



Research Article

Utilizing Sludge Derived from Treating Whey with Magnetic Nanoparticles (MNPs) as Potential Food or Animal Feed

Yusuf Esen¹ , Mustafa Akgün² , Rövsen Guliyev³ 

¹ Department of Food Processing, Vocational School of Technical Sciences, Ardahan University, 75002, Ardahan, Türkiye

² Department of Occupational Health and Safety Program, Vocational School of Technical Sciences, Ardahan University, 75002, Ardahan, Türkiye

³ Department of Environmental Engineering, Faculty of Engineering, Ardahan University, 75002, Ardahan, Türkiye

* Correspondence: yusufesen@ardahan.edu.tr

Received: 19 November 2023; Accepted: 30 April 2024; Published: 30 June 2024

Abstract: Whey, which is the production waste of the dairy industry, poses a significant challenge in terms of environmental pollution and requires an effective and sustainable solution. In this research, the potential use in the food and feed industries of protein sludge obtained from the treatment of whey supplied from local cheese producers in Ardahan using magnetic nanoparticles (MNPs) to reduce the environmental impact was evaluated. To recover MNP, adsorption-desorption cycles were repeated 10 times, and then the amount of MNP added initially and recovered were compared. Afterwards, total protein determination was made in the separated protein sludge using the Kjeldahl method. The analyzes showed an 85% recovery rate of MNPs and it was observed that 15% MNPs remained in the sludge. The residual 15% consisting of MNP (Fe_3O_4) was considered potentially dangerous for ingestion by humans or animals, therefore rendering it unfit for use as an addition in food or feed. Thus, achieving a 100% MNP recovery becomes crucial. While some research exists on the suitability of Fe_3O_4 for plant and animal nutrition, most studies focus on natural sources of iron rather than chemical sources like in this study. Moreover, research examining its safety for human consumption is limited. Hence, future investigations should concentrate on developing methods for complete MNP recovery to enable the utilization of the sludge as a protein source.

Keywords: Magnetic, nanoparticles, protein source, treatment, whey.

Araştırma Makalesi

Peynir Altı Suyunun Manyetik Nanopartiküller (MNP'ler) ile Arıtımından Elde Edilen Çamurun Potansiyel Gıda veya Hayvan Yemi Olarak Kullanımı

Öz: Süt sektörünün üretim atığı olan peynir altı suyu, çevresel kirlilik açısından önemli bir zorluk oluşturmakta, etkili ve sürdürülebilir bir çözüm gerektirmektedir. Bu çalışmada, Ardahan'daki yerel peynir üreticilerinden temin edilen peynir altı suyunun çevresel etkisini azaltmak için manyetik nanopartiküller (MNP'ler) kullanılarak arıtımından elde edilen protein çamurunun gıda ve yem endüstrilerinde potansiyel kullanımı değerlendirilmiştir. MNP'nin geri kazanımı için adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri 10 defa tekrarlanmış ve sonrasında başta katılan MNP miktarı ile geri kazanılan kıyaslanmıştır. Devamında ayrıştırılan protein çamurunda Kjeldahl yöntemiyle toplam protein tayini yapılmıştır. Yapılan analizler, MNP'lerin %85 geri kazanım oranını göstermiş olup çamurda %15 MNP kaldığı görülmektedir. Fe_3O_4 'ten (Demir 2-3 oksit) oluşan geriye kalan %15, insan veya hayvan tüketimi için potansiyel olarak zararlı bulunarak gıda veya yem katkı maddesi kullanımına uygun olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu nedenle, %100 MNP geri kazanımının sağlanması önem kazanmaktadır. Fe_3O_4 'ün bitki ve hayvan beslenmesi için uygunluğuna dair bazı araştırmalar olsa da çoğu çalışma, bizim çalışmamızdaki gibi kimyasal kaynaklar yerine doğal demir kaynaklarına odaklanmaktadır. Ayrıca, insan tüketimi için uygunluğu inceleyen araştırmalar sınırlıdır. Bu nedenle, çamurun bir protein kaynağı olarak kullanılabilmesi için gelecekteki araştırmaların, tam bir MNP geri kazanım yöntemi geliştirmeye odaklanması önerilmektedir.

Anahtar Kelimeler: Arıtma, manyetik nanopartiküller, peynir altı suyu, protein kaynağı.

Citation: Y. Esen, M. Akgün and R. Guliyev, "Utilizing Sludge Derived from Treating Whey with Magnetic Nanoparticles (MNPs) as Potential Food or Animal Feed", *Journal of Studies in Advanced Technologies*, vol. 2, no. 1, pp. 24-32, Jun 2024, doi: 10.63063/jsat.1393034

1. Giriş

Su kaynaklarında sıkça karşılaşılan kirlilik kaynaklarından biri endüstriyel atıklardır. Endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan kirleticiler, diğer kaynaklardan gelenlere kıyasla daha zehirli ve arıtılması daha zordur. Sanayi atıklarının su kaynakları üzerindeki olumsuz etkileri evsel atıklardan daha büyük ve bunların temizlenmesi daha zor olabilmektedir. Atık suların özelliklerini belirleyen önemli faktörler arasında BO_5 (Beş Gün Biyolojik Oksijen İhtiyacı), $KO_İ$ (Kimyasal Oksijen İhtiyacı), Askıda Katı Madde (AKM), pH değeri, yağ ve gres içeriği, sıcaklık yer almaktadır. Atık su arıtımı, suların çeşitli faaliyetler sonucu kaybettiği fiziksel, kimyasal ve bakteriyolojik özelliklerinin bir kısmını veya tamamını tekrar kazandırarak, alıcı ortamın doğal fiziksel, kimyasal, bakteriyolojik ve ekolojik özelliklerini değiştirmeyecek seviyeye getirmeyi amaçlamaktadır [1].

Çevreye en fazla atık salınmasına neden olan endüstrilerin başında gıda sektörü gelmektedir. Bunlardan bazıları et, meyve sebze, tahıl ve süt ürünleri işleme tesisleri olarak karşımıza çıkmaktadır. Gıda endüstrisinin tüm bu alt sektörleri incelendiğinde, organik yükü en fazla atık suların doğaya salındığı üretimlerin, süt ürünleri işleme tesislerinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu atıkların en önemlisi ise peynir altı suyudur. Peynir altı suyu, yüksek organik madde içeriği nedeniyle çevresel açıdan önemli bir sorun oluşturmaktadır [2], [3]. Farklı teknolojilerle peynir altı suyunun değerlendirilmesi mümkün olsa da orta ve küçük ölçekli peynir üretim tesislerinde, bu yöntemlerin ekonomik olmaması ve bazı lokal nedenlerden dolayı peynir altı suyunun etkili bir şekilde kullanılması zor olabilmektedir [4], [5], [6]. Yaklaşık 1-1,5 kg peynir üretimi sırasında 8,5-9 kg peynir altı suyu oluşmaktadır. Peynir altı suyu, süt bileşenlerinden laktalbümin ve laktoglobulin gibi serum proteinleri ile birlikte değişen düzeylerde laktoz, yağ ve mineral madde içeren, peynir yapımı sırasında süzme sonucunda oluşan bir yan üründür [7]. Türkiye’de, 600 bin ton’dan fazla peynir altı suyu oluşmakta ve bu peynir altı suyunun hemen hemen yarısı herhangi bir arıtma işlemi uygulanmadan alıcı ortama yani dolaylı olarak toprağa verilmektedir [5].

Ardahan’da, süt sektöründe faaliyet gösteren işletmelerin 15’i, Göle ilçesinde bulunmaktadır ve %72’lik bir fiili işleme kapasitesine sahiptir. Ardahan’daki süt işleme miktarı yaz aylarında (Nisan-Ağustos) ortalama 172 ton/gün iken, kış aylarında bu miktar 30 ton/gün olarak gerçekleşmektedir. Bu verilere dayanarak, Ardahan’da ortaya çıkan peynir altı suyu miktarının yaz aylarında günlük 17-25 ton arasında, kış aylarında ise günlük 3-4,5 ton arasında olduğu anlaşılmaktadır [8]. Sadece Ardahan ili özelinde bile bu miktarda bir atık oluşuyor olması, peynir altı suyunun arıtılması ya da farklı ürünlere dönüştürülerek değerlendirilmesinin gerekliliğini bir daha ortaya koymaktadır.

Peynir altı suyunun arıtımı daha önce anaerobik [9], [10] ve aerobik [11], [12] şartlar altında yürütülmüştür. Ancak bu arıtma yöntemlerinin çoğu peynir altı suyunun seyreltilmiş halinde denenmiştir. Koagülasyon yöntemiyle Peynir altı suyunun arıtılmasında kaba öğütülmüş kil, aktif silika ve kireç ile beraber $Fe(II)$ ve $Fe(III)$ tuzları kullanılmaktadır. Belirli metal tuzları [$Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $FeSO_4$] en yaygın kullanılan koagülant maddeleridir [13]. Bu koagülantlar suya eklendiğinde, metal hidroksit olarak bilinen bir tortu oluşur. Bir sonraki aşama olan çöktürme sırasında, koloidal parçacıklar ya bu tortuların çekirdeğini oluşturarak ya da tortu yığınları içinde kalarak durağan halden çıkarlar. Her bir koagülant, belirli bir pH aralığında en yüksek kirletici giderimini sağlayabilir. pH, atıksu özelliklerine, koagülant tipine ve dozuna bağlı olarak değişmektedir [14]. pH’ın atıksuda bulunan kirleticilerin giderim hızını etkilediği bilinmektedir [15]. Arıtılmış atıksuların pH değerinin alıcı ortamlar üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır. pH değeri 11,0-11,5 aralığında tüm balık türleri ölmektedir. Bu nedenle kimyasal arıtmadan sonra atıksu alıcı ortama verilmeden pH’ı göz önünde bulundurulmalıdır [16]. Peynir altı suyunun içerdiği maddeler, koagülasyon yöntemiyle çöktürme sırasında flokların içinde tutularak veya metal hidroksitlere bağlanarak çökerler. Metal hidroksitler hem koagülant hem de çöktürücü etki gösterir [17]. Koagülasyon yönteminin dezavantajları, fazla miktarda koagülant kullanımı ve arıtma nedeniyle oluşan çamur oluşumudur. Bu işlemlerde oluşan çamur miktarı kullanılan koagülanta ve işletme koşullarına bağlıdır [18].

Manyetik nanopartiküller (MNP’ler) demir, kobalt metalleri ve ayrıca farklı demir oksitler ve kobalt alaşımlarından hazırlanmaktadır. MNP’lerin üretimi ya mekanik yıpratma ya da kimyasal sentez yoluyla yapılır. Kimyasal sentez yaygın olarak kullanılır ve kabul edilebilir. MNP’ler, biyoteknoloji, biyomedikal, malzeme bilimi, mühendislik ve çevre alanlarında yaygın olarak kullanılmaktadır [19]. MNP’ler, harici bir manyetik alanın varlığında manyetize hale gelen nanopartiküllerin bir alt sınıfıdır [20]. Yüksek yüzey

alanı/hacim oranına sahip olmasından kaynaklı proteinler ve diğer biyomolekülleri hızlı bir şekilde adsorbe etme özelliğine sahiptir. Örnek verilecek olursa histidin etiket proteinlerinin karmaşık bir matriksten ayrılması için MNP'ler kullanılmıştır [21]. Diğer bir örnekte ise MNPler fonksiyonel hale getirilip, sığır hemoglobininin seçici olarak tanınması ve ayrılması için kullanılmıştır [22].

Önerilen yöntemle oluşan çamurun gıda üretiminde değindirilerek koagülasyon yönteminin olumsuz yönlerini ortadan kaldırmaktadır. Bu çalışmada, MNP ile arıtma yönteminin tercih sebebi, bu dezavantajları ortadan kaldırarak oluşan çamurun gıda ve/veya yem üretiminde değerlendirilmesine olanak sağlamak ve ayrıca arıtıcı ajan olarak kullanılan manyetik nanopartikülün geri kazanımıyla tekrar kullanımını mümkün kılmaktır. Böylece arıtmanın daha ekonomik hale gelmesi ve ayrılan proteince zengin çamurun değerlendirilmesi amaçlanmıştır

2. Materyal ve Metot

2.1 Materyal

Çalışmada kullanılan Peynir altı suyu (PAS) örnekleri Ardahan Merkezde bulunan bir işletmeden temin edilmiştir. Örnekler üretimden hemen sonra alınmış ve temin edilen örnekler steril kaplarda laboratuvar ortamına getirilmiş ve analizlerde kullanılmak üzere +4°C' de muhafaza edilmiştir.

MNP üretimi için kullanılan $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Demir sülfat heptahidrat), $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Demir 3 klorür heksahidrat) ve NaOH (Sodyum hidroksit) Fisher'dan (NJ, ABD) satın alınmış ve alındığı gibi kullanılmıştır. Hidroklorik asit (HCl) ve amonyum hidroksit (NH_4OH) Acros kimyasallarından (NJ, ABD) temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan Peynir altı suyu numunesinin kirlilik karakteristikleri saptanmış ve elde edilen değerler Tablo 1'de sunulmuştur.

Tablo 1. Peynir altı suyunun karakteristikleri

Parametre	Konsantrasyon
pH	3,44
Fosfor	274 mg/L
BOI_5	51176 mg/L
KOI	102419 mg/L
Askıda Katı Madde	1380 mg/L
Çözünmüş Katı Madde	38000 mg/L
Toplam Katı Madde	39380 mg/L

2.2. Metot

2.2.1. Manyetik Nanopartikül Üretimi

Manyetik nanopartiküller (MNP), amonyak çözeltisinde Fe^{+2} ve Fe^{+3} iyonları (1:2 molar oranda) kullanılarak birlikte çökeltme yöntemi ile sentezlenmiştir. 25 mL 2 M hidroklorik asit (HCl) çözeltisi, 2,70 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve 0,99 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ demir tuzları içeren 100 mL'lik behere ilave edilmiştir. Çözelti 15 dakika sonike edilmiş ve ardından oda sıcaklığında azot gazı kullanılarak çözelti oksijen gazından arındırılmıştır. Daha sonra bu çözeltiye 40 mL sulu amonyak (%28) karışımı, oda sıcaklığında ve çözelti karıştırılırken bir saatin üzerinde bir süreyle damla damla ilave edilmiştir. Elde edilen siyah çökelti güçlü bir kalıcı mıknatısla toplanmış ve deiyonize (DI) su ile birkaç kez yıkanmıştır [23]

2.2.2. Manyetik Nanopartiküllerin Karakterizasyonu

Üretilen MNP birkaç yöntemin kombine halde kullanılması ile karakterize edilmiştir. İlk olarak, transmisyon elektron mikroskobu (TEM) (Tecnai TF12, FEI Co., Hillsboro, OR) ve nanopartikül boyut dağılım ölçüm cihazı (BeNano 180 Zeta Pro) ile karakterize edilmiştir. Ardından, Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) (Spectrum 100, Perkin Elmer) ile kimyasal yapısı belirlenmiştir. MNP'lerin ve atık PAS'ların zeta potansiyel değerleri zeta-potansiyel ve mobilite ölçüm cihazı (Zetasizer 3000HS) ile 12 mm, kare-cam küvet kullanılarak belirlenmiştir [23].

2.2.3. Peynir Altı Suyu Arıtımı ve MNP Geri Kazanımı

Arıtılacak 100 mL peynir altı suyu; 250 mL'lik beherlere alınmış ve 1 N sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi kullanılarak pH 4, 5, 6, 7, 8 ve 10'a ayarlanmıştır. Her pH için beherlere 5-15 mL (150-450 mg) MNP eklenmiş ve eklenen MNP'lerin çökmesi için manyetik ortamda 90 dakika beklenmiştir. Çöken MNP'ler, mıknatıslar vasıtasıyla peynir altı suyundan ayrılmıştır. Arıtma oda sıcaklığında (23-25 °C) gerçekleştirilmiştir. Arıtma işlemi bir başka çalışmamızda RSM (Response Surface Method) ile optimize edilmiş ve bu işlemin sonunda en iyi arıtım sonucu pH 8 olarak ayarlanan ve 15 mL MNP eklenen örneklerden elde edilmiştir [24]. Kullanılan MNP'ler, sırasıyla HCl (0,1 M) ve NaOH (0,1 M) ile geri kazanılmıştır. MNP, HCl veya NaOH solüsyonunda 30 dakika boyunca sonike edilmiştir. Daha sonra kalıcı mıknatıslar kullanılarak manyetik olarak ayrılmış ve birkaç kez saf su ile yıkanmıştır. Bu Adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri 10 kez tekrarlanmıştır. Böylece MNP'lerin geri kazanımı amaçlanmıştır [24], [25].

2.2.3. Çamurun Karakteristikleri ve Kullanım Potansiyelinin Değerlendirilmesi

Kjeldahl yöntemi ile Toplam N tayini ve protein oranı belirlenmesi ile birlikte; Hangi protein fraksiyonlarının bulunduğu belirlenmesi amaçlanmıştır. Ancak elde edilen sonuçlardan dolayı sadece toplam azot ve protein tayini yapılmıştır.

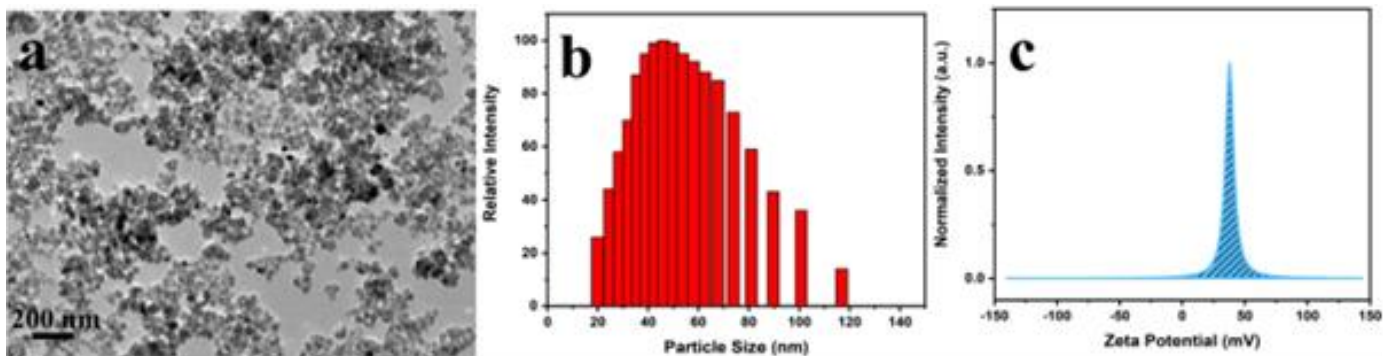
PAS örneklerinden 1 ml alınarak Kjeldahl balonuna konulmuş ve üzerine Kjeldahl tableti ve 8 ml H₂SO₄ (d=1,84g/ml) ilave edilmiştir. Çözelti mavi-yeşil berrak bir renge kadar 450 °C'de yakılmıştır. Daha sonra soğutulmuş ve üzerine 150 ml saf su ve 80 ml potasyum sülfütlü NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Bu çözelti da sonra distilasyon düzeneğine bağlanmış ve distilasyon düzeneğinin diğer tarafına %4'lük borik asit çözeltisinden 25 ml eklenmiş ve indikatör olarak bromkresol purple damlatılmıştır. Distilasyon işlemi bittikten sonra 0,1 N HCl çözeltisi ile titre edilerek harcanan miktara göre % azot miktarı hesaplanmıştır. Bulunan oran 6,38 faktörü ile çarpılacak ve % protein miktarı tespit edilmiştir [7].

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. MNP'lerin Karakterizasyonu

Şekil 1a, MNP örneklerinin TEM görüntüleri gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi MNP örnekleri Küresel benzeri yapıdadır. TEM tarafından belirlenen MNP'lerin çapı 20 ila 90 nm arasında değişmiştir. DLS ile elde edilen MNP'nin partikül boyutu dağılımı, ortalama çapı 45,6 ±3,2 nm, boyut olarak 18 ila 115 nm arasında değişmektedir (Şekil 1b). Bu da DLS sonuçları ile TEM verileri birbiriyle iyi bir uyum içinde olduğunu göstermektedir.

MNP'lerin yüzey yükü Zeta potansiyeli ile belirlenir. Zeta potansiyeli organik maddelerin veya diğer biyomoleküllerin adsorpsiyonuna etki eden önemli bir parametredir. Şekil 1c'de gösterildiği gibi, MNP'lerin Zeta potansiyeli 37,77 ± 2,26 eV olarak bulunmuştur.



Şekil 1. MNP'lerin (a) TEM, (b) DLS ve (c) zeta potansiyeli sonuçları [24].

3.2. Peynir Altı Suyu Arıtımı

Her pH da kendi içinde MNP miktarı arttıkça arıtma verimlerinin arttığı görülmüştür. Bu kullanılan MNP miktarını artırarak daha yüksek arıtma verimi elde etmenin mümkün olduğu anlamı taşımaktadır. Ancak pH 8'den yüksek pH larda MNP miktarı artsa da arıtma verimleri nispeten düşmektedir. Bu sebeple pH 8'den büyük pH larda hem işlem görmüş suyun doğaya salınmasında tekrar pH ın nötre yakın düzeylere indirilmesi

hem de fazla miktarda MNP kullanılsa da pH8'e göre nispeten düşük arıtma verimi sağlanması sebebiyle optimum şartlar pH 8 de ve 15 mL olarak tavsiye edilmektedir. Arıtma işlemine ait sonuçlara ilgili çalışmamızdan ulaşılabılır [24].



Şekil 2. Taze peynir altı suyunun MNP ile karıştırılarak neodyum mıknatıs etkisi altında bekletilmesi ile arıtımı [24].

100 mL peynir altı suyu, pH 8'de 15 mL MNP çözeltisi (30 mg/L) ile muamele edilmiştir. MNP'lerin peynir altı suyunun içerdiği kirleticileri kalıcı mıknatıs altında kısa sürede adsorbe ettiği gözle görülmekte olup, MNP'lerle peynir altı suyu muamelesinin zaman içindeki değişimi Şekil 2'de gösterilmiştir.

3.2. Çamur Analiz Sonuçları

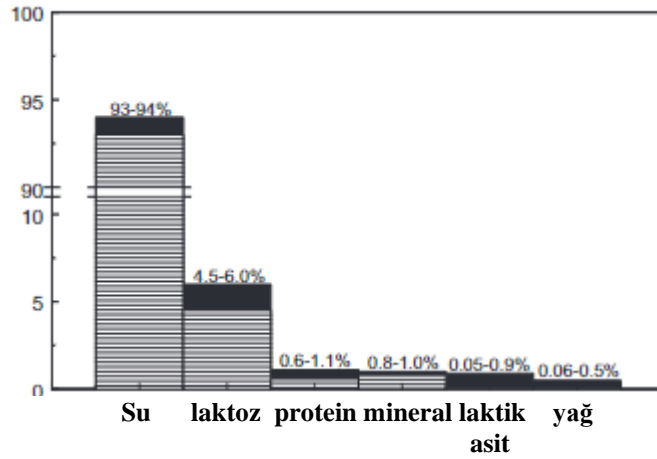
PAS arıtıldıktan sonra çökeltiye geçen azot ve protein miktarları Tablo 2'de verilmiştir. Ebrahimi ve ark. [26] PAS'ı arıtmaya yönelik yaptıkları çalışmada, 8, 12 ve 16 saatlik bir bekleme süresi sonunda, %97,4'e varan bir arıtma verimine aerobik ve anaerobik arıtımın birlikte kullanıldığı bir sistem sonucunda ulaşmışlardır. Yine aerobik ve anaerobik bir sistemin sıralı olarak kullanıldığı başka bir PAS arıtımı çalışmasında ise 2, 3 ve 4 günlük bekleme süresi sonucunda %88'lik bir arıtma verimine ulaşılmıştır [27].

Tablo 2. PAS çamurunda yapılan kimyasal analizlerin sonuçları.

% N	0,091 ± 0,002
% Protein	0,58058 ± 0,017

Literatürde sadece anaerobik arıtım kullanılarak yapılan bir PAS arıtım çalışması da mevcuttur. Bu çalışmada Patil ve ark. [28] 5 günlük bekleme süresi sonunda % 94 - 96 aralığında bir arıtma verimine ulaşmışlardır. MNP kullanılarak yapılan bir atıksu arıtma işleminde PO₄₋₃ için %91 ve NH₄⁺ için %85'lik arıtma verimine 13 saatlik bir bekleme süresi sonunda ulaşılmıştır [29]. PAS arıtımı için koagülasyon ve flokülasyon yönteminin kullanıldığı başka bir çalışmada ise KOİ giderim verimi %90 olarak belirtilmiştir [30]. Koagülasyon ve flokülasyon tekniğinin kullanıldığı başka bir PAS arıtım çalışmasında ise Peynir atıksuları pıhtılaşma-flokülasyon prosesi ile arıtılmıştır. FeSO₄, Al₂(SO₄)₃ ve FeCl₃ olmak üzere üç farklı pıhtılaştırıcı kullanılmıştır. FeSO₄ kullanıldığında KOİ %50 ve BOİ₅ %60 azaltılmıştır [31].

Peynir altı suyunun bileşimi, kullanılan sütün kalitesi, hayvanın cinsi, laktasyon dönemi, peynir mayasının kuvveti ve kalitesi vb. etkenlere göre değişmektedir [32]. Genellikle peynir altı suyu %0,6-1,1 aralığında protein içermektedir. Bu protein kompleksinin içeriğinde ise β-Laktoglobulin, α-Laktalbumin, Immunoglobulin, Serum albümini, Laktoferrin, Laktoperoksidaz ve pepton bulunduğu bilinmektedir [33].



Şekil 1: Peynir altı suyunun içeriği [30].

Peynir altı suyundaki protein fraksiyonları makro ve mikro olarak iki grupta toplanmaktadır. Makro grubu globulin ve albümin türevleri, mikro grubu ise immunoglobulin, serum albümini, laktoferrin ve enzimler oluşturmaktadır. Sütün peynire dönüşürken pıhtılaşması için asit kullanılması veya enzim kullanılması, peynir altı suyundaki protein fraksiyonlarını etkilemektedir [34]. Protein, mineral ve enzim içeriği açısından bu derece biyolojik değere sahip bir üretim atığının tekrar direkt ya da dolaylı olarak değerlendirilmesi elzemdir. Bu içerik ya direkt peynir altı suyu olarak ya da kuru maddenin ayrıştırılmasıyla kullanılabilir. Bu şekilde yeniden kullanılmak istenen peynir altı suyu, insan beslenmesi açısından yoğurt, tereyağı, dondurma ve peynir yapımında değerlendirilmekte ve ayrıca atıştırmalık ürünlerde kıvam düzenleyici olarak kullanılabilir [7], [33]. Bunun yanı sıra peynir altı suyu veya bundan elde edilen kuru madde, hayvan yemi katkısı olarak da kullanılmaktadır. Peynir altı suyu katkısı ile beslenen ineklerin sütlerinde %0,05 yağ, %0,13 protein, %0,09 kazein artışı olduğu yapılan çalışmalarla ortaya koyulmuştur [35].

Çalışmamızda, MNP içeriğinin çamurdan ayrıştırılması yani geri kazanımı için metot kısmında belirtilen proses defalarca uygulanmıştır. Fakat buna rağmen geri kazanım oranı %85'i geçememiştir. Dolayısıyla elde edilen çamurun protein muhtevası ile birlikte %15'lik MNP kalmıştır. Bu yüksek kalıntı oranından dolayı çamurun protein ve azot oranı dışında bir incelemenin yapılmasına gerek görülmemiştir. Bunun nedeni ise MNP'nin demir içeriğinin Fe_3O_4 formunda olmasıdır.

Tablo 3. Peynir altı suyu proteinlerinin bileşimi [33].

Protein	Konsantrasyon (g/L)
β -Laktoglobulin	3,2
α -Laktalbumin	1,2
Immunoglobulin	0,8
Serum albümini	0,4
Laktoferrin	0,2
Laktoperoksidaz	0,03
Pepton	>1

Ayrıca eğer detaylı inceleme yapılacak olsaydı bu sadece Tablo 3' de belirtilen protein fraksiyonlarının tespiti ve bu içerik tespitine göre katkı maddesi olarak kullanım miktarları ve sektörlerinin belirlenmesi yönünde olacaktır.

Çamurda bulunan "Fe" iyonlarının miktarı belirli analizlerle belirlenebilir olsa da Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği'ne göre bu demir türü izin verilen formlar arasında bulunmamaktadır [36]. Bu nedenle MNP geri kazanımı %100 olmalıdır. Bu çalışmalardaki demir kaynakları hayvansaldır veya bitkiselidir, ancak Fe_3O_4 formunun hem bitki hem de hayvan beslenmesinde kullanılabilirliği ile ilgili

çalışmalar yoktur. Çalışmamızın bulgularına göre kimyasal kaynaklı değildir. Bununla birlikte, insan beslenmesi ile ilgili araştırmalar oldukça sınırlıdır [37], [38], [39]. Bu nedenlerle ve demir içeriğinin insan sağlığına zararlı etkileri göz önüne alındığında [40], elde edilen çamurun en azından bu şekilde insan veya hayvan beslenmesinde bir katkı maddesi olarak kullanılması uygun değildir.

4. Sonuçlar

Çalışmamızda, MNP içeriğinin çamurdan ayrıştırılması yani geri kazanımı için metot kısmında belirtilen proses defalarca uygulanmıştır. Fakat buna rağmen geri kazanım oranı %85'i geçememiştir. Dolayısıyla elde edilen çamurun protein muhtevası ile birlikte %15'lik MNP kalmıştır. Bu yüksek kalıntı oranından dolayı çamurun protein ve azot oranı dışında bir incelemenin yapılmasına gerek görülmemiştir. Bunun nedeni ise MNP'nin demir içeriğinin Fe_3O_4 formunda olmasıdır. Ayrıca eğer detaylı inceleme yapılacak olsaydı bu sadece protein fraksiyonlarının tespiti ve bu içerik tespitine göre katkı maddesi olarak kullanım miktarları ve sektörlerinin belirlenmesi yönünde olacaktır.

Birçok analizle, çamur içerisinde "Fe" iyonlarının miktarı tespit edilebilir olsa da bu demir bileşiği Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği'nde izin verilen formlar arasında değildir. Bu nedenle MNP geri kazanımının %100 olması zorunludur. Fakat buna rağmen Fe_3O_4 'ün hayvan ve bitki beslenmesinde kullanılabilirliği ile ilgili çalışmalar bulunmakla birlikte bu çalışmalarda demir kaynakları doğaldır. Çalışmamızda olduğu gibi kimyasal kökenli değildir. Buna ek olarak insan beslenmesi açısından incelendiği çalışmalar azdır. Dolayısıyla ve Fe içeriğinin insan sağlığına olan olumsuz etkileri değerlendirildiğinde, arıtma sonucu açığa çıkan çamurun bu haliyle hayvan veya insan beslenmesinde katkı maddesi olarak kullanılmasının uygunsuz olduğu sonucuna varılmıştır.

Kaynakça

- [1] G. Crini and E. Lichtfouse, "Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment," *Environ Chem Lett*, vol. 17, no. 1, pp. 145–155, Mar. 2019, doi: 10.1007/s10311-018-0785-9.
- [2] A. Kotoupas, F. Rigas, and M. Chalaris, "Computer-aided process design, economic evaluation and environmental impact assessment for treatment of cheese whey wastewater," *Desalination*, vol. 213, no. 1–3, pp. 238–252, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.desal.2006.03.611.
- [3] O. Y. S.Sözer, "Sığır Gübresi ve Peynir Altı Suyu Karışımlarından Biyogaz Üretimi Üzerine Bir Araştırma," *Journal*, vol. 19, no. 2, pp. 179–183, 2006.
- [4] M. Rodgers, X.-M. Zhan, and B. Dolan, "Mixing Characteristics and Whey Wastewater Treatment of a Novel Moving Anaerobic Biofilm Reactor," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 39, no. 8, pp. 2183–2193, Dec. 2004, doi: 10.1081/ESE-120039383.
- [5] G. Güven, A. Perendeci, and A. Tanyolaç, "Electrochemical treatment of deproteinated whey wastewater and optimization of treatment conditions with response surface methodology.," *J Hazard Mater*, vol. 157, no. 1, pp. 69–78, Aug. 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.082.
- [6] S. V. Kalyuzhnyi, E. P. Martinez, and J. R. Martinez, "Anaerobic treatment of high-strength cheese-whey wastewaters in laboratory and pilot UASB-reactors," *Bioresour Technol*, vol. 60, no. 1, pp. 59–65, Apr. 1997, doi: 10.1016/S0960-8524(96)00176-9.
- [7] A. Kurt, S. Çakmakçı, and A. Çağlar, *Milk and Dairy Products Inspection and Analysis Methods Guide*. Erzurum: Ataturk University, 1996.
- [8] Anonim, "Ardahan İli Peynir Altı Suyu İşleme Tesisi Ön Fizibilite Raporu," Ardahan, 2020.
- [9] F. X. Wildenauer and J. Winter, "Anaerobic digestion of high-strength acidic whey in a pH-controlled up-flow fixed film loop reactor," *Appl Microbiol Biotechnol*, vol. 22, no. 5, pp. 367–372, Sep. 1985, doi: 10.1007/BF00582422.
- [10] K. V. Lo and P. H. Liao, "Digestion of cheese whey with anaerobic rotating biological contact reactors," *Biomass*, vol. 10, no. 4, pp. 243–252, Jan. 1986, doi: 10.1016/0144-4565(86)90001-6.
- [11] H. H. P. Fang, "Treatment of Wastewater from a Whey Processing Plant Using Activated Sludge and Anaerobic Processes," *J Dairy Sci*, vol. 74, no. 6, pp. 2015–2019, Jun. 1991, doi: 10.3168/jds.S0022-0302(91)78371-9.

- [12] B. Farizoglu, B. Keskinler, E. Yildiz, and A. Nuhoglu, "Cheese whey treatment performance of an aerobic jet loop membrane bioreactor," *Process Biochemistry*, vol. 39, no. 12, pp. 2283–2291, Oct. 2004, doi: 10.1016/j.procbio.2003.11.028.
- [13] A. Amokrane, C. Comel, and J. Veron, "Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation," *Water Res*, vol. 31, no. 11, pp. 2775–2782, Nov. 1997, doi: 10.1016/S0043-1354(97)00147-4.
- [14] Z. Song, C. J. Williams, and R. G. J. Edyvean, "Treatment of tannery wastewater by chemical coagulation," *Desalination*, vol. 164, no. 3, pp. 249–259, Apr. 2004, doi: 10.1016/S0011-9164(04)00193-6.
- [15] R. J. Stephenson and S. J. B. Duff, "Coagulation and precipitation of a mechanical pulping effluent—I. Removal of carbon, colour and turbidity," *Water Res*, vol. 30, no. 4, pp. 781–792, Apr. 1996, doi: 10.1016/0043-1354(95)00213-8.
- [16] G. E. Likens, "Acid rain and its effects on sediments in lakes and streams BT - Sediment/Water Interactions," P. G. Sly and B. T. Hart, Eds., Dordrecht: Springer Netherlands, 1989, pp. 331–348.
- [17] Y. Arıcı, "Tekstil Endüstrisinde Reaktif Boyarmaddelerden Kaynaklanan Rengin Fenton Prosesi ile Giderilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul," 2000.
- [18] A. A. Tatsi, A. I. Zouboulis, K. A. Matis, and P. Samaras, "Coagulation–flocculation pretreatment of sanitary landfill leachates," *Chemosphere*, vol. 53, no. 7, pp. 737–744, 2003, doi: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00513-7](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00513-7).
- [19] K. Cholkar, N. D. Hirani, and C. Natarajan, *Emerging Nanotechnologies for Diagnostics, Drug Delivery, and Medical Devices*. Elsevier, 2017. Accessed: Apr. 04, 2024. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com:5070/book/9780323429788/emerging-nanotechnologies-for-diagnostics-drug-delivery-and-medical-devices>
- [20] F. Keyhanian, S. Shariati, M. Faraji, and M. Hesabi, "Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 9, pp. S348–S354, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.arabjc.2011.04.012.
- [21] G. Aygar, M. Kaya, N. Özkan, S. Kocabıyık, and M. Volkan, "Preparation of silica coated cobalt ferrite magnetic nanoparticles for the purification of histidine-tagged proteins," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 87, pp. 64–71, Dec. 2015, doi: 10.1016/j.jpcs.2015.08.005.
- [22] Y. Liu, Y. Wang, M. Yan, and J. Huang, "Selective Removal of Hemoglobin from Blood Using Hierarchical Copper Shells Anchored to Magnetic Nanoparticles," *Biomed Res Int*, vol. 2017, pp. 1–11, 2017, doi: 10.1155/2017/7309481.
- [23] O. Sadak, R. Hackney, A. K. Sundramoorthy, G. Yilmaz, and S. Gunasekaran, "Azo dye-functionalized magnetic Fe₃O₄/polyacrylic acid nanoadsorbent for removal of lead (II) ions," *Environ Nanotechnol Monit Manag*, vol. 14, p. 100380, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100380.
- [24] R. Guliyev, M. Akgün, B. Sayın Börekçi, O. Sadak, and Y. Esen, "Modelling and process optimization of cheese whey wastewater treatment using magnetic nanoparticles," *Biomass Convers Biorefin*, Apr. 2022, doi: 10.1007/s13399-022-02611-0.
- [25] P. Nicolás, M. L. Ferreira, and V. Lassalle, "Magnetic solid-phase extraction: A nanotechnological strategy for cheese whey protein recovery," *J Food Eng*, vol. 263, pp. 380–387, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jfoodeng.2019.07.020.
- [26] A. Ebrahimi, G. Najafpour, M. Mohammadi, and B. Hashemiyeh, "Biological treatment of whey in an UASFF bioreactor followed a three-stage RBC," *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, vol. 16, no. 2, pp. 175–182, 2010, doi: 10.2298/CICEQ100315025E.
- [27] J.-C. Frigon, J. Breton, T. Bruneau, R. Moletta, and S. R. Guiot, "The treatment of cheese whey wastewater by sequential anaerobic and aerobic steps in a single digester at pilot scale," *Bioresour Technol*, vol. 100, no. 18, pp. 4156–4163, Sep. 2009, doi: 10.1016/j.biortech.2009.03.077.
- [28] S. S. Patil, N. V Ghasghse, A. P. Nashte, S. S. Kanase, and R. H. Pawar, "Anaerobic digestion treatment of cheese whey for production of methane in a two stage upflow packed bed reactor," *International Journal of Advanced Science, Engineering and technology*, vol. 1, pp. 1–7, 2012.

- [29] M. Govarathanan, C.-H. Jeon, Y.-H. Jeon, J.-H. Kwon, H. Bae, and W. Kim, "Non-toxic nano approach for wastewater treatment using *Chlorella vulgaris* exopolysaccharides immobilized in iron-magnetic nanoparticles," *Int J Biol Macromol*, vol. 162, pp. 1241–1249, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.227.
- [30] A. R. Prazeres, F. Carvalho, and J. Rivas, "Cheese whey management: A review," *J Environ Manage*, vol. 110, pp. 48–68, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jenvman.2012.05.018.
- [31] J. Rivas, A. R. Prazeres, F. Carvalho, and F. Beltrán, "Treatment of Cheese Whey Wastewater: Combined Coagulation–Flocculation and Aerobic Biodegradation," *J Agric Food Chem*, vol. 58, no. 13, pp. 7871–7877, Jul. 2010, doi: 10.1021/jf100602j.
- [32] Ö. K. Oktay Yerlikaya Necati Akbulut, "Functional Properties of Whey And New Generation Dairy Products Manufactured With Whey (Turkish with English Abstract)," *The Journal of Food*, vol. 35, no. 4, pp. 289–296, 2010.
- [33] A. H. Dinçoğlu and M. Ardiç, "The Importance of Whey on Nutrition and Use Possibilities," *Harran Üniversitesi Veteriner Fakültesi Dergisi*, vol. 1, no. 1, pp. 54–60, 2012.
- [34] M. Üçüncü, *Süt ve mamulleri teknolojisi*. Ege Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 2005.
- [35] M. Metin, "Sütün Yapısı ve Özellikleri," in *Süt Teknolojisi*, İzmir: Ege Üniversitesi Basımevi, 2009, pp. 7–10.
- [36] TGK, *Türk Gıda Kodeksi Takviye Edici Gıdalar Tebliği*, Ankara. 2013.
- [37] Y. Gao, Z. Luo, N. He, and M. K. Wang, "Metallic nanoparticle production and consumption in China between 2000 and 2010 and associative aquatic environmental risk assessment," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 15, no. 6, p. 1681, Jun. 2013, doi: 10.1007/s11051-013-1681-7.
- [38] A. El-Nasr, H. M. El-Hennawy, A. M. H. El-Kereamy, A. Abou El-Yazied, and T. A. Salah Eldin, "Effect of Magnetite Nanoparticles (Fe_3O_4) as Nutritive Supplement on Pear Saplings 1," *Middle East J. Appl. Sci*, vol. 5, no. 3, pp. 777–785, 2015.
- [39] N. Abbaspour, R. Hurrell, and R. Kelishadi, "Review on iron and its importance for human health," *J Res Med Sci*, vol. 19, no. 2, p. 164, 2014, Accessed: Nov. 10, 2022. [Online]. Available: /pmc/articles/PMC3999603/
- [40] O. Sadak, A. K. Sundramoorthy, and S. Gunasekaran, "Highly selective colorimetric and electrochemical sensing of iron (III) using Nile red functionalized graphene film," *Biosens Bioelectron*, vol. 89, pp. 430–436, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2016.04.073.