

Zeytin Karasuyunun Respirometrik Analizi

Sinan KUL¹, Alper NUHOĞLU¹, Nejdet DEĞERMENÇİ¹

ÖZET: Bu çalışma, arıtılması güç bir atıksu olan zeytin karasuyunun özelliklerinin belirlenmesini ve respirometrik analiz sonuçlarını kapsamaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında zeytin karasuyunun özellikleri belirlenmiş olup, ikinci aşamada ise zeytin karasuyunun respirometrik analiz sonuçları belirlenmiştir. Buna göre ham atıksuyun toplam KOİ değeri yaklaşık olarak 55730 mg L⁻¹ olarak bulunmuşken respirometrik analizler sonucunda zeytin karasuyunda mikroorganizmaların OKH (Oksijen Kullanım Hızı)'ları belirlenerek kolay parçalanabilir BOİ değeri yaklaşık olarak 7156 mg L⁻¹ olarak tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra zeytin karasuyunun toksisitesi respirometrik analizler sonucunda yaklaşık olarak %28.65 olarak belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Zeytin karasuyu, KOİ (kimyasal oksijen ihtiyacı), toksisite, respirometrik analiz

Respirometric Analyses Of Olive Mill Wastewater

ABSTRACT: This study includes the examination of OMW (olive mill wastewater) characterization and results of respirometric analyses in a batch reactor. In the first stage of the study characterization of OMW was investigated. In second stage respirometric analyses results of OMW were determined. According to results, COD value of raw OMW was found as 55730 mg L⁻¹ and easily biodegradable BOD value was found as 7156 mg L⁻¹ as a result of respirometric analyses. In addition to toxicity of olive mill wastewater was determined to be about 28.65% as a result of respirometric analyses.

Keywords: Olive mill wastewater, COD (chemical oxygen demand), toxicity, respirometric analyses

¹ Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği, ERZURUM, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Sinan KUL sinankul@atauni.edu.tr

GİRİŞ

Zeytinyağı üretimi başta İspanya olmak üzere İtalya, Yunanistan, Türkiye, Suriye ve Tunus gibi Akdeniz ülkelerinde çok büyük ekonomik ve sosyal öneme sahiptir (Pelillo et al., 2006).

Zeytinyağı ekstraksiyonu yıkama ve ezme gibi farklı prosesler içermekte ve oluşan atıksuyun ana karakterizasyonu ve miktarı kullanılan metoda bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Pelillo et al., 2006). Halihazırda iki fazlı ve üç fazlı santrifüj sistemleri yaygın olarak kullanılmaktadır (McNamara et al., 2008; Niaounakis and Halvadakis, 2006).

Zeytinyağı üretimi sezonluk olarak değişiklik göstermekte (Beltrán et al., 1999) ve kasım ayının başlarından şubat ayının sonlarına kadar üretimi gerçekleşmektedir (Pelillo et al., 2006). Üretim sezonu kısa sürmesine rağmen oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik potansiyeli oldukça yüksek ve arıtımı oldukça güçtür (Beltrán et al., 1999). Bu atıksuyun arıtımında karşılaşılan güçlükler; atıksuyun yüksek organik madde içeriği, sezonluk üretim yapılması, fenolik bileşenler ve yağ asitlerini içermesiyle doğrudan ilişkilidir (Ergüder ve ark., 2000). Bu atıksuların BOİ seviyeleri 15000-135000 mg L⁻¹, KOİ seviyeleri 35000-318000 mg L⁻¹, AKM seviyeleri 6000-69000 mg L⁻¹

ve pH değerleri 4.6-5.8 aralığında değişiklik göstermektedir (Oktav ve ark., 2003).

Zeytin karasuyunun bu özelliklerinden dolayı çoğu ülke de deşarj limitleri kısıtlanmış ve bunun yanı sıra kirlilik yükünü düşürmek için farklı arıtım prosesleri geliştirilmeye çalışılmaktadır.

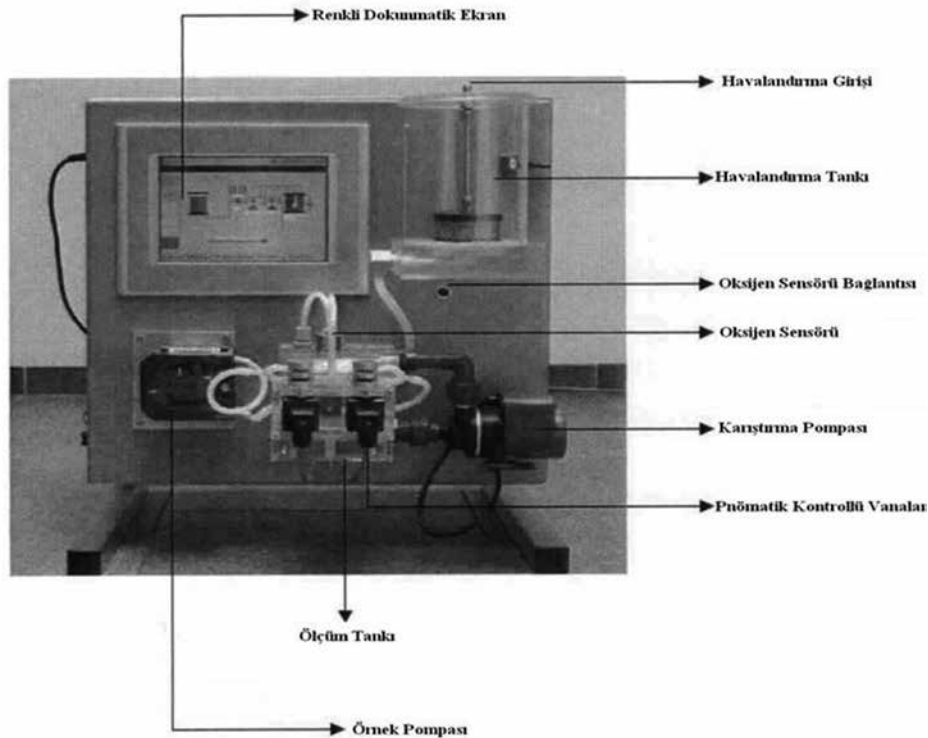
Bu çalışma, önemli bir kirletici olan zeytin karasuyunun özelliklerinin belirlenmesini ve respirometrik analiz sonuçlarını kapsamaktadır. Çalışmanın ilk aşamasında zeytin karasuyunun özellikleri belirlenmiş olup, ikinci aşamada ise zeytin karasuyunun respirometrik analiz sonuçları belirlenmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Materyal

Çalışmada kullanılan bütün kimyasal maddeler ticari olarak (Merck ve Sigma kalitesinde) temin edilmiştir. Çalışmada kullanılan zeytin karasuyu Balıkesir İli Edremit İlçesi'nde bulunan zeytinyağı işleme fabrikalarından temin edilmiştir.

Zeytin karasuyunda mikroorganizmaların OKH'ları ve zeytin karasuyunun toksisitesinin belirlenmesinde Şekil 1'de verilen düzenekten yararlanılmıştır.



Şekil 1. Zeytin karasuyunda mikroorganizmaların OKH'ları ve zeytin karasuyunun toksisitesinin belirlenmesinde kullanılan Applitek Ra-COMBO lab (Lab Analyzer for Toxicity and BOD) marka atıksu respirometresi

BOİ ve respirometrik analizlerin (OKH ve toksisite) belirlenmesi için kullanılan mikroorganizmalar Erzincan Kenti Atıksu Arıtma Tesisi çöktürme havuzundan tedarik edilmiştir.

Mikroorganizmaların canlılıklarını sürdürebilmeleri için kullanılan sıvı besi ortamı; karbon kaynağı olarak karasu; 72.22 mg L⁻¹ amonyum sülfat ((NH₄)₂SO₄), 10 mg L⁻¹ magnezyum sülfat (MgSO₄.7H₂O), 0.1 mg L⁻¹ demir III klorür (FeCl₃.6H₂O), 10 mg L⁻¹ mangan sülfat (MnSO₄.H₂O), 2 mg L⁻¹ kalsiyum klorür (CaCl₂), 50 mg L⁻¹ potasyum fosfat (KH₂PO₄), ve 100 mg L⁻¹ potasyum di fosfat (K₂HPO₄), (100 mg L⁻¹ KOİ için) bileşenlerinden oluşmaktadır (Ucun ve ark., 2010).

Yöntem

OKH ve toksisite değerleri Applitek Ra-COMBO lab (Lab Analyzer for Toxicity and BOD) marka atıksu respirometresi kullanılarak, pH ve iletkenlik ölçümleri için WTW marka multimetre kullanılarak, TF (toplam fenol) tayini Folin-Ciocalteu spektrofotometrik yöntemi kullanılarak (Obanda and Owuor, 1997) ve diğer analizler ise standart metotlarda verilen yöntemlere göre belirlenmiştir. (Clesceri at al, 1998)

Applitek Ra-COMBO lab (Lab Analyzer for Toxicity and BOD) marka atıksu respirometresi kullanılarak anlık BOİ değerlerini bulmak ve atıksuyu karakterize etmek mümkündür.

Respirometrik analizlerde kullanılan mikroorganizmalar yaklaşık bir ay boyunca aerobik ortamda zeytin karasuyuna alıştırdıktan sonra zeytin karasuyunda OKH'larının ve zeytin karasuyunun toksisitesinin belirlenmesi için denemelere başlanmıştır.

Kolay parçalanabilir BOİ değerinin belirlenmesinde şu prosedür izlenmiştir. Uygun karıştırma hızı (ölçülen oksijen değerinin 3 mg L⁻¹'nin altına düşmemesi koşuluyla), çamur hacmi ve numune hacmi seçilerek deney başlatılmış ve daha sonra sistem kararlı hale gelene kadar (yaklaşık 10 dakika) beklenmiş ve R_a (bas) değeri seçilmiştir.

Ardından seçilen numune hacmi kadar zeytin karasuyu ilave edilmiş ve sistem tekrar R_a (bas)

değerine ulaştığında deney sonuçlanmıştır. Aktif çamurun OKH değeri çamurun aktivitesini yansıtan bir ölçüdür.

Bu yüzden, toksisiteyi yansıtmakta kullanılması uygundur. Toksikite deneyleri için şu prosedür izlenmiştir.

Test numunesi ilave edilmeden önceki solunum hızına nazaran ilave edildikten sonra meydana gelen OKH'daki azalma akut toksisitenin bir ölçüsüdür.

Referans çözelti olarak mikroorganizmaların maksimum OKH'na ulaşabilmeleri için birkaç çeşit çözelti kullanılabilir.

Denemelerde 100 g L⁻¹ sodyum asetat çözeltisi kullanılmıştır. İlk olarak referans çözelti ilave edildikten sonra maksimum OKH ölçülür.

Tüm substrat indirgenğinde OKH ilave edilmeden önceki OKH'na yani endojen faza geri dönecektir.

Bu seviyeye ulaştığında, potansiyel toksik madde eklenir ve tüm biyolojik parçalanabilir substrat indirgenerek endojen fazdaki OKH'na tekrar ulaşmaya kadar OKH respirometrede izlenir.

Ardından, referans çözelti yeniden ilave edilir ve maksimum OKH tespit edilir.

Maksimum OKH ve referans çözeltinin ikinci kez ilavesinden sonra ölçülen maksimum OKH arasındaki fark, bakterinin aktivitesi üzerindeki potansiyel toksik etkiyi göstermektedir.

Toksikite değeri aşağıdaki formülle hesaplanmıştır (Ra-COMBO® At-line analyzer BOD & Toxicity Userguide.)

$$E(t) = \left[\frac{(r_0 - r_t)}{r_0} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

BULGULAR VE TARTIŞMA

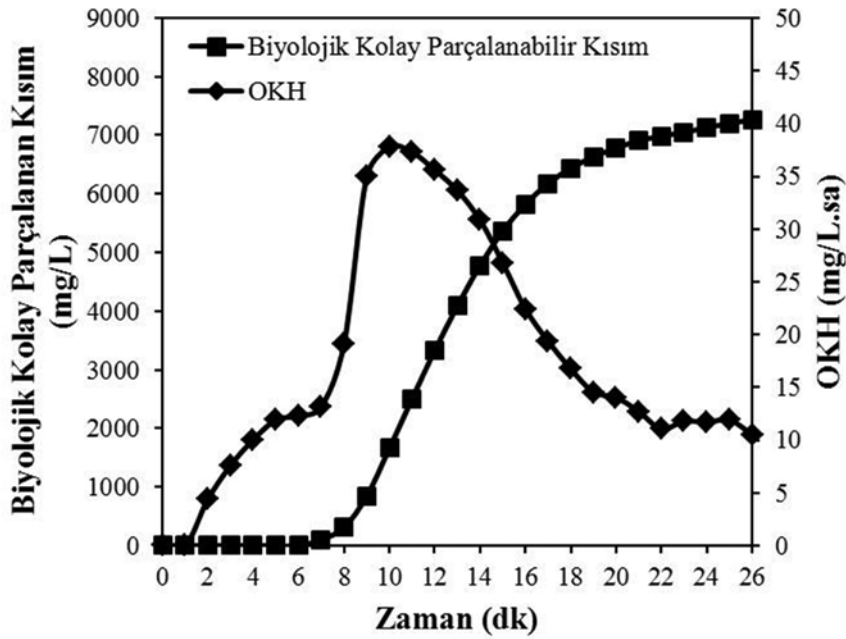
Zeytin karasuyunun özelliklerinin belirlenmesi için yapılan denemelerde standart metotlarda verilen yöntemler kullanılmış olup sonuç olarak zeytin karasuyunun özellikleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Zeytin karasuyunun özellikleri

Ölçülen parametre	Birim	Ham Atıksu
Toplam KOİ	mg/L	55730
Çözünmüş KOİ	mg/L	33070
Partiküler KOİ	mg/L	22660
BOİ (Nihai BOİ)	mg/L	35693
BOİ ₅	mg/L	29930
Fenol	mg/L	197
Toplam fenol	mg/L	2439
Toplam katı madde	mg/L	36580
Askıda katı madde	mg/L	14080
NH ₄ ⁺	mg/L	3,45
NO ₃ ⁻	mg/L	108
Yağ gres	mg/L	115
Biyolojik kolay parçalanabilir	mg/L	7156
Biyolojik yavaş parçalanabilir	mg/L	26093
İletkenlik	mS/cm	11,3
pH	-	4,85
Toksisite	%	28,65

BOİ değerinin biyolojik olarak kolay parçalanabilir kısmını belirlemek için yapılan deneyler 20-25°C aralığında devamlı karıştırılarak karasuyun ortalama biyolojik olarak kolay parçalanabilir kısmının değeri

belirlenmeye çalışılmıştır. Şekil 2’de gösterilen grafikte zeytin karasuyunun biyolojik olarak kolay parçalanabilir kısmının değeri 7156 mg L⁻¹ olarak tespit edilmiştir.



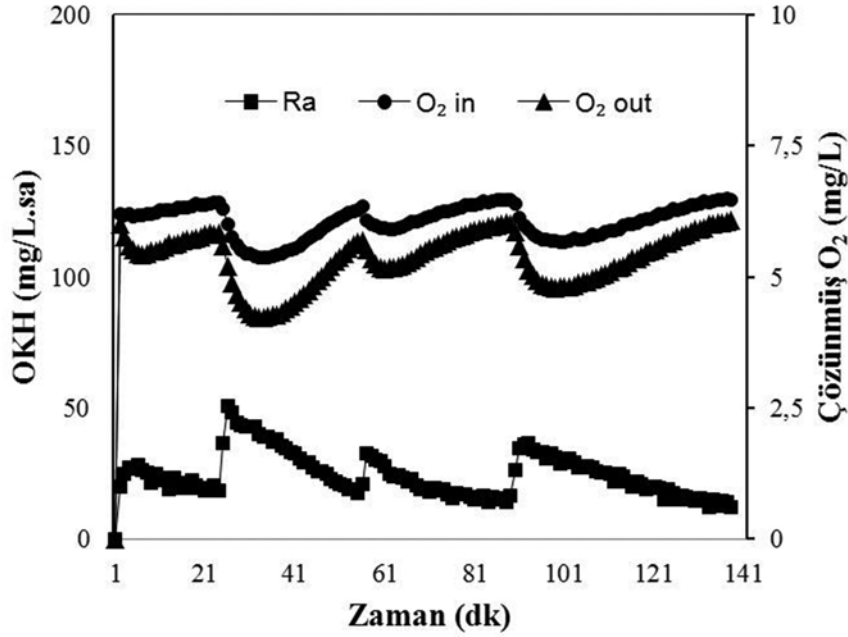
Şekil 2. Respirometrik olarak zeytin karasuyunda mikroorganizmaların OKH'larının değişimi ve kolay parçalanabilir BOİ değerinin değişimi

Zeytin karasuyu ilave edilmeden önce ve sonra, sodyum asetat tüketen biyokütle için elde edilen maksimum OKH değerleri kıyaslanarak % toksisite değerleri hesaplanmıştır.

Ra ve çözülmüş oksijen değişimleri Şekil 3'de verilmiş olup toksisiteyi belirlemek için yapılan

deneyde $r_o=50.72 \text{ mg L}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ ve $r_t=36.19 \text{ mg L}^{-1} \text{ sa}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Bu değerler Eşitlik 1 kullanılarak toksisite miktarı %28.65 olarak tespit edilmiştir. Mevcut toksisitenin mikroorganizmaların aktivasyonunu düşürerek inhibisyona neden olduğu anlaşılmaktadır.



Şekil 3. Respirometrik olarak zeytin karasuyunda Ra ve çözülmüş oksijen değişimi

SONUÇ

Önemli bir toksik kirletici olan zeytin karasuyunun özelliklerinin yanı sıra zeytin karasuyunun kolay parçalanabilir BOİ ve toksisitesinin incelendiği bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir.

Erzincan kenti aktif çamur tesisinden elde edilen karışık kültür kullanılan respirometrik analizler sonucu zeytin karasuyunun biyolojik olarak kolay parçalanmış kısmının değeri ortalama olarak 7156 mg L^{-1} olarak tespit edilmiştir.

Bu değer toplam KOİ değerinin yaklaşık %12.84'üne karşılık gelmektedir.

Toksosite miktarı %28.65 olarak tespit edilmiş ve mevcut toksisitenin mikroorganizmaların aktivasyonunu düşürmekte ve inhibisyona neden olduğu anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Beltrán, F.J., García-Araya, J.F., Frades, J., Álvarez, P., Gimeno, O., 1999. Effects of single and combined ozonation with hydrogen peroxide or UV radiation on the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters. *Water Research*, 33(3): 723-732.
- Clesceri, L.S., Eaton, A.D., Greenberg, A.E., Association, A.P.H., Association, A.W.W., Federation, W.E. 1998. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association.
- Ergüder, T.H., E. Güven, and G.N. Demirer, 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry*, 36(3): 243-248.
- McNamara, C.J., Anastasiou, C.C., O'Flaherty, V., Mitchell, R., 2008. Bioremediation of olive mill wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 61 (2): 127-134.
- Niaounakis, M. and C.P. Halvadakis, 2006. Olive Processing waste Management: literature review and patent survey, in *Waste Management Series*, N. Michael and P.H. Constantinou, Editors.

- Obanda, M. and P.O. Owuor, 1997. Flavanol composition and caffeine content of green leaf as quality potential indicators of kenyan black teas. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 74: 209-215.
- Oktav, E., E. Ç. Çatalkaya, and F. Şengül, 2003. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Yöntemlerle Arıtımı. *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(3): 11-21.
- Pelillo, M., Rincón, B., Raposo, F., Martín, A., Borja, R., 2006. Mathematical modelling of the aerobic degradation of two-phase olive mill effluents in a batch reactor. *Biochemical Engineering Journal*, 30 (3): 308-315.
- Ra-COMBO® At-line analyzer BOD & Toxicity Userguide.
- Ucun, H., E. Yıldız, and A. Nuhoglu, 2010. Phenol biodegradation in a batch jet loop bioreactor (JLB): kinetics study and pH variation. *Bioresource Technology*, 101(9): 2965-71.