerinde başarıyla artırılabilceğini fakat giriş KOİ konsantrasyonunun az olmasının yani seyreltik çalışmalarda verimin yüksek olduğu saptanmıştır.

Aktif çamur sistemlerinin avantajlarının yanı sıra diğer aerobik biyolojik arıtma proseslerinin dezavantajlarını da sıralamak gerekir.

- a) Damlatmalı filtreler, çok fazla hacim kaplamaları ve arıtım sırasında ikincil bir kirlilik olarak koku problemini ortaya çıkartması nedeniyle ayrıca karasuyun üretimindeki mevsimsel değişimler ve düşük mikroorganizma büyüme hızları nedeniyle bu arıtım metodu karasu arıtımında pek tercih edilmez.
- b) Aktif çamur sisteminin dezavantajı ise arıtma sonrası ortaya çıkan büyük miktarlardaki çamurdur, ayrıca sistem devamlı izlenmeli ve şok yüklemelerin çamur aktif çamur sistemine zarar vermesi önlenmelidir.
- c) Döner biyolojik çarklı sistemler (Rotating biological contractor) kompakt bir sistem olmasına rağmen maliyeti yüksek ve sürekli mekanik problemlere eğilimi nedeniyle pek tercih edilmezler.
- d) Batık membran sistemleri düşük yüklemelerde iyi performans vermektedir ayrıca kolayca tıkanma problemleri nedeniyle pek tercih edilen bir sistem sayılmazlar.
- e) SBR sistemleri ise diğer sistemlere nazaran daha karmaşık yapıdadırlar ve hem işletme olarak hem de maliyet olarak külfetli sistemlerdirler.

Genel olarak karasuyun arıtımında aerobik sistemler tek başlarına pek tercih edilmezler çünkü bilindiği üzere karasuyun yapısındaki polifenoller enzimatik inhibitördür ve bakteri büyümesini olumsuz etkilerler. Ayrıca potasyumun varlığı da aerobik arıtımı olumsuz etkiler. Yine yüksek enerji tüketimi, fazla nütrient kullanımı da dezavantaj olarak sıralanabilir. Fakat kimyasal arıtma metotlarıyla beraber yüksek KOİ ve fenolik madde giderimleri elde edildiğinden karasuyun bu metodla arıtımı önem kazanmıştır.

Literatürde yapılan çalışmalara bakıldığında farklı mikroorganizma türleriyle karasuyun farklı verimlerde arıtıldığı görülmüştür. (Fiestas Ros de Ursinos, 1961; 1966; 1967; Montedoro ve diğ., 1986; Amat ve diğ., 1986, 1987; Hamdi, 1991; Hamdi ve diğ., 1991; Hamdi, 1993).

Mantarlar, karasuyun biyolojik arıtımında, yüksek kirlilik yükünü nötralize etmekle sonraki biodegradebilite çalışmalarına uygun ortam yaratmaktadırlar (Zeryakis ve diğ., 1996).

Özellikle ipliksi yapıdaki mantarlar karasuyun önarıtımında toksisiteyi düşürmesi ve biyolojik ayrışma verimini artırması dolayısıyla önemlidir (Hamdi ve diğ.,1991). Ayrıca polifenoller ve aromatik hidrokarbonlardan meydana gelen rengin giderilmesinde de mantarların kullanıldığı çalışmalara rastlanmaktadır.

Bakterileri ele alındığında ise çoğunun aktif çamur sisteminde karasudaki polifenoller dolayısıyla inhibe olduğu ve tam verimle arıtma yapılamadığı görülmektedir.

Hardisson ve diğ., (1969) çalışmasında kullanılan *Azotobacter vinelanddi*, azot bağlayıcı bir bakteridir ve bu çalışmada bu bakterinin fenolik bileşiklerin yapısını değiştirdiğini ve onları bir enerji(karbon) kaynağı olarak kullanabildiği belirtilmektedir.

3.4 Aktif Çamur Modelleri

Aktif çamur modelleri, reaktörlerin dizaynı ve işletimi için güvenilir bir temel oluşturmaktadır. Modellerin amacı, sistem performansını önceden tanımlamak, yorumlamak olarak açıklanabilir. Modeller genel olarak proses bileşenleri, kinetik ve stokiyometrik karakteristikleri ve temel sistem parametreleri arasındaki ilişkileri ortaya koyar.

3.4.1 Aktif çamur No.1 (Henze ve diğ., 1987)

1987 yılında ilk geliştirilen model olan Aktif Çamur Model No.1 (ASM1) diğer modellerin de esasını teşkil etmektedir. ASM1'deki kinetik ifadelerin temeli Monod – Herbert modeline dayanmakta ve hız ifadeleri matris şeklinde verilmektedir. Modelde aktif çamur sistemi içindeki proseslerin tanımları, bu proseslerin hızları ve bileşenleri yer almakta, stokiyometrik matris Çizelgesundan ise bileşenlerin oluşma/yok olma hızları hesaplanabilmektedir. Proses deyimi bir veya birden fazla sistem bileşeni üzerine etki eden her ayrı olayı tanımlamaktadır. Modelde her proseste, hem kinetik (hız-derişim bağıntısı) hem de stokiyometri (bir tepkimede bir bileşenle diğer bileşenin ilişkisi) göz önüne alınmıştır.

Monod – Herbert modelinde heterotrofik bakteriler havalı ortamda çoğalmakta, karbon ve enerji kaynağı olarak çözülmüş sübstratı kullanmaktadır. Biyokütle hücre çoğalması ile artmakta, ölümü ile azalmaktadır. Bu modelde, oksijen kullanımı ve sübstrat giderimi de yer almakta, ancak biyokütle çoğalmasına ve ölümüne bağlı olduğundan ve stokiyometrik olarak diğer proseslere bağımlı olduğundan ayrıca ele alınmamaktadır.

3.4.2 Aktif çamur No.2 (Gujer ve diğ., 1995)

Aktif Çamur Model No.1'in azot ve fosfor giderimi için geliştirilmiş halidir. Aktif çamur içinde yeni bir grup mikroorganizma olarak fosfor biriktirici organizmalara (PAO) yer verilmiştir. PAO depo polifosfat şeklinde fosfor biriktirmeye uygun tüm mikroorganizma türlerini temsil etmektedir. PAO'ların aktivitesi depo polifosfat ve polihidroksialkanoat olarak hücre iç bileşenlerine dayanmaktadır. Modelde 19 bileşen, 19 proses bulunmaktadır.

3.4.3 Aktif çamur No.3 (Gujer ve diğ., 1999)

Bu modelde aktif çamur sistemlerinde oksijen tüketimi, çamur üretimi, nitrifikasyon ve denitrifikasyon prosesleri yer almaktadır. ASM3 modeli, ASM1'e dayanmakla birlikte aradan geçen on yılı aşkın zaman süresinde söz konusu modelde görülen aksaklıklar düzeltilmiştir. İki model arasındaki temel farklılıklar aşağıda özetlenmektedir:

- Aktif Çamur No. 3'te (ASM3) heterotrof bakterilerle ilgili kinetik ifadelerle amonyak ve alkalinite kısıtlamaları ilave edilmiştir.
- ASM1'de ölçülmesi zor olan ve gereksiz yere modeli zorlaştıran biyolojik olarak ayrışabilir çözünebilir ve parçacık organik azot bileşenleri ASM3'de kaldırılmıştır.
- Çok hızlı, ölçülmesi zor ve modeli fazla etkilemeyen ammonifikasyon prosesinin kinetiğine ASM3'de yer verilmemiştir.
- ASM1'de ayrı olarak yer alan ancak gerçekte ayrılması mümkün olmayan giriş akımında bulunan ve biyokütle ayrışmasından ortaya çıkan inert parçacık organik maddelerin ayrımı ASM3'de yapılmamaktadır.
- ASM1'de organik maddeler ve organik azot için iki ayrı hidroliz kinetiği yer almaktadır. ASM3'de tek bir proses ile ifade edilmiş olup oksijen tüketim ve denitrifikasyon hızlarına etkisi azaltılmıştır.
- Aktif çamur sistemlerinde aerobik ve anoksik ortamlarda biyolojik kolay parçalanabilir süstratın yüksek derişimlerinde görülen poli-hidroksi-alkanoat ve bazen lipid ve glikojen depolaması ASM1'de bulunmamaktadır. ASM3'de hücre iç depo ürünü adı altında model bileşeni olarak bu maddeler yer almış, büyüme proseslerinde (aerobik ve anoksik) heterotrofik biyokütle derişimine orantılı olarak kinetik ifadelerle girmiş, aerobik ve anoksik içsel solunum prosesleri için de iki ayrı kinetik hız ifadesi yazılarak modele ilave edilmiştir.
- ASM1'de nitrifikasyon bakterileri ve heterotroflar için ortam ayrımı yapılmaksızın tek içsel solunum prosesi bulunmaktadır. ASM3'de bu iki bakteri grubu için de aerobik ve anoksik ortamlarda iki ayrı bozunma prosesine yer verilmiştir.
- ASM3 ile tanımlanan dönüşüm oranları kullanılarak, tesis işletmecileri tarafından yaygın olarak kullanılan havalandırma havuzu askıda katı madde derişimi (MLSS) doğrudan hesaplanabilmektedir.

- ASM3’de ototrof ve heterotrof bakteri gruplarının dönüşüm prosesleri tamamen birbirinden ayrılmış ve KOİ akışı basitleştirilmiştir.
- Ototrofik nitrifikasyon hızına alkalinite ile ilgili Monod tipi bir terim eklenmiştir.

ASM3’de yedisi çözünmüş, altısı partiküler olmak üzere toplam 13 bileşen ve 12 biyokimyasal dönüşüm prosesi bulunmaktadır. Heterotrof ve ototrof bakterilerce yürütülen bu proseslerin hız denklemleri ve bileşenlerin oluşma / yok olma hızlarının hesaplanabilmesi için bir matris sistemi modelde yer almaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yürütülen deneysel çalışmalar iki farklı karasu numunesi ile gerçekleştirilen biyoljik arıtılabilirlik çalışmaları ve spesifik model kirletici olarak belirlenen tyrosol ile gerçekleştirilen respirometrik çalışmaları kapsamaktadır.

İlk karasu numunesi ile yürütülen çalışma kapsamında farklı şartlarda işletilen 3 adet doldur-boşalt tipi aktif çamur reaktörü işletilmiştir. Bu çalışmada yüksek miktarlardaki organik yüklemenin inhibisyon etkisi gözlenmiştir.

Arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında yapılan diğer çalışma ise seçilen 2 farklı çamur yaşında (θ_x) dolayısıyla farklı F/M oranlarında gerçekleştirilmiştir. Doldur-boşalt sistemine tipinde aklimasyon reaktörleri kararlı dengeye ulaştıklarında, respirometrik analizler yapılmıştır. Karasuya aklime olmuş aktif biyokütle kullanılarak, karasu ve kolay ayrışabilir bir sübstrat olan asetatın beslendiği deney setlerinde, karasu ve asetat sübstratlarına, bu çalışmaya paralel olarak yürütülmüş olan EC50 deneyleri ışığında belirlenen inhibisyon konsantrasyonlarında saf tyrosol çözeltisi eklenerek oksijen tüketim hızları (OTH) ölçülmüştür. Elde edilen OTH verileri ve yürütülen, KOİ, asetat, tyrosol izleme çalışmaları ile kinetik, stokiyometrik parametrelerin belirlenmesi için eğriye uyarlama (curve fitting) tekniği kullanılarak modelleme ve simülasyon çalışmaları yapılmıştır.

4.1 Materyal ve Metod

4.1.1. Karasu karakterizasyonu

Deneysel sırasınca kullanılan karasu Edremit yöresinde bulunan bir tesisten temin edilmiştir. Karasu numunelerinin detaylı karakterizasyonu yapılmış, numunelerde TOK, KOİ, Yağ-Gres, AKM ve pH analizleri gerçekleştirilmiştir.

4.1.2 Çalışma kapsamında kullanılan analiz metotları

4.1.2.1 Kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ)

Çalışma kapsamında atıksu karakterizasyonu için KOİ belirlenirken ISO 6060 yöntemi (açık reflaks), reaktör izlemeleri ve kesikli deneyler sırasında ise düşük numune hacimleri ile kapalı reflaks KOİ yöntemi kullanılmıştır.

Kapalı reflaks titrimetrik KOİ yönteminde, her 16 x 100 mm'lik KOİ tüpü için 2,5 ml numune, 1,5 mL K₂Cr₂O₇ çözeltisi ve sülfürik asit ayracı kullanılmıştır. Tüp önceden ısıtılmış parçalayıcı içine yerleştirilip 2 saat kapalı reflaks işlemi yapılmıştır. Reflaks işleminin akabinde tüp oda sıcaklığına soğutulup ısıtıcının dışına alınmıştır. Standart 0,10 M Demir Amonyum Sülfat (DAS) ile titre edilirken 0,050-0,10 mL yani 1-2 damla ferroin indikatörü ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile hızla karışması sağlanmıştır. Mavi-yeşil renk kiremit kırmızısına döndüğü anda gözlenen sarfiyat not edilmiştir. Hesaplamalar aşağıdaki gibi yapılmıştır:

$$\text{DAS}\check{\text{ö}}\text{seltisinin molaritesi} = \frac{\text{Titre edilen } 0.01667 \text{ M K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \text{ çözeltisinin hacmi (mL)}}{\text{Titrasyon için harcanan DAS hacmi (mL)}} \times 0.1 \quad (4.1)$$

$$\text{KOİ (mg/L)} = (A-B) \times M \times 8000 / V_{\text{numune}} \text{ (mL)} \quad (4.2)$$

Burada;

A= Şahit için kullanılan DAS (mL)

B = Su örneği için kullanılan DAS (mL)

M = DAS'ın molaritesi

8000 = Oksijenin mili eşdeğer ağırlığı x 1000 mL / L

4.1.2.2 Askıda katı madde (AKM)

Askıda katı maddeler sudaki ve atıksudaki askıda maddeler olup numunenin filtreden süzülmesinden sonra, filtre ve üzerindeki kalıntının 103-105°C'de kurutulması ile belirlenen maddelerin tümü olarak sınıflandırılır. Askıda katı madde miktarı atıksuyun arıtılmasında ön çökeltme yapılıp yapılmamasına karar vermede kullanılır. Gravimetrik yöntemlerle kullanılarak yapılan bir deney söz konusu olduğundan kullanılan filtre (Millipore AP40) sabit tartıma gelmiş olması önemlidir. Bu şartı sağlamak üzere bu çalışma kapsamında numune alınmadan önce, süzme setinde

distile su ile yıkanan filtreler etüvde 105°C'de en az bir saat bekletilmiştir. Kuruduktan sonra etüvden alınan filtreler desikatöre konularak sabit tartıma gelene kadar bekletilirler. Sabit tartım, her iki ardışık tartım arasındaki ağırlık farkının maksimum 0,5 mg olduğu durumdur. Reaktörlerin tam karışımından alınan numuneler 1.2-1.6 µm efektif gözenek çapına sahip filtrelerden (AP40) geçirildikten sonra etüvde en az 1 saat boyunca 105°C derecede kurutulur. Filtrelerdeki ağırlık değişimi tartı aracıyla ölçülerek AKM bulunmuştur. Deney sırasında oluşabilecek hataları minimuma indirmek amacıyla deney 2 veya 3 paralel numunede yürütülmüştür. Deneyin sonunda AKM miktarı aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$\text{Askıda Katı Madde(AKM) (mg/L)} = (C-D) / V \quad (4.3)$$

Burada;

C = Filtrasyondan sonra filtrenin ağırlığı (dara çıkarılmış ağırlık), mg

D = Filtrenin ağırlığı (dara), mg

V = Alınan numune hacmi, L

4.1.2.3 Uçucu askıda katı madde (UAKM)

Askıda katı madde konsantrasyonu belirlenen numunedeki bu askıda katı maddelerin ne kadarının uçucu ne kadarının sabit katılar olduğunun tespiti amacıyla yürütülen bir deneydir. AKM sonucu filtreler üstünde kurumuş kalıntılar 550°C derecedeki yakma fırınında 30 dakika bekletilir ve sonrasında sabit tartıma gelene kadar desikatörde bekletilir. Filtrelerdeki ağırlık miktarındaki azalma aşağıdaki formülden yararlanılarak UAKM miktarını vermektedir.

$$\text{Uçucu Askıda Katı Madde (mg/L)} = (C-E) / V \quad (4.4)$$

Burada;

C = Filtrasyondan sonra filtrenin ağırlığı (dara çıkarılmış ağırlık) , mg

E = Fırından sonraki katı madde ağırlığı (dara çıkartılmış ağırlık) , mg

V = Alınan numune hacmi, L

4.1.2.3. pH ölçümü

Deneyler sırasında pH ölçümlerinde Orion 520 A marka pH-metre kullanılmıştır. Her ölçüm öncesi pH metre kalibre edilmiştir.

4.1.2.4. Toplam organik karbon (TOK)

TOK ölçümleri için Shimatsu VPCN model Carbon Analizör cihazı kullanılmıştır.

4.1.2.5. Toplam fenol ölçümü

Toplam fenol konsantrasyonu kolorimetrik yöntem olan Folin-Ciocalteau metodu yardımıyla ölçülmüştür. Daha sonra elde edilen ölçümler fenol kalibrasyon eğrisi yardımıyla konsantrasyona çevrilmiştir.

4.1.2.6. Toplam fosfor ölçümü

Toplam fosfor tayini kolorimetrik bir tayin olup 625 nm dalga boyunda spektrofotometre ile ölçüm yapılır. Bir atıksu numunesinde toplam fosfor tayini numunenin kuvvetli asit hidrolizine tabi tutulması sonrasında ortofosfat ölçümü ile gerçekleşir. Test koşulları altında organik fosfor ve polifosfatlar ortofosfata dönüşürler. Seyreltik ortofosfat çözeltisi asidik ortamda aliminyum molibdat ile alüminyum fosfomolibdat kompleksini oluşturur. Bu kompleks kalay klorür ile indirgenildiğinde “molibden mavisini” vermektedir.

4.1.2.7. Tyrosol ölçümü

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Çok geniş bir uygulama alanı bulunan Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC), fenolik bileşikleri başarılı bir şekilde tayin etmeye imkan sağlayan bir yöntemdir. HPLC yöntemi uygun koşullar sağlandığında fenolik bileşikler sadece birbirinden değil, ortamda doğal olarak bulunan yabancı maddelerden de ayırma özelliğine sahiptir. HPLC’yi kullanarak, prensipte istenilen sayıdaki fenolik bileşiği diğerinin varlığında analiz etmek mümkündür.

HPLC yönteminde çalışma düzeneği temel olarak iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenlere sabit faz ve mobil faz adı verilir. Mobil fazın içerisinde yer alan bileşenler, sabit faza ait dolgu maddesiyle etkileşimleri sebebiyle, bir miktar tutulurlar. Bu tutulma, örnekteki farklı bileşenler için farklı miktarlarda olur. Böylece bileşenler sabit fazın sonlarına doğru, farklı hızlarda ilerledikleri için, birbirinden ayrılmış vaziyette sabit fazı farklı zamanlarda terk ederler. Bu şekilde sabit fazdan çıkan bileşenlerin derişimleri uygun bir dedektör kullanılarak ölçülür. Standart HPLC donanımına ve sistem bileşenlerine ait genel bilgiler aşağıda verilmektedir.

- a) Mobil faz: Örnek bileşenlerini, sabit faz (kolon) boyunca taşıyan, çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip çözelti veya çözücü karışımları mobil faz olarak adlandırılmaktadır. Kullanılacak mobil fazın seçiminde, analizi yapılacak örnek madde bileşenlerinin özellikleri, kullanılacak sabit faz ve dedektörün özellikleri vb. birçok parametreye dikkat edilmelidir.
- b) Sabit faz (kolon): Mobil faz içerisinde gelen örneğe ait bileşenlerin etkileşime girerek belirli ölçüde alıkonuldukları ve bu bileşenlerin birbirinden iyi çözünürlükle ayırımından sorumlu sabit fazdır.
- c) Dedektör: Dedektör, kolonda ayırımı yapılan ve ölçülmek istenen maddeye ait bileşenlerin alıkonma zamanlarına göre sırayla içerisinden geçerken miktar tayinlerinin yapıldığı HPLC donanımıdır. HPLC cihazının temel ünitelerinden biri olan dedektörler, örnek bileşenlerini tayin ederken ölçtükleri fiziksel özelliklere göre sınıflara ayrılırlar.
- d) Enjektör: HPLC donanımını oluşturan enjektör örneğin sabit faz (kolon) öncesinde mobil faza enjekte edilmesi için kullanılır. Elle kumanda edilen manuel ve bilgisayar kumandalı oto-enjektörler olmak üzere iki sınıfa ayrılırlar.
- e) Pompa: HPLC uygulamalarında mobil fazı oluşturan çözücü karışımlarının, enjektör, kolon ve dedektör içerisinden belirli, sabit veya değişken bir hızda, belirli basınç altında geçmesini sağlar. Analitik HPLC uygulamalarında en sık kullanılan pompa sistemi Standart Bore Pompa Sistemleridir. İç çapı 12 mm'ye kadar olan kolonlar için tercih edilen bu sistemle 100 µL – 10 mL/dak aralığında bir akış hızı sağlanabilir.

HPLC cihazları numune bileşenlerini ayırma tekniklerine göre sınıflara ayrılmaktadır. Bunlar normal faz, ters faz (reverse phase), ters faz iyon çifti (reverse phase ion pairing), iyon değişimi (ion exchange), kiral ayırım (chiral separation) ve boyut ayırımı teknikleridir. Söz konusu teknikler arasından en sık kullanılanı ters faz (reverse phase) olup, bu yöntemde kolon apolar, mobil faz ise polardır.

Zeytinyağında bulunan spesifik kirleticilerin belirlenmesi ilgili yapılan çalışmalarda en yaygın kullanılan kolon tipi olan C-18 kolonlarda da ayırım ters faz tekniğiyle gerçekleştirilmektedir.

Bu çalışma kapsamında yürütülen tyrosol ölçümleri 3,9x150 mm Nova-Pak C-18 kolon %50-50'ye asetonitril – su fazında 1 ml/dakika akış hızıyla 280 nm dalga boyunda DAD dedektörüyle ölçüm yapılmıştır. Ölçümler 10 µl numune enjekte edilerek 30°C'da okunmuştur.

4.2. Biyolojik Arıtılabilirlik Çalışmaları

Karasu literatürde de belirtildiği üzere 3 fazlı sürekli sistemlerde oluştuğunda 40 - 220 g KOİ/L konsantrasyonlarına sahiptir. Bu konsantrasyonlara sahip atıksuyu direk olarak biyolojik arıtmaya vermek mümkün değildir, bu nedenle atıksuyun KOİ yükünü düşürecek bir ön arıtma uygulanması gerekmektedir. Karasuyun biyolojik arıtmaya tabi tutulabilmesi için gerekli % 90'ın üzerinde KOİ giderimini ön arıtma ile sağlamak mümkün değildir. Elektrokoagülasyon, kimyasal çökeltim, fenton oksidasyonu gibi kimyasal metodlar ile ancak %70 seviyelerinde KOİ giderimleri elde edilmektedir. Bu nedenle zeytinyağı üretim tesisinden çıkan karasuyun öncelikle ön arıtmaya tabi tutulması sonrasında bir ortak biyolojik arıtmaya verilmesi örneğin, evsel atıksuyla birlikte arıtılması sonucunda KOİ konsantrasyonunun biyolojik arıtma için uygun hale getirilmesi mümkündür. Bu çalışma kapsamında biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları iki basamakta gerçekleştirilmiştir.

4.2.1 Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları (I)

Bu çalışma kapsamında, farklı şartlarda işletilmek üzere 3 adet doldur-boşalt tipinde aktif çamur reaktörü kurulmuştur ve yüksek miktarlardaki organik yüklemenin inhibisyon etkisini gözlenmiştir.

Çalışmanın bu bölümü için Edremit yöresinde sürekli 3 fazlı üretim yapan bir zeytinyağı üretim tesisinden alınan zeytinyağı karasuyu numunesi için gerçekleştirilen karakterizasyon çalışması sonuçları Çizelge 4.1'de verilmektedir.

Çizelge 4.1: Birinci karasu numunesinin karakterizasyonu

| Parametreler | Konsantrasyonlar |
|----------------------|------------------|
| pH | 4,3 |
| AKM (mg/L) | 5.505 |
| TOK (mg/L) | 25.220 |
| KOI (mg/L) | 39.250 |
| Toplam Fosfor (mg/L) | 2,3 |
| Toplam Fenol (mg/L) | 1.700 |

Detaylı karakterizasyonu Çizelge 4.1’de verilen 39.250 mg/L KOİ içeriğine sahip zeytinyağı karasuyunda bulunan spesifik kirleticilerin biyolojik arıtılabilirliği incelenmiştir. 2 litre hacmi olan laboratuvar ölçekli reaktörlerin, laboratuvarın genel hattından temin edilen hava ile karıştırılması ve havalandırılması sağlanmıştır.

Reaktör (I) içerisinde 1550 mgVSS/L miktarında biyokütle tutularak günlük 393 mg/L KOİ ile beslenmiş ve F/M oranı 0,25 olarak seçilmiştir. Reaktör (II) içerisinde ise 1550 mgVSS/L biyokütle tutulmuş günlük 1177 mg/L KOİ beslenerek F/M oranı 0,75 seçilmiştir. Reaktör (III) içerisinde ise 4500 mgVSS/L biyokütle tutularak günlük 1177 mg/L KOİ beslenerek F/M oranı 0,25 seçilmiştir.

Aklımasyon süresinde (60 gün) her reaktör için günlük AKM, UAKM ölçümleri ve haftada 3 gün toplam ve süzölmüş KOİ numuneleri alınmak üzere reaktörler izlenmiştir. Aklımasyon süresince reaktörlere ilişkin yapılan izlemeler Ek-A’da verilmiştir.

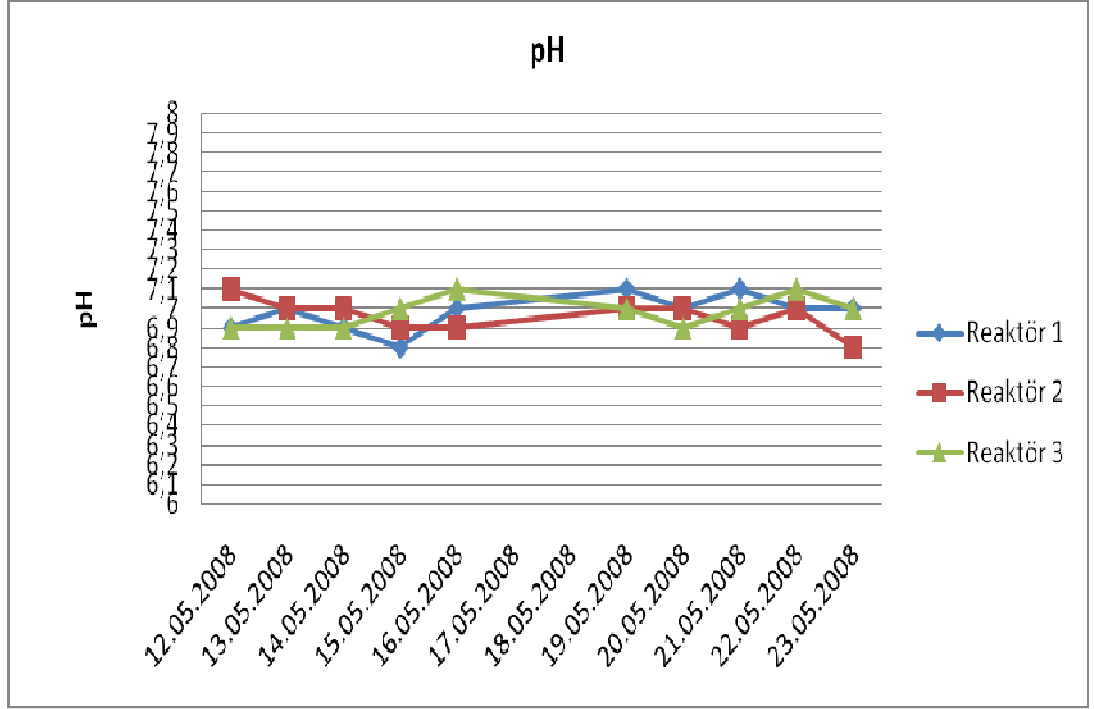
Doldur-boşalt sistemiyle dizayn edilip çalıştırılan aktif çamur reaktörler difüzörlerle havalandırılıp, tam karışımda tutulmuşlardır. Her gün; pH kontrolü yapılmıştır. Seçilen F/M oranı sabit kalacak şekilde tutulmak istenen UAKM oranında göre çamur atılmış, 30-45 dakika arası çöktürölmüş, üstfaz uzaklaştırılıp, tam karışıma getirilip havalandırılan reaktörler beslenmiştir. Böylelikle sistemlerin kararlı dengeye ulaşması sağlanmıştır.

Reaktör ortamında eksik olan azot, fosfor ve eser element ihtiyacını karşılamak üzere Çizelge 4.2’de verilen A ve B çözeltilerinden 10 mL/1000 mgKOİ/L şeklinde reaktörlere günlük beslemeyle beraber ilave edilmiştir.

Çizelge 4.2: A ve B çözeltilerinin içerikleri (O'Connor, 1972)

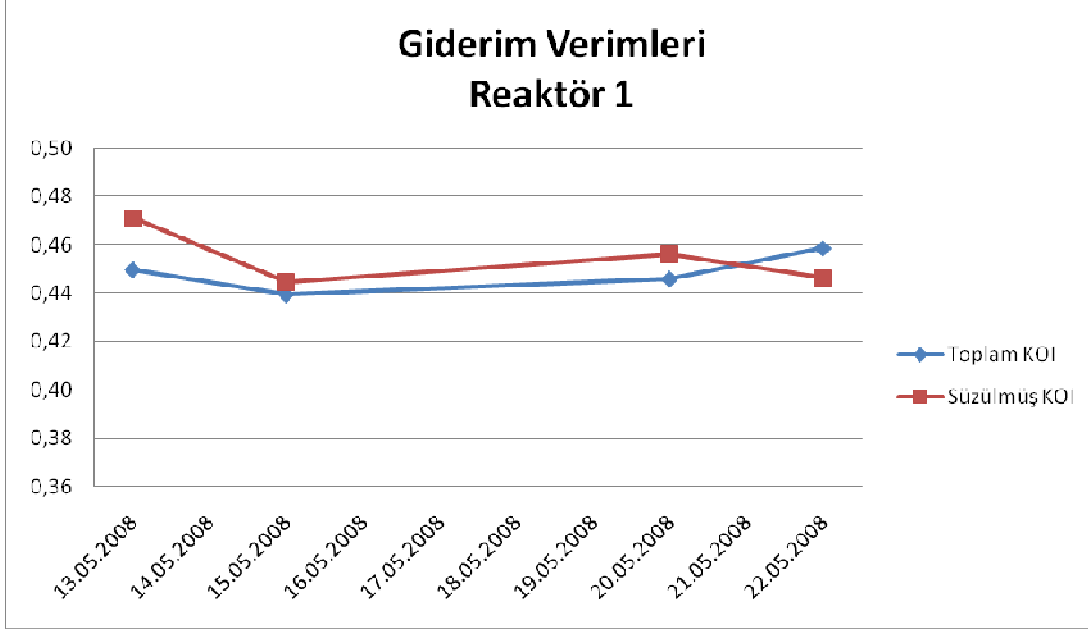
| Çözeltiler | Kimyasallar | Miktar (g/L) |
|------------|----------------|--------------|
| Çözelti A | K_2HPO_4 | 320 |
| | KH_2PO_4 | 160 |
| | NH_4Cl | 120 |
| Çözelti B | $MgSO_4.7H_2O$ | 15 |
| | $FeSO_4.7H_2O$ | 0,5 |
| | $ZnSO_4.7H_2O$ | 0,5 |
| | $MnSO_4.H_2O$ | 0,41 |
| | $CaCl_2.2H_2O$ | 2,65 |

Hidrojen iyonu konsantrasyonu (pH), organizmaların aktivitelerini ve büyümelerini önemli ölçüde etkiler. Bu özellik hidrojen iyonunun enzim faaliyetine etkisi ile açıklanabilmektedir. Her organizmanın maksimum aktivite gösterdiği bir optimum pH aralığı vardır. Organizmaların aktivitelerini maksimize edebilmek için ortamın pH'ı asit/baz ilavesi ile kontrol edilebilir. Ortamın pH'sı aynı zamanda organizmaların aktiviteleri ile de değişir. Reaktörlerde biyolojik aktivitenin devamı için pH seviyesi 7-7,5 arası tutulmuş ve her gün izlenmek suretiyle oluşabilecek pH dalgalanmasının önüne geçilmiştir. 12.05.2008-24.05.2008 tarihleri arasındaki pH değişimleri Şekil 4.1'de verilmiş, pH takip grafiklerinin geri kalanı Ek A Çizelge 1'de verilmiştir.

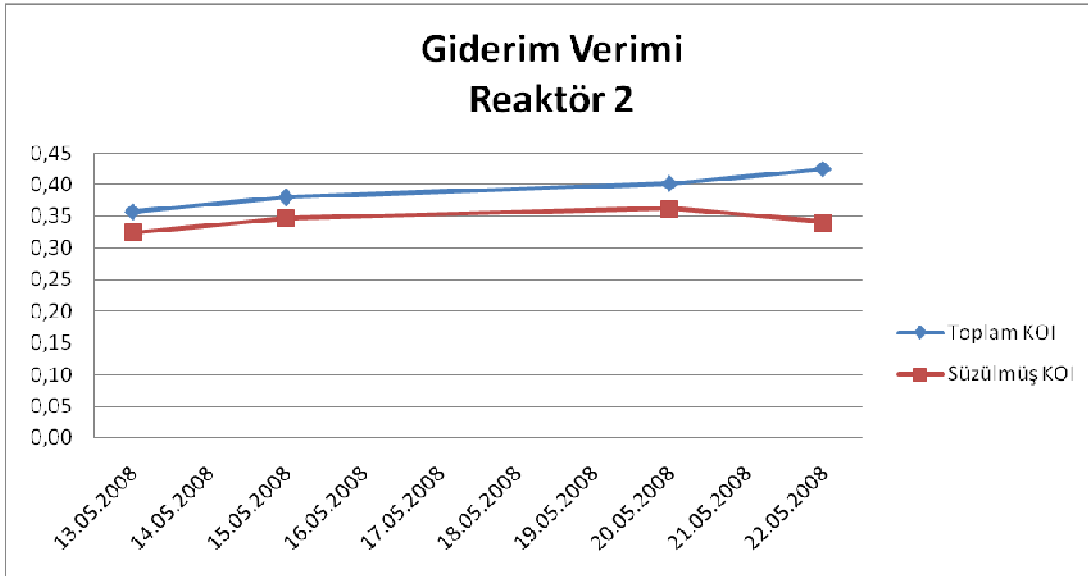


Şekil 4.1.: Reaktör 1, Reaktör 2 ve Reaktör 3 için pH takip grafiği (12.05.2008-24.05.2008 tarihleri arası)

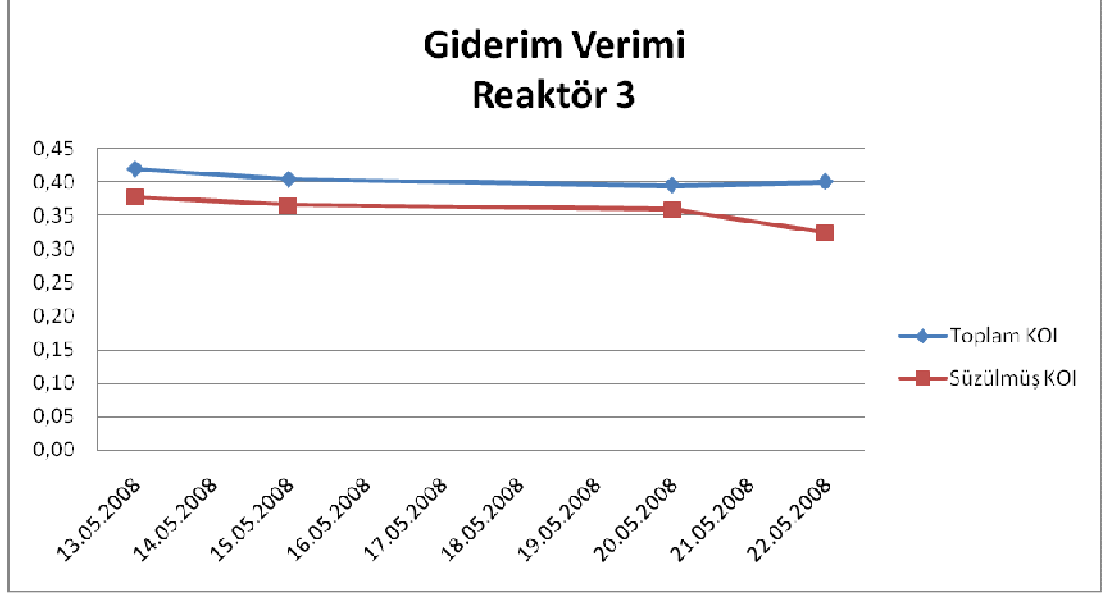
Aklımasyon süresince haftada 3 kere reaktörlerden alınan giriş ve çıkış KOİ numuneleri analiz edilmek suretiyle reaktörlerin günlük KOİ giderim verimleri hesaplanmıştır. Bu işlem reaktörlerin kararlı dengeye gelmelerinin takibinde önemli olduğu kadar yüksek F/M oranı ile işletilen reaktördeki biyolojik aktivitenin nasıl etkilendiğini ortaya koyacak bir etkidir. Bu çalışma sırasında Reaktör 1 yani F/M 0,25 mertebelerinde işletilen reaktörde süzölmüş KOİ giderim verimleri ortalama %45 civarlarında sabitlenmiştir. Fakat yüksek F/M (0,75) ile işletilen Reaktör 2’de süzölmüş KOİ giderim verimlerinin %39 civarlarında kaldığı gözlenmiştir. Ayrıca Reaktör 1 ile aynı F/M (0,25) oranında işletilen Reaktör 3’te de süzölmüş KOİ giderim verimlerinin %40 mertebelerinde olduğu gözlenmiş, bu da aynı şartlarda işletilen 2 reaktörden daha fazla karasu ile beslenenin daha düşük bir KOİ giderim verimi ortaya koyduğunu göstermiştir. 13.05.2008-23.05.2008 tarihleri arasındaki KOİ giderim verimlerine ait grafikler Şekil 4.2-4.4’de, Çizelgeler ve diğer verilere ait grafikler ise Ek A’da yer almaktadır.



Şekil 4.2:. Reaktör 1'e ait KOİ giderim verimleri (13.05.2008-23.05.2008 tarihleri arası)



Şekil 4.3: Reaktör 2'ye ait KOİ giderim verimleri (13.05.2008-23.05.2008 tarihleri arası)



Şekil 4.4: Reaktör 3'e ait KOİ giderim verimleri (13.05.2008-23.05.2008 tarihleri arası)

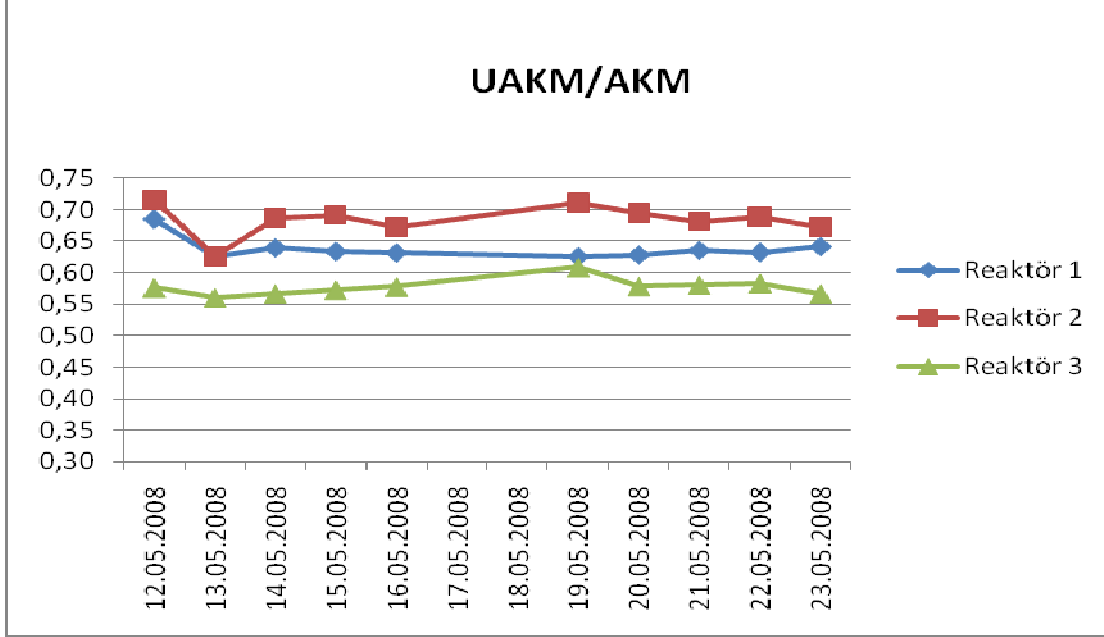
Reaktörlerde AKM ve UAKM parametrelerinin aklımasyon süresi boyunca izlenmesi sonucunda reaktör içindeki ortalama günlük çamur artışı ve günlük atılacak çamur miktarları belirlenmiştir. Buna göre Reaktör 1'de günlük çamur artışı 153 mg/L UAKM olarak saptanmış, karalı halde UAKM konsantrasyonu 1550 mg/L olacak şekilde işletilen reaktörde günde 1/10 oranında biyokütle artışı gözlenmiştir. Böylelikle günlük 393 mg/L KOİ beslenen bu reaktörün çamur yaşı 10 gün olarak saptanmıştır.

Reaktör 2'de ise günde 125 mg/L UAKM artışı gözlenmiş, kararlı halde 1550 mg/L UAKM konsantrasyonu ile işletilen reaktörde günde 1/12 oranında biyokütle artışı gözlenmiştir. Buradan hareketle günlük 1177 mg/L KOİ beslenen reaktörün çamur yaşı 12 gün olarak saptanmıştır.

Reaktör 3'de günde 222 mg/L UAKM artışı gözlenmiştir. Bu durumda kararlı halde UAKM konsantrasyonu 4500 mg/L olacak şekilde işletilen reaktörde günde 1/20 oranında biyokütle artışı gözlenmiştir. Buradan yola çıkarak günlük 1177 mg/L KOİ ile 0,25 F/M oranında beslenen bu sistemin çamur yaşı 20 gün olarak saptanmıştır.

Reaktörlerdeki UAKM/AKM oranının bilinmesi ise reaktörler içerisindeki biyolojik aktivite başka bir deyişle biyokütlenin canlılığı konusunda fikir vermektedir. Bu bağlamda yapılan ölçümlerde aşağıdaki grafikte de görüleceği üzere Reaktör 1'de bu

oran %70'ler mertebesinde seyrederken Reaktör 2'de %65, Reaktör 3'te ise %59 oranlarında ölçülmüştür.



Şekil 4.5 Reaktörlerin UAKM/AKM oranları (13.05.2008-23.05.2008 tarihleri arası)

Bu çalışmalar sonucunda yüksek konsantrasyonda KOİ beslenen reaktörlerin giderim verimlerinin azalması gibi sonuçların ışığında artan KOİ konsantrasyonu ile birlikte konsantrasyonları artan karasuyun yapısındaki inhibitör etki yapan maddelerin (tyrosol, hydroxytyrosol vb.) aktif çamur sisteminde oluşan biyokimyasal süreçleri olumsuz olarak etkilediği düşünülmektedir. Bu düşüncüyü incelemek amacıyla respirometrik çalışmalar ve inhibisyon testleri yürütülerek elde edilen parametreler ile modelleme çalışmaları yapılmıştır.

4.2.2 Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları (II)

Biyolojik arıtılabilirlik çalışmaları kapsamında yapılan ikinci çalışmada ise seçilen 2 farklı çamur yaşında (θ_x) ve dolayısıyla farklı F/M oranlarında işletilen 2 adet doldur-boşalt tipi aktif çamur reaktörü kurulmuştur.

Çalışmanın bu bölümünde kullanılan ve Edremit yöresinden alınan zeytinyağı karasuyu numunesine ait karakterizasyon Çizelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge 4.3: İkinci karasu numunesinin karakterizasyonu

| Parametreler | Konsantrasyonlar |
|----------------------|------------------|
| pH | 4,4 |
| AKM (mg/L) | 8.750 |
| TOK (mg/L) | 50.310 |
| KOİ (mg/L) | 69.850 |
| Toplam Fosfor (mg/L) | 5,8 |
| Toplam Fenol (mg/L) | 2.500 |

Doldur-boşalt sistemine göre işletilen aklımasyon reaktörleri kararlı dengeye ulaştıklarında, respirometrik analizler yapılmıştır. Buna göre karasuya aklime olmuş aktif biyokütle üzerine önce kolay ayrışabilir bir substrat olan asetat ile saf tyrosol 2 farklı konsantrasyonda beslenip oksijen tüketim hızı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada paralel olarak yürütülen EC₅₀ deneyleri ışığında belirlenen konsantrasyonlarda saf tyrosol çözeltisi asetat ile birlikte inhibitör olarak aktif biyokütle üzerine beslenmiştir. Daha sonra aktif biyokütle üzerine karasu ile beraber 2 farklı konsantrasyonlarda saf tyrosol beslenerek respirometrik analiz yapılmıştır. Elde edilen OTH verileri ve kinetik, stokiyometrik parametrelerin belirlenmesi ile eğriye uyarlama (curve fitting) tekniği ile modelleme ve simülasyon çalışmaları yapılmıştır.

Çalışma kapsamında kurulan ve farklı şartlarda işletilen 2 doldur boşalt reaktöründe farklı çamur yaşı $\theta_x = 10$ ve $\theta_x = 5$ gün olacak şekilde işletilmiştir. Bu reaktörler 69.850 mg/L KOİ ve 8750 mg/L AKM içeriğine sahip taze zeytinyağı karasuyu ile beslenmişlerdir. 2 litre hacmi olan laboratuvar ölçekli reaktörler, havalandırılarak, homojen olarak karıştırılmıştır.

Reaktör (I) içerisinde 2000 mgVSS/L miktarında biyokütle tutularak günlük 1397 mg/L KOİ ile beslemiştir. F/M oranı 0,49 olarak hesaplanıp, çamur yaşı 10 olarak seçilmiştir.

Reaktör (II) içerisinde ise 2000 mgVSS/L biyokütle tutulmuş günlük 1782 mg/L KOİ beslenerek F/M oranı 0,63 bulunmuş ve çamur yaşı 5 seçilmiştir. Ancak, aklımasyon sürecinde daha yüksek konsantrasyonda beslenen Reaktör(II)'de daha az biyokütle

ürediğinden çamur yaşının 8 gün olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonda karasu ile beslenen reaktörde karasu miktarındaki artışa paralel olarak çamur üretim miktarındaki düşüş karasuyun yüksek organik yüklemelerde çoğalma üzerinde inhibisyon etkisi olduğunu ortaya koymaktadır. Reaktör(II)'deki aklımasyon süresindeki günlük çamur artışına ilişkin Çizelge Ek A'da yer almaktadır.

Aklımasyon süresinde (60 gün) her reaktör için günlük pH, AKM, UAKM ölçümleri ve haftada 2 gün KOİ numuneleri alınarak reaktörler izlenmiştir. Aklımasyon süresince reaktörlere ilişkin yapılan izlemeler Ek-A'da verilmiştir.

Doldur-boşalt sistemiyle dizayn edilip çalıştırılan aktif çamur reaktörler difüzörlerle havalandırılıp, tam karışımda tutulmuşlardır. Her gün; pH kontrolü yapılmıştır. Seçilen çamur yaşlarına göre günlük çamur üretimi de göz ardı edilmeden çamur atılmış, 60 dakika çöktürülmüş, üstfaz uzaklaştırılıp, tam karışıma getirilip havalandırılan reaktörler beslenmiştir. Böylelikle sistemlerin kararlı dengeye ulaşması sağlanmıştır.

4.2.2.1 Respirometrik çalışmalar

Respirometrik ölçümlerin esası, aktif çamur içerisinde bulunan mikroorganizmaların solunum kapasitelerinin değişiminin ölçülmesidir. Eğer aktif çamur sistemine biyolojik olarak parçalanabilir organik maddeler ilave edilirse mikroorganizma organik maddeleri daha çabuk parçalayacağı için solunum aktivitesinde bir artış ve buna bağlı olarak oksijen tüketiminde de bir artış gözlenir. Eğer aktif çamur sistemlerine toksik veya inhibe edici maddeler içeren atıksular verilirse mikroorganizmaları inhibe edeceği için mikroorganizmanın solunum aktivite değerinde bir azalma gözlenir. Solunum aktivite değerlerini belirleyebilmek için, sistemde bulunan çözünmüş oksijen ile mikroorganizmalar tarafından tüketilen çözünmüş oksijen arasında, çözünmüş oksijen yönünden kütle dengesi kurulmuş ve bu kütle dengesi denkleminin integrasyonu sonucunda lineer denklemler bulunmuştur. Bu şekilde çözünmüş oksijen miktarları ve zaman arasında bir grafik oluşturularak bu grafiğin eğiminden solunum aktivite değerleri OTH olarak hesaplanmıştır (Yoong ve diğ., 2000).

İşletilen doldur boşalt tipi aktif çamur sistemlerine ait kinetik sabitlerin belirlenmesi için yapılan respirometrik ölçümlerde dönüşüm oranı Y_H , ve μ_{maks} (Kappeler ve Gujer, 1992) bulunmuştur.

Kinetik sabitlerin bulunmasında aerobik ortamda çalışan reaktörler kullanılmıştır. Deneyle seçilen belirli F/M oranlarında yürütülmüş ve OTH ölçümleri sırasında reaktör içinde en az 6-7 mg/L çözülmüş oksijen konsantrasyonu olması sağlanmıştır. Ölçümler sırasınca ototrofik çoğalmadan kaynaklanan oksijen tüketimini engellemek amacıyla Formüla 2533TM (Hach Company) nitrifikasyon inhibitörü ilave edilmiştir.

Deney başlangıcında çoğalma kolay ayrışan sübstrat üzerinde olduğundan yüksek bir OTH değeri gözlenmektedir. Eğer kolay ayrışabilen substrat inhibitör ile beraber beslenirse bu durumda inhibisyon etkisiyle kolay ayrışabilir sübstrat üzerindeki çoğalma daha yavaş gerçekleşir. Sübstrat eklendikten sonra ölçülen oksijen tüketim hızı atıksuda bulunan kolay ayrışan sübstrat konsantrasyonunda bir kısıtlama olmadığı durumda ($S_s \gg K_s$), maksimum çoğalma hızının ve aktif büyüklütle konsantrasyonunun bir fonksiyonudur.

Üretilen çamurun ve oksijen gereksiniminin doğru olarak hesaplanması için heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H 'ın belirlenmesi gerekir. Deneysel olarak dönüşüm oranının belirlenmesinde, deney başlangıcından itibaren kısa sürede elde edilen veriler kullanılmakta, bu durumda hesaplanan dönüşüm oranı, pratik olarak içsel metabolizmanın girişimleri ihmal edileceğinden gerçek dönüşüm oranına yaklaşmaktadır. Gerçek dönüşüm oranı yalnızca çoğalma metabolizması ile ilişkilidir ve aktif çamur modellerinde bu mekanizmanın etkisini göstermek için stokiyometrik bir sabit olarak kullanılmaktadır (Çokgör Ubay, 1997).

Y_H 'ın belirlenmesi için işletilen aerobik reaktörlerde zamana karşı oksijen tüketim hızındaki değişim izlenerek deney sırasında alınan numunelerde aynı anda çözülmüş KOİ ölçümleri de yapılarak elde edilen OTH ve KOİ profilleri yardımıyla dönüşüm oranı bulunmaktadır.

$$Y_H = 1 - \frac{\Delta CO_{\text{çoğ.}}}{\Delta KOI_{\text{çöz}}} \quad (4.5)$$

$\Delta CO_{\text{çoğ.}}$ = Kolay ayrışan substrat (S_s) ile Yavaş ayrışan sübstrattan (S_H) dolayı tüketilen oksijen konsantrasyonunu göstermektedir.

$\Delta KOI_{\text{çöz}}$ = Çözülmüş KOİ miktarı

EC₅₀ inhibisyon deneyleri ve sonuçları (ISO 8192)

Bu inhibisyon deneyleri respirometrik analiz metodu presibiyle gerçekleştirilmektedir. Diğer respirometrik analizlerde olduğu gibi kolay ayrışabilen sübstrat ortama eklendiğinde mikroorganizma bu organik maddeleri daha çabuk parçalayacağı için solunum aktivitesinde bir artış ve buna bağlı olarak oksijen tüketiminde de bir artış gözlenir. Ortama inhibitör veya toksik madde eklendiğinde ise OTH seviyelerinin düştüğü gözlenmektedir. Bu deneyde % inhibisyonun, oksijen tüketimi cinsinden hesaplanması için inhibitör içermeyen bir kontrol reaktörü ve istenilen konsantrasyonlarda inhibitör ile beslenmiş reaktörlerin verileri karşılaştırılır.

Bu deney yardımıyla elde edilen saf tyrosol inhibisyon değerleri Manotherm RA-1000 sürekli respirometre cihazı ile yapılan ölçümlerde karasu ve asesat ile beraber biyokütle üzerine beslenecek tyrosol konsantrasyonunun saptanmasında kullanılmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan inhibitör tyrosol (2-4-hydroxyphenyl-ethanol) 25 gr olarak Merck kimyasallarından (Cat No:5489959742) temin edilmiştir. Tyrosol istenilen konsantrasyonlarda distile suda çözülmek suretiyle çözelti halinde kullanılmıştır.

ISO 8192 metodunda EC₅₀ değeri, inhibitör madde konsantrasyonunun bakteri kültüründeki respirasyon hızını %50 düşürdüğü değer olarak belirtilmiştir.

Deneyisel çalışmada farklı inhibitör madde konsantrasyonları için OTH_{max} verileri ve kontrol çözeltisi içinde OTH_{max kontrol} verileri inhibisyon yüzdelerinin hesaplanması için bulunmuştur.

$$\% \text{İnhibisyon} = \frac{OTH_{\text{max}} - OTH_{\text{max kontrol}}}{OTH_{\text{max kontrol}}} \times 100 \quad (4.6)$$

İnhibisyon konsantrasyon deneylerinin bir fonksiyonu olarak hazırlanan inhibisyon eğrileri, inhibisyon yüzdeleri kullanılarak oluşturulmaktadır.

Bu çalışmada 2 farklı EC₅₀ inhibisyon (ISO 8192 metoduyla) deneyi yürütülmüştür.

ISO 8192 metoduyla gerçekleştirilen ilk set deney 500 mL hacimde 6 reaktörde gerçekleştirilmiş, reaktörlere aynı miktarda peptona alışıık biyokütle konulmuştur. Reaktörlerden biri kontrol reaktörü olarak seçilmiş ve sadece kolay ayrışabilen bilen sübstrat (bu deney için pepton) ile beslenmiştir, diğerleri ise pepton ve farklı konsantrasyonlarda saf tyrosol ile beslenmişlerdir. 30, 60, 90, 120, 180. dakikalarda reaktörden numuneler alınarak oksijen metre yardımıyla oksijen seviyeleri ölçülmüş ve bu değerler yardımıyla OTH verileri hesaplanmıştır. Deneyde ISO 8192 metoduna sadık kalınarak her reaktörde 1500 mg/L AKM değerinde biyokütle kullanılmış ve reaktörlere 480 mg/L KOİ içeriğine sahip pepton çözeltisi beslenmiş ayrıca kontrol haricindeki reaktörlere saf tyrosol inhibitör olarak eklenmiştir.

İlk deney kapsamında 5 farklı tyrosol konsantrasyonunda (1000, 2000, 3000, 3500, 4000 mg/L) çalışılmış ve bu çalışmaya ait sonuçlar Çizelge 4.4’de verilmiştir.

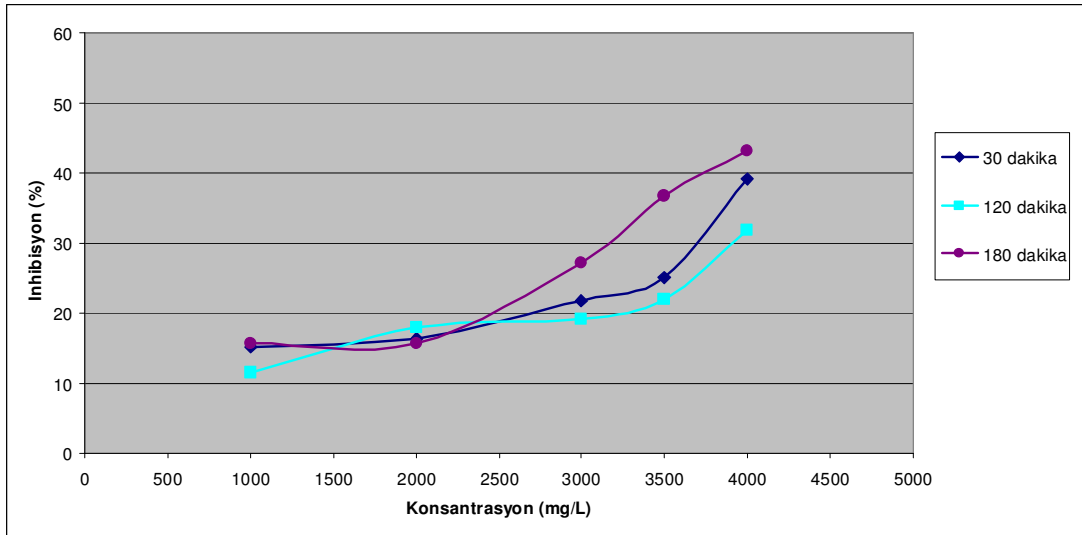
Çizelge 4.4: EC₅₀(I) inhibisyon deneyi zamana göre OTH ölçümleri

| Zaman (dakika) | OTH (mg/L.dakika) | | | | | |
|-------------------|-------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | Kontrol | Tyrosol (1000 mg/L) | Tyrosol (2000 mg/L) | Tyrosol (3000 mg/L) | Tyrosol (3500 mg/L) | Tyrosol (4000 mg/L) |
| 30 | 33,12 | 28,08 | 27,72 | 25,92 | 24,84 | 20,16 |
| 60 | 60,48 | 50,04 | 45 | 40,68 | 40,32 | 37,44 |
| 90 | 60,84 | 55,08 | 47,52 | 43,56 | 39,24 | 36,72 |
| 120 | 62,28 | 55,08 | 51,12 | 50,4 | 48,6 | 42,48 |
| 180 | 71,64 | 60,48 | 58,32 | 52,2 | 45,36 | 40,68 |

Çizelge 4.4’de verilen OTH sonuçları uyarınca elde edilen inhibisyon değerleri Çizelge 4.5’de verilmiş ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.5.: 1000, 2000, 3000, 3500, 4000 mg/L tyrosol beslenen reaktörlerde zamana karşı % inhibisyon değerleri

| İnhibitör Konsantrasyonu (mg/L) | Logaritma Konsantrasyon | % İnhibisyon Değerleri | | | | |
|---------------------------------------|----------------------------|------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|
| | | 30 dakika | 60 dakika | 90 dakika | 120 dakika | 180 dakika |
| 1000 | 3 | 0,15 | 0,17 | 0,095 | 0,11 | 0,14 |
| 2000 | 3,3 | 0,16 | 0,25 | 0,20 | 0,18 | 0,16 |
| 3000 | 3,47 | 0,22 | 0,32 | 0,28 | 0,19 | 0,27 |
| 3500 | 3,54 | 0,25 | 0,33 | 0,36 | 0,22 | 0,36 |
| 4000 | 3,60 | 0,39 | 0,38 | 0,40 | 0,32 | 0,43 |



Şekil 4.6: % İnhibisyonun logaritma konsantrasyon artışıyla değişim grafiği

Deneyde oksijen tüketim hızlarına bakıldığında en yüksek değerlerin kontrol reaktörüne ait olduğunu daha sonra sırasıyla 1000 mg/L, 2000 mg/L, 3000 mg/L, 3500 mg/L ve 4000 mg/L ye ait olduğu görülmektedir. Bu da tyrosolün inhibisyon etkisiyle mikroorganizmaların solunum aktivite değerinde bir azalmaya neden olduğunu göstermektedir. Şekil 4.6'da ise tyrosolün % inhibisyonunun konsantrasyonun artışıyla arttığı görülmektedir. 2000 mg/L tyrosol ile ancak %20 mertebelerinde inhibisyon gözlenirken 4000 mg/L tyrosol ile %43 seviyelerinde inhibisyon saptanmıştır.

Bu deneyde % 50 inhibisyonun görüldüğü tyrosol konsantrasyonunun 4000-5000 mg/L aralığında olduğu düşünülmektedir, ancak deneyde maksimum 4000 mg/L tyrosol kullanıldığından deneyin bu konsantrasyonları kapsayacak şekilde tekrarlanması gerektiğine karar verilmiştir.

İkinci EC₅₀ deneyinde ise 2000, 4000, 6000 mg/L saf tyrosol konsantrasyonları ile çalışılmış ve böylelikle %50 inhibisyon gözlenebilmiştir. İlk deneyde olduğu gibi 500 ml'lik reaktörlerde peptona alışmış biyokütle kullanılmış ve eklenen tyrosol konsantrasyonları haricinde diğer şartlar ilk deneyle aynı tutulmuştur. İkinci EC₅₀ çalışmasında elde edilen sonuçlar Çizelge 4.6 ve 4.7'da verilmektedir.

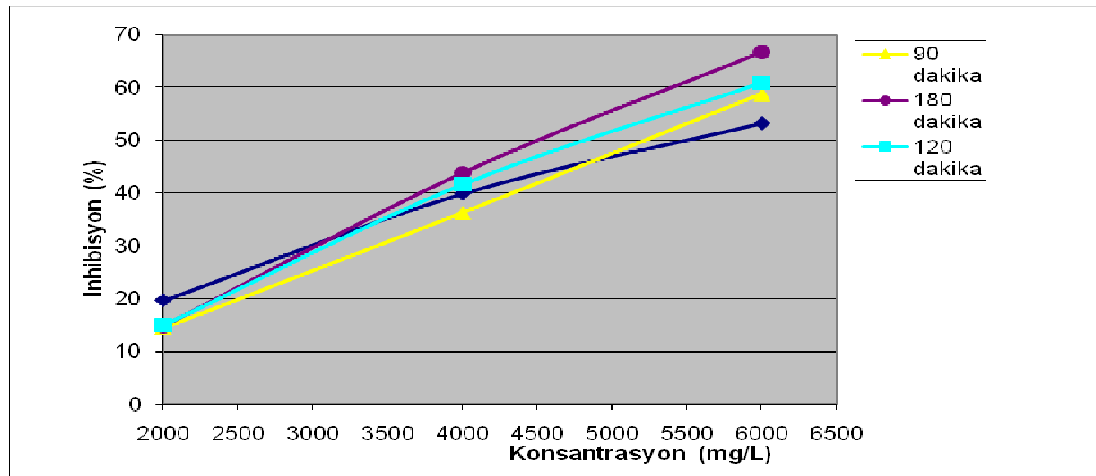
Çizelge 4.6: EC₅₀ (II) inhibisyon deneyi zamana göre OTH ölçümleri

| Zaman (dakika) | OTH(mg/L.dakika) | | | |
|----------------|------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | Kontrol | Tyrosol (2000 mg/L) | Tyrosol (4000 mg/L) | Tyrosol (6000 mg/L) |
| 30 | 62,28 | 50,04 | 37,44 | 29,16 |
| 60 | 62,64 | 52,56 | 38,88 | 27,36 |
| 90 | 57,6 | 49,32 | 36,72 | 23,76 |
| 120 | 57,9 | 49,32 | 33,84 | 22,68 |
| 180 | 58,32 | 49,68 | 32,76 | 19,44 |

Çizelge 4.7: 2000, 4000, 6000 mg/L tyrosol beslenen reaktörlerde zamana karşı % inhibisyon değerleri

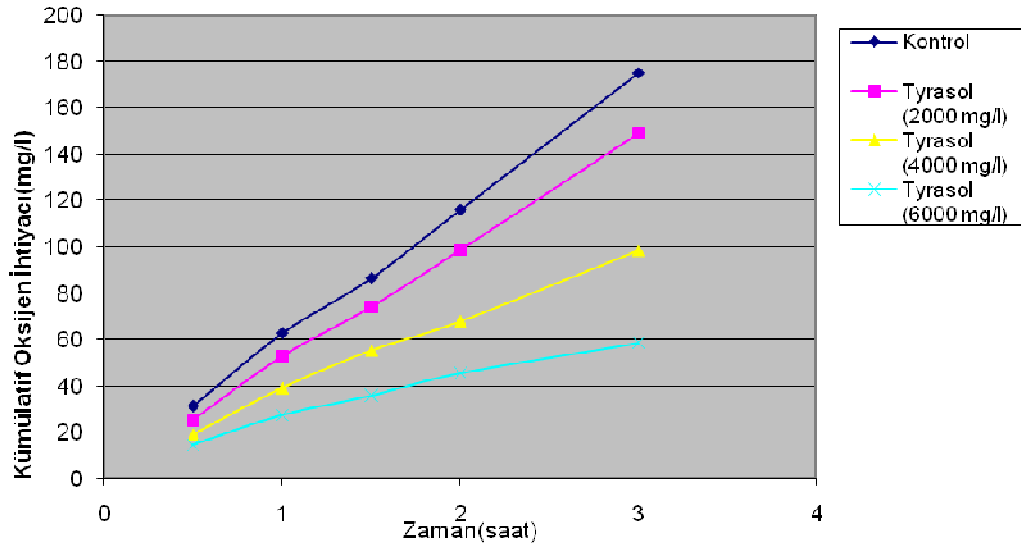
| İnhibitör Konsantrasyonu (mg/L) | Logaritma Konsantrasyon | % İnhibisyon Değerleri | | | | |
|---------------------------------|-------------------------|------------------------|-----------|-----------|------------|------------|
| | | 30 dakika | 60 dakika | 90 dakika | 120 dakika | 180 dakika |
| 2000 | 3,30 | 0,19 | 0,16 | 0,14 | 0,15 | 0,15 |
| 4000 | 3,60 | 0,39 | 0,37 | 0,36 | 0,41 | 0,44 |
| 6000 | 3,78 | 0,53 | 0,56 | 0,58 | 0,60 | 0,67 |

Çizelge 4.7’de verilen % inhibisyon değerlerine ait grafik Şekil 4.7’de verilmektedir. Şekil 4.7’de verilen %50 inhibisyon değeri 5400 mg/L tyrosol konsantrasyonu olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu EC₅₀ değeri ilk EC₅₀ deneyinde saptanan değerler ile karşılaştırıldığında 2000 mg/L tyrosol konsantrasyonunda ortalama %15-20 inhibisyon, 4000 mg/L tyrosol konsantrasyonda da en çok %43 inhibisyon saptanmış, her iki deney birbirini kanıtlar nitelikte olmakla beraber çalışmanın tekrarlanabilirliği de ortaya konmuştur.



Şekil 4.7: % İnhibisyonun logaritma konsantrasyon artışıyla değişim grafiği

Ayrıca Şekil 4.8’de verilen kümülatif oksijen tüketim değerleri de en fazla oksijen tüketiminin kontrol reaktöründe gözlemlendiğini, 6000 mg/L saf tyrosol ile beslenen reaktörde ise inhibisyon dolayısıyla mikroorganizmaların 3 saat süresince kontrol reaktöründe tüketilen oksijen miktarının ancak 1/3’ü oranında oksijen tükettiğini göstermektedir.



Şekil 4.8: Kümülatif oksijen tüketimi zamanla değişim grafiği

Elde edilen bu konsantrasyonlar ve inhibisyon etkileri gözönüne alınarak ve literatür verilerinden hareketle karasuyun içerisindeki tyrosol konsantrasyonları da incelenerek respirometrik deneylerde kullanılan tyrosol konsantrasyonları belirlenmiştir.

Respirometre ile gerçekleştirilen deneysel çalışmalar

Respirometrik analizler, işletilen 2 farklı çamur yaşındaki aerobik doldur-boşalt tip reaktörden alınan biyokütle üzerine sadece karasu ve karasu ile birlikte tyrosol beslenerek gerçekleştirilmiştir. Respirometrik analizlerde ISO 8192 metoduyla yürütülen inhibisyon deneyleri ışığında seçilen 2 farklı tyrosol konsantrasyonu (2000 ve 4000 mg/L) kullanılmıştır. Ayrıca asetat ile yürütülen respirometrik çalışmalarda, aklimasyon reaktörlerinden alınan biyokütle üzerine kolay ayrışabilen substrat olarak sadece asetat ve asetat ile beraber 2 farklı konsantrasyonda (2000 ve 4000 mg/L) tyrosol beslenmesi gerçekleştirilmiştir. Bu deneylere ilave olarak biyokütle üzerine sadece 1000 mg/L tyrosol eklendiği bir set analiz de yürütülmüştür.

Bu deneylerde amaçlanan karasudaki fenolik maddeleri temsil etmek üzere spesifik model kirletici olarak seçilen tyrosolün biyolojik süreçler üzerindeki inhibisyon etkisinin respirometrik ölçümlerle ortaya konulmasıdır.

Karasu beslemesi ile yürütülen çalışmalar

Respirometrik ölçümler yapılmak üzere çamur yaşı 10 olarak işletilen aerobik reaktördeki 2330 mg/L VSS'lik biyokütle alınarak Manotherm RA-1000 respirometre cihazının hücrelerine konulmuş, havalandırılmış ve üzerine 1397 mg/L KOİ içeren karasu numunesi, nitrifikasyon inhibitörü, çözelti A ve B ilave edilerek 2 litrelik hacimde oksijen tüketim hızları ölçülmüştür. Elde edilen veriler ile zamana karşı OTH grafiği çizilmiştir. Deney süresince atıksu eklemesi öncesinde ve atıksu eklendikten sonraki 5, 10, 15, 30, 60, 120. dakikalarda ve deney süresi sonunda reaktörden KOİ numuneleri alınmak suretiyle Y_H parametresinin hesaplanması amaçlanmıştır.

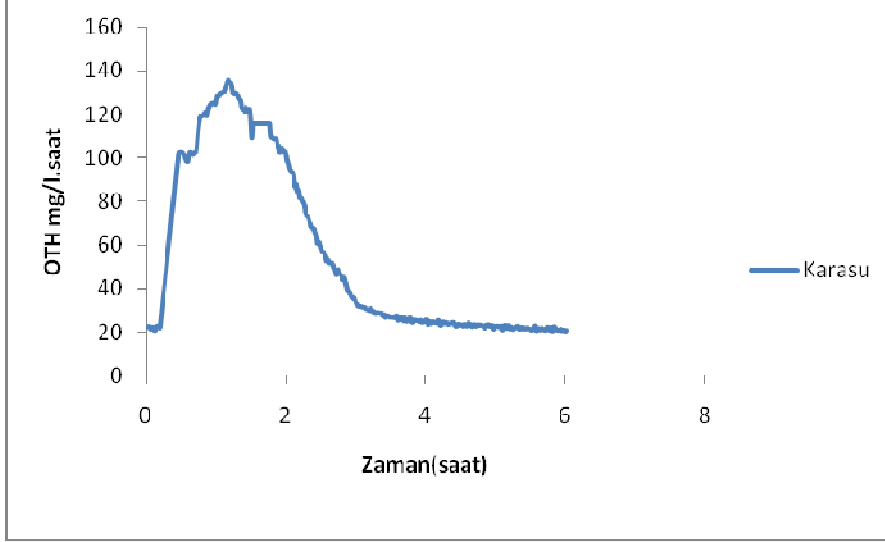
Bu çalışma aynı koşullarda karasu numunesi ile birlikte 2000 ve 4000 mg/L tyrosol beslemesi yapılarak tekrarlanmış ve 2 farklı OTH ölçümü daha elde edilmiştir.

Benzer bir deneysel çalışma çamur yaşı 8 gün olan aklimasyon reaktöründen alınan çamur kullanılarak da gerçekleştirilmiştir.

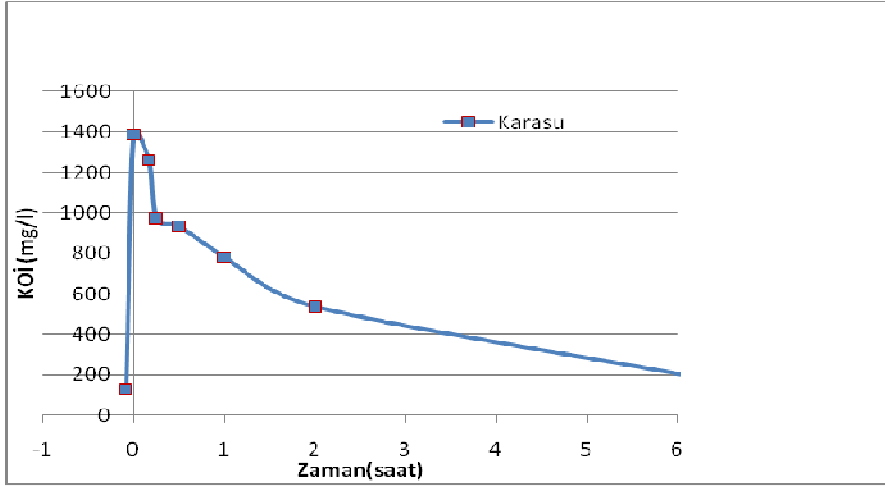
Ayrıca üçüncü bir grup çalışma karasu yerine asetat kullanılarak yürütülmüştür. Yapılan respirometrik çalışmalar sonucunda elde edilen veriler sunulmuştur.

Karasu (Set 1)

Deneyde 10 çamur yaşına göre işletilen reaktörden alınan 2330 mgUAKM/L biyokütle üzerine 1397 mg/L KOİ değerinde karasu beslenerek, respirometre yardımıyla sürekli olarak reaktöre giren ve çıkan oksijen miktarı ölçülmüş ve Şekil 4.9'daki OTH'ın zamana karşı değişim grafiği elde edilmiştir. Reaktöre karasu beslendikten 2,5 saat sonra oksijen tüketim hızında düşüş gözlenmiş, beslemeden 6 saat sonra deney başlangıcındaki içsel solunum seviyesine gelindiği gözlenmiştir. Reaktörden alınan çözünmüş KOİ numuneleri yardımıyla oluşturulan KOİ profili (Şekil 4.10) ve OTH profili Y_H parametresinin belirlenmesinde denklem 4.5'teki gibi kullanılmıştır. OTH profilinden deney süresince karasuyun ayrışması için 302 mg/L oksijen tüketimi ve buna karşılık 1234 mg/L süzölmüş KOİ azalması olduğu belirlenmiştir. Karasu için heterotrofik dönüşüm oranı, $Y_H = 0,75 \text{ gKOİ/gKOİ}$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.9: Karasu ile beslenmiş reaktördeki OTH grafiği

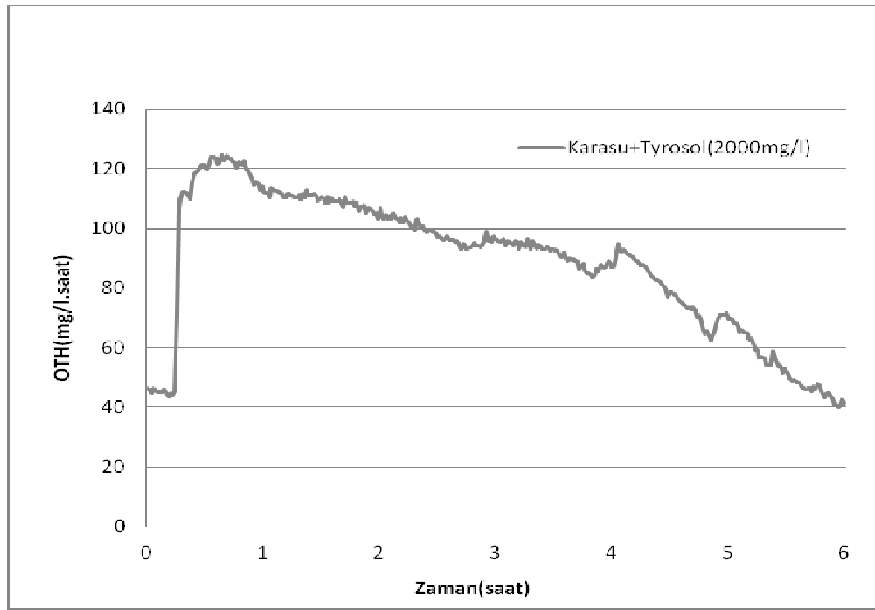


Şekil 4.10: Karasu ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği

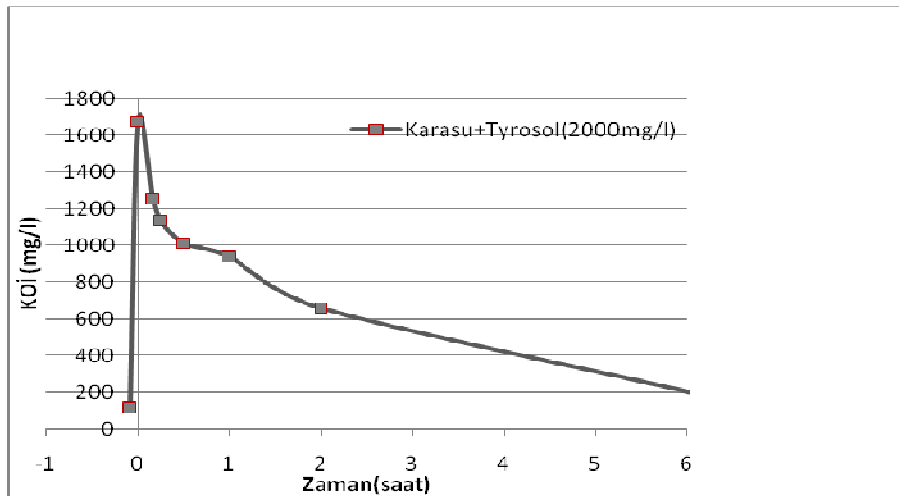
Karasu +Tyrosol (2000mg/L) (Set 2)

Çamur yaşı 10 olan reaktörden alınan 2330 mgUAKM/L biyokütle üzerine 1397 mg/L KOİ'lik karasu ile 2000 mg/L konsantrasyona sahip tyrosol beraber beslenmiş ve oksijen tüketim hızı izlemiştir. Şekil 4.11'de sübstrat ilavesiyle artan oksijen tüketim hızında zamanla ani düşüş görülmemiş, OTH eğrisinin yavaş yavaş azalarak 6 saat sonunda başlangıçtaki içsel solunum seviyesine geldiği gözlenmiştir. Bu OTH profilinden deney sırasında 390 mg/L oksijen tüketimi olduğu hesaplanmıştır. Şekil 4.12'de deneyde gözlenen süzölmüş KOİ profili sunulmaktadır. Şekil 4.12'den de görüldüğü üzere deneyde süzölmüş KOİ 1542 mg/L azalmıştır. KOİ ve OTH sonuçları kullanılarak heterotrofik dönüşüm oranı, $Y_H = 0,75 \text{ gKOİ/gKOİ}$ olarak hesaplanmıştır.

Karasu numunesi ile 2000 mg/L tyrosolün birlikte test edildiği bu deney setinde hesaplanan heterotrofik dönüşüm oranının ($Y_H = 0,75 \text{ gKOİ/gKOİ}$), sadece karasu eklenerek yürütülen deneyde elde edilen heterotrofik dönüşüm oranı ile aynı olması, karasu numunesinin ayrışması sırasında bir miktar tyrosolün de ayrıştığını göstermektedir. Bu sonuç, sadece karasu için 302 mg/L oksijen tüketimi gözlenirken 2000 mg/L tyrosol eklendiğinde oksijen tüketiminin 427 mg/L'ye çıkması ve karasu için giderilen KOİ'den 308 mg/L daha fazla KOİ giderilmesi sonuçları ile de desteklenmektedir. Burada tyrosolün ayrışması için tüketilen oksijen miktarı modelleme çalışmaları sonucunda 251 mg/L olarak hesaplanmıştır.



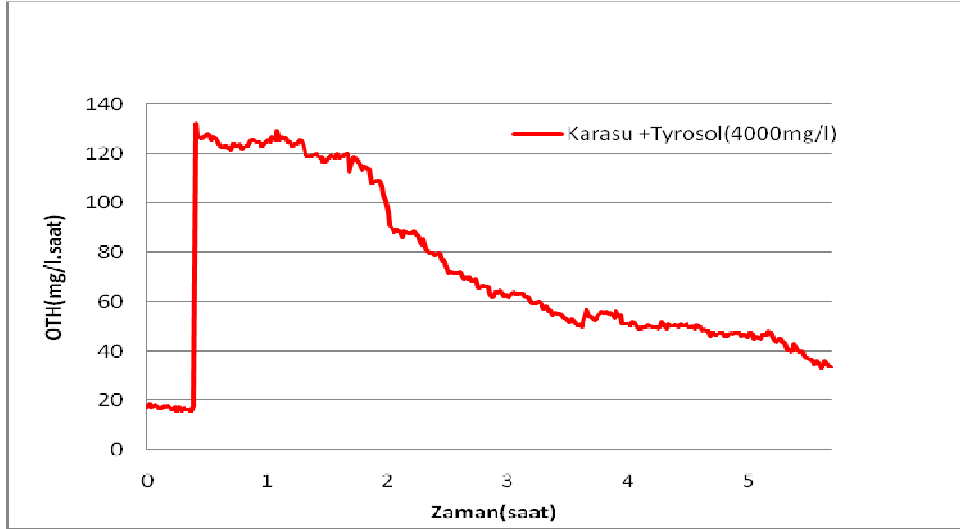
Şekil 4.11: Karasu+ tyrosol (2000mg/L) ile beslenmiş reaktördeki OTH grafiği



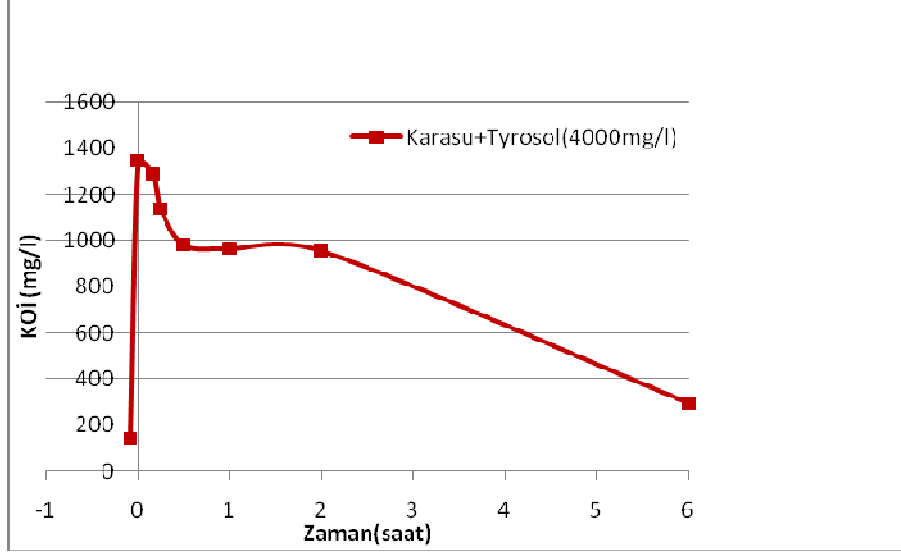
Şekil 4.12: Karasu + tyrosol (2000mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği

Karasu +Tyrosol (4000mg/L) (Set 3)

Set 1 ve Set 2’de kullanılan 2330 mgUAKM/L’lik biyokütle üzerine 1397 mg/L KOİ içeriğine sahip karasu ile birlikte 4000 mg/L tyrosol beslenmiştir. Şekil 4.11’de verilen OTH profilinde biyokütle beslendikten 2 saat sonra oksijen tüketim hızında bir düşüş görülmektedir. Beslemeden 6,5 saat sonra deneye son verilmek zorunda kalıldığı noktada oksijen tüketim hızının henüz deney başlangıcındaki içsel solunum seviyelerine ulaşmadığı gözlenmiştir. Deney süresince, toplam 505 mg/L oksijen tüketimi ve buna karşılık 1047 mg/L KOİ giderimi olduğu belirlenmiş ve heterotrofik dönüşüm oranı, $Y_H = 0,53 \text{ gKOİ/gKOİ}$ olarak hesaplanmıştır. Burada ise tyrosolün ayrışması için tüketilen oksijen miktarı 349mg/L olarak hesaplanmıştır.



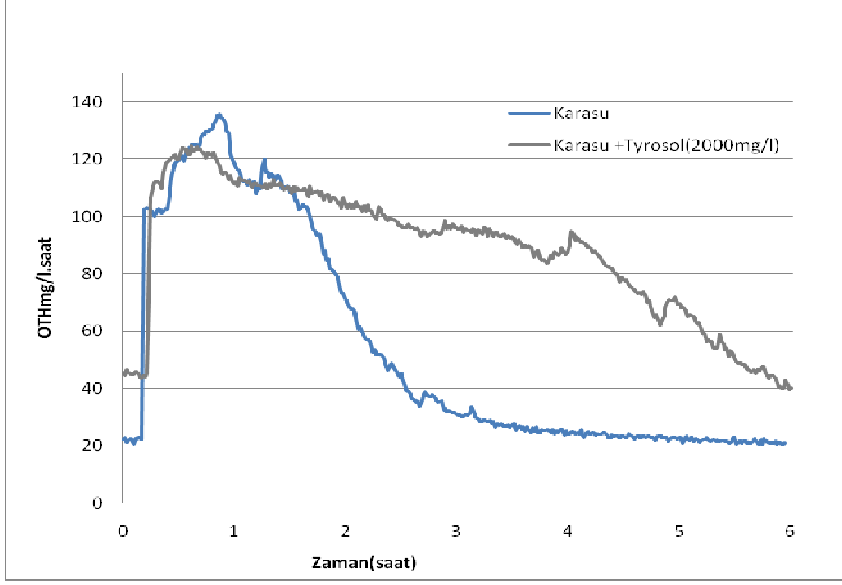
Şekil 4.13: Karasu + tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği



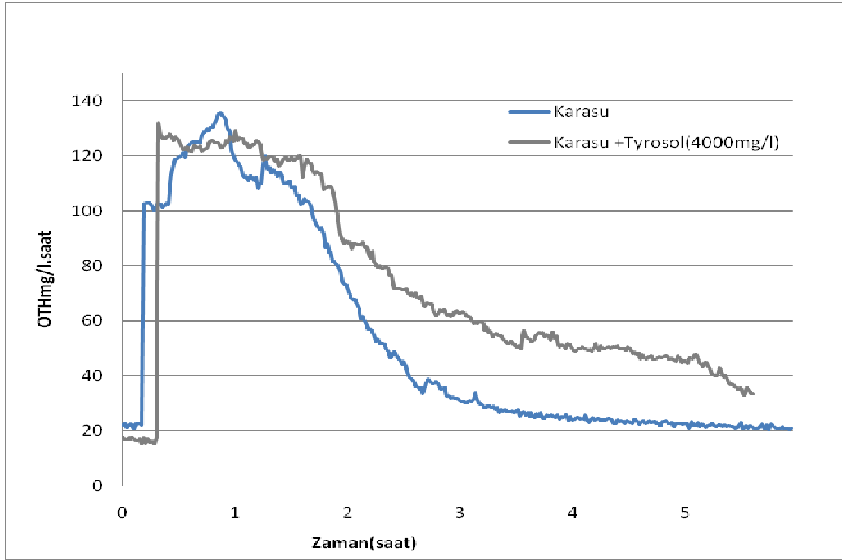
Şekil 4.14: Karasu + tyrosol (4000mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği

Şekil 4.13’de verilen OTH sonucu ve henüz deney tamamlanmamış olmasına rağmen 6,5 saatlik süreç için hesaplanmış olan düşük Y_H değeri, deneyde biyolojik ayrışmanın hem yavaş hem de enerji tüketimi bakımından verimsiz olduğunu göstermektedir. Bu sonuç, KOİ giderindeki azalma da göz önüne alındığında 4000 mg/L tyrosol eklenmesi durumunda belirgin bir inhibisyon etkisi olduğunu göstermektedir.

Maksimum spesifik heterotrofik çoğalma hızı, μ_H ve sübstrat yarı doyumluk katsayısı, K_S parametreleri heterotrofik biyokütlenin kolay ayrışabilen substrat üzerindeki çoğalmasını ifade eden kinetik katsayılarıdır. Şekil 4.15’de verilen deney sonucundan görüldüğü üzere, karasu ile birlikte tyrosol (2000 mg/L) beslendiğinde, karasu ile beslenen biyokütlenin oksijen tüketim hızı 2,5 saat sonunda aniden düşerken, karasu + tyrosol (2000 mg/L) ile beslenen biyokütlenin oksijen tüketim hızının daha yavaş bir düşüş sergilediğini buna dayanarak tyrosolün inhibisyon etkisiyle kolay ayrışabilen substrat üzerinden büyümeyi etkilediğini söylemek mümkün olabilir. Şekil 4.16’da karasu + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenen biyokütlenin oksijen tüketim hızlarının oluşturduğu eğri sonucu 6,5 saat sonunda biyokütlenin oksijen tüketim hızının içsel solunum seviyesine gelmediği görülmekte, buna dayanarak tyrosolün etkisiyle yavaş ayrışabilen sübstratın hidrolizinin de yavaşladığı düşünülmektedir.

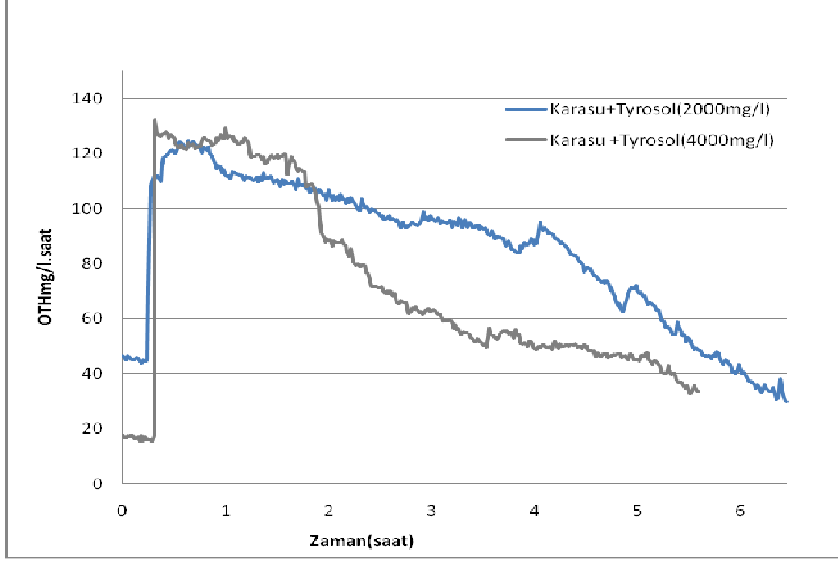


Şekil 4.15: Karasu ve karasu + tyrosol (2000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği



Şekil 4.16: Karasu ve karasu + tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği

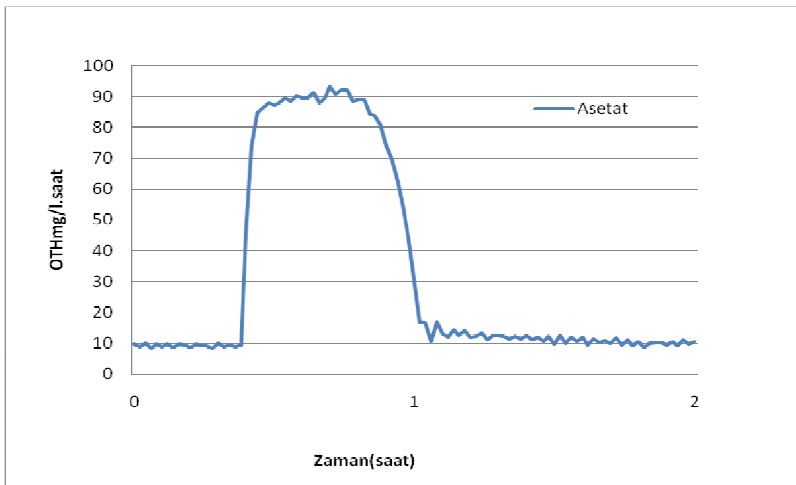
Şekil 4.17’de iki farklı konsantrasyonda karasuyla beraber beslenen tyrosol karşılaştırılırsa, 4000 mg/L tyrosol beslendiğinde yani beslenen tyrosol konsantrasyonu artığında 2. saatin sonunda OTH seviyesinin düştüğü ve bunun yavaş ayırışan sübstratın hidrolizinin yavaşlaması sonucu olduğu görülmektedir. Karasu + tyrosol (2000 mg/L) beslenmiş biyokütle büyüme 6-7 saat civarında içsel solunum düzeyine ulaşırken, karasu + tyrosol (4000 mg/L) beslenen biyokütle 6,5 saat sonra hala OTH seviyesinin içsel solunum düzeyinin üzerinde olduğu ve çoğalma prosesinin devam ettiği saptanmıştır.



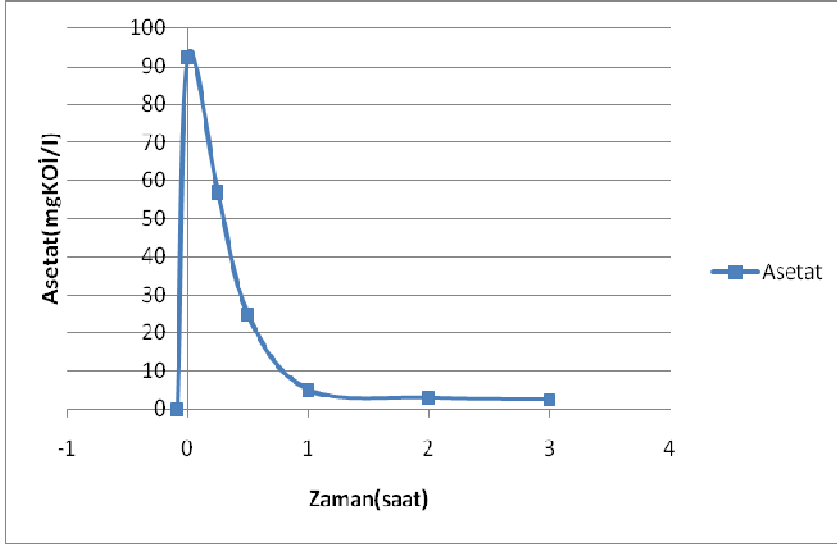
Şekil 4.17: Karasu + tyrosol (2000 mg/L) ve karasu + tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği

Asetat (Set 6)

Asetat ile yürütülen deney setlerinde çamur yaşı 8 olan reaktörden alınan biyokütle üzerine kolay ayrışabilir bir sübstrat olan asetat ile 2000 mg/L ve 4000 mg/L tyrosol beslenmesi ile gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde 1260 mgUAKM/L'lik biyokütle üzerine 100 mg/L KOİ içeren asetat beslenmiştir. Şekil 4.23'de biyokütlenin kolay ayrışabilir sübstrat üzerinde çoğalmasının yaklaşık 1 saat sürdüğü görülmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.24'de verilen asetat ölçüm sonuçları da asetatın tamamının 1 saat sonunda tükendiğini göstermektedir.



Şekil 4.23: Asetat beslenmiş reaktördeki OTH grafiği

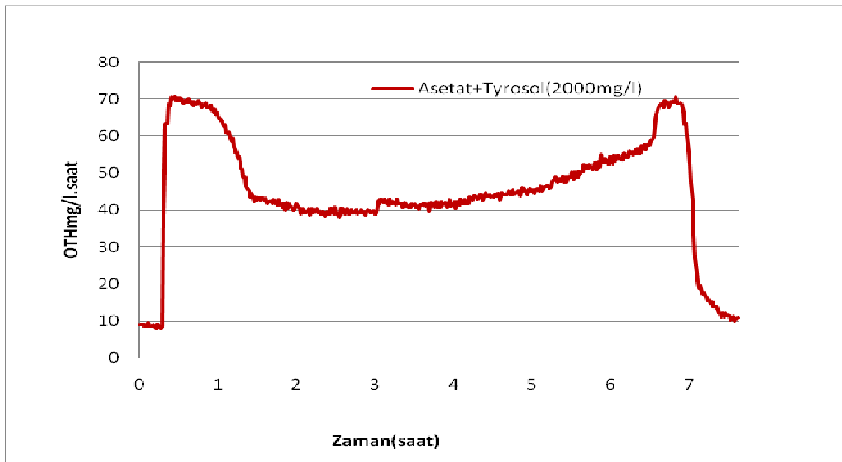


Şekil 4.24: Asetat beslenmiş reaktördeki asetat ölçüm grafiği

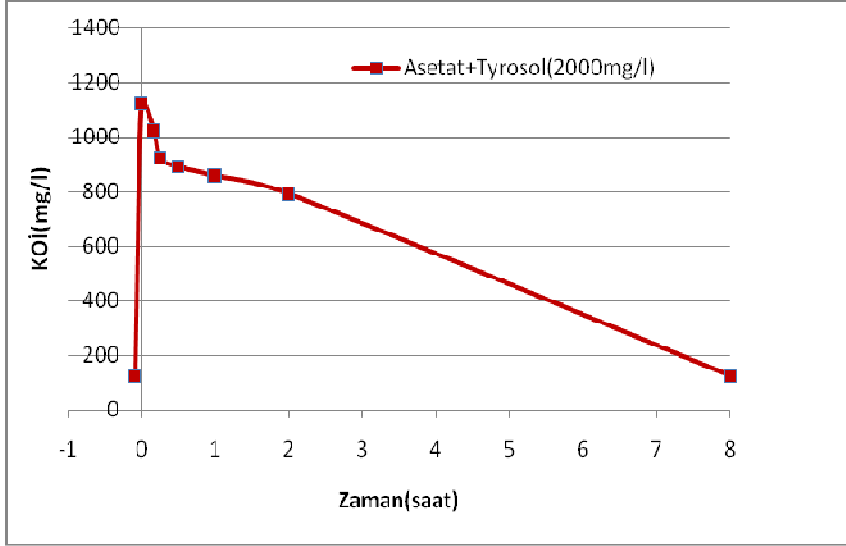
Asetat ile yürütülen deneyde asetat üzerinde çoğalma için tüketilen oksijen miktarının 37 mg/l olduğu belirlenmiştir. Bu sonuç uyarınca asetat için heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H , 0.63 gKOİ/gKOİ olarak hesaplanmıştır.

Asetat +Tyrosol(2000mg/L) (Set 7)

1260 mgUAKM/L'lik biyokütle üzerine 100 mg/L KOİ içeren asetat ve tyrosol (2000 mg/L) beslenmiştir. Şekil 4.25'de kolay ayrışan sübstrat üzerinde çoğalmanın oksijen tüketim hızındanki ani düşüşün görüldüğü 1,3 saat civarında tamamlandığı söylenebilir. Biyokütlenin oksijen tüketim hızının içsel solunum seviyesine gelmesi 8 saat sürmüştür. Deney süresince alınan numunelerde gözlenen KOİ giderimi Şekil 4.26'da verilmiştir.



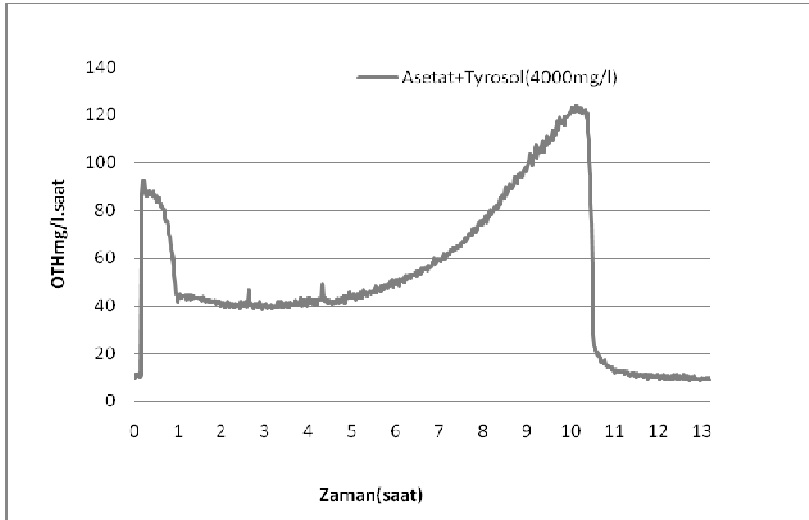
Şekil 4.25: Asetat ve tyrosol (2000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği



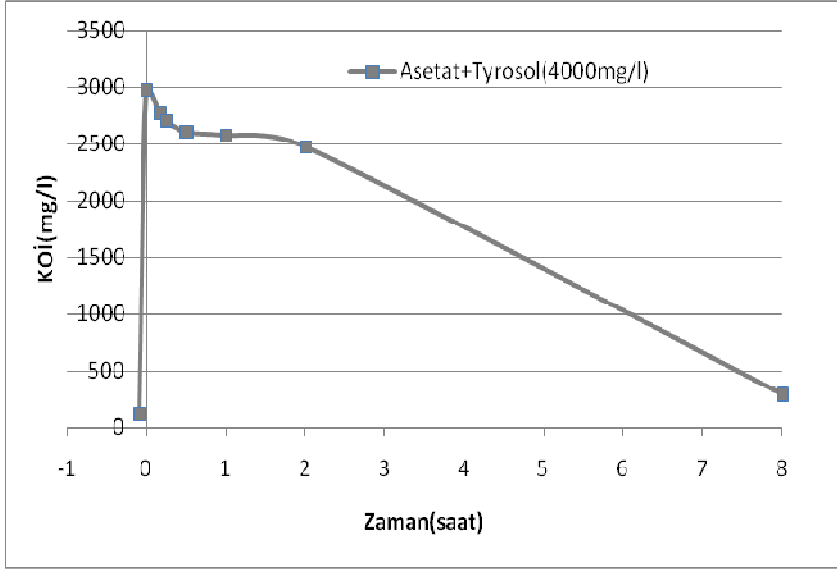
Şekil 4.26: Asetat + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği

Asetat +Tyrosol (4000 mg/L) (Set 8)

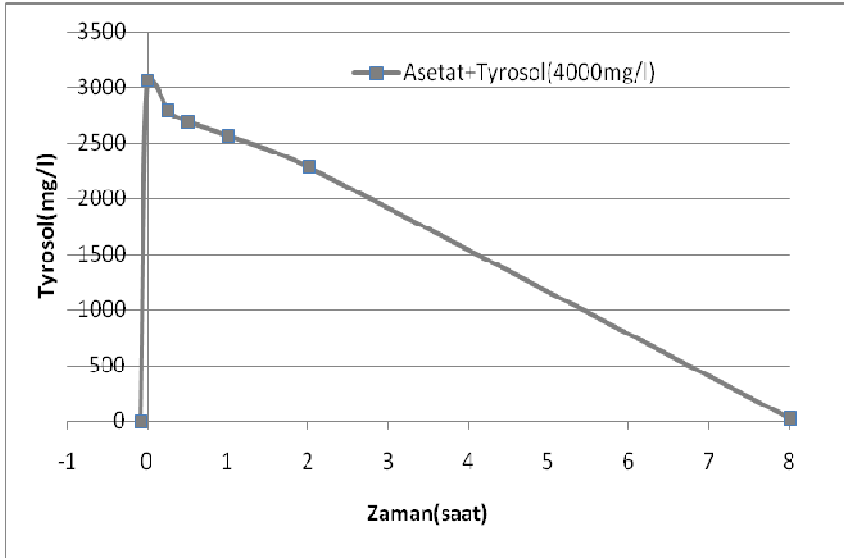
1260 mgUAKM/L'lik biyokütle üzerine 100 mg/LKOİ içeren asetat ve tyrosol (4000 mg/L) beslenmiştir. Elde edilen OTH Grafiği Şekil 4.27'de verilmiştir. OTH verileri değerlendirildiğinde asetat üzerindeki çoğalmanın 1 saat süresinde tamamlandığı ve tüm ayrışabilir KOİ'nin tüketilmesinin 10,5 saat sonunda gerçekleştiği görülmektedir. Deneyde elde edilen KOİ verileri Şekil 4.28'de verilmektedir.



Şekil 4.27: Asetat ve tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği

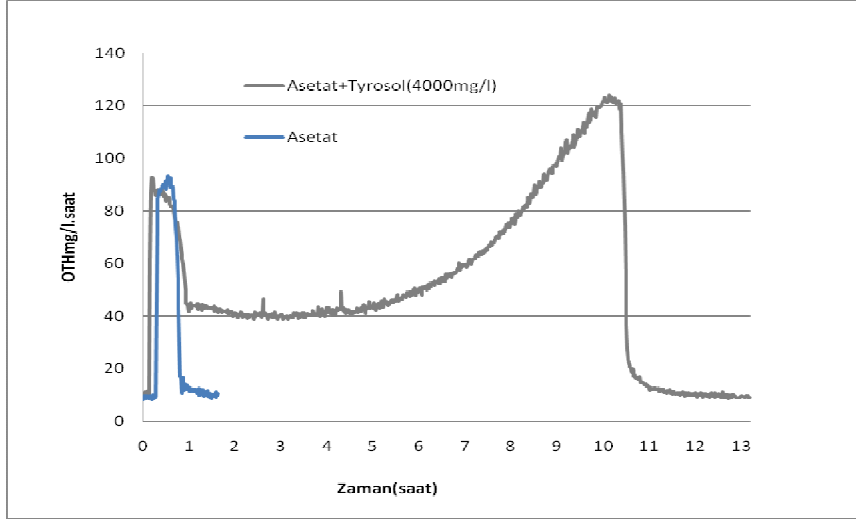


Şekil 4.28: Asetat + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenmiş reaktördeki KOİ grafiği

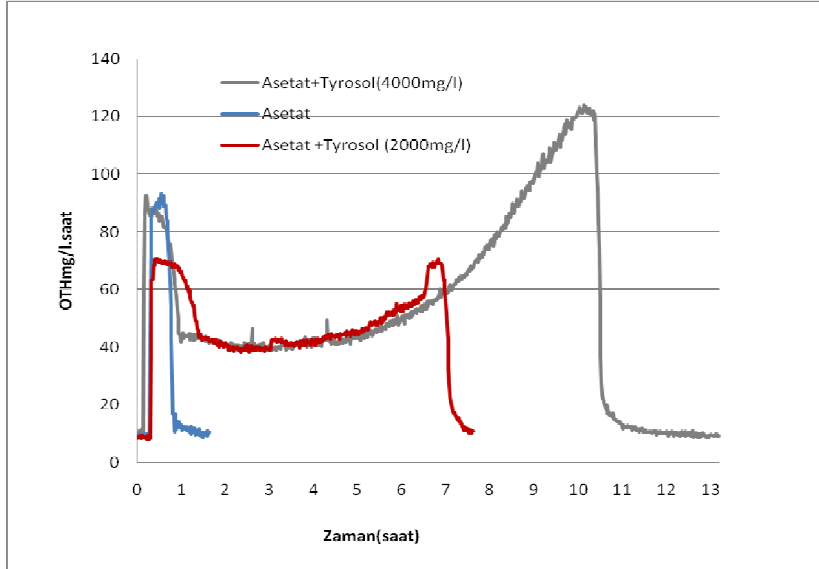


Şekil 4.29: Karasu + tyrosol (4000 mg/L) ile beslenmiş reaktördeki tyrosol grafiği

Şekil 4.30'da sadece asetat beslenen ve asetat + 4000 mg/L tyrosol eklenen deney setlerine ait OTH grafikleri karşılaştırmalı olarak sunulmuştur. Bu grafikten de görüldüğü üzere tyrosol eklenmesi ile asetat üzerindeki çoğalma bir miktar daha uzun sürede gerçekleşmektedir. Benzer şekilde Şekil 4.31'de asetat ve 2000 ve 4000 mg/L tyrosol eklemeleri ile gerçekleştirilen 3 deney setine ait OTH sonuçları verilmiştir. Bu grafikten görüldüğü üzere, tyrosol eklenen deneylerde asetat üzerindeki çoğalma tamamlandıktan sonra eklenen tyrosolün de belli bir oranda ayrışması için oksijen tüketimi olduğu gözlenmiştir.



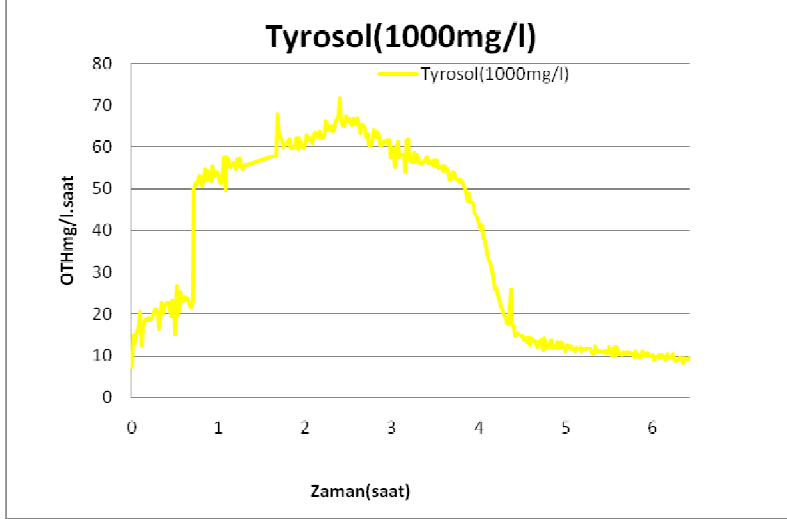
Şekil 4.30: Asetat ve asetat ve tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği



Şekil 4.31: Asetat, asetat ve tyrosol (2000 mg/L) ve asetat ve tyrosol (4000 mg/L) beslenmiş reaktörlerdeki OTH grafiği

Tyrosol (1000 mg/L) (Set 9)

Asetata ilave olarak tyrosol eklenmesinin yanı sıra 1260 mgUAKM/L'lik biyokütle üzerine sadece 1000 mg/L tyrosol beslenerek de bir set respirometrik çalışma yapılmıştır. Bu deney sonucu elde edilen OTH grafiği Şekil 4.32'de verilmektedir.



Şekil 4.32: Tyrosol (1000 mg/L) beslenmiş reaktördeki OTH grafiği

Şekil 4.32’de verilen grafikten görüldüğü üzere 1000 mg/l tyrosolün ayrışması için 3 saat süresince 160 mg/l oksijen tüketimi gözlenmiştir. Bu sonuç uyarınca tek başına tyrosol eklendiğinde heterotrofik dönüşüm oranı, Y_H , 0.78 gKOİ/gKOİ olarak belirlenmiştir.

4.3. Modelleme Çalışmaları

Modelleme, atıksu arıtma sistemlerinin dizaynında vazgeçilmez bir unsurdur. Biyolojik arıtma sistemlerinde modelleme çalışmaları, organik madde gideriminden, nitrifikasyona, azot giderim mekanizmalarının incelenmesine kadar birçok konuya değinmektedir.

Bu çalışma kapsamında ise biyokütle üzerine karasu ve karasu ile tyrosol eklenmesi, asetat ve asetat ile birlikte iki farklı konsantrasyonda farklı konsantrasyonda (2000 ve 4000 mg/L) tyrosol eklenmesi ile yürütülen deneysel çalışmalarda elde edilen OTH sonuçları kullanılarak Aquasim bilgisayar programı (Reichert ve diğ., 1998) ile model simülasyonları gerçekleştirilmiştir. Modelleme çalışmaları kapsamında ayrıca biyokütle üzerine asetat, asetat-tyrosol karışımları ve sadece 1000 mg/L tyrosol eklendiği deneyde elde edilen OTH sonuçları da değerlendirilmiştir.

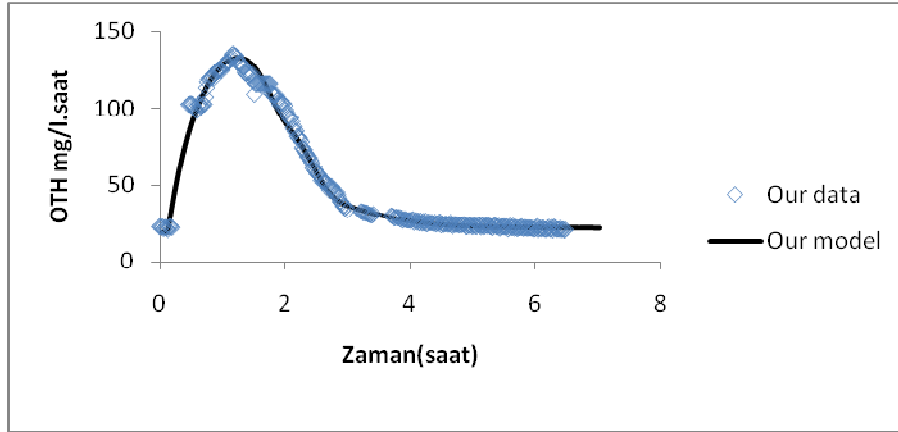
Deneysel çalışmalar sonucu elde edilen OTH profilleri değerlendirildiğinde, karasu ile yapılan modellemelerde karasuyun kolay ayrışabilen kısmı üzerinden çoğalma olduğu, bunun yanı sıra hem karasuyun yavaş ayrışabilir kısmının hidrolizi ve tyrosolün hidrolizi sonucu oluşan yeni kolay ayrışabilir sübstrat üzerinden ikinci bir çoğalma gerçekleştiği belirlenmiştir. Asetat ile yürütülen çalışmalarda ise deney

başlangıcında asetat üzerinde çoğalma olduğu, zaman ilerledikçe tyrosolün hidroliz olması ile oluşan yeni kolay ayrışabilir sübstrat üzerinde ikinci bir çoğalma prosesinin gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu gözlemler ışığında, karasu-tyrosol sistemi model matrisi Çizelge 4.8’de, asetat-tyrosol beslenen aktif çamur sisteminde gerçekleşen biyokimyasal süreçler Çizelge 4.10’da verildiği gibi tanımlanmıştır.

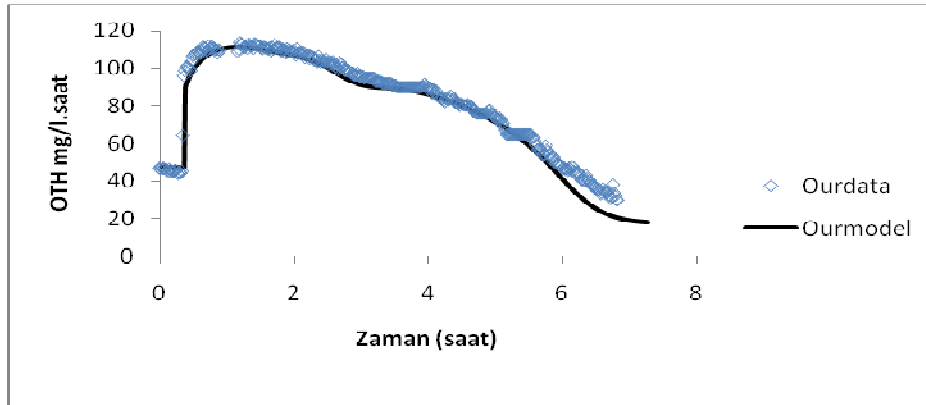
Çizelge 4.8: Karasu-Tyrosol Sistemi Model Matrisi

| Bileşen | S _O (O ₂) | S _S (KOİ) | S _{S,Tyr} (KOİ) | S _P (KOİ) | S _H (KOİ) | X _S (KOİ) | X _{S,Tyr} (KOİ) | X _H (hücre KOİ) | X _P (KOİ) | Proses Hızı |
|--|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------|--|
| Karasudaki kolay ayrışabilir KOİ (S _S) üzerinde çoğalma | $-\frac{1-Y_H}{Y_H}$ | $-\frac{1}{Y_H}$ | | | | | | 1 | | $\hat{\mu}_H \frac{S_S}{K_S \cdot \left[1 + \frac{I}{K_{Igro}} \right] + S_S} X_H$ |
| Karasudaki yavaş ayrışabilir KOİ fraksiyonunun (S _H) Hidrolizi | | 1 | | | -1 | | | | | $\left[\frac{K_I}{(K_I + I)} \right] \cdot k_{HS} \frac{(S_H/X_H)}{K_{XS} + (S_H/X_H)} X_H$ |
| Karasudaki yavaş ayrışabilir KOİ fraksiyonunun (X _S) Hidrolizi | | 1 | | | | -1 | | | | $\left[\frac{K_I}{(K_I + I)} \right] \cdot k_H \frac{(X_S/X_H)}{K_X + (X_S/X_H)} X_H$ |
| Tyrosolün Hidrolizi | | | 1 | | | | -1 | | | $\left[\frac{K_I}{(K_I + I)} \right] \cdot k_{H,Tyr} \frac{(X_{S,Tyr}/X_H)}{K_{X,Tyr} + (X_{S,Tyr}/X_H)} X_H$ |
| Tyrosol üzerinde çoğalma | $-\frac{1-Y_{H,Tyr}}{Y_{H,Tyr}}$ | | $-\frac{1}{Y_{H,Tyr}}$ | | | | | 1 | | $\hat{\mu}_{H,Tyr} \frac{S_{S,Tyr}}{K_{S,Tyr} + S_{S,Tyr}} X_H$ |
| İçsel Solunum | $-(1-f_{ES}-f_{EX})$ | | | | f _{ES} | | | | f _{EX} | b _H · X _H |

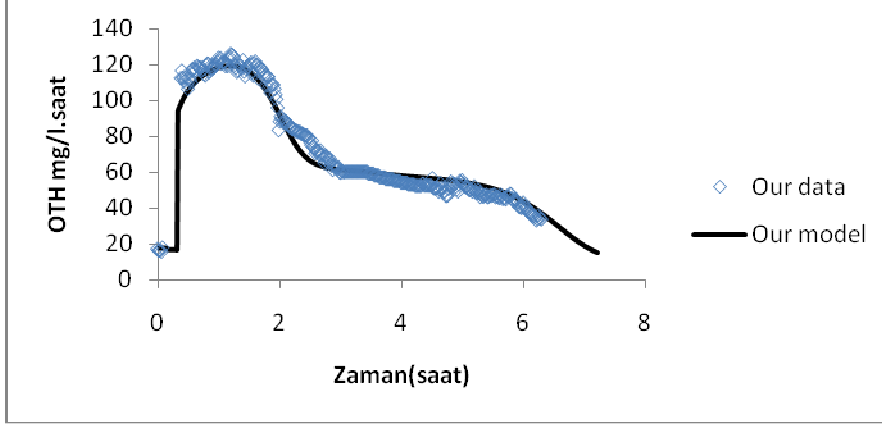
Çizelge 4.8’de de görüldüğü üzere oluşturulan biyokimyasal model matrisinde, hem karasuyun kolay ayrışabilir kısmı hem de karasuyun yavaş ayrışabilir kısmının hidrolizi sonucu oluşan kolay ayrışabilir sübstat üzerinde çoğalma gerçekleşmekte bunun yanı sıra tyrosolün hidrolizi sonucu oluşan ayrışabilir kısım üzerinden çoğalma gerçekleşmektedir. Tyrosol üzerindeki çoğalma karasuyun kolay ayrışabilir kısmının üzerindeki çoğalma ile yarışma halinde olup karasu üzerinde çoğalma prosesinin yarı doygunluk katsayısını (K_s) etkilemektedir. Sistemde yüksek konsantrasyonlarda tyrosol bulunduğunda hem tyrosolün hidrolizi hem de karasuyun yavaş ayrışabilen kısmının hidrolizi inhibe olmaktadır. Bu inhibisyon yarışmasız inhibisyon şeklinde tanımlanmıştır. Tüm sistemde tek bir aktif çamur bileşeni tanımlanmış ve biyokütlenin bozunması içsel solunum yaklaşımı ile modele dahil edilmiştir. Elde edilen modelleme sonuçları Şekil 4.33, 4.34 ve 4.35’de verilmiştir. Simulasyon çalışmaları ile elde edilen model katsayıları Çizelge 4.9’da görülmektedir.



Şekil 4.33: Karasu için elde edilen OTH simülasyon sonuçları



Şekil 4.34: Karasu-Tyrosol (2000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları



Şekil 4.35: Karasu-Tyrosol (4000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları

Çizelge 4.9: Simülasyonlar sonucu elde edilen model katsayıları

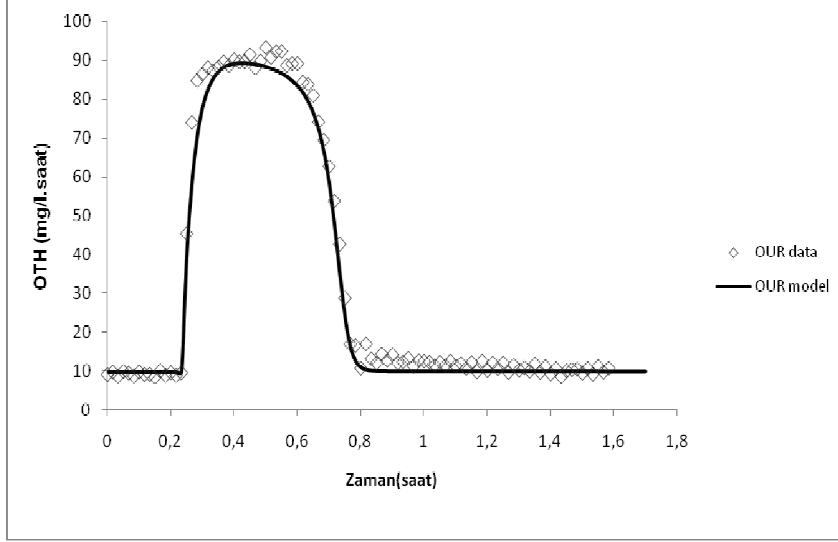
| Katsayı | Birim | Değer | | |
|---------------------|-----------|--------|------------------------------|------------------------------|
| | | Karasu | Karasu-Tyrosol (2000mg/l) | Karasu-Tyrosol (4000mg/l) |
| $Y_{H,growth}$ | gKOİ/gKOİ | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| $Y_{H,Tyr}$ | gKOİ/gKOİ | | 0,78 | 0,78 |
| f_{ES} | - | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| f_{EX} | - | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| b_H | 1/gün | 0,17 | 0,15 | 0,2 |
| $\hat{\mu}_H$ | 1/gün | 4 | 4 | 4 |
| K_S | mgKOİ/L | 28 | 45 | 60 |
| $K_{I,growth}$ | mgKOİ/L | | 1000 | 2000 |
| k_H | 1/gün | 1 | 1 | 1 |
| k_{HS} | 1/gün | 1,8 | 1,8 | 1,8 |
| $k_{H,Tyr}$ | 1/gün | | 4,8 | 4,8 |
| K_X | gKOİ/gKOİ | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| K_{XS} | gKOİ/gKOİ | 0,01 | 0,015 | 0,015 |
| $K_{X,Tyr}$ | gKOİ/gKOİ | | 0,02 | 0,05 |
| $\hat{\mu}_{H,Tyr}$ | 1/gün | | 1,9 | 1,7 |
| $K_{S,Tyr}$ | mgKOİ/L | | 100 | 100 |
| K_I | mgKOİ/L | | 2750 | 2750 |

Çizelge 4.10: Asetat-Tyrosol Sistemi Model Matrisi

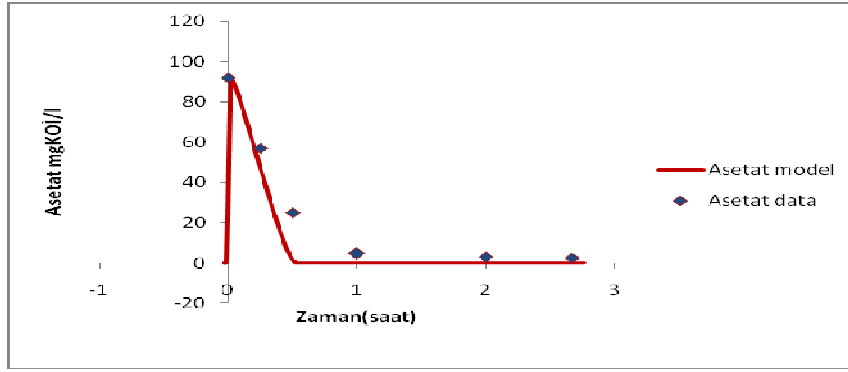
| Bileşen | S _O | S _S | S _{S,Tyr} | S _P | X _{S,Tyr} | X _H | X _P | Proses Hızı |
|--------------------------|----------------------------------|------------------------|------------------------|----------------|--------------------|----------------|----------------|--|
| Proses | (O ₂) | (KOİ) | (KOİ) | (KOİ) | (KOİ) | (hücre KOİ) | (KOİ) | |
| Asetat üzerinde çoğalma | $-\frac{1-Y_{H,HAc}}{Y_{H,HAc}}$ | $-\frac{1}{Y_{H,HAc}}$ | | | | 1 | | $\hat{\mu}_H \frac{S_S}{K_S \cdot \left[1 + \frac{I}{K_{I,HAc}}\right] + S_S} X_H$ |
| Tyrosolün Hidrolizi | | | 1 | | -1 | | | $\left[\frac{K_I}{K_I + I}\right] \cdot k_H \frac{(X_{S,Tyr}/X_H)}{K_X + (X_{S,Tyr}/X_H)} X_H$ |
| Tyrosol üzerinde çoğalma | $-\frac{1-Y_{H,Tyr}}{Y_{H,Tyr}}$ | | $-\frac{1}{Y_{H,Tyr}}$ | | | 1 | | $\hat{\mu}_{H,Tyr} \frac{S_{S,Tyr}}{K_{S,Tyr} + S_{S,Tyr}} X_H$ |
| İçsel Solunum | $-(1-f_{ES}f_{EX})$ | | | f_{ES} | | | f_{EX} | $b_H \cdot X_H$ |

Çizelge 4.10'den de görüldüğü üzere oluşturulan biyokimyasal model matrisinde, hem asetat hem de tyrosolün hidrolizi sonucu oluşan kolay ayrışabilir sübstat üzerinde çoğalma gerçekleşmektedir. Tyrosol üzerindeki çoğalma asetat üzerindeki çoğalma ile yarışma halinde olup asetat üzerinde çoğalma prosesinin yarı doygunluk katsayısını (K_S) etkilemektedir. Benzer şekilde, sistemde yüksek konsantrasyonlarda tyrosol bulunduğunda hidroliz mekanizması inhibe olmaktadır. Bu inhibisyon yarışmasız inhibisyon şeklinde tanımlanmıştır. Tüm sistemde tek bir aktif çamur bileşeni tanımlanmış ve biyokütlenin bozunması içsel solunum yaklaşımı ile modele dahil edilmiştir.

Modelleme çalışmalarında öncelikle biyokütlenin üzerine 100 mgKOİ/L asetatın tek başına eklendiği deney sonuçları modellenmiştir. Bu simülasyon çalışması sonucu elde edilen OTH ve asetat eğrileri Şekil 4.36 ve Şekil 4.37'de verilmektedir. Simülasyon sonucu belirlenen model parametreleri Çizelge 4.11'de verilmektedir.

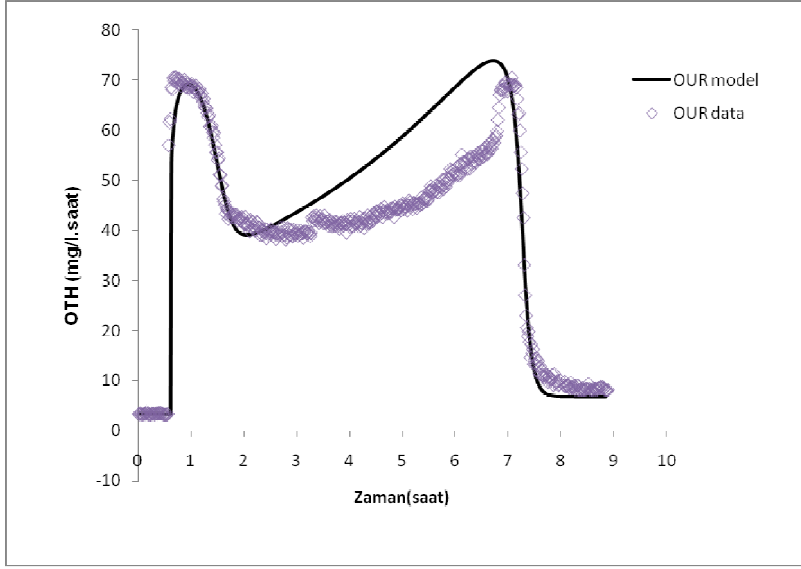


Şekil 4.36: Asetat için elde edilen OTH simülasyon sonuçları

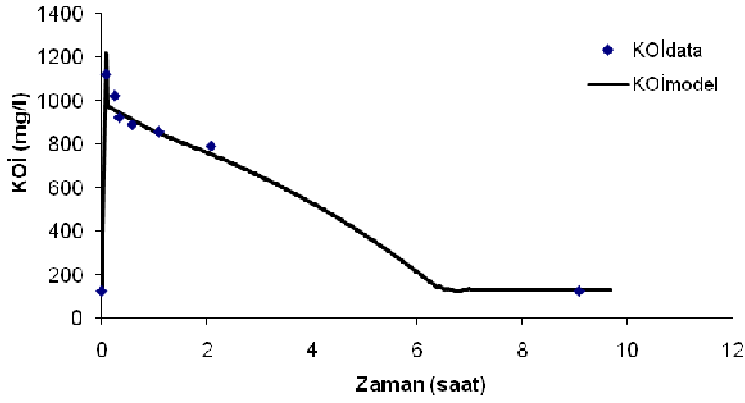


Şekil 4.37: Asetat için elde edilen KOİ simülasyon sonuçları

Respirometrik deneylerde 100 mgKOİ/L asetat ile birlikte sırasıyla 2000 mg/L ve 4000 mg/L tyrosol eklendiğinde elde edilen OTH ve KOİ profilleri de modellenerek model katsayıları gerçekleştirilen simülasyonlar sonucu belirlenmiştir. Simülasyon sonucu belirlenen model parametreleri Çizelge 4.11'de verilmektedir. 2000 mg/L Tyrosol eklenen deneyler için elde edilen OTH ve KOİ eğrileri Şekil 4.38 ve Şekil 4.39'da verilmektedir.

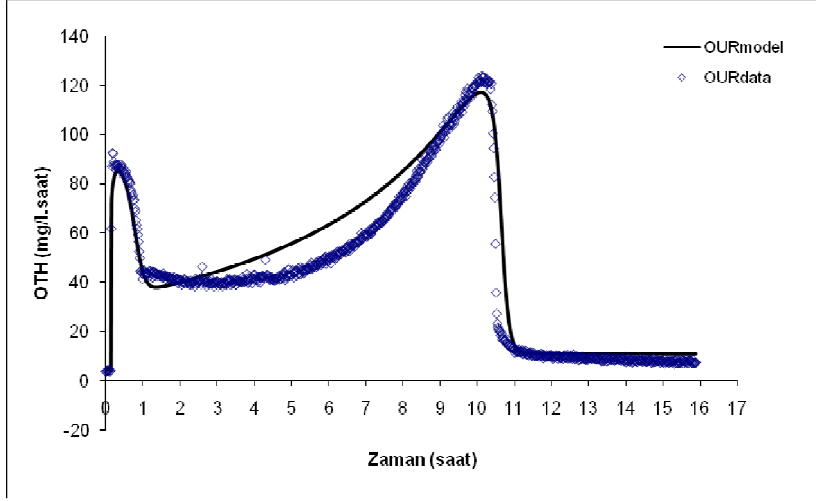


Şekil 4.38: Asetat-Tyrosol (2000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları

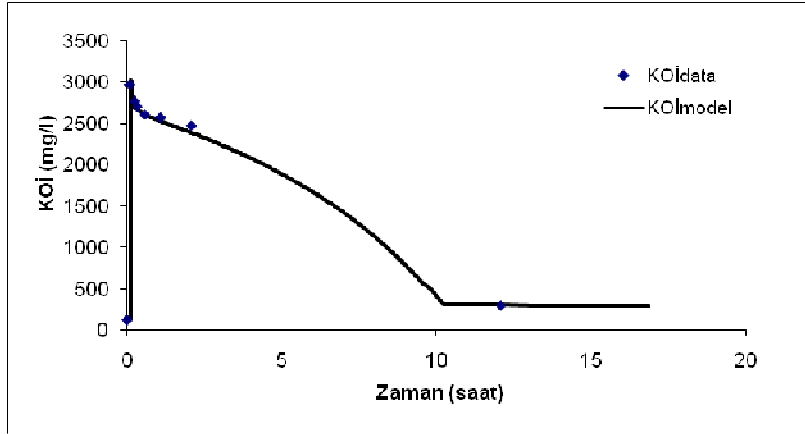


Şekil 4.39: Asetat-Tyrosol (2000 mg/L) karışımı için elde edilen KOİ simülasyon sonuçları

Aktif çamur üzerine 100 mgKOİ/L asetat ve 4000 mg/L Tyrosol eklenen deneyler için elde edilen OTH ve KOİ eğrileri Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de verilmektedir.



Şekil 4.40: Asetat-Tyrosol (4000 mg/L) karışımı için elde edilen OTH simülasyon sonuçları

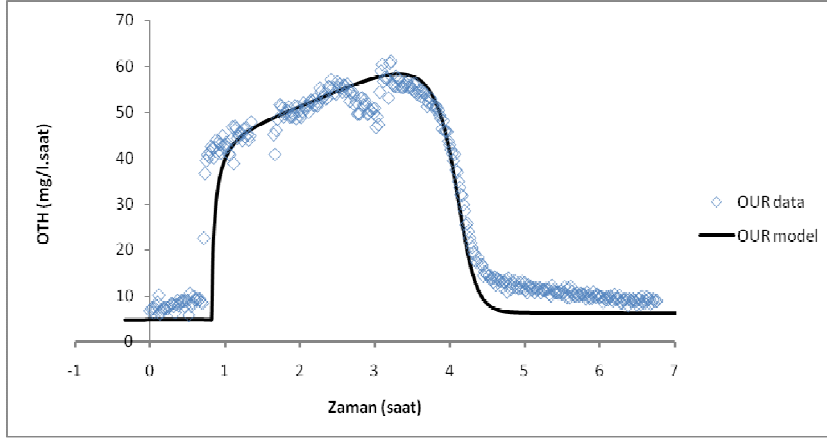


Şekil 4.41: Asetat-Tyrosol (4000 mg/L) karışımı için elde edilen KOİ simülasyon sonuçları

Çizelge 4.11: Simülasyonlar sonucu elde edilen model katsayıları

| Katsayı | Birim | Değer | | |
|---------------------|-----------|--------|---------|--|
| | | Asetat | Tyrosol | Asetat-Tyrosol |
| $Y_{H,Hac}$ | gKOİ/gKOİ | 0,63 | | 0,63 |
| $Y_{H,Tyr}$ | gKOİ/gKOİ | | 0,78 | 0,78 |
| f_{ES} | - | 0,05 | 0,05 | 0,05 |
| f_{EX} | - | 0,15 | 0,15 | 0,15 |
| b_H | 1/gün | 0,2 | 0,1 | 0,1 |
| $\hat{\mu}_H$ | 1/gün | 2,4 | | 2,4 |
| K_S | mgKOİ/L | 4 | | 4 |
| $K_{I,Hac}$ | mgKOİ/L | | | 250 (2000 mg/L için) 500 (4000 mg/L için) |
| k_H | 1/gün | | 4 | 4,8 |
| K_X | gKOİ/gKOİ | | 0,02 | 0,02 |
| $\hat{\mu}_{H,Tyr}$ | 1/gün | | 4 | 4 |
| $K_{S,Tyr}$ | mgKOİ/L | | 10 | 10 |
| K_I | mgKOİ/L | | 2750 | 2750 |

Asetat-Tyrosol karışımları ile elde edilen model simülasyon sonuçlarının doğrulamasını yapabilmek için, biyokütle üzerine sadece 1000 mg/L konsantrasyonunda tyrosolün eklenmesi ile yürütülen respirometrik deneysel OTH sonuçları da modellenmiştir. Bu OTH değerleri için elde edilen OTH simülasyon sonuçları Şekil 4.42’de verilmektedir. Yalnızca tyrosol için yürütülen çalışmalarda hidroliz hız katsayısı, k_H , bir miktar düşük bulunmuştur.



Şekil 4.42: Tyrosol (1000 mg/L) için elde edilen OTH simülasyon sonuçları

5. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

170.000 tonluk zeytinyağı üretimi dünyada zeytinyağı üreticileri arasında önemli bir yeri olan ülkemizde, zeytinyağı üretimi esnasında oluşan ayrışması zor, karmaşık yapıda, organik içeriği yüksek zeytinyağı karasuyu her zaman zeytinyağı üretiminin en önemli sorunlarından biri olmuştur. Kesikli sistemlerde oluşan karasu miktarı 1 ton sıkılan zeytin başına yaklaşık 0.5 - 0.8 m³'dür. Sürekli sistemlerde ise uygulanan yöntemin 2 fazlı veya 3 fazlı olmasına bağlı olarak atıksu miktarı farklılık göstermektedir. 2 fazlı sürekli sistemlerde proses suyu kullanılmadığından sistemde oluşan karasu prina içinde kalmakta ve atık olarak karasu oluşmamaktadır. 3 fazlı sistemlerde ise 1 ton sıkılan zeytin başına yaklaşık 1.2-1.7 m³ karasu kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada ise karasuyun yapısında bulunan fenolik maddelerden model kirletici olarak seçilen tyrosolün biyolojik süreçler üzerindeki inhibe edici etkilerinin incelenmiştir.

Bu kapsamda, Edremit yöresinde bulunan bir zeytinyağı üretim tesisinden alınan karasu numuneleri iki farklı biyolojik artılabilirlik çalışmaları yürütülmüş önce farklı F/M oranlarında işletilen doldur-boşalt tipi aerobik reaktörlere üzerinde yürütülen çalışmalarla yüksek miktarlardaki organik yüklemenin inhibisyon etkisini gözlenmiştir.

Bu çalışmanın sonucunda yüksek konsantrasyonda atıksu ile beslenen reaktörlerde KOİ giderim veriminin azaldığı ancak düşük F/M ile (0.25 gKOİ/gAKM) beslenen reaktörde kısmen daha iyi bir KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Ayrıca reaktörlere yüksek konsantrasyonda KOİ beslendiğinde günlük çamur üretim miktarlarında azalma görülmekte, yani artan KOİ konsantrasyonuna bağlı olarak mikrobiyal çoğalma olumsuz etkilenmektedir.

Bu sonuçlar ışığında, zeytinyağı karasuyunun 1000 mg/L'den düşük konsantrasyonlarda KOİ beslendiği takdirde aerobik olarak arıtılmasının mümkün olduğunu göstermiştir. 1000 mg/L KOİ'den fazla konsantrasyonda atıksu beslendiğinde ise aerobik sistemlerin verimlerinin düştüğü gözlenmiştir.

Bu bağlamda artan KOİ konsantrasyonu ile birlikte konsantrasyonları artan karasuyun yapısındaki inhibitör etki yapan maddelerin (tyrosol, hydroxytyrosol vb.) aktif çamur sisteminde oluşan biyokimyasal süreçleri olumsuz olarak etkilediği düşünülmektedir.

Diğer biyolojik arıtılabilirlik çalışmasında bu kapsamda belirlenen 2 farklı çamur yaşında aerobik biyolojik reaktörler işletilmiştir Doldur-boşalt sistemine göre işletilen aklimasyon reaktörleri kararlı dengeye ulaştıklarında, respirometrik analizler yapılmıştır.

Deneylerin sonucunda, Reaktör (I) içerisinde 2000 mgVSS/L miktarında biyokütle tutularak günlük 1397 mg/L KOİ ile beslemiştir. F/M oranı 0,49 olarak hesaplanıp, çamur yaşı 10 olarak seçilmiştir. Bu reaktörde aklimasyon süreci sonunda ortalama KOİ giderim verimi %51 olarak bulunmuştur.

Reaktör (II) içerisinde ise 2000 mgVSS/L biyokütle tutulmuş günlük 1782 mg/L KOİ beslenerek F/M oranı 0,63 bulunmuş ve çamur yaşı 5 seçilmiş ancak reaktör 8 çamur yaşında işletilebilmiştir. Aklimasyon sonrası ortalama KOİ giderim verimi %39 bulunmuştur.

Yüksek konsantrasyonda beslenen Reaktör(II)'de beklenenden daha az biyokütle ürettiğinden çamur yaşının 8 gün olduğu belirlenmiştir. Daha yüksek konsantrasyonda karasu ile beslenen reaktörde karasu miktarındaki artışa paralel çamur üretim miktarındaki düşüş karasuyun yüksek organik yüklemelerde mikrobiyal çoğalma üzerine inhibisyon etkisini ortaya koymaktadır.

Respirometrik çalışmalar kapsamında, öncelikle yürütülen iki farklı EC₅₀ inhibisyon deneyi ile % inhibisyonun, 2000 mg/L tyrosol ile ancak %20 mertebelerinde 4000 mg/L tyrosol ile %43 seviyelerinde inhibisyon saptanmıştır. İlk deneyde % 50 inhibisyonun görüldüğü tyrosol konsantrasyonunun 4000-5000 mg/L aralığında olacağı tahmin edilmiş, ikinci EC₅₀ deneyinde ise %50 inhibisyon değeri 5400 mg/L tyrosol konsantrasyonu olarak saptanmıştır. İkinci çalışmada farklı konsantrasyonlar için elde edilen % inhibisyon değerleri ilk deneyde saptanan değerler ile karşılaştırıldığında her iki deneyin birbirini destekler nitelikte olduğu anlaşılmış ve çalışmanın tekrarlanabilirliği ortaya koymuştur.

Karasu ile yürütülen respirometrik çalışmaların sonucunda tyrosol 2000 mg/l ve 4000 mg/l konsantrasyonlarında beslendiği deneylerde oksijen tüketim hızlarındaki

düşüşlerden yararlanılarak tyrosolün biyolojik olarak ayrışabilir sübstratın giderimine bir inhibisyon etkisi olduğu görülmüştür.

Daha sonra karasuya aklime olmuş aktif biyokütle üzerine önce kolay ayrışabilir bir sübstrat olan asetat ile saf tyrosol 2 farklı konsantrasyonda (2000 mg/L, 4000 mg/L) beslenip oksijen tüketim hızı ölçümleri yapılmıştır. Yapılan bu çalışmada paralel olarak yürütülen EC₅₀ deneyleri ışığında belirlenen konsantrasyonlarda saf tyrosol çözeltisi asetat ile birlikte inhibitör olarak aktif biyokütle üzerine beslenmiştir. Daha sonra aktif biyokütle üzerine karasu ile beraber 2 farklı konsantrasyonda (2000 mg/L, 4000 mg/L) saf tyrosol beslenerek respirometrik analizler yapılmıştır. Bunun haricinde biyokütle üzerine sadece tyrosol (1000 mg/L) beslenerek respirometrik analiz yapılmıştır.

Modelleme çalışmaları kapsamında karasu ile yapılan çalışmalarda aynı model katsayıları kullanılmaya çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda 2000 mg/L tyrosol eklendiğinde 1000 mgKOİ/L (4000mg/l tyrosol için 2000 mgKOİ/L) konsantrasyonundaki tyrosolün karasuyun kolay ayrışabilen kısmı üzerinden çoğalma ile yarışmalı inhibisyona sebep olduğu ve yarı doyumluk sabiti K_S'in 2 kat artmasına yol açtığı bulunmuştur. Tyrosolün hidroliz ve karasuyun yavaş ayrışabilen kısmının hidrolizi prosesleri de yarışmasız inhibisyona uğramaktadırlar.

Asetat ile yapılan modellemelerde ise gerek asetat ve tyrosolün birlikte eklendiği gerekse yalnızca tyrosolün kullanıldığı respirometrik çalışmalar için aynı model katsayıları kullanılarak sürdürülmüştür. Bu çalışmalar sonucu 2000 mg/L tyrosol eklendiğinde 250 mgKOİ/L (4000 mg/L tyrosol için 500 mgKOİ/L) konsantrasyonundaki tyrosolün asetat üzerinde çoğalma ile yarışmalı inhibisyona sebep olduğu ve asetat üzerinde çoğalma için verilen yarı doyumluk sabiti, K_S'in 8 kat artmasına yol açtığı belirlenmiştir. Benzer şekilde hidroliz prosesi de yarışmasız inhibisyona uğramaktadır. Hidroliz prosesinde etkili olan inhibisyon katsayısı, K_I, modelleme sonucu 2750 mgKOİ/L (3665 mgTyr/L) olarak bulunmuştur.

Zeytinyağı karasuyunun artırılmasına yönelik yönetim yaklaşımında, her bir tesisin tekil çözümler üretmesini beklemek yerine bir merkezi arıtma uygulamasının benimsenmesi daha uygundur. Bu kapsamda çoğu küçük ölçekte birbirinden uzak yerlere konuşlanmış işletmelerin her birinin atıksuları toplanarak belirli bölgelerde kurulacak merkezi arıtma tesislerine aktararak artırılması en ekonomik çözüm

olacaktır. Bu tesislerin tercihan belediyelerin kentsel atıksu arıtma tesisleri yakınında yapılması uygun olacaktır. Ayrıca her tesiste öncelikle bir ön arıtmadan geçen atıksular kentsel atıksu arıtma tesisine iletilerek biyolojik bir arıtmadan geçirilebilecektir. Ön arıtma uygulamaları olarak kimyasal çökeltim, kimyasal oksidasyon, fenton prosesi ile özellikle yüksek KOİ konsantrasyonları istenilen düzeylere indirilebilmektedir.

Bu çerçevede oluşturulacak merkezi arıtma sistemleri arıtılması planlanan zeytinyağı atıksu debi ve kirletici yükleri göz önüne alınarak tasarlanmalı veya mevcut sistemler bu yönde geliştirilmelidir.

KAYNAKLAR

- Amiot MJ, Aubert S, Gonnet M, .1989.** The Phenolic-Compounds In Honeys Preliminary-Study Upon Identification And Family Quantification *Apidologie* **20** pp.115-125
- Andreozzi R., Longo G., Majone M., G. Modesti** 1998. Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion. *Water Research*, Vol. **32**, Issue 8, pp. 2357-2364
- Azabou S, Najjar W, Ghorbel A, . 2007:.** Mild photochemical synthesis of the antioxidant hydroxytyrosol via conversion of tyrosol *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **55** ,pp.4877-4882
- Beltran FJ, Garcia-Araya JF, 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* , Vol.**33**, pp.723-732
- Bettazzi E, Morelli M, Caffaz S.**2006. Olive mill wastewater treatment: an experimental study. *Wat. Sci. and Technology* Vol. **54** Issue: 8 ,pp. 17-25
- Bianco, A., Buiarelli, F., Cartoni, G., Coccioli, F., Jasionowska, R., Margherita,** 2003. Analysis by liquid chromatography tandem mass spectrometry of biphenolic compounds in olives and vegetation waters. *Part I. J. Sep. Sci.* Vol.**26**, pp.409-416.
- Bisignano, G., Tomaino, A., Lo Cascio, R., Crisafi, G., Uccella, N., Saija, A.** 2001. On the in-vitro antimicrobial activity of oleuropein and hydroxytyrosol. *J. Pharm. Parmacol.* Vol **51**, pp.971-974.
- Bonari, E., Macchia, M., Angelini, L.G., Ceccarini, L.,** 1993. The wastewaters from olive oil extraction: their influence on the germinative characteristics of some cultivated and weed species. *Agricoltura Mediterranea* **123**, pp.273–280.
- Borja, R., Alba, J., Banks, C. J.,** (1997). Impact of the main phenolic compounds of olive mill wastewaters (OMW) on the kinetics of acetoclastic methnaogenesis. *Proc. Bichem.* **32**, pp.121-133.

- Bontoux J, Courtois G** 1996. Wastewater reuse for irrigation in France. *Water Science and Technology* Vol. **33** Issue: 10-11 pp. 45-49
- Cabrera F, Lopez R, MartinezBordiu A.** 1996. Land treatment of olive oil mill wastewater. *Biodeterioration & Biodegradation* Vol. **38** Issue: 3-4 pp. 215-225
- Capasso, R., Cristinzio, G., Evidente, A., Scognamiglio, F.,** 1991. Isolation spectroscopy and selective phytotoxic effects of polyphenols from vegetable wastewater. *Phytochemistry* Vol. **31**, pp.4125–4128.
- Capasso, R., Evidente, A., Schivo, L., Orru, G., Marcialis, M.A., Cristinzio, G.,** 1995. Antibacterial polyphenols from olive-mill wastewater. *Journal of Applied Bacteriology* Vol. **79**, pp.393–398.
- Casa R., D_Annibale B, PieruccettiF. . Stazi R., , Giovannozzi Sermanni G.** 2002 Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability. *Chemosphere* Vol. **50**, pp.959-966
- Çokgör, U.E.,** 1997: Aerobik Sistemlerde Proses Stokiyometrisi ve Kinetiğinin Respirometrik olarak Değerlendirilmesi, *Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.*
- D'Annibale, A., Crestini, C., Vinciguerra, V., Giovannozzi, S. G.** 1998. The biodegradation of recalcitrant effluents from an olive mill by a white-rot fungus. *J. Biotechnol.* Vol. **61**,
- De Marco, E., Savarese, M., Paduano, A., Sacchi, R.** 2006. Characterization and fractionation of phenolic compounds extracted from olive oil mill wastewaters. *Food. Chem. (baskıda)*
- Doğruel, S., Dulekgurgen, E., Orhon, D.** 2006. Effect of ozonation on chemical oxygen demand fractionation and color profile of textile wastewaters. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* Vol. **81**, pp.426-432.
- Dulekgurgen, E., Doğruel, S., Karahan, Ö., Orhon, D.** 2006. Size distribution of wastewater COD fractions as an index for biodegradability. *Wat Res* Vol. **40**, pp.273-282.
- Ekama, G.A., Dold, P.L., Marais, GvR.** 1986. Procedures for determining COD fractions and the maximum specific growth rate of heterotrophs in activated sludge. *Water Sci Technol* Vol. **18**, pp.91–114.
- Ergüder, T. H., Güven, E., Demirer, G. N.** 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochem.* Vol. **36**, pp.243-248.

- Fiestas , Borja R., Martin A., . Maestro R.,. Alba, J.** 1992. Enhancement of the anaerobic digestion of olive mill wastewater by the removal of phenolic inhibitors. *Process Biochemistry*, Vol. **27**, pp.231-237
- Folin O.,Cicalteau V.,**1927: On tyrosine and typtophan determination in proteïn.
Journal of Biological Chemistiry Vol .**73**,pp.627-650
- Garcia P., P Segovia-Bravo KA, Jaren-Galan M.** 2007 Characterization of polyphenol oxidase from the Manzanilla cultivar (*Olea europaea pomiformis*) and prevention of browning reactions in bruised olive fruits: *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol.: **55** Issue: 16 pp. 6515-6520
- Gariboldi P., Jommi G., Verotta I.** 1986. Secoiridoids from *Olea-europaea* *Phytochemistry* Vol .**25**, pp.865-869
- Gotsi, M., Kalogerakis, N., Psillakis, E., Samaras, P., Mantzavinos, D.** 2005 Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters. *Wat. Res.* Vol **39**,pp. 4177-4187.
- Hafidi M, Amir S, Revel JC** 2005. Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis. *Process Biochemistry* **40**, pp.2615- 2622
- Hamdi, M. and Garcia, J. L.,** 1991. Comparison between anaerobic filter and anaerobic contact process for fermented olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, , Vol. **38**, pp.23-29.
- Hamdi M, Garcia J.L.,** 1993 Anaerobic digestion of olive mill wastewaters after detoxification by prior culture of *Aspergillus niger*. *Process Biochemistry*, Vol. **28**, Issue 3, 1993, pp. 155-159
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., van Loosdrecht, M.C.M.** 2000. Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d, and ASM3. IWA Scientific and Technical Report No. 9.
- Henze M.,** 1992. Characterization of wastewater for modelling of activated sludge processes. *Water Sci. Technol.* Pp. 1-15.
- İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M.** 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep. Pur. Technol.* Vol .**36** (1), pp.23-31.
- Israilides, C. J., Vlyssides, A. G., Mourafeti, V. N., Karvouni, G.** 1997. Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system. *Biores. Technol.* Vol .**61**, 163-170.
- Khoufi, S., Aouissaoui, H., Penninckx, M., Sayadi, S.** 2004. Application of electro-Fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Wat. Sci. Tech.* Vol **49** (4), pp.97-102.

- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S.** 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-Fenton reaction and anaerobic digestion *Wat. Search. Tech.* Vol. **40** pp.2006-2016.
- Koparal, A.S., Ögütveren, Ü. B.** 2002. Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. *J. Haz. Mat.* Vol **89**, pp.83-94.
- Longhi, P., Vodopivec, B., Fiori, G.** 2001. Electrochemical treatment of olive oil mill wastewater. *Ann. Chim.* Vol. **91**, pp.169-174.
- Mantzavinos, D., Kalogerakis, N.** 2005. Treatment of olive oil mill effluents. Part Organic matter degradation by chemical and biological processes-an overview. *Environ. Int.* Vol **31** (2), pp.289-295.
- Mollah, M.Y., Schennach, R., Parga, J.R. and Cocke, D.L.** 2001. Electrocoagulation (EC) - science and applications. *J. Haz. Mat.* Vol **84**, pp.29 – 41.
- Moreno, E., Perez, J., Ramos-Cormenzana, A., Martinez, J.,**1987. Antimicrobial effect of wastewater from olive oil extraction plants selecting soil bacteria after incubation with diluted waste. *Microbios* Vol **51**, pp.169–174.
- Mulinnacci, N., Romani, A., Galardi, C., Pinelli, P., Giaccherini, C., Vincieri, F.** 2001. Polyphenolic content in olive oil wastewaters and related olive samples. *J. Agric. Food Chem.* Vol. **49** ,pp. 3509-3514.
- Oktav E, Şengül F** 2000. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Arıtılabilirliği Üzerine Bir Çalışma.. *İTÜ Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu, Bildiriler Kitabı*, 20-22 Eylül 2000, İstanbul, 51-58
- Orhon D., Artan N ,** 1994.. Modelling of Activated Sludge Systems, *Technomic Publishing Company*
- Paraskeva, P. and Diamadopoulos, E.** 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. Chem Technol Biotechnol* Vol **81**, pp.1475-1485.
- Pellegrini,R., Proteggente, N., Pannala, A., Yang, M.** 1999. Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Rad. Biol. Med.* Vol **26** ,pp.1231-1237.
- Perez, J., de La Rubia, T., Moreno, J., Martinez, J.,** 1992 Phenolic content and antibacterial activity of olive-mill wastewater. *Environmental Toxicology and Chemistry* Vol. **11**, pp.489–495.
- Pompei D., Rivier E.,**1974. Charge-Distribution in Lines and Nonhomogeneous Microband Couplers. : *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances de L academie Des Sciences Serie b* Vol. **278** Issue: 17 pp. 755-758

- Rajkumar, D., Palanivelu, K.** 2004. Electrochemical treatment of industrial wastewater *J. Haz. Mat.* Vol .**113** pp.123-129
- Ragazzi, E. and Veronesse, G.,**1967. Recherche sulle fenolissidasi e sul contenuto in o-difenoli delle olive. *Annals Chimica* , Vol. **57**, pp.1456-1492.
- Ragazzi E, Veronese G.,** 1970. Recovery of Tyrosol and Beta-(3,4-dihydroxyphenyl)ethyl alcohol in Olive Oils : *Chimica & L industria* Vol. **52** Issue: 4 pp. 395
- Reichert, P., Ruchti, J. and Simon, W.** 1998. AQUASIM 2.0, Swiss Federal Institute for Environmental Science and Technology (EAWAG), CH-8600 Duebendorf, Switzerland.
- Rodis, P. S., Karathanos, V. T., Mantzavinou, A.** 2002. Partitioning of olive oil antioxidants between oil and water phases. *J. Agricult. Food. Chem.* Vol .**50**, pp.596-601.
- Ruiz-Mendez MV, Lopez-Lopez A, Garrido-Fernandez,A** 2008. Characterization and chemometric study of crude and refined oils from table olive by-products *European Journal of Lipid Science* Vol .**110** pp.537-546
- Samsunlu A, Tünay O, Öztürk Z, Alp K** 1998. Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Karakterizasyonu ve Arıtılabilirliği. In: 6. *İTÜ Endüstriyel Kirleten Sempozyumu Bildiriler Kitabı*, Haziran 1998, İstanbul,93-99
- Servili, M., Baldioli, M., Selvaggini, R., Miniati, E., Macchioni, A., Montedoro, G.** 1999. High-performance liquid chromatography evaluation of phenols in olive fruit, virgin olive oil, vegetation waters and pomace by 1D- and 2D- nuclear magnetic resonance characterization. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Vol. **76**,pp 873-882.
- Servili M, Taticchi A, Esposto S** 2007. Effect of olive stoning on the volatile and phenolic composition of virgin olive oil *Journal of Agricultural and Food Chemistry* Vol. **55** Issue: 17 pp. 7028-7035
- Servili M, Perretti G.,**1996. Antioxidant activity of tocopherols and phenolic compounds of virgin olive oil. *Journal of the American Oil Chemists Society* Vol. **73** Issue: 11 pp. 1589-1593
- Şengül F** 1991. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması. *D.E.Ü. Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi*, İzmir.
- Şengül F.,Pınar C.,Yıldırım C.,** 1996. Çanakkale Örneğinde Zeytinyağı Üretimi Atıksularının Arıtımı ve Bertarafı. *Çanakkale ili Bildiriler Kitabı*. İzmir

- Steegmans M, Iliens S, Hoebregs H.** 2004. Enzymatic, spectrophotometric determination of glucose, fructose, sucrose, and Inulin/Oligofructose in foods. *Journal of Aoac International* Vol. **87** Issue: 5 pp. 1200-1207
- Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A. S., Öğütveren, Ü. B.** 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Sep. Pur. Technol.* Vol. **52**, pp.131-141.
- Tan, E.** 2006.: Zeytinyağı endüstrisi atıksuları için arıtma teknolojilerinin değerlendirilmesi Gülpınar Apollon zeytinyağı üretim tesisi. Lisans Bitirme Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Lisans Programı, İTÜ, Maslak, İstanbul.*
- Tsioulpas, A., Dimou, D., Iconomou, D., Aggelis, G.** 2002. Phenolic removal in olive oil mill wastewater by strains of *Pleurotu spp.* in respect to their phenol oxidase (*laccase*) activity. *Biores. Technol.* Vol. **84**, pp.251-257.
- Tziotzios, G., Michailakis S., Vayenas D.** 2007. Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation* Vol. **60** pp. 209–214
- Vázquez Roncero A.** 1978. Les polyphenols de l'huile d'olive et leur influence sur les caracteristiques de l'huile. *Rev Fr Corps Gras* Vol. **25**: pp.25–26,
- Wentzel, M.C., Mbewe, A., Lakay, M.T., Ekama, G.A.** 1999.: Batch test for characterization of the carbonaceous materials in municipal wastewaters. *Water SA* Vol. **25** pp.327–335.
- Yoong ET, Lant PA, Greenfield PF** 2000. In situ respirometry in an SBR treating wastewater with high phenol concentrations. *Water Research* Vol. **34**, p.239-245.

EKLER

EK A.1 : Deney Sonuçlarına Ait Şekil ve çizelgeler

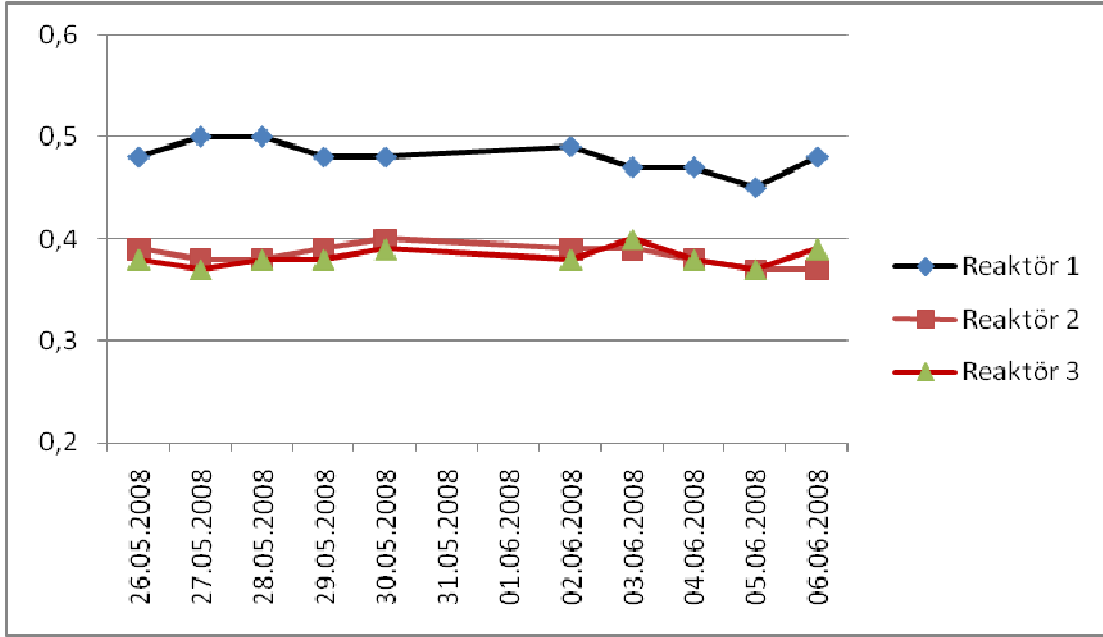
EK-A.1

Çizelge A.1 12.05.08-24.05.08 tarihleri arasında reaktörlere ait deney sonuçları

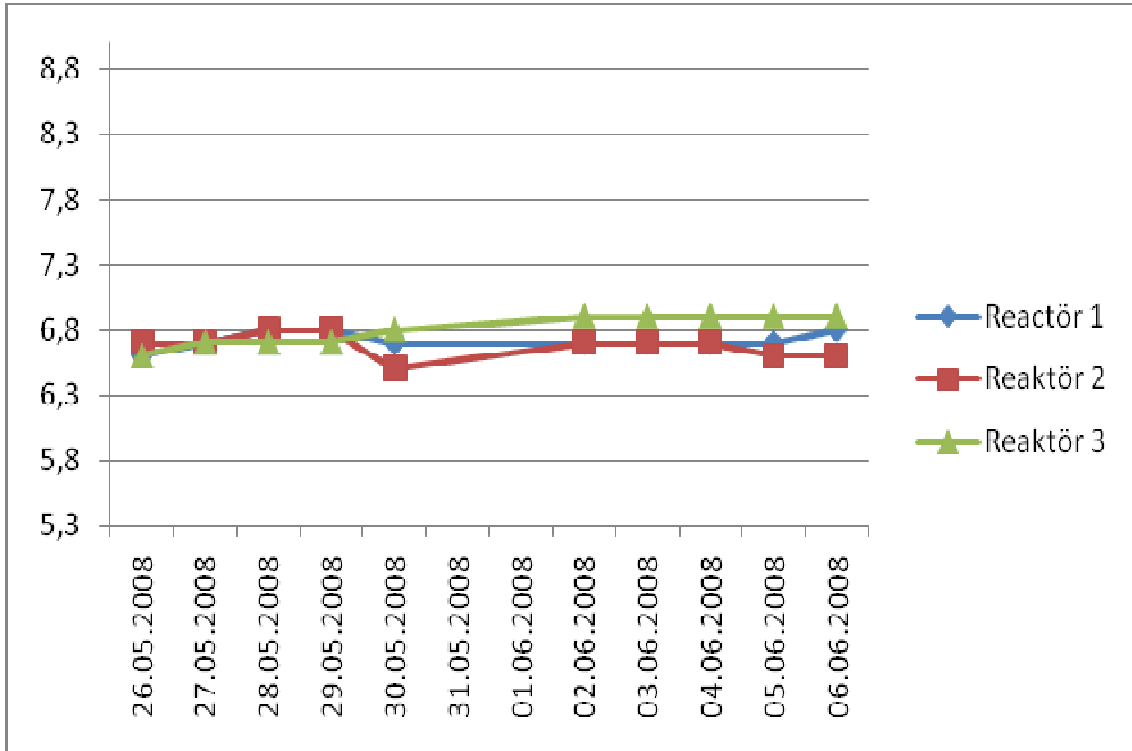
| | | Giriş KOİ(mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | Giderim Verimleri | UAKM (mg/L) | AKM (mg/l) | pH | Günlük Çamur Artışı (mg/l) |
|------------------|------------|--------------------|------------------------|----------------------|----------------|---------------|------|----------------------------------|
| Reaktör 1 | 12.05.2008 | 393 | | | 2010 | 2935 | 6,7 | |
| | 13.05.2008 | 393 | 214 | 0,46 | 1710 | 2735 | 6,7 | 210 |
| | 14.05.2008 | 393 | | | 1699 | 2658 | 6,8 | 199 |
| | 15.05.2008 | 393 | 198 | 0,50 | 1704 | 2690 | 6,8 | 204 |
| | 16.05.2008 | 393 | | | 1720 | 2725 | 6,75 | 220 |
| | 19.05.2008 | 393 | | | 1994 | 3190 | 6,6 | 494 |
| | 20.05.2008 | 393 | 226 | 0,42 | 1708 | 2720 | 6,7 | 208 |
| | 21.05.2008 | 393 | | | 1696 | 2670 | 6,8 | 196 |
| | 22.05.2008 | 393 | 200 | 0,49 | 1710 | 2705 | 6,6 | 210 |
| | 23.05.2008 | 393 | | | 1730 | 2698 | 6,5 | 230 |
| Reaktör 2 | 12.05.2008 | 1177 | | | 1860 | 3440 | 6,7 | 360 |
| | 13.05.2008 | 1177 | 724 | 0,38 | 1650 | 3256 | 6,7 | 150 |
| | 14.05.2008 | 1177 | | | 1680 | 2850 | 6,7 | 180 |
| | 15.05.2008 | 1177 | 710 | 0,40 | 1660 | 2796 | 6,6 | 160 |
| | 16.05.2008 | 1177 | | | 1665 | 2865 | 6,71 | 165 |
| | 19.05.2008 | 1177 | | | 1835 | 3563 | 6,76 | 335 |
| | 20.05.2008 | 1177 | 708 | 0,40 | 1670 | 2754 | 6,6 | 170 |
| | 21.05.2008 | 1177 | | | 1675 | 2856 | 6,7 | 175 |
| | 22.05.2008 | 1177 | 734 | 0,38 | 1680 | 2815 | 6,7 | 180 |
| | 23.05.2008 | 1177 | | | 1660 | 2905 | 6,6 | 160 |
| Reaktör 3 | 12.05.2008 | 1177 | | | 4815 | 9654 | 6,9 | 315 |
| | 13.05.2008 | 1177 | 710 | 0,40 | 4605 | 8905 | 6,9 | 105 |
| | 14.05.2008 | 1177 | | | 4610 | 8765 | 6,9 | 110 |
| | 15.05.2008 | 1177 | 725 | 0,38 | 4650 | 8703 | 7 | 150 |
| | 16.05.2008 | 1177 | | | 4700 | 8698 | 7,1 | 200 |
| | 19.05.2008 | 1177 | | | 4790 | 9325 | 6,9 | 290 |
| | 20.05.2008 | 1177 | 740 | 0,37 | 4685 | 8600 | 6,9 | 185 |
| | 21.05.2008 | 1177 | | | 4670 | 8634 | 7 | 170 |
| | 22.05.2008 | 1177 | 700 | 0,41 | 4675 | 8547 | 6,8 | 175 |
| | 23.05.2008 | 1177 | | | 4690 | 8640 | 6,8 | 190 |

Çizelge A.2 26.05.08-07.06.08 tarihleri arasında reaktörlere ait deney sonuçları

| | | Giriş KOİ(mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | Giderim Verimleri | UAKM (mg/L) | AKM (mg/L) | pH | Günlük Çamur Artışı (mg/l) |
|------------------|-------------------|--------------------|------------------------|----------------------|----------------|---------------|-----|-------------------------------------|
| Reaktör 1 | 26.05.2008 | 393 | | | 2010 | 2935 | 6,6 | |
| | 27.05.2008 | 393 | 198 | 0,50 | 1660 | 2815 | 6,7 | 160 |
| | 28.05.2008 | 393 | | | 1665 | 2630 | 6,8 | 165 |
| | 29.05.2008 | 393 | 206 | 0,48 | 1664 | 2730 | 6,8 | 164 |
| | 30.05.2008 | 393 | | | 1630 | 2895 | 6,7 | 130 |
| | 02.06.2008 | 393 | | | 1810 | 3190 | 6,7 | 310 |
| | 03.06.2008 | 393 | 210 | 0,47 | 1640 | 2860 | 6,7 | 140 |
| | 04.06.2008 | 393 | | | 1645 | 2720 | 6,7 | 145 |
| | 05.06.2008 | 393 | 215 | 0,45 | 1655 | 2690 | 6,7 | 155 |
| | 06.06.2008 | 393 | | | 1655 | 2670 | 6,8 | 155 |
| Reaktör 2 | 26.05.2008 | 1177 | | | 1780 | 3340 | 6,7 | 280 |
| | 27.05.2008 | 1177 | 735 | 0,38 | 1615 | 3320 | 6,7 | 115 |
| | 28.05.2008 | 1177 | | | 1620 | 2960 | 6,8 | 120 |
| | 29.05.2008 | 1177 | 720 | 0,39 | 1615 | 2780 | 6,8 | 115 |
| | 30.05.2008 | 1177 | | | 1625 | 2815 | 6,5 | 125 |
| | 02.06.2008 | 1177 | | | 1785 | 3575 | 6,7 | 285 |
| | 03.06.2008 | 1177 | 716 | 0,39 | 1620 | 2800 | 6,7 | 120 |
| | 04.06.2008 | 1177 | | | 1610 | 2840 | 6,7 | 110 |
| | 05.06.2008 | 1177 | 745 | 0,37 | 1625 | 2820 | 6,6 | 125 |
| | 06.06.2008 | 1177 | | | 1625 | 2910 | 6,6 | 125 |
| Reaktör 3 | 26.05.2008 | 1177 | | | 4960 | 9715 | 6,6 | 460 |
| | 27.05.2008 | 1177 | 743 | 0,37 | 4730 | 8850 | 6,7 | 230 |
| | 28.05.2008 | 1177 | | | 4735 | 8745 | 6,7 | 235 |
| | 29.05.2008 | 1177 | 732 | 0,38 | 4730 | 8715 | 6,7 | 230 |
| | 30.05.2008 | 1177 | | | 4720 | 8670 | 6,8 | 220 |
| | 02.06.2008 | 1177 | | | 4955 | 9350 | 6,9 | 455 |
| | 03.06.2008 | 1177 | 712 | 0,40 | 4725 | 8700 | 6,9 | 225 |
| | 04.06.2008 | 1177 | | | 4740 | 8670 | 6,9 | 240 |
| | 05.06.2008 | 1177 | 744 | 0,37 | 4715 | 8560 | 6,9 | 215 |
| | 06.06.2008 | 1177 | | | 4725 | 8695 | 6,9 | 225 |



Şekil A.1 Reaktörlere ait KOİ giderim verimleri grafiği



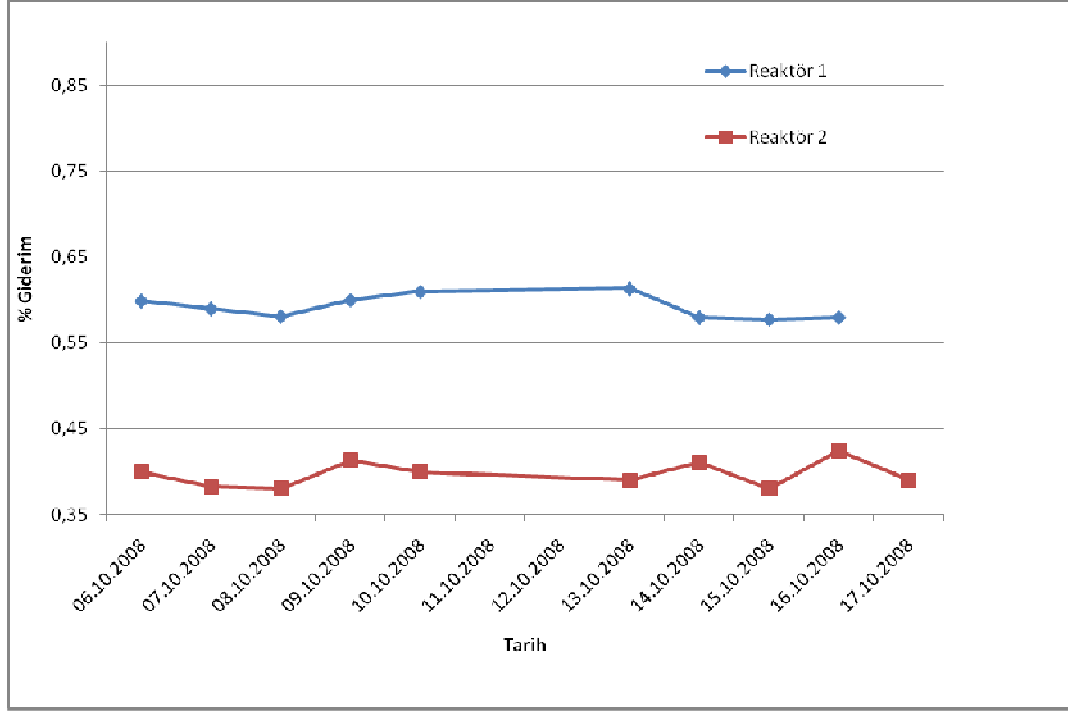
Şekil A.2 Reaktörlere ait pH değişim Çizelgesi

Çizelge A.3 06.10.2008-17.10.2008 tarihleri arasında reaktörlere ait deney sonuçları

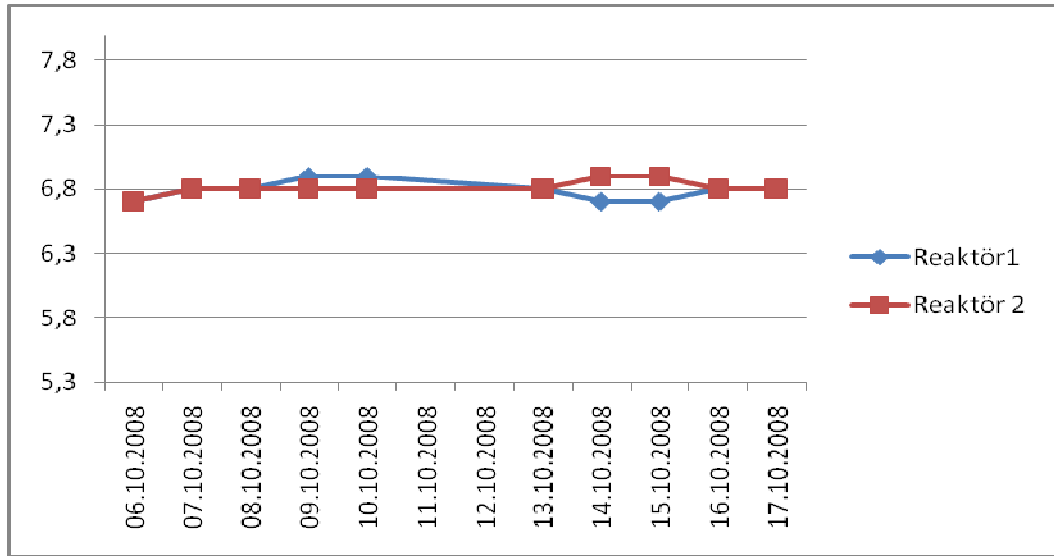
| | | Giriş KOİ(mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | Giderim Verimleri | UAKM (mg/L) | AKM (mg/L) | pH | Günlük Çamur Artışı (mg/l) |
|------------------|-------------------|--------------------|------------------------|----------------------|----------------|---------------|-----|----------------------------------|
| Reaktör 1 | 06.10.2008 | 1397 | | | 2500 | 3650 | 6,9 | 500 |
| | 07.10.2008 | 1397 | 510 | 0,63 | 2195 | 3500 | 6,9 | 195 |
| | 08.10.2008 | 1397 | | | 2250 | 3450 | 6,9 | 250 |
| | 09.10.2008 | 1397 | 550 | 0,61 | 2220 | 3425 | 6,9 | 220 |
| | 10.10.2008 | 1397 | | | 2230 | 3600 | 6,9 | 230 |
| | 13.10.2008 | 1397 | | | 2210 | 3425 | 6,9 | 210 |
| | 14.10.2008 | 1397 | 565 | 0,60 | 2190 | 3325 | 6,9 | 190 |
| | 15.10.2008 | 1397 | | | 2240 | 3400 | 6,8 | 240 |
| | 16.10.2008 | 1397 | 550 | 0,61 | 2180 | 3350 | 6,7 | 180 |
| | 17.10.2008 | 1397 | | | 2200 | 3470 | 6,8 | 200 |
| Reaktör 2 | 06.10.2008 | 1782 | 951 | | 2870 | 4335 | 6,8 | 870 |
| | 07.10.2008 | 1782 | 1005 | 0,44 | 2430 | 4456 | 6,7 | 430 |
| | 08.10.2008 | 1782 | | | 2370 | 4250 | 6,8 | 370 |
| | 09.10.2008 | 1782 | 1100 | 0,38 | 2350 | 4160 | 6,8 | 350 |
| | 10.10.2008 | 1782 | | | 2290 | 4330 | 6,8 | 290 |
| | 13.10.2008 | 1782 | | | 2650 | 4375 | 6,7 | 650 |
| | 14.10.2008 | 1782 | 1050 | 0,41 | 2360 | 4470 | 6,7 | 360 |
| | 15.10.2008 | 1782 | | | 2300 | 4295 | 6,8 | 300 |
| | 16.10.2008 | 1782 | 1065 | 0,40 | 2260 | 4470 | 6,8 | 260 |
| | 17.10.2008 | 1782 | | | 2255 | 4320 | 6,8 | 255 |

Çizelge A.4 20.10.2008-31.10.2008 tarihleri arasında reaktörlere ait deney sonuçları

| | | Giriş KOİ (mg/L) | Çıkış KOİ (mg/L) | Giderim Verimleri | UAKM (mg/L) | AKM (mg/L) | pH | Günlük Çamur Artışı (mg/l) |
|------------------|-------------------|---------------------|------------------------|----------------------|----------------|---------------|-----|----------------------------------|
| Reaktör 1 | 20.10.2008 | 1397 | | | 2450 | 3650 | 6,8 | 450 |
| | 21.10.2008 | 1397 | 555 | 0,60 | 2200 | 3500 | 6,9 | 200 |
| | 22.10.2008 | 1397 | | | 2200 | 3450 | 6,8 | 200 |
| | 23.10.2008 | 1397 | 570 | 0,59 | 2215 | 3425 | 6,9 | 215 |
| | 24.10.2008 | 1397 | | | 2185 | 3600 | 6,8 | 185 |
| | 27.10.2008 | 1397 | | | 2210 | 3425 | 6,9 | 210 |
| | 28.10.2008 | 1397 | 530 | 0,62 | 2190 | 3325 | 6,9 | 190 |
| | 29.10.2008 | 1397 | | | 2235 | 3400 | 6,8 | 235 |
| | 30.10.2008 | 1397 | 560 | 0,60 | 2180 | 3350 | 6,7 | 180 |
| | 31.10.2008 | 1397 | | | 2200 | 3470 | 6,8 | 200 |
| Reaktör 2 | 20.10.2008 | 1782 | 951 | | 2480 | 4335 | 6,8 | 480 |
| | 21.10.2008 | 1782 | 1140 | 0,36 | 2255 | 4456 | 6,7 | 255 |
| | 22.10.2008 | 1782 | | | 2300 | 4250 | 6,9 | 300 |
| | 23.10.2008 | 1782 | 986 | 0,45 | 2240 | 4160 | 6,7 | 240 |
| | 24.10.2008 | 1782 | | | 2290 | 4330 | 6,8 | 290 |
| | 27.10.2008 | 1782 | | | 2180 | 4375 | 6,9 | 180 |
| | 28.10.2008 | 1782 | 1040 | 0,42 | 2300 | 4470 | 6,9 | 300 |
| | 29.10.2008 | 1782 | | | 2250 | 4295 | 6,9 | 250 |
| | 30.10.2008 | 1782 | 1070 | 0,40 | 2260 | 4470 | 6,9 | 260 |
| | 31.10.2008 | 1782 | | | 2255 | 4320 | 6,9 | 255 |



Şekil A.3 Reaktörlere ait KOİ giderim verimleri grafiği



Şekil A.4 Reaktörlere ait pH değişim Çizelgesi

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Can KUTAY

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 21/04/1984

Adres: Sıracevizler Cad. Park Apt. 111/14 Şişli/İSTANBUL

Lisans Ünversite: Kocaeli Üniversitesi Çevre Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi -