

Zeytin Karasuyunun Arıtım Yöntemleri

Seçil Erdem, Canan Can Yarımtepe ve Nilgün Ayman Öz*

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Terzioğlu Kampüsü, Çanakkale

Özet

Türkiye, zeytin üretiminde dünyanın önde gelen ülkelerinden biridir ve üretilen zeytinin büyük bir kısmı zeytinyağı eldesinde kullanılmaktadır. Yağ üretim, sırasında oluşan zeytin karasuyu, Akdeniz ülkelerinde başlıca çevresel sorunlardan biridir. Bu atıksu, yüksek kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ), biyokimyasal oksijen ihtiyacı (BOİ), askıda katı madde (AKM), yağ ve koyu renk ile karakterize edilmektedir. Aynı zamanda yüksek miktarlarda fenolik bileşikler ve lipitler içermektedir. Gerek yüksek organik madde içeriği gerekse inhibe edici ve kompleks bileşiklerin yüksek konsantrasyonu nedeni ile arıtımı oldukça zor olan bu atıksu için birçok arıtma yöntemi denenmiştir. Literatürde zeytin karasuyunun arıtımında; çeşitli fiziksel, kimyasal, biyolojik ve kombine arıtma prosesleri rapor edilmiştir. Çeşitli arıtma metodlarının dezavantajları nedeniyle son araştırma çalışmaları, fenolik bileşikler, hayvan yemi olarak kullanılması ve biyogaz gibi değerli bileşenlerin atıksulardan geri kazanımına odaklanılmıştır. Bu çalışmada, zeytin karasuyunun arıtımında uygulanan prosesler ve proses kombinasyonları incelenerek özet olarak sunulmaktadır.

Anahtar kelimeler: arıtım metotları, biyolojik arıtım, kimyasal arıtım, kombine metotlar, polifenoller, yan ürün eldesi, zeytin karasuyu

Treatment Methods for Olive Mill Wastewater

Abstract

Turkey is one of the largest olive producing countries in the world and a large of olive is used in olive oil production. Olive mill wastewaters (OMW) produced during olive oil extraction is one of the major environmental issues in Meditarrean countries. OMW is characterized by high Chemical Oxygen Demand (COD), high Biochemical Oxygen Demand (BOD), high Suspended Solids (TSS), oil and dark color. In addition, OMW contains high phenolic compounds and lipids. In literature, several treatment methods have been reported for OMW which is characterised by both very high organic load and high concentration of inhibitory and complex compounds. Due to several disadvantages of treatment methods, recent research studies focus on valorization approaches of valuable components such as phenolic compounds, animal feed and biogas etc. In this study, OMW treatment processes, process combinations and some valorization techniques were investigated and presented in brief.

Keywords: biological treatment, by-product production, chemical treatment, combined methods, olive mill wastewater, polyphenols, treatment processes

Sorumlu Yazar (Corresponding Author): Nilgün Ayman Öz

(e-posta: nilgunayman@comu.edu.tr) Bu makale Seçil Erdem'in tez konusu kapsamında yazılmıştır.

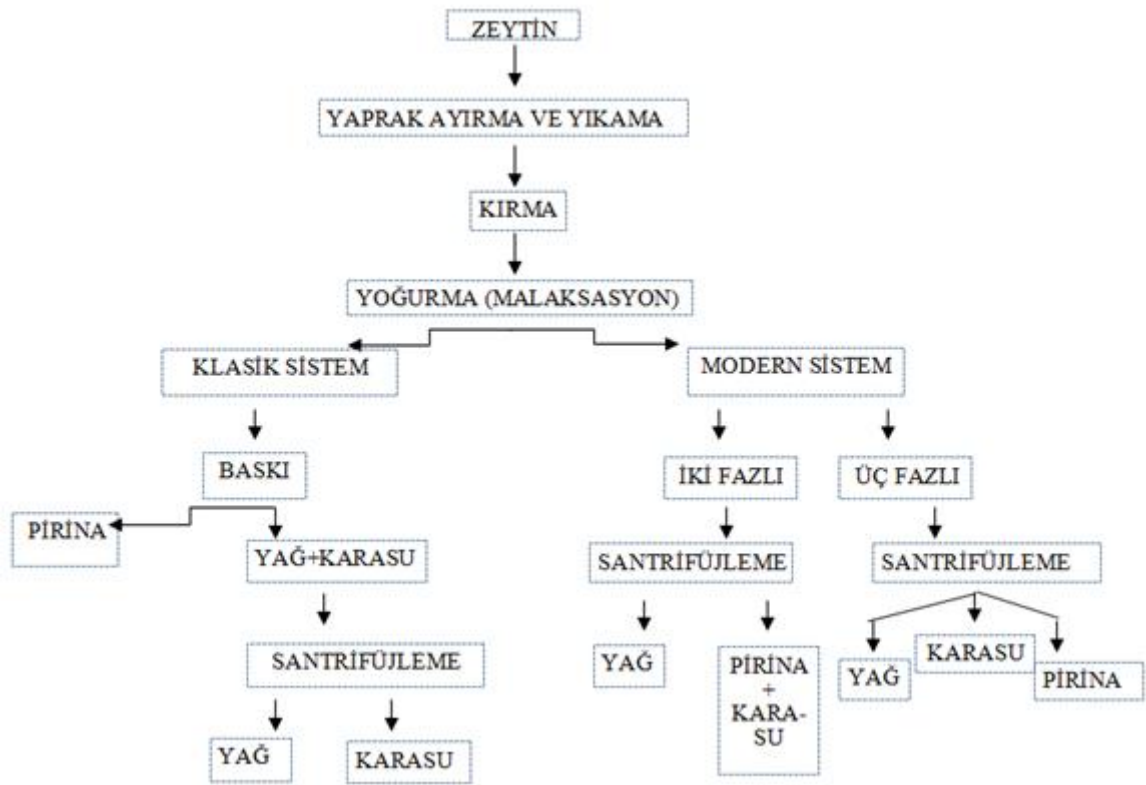
Alınış (Received): 22.11.2015

Kabul edililiş (Accepted):28.12.2015

1. Giriş

Dünya genelinde, yıllık üretimi 13 milyon ton olan (Basmacıoğlu, 2011) zeytin ve zeytinyağı üretimi; Akdeniz ülkelerinde tarıma dayalı endüstriyel faaliyetlerden biridir. Günümüzde zeytin üreticiliği Mısır, Tunus, Fas, Ege adaları, Yunanistan, İtalya, İspanya ve Türkiye başta olmak üzere Akdeniz ve benzeri iklime sahip kesimlerde sınırlı sayıda bölgede gerçekleşmektedir. Dünyada zeytinyağı kullanımının her yıl artması bu ülkelerin zeytinyağı ticaretindeki önemini daha da arttırmaktadır (Doğu Akdeniz Zeytin Birliği, 2005). Ülkemizde zeytin üretiminde öne çıkan iller ise Aydın, İzmir, Muğla, Manisa, Bursa, Balıkesir ve Çanakkale'dir. Türkiye İstatistik Kurumu verilerine göre; 2012/2013 sezonunda zeytin dikim alanı 813.765 ha'dır. 2001/2002 sezonunda 600.000 hektar olan zeytin dikili alanları sürekli artış göstererek, kullanılabilir tarım alanlarının % 3,3'üne ulaşmıştır.

Zeytin; sofralık zeytin ve yağlık zeytin olmak üzere iki farklı şekilde tüketilmektedir. Zeytinden yağ üretim şeması Şekil 1.'de gösterilmektedir.



Şekil 1. Zeytinyağı üretim akım şeması

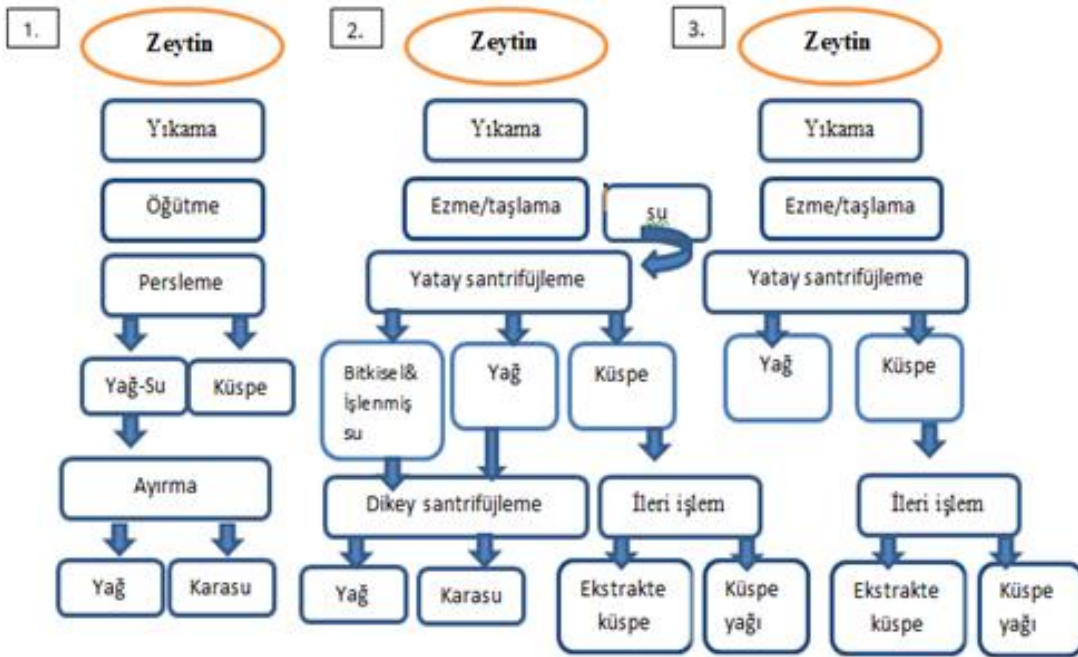
Zeytinyağı üreticileri için, zeytin işlenmesi sırasında açığa çıkan zeytin karasuyu ve pirininin kontrolü ve bertarafı önemli bir sorun teşkil etmektedir. Karasuda yüksek miktarda fenol, organik madde, lipit içeren ve fitotoksik etkileri olan bu atıksu için deşarj standartlarını sağlayacak şekilde ekonomik aynı zamanda teknolojik olarak uygulanabilir bir arıtma yöntemi henüz geliştirilmemiştir. Bu atıksu genelde lagünlerde buharlaştırma yöntemi ile bertaraf edilmeye çalışılmaktadır. Zeytin karasuyunun çevreye deşarjı veya uygun standartlara sahip olmayan lagünlerde bekletilmesi; yüzeysel ve yeraltı suyu kirliliğine, toprak kalitesinin bozulmasına ve kötü kokular yayılmasına neden olmakta ayrıca doğal yaşamı olumsuz etkilemektedir. Bu nedenle, zeytin karasuyunun bertarafı için alternatif arıtma metotları ve kombinasyonları araştırılmaktadır. Bu çalışmada, zeytin karasuyunun oluşumu,

kompozisyonu ve literatürde mevcut zeytin karasuyu arıtma metotları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

2. Zeytin Karasuyunun Oluşumu

Zeytinin zeytinyağına dönüştürülmesi sırasında meydana gelen zeytin karasuyu; zeytinin içerisindeki özsu, zeytin yıkama suları, proses sırasında katılan su ve pirinadan sızan suların toplamından meydana gelmektedir (Ben Sassi ve ark., 2006). Karasu; zeytinin türüne, olgunluğuna, yetiştiği bölgenin toprak ve iklim şartlarına, üretim prosesine göre farklılık göstermektedir. Bu atıksu; koyu renk, yüksek bulanıklık, kötü koku, yüksek miktarda askıda katı madde, yüksek organik madde konsantrasyonları ile karakterize edilmekte ayrıca yağ ve fenolik bileşikler gibi kirletici özelliği yüksek olan maddeleri içermektedir.

Zeytin ve zeytinyağı üretiminde kesikli, sürekli ve süzme olmak üzere çeşitli prosesler mevcuttur. Klasik, iki fazlı ve üç fazlı sürekli zeytin işleme proseslerinin akım şemaları Şekil 2.'de gösterilmektedir. Avustralya ve İspanya gibi ülkelerde zeytinyağı üretimi iki fazlı olarak gerçekleştirilmektedir. Bu nedenle proses sonrası oluşan atığın büyük bir kısmı pirina olarak açığa çıkmaktadır. Türkiye'de ise zeytinyağı üretimi sırasında yaygın olarak klasik pres ve üç fazlı sürekli prosesler kullanılmaktadır. Bu proseslerde iki fazlı sistemlere oranda daha büyük hacimlerde karasu oluşmaktadır.



Şekil 2. Klasik (1), üç fazlı sürekli (2), iki fazlı sürekli (3) zeytin işleme prosesleri (Anonim, 2008)

2.1. Kesikli üretim prosesi (Geleneksel presleme prosesi)

Geleneksel bir yöntem olarak bilinen zeytinyağı üretiminde kullanılan kesikli üretim prosesinde; hidrolik preslerin kullanılmasıyla yağ çıkartılmaktadır (Şengül, 1991). Presleme prosesi zeytinlerin yıkanmasıyla başlar, zeytinler ezilerek öğütülür ve su ilavesi ile yoğrulur. İşlemler sonucunda elde edilen hamur preslenir, yağ ve karasu oluşur. Son olarak yağ ve su kısmı dekantörlerle veya düşey santrifüj ile birbirinden ayrılır. Ayrılan sıvı faz karasu, katı faz

ise pirina olarak adlandırılmaktadır. Pres prosesinde oluşan atık suyun pH değeri 4,5-5, BOİ₅ konsantrasyonu 90-100 g/L, KOİ konsantrasyonu 120-130 g/L arasındadır, oluşan katı kısmın nem içeriği %25 ve yağ içeriği %6 civarındadır (Improlive, 2002).

2.2. Sürekli üretim prosesi

Sürekli üretim prosesi kullanıldığında, yağ santrifüjlenerek ayrılmaktadır. Üretim; zeytinlerin yıkanması, besleme yapılması, zeytinlerin kırılması ve hamurun hazırlanması ünitelerinden oluşmaktadır. Sürekli üretimin sağlanması amacıyla pres yerine santrifüj kullanımı tercih edilmiştir. Üretimde kullanılan dekantöre bağlı olarak iki fazlı ve üç fazlı olmak üzere iki farklı proses oluşmaktadır. İki fazlı üretim prosesinde üretimin gerçekleştiği tüm safhalarda proses suyu kullanılmadığından, sadece yağ ve pirina fazları elde edilmektedir. Proses suyu kullanılmadığı için zeytin karasuyu oluşmamaktadır. Ancak pirina üç fazlı üretim prosesine göre daha yüksek nem içerir. Bu üretim prosesinde yüksek kirlilik içeren karasu oluşmadığı için bu sistemin kullanımı çevre yönetimi bakımından daha uygun olarak kabul edilmektedir. Fakat bu durumda pirinanın bertaraf edilme yönteminin önemi artmaktadır. İki fazlı proseslerde; 1000 kg zeytinin işlenmesi sonucunda yaklaşık 800 kg pirina oluşmakta ve oluşan bu katı fazın yaklaşık % 55 su ve % 2,5 yağ içerdiği kabul edilmektedir (Improlive, 2002). Üç fazlı üretim sistemlerinde üretim sırasında proses suyu kullanılmakta; proses sonrasında ise yağ, karasu ve pirina olarak adlandırılan katı kısım olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proses sonucunda yüksek oranlarda proses suyu kullanıldığından, hacmi oldukça fazla, arıtımı zor ve pahalı olan zeytin karasuyu meydana gelmektedir (Masghouni ve Hassairi, 2000).

2.3. Süzme prosesi

Yağ ve metal arasındaki yapışma, su ve metal arasındaki yapışmadan daha farklı olarak gerçekleşmektedir. Yağ üretiminde kullanılan süzme prosesinin temelini bu prensip oluşturmaktadır. Metal tabaka zeytin hamuruna daldırılıp tabaka yağ ile ıslanmakta ve tabaka üzerinde bulunan boşlukların yağ ile dolması sağlanmaktadır. Metal tabakaların çok sayıda kullanıldığı bu sistem "Sinoles Sistemi" olarak bilinmektedir. 6000 m² yüzey alanına sahip ve 5120 levhadan oluşan bir makine, ortalama 350 kg hamuru 7,5 dakikada işleyebilmektedir. Süzme prosesi yöntemi tek başına kullanılmaz. Genellikle, pres veya santrifüj yöntemlerinin kombinasyonu olarak kullanılır (Improlive, 2002)

3. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu

Zeytinyağı üretimi; Kasım-Şubat ayları arasında sezonluk olarak, sadece fiziksel metotlar kullanılarak ve herhangi bir kimyasal madde kullanılmadan gerçekleştirilmektedir. Üretim sezonu kısa olmasına rağmen; zeytinyağı üretimi sonucunda yüksek kirliliğe sahip yüksek hacimlerde zeytin karasuyu meydana gelmektedir. Zeytin karasuyunun kirlilik derecesinin boyutuna dikkat çekmek için, karasu içeriği ile evsel atıksulardaki temel parametrelerin konsantrasyonları karşılaştırılmış ve Tablo 1.'de verilmiştir.

Tablo 1. Zeytin karasuyu ile evsel nitelikli atıksudaki kirletici parametrelerin karşılaştırılması (<http://www.cevreyonetimmerkezi.com/dokuman/zeytinKaraSuyu/teknikBilgi>)

Parametre	Birim	Zeytin Karasuyu	Evsel Atıksu	Kirlilik katsayısı
pH	-	3-5,9	7,2	-

KOİ	g/L	20 -220	600	200
BOİ ₅	g/L	23 - 100	300	205
Toplam Katı Madde	g/L	1 - 103	500	104
Yağ ve Gres	g/L	1 - 23	50	240
Polifenoller	g/L	3 - 80		
Uçucu Organik Asitler	g/L	0,8- 10		
Toplam Azot	g/L	0,3- 1,2	40	18,75

Zeytin karasuyunun yüksek organik kirliliği, fenolik bileşikler, askıda katı madde ve yağ asitleri arıtma proseslerinde sorunlara neden olmaktadır. Bunların dışında üretimin sürekli olmaması, sezonluk yapılması, zeytinyağı üretimi yapan işletmelerin küçük (10-100 m³) debili olması, tesislerin coğrafi olarak geniş alana yayılması, herbir işletmenin atıksu karakterizasyonunun günler bazında dahi farklılıklar göstermesi karşılaşılan diğer teknik sorunlardır. Literatürde bazı çalışmalarda rapor edilen zeytin karasuyu karakterizasyonları Tablo 2.'de özetlenmiştir. Zeytin karasuyunun AKM, BOİ₅, KOİ ve fenolik bileşiklerin değerlerinin sırasıyla 1-9 g/L, 35-110 g/L, 45-170 g/L, ve 0,5-24 g/L aralığında değiştiği kabul edilmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Tablo 2. Literatürde belirlenmiş olan karasu karakterizasyonları

Parametre	Ahmadi ve ark., 2005	Kestioğlu ve ark., 2005	Bettazzi ve ark., 2006	Eren . Gül L. 2012	Oz A., Uzun , 2013
pH	5,38	4,7	4,4-4,8	4,71	5,14
KOI, g/l	167-181	186	262-301	33,13	40,51
AKM, g/l	36-39	65	-	16,75	12,59
Fenol, g/l	-	9,7	9,6-10,6	1,7	5,06
Yağ-Gres, g/l	-	35	-	5,69	-
Top.-N, g/l	0,08	0,67	-	-	0,22
Top.-P, mg/l	5,2	0,18	-	-	0,24

4. Zeytin Karasuyunun Arıtım Prosesleri

Karasuyun arıtılmasına yönelik günümüze kadar fiziksel, kimyasal, biyolojik, ileri arıtma prosesleri ve bu proseslerin kombinasyonları denenmiştir. Üretimde kullanılan zeytin miktarına göre; 100 kg zeytin için, geleneksel (kesikli) üretim yapan tesislerde açığa çıkan atık su miktarı 50 kg, sürekli üretim yapan tesislerde ise 110 kg kadardır (Oktav, 2003).

Ülkemizde zeytinyağı atıksularının arıtımı ile ilgili olarak yürürlükte olan yönetmelik 31 Aralık 2004 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan 25687 sayılı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği’dir. Bu yönetmelikte karasu için ana parametreler KOİ, Yağ-gres ve pH olarak verilmiştir. 24/4/2011 tarihinde, karasuda önemli bir sorun olan renk parametresi de yönetmelik kapsamında deşarj standartları içine alınmıştır. Bu yönetmelikte belirtilen zeytin karasuyu için deşarj standartları Tablo 3.’de verilmiştir.

Tablo 3. Su kirliliği kontrol yönetmeliği, gıda sanayi (Zeytinyağı ve sabun üretimi, katı yağ rafinasyonu) atıksularının alıcı ortama deşarj standartları

Parametre	Birim	Kompozit Örnek 2 saat	Kompozit Örnek 24 saat
KOİ	mg/L	250	230
Yağ - Gres	mg/L	60	40
Renk	Pt-Co	280	260
pH	-	6-9	6-9

Karasuyun yönetmelik kapsamında Tablo 3.’te belirtilen deşarj standartlarını sağlanması için uygun yöntemlerle arıtılması gerekmektedir. Bu makalede, karasuyun arıtımı için literatürde rapor edilen arıtma metotları ayrıntılı olarak incelenmiştir.

4.1. Fiziksel arıtım prosesleri

Zeytin karasuyunun fiziksel arıtımında kullanılan yöntemler; buharlaştırma, çöktürme ve yüzdürme prosesleridir. Tablo 4.’ de karasuyun arıtımında kullanılan bazı fiziksel proseslerin verimi verilmiştir. Lagünlerde buharlaştırma; ülkemizde sıklıkla kullanılan bir yöntemdir. Bu yöntemde lagün havuzlarının derinliği ve kurulduğu alan oldukça büyük önem taşımaktadır. Havuzların derin yapılması halinde, buharlaşma işlemi daha uzun sürmektedir. Diğer bir önemli nokta ise havuzun bulunduğu bölgedir. Lagünün yağış alan veya nemli bir bölgede olması halinde buharlaşma doğrudan etkilenmekte ve lagünde kurutma işleminin süresi artmaktadır. Seyreltme yöntemi her ne kadar uygun görülse de bazı arıtma proseslerinin uygulanması için karasuyun kirlilik konsantrasyonunun azaltılmasında evsel atıksu ile seyreltme işlemi kullanılabilir. Ön arıtım prosesi olarak karasuyun içindeki çökebilir katılar çöktürme havuzları kullanılarak karasudan ayrılmaktadır. Karasuyun fiziksel arıtımında; yüzdürme prosesi de kullanılabilir.

Zeytin karasuyuna santrifüj uygulandığında, üç farklı faz oluşmaktadır. En üst tabakada prosesi geçerek karasu içerisinde kalan yağ, orta kısımda karasu ve en alt tabakada ise çözünmeyen katı faz birikmektedir. Santrifüjlenen karasu başlangıç organik yük değerine göre daha düşük değerlere sahiptir. Santrifüj uygulamasının avantajı; karasuyun içerisinde kalan yağın geri kazanılmasıdır (Karakaya, 2011). Fakat bu yöntem avantaj sağlasa dahi tek başına kesin çözüm önerisi sunmamaktadır. Ayrıca enerji maliyetleri yüksektir. Oktav ve Şengül (2003) ‘ün yaptığı çalışmada ham atıksu kullanılmış ve farklı pH değerlerinde, iki kademede çöktürülmüştür. İlk kademede, 2 saat boyunca pH değeri 2’de çöktürme işlemi

gerçekleştirilmiş atıksuyun üst suyu alınmıştır. 2 saat boyunca pH değeri 10'a ayarlanarak çöktürme işlemi yapılmış ve üst suya distilasyon prosesi uygulanmıştır. İki kademeli çöktürme ve distilasyon prosesinin kombinasyonu ile %99 gibi yüksek KOİ giderme verimi rapor edilmiştir. Başlangıç KOİ konsantrasyonu 92 g/L olan atıksuyun çıkış KOİ konsantrasyonu ise 0,98 g/L dir. Bu değer deşarj standartlarını karşılamamaktadır fakat bir ön işlem olarak kullanılıp kombine proseslerle yeterli giderim sağlanabilir. Yapılan başka bir çalışmada ise, buharlaştırma panelleri kullanılmıştır. Otuz derece eğimli plakalardan oluşan sistemde, katı ve sıvı faz ayrımı gözlenmektedir. Sıcaklık, rüzgâr gibi doğal faktörler sayesinde ayrılan sıvı kısım buharlaşmakta, katı kısım ise plakaların üzerinde kalmaktadır. Katı kısmın plakalardan sıyrılarak gübre amaçlı değerlendirilmesi mümkün olmaktadır (Oktav ve Şengül, 2003).

Fiziksel yöntemler her ne kadar karasuyun organik yükünün azaltılarak KOİ düzeylerinin daha düşük seviyelere inmesini sağlasa da bu prosesler sonrası arıtılan karasu halen düşük pH, torganik kirlilik ve fenolik bileşenler bakımından yüksek kirletici özelliğe sahiptir (Karakaya, 2011). Bu nedenle, fiziksel arıtım metodları karasu arıtımında bir ön işlem olarak kullanılmaktadır.

4.2. Kimyasal arıtım prosesleri

Zeytin karasuyunun kimyasal arıtımında genellikle kimyasal pıhtılaştırma, oksidasyon, çöktürme prosesleri kullanılmaktadır. Kimyasal pıhtılaştırma; atıksudaki kolloid maddelerin farklı kimyasallar yardımı ile suda çözünemeyen birleşikler haline getirilerek, atıksudan uzaklaştırılmasını amaçlamaktadır. Kimyasal arıtmada genellikle $FeCl_3$, $FeSO_4$, $Ca(OH)_2$, HCl , H_2SO_4 , alüm gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Aktaş ve ark., 2001). Kimyasal pıhtılaştırma ve yumaklaştırma proseslerini takiben kimyasal çöktürme uygulanır.

Kimyasal arıtma ile; zeytin karasuyunun inorganik içeriği yüksek oranlarda giderilirken, organik içeriğinin gideriminde yeteri kadar verim elde edilememektedir. Zeytinden zeytinyağı üretim prosesinde hiçbir kimyasal madde kullanılmadığı halde, bu arıtım yönteminin seçilmesi halinde çok yüksek miktarda bertarafı zor ve maliyetli kimyasal çamur açığa çıkmaktadır.

Zeytin karasuyunun farklı kimyasal yöntemlerle arıtımı literatürde rapor edilmiştir. Çelikkalkan ve Ela (2002), zeytinyağı üretim prosesi atıksularının fizikokimyasal ön arıtılabilirliğini incelemiştir. Bu çalışmada koagülant olarak $FeSO_4$, $FeCl_3$, alumun yanında asit kreaking yöntemi de uygulanarak karasuyun KOİ giderim verimini incelemişlerdir. Bu yöntemlerin sonuçları karşılaştırılarak, KOİ giderimi bazında fenton prosesi öncesi asit kreaking prosesinin seçilmesi uygun bulunmuştur. Fenton oksidasyonunda optimum dozajlar Fe^{+2} için 4500 mg/L, H_2O_2 için 3000 mg/L ve pH 4 olarak belirlenmiştir. Fenton oksidasyonu sonunda % 91 KOİ giderim verimi rapor edilmiştir. Meyssami ve Kasaeian (2005) çitosan kullanarak hava flotasyonu ile arıtılabilirlik ile ilgili bir çalışma rapor etmişlerdir. Hava flotasyonu deneyleri, 100 ppm çitosan konsantrasyonu, 45 saniye havalandırma süresi, 3 L/dk hava akış oranı, pH 6 ve 20°C sıcaklık koşullarında gerçekleştirilmiş ve %95 oranında KOİ giderme verimi sağlamışlardır. Kiril ve ark., (2008) yaptıkları çalışmada, evsel atıksularla birlikte karasu numunesinin fizikokimyasal arıtmadan sonra arıtılabilirliğini tespit etmeyi amaçlamışlardır. Farklı koagülant dozlarında AKM, KOİ ve fenol parametreleri bazında giderim verimleri elde edilmiş, her bir koagülant için optimum doz belirlenmiştir. Koagülant denemelerinden sonra elde edilen verimler; 6000 mg/L $Ca(OH)_2$ dozunda %86 AKM, %80 KOİ ve %85 fenol; 8000 mg/L alüm dozunda %87 AKM, %69 KOİ ve %74 fenol; 8000 mg/L demir(III) klorür dozunda %91 AKM, %80

KOİ, ve %79 fenol olarak rapor edilmiştir. Ginos ve ark., (2006)'nin gerçekleştirdiği çalışmada, karasu numunelerinde demir sülfat/katyonik polielektrolit ve kireç/katyonik polielektrolit ile kimyasal arıtma gerçekleştirilmiş ve %25 KOİ'de, %55 toplam fenolde giderim sağlanmıştır. Organik madde giderim veriminin artırılması amacıyla fenton prosesinin denendiği bir çalışmada, KOİ giderim verimi %60'a kadar çıkmıştır (Kılıç ve ark., 2009). Karasuyun kimyasal proseslerle arıtımının incelendiği çalışmalarda, KOİ bazında %26 (Oktav ve Şengül, 2000) ve %38 (Oktav ve ark., 2003); AKM parametresi bazında ise %28 (Lolos ve ark., 1994) ve %39 (Oktav ve Şengül, 2000) aralığında arıtım verimleri rapor edilmiştir. Koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme prosesi sonrasında %38 KOİ gideriminin yanında %79 AKM ve %23 yağ giderimi rapor edilmiştir. Inan ve ark., (2004) yaptığı çalışmada; pH 4,64, 8,5 g/L KOİ, 1,78 g/L AKM karakteristik özelliklere sahip karasu numunesi kullanmışlardır. 12V elektrik akımında 10 dakika elektrokoagülasyon uygulanması sonucunda %96 renk giderimi, %57 KOİ giderimi rapor etmişlerdir. Chatzisyneon ve ark., (2009) oksidasyon ve gelişmiş oksidasyon proseslerinin karasu üzerinde etkisini inceledikleri çalışmalarında 43 A*h/L, 80 derece ve 5 mM NaCl işletme koşullarında % 40- 60 KOİ giderimi elde etmişlerdir. Khoufi ve ark., (2009) pıhtılaşma ve çökeltme işlemleri uygulamasında 4 ve 8 saat işletme sürelerinde monofenolik bileşikler %95 ve %50 KOİ giderimi rapor edilmiştir. Ozonlama prosesinin karasu numunesinde denenmesi sırasında pH 5, T 20°C, O₃ konsantrasyonu 23 g/N*m³ işletme koşullarında %90 fenolik bileşiklerin giderimi elde edilmiştir (Chedeville ve ark., 2009). Yüksek KOİ ve AKM yüküne sahip karasuda kimyasal arıtma sonucu elde edilen giderim verimleri, bu prosesleri takiben kullanılacak diğer biyolojik arıtma sistemlerinin verimli olarak çalışabilmesi için yeterli olmamaktadır. Ayrıca oluşan yüksek miktardaki kimyasal çamur diğer önemli bir sorundur. Karasuyun kimyasal yöntemlerle arıtım proseslerine literatürden diğer örnekler Tablo 4.'te verilmektedir.

Tablo 4. Karasuyun kimyasal ve fizikokimyasal yöntemlerle arıtım prosesleri

Arıtım yöntemi	Koşullar	Atıksu karakterizasyonu	Verim	Referans
Kimyasal çöktürme prosesi	Ca(OH) ₂ eklenmesi		%26 KOİ ve %39 AKM giderimi	Oktav ve Şengül, 2000
	Ca(OH) ₂ eklenmesi		%28 AKM, %77 yağ-gres giderimi	Lolos ve ark., 1994
Koagülasyon+ flokülasyon+ çöktürme prosesleri	HCl ve Ca(OH) ₂ ilavesi, pH=2 ve 10	57 g/L KOİ, 13 g/L AKM, 1,4 g/L Yağ-gres	%38 KOİ, %79 AKM ve %23 yağ-gres giderimi	Oktav ve ark., 2003
Elektro-koagülasyon prosesi	10 dk uygulama süresinde 12V kullanımı	48,5 g/L KOİ, 1,78 g/L AKM, pH=4,6	%96 renk giderimi, %57 KOİ giderimi	Inan ve ark., 2004
Hava flotasyonu	100 ppm çitosan konsantrasyonu,		%95 oranında KOİ giderimi	Meysami ve Kasaeian 2005

	45 saniye havalandırma süresi, 3 L/dk hava akış oranı, pH 6 ve 20°C			
Elektrofenton + asit kraking prosesi	Fe ⁺² için 4500 mg/L, H ₂ O ₂ için 3000 mg/L ve pH 4		% 91 KOİ giderimi	Çelikkalkan ve Ela, 2002
Oksidasyon ve gelişmiş oksidasyon prosesleri	43 A*h/L, 80 derece ve 5 mM NaCl kullanımı	47 g/L KOİ, 16,9 g/L TOK, 8,1 g/L fenol	% 40- 60 KOİ giderimi	Chatzisyneon ve ark., 2009
Oksidasyon prosesi	pH=4,3 400 mg/L çitosan dozunda	3700 mg/L KOİ 1/10 oranında seyreltilmiş	Fentonda 85%; elektrofenton da 95% organik madde giderimi, AKM %81 giderimi	Rizzo ve ark., 2008
Elektrofenton prosesi	Pıhtılaşma ve çökeltme işlemleri uygulama süresi 4 ve 8 saat	85-95 g/L KOİ, 17-21 g/L BOİ, 11-19 g/L AKM, 9,9-12,1 g/L T-fenol	monofenolik bileşikler %95 ve %50 KOİ giderimi	Khoufi ve ark., 2009
Ozonlama prosesi	pH 5, T 20°C, O ₃ konsantrasyon 23 g/Nm ³	8000 mg/L KOİ	%90 fenolik bileşiklerin giderimi	Chedeville ve ark., 2009

Tablo 4.'de derlenen çalışmalardan görüldüğü üzere fizikokimyasal yöntemlerle fenolik bileşiklerde ve renk parametresinde önemli giderim verimleri elde edilmektedir.

4.2.1. Elektrokimyasal arıtım prosesleri

Elektrokimyasal arıtım proseslerinde, sıvı ortamda elektrotlar sayesinde elektriksel akım geçirilmektedir. Elektrolitlerde oluşan oksijen ve hidrojen gazları kolloidlere yapışır ve kolloidleri sıvı yüzeyine doğru çıkarır. Sıvı yüzeyinde toplanan kolloidler sıyrıcı yardımıyla yüzeyden uzaklaştırılır. Elektrokimyasal yöntemler, zeytin karasuyunun nihai arıtımında kullanıldığında tek başına yeterli olmadığından, kirletici gideriminde ön proses olarak

kullanılabilmektedir. Ayrıca bu yöntemlerin en önemli dezavantajı, elektrik maliyetinin yüksek olmasıdır. (İkizoğlu ve Haskök, 2005). Zeytin karasuyunun seyreltilerek elektroliz prosesine tabii tutulduğu bir çalışmada, yaklaşık 60 dakikada %90 toplam organik karbon giderimi ve %99 oranında toplam fenol giderimi gerçekleştiği belirlenmiştir (Oktav ve Özer, 2002). Bu giderim oranı oldukça tatmin edici sonuçlar sağlayabilir, fakat analize başlama aşamasında atıksuyun seyreltilmesi bir dezavantaj olarak görülmektedir. Anot elektrotta titanyum ve platinyumun, katot elektrotta çeliğin kullanıldığı bir çalışmada 1 ve 10 saat elektroliz uygulanmış ve uygulama sonucunda sırasıyla KOİ gideriminde %41 ve %93, TOK gideriminde %20 ve %81, toplam fenol gideriminde ise %50 ve %99 verimleri rapor edilmiştir (Şengül ve ark., 2002). Bu çalışmanın sonucunda elektrohizoliz süresinin artışıyla giderim veriminin artışı arasında doğru orantı olduğu tespit edilmektedir. Titanyum, tantal, platinyum ve iridyum karışımının anot olarak kullanıldığı bir çalışmada proses süresinin 8 saat olarak işletilmesiyle %71 KOİ giderme verimi belirlenmiştir (Giannis ve ark., 2007). Elektrokimyasal yöntemlerinin karasudaki kirleticiler üzerinde etkisinin araştırıldığı başka bir çalışmada ise; kimyasal madde olarak H₂O₂ ve PAC, elektrot olarak da demir ve alüminyum kullanılmıştır. Analiz sonucunda %62-86 KOİ giderim verimi elde edilirken, yağ-gres ve bulanıklık parametrelerinin tamamı giderilmiştir. Elektrokimyasal yöntemin uygulandığı bir araştırmada sıcaklık 20 derecede sabit tutulup, pH 5,5 seviyesine çıkarılmıştır. 20-75 mA cm akım yoğunluğunda başlangıç KOİ konsantrasyonu 45 g/L olan numunede 2 saat elektrohizoliz sonucunda 62-86% KOİ giderimi ve yaklaşık %99 oranında yağ gres giderim verimi rapor edilmiştir (Tezcan Ün ve ark., 2008). Ayrıca fenolik bileşiklerin tamamının giderildiği gözlenmiş, %99 oranında ise bulanıklık ve yağ-gres giderim verimleri sağlanmıştır (Tezcan Ün ve ark., 2008). Karasuyun alüminyum ve demir elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon prosesi ile arıtıldığı bir çalışmada, demir elektrot ile yürütülen çalışmada %55 lignin, %80 fenol, %40 KOİ ve %80 renk giderimi; alüminyum elektrotla yürütülen çalışmada ise %49 lignin, %70 fenol, %35 KOİ ve %90 renk giderimi elde edilmiştir (Uğurlu ve ark., 2006). Demir elektrodun alüminyum elektroda göre lignin, fenol ve KOİ üzerinde daha fazla etki ettiği gözlenmiştir. 1300 mg/L KOİ içeriğine sahip karasu numunesinde anot olarak Ti/IrO₂ kullanıldığı elektroliz çalışmasında, 5 mM NaCl varlığında ve 80°C sıcaklıkta %30 KOİ giderimi, renk ve fenolik birleşiklerin tamamında giderim elde edilmiştir (Chatzisyneon ve ark., 2009). Bu çalışmada kullanılan karasu diğer karasu numuneleriyle karşılaştırıldığında KOİ miktarı düşük olmasına rağmen deşarj standartlarını sağlayamamaktadır. Karasuyun elektroliz prosesiyle arıtımın mümkün olduğunu araştıran Belaid ve ark., (2013) 3,5 A/dm² akım altında ve 10 saat işletme süresinde arıtım gerçekleştirmişlerdir. Çalışma sonunda yaklaşık %90 renk giderimi, %55 KOİ ve, TOK, %60 toplam fenol giderimi rapor edilmiştir.

4.3. Biyolojik arıtım prosesleri

Zeytin karasuyunun biyolojik ayrışabilirliği literatürde sıklıkla farklı prosesler kullanılarak araştırılmaktadır. Karasuyun içeriğindeki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şekerlere ve uçucu asitlere göre daha düşük olması nedeniyle sınırlıdır (Rozzi, Malpei, 1996). Bununla beraber literatürde karasuyunun biyolojik arıtımında; aerobik, anaerobik ve bu proseslerin kombinasyonları araştırılmıştır. Tablo 5.' te karasuyun biyolojik proseslerle arıtım yöntemleri ve elde edilen sonuçlar özetlenmiştir.

4.3.1. Karasuyun aerobik arıtım prosesi

Aerobik arıtım; oksijen varlığında mikroorganizmaların organik kirlilik yüklerini kullanarak organik madde giderimi sağlarken aynı zamanda biyokütlenin oluşturulduğu bir prostestir.

Aerobik prosesler düşük organik yüklemelerde (1 g KOİ/m³ gün) etkin olarak işletilmektedir. Çok yüksek oranlarda organik kirliliğe sahip endüstriyel atıksuların; yüksek seyrelme oranları uygulanmadan ya da bir ön işleme tabi tutulmadan aerobik olarak arıtılması mümkün olmamaktadır. Karasuda bulunan yüksek organik madde ve fenolik bileşik konsantrasyonları karasuyun aerobik olarak arıtımını büyük oranda sınırlandırmaktadır. Aerobik arıtımın bir diğer dezavantajı da proses sonucu yüksek miktarda açığa çıkan biyolojik çamurdur. Çamur miktarı aerobik mikroorganizmaların hızlı büyümelerine bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde artmaktadır. Yönetilmesi zor ve pahalı üniteler gerektirir. Dolayısıyla atık aktif çamur büyük bir sorun teşkil etmektedir (Kılıç ve ark., 2009). Karasuyun aerobik olarak arıtıldığı bir çalışmada; bir günlük bekleme süresinde %80 KOİ giderimi elde edilmiştir (Laboratuvar koşullarında ve özel bakterilerin kullanımıyla). Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için, saf oksijen kullanılması veya %20-25 gibi verimli difüzörler gerektiği belirlenmiştir (Oktav ve Şengül, 2003). Karasuyun *Geotrichum*, *Candidatropicalis* ve *Aspergillus* mikroorganizmalarıyla aerobik arıtımının gerçekleştirildiği bir çalışmada KOİ de ve polifenollerde farklı giderim verimleri elde edilmiştir. KOİ deki giderim verimleri sırasıyla %52,5, %55 ve %62,8, ve polifenollerdeki giderim oranları ise %46,6 (*Geotrichum* sp.), %44,3 (*Aspergillus* sp.) ve %51,7 (*C. tropicalis*) olarak gerçekleştirildiği rapor edilmiştir (Fadil ve ark., 2003). Karasuyun aerobik arıtımının denendiği başka çalışmada ise, KOİ de %85-90 ve fenolik madde miktarında ise %80-90 oranlarında giderim sağlandığı tespit edilmiştir. Başlangıç çKOİ 50,72 g/L, pH 5,1, AKM 59,69 g/L dir. Bu çalışma laboratuvar ve pilot ölçekte gerçekleştirilmiştir (Tziotziou ve ark., 2007). Zeytin karasuyunun biyolojik arıtılabilirliğinde ardışık kesikli reaktörlerin veriminin incelendiği bir çalışmada; farklı organik yükleme hızlarında (0,08, 0,1, 0,19 ve 0,69 mg KOİ/ mg UAKM*gün) KOİ ve toplam fenol giderim verimleri belirlenmiştir. Uygulanan tüm organik yükleme hızlarında yaklaşık %90 KOİ ve %60 toplam fenol giderimi olduğu rapor edilmiştir (Chiavola ve ark., 2014). Ancak bu organik yüklemeler, yüksek seyrelme oranlarının uygulanmasını gerektirir.

4.3.2. Karasuyun anaerobik arıtım prosesi

Anaerobik arıtım, organik maddelerin oksijensiz ortamda mikroorganizmalar yardımıyla parçalanarak CO₂, CH₄, H₂S ve NH₃ gibi nihai ürünlere dönüşmesiyle gerçekleşmektedir. Anaerobik arıtım prosesi hidroliz, asit ve metan fazı olmak üzere 3 temel adımda gerçekleşmektedir.

Atıksuların anaerobik metodlar kullanılarak arıtılmasının en önemli avantajları; reaktörlerin yüksek organik yükleme hızlarında çalıştırılabilmesi, az çamur oluşumu, proses sırasında yüksek enerji içeriğine sahip biyogaz oluşması ve aerobik proseslere göre daha az yer kaplamasıdır. Ancak; karasuda bulunan yüksek oranda fenolik bileşikler gibi inhibitörler karasuyun anaerobik arıtım performansını sınırlamaktadır. Bu nedenle anaerobik arıtım öncesi bir ön arıtım prosesi ile desteklenmesi ya da seyreltme yapılması gerekmektedir. Bu sayede karasuyun içindeki aromatik bileşenler, lipitler ve fenolik bileşikler gibi metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratan birleşiklerin konsantrasyonlarının azaltılması hedeflenmektedir (Hamdi, 1991). Ammary (2005), anaerobik prosesi kullandığı çalışmada arıtımın sağlanması amacıyla optimum şartları oluşturmak için; nütrient eklemesi ve pH ayarlanması yapılmış ve KOİ parametresinde ortalama %70 giderim sağlanmıştır. Oz ve Uzun (2015), ultrases ön arıtımı ile anaerobik proseslerde kontrol reaktörüne göre %20 daha fazla biyogaz ve metan üretimi rapor etmişlerdir (Tablo 5). Azbar ve ark., (2008), karasuyun diğer zirai atıklarla karıştırılıp nütrient ve pH ayarlanmasıyla KOİ giderimi amaçlanmış ve bu verim %75-90 arasında olduğu rapor edilmiştir. Martinez-Garcia ve ark., (2008), tarafından yapılan bir başka çalışmada ön arıtım olarak aerobik proses seçilmiş ve zeytin karasuyuyla uygulama

yapılmıştır. Batch reaktörde 30°C’de 12 gün boyunca C.tropicalis kültürü uygulanmıştır. Bu çalışmada, reaktörü sabit yataklı olarak 37°C’de ve 11-45 gün arasında değişen hidrolik bekletme süresinde çalıştırmıştır. aerobik ön arıtma ile anaerobik arıtmanın kombine halde uygulanmasında %51 oranında fenol bileşiklerinde, %85 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Ön arıtım prosesi olarak aerobik arıtımın seçildiği çalışmada 1,20 kg/L KOİ ve 8,04 g/L toplam fenol içeren karasu numunesi kullanılmıştır. Gonzales ve Cuadros, (2015) aerobik ön arıtım prosesinde ilk günün sonunda %56 polifenol giderimi olduğunu ve 7. günün sonunda giderimin %90’a ulaştığı belirtmişlerdir. 40 gün süren çalışma sürecunda optimum havalandırma süresi 5 gün olarak belirlenmiş ve 5. gün polifenol gideriminin %78 ve tKOİ gideriminin %65 olduğu rapor edilmiştir. Gannoun ve ark., (2016) zeytinyağı fabrikası ve mezbaha atıksularının birlikte anaerobik arıtımını incelemişlerdir. Kullanılan %40 karasu numunesi ve %60 mezbaha atıksu numunesi olmak üzere homojen karışım sağlanmıştır. Kullanılan numunelerin özellikleri karasu için; pH 5,16, AKM 6,5g/L, KOİ 110±5 g/L ve fenol 4,7g/L mezbaha atıksu için; pH 7,5, AKM 0,5g/L, KOİ 6±1,5g/L ve fenol 0 g/L’dir. 2L sürekli akışlı anaerobik filtrede işletme koşulları; optimum organik yükleme oranı 8,2g KOİ/L ve 55°C de olarak belirlenmiştir. %80 KOİ giderimi ve 0,52L/g KOİ biyogaz eldesi rapor edilmiştir.

Tablo 5. Karasuyun biyolojik proseslerle arıtım teknolojileri

Arıtım yöntemi	Koşullar	Atıksu karakterizasyonu	Verim	Referans
Anaerobik Arıtım	%90 KOİ giderimi için 25 çürütme günü, Seyreltme, nütrient ilavesi ve alkalinite ayarlama	97 g/L KOİ, 30,6 g/L BOİ, 182 mg/L T-fenol, 26 g/L TAKM	%60-80 KOİ giderimi için 2-5 çürütme günü	Ammary, 2005
Aerobik Arıtım	Kompostlama yöntemi denenmiş, 1/10 oranında evsel atıksuyla seyreltip, T=180°C P=7 MPa	35-110 g/L BOİ ₅ , 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM		Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006
Karıştırma ve çürütme	Atıkların birleştirilmesiyle nütrient ve pH ayarlaması, diğer zirai atıklar ile birlikte kullanımı	pH4,8, 100 g/L KOİ, 16 g/L AKM, 4,1 g/L T-fenol	%75-90 KOİ giderimi	Azbar ve ark., 2008
Anaerobik Arıtım	Düşük frekanslı ultrases ön arıtımı	pH=5,14, 40,51g/L KOİ, 12,59g/L AKM, 5,06g/L T-fenol	%20 daha fazla biyogaz ve metan üretimi	Oz ve Uzun, 2015
Anaerobik Arıtım	Karasu numunesi ve mezbaha atıksu numunesi %40, %60 olarak karıştırılması, organik yükleme oranı 8,2	Karasu; pH 5,16, 6,5 g/L AKM, 110±5 g/L KOİ ve 4,7 g/L fenol; mezbaha atıksuyu	%80 KOİ giderimi ve 0,52 L/g*KOİ biyogaz	Gannoun ve ark., 2016 (baskıda)

	g*KOİ/L ve 55°C	pH 7,5, 0,5 g/L AKM ve 6±1,5 g/L KOİ	eldesi	
--	-----------------	--------------------------------------	--------	--

Biyolojik arıtma çalışmalarında; organik madde gideriminde iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen, bu proseslerle deşarj standartlarının sağlanması mümkün görünmemektedir. Ayrıca organik yüklemeye, biyolojik sistemler için kabul edilebilir aralıklarda olmalıdır. Bu nedenle, biyolojik arıtım prosesleri öncesi; karasuda ön arıtım yapılması veya gerekli organik yüklemeyi sağlamak için seyreltme uygulanması gerekmektedir. Özellikle aerobik sistemlerde çok yüksek seyreltme oranlarınının gerekmesi, bu prosesin karasu için uygulanmasını zorlaştırmaktadır.

4.4. İleri arıtım prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP); organik kirleticilerin, oksidasyon gücü yüksek olan hidroksil radikalleri ile oksidatif parçalanması esasına dayanmaktadır. Hidroksil radikali; hidrojen peroksit ve ozondan daha hızlı reaksiyona girer (Loraine ve Glaze, 1992).

İOP'de, tam minerilizasyon; oksidasyon potansiyeli ve oksidantın temas süresi ile doğrudan ilişkilidir. Son zamanlarda zeytin karasuyunun arıtımında oksidasyon ve ileri oksidasyon proseslerinin kullanımına olan ilgi artmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Tablo 6.'de karasuyunun arıtımında rapor edilen ileri oksidasyon prosesleri karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Tablo 6.'dan görüldüğü üzere Fenton prosesinde (Vlyssides ve ark., 2004) ve Solar foto-Fenton prosesinin kullanıldığı çalışmada en iyi polifenol (%100) gideriminin elde edildiği gözlenmektedir (Gernjak ve ark., 2004). Toplam organik karbon parametresi bazında en iyi verim, %99,6 oranında H₂O₂ nin kullanıldığı proseslerde rapor edilmiştir (Erkonak ve ark., 2008). AKM giderimi incelendiğinde ise Fenton prosesinde %97 (Gömeç ve ark., 2007) ve Fenton ve foto-Fenton prosesinde %81 (Rizzo ve ark., 2008) gibi yüksek verimler sağlamaktadır. KOİ parametresi bazında, % 90'ın üzerinde verim elde edilen prosesler; H₂O₂/UV ve O₃/UV (Paraskeva, ve Diamadopoulos, 2006), H₂O₂/UV (Bedoui ve ark., 2008) ve O₃/H₂O₂/UV dir (Beltran ve ark., 1999). Fakat bu proseslerde uygulama yapılabilmesi için karasuyun seyreltilmiştir. Michael ve ark., (2014) pilot ölçekli çalışmada zeytin karasuyunun arıtımı için; kimyasal ön arıtım (koagülasyon ve flokülasyon) ve fotokatalitik solar fenton metodunun birlikte kullanımını incelemişlerdir. Fenolik bileşiklerin toksik özelliklerini elimine etmek amacıyla düşük konsantrasyonlarda [Fe⁺²]¹/₄0.08 g/L; [H₂O₂]¹/₄1g/L kullanılmış bunun sonucunda %87 oranında KOİ giderimi sağlandığı rapor edilmiştir.

Tablo 6. Karasuyun fotokimyasal yöntemlerle arıtım teknolojileri

Arıtım yöntemi	Koşullar	Atıksu karakterizasyonu	Verim	Referans
Ozonlama prosesi		5-110 g/L BOİ, 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%18-20 KOİ ve %76 fenol giderimi	Paraskeva, ve Diamadopoulos, 2006
	1100mg/L KOİ'e seyreltilerek	44g/L KOİ, 2100 mg/L T-fenol	%10-60 KOİ ve %50-90	Karageorgos ve ark., 2006

			fenol giderimi	
Ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyon prosesi	pH=12'de kireçle koagülasyon pH=12'de ozonla oksidasyon		%37 fenol ve %26 KOİ giderimi %91 fenol ve %19 KOİ giderimi	Bettazzi ve ark., 2007
H ₂ O ₂ /UV ve O ₃ /UV prosesi		5-110g/L BOİ, 45-170g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%99 oranında KOİ giderimi	Paraskeva, ve Diamadopoulos, 2006
H ₂ O ₂ /UV prosesi	T 32°C 2,75mg H ₂ O ₂ kullanımı	2160mg/L KOİ'de yalnız UV ışınması kullanımı	%95 renk ve %90 KOİ giderimi	Bedoui ve ark., 2008
O ₃ /H ₂ O ₂ /UV prosesi	25 kat seyreltme ve pH=13	22-25g/L KOİ, 1,7-2,2 g/L BOİ, pH=12,9	%80-90 KOİ giderimi	Beltran ve ark., 1998
H ₂ O ₂ prosesi		pH=4,5, 61g/L KOİ, 21610 mg/L TOK, 2358,5mg/L T-fenol, 22,15g/L AKM	%99,6 TOK giderimi	Erkonak ve ark., 2008
UV (ışınlarının fotokimyasal oksidasyonu) prosesi		2,2-2,5 g/L KOİ, 1,45-1,52 g/L BOİ ₅ , 244 mg/L, T-fenol, 8,16 g/L AKM, 2,01 g/L UAKM	%35 KOİ giderimi Hidroksil radikallerinin etkisiyle ise %41-76 KOİ giderimi	Benitez ve ark., 2001
H ₂ O ₂ /UV prosesi		51,1g/L KOİ, 12,2 g/L T-fenol	Aromatik bileşiklerde %20-52 giderimi	Eroğlu ve ark., 2009
	1/10 oranında sentetik evsel atıksuyla seyreltme, T=180°C P=7MPa	35-110 g/L BOİ ₅ , 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%30 KOİ ve %80 fenol giderimi	Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006
Islak H ₂ O ₂ katalitik	Karasuda ıslak H ₂ O ₂ katalitik oksidasyon ile	87,6 g/L KOİ, 3,6 g/L T-fenoller, 26,35 g/L TOK	%97 ve %94,5 T-fenol giderimi	Giardono ve ark., 2007

oksidasyon prosesi	reaksiyon süresi 1 ve 3 saat			
	Reaksiyon süresi 3 ve 4,5 saat	124 g/LKOİ, 2,77 g/L T-fenol, 28 g/L TOK	%78 ve %87 KOİ giderimi	Giardono ve ark., 2007
Fenton ve foto-fenton prosesi	pH=4,3 400 mg/L çitosan dozu koşulları	3700 mg/L KOİ 1/10 oranında seyreltme	tAKM'de %81 giderimi	Rizzo ve ark., 2008
santrifüj-ozonlama, santrifüj-solar foto-Fenton, santrifüj prosesleri	pH=3, 253nm dalga boyu spektrofotometre de giderim hedeflenmesi	78,7g/L KOİ, 4,4g/L T-fenol	KOİ'de en yüksek %74 oranında giderimi	Andreozzi ve ark., 2008
Fenton prosesi		158,18 ± 32,63 g/L KOİ, 75g/L BOİ ₅ , 17,15 ± 4,55 g/L T-fenol	%60 KOİ, %40 BOİ ve %100 oranında fenol giderim elde edilmiştir.	Vlyssides ve ark., 2004
	Fe konsantrasyonu 0,5 mol/L ve reaksiyon süresi >4 saat olduğunda koşullar	35-110 g/L BOİ ₅ , 45-170 g/L KOİ, 1-9 g/L AKM	%65 KOİ giderimi	Paraskeva, ve Diamadopoulou, 2006
	Asitle parçalanma uygulanan atıksuda denemeler	17,4 g/L KOİ, 7,0 g/L fenol, 5,73 g/L AKM, 5,68 g/L UAKM	AKM %97, KOİ %73 oranında giderimi	Gömeç ve ark., 2007
	pH=3,5, T=30°C 15 M H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ , H ₂ O ₂ /KOİ=1,75	40 g/L KOİ, 1,670 mg/L TOK, 13,5g/L T-fenol	%70 KOİ giderimi	Doğruel ve ark., 2009
Solar foto-Fenton prosesi	T=25-60°C	150 g/L KOİ, 10-30 g/L TOK	%85 KOİ ve %100 fenol giderimi	Gernjak ve ark., 2004
Solar Fenton prosesi	Ön arıtımı sonucu [Fe ⁺²] ¹ / ₄ 0.08 g/L; [H ₂ O ₂] ¹ / ₄ 1g/L	pH=5,7±0,5, 13,5±5,1 g/L KOİ, 19,5±7,8 g/L AKM, 3,1±0,2 g/L T-fenol	%87 oranında KOİ giderimi	Michael ve ark., 2014

	kullanımı			
--	-----------	--	--	--

İleri arıtım prosesleriyle, pH ayarlanması, seyrelme, kimyasal eklenmesi vb. şartlar altında KOİ ve özellikle fenol parametresinde yüksek oranlarda giderim verimleri elde edilmektedir. İleri arıtım proseslerinin yönetiminin zorluğu, uygulamada enerji ve kimyasal ihtiyacının yüksek olması arıtım prosesi olarak belirlenmesini engellemektedir.

4.4.1. Adsorpsiyon ile arıtım prosesleri

Adsorpsiyon prosesi, çözümlüde çözülmüş olan maddelerin bir ara yüzey üzerinde toplanması esasına dayanmaktadır. Günümüzde yüzey yapıları ve kimyasal özellikleri farklılık gösteren çeşitli adsorbantlar kullanılmaktadır. En yaygın olarak kullanılan adsorbant aktif karbonudur, bunun dışında; doğal zeolit, bentonit, kil ve montmorillonit de literatürde sıklıkla kullanılan adsorbantlardır (Stokes ve Evans, 1997). Adsorpsiyonun karasu numunesi üzerinde etkisinin gözlemlendiği bir çalışmada, BOİ değeri 13250 mg/L, uçucu asitler 2740 mg/L, fenoller ise 3120 mg/L olan karasu numunesinden 50 ml hacmindeki alınıp içerisine hazırlanan aktif karbon farklı oranlarda eklenmiş, 4 saat deneme süresi sonunda %71 KOİ ve %81 fenol giderimi gözlenmiştir (Al Malah ve ark., 2000). Ön arıtım işlemleri olarak çöktürme, santrifüj ve filtrasyon uygulanmış karasu numunesine aktif karbonla adsorpsiyon uygulanmıştır (Azzam ve ark., 2004). Bu çalışmada kullanılan karasu numunesinin KOİ konsantrasyonu 320 g/L'dir. Yapılan çalışmada, 24 g/L aktif karbon konsantrasyonunda maksimum adsorplama kapasitesinin 4 saatten kısa bir sürede gerçekleştiği belirlenmiş ve %83 organik madde giderimi ve %94 maksimum fenol gideriminin olduğu saptanmıştır. Başka bir çalışmada, zeytin karasuyunun arıtılması amacıyla sırasıyla; kireçle çöktürme, pilot ölçekli membran filtrasyonu ve aktif karbonla adsorpsiyon metotları denenmiştir. Çöktürmeden önceki karasu karakterizasyonunda rapor edilen bazı parametreler; KOİ 51867 mg/L, BOİ 1380 mg/L, fenoller 3395 mg/L'dir. Kireçle çöktürme işlemiyle %39 KOİ, %88 BOİ ve %71 fenol giderim verimleri elde edilmiş, fakat askıda katı madde değerinde artış olduğu belirlenmiştir. Kireçle çöktürme ve aktif karbon ile adsorpsiyon çalışmasında %99,7 toplam organik madde ile %80 fenol giderim gözlenmiştir (El-Shafey ve ark., 2007).

4.4.2. Membran ile arıtım prosesleri

Son dönemlerde membran prosesler; atıksu arıtımında umut vadeden bir arıtma teknolojisidir. Membran proseslerinin avantajları alan ihtiyacının az olması ve kimyasal maddenin kullanılmamasıdır. Bu yöntemler sonucunda atıksu, konsantrat ve permeat gibi iki faza ayrılmaktadır. Arıtım sonrası oluşan konsantratin bertarafı yakma ya da katı atık depolama alanına gönderme ile gerçekleştirilmektedir (Oktav Akdemir ve Özer, 2008). Diğer proseslerle karşılaştırıldığında membran proseslerinin en büyük dezavantajı daha yüksek ilk yatırım ve işletme giderlerine sahip olmalarıdır. Karasuda fiziksel ve kimyasal ön arıtım proseslerinden sonra uygulanan mikrofiltrasyon çalışmaları incelendiğinde; fiziksel arıtım ve membran filtrasyonun birlikte kullanılmasıyla %85 AKM, %55,6 TOK, %48 KOİ, %75 yağ ve gres oranında giderilmiştir. Kimyasal ve membran filtrasyonun kullanımında %98 AKM, %75,4 TOK, %74,2 KOİ ve %94 oranında yağ-gres giderilmiştir (Oktav Akdemir ve Özer, 2006). Kimyasal arıtım ve membran filtrasyonun bir arada kullanıldığı durumda, fiziksel arıtım ve membran filtrasyonun beraber kullanıldığı prosese göre AKM, TOK, KOİ ve yağ gres ve parametreleri bazında daha yüksek verimler elde edilmiştir (Oktav Akdemir ve Özer, 2006). Paraskeva ve ark., (2007) ultrafiltrasyon ve ters osmoz proseslerini karasuya uygulanmış ve ultrafiltrasyon prosesi sonucunda yüksek molekül ağırlıklı askıda katı maddeler ayrılmıştır. Ters osmoz ile fenoller %95 oranında giderilmiştir. Karasuyun

arıtımında ultrafiltrasyon ve ters ozmoz ile en yüksek verime ulaşılmıştır. Karasuyun iki farklı membran türü (seramik ve polimerik membranlar) kullanılarak ultrafiltrasyon ile arıtılması araştırılmıştır (Mameri ve ark., 2000). Polimerik membranda %90 oranlarında KOİ giderim verimi gerçekleşirken, seramik membranda ise %50 oranında KOİ giderim verimi elde edilmiştir. Bu çalışma sonucunda polimerik membran kullanımı seramik membran kullanımına göre daha iyi sonuçlar sağlamaktadır (Mameri ve ark., 2000). Garcia-Castello ve ark., (2010) sürekli 3 fazlı zeytinyağı üretim endüstrisinden alınan numunede karasuyun ıslahı ve katma değerli ürünlerin seçilmesini hedeflemişlerdir. Mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon proseslerini kullandıkları çalışmalarında; mikrofiltrasyonda %91 AKM ve %26 TOK giderimi, nanofiltrasyonda ise %63 TOK giderimi elde edilmiştir. Zirehpour ve ark., (2012) 3 fazlı zeytin işleme tesisinden alınan karasu numunesinde ultrafiltrasyon prosesi kullanımı sonucunda %51,2 KOİ giderimi ve nanofiltrasyon prosesi kullanımı sonucunda %64 oranında tuz giderimi hedeflemişlerdir. Ultrafiltrasyon için $34,1 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$, nanofiltrasyon için $9,4 \text{ L/h}\cdot\text{m}^2$ akış hızları belirlenmiş ve KOİ konsantrasyonu $57,1 \text{ g/L}$, AKM $14,86 \text{ g/L}$ ve toplam fenol içeriği $6,65 \text{ g/L}$ olan karasu numunesi kullanılmıştır. Bu çalışma sonucunda ise %98,8 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir. Conidi ve ark., (2014) mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyonu ön işlem olarak seçip, ultrafiltrasyon prosesinde fenolik bileşikler elde etmişlerdir. Oleuropeinin maksimum dönüşümünü %45,7 ve reaksiyon hızını $2\cdot 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{mol/dk}\cdot\text{cm}^3$ olarak belirlenmiştir. Membran işlemlerinin ardışık tasarımında kimyasal yaklaşımın tersine geri kazanımı mümkün yüksek katma değerli bileşiklerin oluşumu sağlandığı sonucuna ulaşılmıştır. Zeytin işlemeden kaynaklı atıksularının ultrafiltrasyon ile artımının incelendiği bir başka çalışmada El-Abbassi ve ark., (2014) KOİ konsantrasyonu $173\pm 16 \text{ g/L}$, toplam katı $160\pm 5,6 \text{ g/L}$, toplam fenol içeriği $8,8\pm 1,3 \text{ g/L}$ ve pH değeri $5,2\pm 0,1$ fizikokimyasal özelliklere sahip karasu kullanılmıştır. Çalışmada farklı pH larda sonuçlar elde edilmiştir. Yüksek asidik ve alkali koşullarda renk giderimi %70-91 olarak tespit edilmiştir. Asidik koşullarda fenolik içeriğin azalması aerobik proseslere göre daha düşük (%50-70) olduğu belirlenmiştir. Ultrafiltrasyon prosesinde pH 12'de fenolik bileşiklerin giderimi %40 iken aerobik bozunma sonucunda %97 olarak belirlenmiştir. Ultrafiltrasyon prosesinde karasuyla çalışılması sonucunda oluşan konstratin gübre ile doğrudan ya da kompost olarak kullanılabilmesi ve bunun sonucunda sürdürülebilir bir üretim sağlanabileceği rapor edilmiştir (Beltran ve ark., 2008).

4.5. Kombine arıtım prosesleri

Literatürde rapor edilen çalışmalar derlendiğinde; yüksek konsantrasyonda organik kirlilik ve inhibitör maddeler içeren karasuyun arıtımı için farklı proses kombinasyonlarının kullanım gerekliliği ortaya çıkmıştır. Deneysel çalışmalar sonucunda bir prosesin maksimum verim ile çalıştırılabilmesi sonucunda dahi tek başına deşarj kriterlerine ulaşamamıştır. Bununla beraber özellikle biyolojik sistemler gibi toksik maddelerden daha kolay etkilenen proseslerin verimli çalışabilmeleri için ön arıtım proseslerini içeren kombine sistemlerin daha verimli olacağı belirlenmiştir. Bu nedenle, karasu için kombine prosesler üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin; Justino ve ark., (2010) çalışmasında oksidasyon ve biyolojik prosesleri bir arada kullanması donucunda %80-99 oranında KOİ giderim verimi rapor edilmiştir. Beccari ve ark., (1999) çalışmalarında fiziksel ön arıtım ve anaerobik arıtmayı bir arada kullanması sonucunda ultrafiltrasyon prosesiyle %99,9 oleik asit, %60,2 polifenol ve %65 KOİ giderimi, ön arıtmalı anaerobik arıtmada, %64-85 KOİ giderimi sağlandığını tespit etmişlerdir. KOİ $2,2\text{-}2,5 \text{ g/L}$, BOİ₅ $1,45\text{-}1,52 \text{ g/L}$, T-fenol $1,2 \text{ g/L}$, TKM $8,16 \text{ g/L}$, TUKM $2,01 \text{ g/L}$, pH $12,6 \pm 0,3$ karakteristik özelliklere sahip karasu numunesinde çalışan Benitez ve ark., (2001) ileri oksidasyon prosesleriyle %80-90 KOİ giderimi sağlamışlardır. Kimyasal

oksidasyon olarak fenton ve ozonlama kullanımı ardından aerobik proses kullanımı sonucunda Beltran Heredia ve ark., (2001) %70 KOİ ve %90 fenol giderimi rapor edilmiştir. Khoufi ve ark., (2006) elektrofenton ve sedimentasyon ile %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ giderimi sağlanmıştır ve toksisitenin ön arıtma ile azaltılmasıyla biyolojik arıtmanın performansının artırılması hedeflemiştir. Bettazzi ve ark., (2006)'ın fenton prosesi ve aerobik arıtımın bir arada kullanıldığı çalışmasında fenton prosesi ile %60 fenol ve %23 KOİ giderimi, aerobik arıtım ile %86 KOİ ve %70 fenol giderimi sağlandığını rapor etmişlerdir. Bu çalışma bakıldığında ileri arıtım prosesleriyle anaerobik proseslerin bir arada kullanılmasıyla elde edilen sonuçlar tatmin edicidir. Zeytin karasuyunun kombine fotokatalitik oksidasyon (TiO_2 ile) ve biyolojik degradasyon ile arıtımının incelendiği bir çalışmada; nano $TiO_2/H_2O_2/UV$ ile kimyasal arıtım sonucunda %38 KOİ ve %31 toplam fenol giderimi elde edilmiştir ve biyolojik degradasyon ile bu sonuçların geliştirildiği rapor edilmiştir (Nogueira ve ark., 2015). Anaerobik arıtım öncesi, aerobik arıtım prosesinin zeytin karasuyu arıtımındaki etkisinin incelendiği bir çalışmada; 7 günlük aerobik arıtım sonucunda %90 toplam fenol ve %21 KOİ giderimi elde edildiği belirtilmiştir. Aerobik arıtım çıkış atıksuyunun anaerobik arıtımı sonucunda ise %65 KOİ giderimi rapor edilmiştir (Gonzalez ve Cuadros, 2015). Gelişmiş oksidasyon yönteminin kullanıldığı zeytin karasuyu arıtımında H_2O_2/Fe^{+2} , 15/1 %17,6 KOİ ve %82,5 fenol giderimi sağlanmıştır ve ikinci adım olarak anaerobik arıtım uygulanmış ve bu işlem sonucunda da %64-88 oranlarında KOİ giderim rapor edilmiştir (Amor ve ark., 2015) Literatürde karasuyun arıtımında denenen kombine metotlar ve elde edilen sonuçlar Tablo 7.'de özetlenmiştir.

Zeytin karasuyu arıtımında kombine proseslerin kullanılması ile gerek KOİ gerekse fenolik maddeler gibi çeşitli parametreler bazında daha yüksek verimler elde edilebilmektedir. Zeytin karasuyunun yüksek organik madde içeriği nedeniyle arıtım metodları biyolojik prosesler üzerinde yoğunlaşmaktadır. Bununla birlikte biyolojik arıtım öncesi, bu proseste sorun oluşturabilecek inhibe edici maddelerin ve yüksek askıda katı madde içeriğinin etkin bir ön arıtma metodu ile giderilmesi zorunludur. Ancak yine de deşarj kriterlerini sağlayacak değerlerin elde edilebilmesi için ileri arıtma proseslerinin entegrasyonu gerekebilmektedir. Fakat ileri arıtım yöntemlerinin zeytin karasuyunda kullanılabilirliği; alana uygulanabilirlik, yüksek işletme maliyetleri vb. nedenlerden dolayı kısıtlanmaktadır.

Tablo 7. Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan kombine prosesler

Arıtım yöntemi	Koşullar	Atıksu karakterizasyonu	Verim	Referans
Fiziksel Ön Arıtım + Anaerobik Arıtım	Sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon, ultrafiltrasyon prosesleri denenmesi		Ultrafiltrasyon prosesiyle %99,9 oleik asit, %60,2 polifenol ve %65 KOİ giderimi, ön arıtmalı anaerobik arıtmada, %64-85 KOİ giderimi	Beccari ve ark., 1999
H_2O_2/UV , Fenton prosesi Foto-Fenton prosesi, Anaerobik Arıtım		pH =12,6, 2,2-2,5 g/L KOİ, 1,45-1,52 g/L BOİ ₅ , 1,2 g/L T-fenol, 8,16 g/L TKM, 2,01	İleri oksidasyon prosesleriyle %80-90 KOİ giderimi	Benitez ve ark., 2001

		g/L TUKM		
Kimyasal Oksidasyon + Aerobik Arıtım	Kimyasal oksidasyon olarak fenton ve ozonlama kullanımı		Aerobik biyolojik arıtma ile %70 KOİ ve %90 fenol giderimi	Beltran Heredia ve ark., 2001
Kimyasal Oksidasyon + Aerobik Arıtım	Biyolojik arıtmada Aspergillusniger bakterisi kullanımı	2,9 g/L KOİ	%41 fenol ve %70 KOİ giderimi	Kotsou ve ark., 2004
İleri Oksidasyon + Aerobik Arıtım	Fenton prosesi ve biyolojik arıtımın uygulanması		Fenton prosesi ile %60 fenol ve %23 KOİ giderimi, Aerobik arıtım ile %86 KOİ ve %70 fenol giderimi	Bettazzi ve ark., 2006
Elektro-Fenton+ Sedimentasyon+ Anaerobik Arıtım	Toksistenin ön ile arıtma azaltılmasıyla biyolojik arıtmanın performansı artırılması	112,5 g/L KOİ, 19,25 g/L BOİ, 11,75 g/L T-fenol, 59 g/L TAKM, 12g/L yağ	Elektro-Fenton ve sedimentasyon ile %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ giderimi	Khoufi ve ark., 2006
Fizikoelektrokimyasal Arıtım+Anaerobik Arıtım		pH=5,2, 174 Renk, 36,9 g/L KOİ, 12,5 g/L BOİ, 224 NTU Bulanıklık, 2,22 g/L Ortodifenoller	Elektrokimyasal arıtma ile %43 KOİ, %90 renk, %76 fenol, %75 bulanıklık, %71 AKM oranlarında giderimi, anaerobik arıtma ile %70 KOİ giderimi	Khoufi ve ark., 2007
Aerobik Arıtım + Anaerobik Arıtım	5 günlük aerobik arıtım sonrası anaerobik arıtım	KOİ substrat (kg/kg TS)=1,20 Toplam fenol (gr/kg TS)=14	%90 fenol, %65 KOİ giderimi	Gonzalez ve Cuadros, 2015
Fotokatalitik oksidasyon (TiO ₂ ile) + Biyolojik Arıtım	nano TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV	pH=4.5±0.1 16,5±0,6 g/L KOİ, 135,8±7,2 mg/L T-fenol,	%31 fenol, %38 KOİ giderimi	Nogueira ve ark. 2015

Kimyasal oksidasyon + Anaerobik Arıtım	H ₂ O ₂ /Fe ⁺² , 15/1	92,5 g/L KOİ, 67,5 g/L AKM, 32,1 g/L BOİ, 2,1 fenol	oksidasyon ile %17,6 KOİ ve %82,5 fenol giderimi, anaerobik ile %64-88 KOİ giderimi	Amor ve ark., 2015
--	--	---	---	--------------------

5. Zeytin karasuyundan yan ürün eldesi

Literatür taramaları sonucunda yapılan çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, karasuyun tek bir proses ile arıtımının mümkün olmadığı görülmektedir. Kombine prosesler ile deşarj standartlarında arıtım gerçekleştirmek ise hem arıtım sırasında oluşan atık çamurun yönetimi hem de maliyet açısından uygun olmadığı tespit edilmektedir. Bu nedenle, son yıllarda zeytin karasuyundan yan ürün eldesi çalışmalarına ağırlık verilmiştir. Zeytin işleme sırasında oluşan bir diğer atık olan pirinanın yakıt olarak kullanılması gibi zeytin karasuyu da yüksek organik madde ve yüksek antioksidan kaynağı olan fenol içeriği nedeni ile yan ürün eldesinde kullanılmaya başlanmıştır (Petrotos ve ark., 2014).

5.1. Zeytin karasuyunun hayvan beslemede yem olarak kullanımı

Zeytin karasuyunun alternatif yem olarak kullanılmasına yönelik çalışmalar kısıtlı olmakla beraber, yapılan az sayıda çalışmada; kaba yemler ile belirli oranda karıştırılması ile hayvanlar için gerekli olan besin kaynağının karşılanmasına ve hatta hayvanlarda kilo alımına olanak sağladığı rapor edilmiştir (Keser ve Tanay, 2010). Keser ve Tanay (2010) yaptıkları çalışmada; saman, kuru ot ya da zeytin dalları gibi kaba yemlerle karışımın %60'ına kadar zeytin karasuyunun kullanılmasının hayvanların beslenmesine olumlu yönde katkı sağlandığını belirtmişlerdir. Yapılan bir diğer çalışmada; kuru ot ile karıştırılan karasuyun yem olarak kullanması ile, sadece kuru ot ile beslenen koçlarla karşılaştırıldığında; kuru madde sindirilebilirliğinin %13, organik madde sindirilebilirliğinin ise %8 oranında arttığı belirlenmiştir (Verna ve ark., 1988). Literatürde yapılan çalışmalar kısıtlı olmakla beraber; çevreye bırakıldığında yüksek kirliliğe sebep olan, arıtımı oldukça maliyetli zeytin karasuyunun çevreyi kirletmeden yüksek katma değere sahip hayvan yemi olarak kullanılabileceği belirlenmiştir.

5.2. Zeytin karasuyundan polifenol ve hidrokstitirosol geri kazanımı

Fenolik bileşiklerin zeytin karasuyundaki en önemli toksisite kaynağı olduğu ve karasuyun mikrobiyal degradasyonunu kısıtladığı bilinmektedir (Ena ve ark., 2012). Ayrıca, fenolik türevler, zeytin karasuyunun arıtılması en zor yan ürünü olarak kabul edilmektedir (Kontos ve ark., 2014). Bununla birlikte, zeytin karasuyunda bulunan fenolik bileşiklerin güçlü antioksidant özellikleri keşfedildiğinden beri, karasudan fenolik türevlerin geri kazanımı çalışmaları hız kazanmıştır (Sklavos ve ark., 2015). Literatürde zeytin karasuyundan fenolik türevlerin geri kazanımına yönelik farklı prosesler denenmiştir. Soğuk kristalleştirme metodu ile zeytin karasuyunda bulunan fenolik türevlerden biri olan Ferulik asidin geri kazanıldığı bir çalışmada; silindirik paslanmaz çelik bir yüzey kullanılarak 50 ila 60 °C'de 3 g/L ferulik asit

geri kazanıldığı rapor edilmiştir (Kontos ve ark., 2014). Entegre membran sistemlerinin fenolik türevlerin geri kazanımındaki potansiyelinin incelendiği bir çalışmada ise mikrofiltrasyon ve nanofiltrasyon prosesleri denenmiştir. Zeytin karasuyu doğrudan mikrofiltrasyona tabi tutulmuş ve bu basamakta başlangıç polifenol konsantrasyonunun %78'i çıkış suyunda geri kazanılmıştır. Mikrofiltrasyon çıkış suyu nanofiltrasyona tabi tutulduğunda ise hemen hemen tüm polifenoller geri kazanılmıştır (Garcia-Castello ve ark., 2010). Zeytin karasuyundan fenolik türevlerin geri kazanımında azolla ve granül aktif karbon'un adsorban ve desorban kapasitelerinin incelendiği bir çalışmada; granül aktif karbon'un Azolla'ya oranla hem adsorban hem desorban kapasitesinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Ena ve ark., 2012). Güneşle arıtımın ilk defa kullanıldığı bir çalışmada; izolasyonlu bir güneş arıtma sistemi kullanıldığında; zeytin karasuyunun daha kısa sürede susuzlaştırıldığı, bununla beraber başlangıç toplam fenol konsantrasyonunun %4'ünün geri kazanıldığı rapor edilmiştir (Sklavos ve ark., 2015). Zeytin karasuyundan hidroksitirozol, tirozol ve toplam fenol'ün geri kazanımında sıvı sıvı ekstraksiyon metodlarının araştırıldığı bir çalışmada; etil asetatın, dietil eterin ve kloroform ve izopropil alkolden oluşan bir karışımın ekstraksiyon verimleri incelenmiştir. Ekstraksiyon verimleri ve antioksidant geri kazanım verimleri göz önünde bulundurulduğunda, en iyi organik çözücünün etil asetat olduğu tespit edilmiştir. Etil asetatın kullanıldığı ekstraksiyon ile 1 m³ zeytin karasuyundan; 0,274 kg hidroksitirozol, 0,062 tirozol ve 3,44 kg toplam fenol'ün geri kazanılabileceği rapor edilmiştir (Kalogerakis ve ark., 2013). Polifenollerin ayrılması için mikrofiltrasyon ön arıtmalı santrifüj işleminin kullanıldığı bir çalışmada, 50 nm gözenekli membrana göre 200 nm gözenekli membranda göre daha iyi sonuçlar elde edilmiştir (Petrotos ve ark., 2014).

6. Sonuç

Zeytin karasuyunun yönetimi, bu atıksuyun kirlilik yükünün fazla olmasının yanı sıra mevsimsel değişiklikler göstermesi nedeniyle oldukça zordur. Bu atıksu için çevreye duyarlı, ekonomik ve sürdürülebilir bir çözüm önerisinin sunulması önem taşımaktadır. Literatürde zeytin karasuyunun arıtımı amacıyla; çöktürme, yüzdürme, santrifüj, filtrasyon ve buharlaştırma gibi fiziksel arıtım prosesleri; koagülasyon, flokülasyon gibi kimyasal çöktürme prosesleri; aerobik ve anaerobik biyolojik arıtım prosesleri ve ozonlama, fenton, H₂O₂/UV, O₃/UV, O₃/ H₂O₂/UV gibi ileri oksidasyon prosesleri; membran prosesleri, adsorbsiyon prosesleri ve bu proseslerin çeşitli kombinasyonlarının uygulamaları rapor edilmiştir. Araştırmalar zeytin karasuyunun çeşitli proses kombinasyonları kullanılarak teknolojik olarak arıtılabileceğini göstermekle birlikte, bu arıtma metodları uygulanabilirlik ve ekonomik açılarından hala pratik olarak çözüm önerisi sunmaktan uzaktır. Ayrıca bu proseslerin bir kısmı yüksek işletme ve kimyasal maliyetinin yanında ek arıtma gerektiren çamur gibi yan atıklar oluşturmaktadır. Bu nedenle, karasuyun deşarj standartlarına uygun arıtımı için düşük maliyetli yeni arıtım alternatifleri sunulması bu atıksuların yönetilmesinde alternatif teknolojilerin denenmesi ile kirlilik azaltımı sağlanması gereklidir. Ayrıca, yüksek organik madde içeriğine sahip karasudan sürdürülebilir temiz enerji üretimi, ekonomik değeri olan maddelerin geri kazanımı ve çeşitli teknolojilerle yan ürün eldesinin araştırılması önem taşımaktadır.

Kaynakça

- Ahmadi, M., Vahabzadeh, F., Bonakdarpour, B., Mofarrah, E., Mehranian, M., 2005. Application of the central composite design and response surface methodology to the advanced treatment of olive oil processing wastewater using Fenton's peroxidation, *Journal of Hazardous Materials*, B123, 187-195.
- Al Malah K., Azzam M.O.J., Abu Lail N.I., 2000. Olive mill effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay, *Separation and Purification Technology*, 20, 225-234.
- Aktaş E., Imre S., Ersoy L., 2001. Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater, *Water Research*, 35(9), 2336-2340.
- Ammary B.Y., 2005. Treatment of olive mill wastewater using anaerobic sequencing batch reactor. *Desalination* 177:157–165.
- Amor C., Lucas M. S., Garcia J., Dominguez J. R., Heredia J. B., Peres J. A., 2015. Combined treatment of olive mill wastewater by Fenton's reagent and anaerobic biological process, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 50, 161–168.
- Andreozzi R., Canterino M., Soma I.D., Giudice R.L., Marotta R., Pinto G., Pollio A., 2008. Effect of combined physico-chemical processes on the phytotoxicity of olive mill wastewaters, *Water Research*, 42, 1684-1692.
- Anonim, 2008.
- Azbar N., Keskin T., Yürüyen A., 2008. Enhancement of biogas production from olive mill effluent (OME) by co-digestion. *Biomass Bioenergy* 32, 1195–1201.
- Azzam M.O.J., Al-Malah K.I., Abu-Lail N.I., 2004. Dynamic post-treatment response of olive mill effluent wastewater using activated carbon, *Journal Of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, A39(1), 269-280.
- Basmacıoğlu Malayoğlu H., Aktaş B., 2011. Zeytin yağı işleme yan ürünlerinden zeytin yaprağı ile zeytin karasuyunun antimikrobiyal ve antioksidan etkileri, *Hayvansal Üretim*

52(1):49-58.

- Beccari M., Majone M., Riccardi C., Savarese F., Torrisi L., 1999. Integrated treatment of olive oil mill effluents: effect of chemical and physical pretreatment on anaerobic treatability, *Wat. Sci. Tech.*, 40(1), 347- 355.
- Bedoui A., Sindi K., Bensalah N., 2008. Treatment of refractory organics contained in actual agroindustrial wastewaters by UV/H₂O₂, *Research Article*, 36(4), 373-379.
- Belaid C., Khadraoui M., Mseddi S., Kallel M., Elleuch B., Fauvarque J. F., 2013, Electrochemical treatment of olive mill wastewater: Treatment extent and effluent phenolic compounds monitoring using some uncommon analytical tools, *Journal of Environmental Sciences*, 25(1) 220–230.
- Beltran F.J., Garcia-Araya J.F., Frades J., Alvarez P., Gimeno O., 1998. Effects of single and combined ozonation with H₂O₂ or UV radiation the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, *Water Research*, 33(3), 723-732.
- Beltran-Heredia J., Torregrosa J., García J., Domínguez J.R., Tierno J.C., 2001. Degradation of olive mill wastewater by the combination of fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment, *Water Science and Technology*, 44(5), 103-108.
- Ben Sassi A., Boularbah A. Jaouad G. Walker ve Boussaid A., 2006. A comparison of olive oil mill wastewaters from three different processes in Morocco, *Bioprocess Biochem* 41, 74–78.
- Benitez F.J., Acero J.L., Gonzalez T., Garcia J., 2001. Organic matter removal from wastewaters of the black olive industry by chemical and biological procedures, *Process Biochemistry*, 37, 257-265.
- Bettazzi E., Morelli M., Caffaz S., Caretti C., Azzari E., Lubello C., 2006. Olive mill wastewater treatment: an experimental study, *Water Science&Technology*, 54(8), 17-25.
- Bettazzi E., Caretti C., Caffaz S., Azzari E., Lubello C., 2007. Oxidative processes for olive mill wastewater treatment, *Water Science & Technology*, 55(10), 79-87.
- Chatzisyneon E., Dimou A., Mantzavinos D., Katsaounis A., 2009. Electrochemical

- oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1.The case of Ti/IrO₂ anode, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 268–274.
- Chatzisyneon E., Diamadopoulou E., Mantzavinos D., 2009. Effect of key operating parameters on the non-catalytic wet oxidation of olive mill wastewaters. *Water Sci Technol* 59, 2509–2518.
- Chedeville O., Debacq M., Porte C., 2009. Removal of phenolic compounds present in olive mill wastewaters by ozonation. *Desalination* 249, 865–869.
- Chiavola A., Farabegoli G., Antonetti F., 2014. Biological treatment of olive mill wastewater in a sequencing batch reactor. *Biochemical Engineering Journal* Volume 85, 71–78.
- Conidi, C., Mazzei, R., Cassano, A., Giorno, L., 2014. Integrated membrane system for the production of phytotherapies from olive mill wastewaters. *J. Membr. Sci.* 454, 322–329.
- Çelikkalkan, Ela 2002. Zeytinyağı Üretimi Proses Atıksularının Fizikokimyasal Ön Arıtımı, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- Doğruel S., Ölmez-Hancı T., Kartal Z., Arslan-Alaton İ., Orhon D. , 2009. Effect of Fenton's oxidation on the particle size distribution of organic carbon in olive mill wastewater, *WaterResearch*, 1-10.
- Doğu Akdeniz Zeytin Birliği, 2005. <http://www.dazb.org.tr>
- El-Abbassi A., Kiai H., Raiti J., Hafidi A., 2014. Application of ultrafiltration for olive processing wastewaters treatment, *Journal of Cleaner Production* 65, 432-438.
- El-Shafey E. I., Correia P. F. M., de Carvalho J. M. R., 2007. An integrated process of olive mill wastewater treatment, *Separation Science and Technology*,40,2841-2869.
- Ena A., Pinticci C., Carlozzi P., 2012. The recovery of polyphenols from olive mill waste using two adsorbing vegetable matrices, *Journal of Biotechnology* Volume 157, Issue 4, 573–577.
- Eren O., Gul S.; Kusvuran E.; Cellat K., Ertosun F. M., 2015.Treatment of Olive Mill Wastewater by Catalytic Ozonation Using Activated Carbon Prepared from Olive Stone by KOH *Asian Journal of Chemistry*, 4106-4110.
- Erkonak H., Söğüt O.O., Akgün M., 2008. Treatment of olive mill wastewater by

supercritical water oxidation, *J. of Supercritical Fluids*, 46, 142-148.

Eroğlu E., Gündüz U., Yücel M., 2009. Treatment of olive mill wastewater by different physicochemical methods and utilization of their liquid effluents for biological hydrogen production, *Biomass and Bioenergy*, 33, 701-705.

Fadil K., Chahlaoui A., Ouahbi A., Zaid A. and Borja R., 2003. Aerobic biodegradation and detoxication of wastewaters from the olive oil industry. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 51, 37-4.

Garcia-Castello, E., Cassano, A., Criscuoli, A., Conidi, C., Drioli, E., 2010. Recovery and concentration of polyphenols from olive mill wastewaters by integrated membrane system. *Water Res.* 44, 3883–3892.

Gernjak W., Maldonado M.I., Malato S., Caceres J., Krutzler T., Glaser A., Bauer R., 2004. Pilot-plant treatment of olive mill wastewater (OMW) by solar TiO₂ photocatalysis and solar photo-fenton, *Solar Energy*, 77, 567-572.

Giannis A., Kalaitzakis M., Diamadopoulos E., 2007. Electrochemical treatment of olive mill wastewater, *J Chem Technol Biotechnol*, 82, 663–671.

Giardono G., Perathoner S., Centi G., De Rosa S., Granato T., Katovic A., Siciliano A., Tagarelli A., Tripicchio F., 2007. Wet H₂O₂ catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cupillared clay catalysts, *Catalysis Toda*, 124, 240-246.

Ginos A., Manios T. and Mantzavinos D., 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation–flocculation–H₂O₂ oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*. B133, 135-142.

Gonzales A. ve Cuadros F., 2015. *Food and Bioproducts Processing*, Effect of aerobic pretreatment on anaerobic digestion of olive mill wastewater (OMWW): An efficient treatment, Volume 95, Pages 339–345.

Gannoun H., Omri I., Chouari R., Khelifi E., Keskes S., Godon J., Hamdi M., Sghir A., Bouallagui H., 2016. Microbial community structure associated with the high loading anaerobic codigestion of olive mill and abattoir wastewaters, *Bioresource Technology*, Volume 201, Pages 337–346.

- Gömeç Ç.Y., Erdim E., Turan I., Aydın A.F., Ozturk I., 2007. Advanced oxidation treatment of physicochemically pre-treated olive mill industry effluent, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42(6), 741-747.
- Hamdi M., 1991. Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Bioresource Technology*, Vol.36, 173-178.
- Improlive, 2002. <http://fiw.rwthachen.de/improlive/englisch/rsanfall/abwasser/anaerob.html>.
- İkizoğlu E., Haskök S., 2005. Zeytin karasuyunun fiziksel, kimyasal ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı, *Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi*, Sayı 4, 36-40.
- Inan H., Dimoglo A., Şimşek H., Karpuzcu M., 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Sep Purif Technol* 36, 23–31.
- Kalogerakis N., Politi M., Foteinis S., Chatzismeon E., Mantzavinos D., 2013. Recovery of antioxidants from olive mill wastewaters: A viable solution that promotes their overall sustainable management, *Journal of Environmental Management*, 128, 749–758
- Karageorgos P., Coz A., Charalabaki M., Kalogerakis N., Xekoukoulotakis N., Mantzavinos D., 2006. Ozonation of weathered olive mill wastewaters, *J Chem Technol Biotechnol*, 81, 1570-1576.
- Karakaya A., 2011. Zeytinyağı fabrikası sıvı atığının rhodotorula glutinis ve debaryomyces hansenii mayaları ile biyoarıtımının incelenmesi, Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- Kestioğlu, K., Yonar, T., Azbar, N., 2005. Feasibility of physico-chemical treatment and advanced oxidation processes (AOPs) as a means of pretreatment of olive mill effluent (OME), *Process Biochemistry*, 40, 2409-2416.
- Kevser O., Bilal T., 2010. Zeytin sanayi yan ürünlerinin hayvan beslemede kullanım olanakları, *Hayvansal Üretim* 51 (1), 64-72.
- Kılıç M. Y., Kaya G., Kestioğlu K., 2009, Kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri ile zeytin karasuyunun arıtımına yönelik bir envanter çalışması, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, cilt 14, sayı 2.
- Kiril B. M., Kestioğlu, K., Yalılı M. K., 2008. Zeytinyağı Endüstrisi Atıksularının Kimyasal Arıtma Sonrası Evsel Atıksularla Birlikte Arıtılabilirliğinin Respirometrik Yöntemle

Araştırılması, Ekoloji, 17, 66, 39-46.

Khoufi S., Alouni F., Sayadi S., 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro- fenton reaction and anaerobic digestion, Water Research, 40, 2007-2016.

Khoufi S., Feki F., Sayadi S., 2007. Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes, Journal of Hazardous Materials, 142, 58-67.

Khoufi S., Aloui F., Sayadi S., 2009. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse, Chemical Engineering and Processing 48, 643-650.

Kontos S.S., Koutsoukos P.G., Paraskeva C.A., 2014. Removal and recovery of phenolic compounds from olive mill wastewater by cooling crystallization, Chemical Engineering Journal, 251, 319–328

Kotsou M., Kyriacou A., Lasaridi K., Pilidis G., 2004. Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater, Process Biochemistry, 39, 1653-1660.

Lolos G., Skordilis A., Parissakis G., 1994. Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill wastewater, Journal of Environmental Science and Health, vol 29, sayfa; 1349-1356.

Loraine, G.A. ve Glaze W.H., 1992. Destruction of Vapour Phase Halogenated Methanes by Means of Ultraviolet Photolysis, 47th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, Lewis Publishers, Inc. Chelsea, Michigan, 367-376.

Mameri N., Halet F., Droiche M., Grib H., Pauss A., Piron D., Belhocine D., 2000. Treatment of olive mill washing water by ultrafiltration, Canadian Journal of Chemical Engineering, 78(3), 590-595.

Martinez-Garcia G., Johnson A. C., Bachmann R. T., Williams C.J., Burgoyne A., Edyvean R.G.J., 2008, Anaerobic treatment of olive mill wastewater and piggery effluents fermented with *Candida tropicalis*, Journal of Hazardous Materials, Volume 164, Issues 2–3, 30 May 2009, Pages 1398–1405.

Masghouni M., Hassani M. 2000 Energy applications of olive-oil industry by products: the

- exhaust foot cake, *Biomass and Bioenergy*, Vol.18, pp.257-262.
- Meysami and Kasaeian A.B., 2005. Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation. *Bioresource Technology*. 96, 303-307.
- Michael I., Panagi A., Ioannou L.A., Frontistis Z., Fatta-Kassinos D., 2014. Utilizing solar energy for the purification of olive mill wastewater using a pilot-scale photocatalytic reactor after coagulation-flocculation, *Water Research* 60,2 8-40.
- Oktav E., Şengül F. ,2000. Zeytinyağı üretimi atıksularının arıtılabilirliği üzerine bir çalışma, İTÜ 7. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu bildiriler kitabı, sayfa; 51-58.
- Oktav E., Özer A., 2002 . Zeytinyağı endüstrisi atıksularının özellikleri ve arıtım alternatifleri, 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, Bildiriler Kitabı, 51-65.
- Oktav E., Şengül F., 2003. Zeytinyağı üretimi atıksularının distilasyon yöntemiyle arıtımı. SKKD cilt 13 sayı 3 sh.8-17.
- Oktav E., Çatalkaya E. Ç., Şengül F., 2003. zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı. DEÜ Müh. Fak. Fen ve Müh. Dergisi, cilt 5, sayı 3, sayfa;11-21.
- Oktav Akdemir, E., Ozer, A., 2006. Application of microfiltration process to the treatment of olive oil mill wastewater, *Electronic Journal of Environmental Agricultural and Food Chemistry*, ISSN:1579-4377, 1338- 1348.
- Oktav Akdemir E., Ozer A., 2008. Application of a statistical technique for olive oil mill wastewater treatment using ultrafiltration process, *Separation and Purification Technology*, 62, 222-227.
- Oz A. N., Uzun Ç., 2015.Ultrasound pretreatment for enhanced biogas production from olive mill Wastewater, *Ultrasonics Sonochemistry* 22, 565–572.
- Paraskeva P., ve Diamadopoulos E., 2006. Technologies for olive mill wastewater treatment: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1475-1485.
- Petrotos K. B., Lellis T., Kokkora M. I. ve Gkoutos P. E., 2014. Purification of olive mill wastewater using microfiltration membrane technology, *Journal of Membrane and Separation Technology* 3, 50-55.

- Rozzi A., Malpei F., 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *Int. Biodeter. Biodeg.* 38, 135–144.
- Rizzo L., Lofrano G., Grassi M., Belgiorno V., 2008. Pre-treatment of olive mill wastewater by chitosan coagulation and advanced oxidation processes, *Separation and Purification Technology*, 63, 648-653.
- Sklavos S., Gatidou G., Stasinakis A., Haralambopoulos D., 2015. Use of solar distillation for olive mill wastewater drying and recovery of polyphenolic compounds, *Journal of Environmental Management* Volume 162, 46–52
- Stokes S.R., Evans F.D., 1997. *Fundamentals of interfacial engineering*, WileyVCH.
- Tezcan Ün Ü., Uğur S., Koparal A.S., Öğütveren Ü.B., 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters, *Separation and Purification Technology*, 52, 136-141.
- Şengül F., 1991. *Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması*, Bölüm 8, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Basım Ünitesi.
- Tziotzios G., Michailakis S., Vayenas D.V., 2007. Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 60, 209-214.
- Uğurlu M., Kula İ., Gürses A., 2006. Removal of some organic compounds and color from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Fresenius Environmental Bulletin*, 15(10), 1256-1265.
- Vlyssides A.G., Loukakis H.N., Karlis P.K., Barampouti E.M.P., Mai S.T., 2004. Olive mill wastewater detoxification by applying pH related fenton oxidation process, *Fresenius Environmental Bulletin*, 13(6), 501-504.
- Zirehpour A., Jahanshahi M., Rahimpour A., 2012. Uniquemembrane process integration for olive oil mill wastewater purification. *Sep. Purif. Technol.* 96, 124–131.

www.cevreyonetimmerkezi.com/dokuman/zeytinKaraSuyu/teknikBilgi