



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



MEYVE İŞLEME ENDÜSTRİSİ
ATIKSULARININ KİMYASAL ÇÖKTÜRME
İLE ARITIMI VE OLUŞAN ARITMA
ÇAMURUNDAN FENOLİK MADDE GERİ
KAZANIMI

Hatice Merve GÜVEN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Temmuz-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Hatice Merve GÜVEN tarafından hazırlanan “Meyve İşleme Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Çöktürme ile Arıtımı ve Oluşan Arıtma Çamurundan Fenolik Madde Geri Kazanımı” adlı tez çalışması 10/07/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

.....

Danışman

Dr. Öğretim Üyesi Havva ATEŞ

.....

Üye

Prof. Dr. Ali TOR

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından 221001024 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Hatice Merve GÜVEN

Tarih: 10/07/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MEYVE İŞLEME ENDÜSTRİSİ ATIKSULARININ KİMYASAL ÇÖKTÜRME İLE ARITIMI VE OLUŞAN ARITMA ÇAMURUNDAN FENOLİK MADDE GERİ KAZANIMI

Hatice Merve GÜVEN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Dr. Öğretim Üyesi Havva ATEŞ

2023, 69 Sayfa

Jüri

Dr. Öğretim Üyesi Havva ATEŞ

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

Bu çalışmada, meyve işleme endüstrisi (MİE) atık sularının arıtımı için $FeCl_3/PACS$, $Ca(OH)_2/PACS$, perlit/PACS, $FeCl_3/katyonik$ polielektrolit kullanılarak koagülasyon ve flokülasyon işlemiyle çöktürülen kimyasal çamurdan Soxhlet (SE), ultrases destekli ekstraksiyon (UAS) ve süperkritik karbondioksit ekstraksiyonu (SK- CO_2) ile toplam fenolik maddenin geri kazanımı incelenmiştir. Kimyasal çöktürme işlemi sırasında kullanılan koagülant-flokülantların kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) ve toplam fenolik madde içeriği (TFİ) giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. Ayrıca koagülasyon/flokülasyon işlemi optimum koşullarını belirlemek için yüzey yanıt yöntemi (YYY) kullanılarak bir optimizasyon çalışması yapılmıştır. ANOVA analizlerine göre tüm kimyasal çöktürme deney setleri için pH'nın koagülant/flokülant dozlarına göre daha önemli bir değişken olduğu sonucuna varılmıştır. KOİ ve TFİ giderim verimliliği açısından en yüksek giderim $FeCl_3/PACS$ deneysel setinde gerçekleşmiştir (KOİ: %72, TFİ: %93,7). Optimum doz değerleri; $FeCl_3/PACS$ için pH: 4, $FeCl_3$: 3000 mg/L, PACS: 400 mg/L, $Ca(OH)_2/PACS$ için pH: 6,5, $Ca(OH)_2$: 1500 mg/L, PACS: 300 mg/L, Perlit/PACS için pH: 5,5, PACS: 7000 mg/L, perlit: 50 gr/L, $FeCl_3/katyonik$ polielektrolit için pH: 4,5, $FeCl_3$: 500 mg/L, polielektrolit: 4 mg/L olarak belirlenmiştir. Bu optimum dozlar için elde edilen TFİ giderimleri sırasıyla %55, %35, %57 ve %58 olarak belirlenmiştir.

Çöktürülen kimyasal çamurda TFİ geri kazanımı için çözücü olarak etanol kullanılarak üç farklı ekstraksiyon yöntemiyle (SE, UAE, SK- CO_2) ekstraksiyon işlemi yapılmıştır. SE, UAE ve SK- CO_2 çalışma şartları sırasıyla %95'lik etanolle 4 saat, %95'lik etanolle 90 dk, 35 kHz ve 200 bar, 50 °C, 2 sa idi ve bu çalışma şartlarında elde edilen maksimum TFİ sırasıyla 39,03 mg GAE/g ekstrakt, 8,81 mg GAE/g ekstrakt, 4,34 mg GAE/g ekstrakt olarak tespit edilmiştir. Diğer taraftan TFİ geri kazanım verimliliği açısından tüm kimyasal çamurlar için SE>UAS>SK- CO_2 olarak belirlenmiştir.

Bu çalışmanın sonuçlarına göre koagülasyon-flokülasyonun içecek endüstrisi atıksularının arıtımı için yararlı bir ön arıtma işlemi olabileceği sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Geri kazanım, kimyasal çöktürme, meyve işleme endüstrisi, Soxhlet ekstraksiyonu, süperkritik CO_2 ekstraksiyonu, ultrases destekli ekstraksiyon.

ABSTRACT

MS THESIS

TREATMENT OF FRUIT JUICE PROCESSING WASTEWATER BY CHEMICAL PRECIPITATION AND RECOVERY OF PHENOLIC SUBSTANCE FROM FORMED TREATMENT SLUDGE

Hatice Merve GÜVEN

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Environmental Engineering

Advisor: Assist. Prof. Dr. Havva ATEŞ

2023, 69 Pages

Jury

Assist. Prof. Dr. Havva ATEŞ

Prof. Dr. Ali TOR

Prof. Dr. Mehmet Emin ARGUN

In this study, recovery of total phenolic substances with Soxhlet extraction, (SE) ultrasound assisted extraction (UAS) and super critical CO₂ (SC-CO₂) extraction methods from chemical sludge obtained with chemical precipitation (FeCl₃/PACS, Ca(OH)₂/PACS, perlite/PACS, FeCl₃/cationic polyelectrolyte) of lemon processing wastewater (LPW) was investigated. Effect of used coagulants/flocculants in chemical precipitation process on COD and total phenolic content (TPC) removal were also researched. Additionally, surface response method was used to determine optimum treatment conditions. According to ANOVA analysis, it was concluded that pH is a more important variable than coagulant/flocculant doses for all chemical precipitation experimental sets. The highest removal efficiencies for COD and TPC was obtained in FeCl₃/PACS set (COD: 72.0%, TPC: 93.7%). Optimum dose values were determined as pH: 4, FeCl₃: 3000 mg/L, PACS: 400 mg/L for FeCl₃/PACS, pH: 6.5, Ca(OH)₂: 1500 mg/L, 300 mg/L for Ca(OH)₂/PACS, pH: 5.5, PACS: 7000 mg/L, perlite: 50 gr for perlite/PACS, pH: 4.5, FeCl₃: 500 mg/L, polyelectrolyte: 4 mg/L for FeCl₃/ polyelectrolyte. Additionally, obtained TPC removal efficiencies were determined as 55%, 35%, 57% and 58%, respectively.

For the recovery of TPC from the precipitated chemical sludge, three different extraction methods (SE, UAS and SC-CO₂) were used. Operating conditions were 4 hours with 95% ethanol for SE, 90 min with 95% ethanol and 35 kHz for UAE and 200 bar, 50 °C, 2 h, 95% ethanol for SC-CO₂, and obtained maximum TPC concentrations under these working conditions were determined as 39.03 mg GAE/g, 8.81 mg GAE/g extract, 4.34 mg GAE/g extract, respectively. On the other hand, TPC recovery efficiencies (R_{TPC}) for all chemical sludge were SE>UAS>SC-CO₂.

According to the results of this study, it was concluded that coagulation-flocculation process can be a useful pre-treatment process for the treatment of fruit juice processing industry wastewater.

Keywords: Recovery, chemical precipitation, fruit juice industry, Soxhlet extraction, ultrasound assisted extraction, supercritical CO₂ extraction, functional valuable compounds.

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca değerli bilgilerini benimle paylaşan, kendisine ne zaman danışsam bana kıymetli zamanını ayırıp sabırla ve büyük bir ilgiyle bana yardımcı olan, her sorun yaşadığımda yanına çekinmeden gidebildiğim, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen ve gelecekteki mesleki hayatımda da bana öğrettiği değerli bilgilerden faydalanacağımı düşündüğüm kıymetli danışman hocam Dr. Öğretim Üyesi Havva ATEŞ'e sonsuz teşekkürü borç biliyor ve şükranlarımı sunuyorum. Ayrıca bu çalışmayı finansal olarak destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne teşekkür ederim.

Son olarak, sevgi ve saygı kelimelerinin anlamlarını bilecek şekilde yetiştirerek beni bu günlere getiren ve benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen bu hayattaki en büyük şansım olan aileme sonsuz teşekkürler.

Hatice Merve GÜVEN
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	10
1.1. Problem Tespiti ve Motivasyon	10
1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı	10
1.3. Polifenoller	11
1.4. Meyve İşleme Endüstrisinde Su Tüketimi ve Atıksu Oluşumu	12
1.5. Türkiye’de Meyve İşleme Endüstrisi	14
1.6. Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği’ne (SKKY) Göre MİE’lerinin Tabi Olduğu Deşarj Standartları.....	15
1.7. Fenolik Madde ve Türevi Bileşiklerin Gideriminde Kullanılan Yöntemler ...	16
1.8. Kimyasal Çöktürme.....	16
1.9. Fenolik Bileşiklerin Geri Kazanım Uygulamalarında Çeşitli Ekstraksiyon Yöntemleri.....	17
1.9.1. Soxhlet ekstraksiyon yöntemi	18
1.9.2. Ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi	19
1.9.3. Süperkritik CO ₂ ekstraksiyon yöntemi.....	19
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	22
2.1. Meyve ve Sebze İşleme Atıksularının Arıtımında Kimyasal Çöktürme Uygulamaları	22
2.2. Meyve İşleme Endüstrisi Atıklarından Geri Kazanım Uygulamaları	27
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	31
3.1 Kimyasallar ve Reaktifler.....	31
3.2. Deneysel Süreç	31
3.2.1. Toplam fenol analizi.....	33
3.2.2. Radikal yakalama kapasitesi	33
3.2.3. Toplam flavonoid analizi	34
3.2.4. Geri kazanım deneysel prosedürleri	34
3.2.5. Kromatografik analiz.....	36
3.2.6. Klasik Kirleticilerin Analizi	37
3.2.7. Yanıt Yüzey Yöntemi.....	37
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA	39

4.1. Narenciye İşleme Endüstrisi Atıksuyuna Kimyasal Çöktürme Uygulamaları.....	39
4.1.1. FeCl ₃ /PACS deney sonuçları	39
4.1.2. Ca(OH) ₂ /PACS deney sonuçları	43
4.1.3. Perlit/PACS deney sonuçları	46
4.1.4. FeCl ₃ /Katyonik polielektrolit deney sonuçları	48
4.2. Kimyasal Çöktürme Çamurlarından Geri Kazanım Uygulamaları	51
4.2.1 Soxhlet ile Ekstraksiyon Deney Sonuçları	52
4.2.2 UAS Ekstraksiyonu Deney Sonuçları	54
4.2.3. SK-CO ₂ Ekstraksiyon Deney Sonuçları	55
4.2.4. Fenolik ve değerli madde profilinin belirlenmesi	57
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	62
5.1 Sonuçlar.....	62
5.2 Öneriler.....	62
KAYNAKÇA	64

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C: Santigrat derece
µL: Mikrolitre
µS: Mikrosiemens
mg: Miligram
L: Litre
MPa: Megapascal
Sa: Saat
Dk: Dakika
%: Yüzde

Kısaltmalar

AA: Antioksidan aktivite
AKM: Askıda katı madde
AAT: Atıksu arıtma tesisi
BOİ: Biyokimyasal oksijen ihtiyacı
HPLC: Yüksek performanslı sıvı kromatografi
GAE: Gallik asit eşdeğeri
EC: İletkenlik
KM: Katı madde
KÇ: Kimyasal çöktürme
KOİ: Kimyasal oksijen ihtiyacı
MİE: Meyve işleme endüstrisi
MEYED: Meyve suyu endüstrisi eeneği
PACS: Polialüminyum klorür hidroksit sülfat
SE: Soxhlet ekstraksiyonu
SKKY: Su kalitesi kontrol yönetmeliği
SK-CO₂: Süperkritik CO₂
TAKM: Toplam askıda katı madde
TÇKM: Toplam çözünmüş katı madde
TFİ: Toplam fenolik madde içeriği
TFvİ: Toplam flavonoid içeriği
TF: Toplam fosfor
TKM: Toplam katı madde
TE: Trolox eşdeğeri
UAKM: Uçucu askıda katı madde
UF: Ultrafiltrasyon
UAS: Ultrases destekli ekstraksiyon:
YYY: Yanıt yüzey metodolojisi:

1. GİRİŞ

1.1. Problem Tespiti ve Motivasyon

Gıda sektöründe meyve suyu fabrikaları önemli miktarda atıksu kullanan sektörlerden biridir. Bu endüstriler dünya çapında her yıl çevresel sorunlara neden olabilecek milyarlarca ton katı ve sıvı içerikli atık üretmektedir. Meyve işleme endüstrisi (MİE) atıksuları yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), askıda katı madde (AKM), bulanıklık ile karakterize edilmektedir. Aynı zamanda MİE atıkları insan sağlığı için yararlı polifenoller, vitaminler ve flavonoidler içermektedir. Bu tarımsal ve endüstriyel atıklar; yenilenebilir, ucuz ve ulaşılması kolay fenolik antioksidan kaynaklarıdır. Son yıllarda gıda tabanlı atıklardan fenolik ve diğer gıda bileşiklerinin geri kazanımı, nispeten ucuz ve güvenli doğal besin kaynağı olmasından dolayı oldukça önem kazanmıştır.

Kompleks bileşiklerin yüksek konsantrasyonu nedeni ile arıtımı oldukça zor olan bu atıksular için birçok arıtma yöntemi denenmektedir. Bu tür atıksulardaki toplam organik maddenin yaklaşık %60'ı (Ait Hsine ve diğ., 2004) çözülmüş halde bulunduğundan mekanik veya fiziksel yollarla etkin şekilde uzaklaştırılması mümkün değildir. Tesislerin mevsimsel olarak işletilmesi ve toksisite gibi nedenlerde MİE atıksularının biyolojik olarak arıtımını zorlaştırmaktadır.

Literatürde meyve işleme endüstrisi atıksularının arıtımı üzerine çalışmalar bulunsa da hem arıtma sürecinde uygulama kolaylığı hem de geri kazanımı için yararlı bileşenlerin yapılarını bozmadan sudan ayırabilen kimyasal çöktürme işlemi ile arıtım sağlanması bu tezin ana motivasyonudur. Bu uygulama, kimyasal çamurla çökerek konsantre hale gelen polifenollerin geri kazanımı ile endüstriyel simbiyozla bir örnek teşkil edecektir.

1.2. Tezin Amaç ve Kapsamı

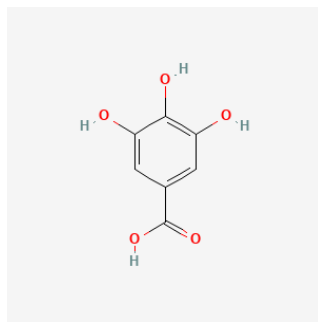
Bu çalışmanın başlıca amaçları; meyve işleme endüstrisi atıksularının Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği (SKKY) deşarj standartlarını baz alarak kimyasal çöktürme (KÇ) işlemi ile arıtılabilirliğini araştırmak ve oluşan arıtma çamurundan katma değeri yüksek polifenollerin geri kazanılabilirliğini değerlendirmektir.

Bu genel amaç çerçevesinde çalışmanın çıktıları aşağıda belirtilen sorulara cevap olacaktır.

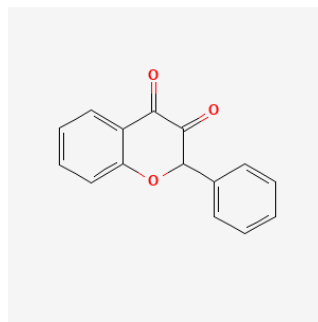
- Meyve işleme endüstrisinin atıksularının KÇ ile arıtımında seçilen koagulant/flokulant madde/maddelerden verimli olan hangisidir?
- Kullanılan çöktürme kimyasallarının kimyasal çamurdan madde geri kazanımına etkisi nedir?
- Oluşan kimyasal çamurdan polifenollerin geri kazanımında tez kapsamında kullanılacak 3 farklı ekstraksiyon yöntemlerinden en etkili olanı hangisidir?

1.3. Polifenoller

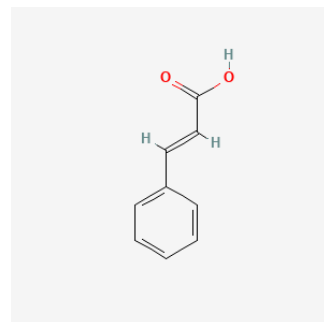
Fenolik bileşikler, meyve, sebze ve diğer bitkilerin beslenme kalitesinde önemli belirleyiciler olan ikincil bitki metabolitleridir (Tomás-Barberan ve diğ., 2000). Bu bileşikler, bir veya daha fazla hidroksil grubu taşıyan aromatik bir halkaya sahiptir ve yapıları, basit bir fenolik molekülden karmaşık yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlere kadar değişebilmektedir (Şekil 1.1) (Bravo, 1998). Fenolik bileşikler, bir polifenol yapısına (yani aromatik halkalar üzerinde birkaç hidroksil grubu) sahip çok çeşitli molekülleri ve aynı zamanda fenolik asitler ve fenolik alkoller gibi bir fenol halkasına sahip molekülleri içerir. Polifenoller içerdikleri fenol halkalarının sayısına ve bu halkaları birbirine bağlayan yapılara göre birkaç sınıfa ayırılır. Başlıca polifenol grupları şunlardır: flavonoidler, fenolik asitler, tanenler (hidrolize edilebilir ve yoğunlaştırılmış), stilbenler ve lignanlar (Balasundram ve diğ., 2006).



Gallik asit



Flavon



Sinamik asit

Şekil 1.1. Bazı polifenol türleri (Balasundram ve diğ., 2006).

1.4. Meyve İşleme Endüstrisinde Su Tüketimi ve Atıksu Oluşumu

Gıda ve içecek endüstri sektörlerindeki su tüketimi genellikle temizleme, soğutma, içecek endüstrisinde hammadde olarak kullanım, hammaddenin yıkanması başta olmak üzere geri yıkama suları, proses temizliği, buhar kazanları gibi aşamalarda gerçekleşmektedir. Su tüketimi, işletmenin büyüklüğüne, üretim kapasitesine ve işlem süreçlerine bağlı olarak değişebilir (Tawfik ve El-Kamah, 2012). Gıda ve içecek endüstri sektörlerinde ürün başına yaklaşık su tüketimleri Çizelge 1.1’de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerinin su tüketimi (Anonim, 2021)

Sektör	Su tüketimi
Meyve ve sebze	2,4-11 m ³ /ton
İçecek	6-14 m ³ / ton
Bira	0,32-1 m ³ /L-saat

İçecek endüstrisinde en çok tüketim parametresine sahip olan meyve suyu imalatı için Environment Policy Index (EPI) standartları temel alınarak Türkiye’de bulunan bir içecek üretim tesisine ait su tüketim miktarları Çizelge 1.2’de verilmiştir.

Çizelge 1.2. Bir pilot tesise ait içecek üretiminde yıllık su tüketim miktarı (Alkaya ve diğ., 2010)

Proses (içecek üretimi)	Tüketim miktarları (m ³)
Yıkama	8.600-14.400
Soğutma	317.000-346.000
Proses işlemleri	13.800
Soğutma	138.000-173.000
Ürün İçinde	55.000
Toplam	750.000-850.000

Sistemde en fazla su kullanımının soğutma suyu için olduğu gözlemlenmektedir. İşletmeler su tüketiminin azaltılması için suyun geri kazanımı, geri dönüşümü ve yeniden kullanımı gibi su yönetimi stratejilerini son yıllarda daha çok benimsemektedirler. Ayrıca suyun daha verimli kullanılması için süreçlerin optimize edilmesi ve su tasarruf sağlayan ekipmanların kullanılması da önem arz etmektedir.

Buna rağmen gıda ve içecek endüstrisinde önemli miktarda atıksu oluşmaktadır (Çizelge 1.3) ve su prosesin çeşitli aşamalarında kullanıldığı için meyve özleri, şeker, asitler ve diğer işlem kimyasalları ile kontamine olarak yüksek organik yüke sahip atıksu oluşmaktadır (Can, 2014). Atıksu karakteri daha çok meyve işleme prosesinin temizleme ve üretim şekline bağlıdır. Gıda ve içecek endüstrilerinde oluşan atıksular günlük, haftalık veya mevsimsel bazda değişiklik göstermektedir. Verimli artırma çalışmaları sonucunda

toplam su tüketiminde yıllık %41-47 arasında tasarruf sağlanabilmektedir (Kavurucu ve diğ., 2022). Gıda ve içecek endüstrilerinde kullanılan suyun büyük bir bölümü atıksu arıtma tesislerine (AAT) veya alıcı ortamlara verilmektedir.

Çizelge 1.3. Gıda ve içecek endüstrisi sektörlerindeki atıksu miktarları

Sektör	Oluşan Atıksu Miktarı
Meyve ve sebze	11-23 m ³ /ton
İçecek	0,8-3,6 m ³ / m ³
Bira	0,24-0,9 m ³ /L-saat

Gıda ve içecek endüstrisi atıksuları genelde yüksek biyolojik oksijen ihtiyacı, kimyasal oksijen ihtiyacı, çözünmüş ve/veya askıda katılar, nütrientler ve mineraller (tuzlar) içerirler (Pandey vd., 2000; Gulsunoglu vd., 2019). KOİ ve BOİ₅ konsantrasyonları evsel atıksuya göre 10 ila 100 kat daha fazladır. KOİ konsantrasyonları 40 g/L'ye kadar ulaşabilmektedir (Çizelge 1.4). Gıda ve içecek endüstrisi atıksularının pH değeri ise işlenen gıda türüne göre farklılık göstermektedir. Atıksuyun pH değerini etkileyen faktörler hammaddenin doğal pH'ı, hammaddelerin bozunmasını önlemek için su kanallarındaki suyun pH değerlerinin ayarlanması, proseslerde kostik veya asidik çözeltilerin kullanılması, asidik karakterdeki atıksular, ham su kaynağının kimyasal özellikleridir (Kartal ve diğ., 2008, Braz ve diğ., 2010).

Diğer taraftan, polifenoller meyve ve sebze işleme endüstrisi atıksuyunda bol miktarda tespit edilen önemli bir kirletici grubudur. Diğer taraftan polifenollerin geri kazanımı son zamanlarda oldukça önem kazanmıştır. Günümüzde polifenollerin kullanımı kozmetik, kimya ve ilaç sanayinde yaygınlaşmıştır. Bu tez kapsamında meyve işleme endüstrisi atıksuları için yapılan literatür taramasında meyve işleme endüstrisi atıksularında toplam fenolik madde içeriğinin 1,06 ile 1640 mg GAE/L arasında değiştiği tespit edilmiştir (Çizelge 1.4). TFI'nin bu kadar geniş aralıkta tespit edilmesinin proses sürecinde çeşitli aşamalarda oluşan suların ayrı toplanması, işlenen meyve suyu tipi, proses tipi ve membran sistemlerle arıtılan konsantre kalıntıda arıtma çalışmalarının yapılıyor olması olduğu düşünülmektedir.

Çizelge 1.4. Meyve suyu işleme tesislerinde atıksu karakterizasyonu

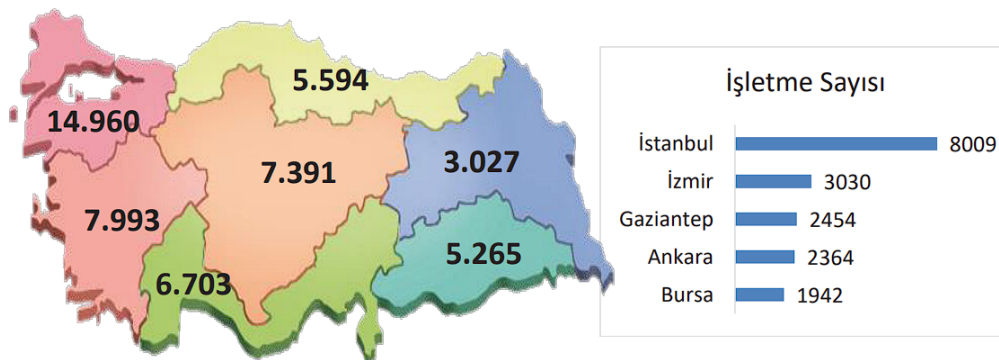
Parametre	MİE'lerde bulunan değerler	Aralık Değer
pH	7,24 ¹ ; 5,22 ² ; 4,25 ³ ; 4,56 ³ ; 4,6 ⁴ ; 3,45 ⁵ ; 8,4 ⁶ ; 7,8 ⁷ ; 7,43 ⁸	3,45-8,4
EC (µS/cm)	2995 ¹ , 894 ² , 22,8 ⁶ , 436 ⁸	22,8-2995
Bulanıklık (NTU)	230 ² , 319 ³ , 782 ³ , 719 ⁵ , 39 ⁸	39-782
KOİ (mg/L)	1750 ¹ , 2228 ² , 31369 ³ , 36698 ³ , 39240 ⁴ , 21040 ⁵ , 14976 ⁶ , 4306 ⁷ , 14800 ⁸	1750-39240
BOİ ₅ (mg/L)	894 ¹ , 15030 ⁴ , 13900 ⁵ , 8724 ⁶	894-15030
TFİ (mg GAE/L)	380 ² , 1,06 ³ , 1,35 ³ , 1640 ⁴ , 512,4 ⁵ , 241,8 ⁶ , 79,5 ⁷	1,06-1640
TKM (mg/L)	5310 ⁴ , 3130 ⁵ , 2830 ⁶ , 3394 ⁸	2830-5310
UAKM (mg/L)	2,82 ³ , 6,36 ³ , 5050 ⁴ , 1360 ⁵	2,82-5050
TF (mgP/L)	89,5 ¹ , 41 ³ , 53 ³ , 1,6 ⁴	1,6-89,5
AKM (mg/L)	3130 ⁵ , 3263 ⁷ , 3604 ⁸	3130-3604

EC: İletkenlik; AKM: Toplam askıda katı madde; TFİ: Toplam fenolik madde içeriği; UAKM: Uçucu askıda katı madde; TF: Toplam fosfor; TKM: Toplam katı madde

¹(Amuda ve Amooob, 2007); ²(Dominguez ve diğ., 2005); ³(Braz ve diğ., 2010); ⁴(Kartal ve diğ., 2008); ⁵(Amor ve diğ., 2012); ⁶(Bakraouy ve diğ., 2015); ⁷(Swamy ve diğ., 2011); ⁸(El-Ezaby ve diğ., 2021)

1.5. Türkiye’de Meyve İşleme Endüstrisi

Ülkemizde içecek sanayisinde bölge bazında yoğunluk sırasıyla Marmara, Ege, İç Anadolu ve Akdeniz bölgelerindedir. İl bazında ise İstanbul, İzmir, Gaziantep, Ankara ve Bursa illerinde içecek ürünlerinin imalatına yönelik işletmelerin ağırlıkta olduğu görülmektedir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Bölgelere göre gıda ve içecek işletme sayıları ve en fazla işletmeye sahip iller (Sanayi Genel Müdürlüğü, 2021)

Meyve suyu işleme sanayisinde üretim; elma ve vişne gibi meyvelerin işlendiği berrak hat, şeftali ve kayısı gibi meyvelerin işlendiği bulanık hat, portakal ve limon gibi meyvelerin işlendiği narenciye hattı olmak üzere üretim, üç tip hat üzerinden yapılmaktadır. Ülkemiz meyve suyu sanayisinde en çok işlenen meyveler şeftali, vişne,

elma, kayısı, havuç ve nardır. Türkiye meyve suyu sektöründe işlenen meyvelerin çeşitleri her geçen yıl artmaktadır (Sanayi Genel Müdürlüğü, 2021). Meyve Suyu Endüstrisi Derneği (MEYED) verilerine göre 2008 yılında meyve suyuna 760 bin ton meyve işlenmiş olup 2012 yılında bu miktar %35,6 oranında artmıştır. 2012 yılında meyve suyu endüstrisinde işlenen meyve miktarı bir önceki yıla göre %3,4 oranında artmıştır. Genellikle gıda işleme endüstrisi atıksuları için gerçek ölçekli biyolojik tabanlı AAT'ler kullanılmaktadır (Valta ve diğ., 2017). Ülkemizde ise bu konuda yeterli veri erişimi bulunmamakla birlikte Argun ve diğerleri (2023) yaptıkları bir çalışmada çalışma kapsamında incelenen birkaç tesisin membran prosesleri kullandığını bildirmişlerdir.

1.6. Su Kalitesi Kontrol Yönetmeliği'ne (SKKY) Göre MİE'lerinin Tabi Olduğu Deşarj Standartları

MİE atıksuları yüksek miktarda organik madde içermektedir. Bu organik maddeler, doğrudan toksik veya zararlı olmamakla birlikte, çoğunlukla şeker türeviden içeren bileşiklerden meydana geldiğinden (Liu ve diğ., 2015; Mokrani ve diğ., 2016), su kaynaklarına deşarj edilmesi durumunda oksijen tüketiminin artmasına sebep olmaktadır. MİE atıksularının yüksek miktarda organik asit içermesi (düşük pH), azot ve fosfor eksikliğinden kaynaklanan besin miktarının az olması, üretim prosesine bağlı olarak atıksuyun miktarındaki ve karakterizasyonundaki dalgalanmalardan dolayı ham atıksuyun arıtımı zor ve maliyeti de yüksektir (Valta ve diğ., 2017). SKKY'ne göre MİE atıksuları için deşarj eğer bir su ortamına yapılacaksa tam arıtım yapılması, kanalizasyona deşarj yapılacaksa ön arıtım yapılması zorunludur. Buna bağlı olarak SKKY kapsamındaki deşarj standartlarına uygun bir ön arıtım yapılmalıdır. Çizelge 1.5'te sebze ve meyve işleme endüstrisi atıksularının alıcı ortam deşarj standartları verilmiştir.

Çizelge 1.5. Gıda sanayi (sebze,meyve yıkama ve işleme tesisleri) atıksularının alıcı ortama deşarj standartları

Parametre	Kompozit Numune (2 Saatlik)
KOİ (mg/L)	100
AKM (mg/L)	200
pH	6-9

1.7. Fenolik Madde ve Türevi Bileşiklerin Gideriminde Kullanılan Yöntemler

Fenolik madde ve türevi bileşiklerin atıksudan gideriminde kullanılan yöntemler; fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir (Pradhan ve diğ., 2002). Halkaya bağlı grupların sayısı, pozisyonu, türü, grupların boyutu ve karmaşıklığı, bileşenlerin sayısı bu bileşiklerin giderimini etkileyen faktörler arasındadır. Fenolik bileşiklerin gideriminde kullanılan fiziksel ve kimyasal yöntemler; koagülasyon-flokülasyon (Braz ve diğ., 2010), adsorpsiyon (Uğurlu, 2003), iyon değişimi (Victor-Ortage ve diğ., 2016) ve membran (Koyuncu, 2018) proseslerdir. Biyolojik arıtımda ise, halkasal yapıyı parçalamaya yetenekli karışık bakteri kültürü (aktif çamur gibi) veya fungus türleri kullanılmaktadır (Amor ve diğ., 2012). Bütün bu proseslerin yanı sıra kolay entegre edilebilir olduğu için özellikle kanalizasyona deşarjı için gerekli standartları sağlamak üzere kimyasal çöktürme prosesi uygun metotlardan biri olarak görülmektedir. Diğer taraftan meyve-sebze işleme endüstrilerinde sıklıkla kullanılan membran proseslerinin konsantre yan ürünü olan olan membran “retentate” inin bertarafı için etkili ve kolay bir çözüm olabildiği düşünülmektedir.

1.8. Kimyasal Çöktürme

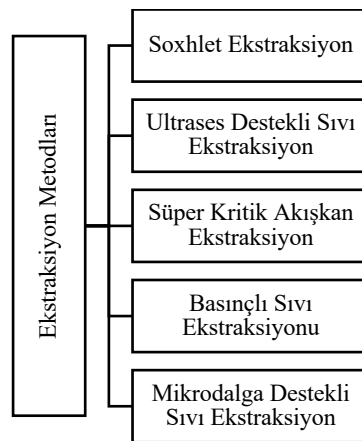
Kimyasal çöktürme işlemi üç aşamada gerçekleşir. Bu aşamalar nötralizasyon, koagülasyon ve flokülasyon işlemleridir. Nötralizasyon işleminde atıksuların pH değerlerinin ayarlanması için asit ve baz ilave edilir. Genelde baz olarak sodyum hidroksit (NaOH) ve kalsiyum hidroksit ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kullanılmaktadır (Taşkın, 2016). Atıksularda çevresel deşarj noktasında problem oluşturduğu için kolloid haldeki maddeler istenmez. Kolloid maddeler ($1\mu\text{m}$ - $0.1\mu\text{m}$) kendiliğinden çökerek veya filtre edilerek uzaklaştırılmazlar. Bu tür kolloidlerin sudan çöktürülme ile uzaklaştırılması için kimyasal maddelere (koagülant (inorganik elektrolitler), flokülantlar) gerek duyulmaktadır. Koagülantlar ve/veya flokülantlar suya ilave edildiğinde kolloidal taneciklerin stabiliteelerini farklı şekillerde (iyonik tabaka sıkıştırma, adsorpsiyon ve yük nötralizasyonu, süpürme, köprüleme) bozarlar (Özyurt ve diğ., 2020). Koagülasyondan sonra su içerisinde stabiliteeleri bozulmuş olan taneciklerin bir araya gelerek flok adı verilen daha büyük yapılara dönüştürülmesi için birbirleriyle temas ettirilmeleri gerekmektedir. Bu işlem suyun yavaş karıştırılması ile gerçekleştirilir ve flokülasyon olarak bilinir. Flokülasyon işlemini hızlandırmak için ise genellikle polielektrolitler, kil, kalsit gibi yardımcı koagülantlar kullanılmaktadır. Atıksu arıtımında yaygın olarak

kullanılan koagülantlar $Al(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $Ca(OH)_2$, $AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $NaAlO_2$, $PACl$ ve $PACS$ 'dir (Dinç, 2011).

1.9. Fenolik Bileşiklerin Geri Kazanım Uygulamalarında Çeşitli Ekstraksiyon Yöntemleri

Polifenoller canlıların sağlığı üzerine kanıtlanmış yararları olması nedeniyle gıda ve alternatif tıp alanında fazlaca ilgi gören bir çalışma alanıdır (Chaovanalikit ve Wrolstad, 2004; Chedea, 2016; Ferni ve diğ., 2022). Yüksek konsantrasyonda fenolik madde içeren atıksularda fenolik maddelerin geri kazanım maliyet fiyatları ekonomik olarak elverişlidir. Geri kazanım için uygulanan metotların birçoğu organik çözücülerle ekstrakte etmeye dayalıdır. Bu yöntemler ile ekstraksiyonda verim oldukça yüksektir ve geri kazanım %98-99 olarak tespit edilmiştir. Fakat böyle yüksek verim yüzdesine rağmen çıkışta arta kalan fenol miktarı önemli olabilmektedir (Aytaş, 2008).

Fenolik bileşiklerin için standart bir ekstraksiyon yöntemi yoktur. Elde edilen aktif maddeye, kullanılan numuneye göre yöntemler değişiklik gösterir (Atak ve Uslu, 2018). Geçmişten bugüne sıklıkla fonksiyonel bileşiklerin geri kazanımında metanol, etanol, hegzan gibi çeşitli çözücülerin kullanıldığı çözücü ekstraksiyonu iyi bir şekilde geri kazanılmasını sağlamaktadır. Bu yöntemlerin uzun zaman ihtiyacı, çözücü miktarının fazla olması, çözücü uzaklaştırma gerekliliği, kullanılan pek çok çözücünün çevre için zararlı olması, sıcaklık nedeniyle bileşiklerin yapılarının bozulma ihtimali gibi dezavantajından dolayı (Wang ve Weller, 2006; Pimentel-Moral ve diğ., 2020) son yıllarda Şekil 1.3'te verilen ekstraksiyon yöntemleri (Srinivas ve diğ., 2011; Puri ve diğ., 2012; Al Bittar ve diğ., 2013) ve bunların kombinasyonu (Tchabo ve diğ., 2015) ile çeşitli materyallerden fonksiyonel bileşiklerin geri kazanımına yönelinmiştir.

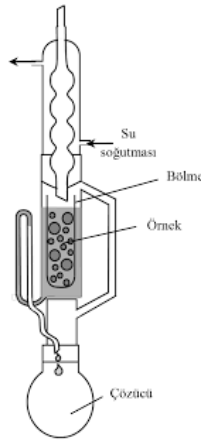


Şekil 1.3. Ekstraksiyon metotları

1.9.1. Soxhlet ekstraksiyon yöntemi

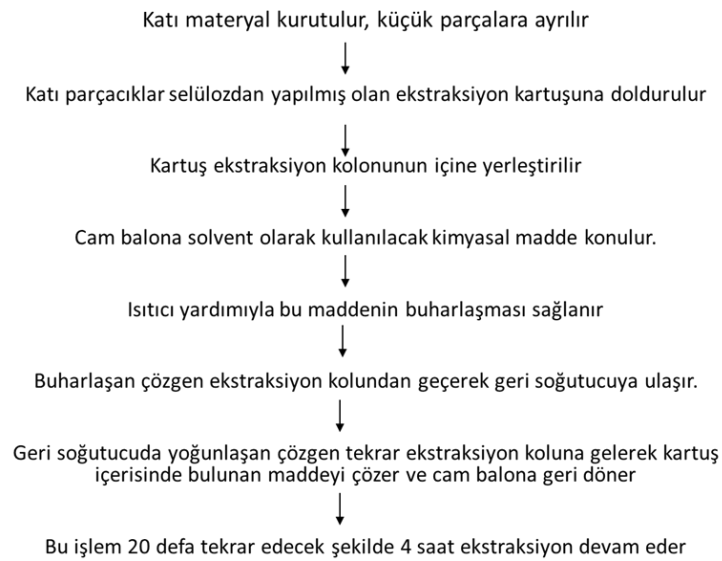
Soxhlet ekstraksiyonu (SE) organik çözücü kullanılarak polifenolik bileşiklerin ekstraksiyonuna dayalı yaygın olarak bilinen bir yöntemdir. Ancak yüksek solvent tüketimi ve uzun zaman ihtiyacı söz konusudur. Bu durumu önlemek için SE'ye alternatif olarak başka işlemler önerilmiştir (Castro ve Ayuso, 2000).

Soxhlet ekstraktörü, bir solvent şişesi, orta çemberde bir sıvı akış borusu (sifon), soğutulmuş bir kondansör (yoğuşturucu) ve ısıtma sisteminden meydana gelmektedir (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Soxhlet Ekstraksiyon Cihazı

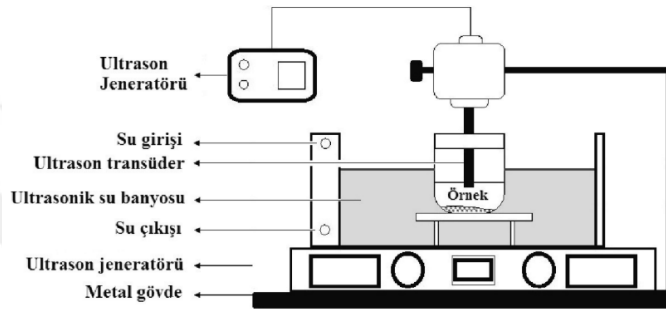
Soxhlet ekstraksiyonu hem çevresel analizlerde hem de gıda analizlerinde uygulanmaktadır. SE işlem adımları Şekil 1.5'de verilmiştir.



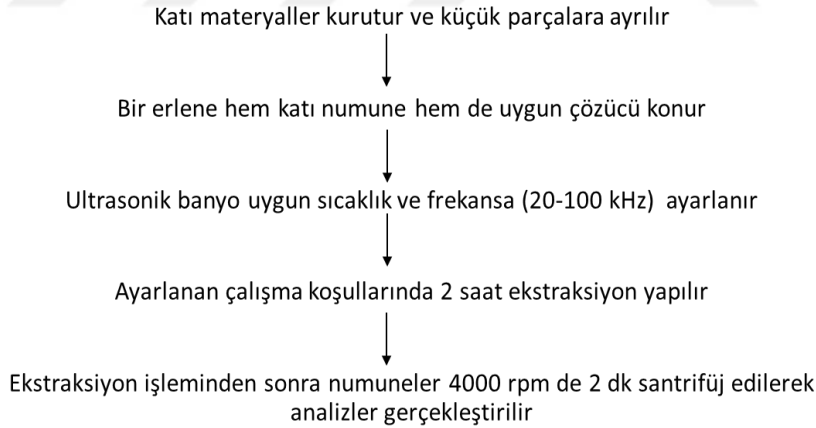
Şekil 1.5. Soxhlet ekstraksiyonu işlem adımları (Büyüktuncel, 2012)

1.9.2. Ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi

Ultrases destekli ekstraksiyon (UAS), geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin aksine daha düşük miktarlarda çözücü kullanılan çevreci ve yeşil bir teknoloji olarak nitelendirilmektedir. Ultrases kullanılarak, ekstraksiyon işlemi yüksek tekrarlanabilirlik ile dakikalar içinde tamamlanabilir. UAS ile ekstraksiyon çalışmasında ultrasonik güç, ekstraksiyon süresi, ekstraksiyon sıcaklığı ve kullanılan çözücü ayarlanabilmektedir (Şahin, 2019). UAS ekstraksiyonunun şematik gösterimi Şekil 1.6'da, ekstraksiyon işlem aşamaları Şekil 1.7'de verilmiştir.



Şekil 1.6. Ultrases destekli ekstraksiyon şematik gösterimi (Sevindik ve Selli, 2017)

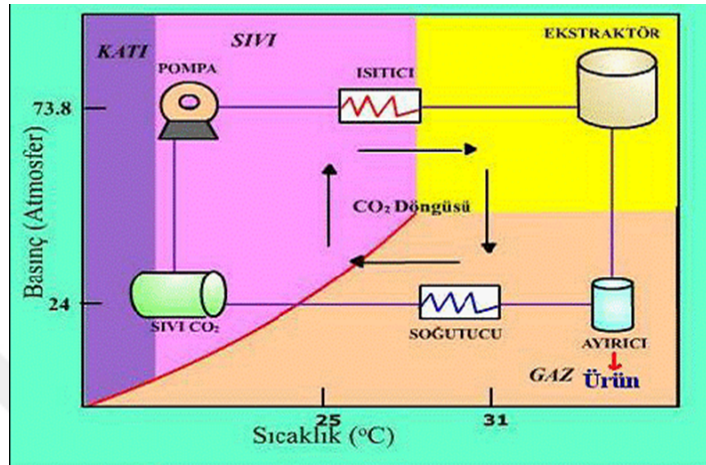


Şekil 1.7. UAS sistemi işlem adımları (Tavman ve diğ., 2009; Büyüktuncel, 2012)

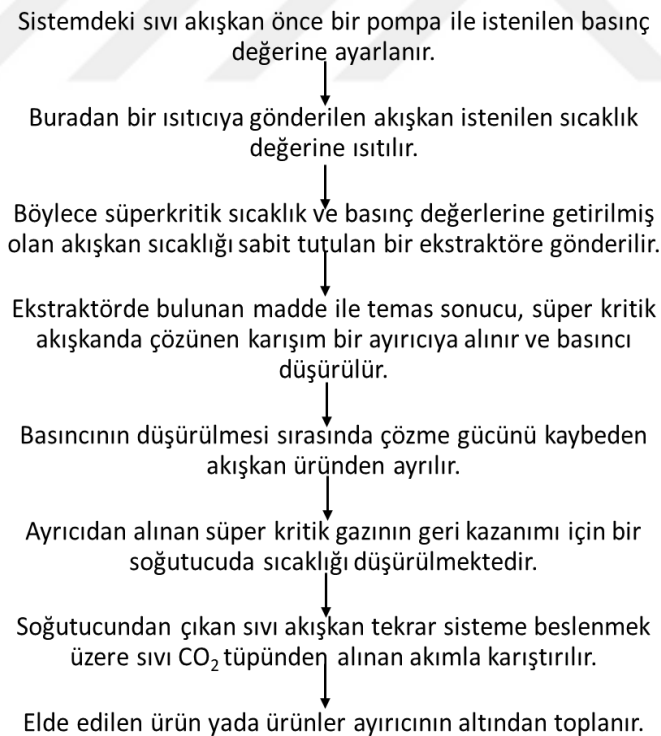
1.9.3. Süperkritik CO₂ ekstraksiyon yöntemi

Yaygın olarak kullanılan çözücülerle karşılaştırıldığında karbondioksit (CO₂), gıdaya yönelik uygulamalarda en çok kullanılan süperkritik akışkandır. CO₂, apolar veya az polar bileşenleri çözer ve düşük molekül ağırlıklı bileşenler için çözüme gücü oldukça yüksektir (Onart, 2011). Süperkritik CO₂ (SK- CO₂) ekstraksiyon sistemi sıvı CO₂

basınçlandıran yüksek basınç pompası, reaktör, seperatör ve sistemin ısınmasını sağlayan ısı eşanjörü olmak üzere başlıca dört temel bileşenden oluşur (Şekil 1.8). SK-CO₂ ekstraksiyon aşamaları Şekil 1.9’da sunulmuştur. Bu çalışmada kullanılan SE, UAS ve SK-CO₂ ekstraksiyon işlemleri avantaj ve dezavantajları detaylı olarak Çizelge 1.5’te verilmiştir.



Şekil 1.8. SK-CO₂ ekstraksiyon sistemi şematik gösterimi (Büyüktuncel, 2012)



Şekil 1.9. SK-CO₂ ekstraksiyon adımları

Çizelge 1.5. Ekstraksiyon tekniklerinin karşılaştırılması (Büyüktuncel, 2012)

Ekstraksiyon Teknikleri	Avantajları	Dezavantajları
Soxhlet Ekstraksiyonu	Fazla miktarda örnek kütlesi ekstrakte edilmesi Matrikse bağımlı olmaması Filtrasyon gerektirmemesi Az uğraş gerektiren çok basit bir metodoloji olması Düşük maliyetli basit ekipman kullanılması	Büyük miktarda organik solvent kullanılması (100-500 ml) Uzun zaman gerektirmesi (6- 24 saat) Ekstraksiyon sonrası buharlaştırma/deriştirme basamağı
Ultrason Destekli Ekstraksiyon	Fazla miktarda örnek kütlesi ekstrakte edilmesi Matrikse bağımlı olmaması Hızlı olması (2-20 dakika) Düşük maliyet	Büyük miktarda solvent kullanılması (20-200 ml) Filtrasyon gerektirmesi
Süperkritik CO ₂ Ekstraksiyonu	Hızlı olması (20-60 dakika) Düşük solvent tüketimi (10-20 ml) CO ₂ 'in toksik olmaması, alev almaması, çevre dostu olması, ucuz olması Sıcaklık, basınç ve modifikatör değiştirilerek yüksek seçicilik sağlanması ısısal olarak kararsız analitler için uygun olması Otomasyona uygun olması	Yüksek maliyet Matrikse bağımlı olması CO ₂ non-polar olduğundan, daha polar analitlerin ekstraksiyondaki zorluk verimini artırmak için, modifikatör eklenmesi Islak veya sıvı örnekler ve çözeltilerin ekstraksiyonunda zorluk

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Meyve ve Sebze İşleme Atıksularının Arıtımında Kimyasal Çöktürme Uygulamaları

Koagülasyon/flokülasyon, koloidal malzemeleri kararsız hale getirmek ve küçük parçacıkların daha büyük çökebilir topaklar haline gelmesini sağlamak için atık suya birtakım kimyasalların eklendiği, su ve atık su arıtımında yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Amudo ve Amoo (2007) tarafından endüstriyel atıksuların arıtımında özellikle koagülasyon/flokülasyon sürecinin performans optimizasyonu için deney koşullarının belirlenmesinin atıksu özelinde araştırılması gerekliliği rapor edilmiştir. Arıtma prosesinin etkinliğini üzerine kimyasal dozu, çalışma sıcaklığı, atıksu türü, atıksuyun kirlilik seviyesi, karıştırma süresi, karıştırma hızı, pH gibi pek çok parametrenin etkin olduğunu literatürde bulunan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bu kapsamda meyve ve sebze işleme atıksularında yapılan bazı çalışmaların çalışma koşulları ve giderim verimlilikleri Çizelge 2.1’de özetlenmiştir.

İçecek üretiminde kullanılan bazı ham maddeler (örneğin tarım ürünleri, şeker ve fosfatlar) atık suyun organik yükünü artırmaktadır. Atıksuyun koagülasyon-flokülasyonu ile askıda katılar ve mümkün olduğu kadar çok organik maddenin çökmesi sağlanmaktadır (Amuda ve diğ., 2006; Amuda ve Amoo, 2007). Diğer taraftan; MİE atıksularında biyolojik arıtma sırasında atıksuyun biyobozunurluğunu arttırmak için biyolojik arıtmadan önce bir ön arıtma olarak koagülasyon/flokülasyon işlemi kullanılabilir.

Fenolik bileşiklerin atıksudaki varlığı çevresel deşarj noktasında kısıtlar oluştururken, bu bileşikler ilaç kozmetik ve gıda sektörlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı MİE atıksularında $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ (El-Ezaby ve diğ., 2021), $FeCl_3$ (Amuda ve Amoo, 2007), $Al_2(SO_4)_3$ (Dominguez ve diğ., 2007; Braz ve diğ., 2010), PACS, $Ca(OH)_2$ (Braz ve diğ., 2010) ve bunların kombinasyonları kullanılarak koagülasyon-flokülasyon çalışmaları yapılmıştır. Bu çalışmaların pek çoğu $KOİ$, $BOİ_5$ ve katı madde gibi klasik parametrelerin giderimi üzerine odaklanmıştır.

Bir çalışmada; MİE atıksuyunun arıtımı için koagülant ve flokülant olarak $FeCl_3$ ve iyonik olmayan polielektrolit kullanılmıştır. Bu çalışmanın sonuçlarına göre 300 mg/L ye kadar $FeCl_3$ dozlandığında doz arttıkça giderim verimliliği artmıştır. Ancak 300 mg/L üzerindeki dozlarda katıların yeniden süspanse hale gelmesi ve partikül yüzeyinde oluşan

pozitif yükler sebebiyle partiküllerin yeniden dağılması gerçekleşerek giderim verimliliği azalmıştır. 7-9 pH aralığında pH arttıkça giderimin arttığı, pH > 9 olması durumunda çıkış atıksuyu kalitesinin bozduğu belirtilmiştir. Bu noktada pH ayarlaması önemlidir çünkü metalik katyon (ferrik klorür) eklendiğinde pH otomatik olarak düşmektedir. Bu durumun kirleticilerin gideriminde azalma etkisi oluşturduğu görülmüştür (Amudo ve Amoo, 2007). Bu çalışmaya benzer sonuçlar Amuda ve diğerlerinin (2006) MİE atıksuyunun $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ ve iyonik olmayan polielektrolit kullanılarak kimyasal çöktürülmesi üzerine yaptıkları çalışmada da gözlemlenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 500 mg/L ye kadar $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 3H_2O$ dozlarında giderimin arttığı fakat 750 mg/L dozunda ise katı madde gideriminin azaldığı gözlemlenmiştir. KOİ, TKM ve toplam fosfor giderimlerinin artan polielektrolit dozu (0 -100 mg/L) ile orantılı bir şekilde arttığı gözlemlenmiştir. Bu çalışma için optimum çalışma pH değeri 7 olarak belirlenmiştir. pH 8'den büyük olduğunda ise adsorpsiyonun elektro-statik olarak engellenmesinden dolayı giderimin azaldığı belirtilmiştir. Yine çalışmanın diğer önemli bulgusu olarak pıhtılaştırıcı ve polielektrolitin beraber kullanımında oluşan çamur miktarı yalnızca pıhtılaştırıcı kullanıldığında oluşan çamur miktarının %50'sinden daha az olduğu belirlenmiştir (Amuda ve diğ., 2006).

Alüm geleneksel ve ucuz olduğu için atıksu arıtımında yaygın kullanılan bir çöktürücü kimyasalıdır. Fakat yük nötralizasyonunun yetersiz olması, pH ayarlanamaması gerekliliği, sıcaklık değişimine karşı hassas olması gibi nedenlerden dolayı fazla miktarda kullanım gerektirebilmektedir. Bu bağlamda, kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyonun birlikte kullanılarak MİE atıksularının arıtımı üzerine El-Ezaby ve diğ. (2021) yaptıkları çalışmada alüm daha yüksek dozlarda ekonomik olmadığı için yalnızca askıda katı madde yükünün düşürülmesi için düşük dozlarda (20-40 mg/L) kullanılmıştır.

Diğer taraftan atıksu türüne ve yapısına göre kullanılan koagülasyon/flokülasyon verimliliği değişebilmektedir. Yapılan bir çalışmada beyaz ve kırmızı şarap üretiminden kaynaklanan şaraphane atıksularının kimyasal çöktürme ile arıtımında dört farklı koagülant ($FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ ve $Ca(OH)_2$) kullanılmıştır. Beyaz şarap işleme atıksuları için tüm pıhtılaştırıcılar için optimum çalışma pH değeri 5 olarak bulunmuştur. Pıhtılaştırıcı dozu alüminyum sülfat ve ferrik klorür ve kalsiyum hidroksit için 75 mg/L demir sülfat için 50 mg/L olarak belirlenmiştir. Kırmızı şarap işleme atıksuları için yapılan deneylerde ise farklı pıhtılaştırıcılar için optimum pH değişkenlik göstermiştir. En iyi giderim alüminyum sülfat ve ferrik klorür için pH 7,0'de, demir sülfat için pH

6,0'da ve kalsiyum hidroksit için pH 8,0'de elde edilmiştir (Braz ve diğ., 2010). Klasik parametrelerin yanı sıra sebze işleme endüstrisi atıksularında kimyasal çöktürme ile polifenollerin çöktürülmesi üzerine yapılan çalışmalara bakıldığında toplam fenolik madde içeriği 381 mg/L kafeik asit, KOİ 3047 mg/L, aromatikler 6055 mg/L fenolik madde içeriği olan bir atıksuyun yaklaşık 170 mg/L FeCl₃ dozuyla sırasıyla, %80, %55 ve %85 oranlarında giderildiği belirtilmiştir (Dominguez ve diğ., 2005). Peres ve diğ. (2004) mantar işleme atıksuyunun arıtımı için Fenton-koagülasyon/flokülasyon prosesleri kombinasyonunun etkinliğini araştırmışlardır. Elde edilen sonuçlara göre 1000 mg/L FeCl₃ dozunda mantar işleme atıksularından askıda katı maddeler etkili bir şekilde uzaklaştırılmıştır ve KOİ, toplam polifenoller ve aromatik bileşikler için giderim verimlilikleri sırasıyla %45, %70 ve %55 olarak belirlenmiştir. Giderim verimleri bahsedilen işlemin iki döngü olarak uygulanmasıyla (2×1000 ppm FeCl₃), sırasıyla %67, %92 ve %85'e seviyelerine çıkmıştır. Fenton-koagülasyon/flokülasyon prosesi ile (1000 ppm FeCl₃ ve 0,5 mol/L H₂O₂) ise bu kirletici parametreleri için giderim verimlilikleri sırasıyla %74, %99 ve %98'dir. Membran proseslerin tıkanma süresini uzatmak amacıyla fıstık atıksularının ön koagülasyonunun araştırıldığı bir çalışmada ise pıhtılaştırıcı olarak alüm (Al₂(SO₄)₃ · 18H₂O), ferrik(III)klorür (FeCl₃ · 6H₂O), demir(II) sülfat (Fe(SO₄) · 7H₂O) ve anyonik polielektrolit kullanılmıştır. Çalışmada en yüksek KOİ giderimi (%44,9) pH 8, 1000 mg/L alüm dozunda, en yüksek toplam fenolik madde çöktürülmesi ise (%62,5) 4000 mg/L ferrik klorür dozunda elde edilmiştir (Özay ve Dizge 2022).

Çizelge 2.1. Fenol içeriği yüksek olan bazı atıksular için kimyasal çöktürme uygulamaları

pH	Çalışma şartları	Kimyasal/doz	Çalışılan atıksu	Atıksuyun karakterizasyonu	Giderim verimliliği	Aritma yöntemleri	Kaynak
7.43-8.76	Electrokoagülasyon: anod olarak Al plaka, katot olarak paslanmaz çelik, voltaj: 18 V, akım yoğunluğu: 1 A, 40 mA/cm ² , 2 dk 80 rpm ve elektroliz süresinin geri kalanı 40 rpm de tamamlanır (20, 40, 60 min), 1 sa çöktürme. Koagülasyon: 3 dk hızlı karıştırma, 30 dk yavaş karıştırma ve 60 dk çöktürme.	Alüminyum sülfat (20-40 mg/L)	Meyve işleme endüstrisi atıksuyu	pH: 7.43 İletkenlik: 436 µs/cm Bulanıklık: 39 NTU TKM: 3604 mg/L UAKM: 210 mg/L AKM: 3394 mg/L KOİ: 14800 mg/L	Optimum koagülant dozunda(35 mg/L): İletkenlik: 360 µs/cm Bulanıklık: %52 (18.72 mg/L) TKM: %66 (1242 mg/L) UAKM: % 10 (189 mg/L) AKM: %69 (1053 mg/L) KOİ: %58 (6280 mg/L)	Electrokoagülasyon/ Koagülasyon- Flokülasyon	El-Ezaby ve diğ., 2021
5-8	Hızlı karıştırma: 150 rpm de 3 dk, yavaş karıştırma 20 rpm de 15 dk ve çöktürme: 30 dk	Koagülantlar (%5 w/v): Ca(OH) ₂ : 20mL, Al ₂ (SO ₄) ₃ : 20mL, FeCl ₃ : 10ml and FeSO ₄ : 10ml	Şaraphane atıksuyu	Kırmızı şarap işleme atıksuyu: pH: 4.56 Toplam KOİ: 38391 mg/L Çözünmüş KOİ: 36698 mg/L, TAKM: 7660 mg/L TFİ: 1,35 mg/L Bulanıklık: 782 TP: 53 mg/L K: 2105 mg/L UKM: 6360 mg/L Beyaz şarap işleme atıksuyu: pH: 4.25 Toplam KOİ: 31369 mg/L Çözünmüş KOİ: 25403 mg/L, TAKM: 3490 mg/L TFİ: 1.06 mg/L Bulanıklık: 319 TP: 41 mg/L K: 1689 mg/L UKM: 2820 mg/L	Kırmızı şarap işleme atıksuyu için optimum şartlarda (20 ml Ca(OH) ₂ and pH:8): Bulanıklık: %66 Toplam KOİ: %24,3 Çözünmüş KOİ: % 13,2 TKM: % 92,6 UKM: %93,6	Koagülasyon- Flokülasyon	Braz ve diğ., 2010
5-8	Hızlı karıştırma: 150 rpm de 3 dk, yavaş karıştırma 20 rpm de 15 dk ve çöktürme: 30 dk	Koagülantlar (%5 w/v): Ca(OH) ₂ : 20mL, Al ₂ (SO ₄) ₃ : 20mL, FeCl ₃ : 10ml, and FeSO ₄ : 10ml	Şaraphane atıksuyu	Beyaz şarap işleme atıksuyu: pH: 7.24 TKM: 162 mg/L İletkenlik: 2995 µS/cm, Alkanite: 371 mg CaCO ₃ /L KOİ: 1750 mg/L BOİ ₅ : 894 mg/L TP: 89.5 mgP/L, Orthofosfat: 41,2 mgP/L NO ₃ -N: 28,4 mgN/L Fe: 2,4 mgFe/L	Beyaz şarap işleme atıksuyu optimum şartlar (20 ml Ca(OH) ₂ and pH: 6): Bulanıklık: %80 Toplam KOİ: %29,7 Çözünmüş KOİ: %25,0 TKM: % 95,4 VSS: %95,6 TP: % 99 TKM: % 97 KOİ: %91	Koagülasyon- Flokülasyon	Amuda ve Amoo, 2007

Çizelge 2.1'in devamı...

4-11	Karıştırma: 150 rpm de 15 dk	FeCl ₃ (200-1500 mg/L)	Mantar işleme endüstrisi atıksuyu	pH:5.22 Fe:5.20 mg/L İletkenlik: 894 µS/cm TAKM: 250 mg/L Bulanıklık: 230 NTU KOİ: 2228 mg/L Aromatikler: 5233 mg/L Polifenoller: 380 mg/L kafeik asit	KOİ: %67 Aromatikler: % 92 Polifenoller: %89	Koagülasyon-Flokülasyon	Dominguez ve diğ., 2005
5.5	Hızlı karıştırma: 150 rpm, de 3 dk slow mixing 20 min at 15 rpm and sedimentation: 60 min	FeCl ₃ (440 mg/L)	Konsantire meyve işleme endüstrisi atıksuyu	pH: 3.45 Bulanıklık: 719 NTU KOİ: 21040 mgO ₂ /L BOİ ₅ : 13900 mgO ₂ /L BOİ/KOİ: 0.66 AKM: 3130 mg/L UAKM:1360 mg/L TFİ: 512.4 mg gallick asit/L TOK: 6770 mg/L	Biyolojik arıtım çıkışı Bulanıklık: 41 % KOİ: %97 BOİ ₅ : %98 AKM: %82,4 UAKM: %67 TFİ: %94 TOK: %96 Kimyasal arıtım çıkışı: Bulanıklık: % 94 KOİ: %99,6 BOİ ₅ : %98 AKM: %98 UAKM: %96,9 TFİ: %94 TOK: %99	Aerobik aktif çamur/koagülasyon-flokülasyon	Amor ve diğ., 2012

2.2. Meyve İşleme Endüstrisi Atıklarından Geri Kazanım Uygulamaları

Literatürdeki geri kazanım çalışmalarında genel olarak posa (Drosou ve diğ., 2015; Kaderdies ve diğ., 2015; Argun ve diğ., 2023), kabuk (Li ve diğ., 2006; Lima ve diğ., 2010; Jagannath ve Biradar 2019), çekirdek (Kaderides ve diğ., 2015) vb ürünler çalışılmıştır. Meyve işleme endüstrisi atık suyundan geri kazanım çalışmaları oldukça azdır. Bunlardan bahsedecek olursak:

SK-CO₂ ekstraksiyon yöntemiyle değerli bileşenlerin çeşitli hammaddelerden geri kazanımı basınç, sıcaklık ve ko-solvent gibi değişkenlere bağlıdır. Portakal işleme atıklarından süperkritik CO₂ ekstraksiyonu ile değerli biyoaktif bileşenlerin geri kazanılması üzerine yapılan bir çalışmada, basınç ve sıcaklık değişkenlerinin ekstraksiyon verimliliği yanıt yüzey metodolojisi (YYY) kullanılarak optimize edilmiştir.

Bu çalışmanın sonuçlarına göre; sıcaklığın TFI, AA ve TFvI değerleri üzerindeki etkisi önemli iken, basınç önemli bir etki yaratmamıştır. Optimum deney koşulları ise 28,7 MPa ve 60 °C olarak belirlenmiştir (Argun ve diğ., 2022).

Diğer taraftan kullanılan ham maddeye bağlı olarak bağımsız değişkenlerin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi farklılık gösterebilmektedir. Buna göre; Argun ve diğerleri (2023) süperkritik karbondioksit (SC-CO₂) prosesi ile zeytin posasındaki değerli bileşiklerin geri kazanımını değerlendirmişlerdir. Basınç ve sıcaklık çalışma aralıkları sırasıyla 9 – 32 MPa ve 39 – 62 °C dır. Proses sıcaklığı ve basıncının ekstrakt verimi ve kalitesi üzerindeki etkisi ANOVA analizi ile incelenmiştir ve elde edilen sonuçlara göre; ekstraksiyonda basıncın daha önemli ve anlamlı bir değişken olduğu ve yüksek basınç altında geri kazanım verimlerinin arttığı belirtilmiştir. Diğer bir çalışmada ise kırmızı üzüm posasında iki farklı kurutma işlemi (havada ve güneşte kurutma) yapılan numunelerde üç farklı ekstraksiyon yönteminin geri kazanım verimlilikleri değerlendirilmiştir. İşlenmemiş ve kurutulmuş numuneler, yüksek antiradikal aktiviteye sahip biyoaktif bileşikleri geri kazanmak için mikrodalga ve ultrases destekli ekstraksiyonlar kullanılarak ekstrakte edilirken, referans olarak Soxhlet ekstraksiyonu kullanılmıştır. Sonuç olarak ekstraktlar için ekstraksiyon verimleri ve antiradikal aktiviteleri büyük ölçüde solventin doğasına, bitkinin nem içeriğine ve ekstraksiyon tekniğine bağlı olduğu belirlenmiştir. Çözücü olarak su:etanol kullanılarak geri kazanılan ekstraktlar, yüksek antiradikal aktivite sergilemiş ve en yüksek geri kazanım ultrases destekli ekstraksiyon yöntemi ile elde edilmiştir (Drosou ve diğ., 2015).

Bazı çalışmalarda yer alan CO₂ akış hızı ve süperkritik sürecin statik ve dinamik olarak işletilmesi ise SK-CO₂ prosesi ile değerli bileşenlerin geri kazanılmasında diğer önemli parametrelerdendir. Bu bağlamda, sirkeden aromatik bileşiklerinin geri kazanımı için optimum çalışma koşulları; CO₂ akış hızı 25 L/sa, ekstraksiyon süresi 2 saat, ekstraksiyon basıncı 35 MPa ve ekstraksiyon sıcaklığı 323 K olarak belirlenmiştir. Çalışma farklı akış hızlarında (10–25 L/sa) gerçekleştirilerek uygun CO₂ akış hızı ve ayrıca sürecin sonraki adımlarında kullanılacak ekstraksiyon süresi seçilmiştir. Sonuçlar, en yüksek ekstraksiyon veriminin akış hızının 25 L/sa de elde edildiğini göstermiştir. Ekstraksiyon verimi artan süreyle artış göstermiş ve süre 2 saati geçtiğinde denge durumuna ulaştığı belirtilmiştir. Basınç yükseldikçe ekstraksiyon verimi artmış 35MPa'a çıktığında ise verim maksimuma ulaşmıştır. Ekstraksiyon sıcaklığı ile ilgili olarak, ekstraksiyon verimi 50°C'ye kadar sıcaklık artışı ile hızla artmış ve daha sonra düşmeye başlamıştır (Lu ve diğ., 2011). Meyve suyu üretim atıksularından membran sistemler ile değerli bileşenlerin geri kazanılmasında ise ekstraksiyon işleminin pH'a güçlü bir şekilde bağlı olduğu ve pH 4, 6 ve 9 iken sırasıyla ekstraksiyon verimliliğinin %3, %16 ve %91 olduğu belirtilmiştir. Bu durum yüzey yüklerindeki değişiklik ile ilişkilendirilmiştir. Yapılan çalışmalarda fenolik bileşiklerin ekstraksiyonu, ultrafiltrasyon (UF) için %10-50 ve nanofiltrasyon (NF) için %22-100 aralığında değişmiştir (Santos ve diğ., 2023).

Çizelge 2.2. Fenol içeriği yüksek olan bazı atıksular için geri kazanım uygulamaları

Kullanılan yöntem	pH aralığı	Kullanılan materyal	Çalışma koşulları	Kullanılan reaktifler	Çalışma yapılan su	Giriş kons.	Verim	Kaynak
Katı faz ekstraksiyonu yoluyla gerçek zeytin değirmeni atık suyundan yüksek katma değerli doğal polifenollerin geri kazanılması	ATIKSU 1: 4,3 ATIKSU 2: 4,6	Reçine	Adsorpsiyon: 1 saat boyunca 25 °C'de 180 rpm'de karıştırma Desorpsiyon: 1,5 saat boyunca 25 °C'de 180 rpm'de karıştırma	Adsorpsiyon: dört reçine kullanıldı Desorpsiyon: Su, metanol, etanol ve asitlendirilmiş etanol	İki Farklı zeytin değirmeni atıksuyu	Toplam fenol içerikleri Atıksu 1:3370 mg/L ve Atıksu 2: 6140mg/L pH: Atıksu1:4.3 Atıksu 2:4.6 HT (hidroksitirozol): Atıksu 1: 590.5 Atıksu 2: 894.8 Tyr(tirozol): Atıksu 1: 189 Atıksu 2: 387.9	Etanol ve asitleştirilmiş etanol ile %82 ve %83'ü geri kazanıldı.	Bertin ve diğ., 2011
Solvent ile ekstraksiyon. Alkoller, aminler ve organik asitler	3	Özütleyici olarak oktanol kullanılmıştır.	900-1200 rpm	Aminler, alkoller, asitler,oktanol,	Kimyasal tesisler tarafından deşarj edilen atıksu	6000 mg/L fenol ve %5 tuz, KOİ: 18,200 mg/L	Fenol: %99 KOİ:%95,7	Jiang ve diğ., 2003

Çizelge 2.2'nin devamı

Kullanılan yöntem	pH aralığı	Kullanılan materyal	Çalışma koşulları	Kullanılan reaktifler	Çalışma yapılan su	Giriş kons.	Verim	Kaynak
Zeytin değirmeni atık sularından fenollerin geri kazanılması için hem güçlü bazlı hem de zayıf bazlı anyon reçineleri kullanılmıştır.	5,7	Reçine	Her iki durumda da fenol geri kazanım işlemi 0,042 L/dak ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.	NaOH, Metanol/Su	Zeytin Değirmeni Atıksuyu	pH: 5,7 Nem (%): 99,5 Toplam katılar (%) 0,44 Organik maddeler (%) 0,29 Kül (%) 0,14 BOİ ₅ (mgO ₂ /L): 645,1 KOİ (mgO ₂ /L): 4100,3 Toplam fenoller, (mg/L): 80.5 İletkenlik (µS/cm):1.1	Toplam fenol: %90	Víctor-Ortega ve diğ., 2016
Mikrofiltrasyon ünitesi, nanofiltrasyon ünitesi, ozmotik damıtma ünitesi, vakum membran damıtma ünitesi	5,03	Membran	Akış 1 mL/dak, sıcaklık 25 °C, basınç 100 bar, dalga boyu 280 nm. 60 dakikalık bir toplam çalışma süresi		Zeytin değirmeni atık sularından (polifenollerin geri kazanımı,	pH: 5,03 Toplam karbon (g/L): 20,23 TAKM (g/kg): 17,60 Şeker (°Brix): 5:44 Polifenoller (mg/L): 211.80	Polifenoller: %78	Castello, ve diğ., 2010

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Kimyasallar ve Reaktifler

SK-CO₂ sisteminde çözücü olarak kullanılan sıvı karbondioksit (saflık, %99,9) yerel bir ticari firmadan (Konya, Türkiye) temin edilmiştir. Toplam fenol içeriği gallic asit (3,4,5-trihydroxybenzoic acid) cinsinden, radikal yakalama aktivitesi trolox (6-Hydroxy-2,5,7,8-tetramethylchroman-2-carboxylic acid) cinsinden ve toplam flavonoid içeriği quercetin eşdeğeri cinsinden ölçülmüştür. Ayrıca analizlerde reaksiyon oluşturmak için kullanılan kimyasallar 2,2'-azino-bis-(3-ethylbenzothiazoline-6 sulfonic acid) (ABTS), Folin-Ciocalteu (Fenol reaktifi) ve 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH[•]) dir. Bu kimyasalların tümü Sigma-Aldrich'ten (Steinheim, Almanya) satın alınmıştır.

Fenolik standartlar 5'-caffeoylquinic acid (chlorogenic acid), caffeic acid, pcoumaric acid, ferulic acid, sinapic acid, eriodictyol-7-O-neohesperidoside (eriodictin), apigenin-8-C-glucoside (vitexin), naringenin-7-O-neohesperidoside (naringin), luteolin-7-O-glucoside, hesperetin-7-O-neohesperidoside (neohesperetin), apigenin-7-O-glucoside, naringenin, hesperetin-7-O-rutinoside (hesperetin) ve limonene numune ve ekstraktların fenolik profilini belirlemek için Sigma-Aldrich'ten temin edilmiştir. Ferrik klorür (FeCl₃) ve kalsiyum hidroksit (Ca(OH)₂) koagülantları Merck'ten (Almanya) satın alınmıştır. Ayrıca, yerel firmalardan (Konya, Türkiye) %10 ticari polialüminyum klorür hidroksit sülfat (PACS), genleştirilmiş perlit ve katyonik polielektrolit temin edilmiştir. Örneklerin pH'ı 1 N sülfürik asit (H₂SO₄) ve sodyum hidroksit (NaOH) ile ayarlanmıştır.

3.2. Deneysel Süreç

Koagülasyon flokülasyon deneyleri, FeCl₃, PACS, Ca(OH)₂, perlit ve katyonik polielektrolitin farklı kombinasyonları ile gerçekleştirilmiştir (FeCl₃/PACS, Ca(OH)₂/PACS, perlit/PACS ve FeCl₃/katyonik). Deney setleri Minitab (sürüm 11) ile merkezi kompozit tasarım kullanılarak oluşturulmuştur. Seçilen bağımsız değişkenler ve çalışma aralıkları Çizelge 3.1-3.4'te verilmiştir. Arıtma çalışmalarından (her kimyasal kombinasyon için 20 deney) elde edilen giderim verimlerine göre optimum çalışma koşulları belirlenmiştir. Kimyasal çöktürme deneyleri 100 mL limon işleme, portakal işleme endüstrisi atıksuyu kullanılarak yapılmıştır. Kimyasal çöktürme deney adımları

oda sıcaklığında 5 dakika hızlı karıştırma, 60 dakika yavaş karıştırma ve 30 dakika çökeltme şeklinde yapılmıştır. 4 L limon işleme endüstrisi atıksuyu, geri kazanım çalışmalarında kullanılan kimyasal çamuru elde etmek için seçilen optimum deneysel koşullar altında arıtılmıştır. Elde edilen çamurlar -18 °C’de liyofilizatör ile dondurularak kurutulmuştur. Çöken çamurlardan toplam fenol geri kazanımı, Denklem (1)'e göre hesaplanmıştır:

$$TF C_{\text{çöken}}: TF C_{\text{atsuda ölçülen}} \times \%RE$$

$$TF M_{\text{çöken}}: (TP C_{\text{çöken}} \times 4 L) / M_{\text{oluşan çamur}}$$

$$\%RTF = [(C_{\text{ekstrakt}} \times M_{\text{ekstrakt}}) \times 100] / (C_{\text{lpw}} \times M_{\text{lpw}})$$

Çizelge 3.1. Ca(OH)₂/PACS için seçilen bağımsız değişkenler ve çalışma aralıkları

	pH	PACS (mg/L)	Ca(OH) ₂ (mg/L)
Min	3,2	17,2	85,8
-1	4	100	500
Ortalama	6	300	1500
+1	8	500	2500
Max	8,8	582,8	2914,2

Çizelge 3.2. FeCl₃/PACS için seçilen bağımsız değişkenler ve çalışma aralıkları

	pH	PACS (mg/L)	FeCl ₃ (mg/L)
Min	3,2	14,4	590
-1	4	80	1000
Ortalama	6	240	2000
+1	8	400	3000
Max	8,8	465,6	3410

Çizelge 3.3. FeCl₃/polielektrolit için seçilen bağımsız değişkenler ve çalışma aralıkları

	pH	Polielektrolit(mg/L)	FeCl ₃ (mg/L)
Min	4,1	1	250
-1	4,5	10	500
Ortalama	6,5	55	1750
+1	8,5	100	3000
Max	8,9	109	3250

Çizelge 3.4. PACS/perlit için seçilen bağımsız değişkenler ve çalışma aralıkları

	pH	PACS (mg/L)	Perlit (g/50ml)
Min	4,5	964	0,9
-1	5,5	2000	2,5
Ortalama	8	4500	6,3
+1	10,5	7000	10
Max	11,5	8036	11,6

3.2.1. Toplam fenol analizi

Numunelerin/ekstraktların toplam fenolik içeriği gallik asit eşdeğeri olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrileri için 0,25-15 mg GA/L aralığında gallik asit çözeltileri hazırlanmıştır. 20 µL solüsyon, 1580 µL metanol-su karışımı (1:4 v/v) ve 100 µL Follin 10 mL lik balon jode karıştırılmıştır, 5 dk reaksiyon süresinden sonra, 300 µL sodyum karbonat eklenerek etüvde 45 °C’de 30 dk renk gelişimi için bekletilmiştir. Ardından 4000 rpm’de 5 dakika santrifüjlenerek son olarak 725 nm’de spektrofotometrik (Hach DR-5000) olarak ölçülmüştür. Elde edilen absorbans değerleri (R^2 : 0.987 ve denklem: $\text{Absorbans} = 0.041 * \text{TFİ}$) ile altı noktalı kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Şahit numune saf sudur ve aynı prosedür şahit numune için kalibrasyon solüsyonları/numuneler/ekstraktlar ile eş zamanlı olarak uygulanmıştır (Ambriz-Pérez ve diğ., 2021).

3.2.2. Radikal yakalama kapasitesi

Ekstraktların serbest radikal ve radikal katyon yakalama kapasitelerini belirlemek için sırasıyla DPPH• (Rai ve diğ., 2006) ve ABTS^{•+} (Re ve diğ., 1999) radikalleri kullanılmıştır. DPPH• ve ABTS^{•+} yakalama kapasitesi Trolox eşdeğeri (TE) olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrileri, 0,5-10 mg/L Trolox çözeltisi ile çizilmiştir. DPPH• ve ABTS^{•+} için kalibrasyon denklemleri ve R^2 değerleri: 0,995, 0,987, “Absorbans = 2,24*TE” ve “Absorbans = 0,025*TE + 16,12” dır.

Numune/ekstraktların DPPH radikal yakalama deney adımları; 1900 µL 0,1 mM metanolik DPPH• çözeltisi ve 100 µL numune/ekstrakt karıştırılmıştır, daha sonra 30 dakika karanlıkta bekletilmiştir, Süre bitiminde spektrofotometre 517 nm dalga boyunda saf suyla sıfırlanmıştır ve numunelerin 517 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak absorbans değerleri okunarak kalibrasyon eğrisinde konsantrasyonları belirlenmiştir. ABTS^{•+} radikal yakalama deney adımları; ABTS^{•+} stok çözeltisi, 7 mM ABTS^{•+} ve 2,45 mM potasyum persülfat solüsyonları (1/0,5 (v/v)) karıştırılarak hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözelti 12-16 saat karanlıkta bekletildikten sonra stok solüsyon etanol ile 0,7±0,02 absorbans değerine (734 nm) kadar seyreltilmiştir. Numunelerin/ekstraktların ABTS^{•+} radikal yakalama kapasitesi deneylerinde 10 µL ekstrakt üzerine 1000 µL ABTS^{•+} çözeltisi ilave edilmiştir. Vorteks yardımıyla karıştırıldıktan sonra 6 dakika bekletilerek 734 nm dalga boyunda absorbans değerleri belirlenmiştir. Numuneler okunmadan önce

spektrofotometre saf su ile sıfırlanmıştır. ABTS⁺ ve DPPH[•] stok çözeltilerinin de her deneyden önce absorban değerleri belirlenmiştir.

3.2.3. Toplam flavonoid analizi

250 µL numuneye sırasıyla 1250 µL saf su, 75 µL %5 NaNO₂ (6 dk bekleme), 150 µL %10 AlCl₃ (5 dk bekleme) ve 500 µL 1 M NaOH eklenmiştir. Daha sonra 275µL saf su eklenerek son hacim 2500 µL olmuştur. Şahit numune 250 µL etanol olup eş zamanlı olarak aynı prosedür uygulanmıştır. Reaksiyon sonrasında numunelerde flavonoid içeriği var ise turuncu renk oluşması beklenir. Daha sonra numunelerin toplam flavonoid içeriği 510 nm dalga boyunda spektrofotometrik olarak belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisi quercetin ile çizilmiştir ve (Absorbans = 0.009*TFvİ; R²: 0.987) toplam flavonoid, quercetin eşdeğeri (mg QE/L) olarak verilmiştir.

3.2.4. Geri kazanım deneysel prosedürleri

SE yönteminde kimyasal çamurdan fenolik maddeler 200 mL etanol ile 4 saatte (saatte 4 devir) ekstrakte edilmiştir. Daha sonra çözücü, 50 °C'de vakum altında buharlaştırılmıştır. Ekstrakt kütlesi, fenolik maddelerin geri kazanım oranını belirlemek için tartılmıştır.

UAS, çeşitli ortamlardan hedef maddeleri ekstrakte etmek için ultrases enerjisi ve çözücüler kullanır. Bu kapsamda oda sıcaklığında ultrases enerjisi 35 kHz, çözücü miktarı 50 mL ve temas süresi 90 dakika olarak belirlenmiştir. Kullanılan kimyasal çamur miktarı SE ve UAS için 2g idi.

SK-CO₂ ekstraksiyon yöntemi, yüksek basınç ve sıcaklıkta solvent olarak CO₂ kullanılarak maddelerin ekstraksiyonuna dayanır. SK-CO₂ çalışma koşulları 200 bar, 50 °C ve 2 saat olarak belirlenmiştir. Ayrıca aynı çalışma koşullarında yardımcı çözücü olarak etanol kullanılarak da geri kazanım deneyleri yapılmıştır. SK-CO₂ ekstraktörü PARD mühendislik (Suprex F500, Türkiye) tarafından imal edilmiştir. SK-CO₂ ekstraktörünün hacmi 500 mL ve maksimum çalışma sıcaklığı ve basıncı sırasıyla 80 °C ve 35 MPa'dır.

Çalışma adımları: ekstraktör sıcaklığı 50 °C ye ve basıncı 200 bara ayarlandı (1), reaktörün haznesine 5 g numune eklendi (2), ardından ekstraktöre CO₂ beslendi (3), SK-

CO₂ ekstraktörü sırasıyla 30 dakika statik durumda ve ardından 90 dakika dinamik durumda çalıştırıldı (CO₂ akış hızı $3,3 \pm 1,2$ mg/dak). Kullanılan laboratuvar ölçekli ekstraksiyon cihazlarının tümü Şekil 3.1-3.3.'te verilmiştir.



Şekil 3.1. Soxhlet ekstraksiyon cihazı



Şekil 3.2. Ultrason Destekli ekstraksiyon cihazı



Şekil 3.3. Süperkritik CO₂ ekstraksiyon cihazı

3.2.5. Kromatografik analiz

Fenolik madde analizi Abad-García ve diğerlerine (2009) göre yapıldı ve uygulanan HPLC elüsyon koşulları Çizelge 3.5'te verildi. Fenolikler, ProStar 330 DAD Dedektörü ile donatılmış Agilent 1260 Infinity II Serisi model HPLC (ABD) ile tanımlandı ve miktarları belirlendi. Fenolik madde ayrımları, solvent A olarak %0,5 asetik asit su çözeltisi ve solvent B olarak %100 HPLC kalite metanol kullanılarak Waters Nova-Pak C18 kolonunda (300x3,9 mmx4,0 µm) yapıldı. Enjeksiyon hacmi, akış hızı ve kolon sıcaklığı sırasıyla 50 µL, 0,5 ml/dk ve 30 °C idi. İlk olarak, UV-Vis spektral verileri 190 ila 900 nm dalga boyu aralığında kaydedildi. Bu kapsamda hidroksibenzoik asitler, flavanonlar, hidroksisünamik asitler, flavanoller, flavonlar ve kumarinler, antosiyaninler için uygun tespit dalga boyları sırasıyla 254, 280, 320, 370 ve 530 nm olarak belirlenmiştir.

Ham atık su ön işlemleri; örnek 600 rpm'de santrifüjlenir (1), 1 mL süpernatant -30 °C'de dondurulur ve ardından 24 saat liyofilizatörde kurutulur (2), kurutulan örnekler metanol ilave edilerek vortekslenir (3), 15 dakika su banyosunda bekletilir (4), 4000 rpm'de 4 dakika santrifüjlenir (5), 0,45 µm PTFE filtre kullanılarak süzülür ve HPLC'de analiz edilir (6). Kantitatif analizler, klorojenik asit, kafeik asit, p-kumarik asit, ferulik asit, sinapik asit, eriocitrin, vitexin, naringin, neohesperetin, apigenin-7-O-glucoside, naringenin, hesperetin ve limonen standartları ile çizilmiş kalibrasyon eğrisine göre yapılır. Bu maddelerin yanı sıra referans standart maddelerin DAD spektrumları ve alıkonma süreleri dikkate alınarak aynı fenolik gruba ait 50 bileşik literatür aracılığıyla

tanımlanmıştır. Örneğin, apigenin-7-O-glukozit olarak apigenin glikozitleri ölçüldü. Konsantrasyonların düzeltilmesi geri kazanım oranlarına göre yapılmıştır. Kalibrasyon eğrileri, her fenolik maddenin tespit edilen konsantrasyonlarına göre düşük aralıkta (1 µg/mL-5 µg/mL) veya yüksek aralıkta (10 µg/mL-50 µg/mL) çizilmiştir.

Çizelge 3.5. Limon işleme endüstrisi atık suyu ve ekstraktları için HPLC elüsyon yöntemleri

Zaman (dk)	Mobil faz A (%)	Mobil faz B (%)
0	100	0
2	100	0
8	85	15
20	85	15
35	80	20
65	80	20
90	65	35
136	65	35
150	100	0

3.2.6. Klasik Kirleticilerin Analizi

Numunelerin KOİ, amonyak azotu, AKM, TKM ve UAKM analizleri standart metoda göre (APHA, 2005) analiz edilerek belirlenmiştir. UV taramaları 200-700 nm dalga boyu aralığında Hach DR-5000 cihazıyla, iletkenlik ve pH ölçümleri WTW Multi 340i ile yapılmıştır. BOİ₅ analizleri Hach BOD-track II cihazı ile üretici el kitabına göre yapılmıştır.

3.2.7. Yanıt Yüzey Yöntemi

Yanıt Yüzey yöntemi (YYY), genellikle bir sürecin optimizasyonunda birkaç önemli faktör söz konusu olduğunda kullanılmaktadır. Optimum çalışma koşullarını veya çalışma şartlarını daha az deney ile belirlemek, YYY'nin temel amacıdır (Jain ve diğ., 2011). Bu çalışmada kullanılan dört farklı koagülant/flokülant madde kombinasyonlarıyla gerçekleştirilen kimyasal çöktürme deneyleri için merkezi kompozit dizaynı kullanılarak pH, koagülant/flokülant bağımsız değişkenleri için deney setleri oluşturulmuştur. Her bir deney seti 20 deneyden oluşmakta olup bunların 6 tanesi aynı şartların tekrarlandığı orta nokta deneyidir. KOİ ve geri kazanımı planlanan TFİ, AA ve TFvİ ve bağımsız değişkenler arasındaki ilişki yüzey yanıt metodolojisi ile analiz edilmiştir. İstatistiksel modelin ve bağımsız değişkenlerin anlamlılık düzeyi p değerlerinin 0,05'ten küçük olması durumu ile ilişkilendirilmiştir. R² katsayısı,

istatistiksel model tarafından tahmin edilen yanıtta toplam varyasyonun oranını verir ve regresyona bağı kareler toplamının (SSR) toplam kareler toplamına (SST) oranını gösterir. İstatistiksel model ile uyumun yanı sıra R^2 değerinin 1'e yakınlığı ikinci dereceden istatistiksel modelin deneysel verilere uygunluğunu ifade etmektedir (Ghafari ve diğ., 2009).



4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Narenciye İşleme Endüstrisi Atıksuyuna Kimyasal Çöktürme Uygulamaları

Atıksuyun bileşimini belirlemek için KOİ, BOİ₅, pH, iletkenlik, fosfat, toplam azot, katı madde analizlerini içeren klasik parametre analizleri yapılmıştır. Bu parametrelerin yanı sıra geri kazanılması planlanan fonksiyonel bileşenlerin (toplam fenolik madde içeriği (TFİ), toplam flavonoid içeriği (TFvİ), antioksidan aktivite (AA)) analizleri de yapılmıştır. Bu çalışmada kullanılan limon işleme prosesi UF retentat atıksuyunun karakterizasyonu için söz konusu parametreler en az üç tekrar olacak şekilde yapılarak Çizelge 4.1’de sunulmuştur.

Çizelge 4.1. Limon konsantresi atıksuyu karakterizasyonu

KOİ, mg/L	BOİ, mg/L	pH	İletkenlik, µS/cm	AKM, mg/L	TKM, mg/L	UKM, mg/L	Toplam Azot, mg/L	Fosfor (PO ₄ - P), mg/L	TFİ, mg GAE/L	AA, µM TE	TFvİ, mg QE/L
19683	8200	4,5	1160	4560	26250	25150	216	31	874	1140	198

*Çizelgedeki her bir parametre en az üç tekrar yapılarak ortalama değeri verilmiştir.

Meyve işleme endüstrisinde kimyasal çöktürme işleminin etkinliğinin kullanılan kimyasal türü, kimyasal dozu ve işlenen meyve türüne bağlı olarak değiştiği belirtilmektedir. Bu çalışmada narenciye işleme endüstrisi atıksuyunun arıtımı için dört farklı koagülant-flokülant için tasarlanan farklı deneysel koşullarda elde edilen arıtılmış atıksuların KOİ, TFİ, ABTS, DPPH ve TFvİ değerlerinin, bağımsız değişken olarak belirlenen pH ve kullanılan koagülant/flokülant dozu arasındaki ilişkinin anlamlılığı ve istatistiksel modellerle olan uyumu incelenmiştir. Tüm koagülant/flokülant kombinasyonları için aşağıda verilen alt başlıklarda istatistiksel analiz detaylı olarak açıklanmıştır.

4.1.1. FeCl₃/PACS deney sonuçları

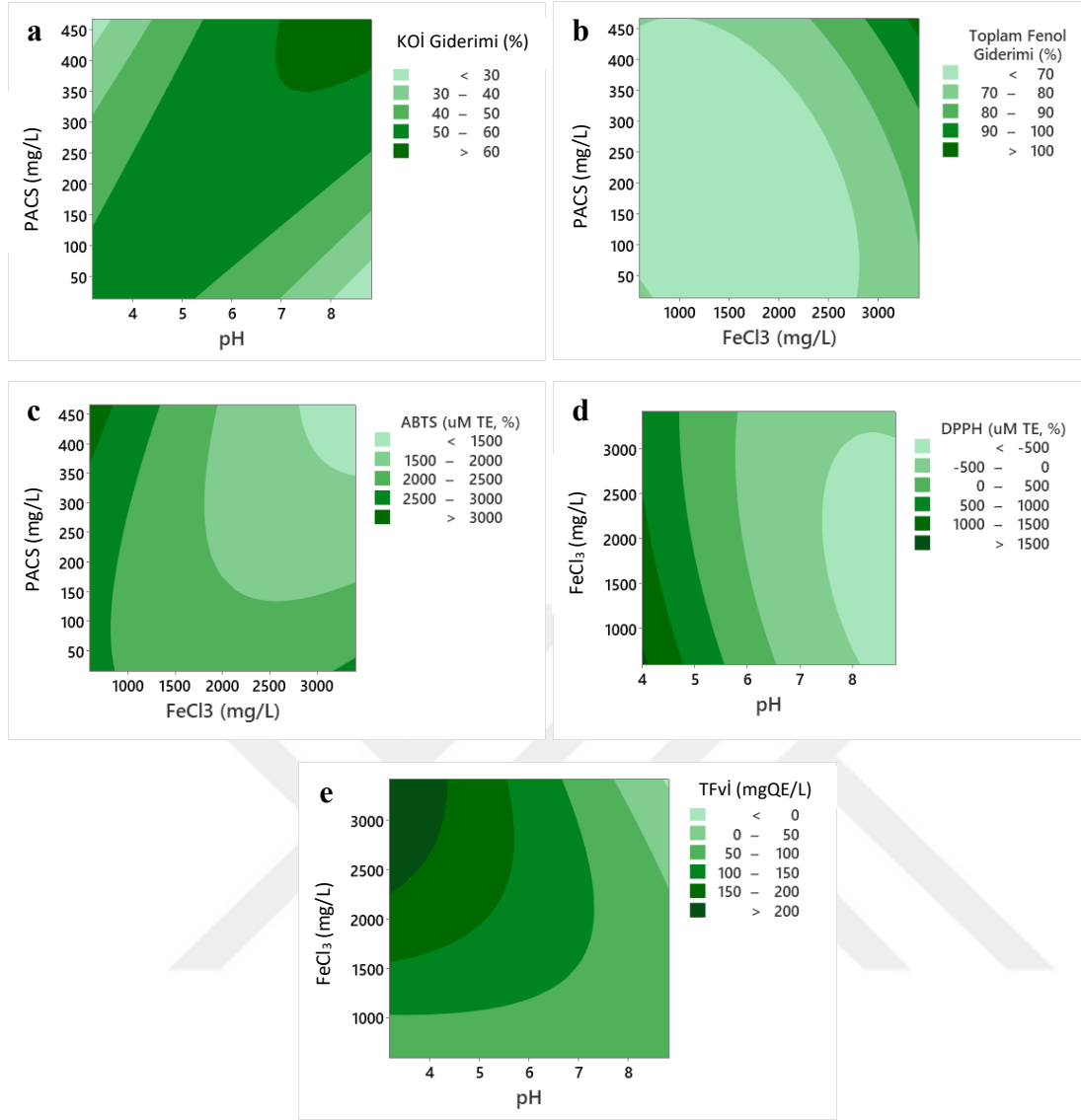
FeCl₃/PACS deney sonuçları ANOVA analizine göre, KOİ ile istatistiksel model arasındaki ilişki uyumsuzken TFİ, ABTS ve DPPH için istatistiksel model değerleri ile deneysel değerlerin uyumlu olduğu belirlenmiştir (p-değeri 0.05). Kimyasal çöktürme işlemi sonrasında elde edilen numunelerde ölçülen ABTS, DPPH, TFİ’nin pH değişkeniyle doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür. Ayrıca ABTS, DPPH, TFİ için R²

değerleri sırasıyla %77, %82, %94 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.2.). Kimyasal çöktürme prosesi, atıksuyun fizikokimyasal özelliklerine bağlı olup pH bu proses için çok önemli bir değişkendir. Kolloidal agregaların stabilitesi, moleküller arası kuvvetlerden kaynaklandığı için kirleticiler pH izoelektrik noktasına ayarlanmadıkça topaklanamazlar. Bu nedenle, belirli bir atık su türü için pıhtılaşma sürecinin en etkili olduğu optimum bir pH aralığının var olduğu belirtilmektedir (Amor ve diğ., 2012). Bu bağlamda, FeCl₃/PACS kombinasyonu ile yapılan kimyasal çöktürme deneylerinde de pH'nın etkisinin FeCl₃ ve PACS'a göre çok daha önemli olduğu anlaşılmaktadır.

Değişkenlerin ikili etkisi açısından değerlendirildiğinde, KOİ için pH-PACS (Şekil 4.1.a), TFİ ve ABTS için FeCl₃-PACS (Şekil 4.1.b, 4.1.c), TFvİ ve DPPH için FeCl₃-pH'nın (Şekil 4.1.d, 4.1.e) etkili olduğu bulunmuştur (p>0,05). Şekil 4.1.a'ya bakıldığında pH 4-5 civarındayken PACS arttıkça KOİ gideriminde artış gözlemlenmiştir. Buradan anlaşıldığı üzere düşük pH ve yüksek PACS değeri KOİ çöktürme deneylerinde nispeten daha yüksek giderim verimliliği elde edilmiştir. Şekil 4.2.b'ye bakıldığında toplam fenolik madde giderim verimliliğinin yüksek FeCl₃ ve yüksek PACS değerlerinde %90 üzerinde olduğunu görülmektedir. Benzer şekilde kalıntı ABTS değeri için uygun koşullar FeCl₃ ve PACS'ın yüksek olduğu koşullardır (Şekil 4.1.c.). TFvİ ve DPPH için pH ve FeCl₃ ilgili değişkenlerdir. Yüksek TFvİ ve DPPH çöktürmesi nötr-bazik pH ve yüksek FeCl₃ ilavesinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.1.d, 4.1.e.).

Çizelge 4.2. Portakal atıksuyunda FeCl₃/PACS için ANOVA sonuçları

Parametre		R ²	Model	pH	PACS	FeCl ₃
KOİ	F-değeri	62,85	1,52	0,10	0,43	0,21
	p-değeri		0,27	0,754	0,527	0,655
TFİ	F-değeri	77,19	3,04	6,98	1,29	4,03
	p-değeri		0,054	0,027	0,285	0,076
ABTS	F-değeri	82,06	4,12	14,76	1,34	13,10
	p-değeri		0,022	0,004	0,277	0,006
DPPH	F-değeri	93,97	12,48	102,20	1,77	2,77
	p-değeri		0,001	0,000	0,220	0,135
TFvİ	F-değeri	72,06	2,32	12,65	0,00	3,79
	p-değeri		0,110	0,006	0,971	0,084



Şekil 4.1. FeCl₃/PACS deneyleri için yüzey yanıt grafikleri

Literatüre baktığımızda bir mantar işleme atıksuyunda pH 7’de 1000 mg/L FeCl₃ kullanılarak yapılan kimyasal çöktürme işleminde KOİ ve TFİ için elde edilen giderim değerleri sırasıyla %67 ve %89 olarak belirlenmiştir (Amuda ve Amoo, 2007). Başka bir çalışmada ise konsantre meyve işleme atıksuyu arıtımında aerobik biyolojik arıtım ve kimyasal arıtım kombinasyonu kullanılmıştır. 440 mg/L FeCl₃ kullanarak pH 5,5’ da KOİ ve TFİ giderim değerleri sırasıyla %67 ve %97,3 tür (Amor ve diğ., 2012).

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, çöktürme yardımcısı PACS kullanıldığında ve daha yüksek koagülant dozunda tek başına kimyasal çöktürme prosesi ile literatürdekinden daha yüksek giderim verimliliği elde edilebileceğini göstermektedir. Ancak Çizelge 4.2.’de verilen çıkış KOİ değerlerinden SKKY kanalizasyon deşarj standartlarına (KOİ<4000 mg/L) tek başına kimyasal çöktürme prosesiyle

ulaşılamayacağı görülmektedir. Bu deneysel sette en yüksek giderim verimliliği (%72,7) pH 4, PACS 400 mg/L, FeCl₃ 3000 mg/L iken elde edilmiştir. Düşük pH değerlerinde PACS ve FeCl₃'ün artışıyla KOİ giderimi artmıştır (Çizelge 4.3.). FeCl₃/PACS deney setinde KOİ giderimi %20 ve %72,7, TFI giderimi ise %41,2 ve %93,7 arasında değişiklik göstermiştir. Bu sonuçlara göre optimum deney koşulları pH 4, PACS 400 mg/L, FeCl₃ 3000 mg/L olarak belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. FeCl₃/PACS koagülantları için elde edilen deneysel sonuçlar

pH	PACS, mg/L	FeCl ₃ ,mg/L	KOİ, mg/L	KOİ giderimi, %	TFİ, mgGAE/L	TFİ giderimi, %
3,2	240	2000	24576	27,3	615	41,2
6	240	3410	24576	27,3	197	81,1
6	240	2000	19046	43,6	705	32,5
6	240	2000	9216	72,7	372	64,4
6	240	590	24576	27,3	501	52,1
8,8	240	2000	18432	45,5	417	60,1
6	465,6	2000	22118	34,5	197	81,1
6	14,4	2000	18432	45,5	601	42,5
4	80	1000	11059	67,3	347	66,8
8	80	3000	21504	36,4	68	93,5
8	400	3000	14131	58,2	65	93,7
4	80	3000	21504	36,4	295	71,8
4	400	1000	27034	20,0	463	55,7
6	240	2000	12902	61,8	252	75,9
6	240	2000	17203	49,1	224	78,5
6	240	2000	12288	63,6	211	79,8
6	240	2000	55296	58,2	308	70,5
8	80	1000	24576	27,3	116	88,9
8	400	1000	11674	65,5	163	84,4
4	400	3000	9216	72,7	199	80,9

Demir içerikli pıhtılaştırıcılarla yapılan çöktürme işlemlerinde, demir çökmesi Fe³⁺, FeOH²⁺, Fe(OH)₂⁺ ve Fe(OH)₃ oluşumu ile meydana gelmektedir (Amor ve diğ., 2012). Suya demir iyonları eklendiğinde, hızı birkaç çözelti parametresine bağlı olan paralel ve sıralı reaksiyonlar meydana gelir ve çözelti pH'ı pıhtılaşma performansını maksimize etmede dikkate alınması gereken baskın bir rol oynasa da yüksek dozda ferrik klorür ile pıhtılaşma, agregaların sudan giderimi ve ayrılması için önemlidir. Bu bilgiler ışığında, optimum koşullar seçilen parametrenin önceliklendirmesi ile belirlenebilir. Belirlenen deneysel koşullarda hem KOİ giderimi hem de TFI'nin çöktürme verimliliğinin yanı sıra narenciye işleme endüstrisi atıksuyu nispeten düşük pH'a sahip

olduğundan gerçek ölçekli sistemler için uygulamada pH ayarlama işlemi önemli bir mali yük oluşturacağından düşük pH'daki yüksek giderim verimliliği elde edilen deneysel şart optimum doz olarak seçilmiştir.

4.1.2. Ca(OH)₂/PACS deney sonuçları

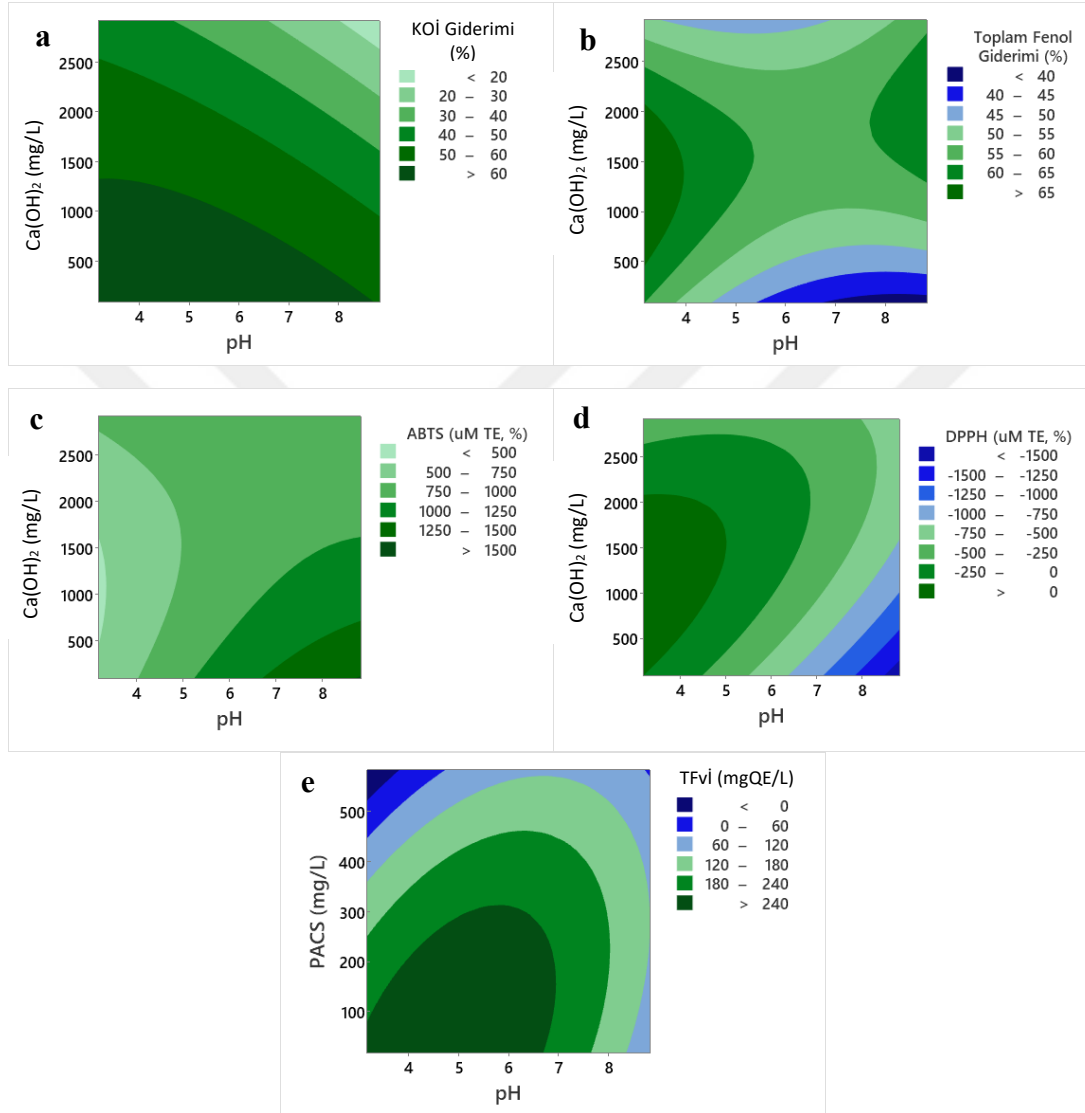
Ca(OH)₂/PACS deneylerinde de ANOVA analizine göre, KOİ ile istatistiksel model arasındaki ilişki anlamlı ve uyumlu değilken, TF giderimi, antioksidan aktiviteyi gösteren ABTS ve DPPH'in istatistiksel modelle ilişkisi uyumludur. Kimyasal çöktürme işlemi sonrasında elde edilen numunelerde ölçülen KOİ ve TF parametreleri için Ca(OH)₂'in etkisi oldukça fazlayken ABTS ve DPPH'in pH ve Ca(OH)₂ değişkenleriyle doğru orantılı olduğu görülmüştür. İstatistiksel model değerleri ile TFİ, ABTS ve DPPH deneysel değerlerinin uyumlu olduğu belirlenmiştir (p değeri<0.05). Ayrıca KOİ, TF, ABTS, DPPH parametreleri için R² değerleri sırasıyla %78, %90, %90, %95 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen verilere göre Ca(OH)₂/PACS çöktürmesi için PACS'ın diğer parametrelere kıyasla daha az etkili bir parametre olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4.).

Çizelge 4.4. Limon konsantresi atıksuyunda Ca(OH)₂/PACS ile kimyasal arıtım ANOVA sonuçları

Parametre		R ²	Model	pH	PACS	Ca(OH) ₂
KOİ	F-değeri	78,28	2,62	3,73	0,37	12,51
	P-değeri		0,091	0,090	0,559	0,008
Toplam Fenol	F-değeri	89,95	6,51	3,73	0,37	12,51
	P-değeri		0,007	0,090	0,559	0,008
ABTS	F-değeri	89,51	6,21	27,19	3,14	2,87
	P-değeri		0,008	0,001	0,114	0,129
DPPH	F-değeri	94,48	12,45	72,71	0,01	7,83
	P-değeri		0,001	0,000	0,922	0,023
TFİ	F-değeri	35,10	0,39	0,03	0,51	0,08
	P-değeri		0,923	0,876	0,494	0,786

Bu bağlamda; değişkenlerin ikili etkisi açısından değerlendirildiğinde, KOİ, TFİ, ABTS, DPPH için pH-Ca(OH)₂ (Şekil 4.2.a, 4.2.b, 4.2.c, 4.2.d), TFvİ için PACS-pH'nın (Şekil 4.2.e) etkili olduğu bulunmuştur. Şekil 4.2.a'ya bakıldığında 4-8 pH aralığında ve düşük Ca(OH)₂ değerlerinde KOİ gideriminde artış gözlemlenmiştir. Buradan anlaşıldığı üzere pH 4-8 aralığında ve düşük Ca(OH)₂ değerleri için nispeten daha yüksek KOİ giderim verimliliği elde etmiştir. Şekil 4.2.b'ye bakıldığında pH>8 ve pH<4 iken ve 600-2000 mg/L aralığındaki Ca(OH)₂ konsantrasyonlarında giderimin %65 üzerinde olduğunu görülmektedir. ABTS için uygun koşullar yüksek pH ve düşük Ca(OH)₂ koşullarıdır (Şekil 4.2.c.). Yüksek TFvİ çöktürmesi düşük pH düşük PACS'a, yüksek

DPPH çöktürmesi düşük pH ve düşük Ca(OH)_2 değerlerinde gerçekleşmiştir (Şekil 4.2.d, 4.2.e.). Sonuç olarak $\text{Ca(OH)}_2/\text{PACS}$ çöktürmesinde ABTS dışında tüm ölçülen parametrelerin düşük pH değerlerinde daha yüksek verimlilikle çöktüğü belirlenmiştir.



Şekil 4.2. $\text{Ca(OH)}_2/\text{PACS}$ yüzey yanıt grafikleri

Literatüre baktığımızda şaraphane atıksuyunun kimyasal çöktürme işlemiyle arıtımında 1000 mg/L Ca(OH)_2 , pH 6'da KOİ giderim verimliliği %30 olduğu belirtilmiştir (Braz ve diğ., 2010). Başka bir çalışma da ise zeytin karasuyunda 6500 mg/L Ca(OH)_2 kullanılarak pH 11'de TFİ giderimi %39 olarak belirlenmiştir (Kartal ve diğ., 2008).

Bu deneysel set için belirlenen çalışma koşullarında KOİ giderimi %21 ve %71, TFİ giderimi ise %39 ve %68 arasında değişiklik göstermiştir. Literatürle

karşılaştırdığında bu çalışma için elde edilen KOİ giderim verimliliği çok daha yüksektir. Bunun sebebinin koagülan yardımcısı olarak kullanılan PACS'ın çökelek oluşumuna olumlu katkısı olduğu düşünülmektedir. Bu deney seti için optimum deney koşulları pH 6,5, PACS 300 mg/L, Ca(OH)₂ 1500 mg/L olarak belirlenmiştir.

Koagülan yardımcısı olarak kullanılan PACS ile (500 mg/L), daha düşük Ca(OH)₂ (500 mg/L) kullanımında dahi diğer çalışmalara göre çok daha yüksek KOİ giderimi (%71) elde edilmiştir. En yüksek TFİ giderimi pH 8.8, PACS 300 mg/L, Ca(OH)₂ 1500 mg/L iken %68 olarak gerçekleşmiştir (Çizelge 4.5.). Genel olarak, yardımcı pıhtılaştırıcı dozunun artmasıyla KOİ ve toplam fenol gideriminin arttığı gözlemlenmektedir. Burada iki mekanizma etkilidir: (a) metal hidroksit çökeltisi konsantrasyonunun artarak agregasyon hızını artırması ve (b) süpürme-floklaştırma yoluyla partikülleri çok daha büyük agregalara hapsedmesidir (Braz ve diğ., 2010).

Çizelge 4.5. Limon konsantresi atıksuyunun Ca(OH)₂/PACS işlemiyle giderimi

pH	PACS, mg/L	Ca(OH) ₂ , mg/L	KOİ, mg/L	KOİ giderimi, %	TFİ, mgGAE/L	TFİ giderimi, %
4	100	500	10560	62,9	313	57,9
4	500	2500	12480	56,2	331	55,5
6	300	1500	11200	60,7	297	60,1
8	500	500	8320	70,8	404	45,7
6	300	1500	10560	62,9	295	60,4
8	100	2500	12480	56,2	302	59,5
4	500	500	10560	62,9	313	57,9
4	100	2500	14720	48,3	324	56,4
6	300	1500	12480	56,2	304	59,1
6	300	1500	11840	58,4	365	50,9
8	500	2500	22720	20,2	363	51,2
8	100	500	12480	56,2	451	39,3
6	300	85,8	9920	65,2	404	45,7
6	582,84	1500	10240	64,0	315	57,6
3,2	300	1500	11200	60,7	247	66,8
6	300	1500	13120	53,9	295	60,4
6	17,16	1500	17600	38,2	315	57,6
6	300	1500	19200	32,6	278	62,5
6	300	2914,2	22400	21,3	385	48,2
8,8	300	1500	20480	28,1	240	67,7

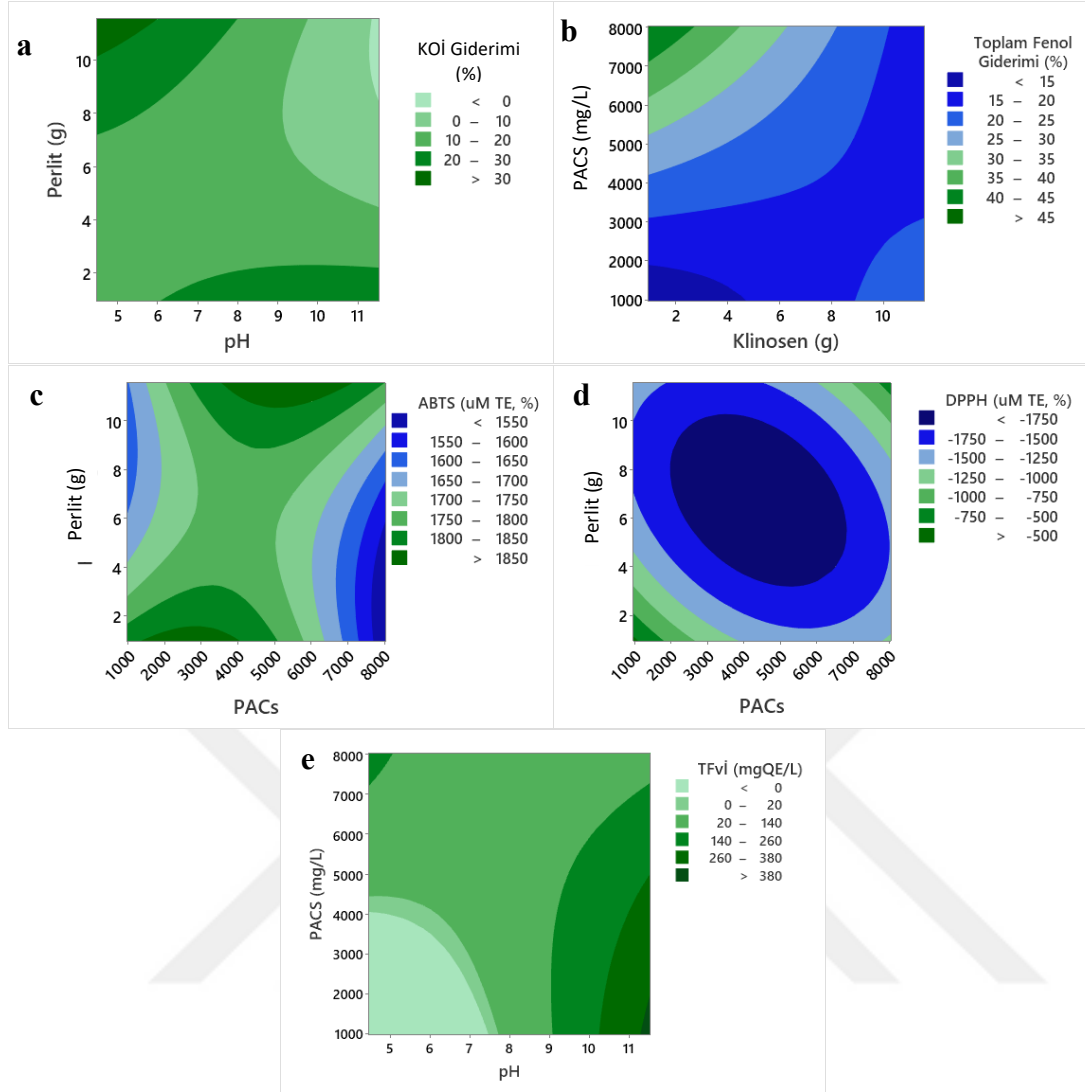
4.1.3. Perlit/PACS deney sonuçları

Perlit gözenekli yapıya sahip olduğu için hem kimyasal çöktürme işleminde süpürme mekanizmasıyla çöktürmeye katkı sağlayacağı hem de geri kazanım açısından değerlendirildiğinde fenol adsorpsiyonu ile polifenolik ve değerli bileşenlerin geri kazanımına katkı sağlayacağı düşünülmektedir. Perlit/PACS kombinasyonu ile gerçekleştirilen deneylerin ANOVA analizine göre, KOİ ile istatistiksel model arasındaki ilişki uyumsuz iken, TFİ, ABTS ve DPPH’ın istatistiksel modellerle ilişkisi uyumlu ve anlamlı bulunmuştur. TFİ gideriminde perlit ve PACS’ın etkisi oldukça fazlayken ABTS ve DPPH’ın pH ile doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür. İstatistiksel model değerleri ile TFİ, ABTS ve DPPH deneysel değerlerinin uyumlu olduğu belirlenmiştir (p değeri<0.05). Ayrıca TFİ, ABTS ve DPPH parametreleri için R² değerleri sırasıyla %93, %88, %91 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.6.).

Değişkenlerin ikili etkisi açısından değerlendirildiğinde, TFİ, ABTS ve DPPH için perlit ve PACS’ın (Şekil 4.3.b, Şekil4.3.c, 4.3.d) etkili olduğu bulunmuştur. Şekil 4.3.a’ya bakıldığında asidik pH da yüksek perlit ilavesiyle ya da nötral ya da bazik pH ortamında daha düşük perlit ilavesiyle yüksek KOİ giderimleri elde edilebilmektedir. Yüksek TFİ çöktürmesi düşük perlit yüksek PACS (Şekil 4.3.b.), yüksek AA çöktürmesi ise yüksek perlit, düşük PACS ya da düşük perlit yüksek PACS koşullarında gerçekleşebilmektedir (Şekil 4.3.c. ve Şekil 4.3.d.).

Çizelge 4.6. Limon konsantresi atıksuyunun Perlit/PACS ile kimyasal çöktürme deneyleri ANOVA sonuçları

Parametre		R ²	Model	pH	Perlit	PACS
KOİ	F-değeri	68,74	1,60	4,39	0,34	0,83
	P-değeri		0,258	0,069	0,573	0,389
Toplam Fenol	F-değeri	92,84	9,44	2,01	4,52	12,64
	P-değeri		0,002	0,194	0,066	0,007
ABTS	F-değeri	87,95	5,31	21,94	0,14	0,44
	P-değeri		0,013	0,002	0,719	0,526
DPPH	F-değeri	91,58	7,91	74,68	0,22	0,00
	P-değeri		0,003	0,000	0,651	0,981
TFİ	F-değeri	47,26	0,65	2,36	0,00	0,01
	P-değeri		0,750	0,163	0,984	0,920



Şekil 4.3. Perlit/PACS yüzey yanıt grafikleri

Bu çalışmada ise pH 5.5, PACS 7000 mg/L, perlit 10 g/50 mL iken en yüksek KOİ giderimi %29 olarak belirlenmiştir. pH düşükken perlit miktarı arttıkça giderimin arttığı gözlemlenmiştir. TFİ giderimine baktığımızda KOİ'nin aksine PACS daha etkin bir değişkendir. PACS değeri arttıkça fenol giderimi de artırmıştır. Bu çalışmada pH 10.5, PACS 7000 mg/L, perlit 2.5 g/50 mL iken en yüksek TFİ giderimi %49 olarak gerçekleşmiştir.

Bu çalışmada KOİ giderimi %3 ve % 29 arasında, TFİ giderimi ise %6 ve %49 arasında değişiklik göstermiştir. Tüm deneysel koşullar için elde edilen sonuçlar Çizelge 4.7'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. Limon atıksuyunda Perlit/PACS için giderim parametreleri

pH	PACS, mg/L	Perlit, g/50 mL	KOİ, mg/L	KOİ giderimi, %	TFİ, mgGAE/L	TFİ giderimi, %
8,0	8036	6,3	11059	26,5	349	32,2
8,0	4500	0,9	10906	27,6	358	30,4
4,5	4500	6,3	12595	16,3	342	33,5
11,5	4500	6,3	14592	3,1	299	41,9
8,0	4500	6,3	13824	8,2	340	33,9
8,0	4500	6,3	12902	14,3	406	21,1
8,0	964	6,3	14592	3,1	376	26,9
8,0	4500	11,6	13056	13,3	379	26,4
10,5	7000	2,5	13056	13,3	263	48,9
8,0	4500	6,3	11520	23,5	449	12,8
5,5	7000	10,0	10752	28,6	481	6,6
10,5	2000	10,0	13056	13,3	456	11,5
5,5	2000	2,5	13824	8,2	372	27,8
8,0	4500	6,3	13517	10,2	424	17,6
8,0	4500	6,3	13056	13,3	408	20,7
8,0	4500	6,3	13517	10,2	401	22,0
10,5	7000	10,0	14592	3,1	317	38,3
5,5	7000	2,5	11213	25,5	356	30,8
10,5	2000	2,5	11213	25,5	481	6,6
5,5	2000	10,0	10291	31,6	365	29,1

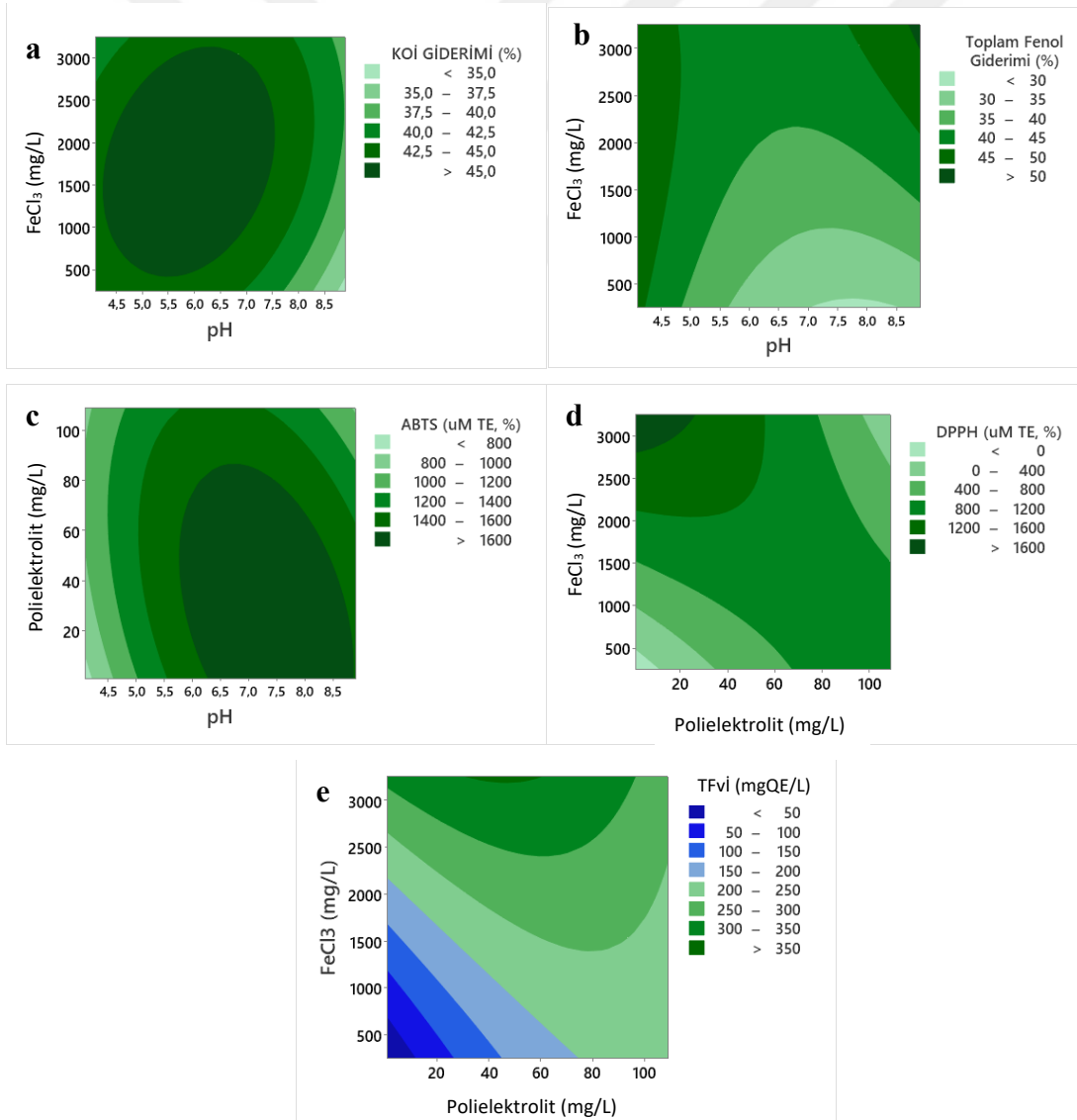
4.1.4. FeCl₃/Kationik polielektrolit deney sonuçları

Polielektrolitler, su ve atık su arıtımında hem birincil pıhtılaştırıcı hem de pıhtılaştırıcı yardımcıları olarak kullanılabilirler. Birçok polielektrolit, kimyasal pıhtılaştırıcılara göre kullanımları daha güvenli ve biyolojik olarak kolayca parçalanabilir oldukları için avantajlıdır (Amuda ve Amoo, 2007). ANOVA analizine göre, KOİ ile istatistiksel model arasındaki ilişki uyumsuzken toplam fenol, ABTS ve DPPH'ın istatistiksel modelle ilişkisi uyumludur. Kimyasal çöktürme işleminde toplam fenol gideriminde FeCl₃'ün etkisi oldukça fazlayken ABTS ve DPPH miktarlarının pH değişkeniyle doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir. Bölüm 4.1.4 de bahsedilen FeCl₃/PACS kombinasyonu için de benzer ilişki elde edilmiştir. İstatistiksel model değeri ile TFİ, ABTS ve DPPH deneysel değerlerinin uyumlu olduğu belirlenmiştir (p değeri<0.05). Ayrıca bu parametreler için R² değerleri %82-%90 arasında hesaplanmıştır (Çizelge 4.8.). Kullanılan polielektrolitin bu çalışmada kullanılan atıksuyun kimyasal olarak çöktürülmesinde önemsiz bir koagülant olduğu sonucuna varılmıştır.

Şekil 4.4’de değişkenlerin ikili etkisinin incelenen parametreler üzerine etkisini gösteren yüzey yanıt grafikleri verilmiştir. Buna göre; Şekil 4.4.a’ya bakıldığında 4.5-7 pH aralığında ve düşük FeCl₃ değerlerinde KOİ giderimi artış göstermiştir.

Çizelge 4.8. Limon konsantresi atıksuyunda FeCl₃/katyonik polielektrolit için ANOVA sonuçları

Parametre		R ²	Model	pH	FeCl ₃	Polielektrolit
KOİ	F-değeri	54,87	1,09	1,28	0,06	0,08
	p- değeri		0,451	0,287	0,813	0,778
Toplam Fenol	F- değeri	82,73	4,31	1,78	5,92	0,12
	p- değeri		0,019	0,215	0,038	0,742
ABTS	F-değeri	84,66	4,97	7,77	0,01	1,56
	p- değeri		0,012	0,021	0,916	0,243
DPPH	F-değeri	89,78	7,91	42,19	1,64	0,27
	p- değeri		0,002	0,000	0,233	0,617
TFİ	F-değeri	60,91	1,40	1,68	4,77	0,95
	p- değeri		0,311	0,227	0,057	0,356



Şekil 4.4. FeCl₃/Katyonik polielektrolit ile çöktürme deneyleri için yüzey yanıt grafikleri

Bu çalışmada KOİ giderimi %35 ve %56 arasında değişmiştir. TFİ giderimi ise %24 ve %51 arasında değişiklik göstermiştir. Optimum deney koşulları pH 4,5, FeCl₃ 500 mg/L, polielektrolit 4 mg/L olarak belirlenmiştir. Tüm çalışma şartları için elde edilen KOİ ve TF giderim verimlilikleri Çizelge 4.9.'de verilmiştir.

Ancak yapılan çalışmalarda kullanılan polielektrolit dozunun çok önemli bir değişken olduğu vurgulanmıştır. Amuda ve diğerlerinin (2007) yaptığı çalışmada FeCl₃/polielektrolit kombinasyonu ile yapılan kimyasal çöktürme çalışmasında sabit FeCl₃ dozunda (1750 mg/L) polielektrolit kolantrasyonu 1 mg/L ve 55 mg/L iken aynı KOİ giderim verimliliği elde edilmiştir (%56). Polielektrolit 55 mg/L üzerine çıktığında ise çıkış suyu kalitesi düşüşü gözlemlenmiştir. Bu sonuç polielektrolitin daha yüksek dozlarında parçacıkların yeniden süspansiyon haline gelebileceği ile ilişkilendirilmiştir. Diğer taraftan hem FeCl₃ hem de polielektrolit artırıldığı çalışma koşullarında ise hem KOİ hem de TFİ giderimi artmıştır. Bunun nedeni daha fazla sayıda flok oluşumu olabilir, ayrıca pıhtılaştırıcı dozlarının artırılması Fe(OH)₃'ün aşırı doygunluğunu arttırmıştır. Bu da çekirdeklenme oranını ve dolayısıyla flok büyüme oranını arttırmıştır. Sonuç olarak, daha fazla sayıda flok süspansiyonu geliştirilmiş ve ardından, organik maddenin adsorpsiyonunun gerçekleştiği daha geniş yüzey alanının oluşumu sayesinde daha fazla miktarda organik maddenin giderimi sağlanmıştır.

Bizim elde ettiğimiz sonuçlar ise söz konusu çalışmayla hem benzerlik hem de farklılık göstermiştir. Örneğin; pH 8,5 ve FeCl₃ 500 mg/L, polielektrolit 10 mg/L'den 100 mg/L'ye yükseltildiğinde KOİ giderim verimliliği değişimi düşük seviyelerde olurken (%35,7 den %38,7'e artmıştır), ferrik klorür arttırıldığında (3000 mg/L FeCl₃, 10 mg/L polielektrolit ve pH 8,5) KOİ giderim verimliliğinde (%45,2) daha dikkate değer bir artış gözlemlenmiştir. Hem polielektrolit hem de FeCl₃'ün arttırıldığı deney koşullarında ise KOİ nispeten düşüş göstermiş TFİ giderim verimliliği ise artmıştır.

Çizelge 4.9. Limon konsantresi atıksuyunda FeCl₃/Polielektrolit için giderim parametreleri

pH	Polielektrolit,mg/L	FeCl ₃ , mg/L	KOİ, mg/L	KOİ giderimi, %	TFİ, mgGAE/L	TFİ giderimi, %
8,5	100	500	19776	38,7	608	41,9
4,5	10	500	16896	47,6	524	49,9
4,5	10	3000	17664	45,2	569	45,6
6,5	55	1750	14976	53,6	612	41,4
8,5	10	3000	17664	45,2	533	49,0
6,5	55	1750	18048	44,0	565	46,0
8,5	100	3000	18816	41,7	515	50,8
4,5	100	500	18432	42,9	524	49,9
4,5	100	3000	16896	47,6	544	47,9
8,5	10	500	20736	35,7	644	38,4
6,5	55	1750	20736	35,7	565	46,0
6,5	55	1750	19776	38,7	519	50,3
6,5	55	3250	18816	41,7	585	44,0
6,5	55	1750	15744	51,2	687	34,3
4,1	55	1750	18048	44,0	592	43,4
6,5	109	1750	14976	53,6	789	24,5
8,9	55	1750	18240	43,5	719	31,2
6,5	55	250	16128	50,0	912	12,8
6,5	1	1750	14208	56,0	785	24,9
6,5	55	1750	14208	56,0	712	31,9

4.2. Kimyasal Çöktürme Çamurlarından Geri Kazanım Uygulamaları

Narenciyeler, yüksek konsantrasyonda fenolik bileşikler içerir ve zengin bir doğal flavonoid kaynağı olarak bilinmektedir (Casquete ve diğ., 2015). Bu düşük moleküler ağırlıklı doğal antioksidanları ve antimikrobiyallerin meyve ve atıklarından geri kazanılmasında mikrodalga ve ultrases destekli ekstraksiyon, süperkritik sıvı ekstraksiyonu, yüksek sıcaklık/yüksek basınç ekstraksiyonu ve basınçlı sıvı ekstraksiyonu gibi geleneksel olmayan teknolojiler kullanılmaktadır.

Bu tez çalışmasında Bölüm 4.1.'de detaylı olarak anlatılan dört farklı koagülan/flokülantın kullanıldığı arıtma çalışmalarında KOİ giderim verimliliklerinin yanı sıra TFİ giderim verimliliği ve atıksuyun asidik karakteri de dikkate alınarak optimum dozlar seçilmiştir. Seçilen optimum dozlarda arıtma çalışmaları yapılarak elde edilen kimyasal çamurlar liyofilizatörde kurutulmuştur. Bu işlem sonrasında FeCl₃/polielektrolit kombinasyonu ile elde edilen çamurda uygun bir çamur elde edilemediğinden bu çamur için geri kazanım çalışmaları yapılamamıştır. Elde edilen üç farklı kimyasal çamurdan Soxhlet ekstraksiyonu (SE), ultrases destekli ekstraksiyon

(UAS) ve süper kritik CO₂ ekstraksiyon (SK-CO₂) yöntemleriyle fonksiyonel bileşiklerin geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bütün koagülant-flokülant kombinasyonları için elde edilen KOİ ve TFİ verimlilikleri Çizelge 4.10. da verilmiştir.

Çizelge 4.10. Optimum dozlar için elde edilen sonuçlar

Koagülant/flokülant	KOİ giderimi, %	TFİ giderimi, %
FeCl ₃ /PACS	39	55
Ca(OH) ₂ /PACS	30	35
Perlit/PACS	<10	57
FeCl ₃ /polielektrolit	35	58

4.2.1 Soxhlet ile Ekstraksiyon Deney Sonuçları

Soxhlet yöntemiyle ekstraksiyonda etanol, aseton ve su gibi gıda sınıfı çözücülerin kullanılması gerekmektedir. Çözücü seçimi, ekstraksiyon ve ürün kalitesi üzerinde büyük etkiye sahiptir. Ekstrakte edilen polifenolü maksimize edebilmek için ekstraksiyon süresi, sıcaklık ve solvent bileşimi gibi koşullar optimize edilmelidir (Wijngaard ve Brunton 2010).

Bu bağlamda yapılan bazı çalışmalar incelendiğinde; Safdar ve diğerleri (2017) mandalina kabuğundan değerli bileşenlerin geri kazanımında dört farklı solventin (etanol, metanol, aseton ve etil asetat) ekstraksiyon verimliliklerini değerlendirmiştir. Deneyler kullanılan çözücülerin üç farklı konsantrasyonunda (%50, %80, %100), 1:15 numune/çözücü oranı ve 40°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın sonuçlarına göre; verimlilik açısından metanol> etanol>etil asetat>aseton olarak bulunmuştur. En yüksek toplam polifenol içeriği 28,40 ± 0,33 mg GAE/g ekstrakt olarak elde edilmiştir. DPPH süpürme radikali, %69,74 ± %1,14 olarak %80'lik etanolik ekstraksiyon şartlarında elde edilmiştir. Benzer olarak, Li, ve diğerleri (2006) beş farklı narenciye kabuğundan (Yen Ben limonu, Meyer limonu, greyfurt, mandalina ve portakal) etanol ve metanol çözücülerini ile gerçekleştirdikleri ekstraksiyon çalışmasında ekstraktların toplam fenolik madde içeriğini değerlendirmişlerdir. Elde edilen sonuçlara göre %95'lik (v/v) etanol ve %95'lik (v/v) metanol kullanılarak narenciye kabuklarından elde edilen ekstrakt içeriklerinden toplam fenolik geri kazanımlarının benzer olduğu saptanmıştır ve ekstraksiyon için en iyi çözücünün etanol olduğu belirtilmiştir.

Yapılan diğer bir çalışmada, mandalina kabuklarından fenol geri kazanımı için su ve %70 (v/v) etanol su karışımı kullanılmıştır, elde edilen ekstraktlar toplam fenol içeriği açısından ekstraksiyon verimliliği karşılaştırılmıştır. Toplam fenol içeriği su ve su+etanol

ile ekstraksiyon için sırasıyla 10.4 ± 3.2 ve 12.2 ± 42 mg GAE/g KM olarak belirlenmiştir (Ferreira ve diğ., 2018).

Bu çalışmalar değerlendirilerek bu çalışmada çözücü olarak etanol kullanılmıştır. Genel olarak gerçek ölçekli uygulamalarda da gıda endüstrisinde kullanımına izin verildiği ve buharlaşma yoluyla kolayca uzaklaştırılabildiği için etanol yaygın olarak kullanılmaktadır. Farklı araştırmacılar, en iyi verimlerin metanol, ardından etanol ile elde edildiğini belirtse de toksisitesi nedeniyle metanol kullanımı önerilmemektedir (Franco-Arnedo, ve diğerleri 2020). Yapılan çalışmada ise Soxhlet ekstraksiyonunda %95'lik etanol ile $\text{FeCl}_3/\text{PACS}$ kimyasal çamurunda TPI değeri 39,03 mg GAE/g ekstrakt olarak elde edilmiştir. Ek olarak geri kazanım verimliliği %48,5 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 4.11.).

Bu çalışmada farklı koagülant ve flokülant kullanılarak kimyasal çöktürme işlemi yapılan meyve işleme endüstrisi atıksuyunda kullanılan koagülant-flokülant türüne göre polifenolik madde gideriminde önemli bir değişim gözlemlenmiştir. Bu bağlamda; TFI çöktürme açısından en yüksek çöktürme %58 ile $\text{FeCl}_3/\text{Polielektrolit}$ kombinasyonunda gerçekleşmiştir. Bunu sırasıyla Perlite/PACS (%57), $\text{FeCl}_3/\text{PACS}$ (%55) ve $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PACS}$ (%35) takip etmiştir. Ancak en yüksek giderim verimliliği $\text{FeCl}_3/\text{polielektrolit}$ kombinasyonunda elde edilse de geri kazanım çalışmaları için uygun bir çamur elde edilemediğinden bu kombinasyon için geri kazanım çalışmaları yapılmamıştır. Geri kazanım verimlilikleri kimyasal çamur ile çöken toplam fenol üzerinden hesaplanmıştır. $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PACS}$, perlite/PACS, $\text{FeCl}_3/\text{PACS}$ için etanol kullanılarak yapılan ekstraksiyon işleminde ekstraktların toplam fenol içeriği mg GAE/g ekstrakt cinsinden sırasıyla 16,85, 10,62, 39,03 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.11.). Geri kazanım oranları ise sırasıyla %53,74, %13,2, %48,5 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak $\text{FeCl}_3/\text{PACS}$ kombinasyonu ile yapılan kimyasal çöktürmede toplam fenol giderimi $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PACS}$ ile yapılanaya göre daha yüksek olsa da $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PACS}$ kimyasal çöktürme çamuru için geri kazanım oranı çok daha yüksek olmuştur (Çizelge 4.11.). Elde edilen verilere göre kullanılan kimyasal türüne göre çamurdan geri kazanım verimlilikleri önemli farklılıklar göstermiştir. Örneğin; perlite/PACS ile toplam fenol çökmesi oldukça yüksek olmasına rağmen nispeten düşük giderim verimliliği elde edilen koagülant-flokülant kombinasyonlarına göre geri kazanım verimliliği düşük seviyelerde kalmıştır.

4.2.2 UAS Ekstraksiyonu Deney Sonuçları

Konvansiyonel ekstraksiyonun en büyük zorlukları, uzun ekstraksiyon süresi, maliyetli ve yüksek saflıkta solvent gereksinimi, büyük miktarda solventin buharlaştırılma gereksinimi ve düşük ekstraksiyon seçiciliğidir. UAS geleneksel ekstraksiyon yöntemlerinin bu sınırlamalarının üstesinden gelmek için ortaya çıkan ekstraksiyon yöntemlerinden biridir. UAS'de etkili ekstraksiyon için numunenin nem içeriği, öğütme derecesi, partikül boyutu ve çözücü verimliliği önemli faktörlerdir. Ayrıca, verimi sıcaklık, basınç, frekans ve temas süresi gibi cihaz çalışma koşulları da ekstraksiyon verimliliğini etkilemektedir (Azmir ve diğ., 2013).

Kaderides ve diğ. (2015) beş farklı çözücüde (metanol, %50 sulu metanol, su, etanol, etil asetat) nar çekirdeklerinden UAS yöntemiyle değerli bileşen geri kazanımını değerlendirmiştir. Ekstraksiyon verimi: etil asetat < etanol < metanol < %50 sulu metanol < su olarak belirlenmiştir. Başka bir çalışmada ise elma posasındaki fenolik bileşikler ve antioksidan aktivite analiz edilerek geri kazanımı değerlendirilmiştir ve ekstraktların polifenol içeriği aseton>etanol>metanol>su olarak tespit edilmiştir. Buna göre ekstrakte edilecek maddenin yapısı ve türünün de çözücü seçiminde önemli olduğu anlaşılmaktadır. Bu çalışmada kıyaslanabilir olması nedeniyle UAS yöntemiyle ekstraksiyon işlemleri de etanol ile gerçekleştirilmiştir. Deneyler 50 ml etanol, 90 dk, 35 kHz, 30°C çalışma şartlarında gerçekleştirilmiştir.

UAS yöntemiyle ekstraksiyon işlemlerinde $\text{Ca(OH)}_2/\text{PACS}$, perlit/ PACS ve $\text{FeCl}_3/\text{PACS}$ çamurları için elde edilen ekstraktlardaki toplam fenol içerikleri mg GAE/g ekstrakt cinsinden sırasıyla 8,81, 1,13, 6,29 olarak belirlenmiştir (Çizelge 4.11.). Geri kazanım oranı ise sırasıyla %28, %3,6, %7,81 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak SE için elde edilen sonuçlara benzer olarak en yüksek TFİ geri kazanımı $\text{Ca(OH)}_2/\text{PACS}$ kimyasal çamurundan elde edilen ekstrakta hesaplanmıştır (Çizelge 4.11.). Çizelge 4.11.'de de görüldüğü gibi ekstraksiyon yöntemlerinde tüm çamur tipleri için en iyi verim SE daha sonrasında UAS metodunda elde edilmiştir.

Mandalina kabuğu tozunda UAS ile yapılan ekstraksiyon işleminde, (20 kHz, 400 W, 60 ml su etanol karışımı (%50, v/v), 40 °C ve 5-15-30 dk.) ekstraktlardaki TFİ 2439 ila 3248 mg GAE/100g taze meyve arasında tespit edilmiştir (Anticono ve diğ., 2021). Bizim çalışmamızda ise farklı çamur tipleri için limon konsantresi atıksuyu için elde edilen çamurlarda aralık değer 113 ila 781 GAE/100g KM aralığında görülmüştür. Bu

bağlamda atıksuyun içinde bulunan TFİ'nin genel olarak çöktürme verimliliği %50'nin altında kaldığı için tespit edilen değerler daha düşük seviyelerdedir.

Yapılan bir çalışmada limon kabuğundan değerli madde geri kazanımı için SE (250 ml %80 lik metanol, 1:50 örnek/çözücü oranı, 65 °C, 16 saat) ve UAS (%80 lik metanol, 200 W ve 30 kHz) ekstraksiyon yöntemlerinin etkinliği karşılaştırılmıştır. UAS ile elde edilen ekstraktların antioksidan aktivitesi, SE ile elde edilenlere kıyasla 1,5 ila 2,0 kat daha fazla çıkmıştır. SE yönteminde taze limon kabuğu için TFİ $68,36 \pm 1,82$ mg GAE/100 g, TFvİ $7,46 \pm 0,19$ CE/100 g ve antioksidan aktivite $\%46,45 \pm 0,35$ olarak tespit edilmiştir (Jagannath ve Biradar, 2019).

Bizim çalışmamızda ise; bu değerler Ca(OH)₂/PACS için Soxhlet ekstraksiyonunda (210 ml etanol, 4 saat) TFİ değeri 1893 mg GAE/100 g, UAS de ise 888 mg GAE/100 g olarak bulunmuştur.

4.2.3. SK-CO₂ Ekstraksiyon Deney Sonuçları

Bu tez çalışmasında SK-CO₂ ekstraksiyon yöntemi için 200 bar, 50°C, 2 sa koşullarında ve bazı deneylere %10 etanol eklenerek ekstraksiyonlar gerçekleştirilmiştir.

SK-CO₂ ekstraksiyon yöntemiyle limon konsantresi atıksuyunun Ca(OH)₂/PACS, Perlite/PACS ve FeCl₃/PACS kombinasyonları ile kimyasal çöktürmesinden elde edilen çamurlardan elde edilen ekstraktlardaki TFİ sırasıyla 1,74, 0,76, 0,3 mg GAE/g ekstrakt iken, ko-solvent olarak etanol kullanımında bu değerler 4,34, 1,7, 2,96 mg GAE/g ekstrakt seviyelerine yükselmiştir (Çizelge 4.11.). Sonuç olarak SE ve UAS ye göre daha düşük geri kazanım verimliliği elde edilen SK-CO₂ yönteminde ko-solvent kullanımıyla daha yüksek geri kazanım verimliliklerine ulaşılmıştır. Elde edilen verilere göre kimyasal koagülant-flokülant türüne ve kullanılan çözücüye göre çamurdan geri kazanım verimlilikleri önemli farklılıklar göstermiştir.

Bu konu üzerine yapılan bir çalışmada, elma kabuğunun hem Soxhlet hem de SK-CO₂ yöntemiyle ekstraksiyonunda değerli bileşenlerin geri kazanım verimliliği değerlendirilmiştir. Elde edilen sonuçlarda geri kazanım verimliliklerinin hemen hemen eşit olduğu belirtilmiştir. SK-CO₂'de (24 MPa, 40 °C, 1 L/sa, 140 dk) elde edilen geri kazanım verimliliği $\%20,5 \pm 1,5$, Soxhlet ekstraksiyonunda ise $\%22,5 \pm 2,5$ olarak tespit edilmiştir (Ferrentino ve diğ., 2020). Başka bir çalışmada narenciye numunesinin SE (150 ml hekzan/aseton/etanol/metanol, 3 saat) ve SK-CO₂ (50 MPa , 40°C ve 50°C, 3,5 saat) yöntemleriyle ekstraksiyonu karşılaştırılmıştır. Fenol içeriği açısından SE ile elde edilen

ekstraktta 5,01 mg GAE/g KM, SC-CO₂ 0,25 mg GAE/g KM toplam fenolik madde tespit edilmiştir (Clain ve diğ., 2018). Bu tez çalışmasının sonuçları ise; en yüksek geri kazanım elde edilen Ca(OH)₂/PACS çamurundan Soxhlet (210 ml ethanol, 4 h) ve SK-CO₂ (200 bar, 50 °C, 2 sa) için fenol içeriği sırasıyla 18,93 GAE/g KM, 1,15 GAE/g KM olarak bulunmuştur. Bu sonuca göre bu çalışmada da Clain ve diğerlerinin (2018) elde ettiği sonuçlara benzer olarak SE yöntemi SK-CO₂ ekstraksiyonuna göre daha verimlidir. Genel olarak, SK-CO₂ yöntemiyle elde edilen toplam fenol içeriklerinin diğer ekstraksiyon yöntemlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, narenciye kabuklarının polar fenolik bileşikler (glikosile flavanonlar) açısından daha zengin olması ve süperkritik CO₂ ekstraksiyonunun polar olmayan bileşiklerin geri kazanımına daha fazla adapte olması ile açıklanabilir. Bu durum flavonoidlerin yüksek moleküler ağırlığı ve polaritesi ile ilişkilendirilmektedir (M'hiri ve diğ., 2015). Süperkritik CO₂ polaritesi; sıcaklık ve basınç değişimleri ile değiştirilebilse de polar olmayan bir çözücüdür. Yüksek moleküler kütleyle sahip flavonoidler, saf CO₂ içinde neredeyse hiç çözünmezler. Bu nedenle CO₂'nin polar olmayan özelliği, narenciye kabuklarındaki başlıca fenolikler olmak üzere polar bileşiklerin ekstraksiyonu kısıtlamıştır. Ancak çözünürlükleri, bir polar çözücü eklenerek geliştirilebilir (Espinosa-Pardo ve diğ., 2017; Barrales ve diğ., 2017). Bu bağlamda ko-solvent olarak ilave edilen etanolün (çözücü olarak) SK-CO₂'nin çözme gücünü arttırdığı Çizelge 4.11.'den de görülmektedir.

Geri kazanım çalışmasından elde edilen verilere göre; SK-CO₂ ekstraksiyonunun, diğer ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla daha az verimli olduğunu göstermiştir. SK-CO₂ tekniği, ekstraksiyonda çok az organik solvent (organik çözücü) kullanımının geri kazanım verimliliğine önemli bir katkı sunduğu belirlenmiştir. Ko-solvent olarak etanol kullanımı, SK-CO₂ ekstraksiyonunda yalnızca yüksek biyo-potansiyelli bir ekstrakt sağlamakla kalmaz, aynı zamanda çevre dostu olmayan organik solventlere olan ihtiyacın ortadan kaldırılmasına veya önemli ölçüde azaltılmasına da yardımcı olabilir (Shu ve diğ., 2023).

Çizelge 4.11. SE, UAS ve SK-CO₂ ile farklı kimyasal çöktürme çamurlarından geri kazanım sonuçları

Ekstraksiyon yöntemi	Koagülant/flokülant	Çalışma koşulları	TFİ, mg GAE/g ekstrakt	TFİ geri kazanım, %	Tfvİ, mg QE/L	ABTS ⁺ , mg TE	Limonene, mg/g extract	TFİ, mg/kg ekstrakt*
UAS	Ca(OH) ₂ +PACS	50 ml etanol, 90 dk, 35 kHz, 30 °C	8,81	28,08	2201,1	2473,6	47,84	971,26
SE		210 ml etanol, 4 sa	16,85	53,74	3797,8	4789,6	65,18	610,39
SK-CO ₂		200 bar, 50 °C, 2 sa	1,74	1,4		1513,1	2,68	527,93
SK-CO ₂	Ca(OH) ₂ +PACS+%10 etanol	200 bar, 50 °C, 2 sa	4,34	3,4		2171,5		
UAS	Perlite+PACS	50 ml etanol, 90 dk, 35 kHz, 30 °C	1,13	3,60	2006,7	1937,3	8,90	552,53
SE		210 ml etanol, 4 sa	10,62	13,20	2515,6	2139,6	5,85	595,99
SK-CO ₂		200 bar, 50 °C, 2 sa	0,76	0,5		2599,4	0,41	565,35
SK-CO ₂	Perlite+PACS+%10 etanol	100 bar, 50 °C, 2 sa	1,22	0,8			14,58	562,32
SK-CO ₂	Perlite+PACS+%10 etanol	200 bar, 50 °C, 2 sa	1,70	1,1				
UAS	FeCl ₃ +PACS	50 ml etanol, 90 dk, 35 kHz, 30 °C	6,29	7,81	2107,8	1826,9	41,93	549,60
SE		210 ml etanol, 4 sa	39,03	48,50	2982,2	2210,0	3,17	476,68
SK-CO ₂		200 bar, 50 °C, 2 sa	0,30	0,2		1584,2	0,24	563,35
SK-CO ₂	FeCl ₃ +PACS+%10 etanol	200 bar, 50 °C, 2 sa	2,96	0,9		2574,1	2,77	852,15

*HPLC analizinde elde edilen 63 fenolik maddenin toplamıdır

4.2.4. Fenolik ve değerli madde profilinin belirlenmesi

HPLC’de kantitatif olarak belirlenen 60 fenolik maddenin toplamı incelendiğinde; TFİ bakımından proses bazında Ca(OH)₂/PACS çamuru dışındaki çamurlarda önemli bir farklılık görülmemiştir. Ca(OH)₂/PACS kimyasal çamurunda ise verimlilik büyükten küçüğe sırasıyla UAS (971,3 mg/kg ekstrakt), SE (610,4 mg/kg ekstrakt) ve SK-CO₂ (527,9 mg/kg ekstrakt) idi (Çizelge 4.11). Diğer taraftan SK-CO₂ prosesine ko-solvent olarak etanol eklendiği durumda; FeCl₃/PACS çamurunda TFİ’nin hemen hemen iki kat arttığı gözlemlenmiştir (200 bar, 50 °C, 2 sa için 563,35 mg/kg ekstrakt, 200 bar, 50 °C, 2 sa, %10 etanol için 852,15 mg/kg ekstrakt). Diğer taraftan özellikle gıda ve kişisel bakım ürünlerinde sıklıkla kullanılan limonen maddesi konsantrasyonu ise çamur tipine göre önemli farklılıklar göstermekle birlikte UAS metodunun bu maddenin ekstraksiyonunda oldukça verimli bir proses olduğu sonucuna varılmıştır. Bu bağlamda limonenin yüksek apolarlığı (Combariza ve diğ., 1994) nedeniyle SK-CO₂ prosesinde düşük geri kazanım elde edildiği ancak ko-solvent olarak etanol ilavesiyle perlit/PACS ve FeCl₃/PACS çamurlarından elde edilen ekstraktların TFİ içerikleri sırasıyla 20 ve 35 kat artmıştır. Öyle ki perlit/PACS çamurunda en yüksek geri kazanım SK-CO₂ yöntemiyle 100 bar, 50 °C, 2 sa şartlarında elde edilmiştir (Çizelge 4.11). Yapılan çalışmalarda limon kabuğu, çekirdeği ve limon suyunda yapılan analizlerde en yüksek konsantrasyonda rastlanan fenolik bileşikler chlorogenic acid, caffeic acid, ferulic acid,

sinapinic, p-coumaric, flavonoidler ise hesperidin, rutin, eriocitrin, narirutin, naringenin dir (Zhang ve diğ., 2014, Wanpeng ve diğ., 2017). Çizelge 4.12’de elde edilen ekstraktlara ait fenolik madde profili verilmiştir. Elde edilen verilere göre ekstraktlarda toplam fenolik madde açısından yüksek derişme gözlemlenmese de tekil olarak değerlendirildiğinde limon konsantresi atıksuyuna göre özellikle SK-CO₂ prosesinde önemli derişmeler gözlenmiştir. Çizelge 4.12’de konsantrasyonlarda >5 kat derişime sahip bileşikler yeşil renkle vurgulanmıştır



Çizelge 4.12. Limon konsantresi atıksuyu ve ekstraktların fenolik madde profili (mg/100g)

Zaman (dk)	Fenolik madde	LA	PP-UAS	PP-SE	PP-SK-CO ₂	*PP-SK-CO ₂	FPA-SK-CO ₂	FP-UAS	FPL-SE	CP-SE	CP-UAS	CP-SK-CO ₂
10,898	cyanidin-3,5-di-O-glucosidea	1,0538	0,2000	0,3519	0,3321	2,9450	0,7473	0,0732	0,3179	0,2047	0,0521	0,0687
11,624	gallic acid	0,1348	0,0287	0,0111	1,1927	0,2539	0,0952	0,0170	0,0768	0,0229	0,0119	0,8894
12	pelargonidin-3,5-O-diglucosidea	0,2183	0,0410	0,0362	0,7415	0,2673	0,0667	0,0331	0,1100	0,0260	0,0077	0,3192
12,18	cyanidin-3-O-galactosidea	0,3890	0,0548	0,0488	0,5035	0,5946	0,1123	0,0394	0,1384	0,0226	0,0160	0,4793
12,294	malvidin-3,5-di-O-glucosidea	0,6341	0,0665	0,0571	0,2866	1,3135	0,0667	0,0524	0,2300	0,0458	0,0374	0,1811
12,399	3,4-dihydroxybenzoic acid	0,3867	0,0715	0,1663	0,3367	1,5278	0,1676	0,3349	0,2165	0,1090	0,1221	0,1197
13,266	cyanidin-3-O-glucosidea	0,0605	0,4703	0,0360	1,6029	2,2094	0,4822	0,4342	0,0679	0,3377	0,0383	1,7910
14,028	cyanidin-3-O-rutinosidea	0,6165	0,2243	0,0987	4,3746	2,8874	0,8955	0,7751	0,0702	0,2058	0,2561	1,2978
14,721	procyanidin B1	0,0743	0,3153	0,0599	2,6787	3,3479	0,2821	0,1344	0,0292	0,0335	0,4348	2,1111
16,15	pelargonidin-3-O-glucosidea	1,0637	0,1266	0,0799	0,6685	0,8447	0,8225	0,3356	0,1192	0,1812	0,0199	1,3312
16,532	(-)-epigallocatechin	0,1976	0,2741	0,1200	0,6674	0,2348	0,2947	0,6526	0,0562	0,0263	0,0171	0,0360
17,662	(+)-catechin	0,4702	0,1093	0,0876	0,5155	0,0541	0,3842	0,0860	0,0193	0,0207	0,1352	0,1595
18,95	malvidin-3-O-galactoside +peonidin-3-O-glucosidea	0,3484	0,1159	0,0836	0,3920	0,2014	2,5291	0,1779	0,0807	0,0887	0,0333	0,8053
19,9	caffeoyltartaric acid	0,1983	0,1430	0,1906	0,3659	0,1490	3,3516	0,1463	0,0524	0,0263	0,0692	0,0685
20,682	gentisic acid	0,0567	0,1128	0,1865	0,1896	0,2143	1,8280	0,0952	0,0624	0,0518	0,0080	0,1189
21,447	procyanidin B2	0,1042	0,2218	0,1228	0,5864	0,6992	3,8110	0,2471	0,0772	0,0656	0,0373	1,4111
21,501	delphinidina	0,0735	0,1534	0,0759	0,4305	0,6292	2,8295	0,3656	0,2532	0,0734	0,0483	0,4551
22,214	malvidin-3-O-glucosidea	0,0490	0,2757	0,1603	0,4112	0,4601	1,5743	0,4306	0,3583	0,0581	0,0225	0,3552
22,879	Chlorogenic acid	0,5514	0,2675	0,3931	0,4362	1,4007	3,3254	2,3938	0,2308	0,2605	0,2040	5,6549
25,653	caffeic acid	1,1901	0,7186	0,8339	0,8036	1,1705	0,4412	0,6708	0,4305	0,0305	0,1826	0,1246
26,734	syringic acid	0,3209	4,3471	5,2715	4,7471	10,0272	1,7550	2,6804	2,1866	2,0397	3,6258	0,5637
28,68	(-)-epicatechin	0,1294	0,2813	0,2596	8,1294	0,2727	0,6880	0,3457	0,2218	0,1392	0,0290	0,4589
29,93	cyanidina	1,6021	0,2237	0,1477	0,1708	0,2794	0,3391	0,2175	0,0271	0,0325	0,0947	0,4459
30,184	pelargonidina	0,0996	0,3037	0,1978	0,6334	0,6370	0,8544	0,2027	0,0613	0,0972	0,1761	0,2779
31,965	peonidina	2,9499	0,5047	0,3547	1,2434	2,5407	2,6345	0,2989	0,3194	0,2184	0,4813	0,5057
33,5	malvidina	0,1057	0,5059	0,0878	1,1137	0,2450	0,3699	0,0990	0,0895	0,5221	0,3349	6,4650

Çizelge 4.12'nin devamı...

35,852	p-coumaric acid	0,0475	6,1132	5,2452	0,3821	0,2433	3,2364	2,1162	1,2700	0,1547	0,1902	3,0604
41,866	scopoletin	0,2703	16,2266	27,2690	2,6964	12,0755	0,6760	5,7844	11,4883	25,5830	2,0254	0,7910
44,302	ferulic acid	0,0950	0,1692	0,8051	4,1022	0,5564	3,1213	3,9751	0,6948	0,3535	29,0972	0,8122
50,441	sinapic acid	0,1562	0,2092	0,1349	1,3228	0,1434	2,4020	0,4100	0,4513	0,5257	0,1469	0,6303
52,573	luteolin-8-C-glucoside	0,0551	0,1613	0,3268	0,3900	0,1853	1,2631	0,3072	0,4530	0,0661	0,0356	0,6212
53,87	eriodictyol-7-O-rutinoside	0,0613	0,2089	0,2466	0,3290	0,1463	1,5299	0,4089	0,4666	0,0465	0,0560	0,5341
54,51	luteolin-6-C-glucoside	0,1179	0,1764	0,2656	0,3017	0,1115	0,7638	0,2162	0,8867	0,0319	0,1587	0,7213
57,107	eriodictyol-7-O-neohesperidoside (Eriocitrin)	0,2834	0,2126	0,6810	0,2714	0,1360	1,5185	0,3042	2,3774	0,0476	0,0427	1,1902
65,429	apigenin-8-C-glucoside (Vitexin)	0,2435	3,6392	1,5565	0,3069	0,4704	3,0791	9,0935	2,7078	0,2517	0,1323	0,3453
67,38	luteolin-3',7-di-O-glucoside	0,3584	6,6185	2,6151	1,1403	0,6317	0,5860	10,0876	8,6275	2,1414	1,2144	2,8623
70,688	apigenin-8-C-glucoside-4'-O-rhamnoside	0,4250	0,3232	0,4958	0,6876	0,2864	1,9887	0,8251	0,2896	20,4207	53,4222	0,4439
73,297	naringenin-7-O-rutinoside	0,1547	0,3544	0,6597	0,2916	0,2099	1,4221	0,1945	0,3505	0,1041	0,1341	0,4409
74,788	apigenin-6-C-glucoside	0,9879	0,3541	0,2999	0,3305	0,0986	1,2511	0,2314	0,2683	0,5374	0,1299	0,6948
76,989	naringenin-7-O-neohesperidoside (Naringin)	0,4066	0,1707	0,2852	0,1972	0,0889	1,0214	0,1692	0,1709	0,3677	0,0533	0,5275
77,235	luteolin-7-O-glucoside	0,4028	0,2700	0,2377	0,1685	0,0808	0,8436	0,1860	0,2533	0,0952	0,0511	0,5280
79,068	quercetin-3-O-galactoside	0,1264	0,2177	0,1989	0,1772	0,0783	0,7005	0,1900	0,2485	0,0097	0,0949	0,4431
79,67	quercetin-3-O-glucofuranoside	0,3653	0,2227	0,2283	0,1684	0,1069	1,2523	0,2341	0,2886	0,0373	0,0663	0,4582
81,334	quercetin-3-O-glucopyranoside	0,9795	0,2347	0,2249	0,2587	0,0908	1,1560	0,1649	0,2567	0,0964	0,0277	0,2627
81,626	quercetagenin	3,0901	0,1953	0,2893	0,2206	0,0667	0,6435	0,2158	0,1426	0,0561	0,0389	0,2470
81,821	kaempferol-3-O-robinoside-7-O-rhamnoside	1,3210	0,1969	0,3020	0,3072	0,1295	0,5785	0,1958	0,2461	0,0605	0,0637	0,4067
85,808	ellagic acid + quercetin-3-O-rutinoside	0,5629	0,2284	0,4172	0,1683	0,0904	0,7438	0,2814	0,3116	0,1104	0,1016	0,4141
86,97	phloretin-2'-O-glucoside	0,1509	0,2397	0,2372	0,1463	0,1102	0,8179	0,2294	0,2662	0,1162	0,1104	0,3036
88,714	myricetin	0,1983	0,1232	0,1735	0,1972	1,0959	6,6598	1,1688	0,2483	0,4102	0,1399	2,4206
90,597	hesperetin-7-O-neohesperidoside (Neohesperetin)	2,6436	0,3037	0,2746	1,2891	2,0581	1,1029	0,2354	1,6939	0,1749	0,7728	0,4653
93,027	apigenin-7-O-glucoside	0,2734	0,6953	0,3598	3,2202	0,1235	1,3002	0,4783	0,5066	0,3357	0,0676	0,4470
94,268	apigenin-7-O-rutinoside	0,1386	0,6241	0,3050	0,2710	0,1314	1,0340	0,3565	0,3797	0,3414	0,3106	0,7975
95,494	kaempferol-7-O-neohesperidoside	0,1869	0,5948	0,3055	1,0544	0,1546	0,8527	0,2216	0,5493	0,2650	0,3409	0,4750

Çizelge 4.12'nin devamı...

97,906	quercetin-3-O-rhamnoside	0,1800	0,7359	0,3040	0,2267	0,2072	1,2329	0,3515	0,5044	0,1697	0,1433	0,3445
98,509	kaempferol-3-O-glucoside	0,1708	0,4814	0,3112	0,1949	0,1310	0,7587	0,2438	0,4170	0,1616	0,3010	0,5218
99,28	luteolin-4'-O-glucoside	0,2734	0,5207	1,0392	0,1605	0,1111	0,8784	0,3414	0,4492	0,1420	0,1228	0,9847
100,994	apigenin-7-O-neohesperidoside + diosmetin-7-O-rutinoside	0,1394	1,1398	1,6488	0,1734	0,1082	2,0115	1,0713	1,0651	0,1406	0,1573	0,5714
103,727	isorhamnetin-3-O-glucoside	0,2137	1,2500	1,2945	0,9376	0,1420	1,9044	0,8865	1,1025	1,9222	0,0932	0,5158
104,268	isorhamnetin-3-O-rutinoside	0,1447	0,5500	0,2121	0,1624	0,1832	1,5253	0,3744	0,4681	0,1628	0,5727	0,4612
106,522	quercetin + naringenin	1,6013	0,3692	0,1281	0,1776	0,1293	1,2266	0,9174	0,4979	0,1942	0,0526	0,2964
123,143	hesperetin-7-O-rutinoside (Hesperetin)	12,5831	0,3365	0,2439	0,1082	0,1417	1,3754	0,3578	0,4724	0,1624	0,0737	0,3924
127,187	isosakuranetin-7-O-rutinoside	0,4105	0,2712	0,2315	0,0838	0,1225	0,8635	0,3459	0,4498	0,1468	0,0495	0,4868
141,145	apigenin	0,2565	0,3569	0,2264	0,0560	0,1507	1,1451	0,4487	0,4450	0,1551	0,0389	0,3796
Toplam		43,1546	55,2531	59,5993	56,2318	56,5344	85,2149	54,9596	47,6683	61,0386	97,1259	52,7935

LA: Lemon konsantresi atıksuyu, PP: Perlite/PACS, FP: FeCl₃/PACS, FPA: FeCl₃/PACS +10% ethanol, CP: CaOH₂/PACS, SE: Soxhlet ekstraksiyonu, UAS: Ultrases destekli ekstraksiyon, SK-CO₂: Süper kritik CO₂ ekstraksiyonu.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, limon konsantresi (membran retentantı) atıksuyunun dört farklı koagülant/flokülant ($\text{FeCl}_3/\text{PACS}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PACS}$, Perlit/PACS, $\text{FeCl}_3/\text{polielektrolit}$) kombinasyonu ile kimyasal olarak arıtımı yapılmıştır. Arıtma çalışmaları sonucunda yüksek organik içeriğe sahip atıksuyun ($\text{KOİ}:19683 \text{ mg/L}$, $\text{BOİ}: 8200 \text{ mg/L}$) kirlilik yükünün tüm arıtma çalışmalarında kanalizasyon deşarj standartlarını (4000 mg/L) sağlanmasa da önemli seviye de azaltıldığı belirlenmiştir. Yapılan çalışmada tekil olarak değerlendirildiğinde genel olarak pH'nın diğer parametrelere göre daha önemli bir bağımsız değişken olduğu sonucuna varılmıştır. Yapılan tüm deneysel setlerde TFI, AA için istatistiksel model ile deneysel veriler anlamlı bir uyum sergilemiştir.

Madde geri kazanım açısından değerlendirildiğinde yüksek polifenolik madde içeriğine sahip atıksuyun madde geri kazanımı açısından avantaj sağladığı düşünülmektedir. Çalışma kapsamında $\text{FeCl}_3/\text{polielektrolit}$ hariç tüm kimyasal çamurlar için geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Elde edilen verilere göre genel olarak ekstraksiyon verimliliği $\text{SE}>\text{UAS}>\text{SK-CO}_2$ olarak belirlenmiştir. En verimli geri kazanım ise $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PACS}$ kimyasal çamurundan elde edilmiştir. Flokülant olarak kullanılan perlitin ise absorban madde gibi davranarak arıtma esnasında bünyesinde tutulan bileşikler ekstraksiyon aşamasında desorplama açısından direnç gösterdiği anlaşılmaktadır. Bu tez çalışmasından elde edilen veriler MİE atıksularının antioksidan ve antimikrobiyal özelliklere sahip potansiyel bir fenolik bileşik kaynağı olduğu ve bu maddelerin kimyasal çöktürülmesi ile geri kazanımının yapılabileceği ve bu uygulamanın endüstriyel simbiyoz örneği olarak değerlendirilebileceği sonucu çıkarılmıştır.

5.2 Öneriler

Yapılan çalışmada hem organik yükün önemli seviyede azaltılması hem de kullanılan tüm geri kazanım yöntemlerinde kimyasal çamurdan en yüksek değerli madde geri kazanımının sağlanması nedeniyle MİE atıksularında $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{PACS}$ koagülantlarının kullanımı uygun bir seçenek olacağı düşünülmektedir. Ancak meyve işleme endüstrilerinden kaynaklanan bu tür atıksuların (membran reterdantı)

kanalizasyona deşarjının sadece kimyasal çöktürme prosesiyle yapılamayacağı açıktır. Bu nedenle bu prosesin ardına farklı arıtma prosesleri entegrasyonu yapılmalıdır.

Geri kazanım çalışmaları önceki çalışmalarda belirlenen optimum çalışma koşullarında yapılmıştır. Özellikle UAS ve SK-CO₂ prosesleri için farklı değişkenlerin optimizasyonu yapılarak geri kazanım verimliliği değerlendirilmelidir. Örneğin; SK-CO₂ için farklı basınç, sıcaklık ve ekstraksiyon süresi ve ko-solvent oranı değiştirilerek etkinliği daha net ortaya koyulabilecektir. Diğer taraftan SE'ye göre düşük miktarlarda solvent kullanımı sağlanan UAS yöntemi için sıcaklık, frekans değeri ve zaman değişkenleri değiştirilerek SE ile elde edilen verimlere ulaşılacağı düşünülmektedir.



KAYNAKÇA

- Abad-García, B., Berrueta, L. A., Garmón-Lobato, S., Gallo, B. ve Vicente, F., 2009, A general analytical strategy for the characterization of phenolic compounds in fruit juices by high-performance liquid chromatography with diode array detection coupled to electrospray ionization and triple quadrupole mass spectrometry, *Journal of chromatography A*, 1216 (28), 5398-5415.
- Ait Hsine, E., Benhammou, A. ve Pons, M.-N., 2004, Design of a Beverage Industry Wastewater Treatment Facility Using Process Simulation, *IFAC Proceedings Volumes*, 37 (3), 299-302.
- Al Bittar, S., Périno-Issartier, S., Dangles, O. ve Chemat, F., 2013, An innovative grape juice enriched in polyphenols by microwave-assisted extraction, *Food Chem*, 141 (3), 3268-3272.
- Alkaya, E., Böğürücü, M., Ulutaş, F., ve Demirer, G. N., 2010, Sanayide İklim Değişikliğine Uyum: Eko-verimlilik Yaklaşımı ile Su Tasarrufuna Yönelik Pilot Uygulamalar, *International Sustainable Water and Wastewater Management Symposium*, 26-28, 21-29.
- Ambriz-Pérez, D., Palomares-Ruiz, I., Gómez-Córdoba, F., Mejias-Brizuela, N., Araiza-Lizarde, N. ve Santos-Ballardo, D., 2021, Integral valorization from industrial Persian lime processing wastes (*Citrus latifolia* Tanaka): simultaneous recovery of oils and antioxidants, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 20 (1), 367-380.
- Amor, C., Lucas, M., Pirra, A. ve Peres, J., 2012, Treatment of concentrated fruit juice wastewater by the combination of biological and chemical processes, *Journal of Environmental Science and Health*, 47(12), 1809-1817.
- Amuda, O. ve Amoo, I., 2007, Coagulation/flocculation process and sludge conditioning in beverage industrial wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 141(3), 778-783.
- Amuda, O., Amoo, I. ve Ajayi, O., 2006, Performance optimization of coagulant/flocculant in the treatment of wastewater from a beverage industry, *Journal of Hazardous Materials*, 129(1-3), 69-72.
- Anticona, M., Blesa, J., Lopez-Malo, D., Frigola, A. ve Esteve, M., 2021, Effects of ultrasound-assisted extraction on physicochemical properties, bioactive compounds, and antioxidant capacity for the valorization of hybrid Mandarin peels, *Food Bioscience*, 42, 101185.
- APHA. 2005, Standard methods for the examination of water and waste, 21st edn. American Public Health Association. Washington.
- Anonim, 2021, Endüstriyel Atıkların Biyodegradasyonu .
- Argun, M. E., Argun, M., Arslan, F., Nas, B., Ateş, H., Tongur, S. ve Çakmakçı, Ö., 2022, Recovery of valuable compounds from orange processing wastes using supercritical carbon dioxide extraction, *Journal of Cleaner Production*, 375, 134169.
- Argun, M. E., Arslan, F., Ateş, H., Yel, E., Çakmakçı, Ö. ve Dağ, B., 2023, A pioneering study on the recovery of valuable functional compounds from olive pomace by using supercritical carbon dioxide extraction: Comparison of perlite addition and drying. *Separation and Purification Technology*, 306, 122593.
- Atak, E. ve Uslu, M., 2018. Fenolik Bileşikler, Ekstraksiyon Metotları ve Analiz Yöntemleri. *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 111(27), 39-48.

- Aytaş, B., 2008, Farklı Adsorbanlar ile Sulu Çözeltilerden Klorofenol Giderimi, Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Azmir, J., Zaidul, I., Rahman, M., Sharif, K., Mohamed, A., Sahena, F. ve Ghafoor, K., 2013, Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review, *Journal of Food Engineering*, 117(4), 426-436.
- Bakraouy, H., Souabi, S., Khalid, D. ve Pala, A., 2015, Removal Of Phenol And Surfactant From Landfill Leachate By Coagulation-Flocculation Process, *Scientific Study and Research: Chemistry and Chemical Engineering*, 16(4), 329-341.
- Balasundram, N., Sundram, K. ve Samman, S., 2006, Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses, *Food Chemistry*, 99(1), 191-203.
- Barrales, F. M., Silveira, P., Barbosa, P., Ruviaro, A., Paulino, B., Pastore, G. ve Martinez, J., 2018, Recovery of phenolic compounds from citrus by-products using pressurized liquids-An application to orange peel, *Food and Bioproducts Processing*, 112, 9-21.
- Bertin, L., Ferri, F., Scoma, A., Marchetti, L. ve Fava, F., 2011, Recovery of high added value natural polyphenols from actual olive mill wastewater through solid phase extraction, *Chemical Engineering Journal*, 171(3), 1287-1293.
- Bravo, L., 1998, Polyphenols: Chemistry, Dietary Sources, Metabolism, and Nutritional Significance, *Nutrition Reviews*, 56(11), 317-333.
- Braz, R., Pirra, A., Lucas, M. ve Peres, J., 2010, Combination of long term aerated storage and chemical coagulation/flocculation to winery wastewater treatment, *Desalination*, 263(1-3), 226-232.
- Büyüktuncel, E., 2012, Gelişmiş Ekstraksiyon Teknikleri I, Hacettepe Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Dergisi, 32(2), 209-242.
- Can OT, 2014, COD removal from fruit-juice production wastewater by electrooxidation electrocoagulation and electro-Fenton processes, *Desalt Water Treat*, 52, 65–73.
- Casquete, R., Castro, S., Martín, A., Ruiz-Moyano, S., Saraiva, J., Córdoba, M. ve Teixeira, P., 2015, Evaluation of the effect of high pressure on total phenolic content, antioxidant and antimicrobial activity of citrus peels, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 31, 37-44.
- Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C. ve Drioli, E., 2010, Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system, *Water Research*, 44(13), 3883-3892.
- Castro, M. L. ve Ayuso, L., 2000, Environmental Applications: Soxhlet Extraction, *Encyclopedia of Separation Science*, 2701-2709.
- Chaovanalikit, A. ve Wrolstad, R., 2004, Anthocyanin and Polyphenolic Composition of Fresh and Processed Cherries, *Journal of Food Science*, 69.
- Chedea, V., 2016, Procyanidins: Characterisation, antioxidant properties and health benefits, 57(6), 3333-3342
- Clain, E., Baranauskienė, R., Kraujalis, P., Šipailienė, A., Maždžierienė, R., Kazernavičiūtė, R. ve Venskutonis, P., 2018. Biorefining of *Cymbopogon nardus* from Reunion Island into essential oil and antioxidant fractions by conventional and high pressure extraction methods, *Industrial Crops and Products*, 126, 158-167.
- Combariza, M.Y., Tirado, C.B., Stashenko, E. and Shibamoto, T., 1994, Limonene concentration in lemon (*Citrus volkameriana*) peel oil as a function of ripeness, *Journal of High Resolution Chromatography*, 17, 643-646.

- Dinç, H., 2011, Boya Atıksuyunun Kimyasal ve İleri Arıtma Yöntemleri ile Arıtılması. Yüksek Lisans Tezi. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Domínguez, J.R., de Heredia, J.B., González, T., Sanchez-Lavado, F., 2005, Evaluation of ferric chloride as a coagulant for cork processing wastewaters. Influence of the operating conditions on the removal of organic matter and settleability parameters, *44*(17), 6539-6548.
- Domínguez, J., Gonzalez, T., Garcia, H., Sánchez-Lavado, F. ve de Heredia, J., 2007, Aluminium sulfate as coagulant for highly polluted cork processing wastewaters: Removal of organic matter, *Journal of Hazardous Materials*, *148*(1-2), 15-21.
- Drosou, C., Kyriakopoulou, K., Bimpilas, A., Tsimogiannis, D. ve Krokida, M., 2015, A comparative study on different extraction techniques to recover red grape pomace polyphenols from vinification byproducts, *Industrial Crops and Products*, *75*, 141-149.
- Elayadi, F., Boumya, W., Achak, M., Chhiti, Y., M'hamdi Alaoui, F., Barka, N. ve El Adlouni, C., 2021, Experimental and modeling studies of the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by adsorption on sugarcane bagasse, *Environmental Challenges*, *4*, 100184.
- El-Ezaby, K. H., El-Gammal, M. ve Shaaban, Y., 2021, Using electro- and alum coagulation technologies for treatment of wastewater from fruit juice industry in New Damietta City, Egypt, *Environmental Monitoring and Assessment*, *193*(6), 370.
- Elmaslar, E., 2002, Meyve suyu endüstrisi atıksularının ardışık kesikli reaktör sistemi ile arıtılabilirliği, Yüksek Lisans Tezi, *Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.
- Espinosa-Pardo, F. A., Nakajima, V., Macedo, G., Macedo, J. ve Martínez, J., 2017, Extraction of phenolic compounds from dry and fermented orange pomace using supercritical CO₂ and cosolvents, *Food and Bioproducts Processing*, *101*, 1-10.
- Ferni, Alverina, C. ve Fawzy, A., 2022, A Systematic Review of Procyanidins: Updates on Current Bioactivities and Potential Benefits in Wound Healing, *International Journal Of Medical Science And Clinical Research Studies*, *02*, 718.
- Ferreira, S. S., Silva, A. ve Nunes, F., 2018, Citrus reticulata Blanco peels as a source of antioxidant and anti-proliferative phenolic compounds, *Industrial Crops and Products*, *111*, 141-148.
- Ferrentino, G., Giampiccolo, S., Morozova, K., Haman, N., Spilimbergo, S. ve Scampicchio, M., 2020, Supercritical fluid extraction of oils from apple seeds: Process optimization, chemical characterization and comparison with a conventional solvent extraction, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, *64*, 102428.
- Franco-Arnedo, G., Buelvas-Puello, L., Miranda-Lasprilla, D., Martínez-Correa, H. ve Parada-Alfonso, F., 2020, Obtaining antioxidant extracts from tangerine (*C. reticulata* var. *Arrayana*) peels by modified supercritical CO₂ and their use as protective agent against the lipid oxidation of a mayonnaise, *The Journal of Supercritical Fluids*, *165*, 104957.
- Ghafari, S., Abdul Aziz, H., Isa, M. ve Zinatizadeh, A., 2009, Application of response surface methodology (RSM) to optimize coagulation–flocculation treatment of leachate using poly-aluminum chloride (PAC) and alum, *Journal of Hazardous Materials*, *163*(2-3), 650-656.
- Gulsunoglu, Z., Karbancioglu-Guler, F., Raes, K. ve Kilic-Akyilmaz, M., 2019, Soluble and insoluble-bound phenolics and antioxidant activity of various industrial plant wastes, *International Journal of Food Properties*, *22* (1), 1501-1510.

- Jagannath, A. ve Biradar, R., 2019, Comparative Evaluation of Soxhlet and Ultrasonics on the Structural Morphology and Extraction of Bioactive Compounds of Lemon (*Citrus limon* L.) Peel, *Journal Of Food Chemistry & Nanotechnology*, 5(3), 56-64.
- Jain, M., Garg, V. ve Kadirvelu, K., 2011, Investigation of Cr(VI) adsorption onto chemically treated *Helianthus annuus*: Optimization using Response Surface Methodology, *Bioresource Technology*, 102(2), 600-605.
- Jiang, H., Fang, Y., Fu, Y. ve Guo, Q.-X., 2003, Studies on the extraction of phenol in wastewater, *Journal of Hazardous Materials*, 101(2), 179-190.
- Kaderides, K., Goula, A. ve Adamopoulos, K., 2015, A process for turning pomegranate peels into a valuable food ingredient using ultrasound-assisted extraction and encapsulation, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 31, 204-215.
- Kartal, Z., Ölmez Hancı, T. ve Arslan Alaton, İ., 2008, Bir zeytinyağı karasuyunun koagülasyon ve elektrokoagülasyon prosesleriyle kimyasal arıtılabilirliğinin incelenmesi, *itüdergisi*, 18(2-3,3-12).
- Kavurucu, B., Ekmen, E., Yaman, Ö., Yazan, S., Kanmaz, N. ve Ünver, Ü., 2022, Türkiye’de Endüstriyel Su Tüketimi ve Arıtımı. *İleri Mühendislik Çalışmaları ve Teknolojileri Dergisi*, 3(1), 19-33.
- Koyuncu, İ., 2018, Su/Atıksu Arıtılması ve Geri Kazanılmasında Membran Teknolojileri ve Uygulamaları 1, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Li, B., Smith, B. ve Hossain, M., 2006, Extraction of phenolics from citrus peels: I. Solvent extraction method, *Separation and Purification Technology*, 48(2), 182-188.
- Lima, V. R., Londoño-Londoño, J., Lara, O., Gil, A., Pasa, T., Arango, G. ve Pineda, J., 2010, Clean recovery of antioxidant flavonoids from citrus peel: Optimizing an aqueous ultrasound-assisted extraction method, *Food Chemistry*, 119(1), 81-87.
- Liu, H., Cao, J. ve Jiang, W., 2015, Evaluation and comparison of vitamin C, phenolic compounds, antioxidant properties and metal chelating activity of pulp and peel from selected peach cultivars, *LWT Food Sci. Technol.*, 63, 1042–1048.
- Lu, Z.-M., Xu, W., Yu, N.-H., Zhou, T., Li, G.-Q., Shi, J.-S. ve Xu, Z.-H., 2011, Recovery of aroma compounds from Zhenjiang aromatic vinegar by supercritical fluid extraction, 46(7), 1508-1514.
- M'hiri, N., Ioannou, I., Mihoubi Boudhrioua, N., ve Ghouil, M., 2015, Effect of different operating conditions on the extraction of phenolic compounds in orange peel, *Food and Bioproducts Processing*, 96, 161-170.
- Mokrani, A., Krisa, S., Cluzet, S., Da Costa, G., Temsamani, H., Renouf, E., Me´rillon, J.-M., Madani, K., Mesnil, M., Monvoisin, A. ve Richard, T., 2016, Phenolic contents and bioactive potential of peach fruit extracts. *Food Chem.*, 202, 212–220.
- Negi, P., Jayaprakasha, G. ve Jena, B., 2003, Antioxidant and antimutagenic activities of pomegranate peel extracts, *Food Chemistry*, 80(3), 393-397.
- Onart, K., 2011, Kabak Çekirdeği Yağının Süperkritik CO₂ Ortamında Ekstraksiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü . İstanbul.
- Özyurt, B., Camcıoğlu, Ş., Karatokuş, T., Yüksek, C, Hapoğlu, H., 2020, Ayçiçek yağı endüstrisi atık sularının koagülasyon-flokülasyon ve elektro-Fenton yöntemleriyle arıtılması, *Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 36(1), 275-290.
- Özay, Y., ve Dizge, N., 2022, The effect of pre-treatment methods on membrane flux, COD, and total phenol removal efficiencies for membrane treatment of pistachio wastewater, *Journal of Environmental Management*, 310, 114762.

- Pandey, A., Soccol, C. R., Nigam, P., Soccol, V. T., Vandenberghe, L. P. S. ve Mohan, R., 2000, Biotechnological potential of agro-industrial residues. II: cassava bagasse, *Bioresource Technology*, 74 (1), 81-87.
- Peres, J.A., Beltrán de Heredia, J., Dominguez, J.R., 2004, Integrated Fenton's reagent—coagulation/flocculation process for the treatment of cork processing wastewaters, 107(3), 115-121.
- Pimentel-Moral, S., Cádiz-Gurrea, M. d. l. L., Rodríguez-Pérez, C. ve Segura-Carretero, A., 2020, 7 - Recent advances in extraction technologies of phytochemicals applied for the revaluation of agri-food by-products, In: Functional and Preservative Properties of Phytochemicals, Eds: Prakash, B.: Academic Press, 209-239.
- Puri, M., Sharma, D. ve Barrow, C. J., 2012, Enzyme-assisted extraction of bioactives from plants, *Trends Biotechnol*, 30 (1), 37-44
- Pradhan, N.C., Sarkar, C.S., Niyogi, S ve Adhikari B., 2002, Separation of phenol–water mixture by membrane pervaporation using polyimide membranes, *Journal of Applied Polymer Science*, 83(4), 822-829.
- Taşkın, A., 2016, Eysel atık suların kimyasal çöktürme ve elektrokoagülasyon arıtımında parçacık sürüsü temelli modelleme ve kontrol yaklaşımı, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 226.
- Tavman, Ş., Kumcuoğlu, S, Akkaya, Z., 2009, Bitkisel Ürünlerin Atıklarından Antioksidan Maddelerin Ultrason Destekli Ekstraksiyonu, *Gıda*, 34 (3),175-18.
- Tawfik A ve El-Kamah H, 2012, Treatment of fruit-juice industry wastewater in a two-stage anaerobic hybrid (AH) reactor system followed by a sequencing batch reactor (SBR), *Environ Technol*, 33, 429–436.
- Tchabo, W., Ma, Y., Engmann, F. N. ve Zhang, H., 2015, Ultrasound-assisted enzymatic extraction (UAEE) of phytochemical compounds from mulberry (*Morus nigra*) must and optimization study using response surface methodology, *Industrial Crops and Products*, 63, 214-225.
- Tomás-Barberan, F.A., Ferreres, ve M.I. Gil., 2000, Antioxidant phenolic metabolites from fruit and vegetables and changes during postharvest storage and processing, *Studies in Natural Products Chemistry*, 23, 739-79.
- Rai, S., Wahile, A., Mukherjee, K., Saha, B. P. ve Mukherjee, P. K., 2006, Antioxidant activity of *Nelumbo nucifera* (sacred lotus) seeds, *J Ethnopharmacol*, 104 (3), 322-327.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. ve Rice-Evans, C., 1999, Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay, *Free radical biology and medicine*, 26 (9-10), 1231-1237.
- Safdar, M.N., Tusneem, K., Saqib, J., Amer, M., Karam, A., ve Ambreen A.S., 2017, Extraction and quantification of polyphenols from kinnow (*Citrus reticulata* L.) peel using ultrasound and maceration techniques, *Journal of Food and Drug Analysis*. 25(3), 488-500.
- Sanayi Genel Müdürlüğü, 2021, Sektörel Raporlar ve Analizler Serisi, erişim linki: <https://www.sanayi.gov.tr/assets/pdf/plan-program/GidaveIcecekSektorRaporu2020.pdf>.
- Santos, J.R.F., Rodrigues, R.P., Quina, M.J., Gando-Ferreira, M.L., 2023, Recovery of Value-Added Compounds from Winery Wastewater: A Review and Bibliometric Analysis, *Water*, 15(6), 1110.
- Sevindik, O., ve Selli, S., 2017, Üzüm çekirdek yağı eldesinde kullanılan ekstraksiyon yöntemleri, *Gıda*, 42 (1), 95-103.

- Shu, X., Gao, Z., Yang X., 2014, Supercritical fluid extraction of saponin from tubers of *Smilax china*. *Fitoterapia*, 75(7-8), 656-661.
- Srinivas, K., King, J. W., Monrad, J. K., Howard, L. R. ve Zhang, D., 2011, Pressurized solvent extraction of flavonoids from grape pomace utilizing organic acid additives: *IJFS, Italian Journal of Food Science*, 23 (1), 90-105.
- Swamy, N.K., Singh, P. ve Sarethy, I., 2011, Precipitation from phenols from paper industry. *Rasayan Journal of Chemistry*, 452-456.
- SKKY, 2014, Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği, Türkiye Cumhuriyeti.
- Şahin, Ö.G., 2019, Melocan (*Smilax excelsa* L.) Bitkisinin Farklı Kısımlarının Ultrason ve Mikrodalga Destekli Ekstraksiyon İle Elde Edilen Bileşenlerinin Tanımlanması.
- Uğurlu, M., 2003, Kağıt endüstrisi atık sularından lignin ve fenolün perlit minerali ile giderimi, *Ekoloji Çevre Dergisi*, 47(12), 11-16.
- Valta, K., Damala P., Panaretou V., Orli E., Moustakas K. ve Loizidou M., 2017, Review ve Assessment of Waste and Wastewater Treatment from Fruits and Vegetables Processing Industries in Greece, *Waste Biomass Valor*, 8, 1629–1648.
- Víctor-Ortega, M.D, Ochando Pulido, J.M. ve Martínez Ferez, A., 2016, Performance and modeling of continuous ion exchange processes for phenols recovery from olive mill wastewater, *Process Safety and Environmental Protection*, 100, 242-251.
- Wang, L. ve Weller, C. L., 2006, Recent advances in extraction of nutraceuticals from plants, *Trends in Food Science & Technology*, 17 (6), 300-312.
- Wanpeng, X., Juanfang, L., Junping, Q., Bining, J., 2017, Characterization of phenolic profile and antioxidant capacity of different fruit part from lemon (*Citrus limon* Burm.) cultivars, *J Food Sci Technol*, 54(5), 1108–1118.
- Wijngaard, H.H. and Brunton, N., 2010. The optimisation of solid–liquid extraction of antioxidants from apple pomace by response surface methodology. *Journal of Food Engineering*, 96, 134–140.
- Zhang, Y., Sun, Y., Xi, W., Shen, Y., Qiao L., Zhong, L., Ye, X., Zhou, Z., 2014, Phenolic compositions and antioxidant capacities of Chinese wild mandarin (*Citrus reticulata* Blanco) fruits, *Food Chem*, 145, 674–680.