

O₃/UV/NaBO₃ ile Fotolitik Olarak Arıtılan Zeytin Karasuyundaki Organik Bileşiklerin Spektroskopik Analizleri

Mehmet UĞURLU*, M. Hamdi KARAOĞLU, M.Emin DURU, Gülsen TEL,
Ali İmran VAİZOĞULLAR ve Selma BAŞTAN
Muğla Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Muğla

Özet

Sunulan çalışmada, zeytinyağı üretimi sonucu çevreye verilen ve önemli oranda toksik madde içeren zeytin karasuyunun, koagülasyon ve ileri oksidasyon yöntemi ile renk, fenol ve lignin giderimi amaçlandı. Bu amaçla karasu içerisinde bulunan koloidal tanecikleri çöktürmek için ön arıtım işlemi yapıldı. Koagülasyon deneylerinde koagülant madde olarak kireç ve şap'ın belirli oranlardaki karışımları kullanıldı. Daha sonra sodyum perborat ile ikinci defa çöktürme deneyleri gerçekleştirildi. Çalışmanın ikinci aşamasında ise sodyum perborat ile zeytin karasuyunda fotolitik arıtım deneyleri yürütüldü. Deneysel çalışmada, sıcaklık, pH, perborat konsantrasyonu, ozon ve zaman gibi parametrelerin etkisi incelendi. Çalışma sonucunda O₃/UV/NaBO₃.H₂O.3H₂O sistemi kullanarak yapılan deneylerde en iyi sonuçların elde edilebileceği görüldü. Ayrıca, oksidasyon reaksiyonlarında oluşan ürünlere ait GC-MS spektrumları incelenerek, en iyi sonuçlar pH.12'de ve bu pH'da karasuda yalnızca 6 bileşenin var olduğu tespit edildi.

Anahtar kelimeler: Zeytin karasuyu, sodyum perborat, fotolitik reaksiyonlar, ozon, UV

Spectroscopic Analysis of Organic Compounds from Olive Mill Wastewater Treated By O₃/UV/NaBO₃ as Photolytic

Abstract

In this study, The purpose of the presented study is to removal of impurities in coagulation and high oxidation method of olive oil wastewater that contains toxic material and that is spread in the environment as a consequence of olive oil production. Preliminary treatment has been carried out in order to precipitate the colloidal particles in olive oil wastewater. A mixture of lime and alum (aluminum sulphate) composed in specific proportions has been used as the coagulant material in the experiments. Then a second preliminary treatment has been made with sodium perborate. In the second phase of the study, photolytic treatment experiments of olive oil wastewater were conducted with sodium perborate and the effect of temperature, pH, concentration of perborate, oxygen, ozone were investigated in

* Mehmet Uğurlu mnazlican@hotmail.com. mehmetu@mu.edu.tr. Tel: (252) 2111501.

experimental study. It was observed that $O_3/UV/NaBO_3.H_2O.3H_2O$ system was the obtained best result. In addition, the mass spectra of the products of oxidation was investigated by GC-MS and ,it was observed that pH.12 was best results and 6 component were determined only in olive oil wastevater in this pH.

Keywords: Olive oil wastevater, sodium perborate, photolytic reactions, ozone, UV

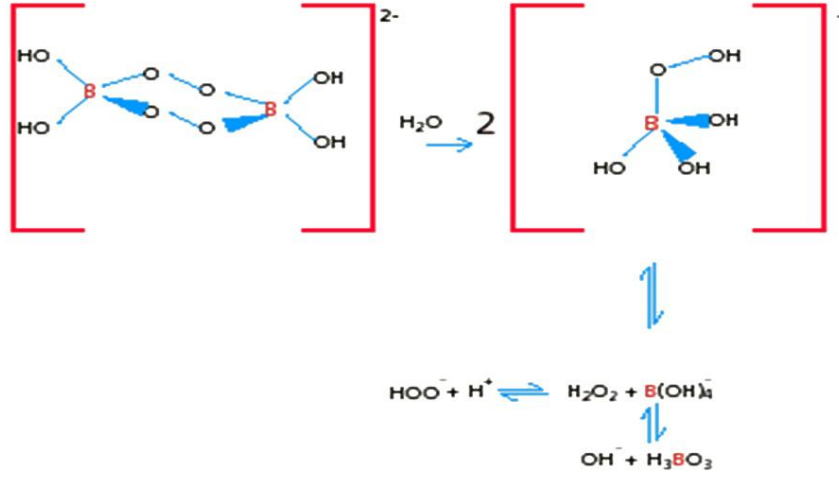
1.Giriş

Dünya zeytinyağı üretiminin ve tüketiminin % 75'i Avrupa Birliği ülkeleri başta olmak üzere tamamına yakın bir kısmı, Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirilmektedir. Bu ülkeler arasında Türkiye, sofralık zeytin üretiminde ikinci, yağlık zeytin üretiminde ise İspanya, İtalya ve Yunanistan'dan sonra 4. büyük üretici konumundadır. Zeytinyağı endüstrisi atık suları (karasu) yüksek üretim potansiyeline sahip Akdeniz ülkelerinde yüzyıllardan beri önemli bir kirlilik kaynağı olmuştur [1]. Ayrıca, üretimin son 35 yılda önemli ölçüde artması, üretim yapılan işletmelerin küçük ve bölgelerin her yanına dağılımı olması, atıkların direk olarak toprağa veya yeraltı sularına bulaşması nedeniyle çevresel etkiler son yıllarda ön plana çıkmaktadır. Adından da anlaşılacağı üzere karasu, kendine özgü mor ve siyah rengi estetik olarak da turistik bölgelerde son derece rahatsız edici bir görüntü sergilemekte ve deşarj edildiği ortamlarda yüzeyi kaplayarak canlılar için gerekli olan oksijen alış verişini engellemektedir [2]

Günümüzde, yüksek miktarda organik madde içeren endüstriyel atık suların arıtımında ileri oksidasyon yöntemleri geniş oranda kullanılabilir. Özellikle hidroksil radikaller ile gerçekleştirilen sistemlerde, hidroksil radikalleri, oksidant güçleri nedeni ile oldukça etkili bir kullanım alanına sahiptirler[3]. Burada genellikle yükseltgen madde olarak hidrojen peroksit kullanılmaktadır. Özellikle ağartma işlemleri yapılacaksa hidrojen peroksit veya sodyum hipoklorit oksidatif beyazlatıcı olarak tercih edilebilmektedir[4]. Ancak, bu maddeler beyazlatmada geniş bir kullanım alanına sahip olmalarına rağmen, temizleme işlemlerinde yüzey üzerinde doğrudan kullanılmasının olumsuz etki oluşturduğu rapor edilmektedir. Ayrıca, yukarıda belirtilen ağartıcı maddelere ilaveten günümüzde, sodyum perborat ta yaygın kullanım alanına sahiptir. Özellikle deterjan endüstrisinde sıvı yerine toz halinde kullanılması, tüketiciler, kimyacılar ve bu alanda çalışan kişilere çok önemli katkılar sağlamaktadır. Diğer taraftan, sodyum perboratın (PBS, $NaBO_3.nH_2O$) ağartılacak yüzey üzerinde herhangi bir olumsuzluğa yol açmamasıda onu klasik ağartıcılardan ayıran en önemli özelliği oluşturmaktadır.

1.1. Sodyum perboratın ağartma özelliği

Sodyum perborat önemli bir oksijen sağlama özelliğine sahiptir. Peroksidiborat tuzları sulu ortamda hızlı bir şekilde hidrolize uğrayarak, tetrahidroksi borat anyonları ve önemli oranda hidrojen peroksit üretmektedirler (Şekil 1.).



Şekil 1. Perborat anyonunun hidrolizi

Burada peroxiborat türleri oldukça kararlı olup ve boranla koordineli olan peroxigruplar halinde sulu ortamda bulunur. Bu işlemler esnasında yaklaşık olarak 0,01M boratlı bileşikten 0,01 M. oranında oksijen iyonu bulunmaktadır. Peroxoboratlarda hidrojen peroksitten daha iyi beyazlatma özelliği göstermektedirler. Burada peroksijen gruplarının elektrofilik yapısından dolayı, yüksek sıcaklıkta sodyum perborat hidrojen peroksitle oranla daha yüksek ağartma etkinliği sağlamaktadır[5-6]. Sunulan çalışmada, ağartıcı özelliğinden dolayı sodyum perborat kullanılarak karasuyun fotolitik arıtılması ve arıtılan karasuda bulunan organik maddelerin hangi organik bileşiklere dönüştükleri araştırıldı.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Ön arıtım deneyleri

Sunulan çalışmada zeytin karasuyu örnekleri Muğla ilinde bulunan zeytin sıkma fabrikalarından temin edildi. Koagülant madde olarak doğal kireç ve şap kullanıldı. Deneylerde, öncelikle 2 g kireç ve 8 g şap 2 L ham karasuya ilave edildi. Daha sonra, 100 dev/dak'da 15 dakika hızla, 30 dev/dak'da 30 dakika yavaş olarak karıştırıldı. Flokların oluşması ve partiküllerin çökmesi için karışım 24 saat bekletildi. Süzülerek ayrılan karasudan 1L alınarak üzerine 10.0g NaBO₃.4H₂O (sodyum tetra borat) ilave edilerek yaklaşık 50°C'de 30 dakika ısıtılarak, ikinci koagülasyon için 24 saat oda koşullarında bekletildi. Daha sonra farklı parametrelerde fotolitik reaksiyonlar yürütüldü.

2.2 Fotolitik reaksiyonları

Deneylerde, Sodyum perborat (NaBO₃), ozon (O₃) ve UV ve zaman ve pH etkisi parametre olarak seçildi. Bu amaçla özel olarak tasarlanmış ve daha önce çeşitli oksidasyon amaçlı çalışmalarda kullanılan UV reaktörü kullanıldı. Bu reaktör, UV lambası, sabit karıştırma, soğutma özellikli, oksijen veya ozon girişine sahip kapalı bir sistemden oluşmaktadır. Kullanılan reaktöre ait düzenek şekil 2'de verilmektedir. pH etkisinin incelendiği deneylerde ise seyreltik HCl ve NaOH çözeltileri kullanıldı.

2.3. Yapılan analizler

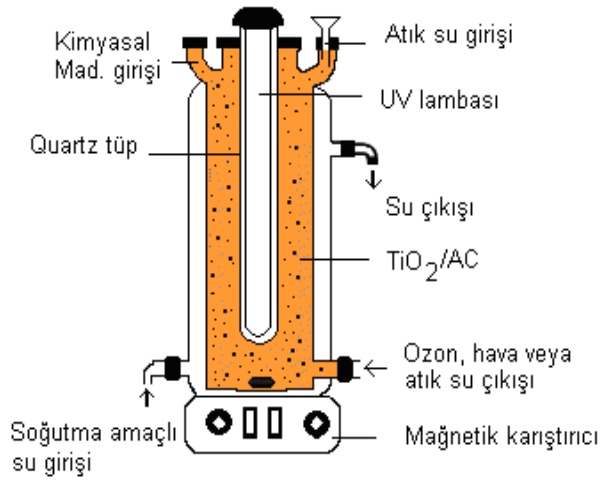
2.3.1 Zeytin kara suyu örneğinin silil türevlerine dönüştürülmesi

Zeytin kara suyu örneğinin etil asetat ile (100 mL x 3) oda koşullarında sıvı sıvı ekstraksiyonu yapıldı. Ekstraksiyon işleminden sonra örnek, döner buharlaştırıcıda

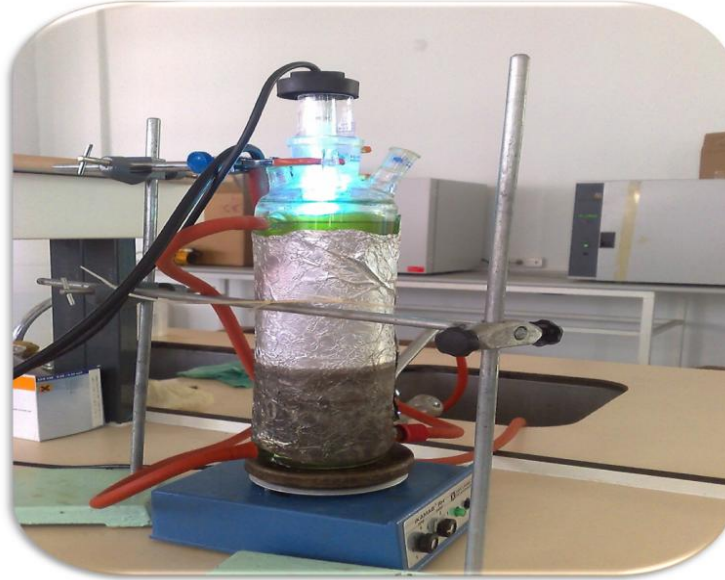
çözücüsü uzaklaştırılarak kurutuldu. Silleme için zeytin kara suyunun etil asetat ekstresinden 10 mg alındı. Bunun üzerine 100 µL piridin ve 150 µL bis(trimetilsil) trifloroasetamit ilave edilerek karıştırıldı. 20 dk 80 °C’de etüvde bekletildi. Elde edilen silil türevlerinin Gaz Kromatografisi (GC) ve Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometrisi sistemleri (GC-MS) ile analizleri yapıldı [7].

2.3.2 GC ve GC/MS Analiz Şartları

Zeytin karasuyunun etil asetat özütü silil türevlerinin karakterizasyonları Shimadzu GC-17A marka gaz kromatografisi ve Varian 2100 GC-MS cihazı kullanıldı. Her iki analiz içinde DB-1 kapiler kolon (30mx0.25mm, 0.25µm), akış hızı 1,4 mL/min olan He taşıyıcı gazı kullanıldı. Fırın sıcaklığı 100°C de 5 dakika bekletildi. Daha sonra 300°C ye 5°C/dk hızla çıkarıldı ve 300°C’de 5 dakika bekletilerek sağlandı.



a)



b)

Şekil 2. a) Deneysel çalışmada kullanılan UV reaktörünün şematik b)deney düzeneğine ait görüntü.

Bileşenlerin aydınlatılmasında Wiley, NIST-2005 ve TRLIB kütüphane verileri kullanıldı. Ayrıca, aynı şartlarda standart maddeler yürütüldü ve alıkonulma zamanları dikkate alınarak bileşenler karşılaştırıldı.

3. Sonuçlar ve Tartışma

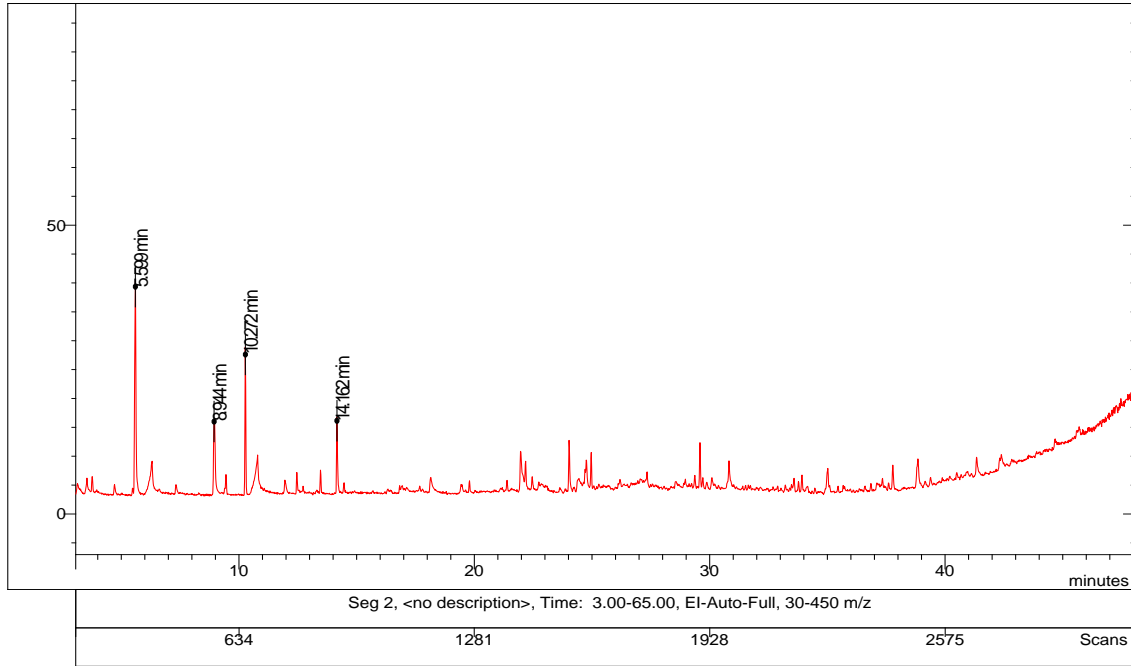
3.1. Kimyasal koagülasyon ile elde edilen sonuçlar

Zeytin karasuyunda çok önemli oranda organik maddelerin bulunduğu ve arıtım maliyetinin yüksek olabileceği dikkate alınarak ön arıtım deneyleri gerçekleştirildi. Bu çalışmada, fotolitik reaksiyonlarda sürenin kısaltılması ve daha fazla giderimin sağlanması hedeflendi. Bu amaçla, kimyasal koagülasyon deneyleri yürütüldü. Ön arıtım işlemleri sonucunda karasuda meydana gelen değişimler aşağıda Tablo 1’de özetlendi.

Tablo 1. Ham ve ön arıtmadan sonra karasu bileşiminde meydana gelen değişimler

Parametre	Renk(abs)	Fenol(mgL ⁻¹)	Lignin(gL ⁻¹)
Saf karasu	10.4	300	10.60
Kireç + Alüm. Sülfat	4.59	160	3.46
NaBO ₃ .4H ₂ O	1.71	111	1.61

Ayrıca, kireç ve şap ile muamele edilen karasuya ait CS-MS spektrumları ile kimyasal koagülasyon sonucunda ortamda bulunan organik maddeler sırasıyla şekil 3 ve tablo 2’de verilmektedir



Şekil 3. Kimyasal koagülasyon sonucu ortamda kalan organik bileşiklerin GC-MS spektrumu

Zeytin karasuyunda bulunana organik maddeler kimyasal koagülasyon sonucunda çöktürüldükten sonra ortamda bulunan ve daha fazla çökmeyen organik bileşikler trimetilsilil türevlerine dönüştürüldü. Uçuculuğu sağlanan bu bileşiklerin yapıları, GC-MS sistemi ve NİST 2005 kütüphanesi kullanılarak belirlendi. Kimyasal koagülasyon sonucu süzülerek ortamdaki karasuda çökmeyen yaklaşık 18 bileşen belirlendi. Tablo 3’den görüldüğü üzere ortamın renkliliğine sebep olan fenol, benzoik asit, azo- ve indanon yapıları bileşiklerin olduğu görülmektedir. Bunlara ek olarak yağ asit gliseril

esterleri, propil ester ve alifatik alkoller belirlendi. Bu sonuçlardan, karasuda yapılacak ön arıtım amaçlı kimyaal koagülasyonla, molekül ağırlığı büyük olan polifenolik bileşiklerin önemli oranda çöktüğü, küçük molekül ağırlıklı renkli pigmentlerin sıvı fazda daha fazla kaldığı söylenebilir.

Tablo 2. Kimyasal koagülasyon sonucu ortamda kalan organik bileşikler.

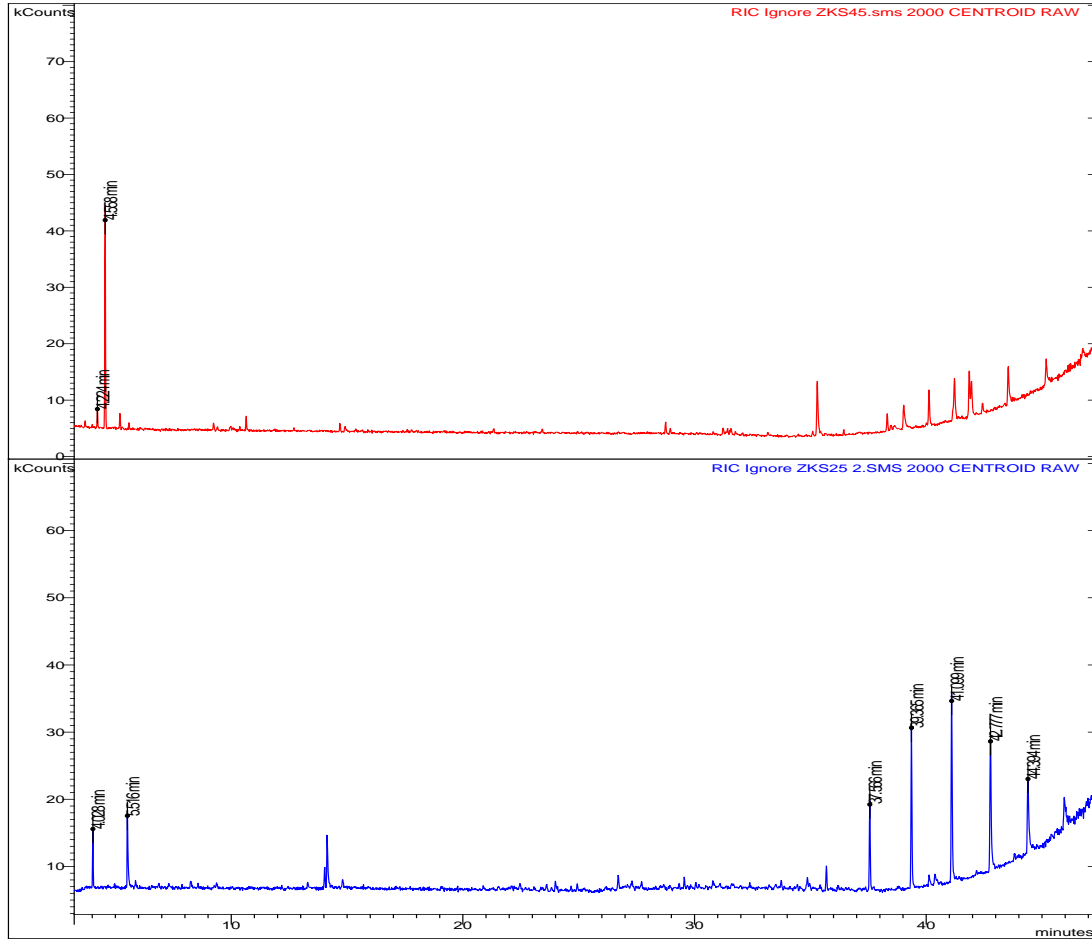
Pik No	Alıkonma süresi	Bileşiğin adı
1	5, 602	<i>N, N</i> -Dietil-2-metil-2-propen amit
2	9,449	4-Metil fenol
3	9,573	Hekzanoik asit
4	11,184	Sikloheksan karboksilli asit (Hekahidrobenzoik asit)
5	13,463	2-Etil-sikloheksanol
6	14,190	3,5-[4H-8H]-Dihidro-8-tiya-1,3-diazo-siklopenta-inden-4-on
7	14,854	4,7-Dimetoksi indan-1-on
8	18, 142	2-propenoik asit, 1-metil undesil ester
9	21,9391	4-Bütül benzoik asit allil ester
10	21,944	α -[Metiltiya]-3-hidroksi-2-sikloheksen-1-asetikasitmetil ester
11	22,667	2-Etil, 7-oksooktanoat
12	22,852	2,4-Ditert-bütal-6-metil fenol
13	24,024	Karyofilen oksit
14	24,768	[E]-10-pentadesenol
15	35,006	Oleik asit 3-[oktadesiloksi]-propil ester
16	38,832	Linoleik asit mono gliserit
17	41, 336	Stearik asit, 2,3-bis[trimetiloksi] propil ester
18	45,634	2-Hidroksi-3-[stearoiloksi]-propil-9-oktadesenoat

3.2. Fotolitik deneyleri

Kimyasal koagülasyon deneylerinden sonra fotolitik deneyler gerçekleştirildi. Bu deneylerde, reaksiyon sıcaklığı, NaBO₃ miktarı, karasu konsantrasyonu, çözelti pH'sı, O₃ miktarı ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisi incelendi. Tüm bu parametrelerde, karasuda meydana gelen değişimler spektroskopik yöntemlerle analiz edildi.

3.2.1. Sıcaklığın etkisi

Karasuda bulunan organik kirliliklerin ozonla meydana gelen reaksiyonları ve perboratın ilavesi ile oluşan OH·radikallerinin etkisiyle birleşince oksidatif parçalanmanın artabileceği düşünülmektedir. Bu proste sıcaklıkta önemli bir etken olabileceği düşünülmektedir. Sıcaklık artışı perboratın bulunduğu ortamda OH·radikallerinin fotokimyasal olarak oluşumunu hızlandırmaktadır. Sıcaklığa bağlı olarak karasu konsantrasyonunda meydana gelen değişimlere ait CS-MS spektrumların pik değerleri şekil 4'te ve karasudaki bileşenlerin türü ise tablo 3'te verilmektedir.



Şekil 4. Farklı sıcaklık koşullarında ağartılan zeytin karasuyunda kalan bileşenlerin GC-MS spektrumu

Tablo 3 incelendiğinde, zeytin karasuyunun ağartılmasında perboratın yanı sıra ortamın ısı 25°C ve 45°C olmak üzere değiştirilerek fotolitik reaksiyonlar sonucunda, sıcaklığın artmasıyla büyük molekül ağırlıklı bileşiklerin ve özellikle esterlerin 25°C koşullarına göre miktarlarında azalma gözlenmektedir. 25°C’de yapılan ağartma işleminde benzoik asit, indenon, kadalen, propil gallat gibi aromatik yapılu kararlı bileşikler ortamda bulunurken, Heptakosanol, bazı yağ asitleri ve onların türevleri ortamda kalmaktadır. Bu sonuçlar, 45°C’de yapılan ağartmanın 25°C’ye göre daha fazla organik maddenin giderdiğini göstermektedir.

3.2.2. Sodyum perborat etkisi

Farklı oranlarda perborat kullanıldığında karasuda meydana gelen değişimlere ait CS-MS spektrumları ile kimyasal bileşimlerdeki değişimler sırasıyla şekil 5 ve tablo 4’te verilmektedir.

Tablo 4 incelendiğinde, 5.0 g/L perborat ile ağartılan karasuda 19 bileşen tespit edilirken, 20.0 g/L perborat ile ağartılan karasuda 12 bileşen tespit edildi. Her iki konsantrasyonda da 3,5-[4H, 8H]-Dihidro-8-tiyo-1,3-diaza siklopentinden-4-on major bileşen olarak bulunurken, 2-amino fenol, merkaptoasetik asit, 4-fenoksi fenol, karyofilen oksit, 10-oktadesanal, 3-[oktadesiloksi], 1,2-propendiol diasetat ve 9,12,15-Oktadeka-trienoik asit, 2,3-dihidroksi propil esteri ortak bileşen olarak belirlendi. Tablo 4 ve GC-MS spektrumlarında da görüleceği üzere düşük konsantrasyonda büyük

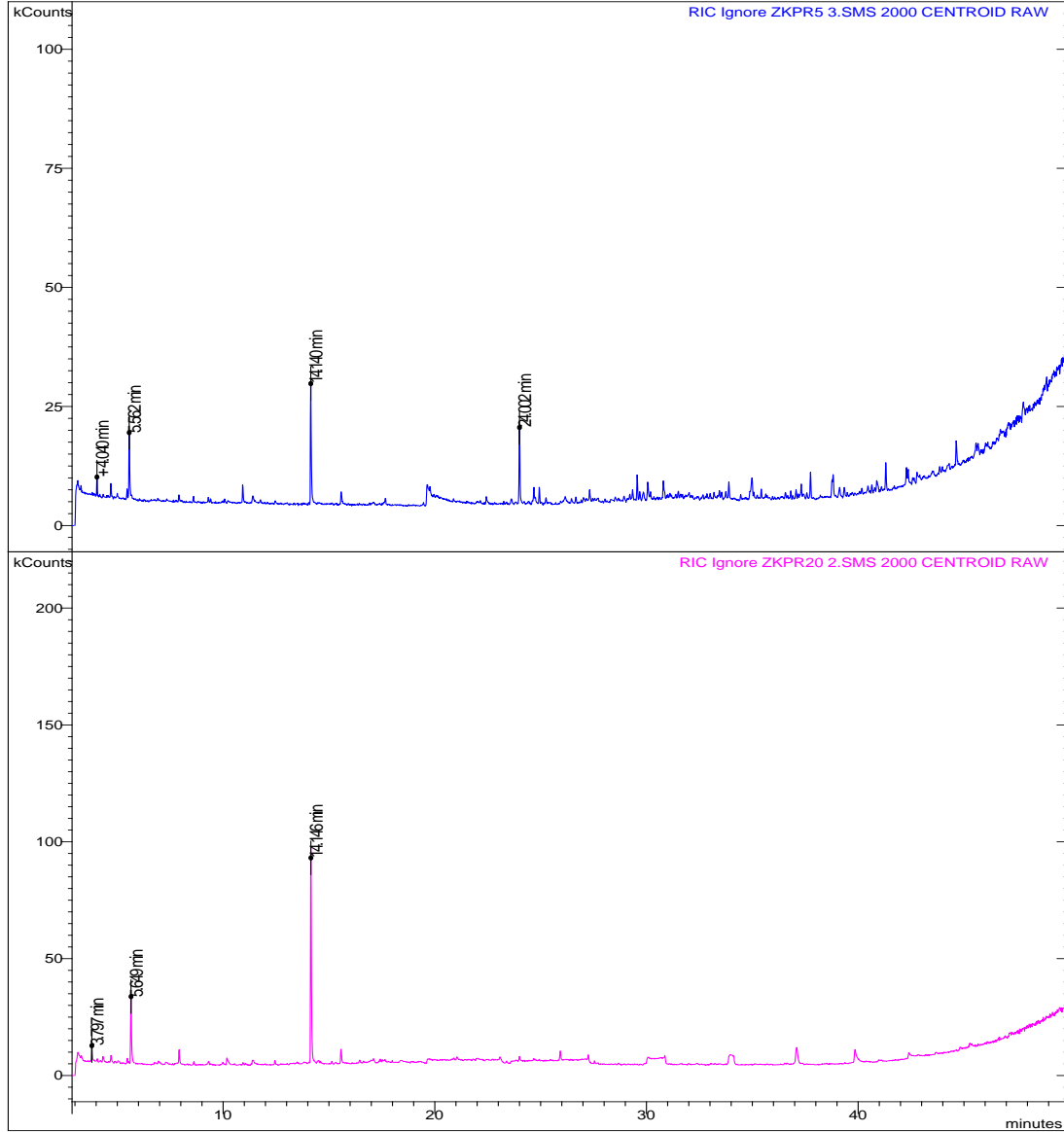
molekül ağırlıklı bileşikler (Hidrokarbon, yağ asiti vs) veya ester yapıları ortamda kalırken, perborat konsantrasyonu artırılınca hem bileşik sayısı azaldı hem de molekül ağırlığı daha düşük olan yapılar görüldü. Bu sonuçlardan, karasuyun ağartılmasında yüksek perborat ya da fotolitik sürenin uzunca olmasının verimi artırabileceğini düşündürmektedir.

Tablo 3. Farklı sıcaklıklarda gerçekleşen reaksiyonlarda karasu bileşiminde meydana gelen değişimler

Karasuda kalan bileşenler	25 °C	45 °C
3-Metil, 2-hidroksi benzoik asit	+	+
3,5-[4H, 8H]-Dihidro-8-tiyo-1,3-diaza siklopenta inden-4-on	+	+
Kadalen	+	-
3-[1-Fenil-1-metilen]-Bisiklo-[3,3,0]-oktan	-	+
Propil gallat	+	+
Stearik asit	-	+
Heptakosanol	+	-
1-Monolinoleoil gliserol tms	+	+
Dehidtoabietik asit	-	+
1,3-Dioktadesil oksipropan	+	+
3-[Oktadesiloksi] oleik asit propil ester	+	+
3-[Oktadesiloksi] stearik asit propil esteri	+	+

Tablo 4. Zeytin karasuyunun farklı konsantrasyonlarda perborat ile ağartılması işleminde çözültide kalan organik bileşikler

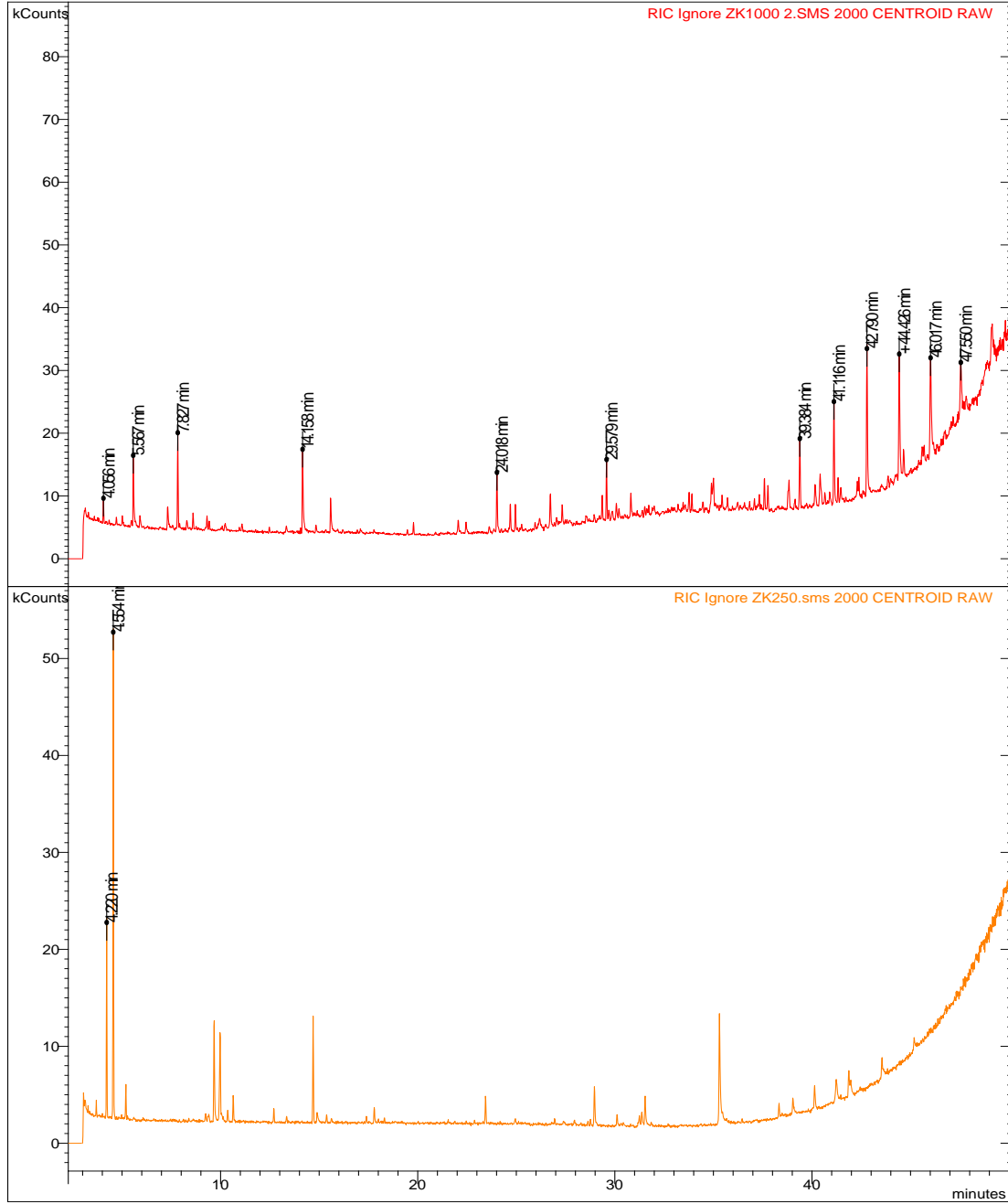
Bileşik adı	5 g/L	20 g/L
2-Metil propanoik asit	+	+
2-Amino etanol	+	+
Etilen glikol	-	+
2-Hidroksi propanoik asit	+	-
Merkaptoasetik asit	+	+
3,5-[4H, 8H]-Dihidro-8-tiyo-1,3-diaza siklopenta inden-4-on	+	+
4-Fenoksi fenol	+	+
2,2 ¹ -Bipiridin	+	+
Karyofilen oksit	+	+
[Z,Z]-2,5-pentadekadien-1-ol	+	-
2,4-Dihidroksi benzoik asit	-	+
10-Oktadesanal	+	+
Oleik asit	+	-
4-Metil Dokosan	+	-
Bütil, oktil-fitalat	+	-
Behenik alkol (1-Dokosanol)	+	-
Palmitik asit	+	-
Stearik asit	+	-
1-Monolinoleoil gliserol tms	+	-
3-[Oktadesiloksi], 1,2-propendiol diasetat	+	+
9,12,15-Oktadekatrienoik asit, 2,3-dihidroksi propil esteri	+	+



Şekil 5. Zeytin karasuyu ağartılmasında kullanılan farklı miktarlardaki perboratın ortamda bıraktığı organik yapıları bileşiklerin GC-MS spektrumu

3.2.3. Karasu konsantrasyonunun etkisi

Farklı konsantrasyona seyreltilen karasu örneklerine ait GC-MS spektrumları ile kimyasal bileşimlerindeki değişimler sırasıyla şekil 6 ve tablo 5’te verilmektedir.



Şekil 6. Farklı konsantrasyondaki zeytin karasuyunun ağartılması işleminde ortamda kalan organik bileşiklerin GC-MS spektrumu

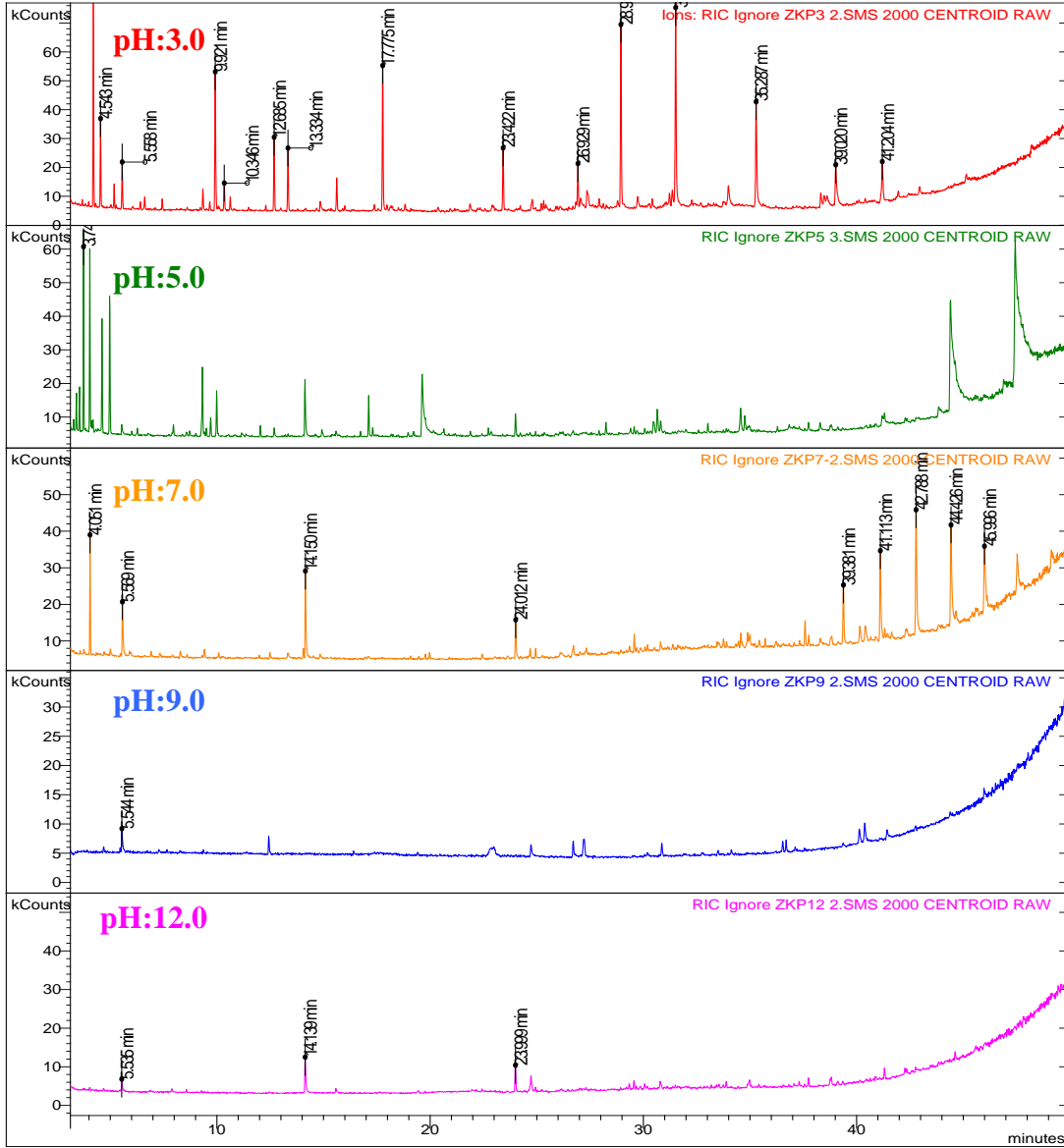
Zeytin karasuyunun ağartılmasında karasu seyreltilerek perborat etkisinde ağartılırsa hem renk daha çok açılıyor hem de bileşenlerin konsantrasyonları azalmaktadır (Şekil 6). Seyreltilmiş karasularda molekül ağırlığı büyük olan bileşikler (yağ asitleri, yağ asidi gliserol yada propil esterleri ve bisfenoller) bulunmazken, yada eser miktarda tespit edilirken, bu moleküller seyreltilmemiş numunelerde major bileşenler olarak bulunmaktadır. Bu verilere göre, seyreltilmiş karasuda eser yapılı bileşiklerin daha fazla ve hızlı hidroliz olduğu söylenebilir.

Tablo 5. Farklı konsantrasyona sahip karasuda reaksiyon sonrası ortamda kalan organik bileşiklerin karşılaştırılması

Bileşen	250 ml +750 ml karasu	Seyreltilmemiş
2-Metil propanoik asit	+	-
4-[3-kloro-2-metil fenil iminometil] fenol	+	-
3-Etiliden-2,6-heptadien	-	+
2-Metil-4-[4-aminofenil] tiyazol	+	-
3-Fenil, 2-propenol	+	-
3-Hidroksi propanoik asit	+	-
4,7-Dimetoksi-1-indanon	+	+
Benzoik asit	+	+
4-Hidroksi tridekan	+	-
3-Metil, 2-hidroksi benzoik asit	+	-
Karyofilen oksit	+	+
4-Hidroksi sikloheksan karboksilat	+	+
Guaiazulen	-	+
2-[4- <i>tert</i> -bütil fenoksi] benzoik asit	+	-
Siklookten-1,2-diol	+	+
Miristik asit	+	+
Palmitik asit	+	+
Propil Gallat	+	-
Stearik asit	-	+
2,4-Bis-[1-feniletıl] fenol	-	+
Dehidro abietik asit	+	-
1-Monolineoilgliserol	-	+
9,12,15-Oktadekatrienoik asit-	-	+
2,3-dihidroksi propil esteri		
Linolenik asit gliserol esteri	+	+
3-[Oktadesiloksi]-1,2-propandiol diasetat	+	+

3.2.4. pH etkisi

pH değişimine bağlı olarak karasuda meydana gelen değişimlere ait CS-MS spektrumları ile kimyasal bileşimlerdeki değişimler sırasıyla şekil 7 ve tablo 6'da verilmektedir.



Şekil 7. Farklı pH'larda ağartılan zeytin karasuyunun, türevlendirilen organik yapıları bileşiklerin GC-MS spektrumları

Zeytin karasuyunun ağartılması için çalışılan farklı pH ortamlarında, rengi ağartılan karasuların kimyasal bileşenlerinde de belirgin farklılıklar olduğu GC-MS sistemi ile tespit edildi. Tablo 6'dan da görüleceği üzere zeytin karasuyu üzerine pH:3'de perboratla yapılan ağartma işleminde 22 bileşenin yapısı aydınlatıldı. Bu bileşenlerden pürivik asit, palmitik asit, abietik asit, 4-hidroksi sikloheksil karboksilli asit, fenol, hidroksiasetik asit, 3-hidroksi propanoik asit, 3-hidroksi bütanoik asit ve süksinik asit gibi asidik karakterli parçalanma ürünleri belirlendi. pH:3 ile pH:5 şartları karşılaştırıldığında pH:5 koşullarında ortamda daha az sayıda bileşen kalmaktadır. Her iki koşulda da 2-metil propanoik asit, 3,5-[4H,8H]-dihidro-8-tiyo-1,3-diazo-siklopentinden-4-on, palmitik asit, stearik asit bileşenleri bulunmaktadır. pH:5'de yağ asit esterlerinin gliserit esterleri formunda bulunurken pH:3'de daha çok serbest yağ asiti veya onlarında parçalanma ürünleri ağartılmış karasuda bulunmaktadır.

Tablo 6. Farklı pH aralıklarında fotolitik olarak arıtılan zeytin karasuyunda bulunan ve ortamda kalan organik yapıli bileşiklerin karşılaştırılması

Bileşen	pH:3	pH:5	pH:7	pH:9	pH:12
2-Metil propanoik asit	+	+	+	-	-
Fenol	+	+	+	-	-
3,5-Dimetil,sikloheksan oksim	-	+	+	+	+
Fenil, etanolamin	+	-	-	-	-
Üre	+	-	-	-	-
1,6-Hekzandiol	+	-	-	-	-
1,3-Didedoksi- <i>tris-o</i> -pentitol	+	-	-	-	-
Prüvik asit	+	+	+	-	-
Hidroksi asetik asit	+	-	+	-	-
3-Hidroksi propanoik asit	+	-	+	-	-
3- Hidroksi bütanoik asit	+	-	+	-	-
3,5-[4H, 8H]-Dihidro-8-tiyol-1,3-diazo-siklopenta-inden-4-on	+	+	+	-	+
4-Hidroksi bütanoik asit	+	-	-	-	-
Süksinik asit	+	-	+	-	-
2,2- Bipyridin	-	-	+	-	-
α -Linolenik asit	-	-	-	+	-
10-Oktadekanal	-	-	-	+	-
4-Hidroksi sikloheksil karboksilli asit	+	-	-	-	-
Karyofilen oksit	-	+	+	-	+
[Z]-1,9-hekzadekadien	-	-	-	+	+
1,4-Dimetil-7-izopropil azulen	-	-	-	+	-
1-Metoksi, 4,5-Metil boronat $-\beta$ -D-galaktopiranosit	+	-	-	-	-
Siklooktan-1,2-diol	+	-	+	-	-
Gentisik asit	-	-	-	+	-
Miristik asit	+	-	+	-	-
4-Aminosikloheksan karboksilli asit	+	-	+	-	-
Abietik asit	+	-	+	-	-
Palmitik asit	+	+	+	-	-
Stearik asit	+	+	+	+	-
Linolenik asit mono gliserit	-	+	+	+	+
Linoleik asit mono gliserit	-	+	-	+	+
Dehidro abietik asit	+	-	-	-	-
9,12,15-Oktadekatrienoikasit monogliserit	-	+	-	+	+
1-Askorbik asit -6- <i>O</i> -palmitoiltris- <i>O</i> -tms	-	-	+	-	-
Stearik asit, 2,3-bis[trimetiloksi] propil ester	-	-	+	-	-
Heptakosan	-	+	-	-	-

Zeytin karasuyu bazik ortamda perboratla ağartılması sonucu ortamda asidik koşullara göre çok daha az bileşen kalmaktadır. Öyle ki pH:9'da dokuz bileşeni tespit edilirken, pH. 12'de 6 bileşen tespit edildi. Bunlar içinde linolenik asit monogliserit ve 3,5-dimetil sikloheksanon oksim bileşikleri diğer koşullarda da ortak bileşiklerdir. Linolenik asit

monoglisericit ve 9,12,15-oktadatrienoik asit monoglisericit bileşikleri asidik koşullarda görülmezken bazik koşullarda karşılaşılan bileşiklerdir. Asidik koşullarda (pH:3 ve pH:5) yapılan ağartma işleminde ortaya çıkan bileşenler hem kalitatif hem de bileşen sayısı bakımından birbirine benzerken, bazik koşullarda (pH:9 ve pH:12) ortaya çıkan bileşenler de birbiriyle benzeşmektedir (Şekil 7 ve Tablo 6).

Yapılan bu çalışmada zeytin karasularının bazik koşullarda (pH: 12) perboratla ağartılma işleminin geride kalan organik bileşikler bakımından en uygun şartlar olabileceği kanaatine varılmıştır.

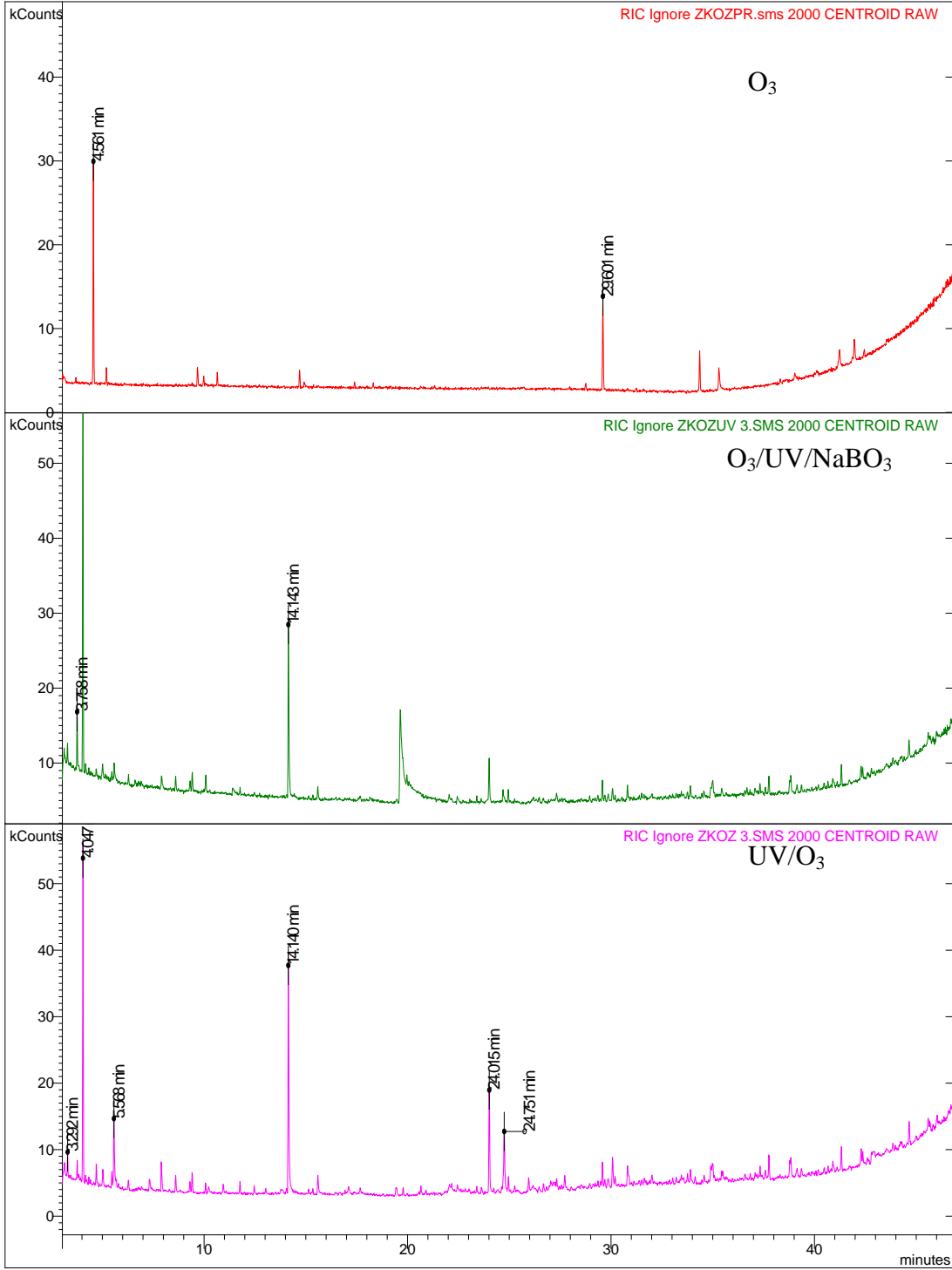
3.2.5. $O_3/NaBO_3.H_2O.3H_2O/UV$ etkisi

Zeytin karasuyunda, UV, O_3 ve $NaBO_3.H_2O.3H_2O$ 'ın ayrı ayrı ve birlikte kullanıldığında ne oranda katkı sağladıkları araştırıldı elde edilen CS-MS spektrumları ile kimyasal bileşimlerdeki değişimler sırasıyla şekil 8 ve tablo 7'de verilmektedir.

Tablo 7. Farklı metotlarla ağartılan zeytin karasuyunda kalan organik bileşenler

Karasuyu ortamında kalan bileşikler	O_3 /Perborat	O_3 /UV	O_3 /UV/ $NaBO_3$
Okzalik asit	+	-	-
2-Hidroksi propanoik asit	+	-	-
3-Metil, 2-hidroksi benzoik asit	+	-	-
3,5-[4H, 8H]-Dihidro-8-tiyo-1,3-diaza siklopenta inden-4-on	+	+	+
2,5-Dihidroksi benzoik asit	-	+	+
Ksilitol-tms	+	-	-
3-[Prop-2-enoiloksi] tetradekan	-	+	+
Glusitol-tms	+	+	-
Palmitik asit	+	-	-
1-Monolinoleil gliserol-tms	-	+	+
1,2-Propandiol, 3-[oktadesiloksi]-diasetat	+	+	+

Zeytin karasuyunun ağartılmasında kullanılan metotların karasuda bıraktıkları bileşenler Tablo 7'de görülmektedir. Zeytin karasuyunun ağartılmasında kullanılan üç yöntemde O_3 , O_3 /perborat ve O_3 /UV/ $NaBO_3$ kullanılmıştır. Bu işlemlerde ozan ve perboratın birlikte kullanıldığında, okzalik asit ve 2-hidroksi propanoik asit gibi parçalanma ürünlerine karşılaşıldı. Bu durum perboratın, ozanla birlikte uzun zincirli kirletici molekülleri küçük yapıli moleküllere parçaladığını göstermektedir. Okzalik asit zamanla CO_2 ve H_2O 'ya kadar yükseltgenecektir. O_3 /UV kullanıldığında ise ortama renklilik veren indenon türevi benzoik asit ve yağ asit esterlerinin varlığı bu yöntemlerde karasuyun yeteri kadar ağartılmadığını göstermektedir. O_3 /perborat yöntemindeki parçalanma mekanizması bir sonraki araştırmalarda mekanistik olarak incelenmelidir.



Şekil 8. Farklı metodlarla ağartılan zeytin karasuyunda kalan organik bileşiklerin GC-MS spektrumları

4. Sonuç

Oksidasyon reaksiyonlarında oluşan ürün ve yan ürünlerin belirlenmesi ve oksidasyon mekanizmasının aydınlatılması için yapılan çalışmalara, en iyi sonuçlar pH 12’de elde edildi. Bu pH’da 6 bileşen tespit edildi. Yine bu çalışmada zeytin karasularının bazik

koşullarda (pH:12) perboratla ağartılma işleminin geride kalan organik bileşikler bakımından en uygun şartlar olabileceği sonucuna varıldı.

Kaynaklar

- [1] Uğurlu, M., Kula I., Decolourization and Removal of Some Organic Compounds from Olive Mill Wastewater by Advanced Oxidation Processes and Lime Treatment, **Environmental Science Pollution Resource**, 14,5, 319 - 325, (2007).
- [2] Uğurlu, M., Hazırbulan A.S., The removal of some organic compounds from Pre-treated olive mill wastewater by sepiolite, Fresen. **Environmental Bulletin**, 16,8, 887-895, (2007).
- [3] Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N., A Comparative Study on Oxidation of Disperse Dyes By Electrochemical Processes, Ozone, Hypchlorite and Fenton Reagent, **Water Resources.**, 35,9, 2129-2136, (2001).
- [4] Sun Y., Pignatello J.J., Photochemical Reactions Involved in the Total Mineralization of 2,4-D by Fe³⁺/ H₂O₂ /UV, **Environmental Science and Technologies.**, 27,2, 304-310, (1993).
- [5] Şengül, F., Özer, A., Çatalkaya, E.Ç., Oktav, E., Evcil, H., Çolak, O., Sağer, Y., Zeytin Karasuyu Arıtımı Projesi, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, İzmir, (2003).
- [6] Uğurlu, M., Kula İ., Gürses A., Removal of some organic compounds and color from olive mill wastewater by electrocoagulation, Fresen. **Environmental Bulletin**, 15,10, 1256-1265, (2006).
- [7] Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H, Baştan S, Bor Minerali ve Fotolitik Oksidasyonla Zeytin Karasuyunda Renk ve Diğer Bileşenlerin Giderilmesi. **5.Ulusal Analitik Kimya Kongresi**, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, (2010)
- [8] Karaoğlu, H.M., Erdoğan, O. ve Uğurlu, M, Removal of boron from aqueous solution by modified sepiolite, 27.06/02.07 2011. **25.Ulusal Kimya Kongresi** Erzurum