

# KİMYASAL, BİYOLOJİK VE İLERİ ARITMA YÖNTEMLERİ İLE ZEYTİN KARASUYUNUN ARITIMINA YÖNELİK BİR ENVANTER ÇALIŞMASI

*Melike YALILI KILIÇ\**

*Gonca KAYA\**

*Kadir KESTİOĞLU\**

**Özet:** Dünya zeytinyağı üretimi ağırlıklı olarak İspanya, İtalya, Yunanistan ve Türkiye gibi Akdeniz ülkelerinde yapılmaktadır. Üretim prosesi sonrasında açığa çıkan zeytin karasuyu, yüksek kirletici özellikleri, mevsimsel ve bölgesel üretilmesi gibi sebeplerden dolayı, Akdeniz Bölgesi'nde önemli bir çevresel problem oluşturmaktadır. Organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksek olan karasuyun arıtımında, birçok arıtma yöntemi geliştirilmiş ve denenmiştir. Bu çalışmada, zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma metotları kullanılarak literatürde yapılan çalışmalar değerlendirilmiş ve özet olarak sunulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** İleri arıtma, kimyasal ve biyolojik prosesler, zeytin karasuyu, entegre arıtma.

## An Inventory Study for Treatment of Olive Mill Wastewater by Chemical, Biological and Advanced Treatment Methods

**Abstract:** Mediterranean countries such as Spain, Italy, Greece and Turkey are the majority of world olive-oil production potential. Olive mill wastewater which originated from production process constitute an important environmental problem in the Mediterranean Sea due to seasonal and localized production, high and diverse organic load. In the treatment of olive oil mill wastewater that contains high concentration of organic matter, suspended solids, oil and grease, a number of different treatment methods have been developed and tested. In this study, it has been evaluated and summarized the studies done by chemical, biological and advanced treatment methods used in the treatment of olive mill wastewater in literature.

**Key Words:** Advanced treatment, chemical and biological processes, olive mill wastewater, integrated treatment.

## 1. GİRİŞ

Türkiye'nin de içinde bulunduğu Akdeniz ülkelerinde zeytin ve zeytinyağı üretimi ekonomik anlamda oldukça önemli bir yere sahiptir. Dünya zeytinyağı üretiminin %97'si Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirilmektedir. Dünya çapındaki zeytinyağı üretimi yılda yaklaşık 2 milyon ton olarak tahmin edilmekle birlikte, bu üretimin %80-84'ünün Avrupa Birliği tarafından gerçekleştirildiği bildirilmektedir. Zeytinyağı üretiminde başı çeken ülkeler İspanya (890100 ton), İtalya (614950 ton), Yunanistan (402703 ton) ve Türkiye'nin (168700 ton) ardından Tunus, Portekiz, Fas ve Cezayir'dir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Zeytinyağının üretimi esnasında çevre üzerinde olumsuz etkiler bırakan zeytin karasuyu ve pürüzlü su oluşmaktadır. Zeytincilik sektörünün çözmesi gereken bir problem haline gelen karasu,

- doğal suları renklendirme,
- sucul yaşamı tehdit etme,
- yüzey ve yer altı suyu kirliliğine neden olma,
- toprak kalitesini ve bitki büyümesini değiştirme,

\* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Görükle, Bursa.

-koku yaratma gibi çeşitli olumsuz etkilere sahiptir (Tezcan Ün ve diğ., 2006).

Bu çalışmada, zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan kimyasal arıtma, biyolojik arıtma (aerobik ve anaerobik arıtma) ve ileri arıtma (Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri, Fenton, foto-Fenton, elektrokimyasal yöntemler, adsorpsiyon yöntemi, membran prosesi) yöntemleriyle ilgili literatürde yapılan çalışmalar kapsamlı bir şekilde değerlendirilmiştir.

## 2. ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİNDE KULLANILAN YÖNTEMLERİN İNCELENMESİ

Zeytinyağı üretiminde kesikli ve sürekli olmak üzere iki yöntem kullanılmaktadır:

### **Kesikli Yöntem:**

Geleneksel yöntem olan kesikli yöntemde, zeytinler proses suyu ilavesiyle yıkanmakta, ezilerek öğütülmekte ve sıcak suyla yoğrulmaktadır. Elde edilen hamur daha sonra preslenerek, yağ fazı ayrılmaktadır. Presleme sonucunda oluşan sıvı atık, zeytin özsuyu, kalıntı yağ ve prosese eklenen ilave suyu içermektedir. Son olarak düşey santrifüj veya dekantörlerle ayırma işlemi yapılarak yağ elde edilmektedir (Azbar ve diğ., 2004).

### **Sürekli Yöntem:**

Sürekli üretim yapılan sistemde geleneksel presin yerini santrifüj sistemler almaktadır. Bu yöntemde ayırma metoduna bağlı olarak iki proses (2-fazlı ve 3-fazlı üretim sistemi) tanımlanmaktadır.

2-fazlı üretim sistemi: Bu sistemde üretim boyunca proses suyu eklenmemektedir. Proses sonrasında yağ ve pirina olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Bu sistemde karasu oluşmadığından ekolojik olarak oldukça caziptir. Karasuyun büyük bir bölümü pirina ile birlikte açığa çıkmaktadır. Oluşan katı faz %50-60 su, %2-3 yağ içermektedir (Masghouni ve Hassairi, 2000; Oktav ve Şengül, 2003).

3-fazlı üretim sistemi: Bu üretim sisteminde önemli miktarlarda proses suyu kullanılmaktadır. Proses sonrasında yağ, karasu ve pirina olmak üzere üç faz oluşmaktadır. Bu proseste büyük hacimlerde atıksu meydana gelmektedir (Oktav ve Şengül, 2003).

Zeytinyağı üretim proseslerinde oluşan atıksuyun miktarı ve kirlilik özellikleri, üretimde kullanılan yöntemle ilgili olarak farklılık göstermektedir. Kesikli yöntemde, 1 ton zeytin için 0,4-0,5 m<sup>3</sup> atıksu oluşurken, sürekli yöntemde (iki ve üç fazlı yöntem) 1-1,5 m<sup>3</sup> atıksu oluşmaktadır (Şengül ve diğ., 2002). Kesikli yöntemde oluşan atıksuyun kirlilik yükü, iki fazlı yöntemden daha fazladır. 2-fazlı santrifüj prosesi, proses suyu gereksinimi olmadığından, su ve enerji gereksinimi yönünden avantajlı olan tek prosestir. Oluşan düşük atıksu hacmi ve çok düşük kirlilik yükü, elektrik tüketiminde azalma ve atıksu uzaklaştırılmadaki kolaylık, bu prosesin avantajlarıdır. 3-fazlı üretim sisteminde oluşan atıksu hacmi ve kirlilik yükü, 2-fazlı sisteme göre daha yüksektir (Oktav ve Şengül, 2003).

Ayrıca sürekli sistemin artan üretim, düşük işletme maliyeti, düşük alan gereksinimi, kalite ve gelişmiş otomatik pres kontrolü gibi avantajlarının yanısıra, ilk yatırım maliyetinin yüksek olması gibi dezavantajı da vardır (Azbar ve diğ., 2004).

## 3. ZEYTİN KARASUYUNUN ÖZELLİKLERİ

Zeytinyağı üretimi tamamen fiziksel metotlarla yapılmakta, herhangi bir kimyasal madde kullanılmamaktadır. Üretim Kasım-Şubat döneminde sezonluk gerçekleştirilmektedir. Bu kadar kısa süre üretim yapılmasına rağmen, oluşan atıksuda değerli iz elementler, potasyum, fosfor gibi elementler ve organik bileşikler bulunmaktadır. Organik bileşiklerin başında şeker, azot bileşikleri, uçucu asitler, polialkoller, pektin, yağ, polifenoller ve taninler gelmektedir (Oktav ve Özer, 2002). Polifenolik maddeler zeytin karasuyuna fitotoksik ve antimikrobiyal özellikler kazandırmakta ve değerli antioksidanlar olarak bilinmektedir (Nergiz, 2000).

Karasuyun miktarı ve fizikokimyasal özellikleri üretim yerine, ürün alınan ağacın yaşına, hasat sezonuna, ürünün o yıl var veya yok olmasına, zeytin çeşidine ve ekstraksiyon metotlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Vlyssides ve diğ., 1996; İkizoğlu ve Haskök, 2005).

Karasuyun yüksek organik madde kirliliği, parçalanmaya dayanıklı fenolik bileşikler ve yağ asitlerini içermeleri, üretimin sezonluk yapılması, işletmelerin küçük (10-100 m<sup>3</sup> debili) ve geniş bir alanda dağınık yerleşmeleri atıksuyun arıtımında karşılaşılan güçlüklerdir (Ergüder ve diğ., 2000; Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).

Her zeytinyağı işletmesinin atıksu karakteri, zeytinin yetiştirildiği bölgenin toprak ve iklim özelliklerine, işletmede kullanılan suyun kimyasal özelliklerine bağlı olarak büyük farklılıklar göstermektedir. Genellikle karasuyun BOİ<sub>5</sub> değeri 35-110 g/L, KOİ değeri 45-170 g/L, AKM değeri 1-9 g/L, fenolik bileşik değeri 0.5-24 g/L arasında değişmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Karasuyun kirlilik karakteristiklerine ilişkin literatür verileri Tablo I'de verilmiştir.

**Tablo I. Zeytin Karasuyunun Karakterizasyonu**

Parametre (g/L pH hariç)	Andreozzi ve diğ., 1998	Azzam ve diğ., 2004	Inan ve diğ., 2004	Bressan ve diğ., 2004	Ahmadi ve diğ., 2005	Kestioğlu ve diğ., 2005	Bettazzi ve diğ., 2006
pH	5.09	4.5	4.6	4.9-5.5	5.38	4.7	4.4-4.8
KOİ	102.5	320	48.5	60-180	167-181	186	262.8-301.6
AKM	9.8	21.78	1.78	-	36-39	65	-
Fenol	0.95	3.1	-	4-5	-	9.7	9.6-10.6
Yağ-gres	-	-	-	-	-	35	-
Top.-N	121.8	-	-	-	0.08	0.67	-
Top.-P	6.2	-	-	-	5.2	0.18	-

Tablo I'den de görüldüğü gibi oldukça yoğun kirlilik içeren karasuyun karakterizasyonunu, SKKY Tablo 5.5'de verilen deşarj kriterlerine (Tablo II) indirebilmek için farklı arıtma yöntemlerinin uygulanma gerekliliği bulunmaktadır. Dünyada bu konuda çalışmalar yapılmakla birlikte, henüz net sonuçlara ulaşılamamıştır. Bu nedenle karasuyun arıtılması, Akdeniz ülkelerinde çözüm bekleyen önemli bir çevresel problem olarak kabul edilmektedir.

**Tablo II. SKKY Zeytinyağı Fabrikası Atıksuları İçin Tablo 5.5.'de Belirlenen Deşarj Kriterleri (Anonim, 2004)**

Parametre	Birim	Kompozit Numune 2 Saatlik	Kompozit Numune 24 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	mg/L	250	230
Yağ ve Gres	mg/L	60	40
pH	-	6-9	6-9

#### 4. ZEYTİN KARASUYUNUN ARITIMINDA KULLANILAN YÖNTEMLER

Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan yöntemler, aerobik arıtma (Fadil ve diğ., 2003; Tziotziou ve diğ., 2007), anaerobik arıtma (Ergüder ve diğ., 2000), aerobik arıtma+Fenton oksidasyonu (Kotsou ve diğ., 2004), kimyasal arıtma (Aktaş ve diğ., 2001; Oktav ve Şengül, 2003; De Rosa ve diğ., 2005; Sarika ve diğ., 2005; Ginos ve diğ., 2006), kimyasal+biyolojik arıtma (Bressan ve diğ., 2004), arazide arıtım (Kocaer ve diğ., 2004), elektrokoagülasyon (Inan ve diğ., 2004; Tezcan Ün ve diğ., 2006), adsorpsiyon (Al Malah ve diğ., 2000; Azzam ve diğ., 2004), ileri oksidasyon prosesleri (Canizares ve diğ., 2007), membran prosesler (Paraskeva ve diğ., 2007), elektro-Fenton (Khoufi ve diğ., 2004), elektroFenton+anaerobik arıtma (Khoufi ve diğ., 2006), kompostlaştırma (Vlyssides ve diğ., 1996) şeklinde sıralanabilir.

##### 4.1. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

Kimyasal pıhtılaştırma, atıksuda elektrostatik yükleri sebebiyle bir araya gelemeyen kolloid maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle bir araya getirilmesi olayıdır. Kimyasal çöktürme ise, atıksularda çözünmüş halde bulunan, toksik etki yapan maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle suda çözün-

meyen bileşikler haline getirilip çöktürülmesidir. Genel olarak kimyasal arıtmada  $FeCl_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $Ca(OH)_2$ ,  $FeSO_4$ , alümin gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır (Aktaş ve diğ., 2001; Kestioğlu, 2001). Kimyasal arıtma büyük miktarda inorganik karasu bileşenlerini giderirken, organik kirliliklerin giderilmesinde çok verimli değildir (Zouari, 1998; Şengül ve diğ., 2002).

Samsunlu ve diğ. (1998) karasuda yaptıkları kimyasal arıtılabilirlik çalışmasında, ferriklorür, alümin, ferrosülfat+kireç, ferrosülfat+kireç+anyonik polielektrolit, kireç+anyonik polielektroliti ayrı ayrı deneyerek, KOİ'de %50, AKM'de %90 oranında giderme verimi elde etmişlerdir. Kompleks oluşturan demir ve kireç ile birlikte fenolik adsorbant olarak sentetik reçine ve hidrojen peroksit kullanılan bir başka çalışmada, %50 civarında KOİ gideriminin yanı sıra, %50 renk giderimi de kısa sürede sağlanmıştır (Zouari, 1998).

Kireç kullanılarak yapılan kimyasal arıtma çalışmalarında, Lolos ve diğ. (1994) %28 AKM ve %77 yağ-gres, Tsonis ve diğ. (1989) %20-30 KOİ, Aktaş ve diğ. (2001) %42-46 KOİ, %29-47 toplam katı madde, %41-53 uçucu katı madde, %95-96 yağ-gres, %63-74 polifenol ve %61-80 azot, Oktav ve Şengül (2003) %13 KOİ, %31 AKM ve %14 yağ-gres giderme verimi elde etmişlerdir.

Zeytin karasuyunun çitosan kullanılarak hava flotasyonu ile arıtılabilirliğini araştıran Meysami ve Kasaeian (2005), hava flotasyonu deneylerinde, 100 ppm çitosan konsantrasyonu, 3 L/dak. hava akış oranı, 45 saniye havalandırma süresi, 20 °C sıcaklık ve pH=6'da %95 oranında KOİ giderme verimi sağlamışlardır.

Karasu örneklerinde kireç+kationik polielektrolit ve demirsülfat+kationik polielektrolit ile kimyasal arıtma gerçekleştiren Ginos ve diğ. (2006), KOİ'de %10-40, toplam fenolde %30-80 oranlarında giderme verimi elde etmişlerdir. Organik madde giderimini artırmak için Fenton uygulaması sonucunda da, KOİ giderimi %60'a kadar çıkmıştır.

## 4.2. Biyolojik Arıtma Yöntemleri

Çevre dostu, güvenilir ve uygun maliyetli olan biyolojik arıtmada, organik madde ve inorganik nütrientlerin giderimi sağlanmaktadır. Mikroorganizmaların atıksuya adaptasyonları ve fenolik maddelerin mikroorganizmaları inhibe etmemesi, biyolojik arıtmada üzerinde önemle durulması gereken konulardır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

### 4.2.1. Aerobik Arıtma

Aerobik mikroorganizmaların, oksijen varlığında, kirlilikleri yükseltgeyerek parçalaması temelinde dayanan aerobik arıtma, karasudaki kirlilici fraksiyonunun bozunmasını sağlar ve çıkış suyundaki toksisiteyi azaltır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Aerobik arıtmada, genellikle atıksuda küçük miktarlarda bulunan çözünmüş ve kolloidal haldeki kirlilikler giderilmektedir (İkizoğlu ve Hasakök, 2005).

Aerobik arıtma ile karasuda 24 saatte elde edilen %80 mertebesindeki KOİ giderme veriminin önemli düzeyde olduğu ifade edilmiştir (Scioli ve Vollaro, 1997). Ancak bu verimin laboratuvar koşullarında ve özel bakteri kullanımı ile gerçekleştiği belirtilmektedir. Tüketilen oksijenin suya aynı hızda verilebilmesi için, %20-25 gibi yüksek verimli difüzörler veya saf oksijen kullanılması gerekmektedir (Oktav ve Özer, 2002).

Karasuyun *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *Candida tropicalis* mikroorganizmalarıyla aerobik arıtımının gerçekleştirildiği bir çalışmada, *Geotrichum*, *Aspergillus* ve *C.tropicalis* mikroorganizmalarıyla sırasıyla, KOİ'de %55, %52.5, %62.8 ve polifenollerde ise %46.6, %44.3 ve %51.7 oranlarında giderme verimi sağlanmıştır (Fadil ve diğ., 2003).

Santrifüj ile ön arıtmadan geçen karasuyun tek hücreli maya ve mantarlarla biyolojik ayrışabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, kesikli reaktörde biyokütle kullanılarak, 35 °C sıcaklık ve pH=4.5'da karasuyun aerobik bozunması ile %86 KOİ, %70 toplam fosfor giderme verimine ulaşılmıştır (Caffaz ve diğ., 2007).

Karasuyun aerobik arıtımının laboratuvar ve pilot ölçekte denendiği bir başka çalışmada ise, fenolik madde maksimum %82-90 ve KOİ %86-91 oranlarında giderilmiştir (Tziotziou ve diğ., 2007).

Ergül ve diğ., (2009) karasuyu seyreltmeden ve nütrient eklemeyen, *Trametes versicolor* mantarını kullanarak biyolojik olarak arıtmaya çalışmışlar ve %78 oranında toplam fenollerini gidermişlerdir.

#### 4.2.2. Anaerobik Arıtma

Anaerobik mikroorganizmalarla gerçekleştirilen bu proses, hidroliz, asitojen ve metanojen olmak üzere üç ana adımdan oluşmaktadır. Anaerobik arıtma, karasu arıtımında kullanılan diğer metotlar içinde en çok kullanılan arıtmadır. Düşük enerji gereksinimine sahip olan bu metotta, az çamur üretilir ve oluşan metan gazı enerji üretiminde kullanılır (Paraskeva ve Diamadopoulou, 2006).

Zeytin karasuyunun kesikli reaktörlerle anaerobik arıtımının incelendiği bir çalışmada, anaerobik prosesler sonucunda KOİ %85-93 oranlarında giderilebilmiştir (Ergüder ve diğ., 2000).

Seyreltilmiş karasuyun yukarı akışlı çamur yatak (UASB), yukarı akışlı anaerobik filtre (UAF) ve hibrit tipi anaerobik reaktörlerde arıtılabilirliğinin araştırılması sonucunda, maksimum %89, ortalama %60-65 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Filibeli ve Büyükkamacı, 2002).

Azbar ve diğ., (2009) zeytin karasuyunun laboratuvar ölçeğinde, anaerobik biyolojik arıtımını incelemişlerdir. Deneysel çalışmalar, 0.45 ve 32 kg KOİ/m<sup>3</sup>-gün arasındaki değerlerde, 11 farklı organik yüklemeye yapılarak, 477 gün deneme süresi boyunca takip edilmiştir. Bu çalışmaların sonucunda, %50-94 KOİ, %39-80 toplam fenol, %0-54 renk, %19-87 AKM giderme verimleri elde edilmiştir.

Maksimum giderme verimini sağladıkları zaman bile, tek başına aerobik veya anaerobik prosesler deşarj kriterlerine ulaşamamaktadırlar. Bu nedenle biyolojik arıtmayla kombine edilmiş sistemler üzerine de çalışmalar yapılmaktadır.

Karasuyun arıtımı için, ozonlama, aerobik arıtma, aerobik arıtma+ozonlama ve ozonlama+ aerobik arıtma yöntemleri uygulanmış ve ozonlamada KOİ'de %17-28 oranlarında, aerobik arıtmada KOİ'de %81-88 oranlarında giderim sağlanmıştır. Birleşik halde uygulanan her iki sistemde de KOİ giderme veriminin %82 olduğu bulunmuştur (Benitez ve diğ., 1999).

Karasuyun fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra anaerobik biyolojik arıtımı Beccari ve diğ. (1999) tarafından araştırılmıştır. Fiziksel metotlarda sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon ve ultrafiltrasyon (UF) prosesleri denenmiştir. Ön arıtma olarak uygulanan UF prosesine %99.9 oleik asit, %60.2 polifenol ve %65 KOİ giderme verimleri sağlanmıştır. Kireç ile ön arıtmadan geçirilen karasuyun anaerobik ayrıştırılmasının incelendiği bir başka çalışmada da, %91 KOİ, %98 lipit ve %63 fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Beccari ve diğ., 2001).

Zeytin karasuyu ve çeşitli atıkların birlikte biyolojik olarak ayrıştırılabilirliğinin incelendiği çalışmalarda, Angelidaki ve diğ. (2002) zeytin karasuyu ve domuz gübresinin anaerobik ayrışması sonucunda %75'den fazla KOİ, %75-100 oranlarında basit fenolik bileşiklerin giderildiğini, Gizgis ve diğ. (2006) karasu ve evsel atıksuyun anaerobik ve aerobik biyolojik arıtımı ile %75-95 oranlarında AKM giderildiğini, Boukchina ve diğ. (2007) karasuyun, evsel atıksu ve evsel çamur ile arıtıldığında, %70-85 KOİ giderildiğini gözlemişlerdir.

Yüksek kirlilik içeren zeytin karasuyunun toksik etkilerini azaltmak için katalitik oksidasyon ve sonrasında biyolojik arıtma uygulayan Bressan ve diğ. (2004), oksidasyon ile %80-90 oranında, biyolojik arıtma ile %90'nın üzerinde KOİ giderimi, Khoufi ve diğ. (2007) anaerobik biyolojik arıtmadan önce uyguladıkları elektrokoagülasyon ve çökeltme ile %43 KOİ, %76.2 fenol, %75 bulanıklık, %71 AKM, %90 renk giderme verimleri elde ederken, Khoufi ve diğ. (2006) elektro-Fenton prosesi ile %65.8 oranında polifenolik bileşikleri gidermişler ve anaerobik arıtma ile atıksuyun toksisitesini %66.9 oranında düşürmüşlerdir.

Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ve aerobik biyolojik arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmalarda, Beltrán-Heredia ve diğ. (2001) Fenton prosesiyle %32 oranında KOİ, Fenton prosesinden sonra uygulanan aerobik arıtma ile %73-84 oranlarında KOİ, ozonlama ile %27 oranında KOİ, ozonlamadan sonra uygulanan aerobik biyolojik arıtmayla %70 oranında KOİ giderimi, Kotsou ve diğ. (2004) biyolojik arıtma öncesinde uyguladıkları kimyasal oksidasyon ile %41 toplam fenol, %85 basit fenolik bileşikler ve %70 oranında KOİ giderimi sağlamışlardır.

Fenton prosesi ve biyolojik arıtma ile karasuyun arıtılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, gallic asitle oluşturulan sentetik çözeltide Fenton prosesiyle %80 toplam fenol ve %40 KOİ giderimi,

kumarik asitle oluşturulan çözeltide %36 toplam fenol ve %20 KOİ giderimi elde edilmiştir. Aerobik kesikli reaktörde ise %86 KOİ ve %70 toplam fenol giderimi sağlanmıştır (Bettazzi ve diğ., 2006).

Zeytin karasuyunun arıtımında yapılan bir çalışmada, pilot ölçekte elektro-Fenton, anaerobik biyolojik arıtma ve ultrafiltrasyon kombinasyonu denenmiştir (Khoufi ve diğ., 2009). Ön arıtma olarak uygulanan anaerobik biyolojik arıtma ile 4.5 günde %75 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. Elektro-Fenton prosesi ile %50 KOİ, %95 fenolik bileşiklerin giderimi sağlanmıştır. Son arıtma olarak uygulanan ultrafiltrasyon ile toksik olmayan anaerobik atıkların ve polifenollerin tamamı giderilmiştir.

Karasuyun anaerobik biyolojik arıtmadan sonra membran prosesler denenerek artırılabilirliğinin araştırıldığı bir çalışmada, 8.9 g KOİ/L-gün organik yüklem oranı ve 3.75 gün hidrolik bekleme süresi sonunda, %72 KOİ giderme verimi elde edilmiştir. %80'e varan KOİ giderimleri <3.5 g KOİ/L-gün olan organik yüklem oranıyla sağlanmıştır. Membran prosesler sonucunda permeatın KOİ değeri 0.1 g/L bulunmuştur (Stamatelatos ve diğ., 2009).

Yapılan bir çalışmada iki farklı zeytin karasuyunda biyolojik ve ileri arıtma yöntemleri denenmiştir (Afify ve diğ., 2009). Biyolojik arıtmada *Aspergillus wentii*, *Aspergillus niger*, *Pleurotus ostreatus* gibi farklı tür mantarlar kullanılmıştır. %10 oranında seyreltilmiş karasuda *A. wentii*, *Pleurotus ostreatus* ve *A. niger* mantarlarının KOİ ve fenolik bileşikleri giderme verimleri sırasıyla, %62.2-80.9, %59.3-79.6, %40-72.9'dur. İleri arıtmada ise, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ve Fenton prosesini tannik asitle oluşturulan çözeltide denenmiştir. 40 dak. sonunda 0.55 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dozunda %74.4 oranında fenol bileşikleri giderilmiştir.

Karasuyun ön arıtma ve biyolojik arıtma yöntemleriyle arıtımına yönelik literatürde yapılan çalışmalar Tablo III'te özetlenmiştir.

**Tablo III. Karasuyun Ön Arıtma ve Biyolojik Arıtma Yöntemleriyle Arıtımı**

Uygulanan Yöntemler	Verim	Açıklama	Referans
Fiziksel Ön Arıtma+Anaerobik Arıtma	UF prosesiyle %99.9 oleik asit, %60.2 polifenol ve %65 KOİ giderimi sağlanmıştır. Ön+Anaerobik arıtmada, %64.4-85 KOİ giderilmiştir.	Sedimentasyon, santrifüj, filtrasyon, ultrafiltrasyon prosesleri denenmiştir.	Beccari ve diğ., 1999
Ozonlama, Aerobik Arıtma, Aerobik Arıtma+Ozonlama, Ozonlama+Aerobik Arıtma	Ozonlama ile %28 KOİ giderimi, aerobik arıtma ile %88 KOİ giderimi gerçekleştirilmiştir.	İki prosesin birleşik uygulaması sonucu %82 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Benitez ve diğ., 1999
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV, Fenton prosesi Foto-Fenton prosesi, Anaerobik Arıtma	İleri oksidasyon prosesleriyle %80-90 KOİ giderimi elde edilmiştir.	%90 KOİ biyolojik arıtma ile giderilmiştir.	Benitez ve diğ., 2001
Kimyasal Oksidasyon+Aerobik Arıtma	Aerobik biyolojik arıtma ile %70 KOİ ve %90 fenol giderimi sağlanmıştır.	Kimyasal oksidasyon olarak Fenton ve ozonlama kullanılmıştır.	Beltrán Heredia ve diğ., 2001
Oksidasyon+Aerobik Arıtma	Kimyasal arıtma ile %80-90, biyolojik arıtma ile %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir.	Katalitik oksidasyon ve biyolojik arıtmayı araştırmışlardır.	Bressan ve diğ., 2004
Kimyasal Oksidasyon+Aerobik Arıtma	%41 ve %85 toplam ve basit fenol, %70 oranında KOİ giderimi elde edilmiştir.	Biyolojik arıtmada <i>Aspergillus niger</i> bakterisi kullanılmıştır.	Kotsou ve diğ., 2004
İleri Oksidasyon+Aerobik Arıtma	%60 fenol ve %23 KOİ Fenton prosesiyle, %86 KOİ ve %70 fenol aerobik arıtma ile giderilmiştir.	Fenton prosesi ve biyolojik arıtma ile karasuyun artırılabilirliği araştırılmıştır.	Bettazzi ve diğ., 2006
Elektro-Fenton+Sedimentasyon+Anaerobik Arıtma	Elektro-Fenton+sedimentasyon ile %53 KOİ, %77 AKM, %78 polifenol, %92 yağ giderimi sağlanmıştır.	Toksitenin ön arıtma ile azaltılmasıyla biyolojik arıtmanın performansı artırılmıştır.	Khoufi ve diğ., 2006
Fizikoekonomik kimyasal Arıtma+Anaerobik Arıtma	Elektrokimyasal arıtma ile KOİ %43, renk %90, fenol %76, bulanıklık %75, AKM %71 oranında giderilmiştir.	Anaerobik arıtma ile %70 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Khoufi ve diğ., 2007

### 4.3. İleri Arıtma Yöntemleri

#### 4.3.1. Fotokimyasal İleri Oksidasyon Prosesleri

İleri oksidasyon prosesleri (İOP), organiklerin oksidatif olarak parçalanması için hidroksil radikallerinin (OH<sup>•</sup>) üretilmesi prensibine dayanmaktadır. Hidroksil radikali (OH<sup>•</sup>), ozon ve hidrojen peroksitten daha hızlı reaksiyona girerek, büyük ölçüde arıtma maliyetlerini ve sistem boyutunu azal-

tır. Ayrıca OH<sup>-</sup> radikali güçlü, seçici olmayan bir kimyasal oksidandır (Loraine ve Glaze, 1992). İOP'de, oksidantın oksidasyon potansiyeli ve temas süresine bağlı olarak tam mineralizasyon gerçekleşmektedir. Son yıllarda zeytin karasuyunun arıtımında oksidasyon ve ileri oksidasyon proseslerinin kullanımına ilgi her geçen gün artmaktadır (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Zeytin karasuyunun ozonlama prosesiyle arıtılabilirliğinin araştırıldığı çalışmalarda, Paraskeva ve Diamadopoulos (2006) %18-20 KOİ ve %76 fenol, Karageorgos ve diğ. (2006) %10-60 KOİ ve %50-90 fenol giderimi elde etmişlerdir.

Bettazzi ve diğ., (2007) zeytin karasuyunun arıtımında ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyonun uygulanabilirliğini araştırmışlardır. pH=12'de kireçle koagülasyonda fenolde %37 ve KOİ'de %26, pH=12'de ozonla oksidasyon sonucunda ise, fenolde %91 ve KOİ'de %19 giderme verimi elde etmişlerdir. Deneysel sonuçlarda ozonla giderilen fenolden daha düşük giderme verimine sahip Fenton prosesinde ise, KOİ gideriminin %60'a ulaştığı görülmüştür.

Karasuyun İOP'le arıtılabilirlik çalışmalarında (Kestioğlu ve diğ., 2005), asitle parçalamanın ardından uygulanan kimyasal koagülasyonda %95 KOİ ve %91 toplam fenol giderimi elde edilmiştir. İOP'de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ve O<sub>3</sub>/UV proseslerinin uygulanmasıyla ise, %99 oranında KOİ ve toplam fenol giderimi sağlanmıştır. Paraskeva ve Diamadopoulos (2006), O<sub>3</sub>/UV ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV İOP'de, %99 KOİ ve fenol giderimi sağlamışlardır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ile %95 renk ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır (Bedoui ve diğ., 2008). O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ile %80-90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Beltran ve diğ., 1999).

Karasuyun hidrojen peroksit ile oksidasyonunun incelendiği bir çalışmada, TOK gideriminin %99.6'nın üzerinde olduğu bulunmuştur (Erkonak ve diğ., 2008).

İOP'le zeytin karasuyunda bulunan 4 fenolik asidin (kafeik asit, kumarik asit, siringik ve vanilik asit) arıtımı araştırılmıştır. UV ışınlarıyla 60 dakikalık reaksiyon süresinde, 20 °C'de ve pH=9'da kafeik asit %81, kumarik asit %57, siringik %40 ve vanilik asit %23 oranında giderilmiştir. O<sub>3</sub>/UV prosesinde ise, 60 dakikalık reaksiyon süresinde ve pH=7'de kafeik asit, kumarik asit, siringik asit %100 ve vanilik asit %99 oranında giderilmiştir (Benitez ve diğ., 1997).

Karasuyun UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile arıtılabilirliği araştırıldığı çalışmada (Benitez ve diğ., 2001), yalnız UV ışınları tarafından fotokimyasal oksidasyon ile %35 KOİ giderimi elde edilmiştir. Hidroksil radikallerinin etkisiyle KOİ giderimi %41-76 oranlarına kadar artırılmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesi ile aromatik bileşiklerde %20-52 oranlarında giderim elde edilmiştir.

Eroğlu ve diğ. (2009) zeytin karasuyunun ön arıtımında, ozon ve Fenton reaktifleri ile kimyasal oksidasyon, UV ve kil ya da zeolit ile adsorpsiyonu denemişlerdir. Ozon ve Fenton reaktifleri ile kimyasal oksidasyon sonucunda, %90 renk giderimi elde etmişlerdir.

Islak hava oksidasyonu, oksidasyonda yüksek sıcaklık ve basınçta oksijen kullanılmasıdır. Karasu için sentetik evsel atıksuyla 1/10 oranında seyreltme yapılmış, 180 °C sıcaklıkta, 7 MPa basınçta, %30 KOİ ve %80 fenol giderimi gözlenmiştir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006). Karasu yüksek sıcaklık (453 K) ve basınçta (7 MPa) ıslak hava oksidasyonu ile arıtıldığı bir çalışmada (Rivas ve diğ., 2001a), atıksuyun oksidasyondan önce nötralizasyonunun KOİ'nin ayrışması için olumlu etki ettiği gözlenmiştir.

Karasuda ıslak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalitik oksidasyon ile 1 ve 3 saat reaksiyon süresi sonunda, sırasıyla %97 ve %94.5 polifenol giderimi elde edilmiştir. 3 ve 4.5 saat reaksiyon süresi sonunda da %78 ve %87 KOİ giderimleri elde edilmiştir (Giardono ve diğ., 2007). Islak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalitik oksidasyon prosesinde katalizör olarak metal organik iskelet (MOF) kullanılmış ve polifenollerde %96 giderim sağlanmıştır (De Rosa ve diğ., 2005).

Fenton prosesinde, OH<sup>-</sup> radikali üreten Fe<sup>+2</sup> iyonları ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılmaktadır. Fe<sup>+2</sup> iyonları ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> asidik koşullar altında organik maddeyi parçalamaktadır. Bu proseste demir ve hidrojen peroksit konsantrasyonu, pH ve reaksiyon süresi önemli parametrelerdir. Foto-Fenton prosesi ise, UV veya güneş ışığı ile geliştirilmiş bir procestir ve karasuda fenolik maddeleri giderebilmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Zeytin karasuyu koagülasyon ve İOP'le arıtılmaya çalışılmış, koagülant olarak çitosan kullanılmıştır (Rizzo ve diğ., 2008). İOP'de, Fenton ve foto-Fenton denenmiştir. Koagülasyonda, pH=4.3'te, 400 mg/L çitosan dozunda, TAKM'de %81 giderim verimi sağlanmıştır. Organik madde

giderimi Fenton prosesinde 1 saatte %85, foto-Fenton prosesinde ise 1 saatte %95 oranında elde edilmiştir.

Kimyasal oksidasyon denemelerinde, havalandırma, katalitik havalandırma,  $\text{KMnO}_4$ 'le oksidasyon,  $\text{HOCl}$  ile oksidasyon,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile oksidasyon ve Fenton reaktifi ile oksidasyon denemeleri yapılmıştır. Fenton prosesiyle %70 KOİ giderimi sağlanmıştır (Oktav ve Şengül, 2003).

Andreozzi ve diğ. (2008) zeytin karasuyunda santrifüj-ozonlama, santrifüj-solar foto-Fenton, santrifüj-solar foto-Fenton-ozonlama prosesleriyle, KOİ'de en yüksek %74 oranında giderme verimi elde etmişlerdir.

Karasuda Fenton prosesiyle %60 KOİ, %40 BOİ ve %100 oranında fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Vlyssides ve diğ., 2004). Fenton prosesi için optimum  $\text{pH}=2.5-3$ ,  $T=293-323$  K,  $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2}=0.2-1$  M,  $\text{C}_{\text{Fe}(3)}=0.01-0.1$  M bulunmuş ve bu şartlar altında KOİ giderimine pozitif etki edilmiştir (Rivas ve diğ., 2001b). Fenton reaksiyonlarında, Fe konsantrasyonu 0,5 mol/L ve reaksiyon süresi 4 saatten fazla olduğunda %65 KOİ giderimi elde edilmiştir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006).

Zeytin karasuyunun asitle parçalama ve polielektrolit ile ön arıtımından sonra Fenton prosesi kullanılarak arıtılabilirliği araştırılmıştır. Asitle parçalama uygulanmış atıksuda AKM %97, KOİ %73 oranında giderilmiştir. Asitle parçalanmış örneğe katyonik polielektrolit eklendikten sonra uygulanan Fenton prosesiyle, KOİ gideriminin %73'den %89'a çıktığı görülmüştür (Gömeç ve diğ., 2007).

Zeytin karasuyunun solar foto-Fenton prosesleriyle arıtılabilirliği incelendiği çalışmada ise, %85 KOİ ve %100 fenol giderme verimleri elde edilmiştir (Gernjak ve diğ., 2004).

Zeytin karasuyundaki KOİ giderimini laboratuvar ölçekli Fenton prosesi ile incelemiştir (Lucas ve Peres, 2009).  $\text{pH}=3.5$ 'da,  $30$  °C sıcaklıkta,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} = 15$  M oranında,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOİ} = 1.75$  ağırlık oranında, %70 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir. Doğruel ve diğ. (2009) ise, KOİ=40.000 mg/L, TOK=13500 mg/L ve fenol=1670 mg/L olan karasuda Fenton oksidasyonu ile  $\text{pH}=3.0-4.6$ 'da, %46-63 fenol, %40-50 KOİ giderme verimi sağlamışlardır. Marco ve Peres (2009) ise, Fenton prosesi ile  $\text{pH}=3.5$  ve  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}=15$  oranında %96,8 KOİ giderimi, Fenton sonrası kireçle nötralizasyon işlemi sonucunda da, %99.3 KOİ giderme verimi elde etmişlerdir.

#### 4.3.2. Elektrokimyasal Yöntemler

Elektrokimyasal yöntemler, redoks yöntemleridir. Bu proseslerde sıvı ortamdan elektriksel akım geçirilmekte ve elektrolitlerde oluşan hidrojen ve oksijen gazları kolloidlere yapışarak bunları sıvı yüzeyine doğru çıkarmaktadır. Yüzeyde toplanan kolloidler ise sıyrıcılar tarafından alınmaktadır. Bu yöntemlerin dezavantajı, çok pahalı olmalarıdır. Elektrokimyasal yöntemler, zeytin karasuyundan toksik bileşiklerin giderilmesi için, ön arıtım olarak kullanılabilirler (İkizoğlu ve Haskök, 2005; İnan ve diğ., 2002).

Zeytin karasuyunun elektroFenton prosesiyle gideriminin araştırıldığı bir çalışmada, fenolik bileşiklerde %78 oranında giderme verimi elde edilmiştir (Khoufi ve diğ., 2004).

Zeytin karasuyunda iletken elmas elektrooksidasyonu (Conductive Diamond Electrooxidation), ozonlama ve Fenton proseslerinin denendiği çalışmada, CDEO ile KOİ ve TOK tamamen giderilmiş, ozonlama ve Fenton oksidasyonu ile %70 oranında KOİ giderimi sağlanmıştır (Canizares ve diğ., 2007).

Karasu seyreltikten sonra elektroliz yönteminin uygulandığı bir çalışmada, bir saatten az bir süre içinde %90 TOK giderimi ve %99 fenol giderimi sağlanmıştır (Oktav ve Özer, 2002).

Karasuyun elektrokimyasal yöntemle arıtıldığı çalışmalarda, Titanyum-Platinyum'un anot, paslanmaz çeliğin katot olarak kullanıldığı bir yöntemde, 1 ve 10 saat süre ile elektroliz yapılmış, sırasıyla %41-93 KOİ, %20-80.4 TOK, %50-99.4 toplam fenol giderimi sağlanmıştır (Israilides ve diğ., 1999; Şengül ve diğ., 2002). Titanyum-Tantal-Platinyum-İridyum'un anot olarak kullanıldığı bir başka çalışmada, 8 saatlik sürede KOİ'de %71 oranında giderim gözlenmiştir (Giannis ve diğ., 2007). Titanyum-Tantal-Platinyum-İridyum anotlarıyla kısa arıtma süresinde fenollerin tamamının giderildiği, uzun arıtma süresinde KOİ'nin %40 oranında giderildiği bulunmuştur (Gotsi ve diğ., 2005).

Karasuyun elektrokimyasal yöntemler uygulanarak arıtıldığı çalışmalarda (Tezcan Ün ve diğ., 2006), kimyasal olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve PAC, elektrot olarak da demir ve alüminyum kullanılmıştır. KOİ giderim verimi %62-86, yağ-gres ve bulanıklık verimleri %100 oranlarında elde edilmiştir. Laboratuvar



ölçekli elektrokimyasal deneylerde, başlangıç KOİ konsantrasyonu 41000 mg/L'den %99.6 giderme verimiyle 167 mg/L'ye indirilmiş, %99.54 yağ-gres, %100 fenol ve %99.85 bulanıklık giderme verimleri sağlanmıştır (Tezcan Ün ve diğ., 2008).

Elektrokimyasal yöntem uygulanarak karasuyun arıtılabilirliğinin incelendiği çalışmada, %51 KOİ, %95 renk giderme verimlerinin olduğu gözlenmiştir (İnan ve diğ., 2002).

Karasuyun Al ve Fe elektrotları kullanılarak elektrokoagülasyon tekniği ile arıtıldığı bir çalışmada, Fe elektrodu kullanıldığında lignin, fenol, KOİ ve renk giderimlerinin sırasıyla %55, %80, %65 ve %80 oranlarında, Al elektodu kullanıldığında ise, %49, %70, %35 ve %90 oranlarında olduğu bulunmuştur (Uğurlu ve diğ., 2006). Alüminyum elektrotları ile %76 KOİ, %91 fenol ve %95 renk Adhoum ve Monser (2004), alüminyum elektrotları ile %52 KOİ, demir elektrotları ile %42 KOİ giderim verimleri elde edilmiştir (İnan ve diğ., 2004).

Zeytin karasuyunun arıtımında elektrokimyasal oksidasyonun uygulanabilirliği, 1300 mg/L KOİ değerine sahip olan karasuda denenmiştir. Karasuyun oksidasyonu Ti/IrO<sub>2</sub> anod kullanılarak 80 °C sıcaklıkta ve 5 mM NaCl varlığında gerçekleştirilmiştir. Bu prosesle KOİ %30, renk ve fenoller ise tamamen giderilmiştir (Chatzisyneon ve diğ., 2009).

#### 4.3.3. Adsorpsiyon Yöntemi

Adsorpsiyon bir ara yüzey üzerinde çözeltide çözünmüş olan maddelerin toplanması işlemidir. Günümüzde yüzey yapılarına, kimyasal özelliklerine, göre farklı adsorbanlar kullanılmaktadır. En yaygınları aktif karbon olmakla beraber, doğal zeolit, bentonit, kil, montmorillonittir (Stokes ve Evans, 1997).

Karasu ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, hazırlanan aktif killer farklı oranlarda 50 ml karasu örneklerine katılmış ve 4 saatlik deneme süresi sonucunda %81 fenol ve %71 KOİ giderimi elde edilmiştir (Al Malah ve diğ., 2000).

Çöktürme, santrifüj ve filtrasyonla ön arıtımı yapılan karasuya aktif karbonla adsorpsiyon uygulanmıştır. Maksimum adsorplama kapasitesi 4 saatten az bir sürede elde edilmiş ve aktif karbon konsantrasyonu 24 g/L'de maksimum fenol giderimi %94, organik madde giderimi %83 oranında sağlanmıştır (Azzam ve diğ., 2004).

Zeytin karasuyunu arıtmak için kireçle çökeltme, pilot ölçekli membran filtrasyonu ve aktif karbonla adsorpsiyon prosesleri araştırılmıştır. Kireçle çökeltme işlemiyle %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderme verimleri elde edilmiş, ancak AKM değerinde artış gözlenmiştir. Kireçle çökeltme ve aktif karbon ile adsorpsiyon proseslerinde toplam organiklerin ve fenollerin maksimum giderimleri sırasıyla, %99.7 ve %80 oranlarında elde edilmiştir (El-Shafey ve diğ., 2007).

#### 4.3.4. Membran Prosesi

Membran prosesler, atıksu arıtımında son 30 yıldır popüler olarak kullanılan umut vadeden bir teknolojidir. Düşük alana ihtiyaç duyan membran proseslerde, kimyasal madde kullanılmamaktadır. Bu sistemde atıksu permeat ve konsantrat olmak üzere iki faza ayrılır. Konsantrat, yakma ya da katı atık depolama alanına gönderilerek bertaraf edilebilir (Azbar ve diğ., 2004; Oktav Akdemir ve Özer, 2008). Membran proseslerin en önemli dezavantajı ekonomik olmamalarıdır (Paraskeva ve diğ., 2007).

Zeytin karasuyunda fiziksel ve kimyasal ön arıtmadan sonra mikrofiltrasyon (MF) prosesi uygulanmıştır. Fiziksel+MF ile KOİ %48, TOK %55.6, AKM %85, yağ ve gres %75 oranında giderilmiştir. Kimyasal+MF ile atıksudaki AKM %98, TOK %75.4, KOİ %74.2 ve yağ-gres %94 oranında giderilmiştir (Oktav Akdemir ve Özer, 2006).

Ultrafiltrasyon (UF)+nanofiltrasyon (NF), UF+ters osmoz (TO) proseslerinin uygulanmasıyla Paraskeva ve diğ., (2007) tarafından karasu arıtmaya çalışılmıştır. UF prosesi sonucunda yüksek molekül ağırlıklı askıda katı maddeler ayrılmıştır. Karasudaki mevcut fenoller ise NF ile %95 oranında giderilmiştir. Karasuyun arıtımında en yüksek verime UF+TO ile ulaşılmıştır

Karasuyun UF ile arıtılmasının araştırıldığı bir çalışmada, pilot ölçekli deneysel bir düzenek oluşturularak, polimerik ve seramik olmak üzere iki değişik membran türü denenmiştir (Mameri ve

diğ., 2000). Polimerik membrandaki KOİ giderme verimi %85-90 seviyelerinde gerçekleşirken, seramik membranda %50 oranında elde edilmiştir.

Karasuyun arıtımı için UF prosesinin kullanıldığı bir başka çalışmada, filtrasyon deneyleri ön arıtma olmadan direkt ham atıksuya uygulanmış ve %89.5 KOİ giderme verimi sağlanmıştır (Oktav Akdemir ve Özer, 2008). Filtrasyon deneylerinden önce ön arıtma olarak santrifüj denenmiş ve %90 KOİ giderme verimi elde edilmiştir (Turano ve diğ., 2002). UF sistemi ile %94 oranında KOİ giderimi elde edilmiş ve UF+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV prosesiyle de KOİ değeri 52 mg/L'ye ve TOK değeri 17 mg/L'ye indirilmiştir (Drouiche ve diğ., 2004).

Karasuyun ön arıtma ve ileri arıtma yöntemleriyle arıtımına yönelik yapılan çalışmalar Tablo IV'te özetlenmiştir.

**Tablo IV. Karasuyun Ön Arıtma ve İleri Arıtma Yöntemleriyle Arıtımı**

Uygulanan Yöntemler	Verim	Açıklama	Referans
Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Asitle parçalama ile %38 KOİ giderimi, kireç ile %13 KOİ giderimi sağlanmıştır. %70 KOİ giderimi H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /FeSO <sub>4</sub> =0.5 mg/L dozunda Fenton prosesiyle elde edilmiştir.	Kimyasal arıtma işlemlerinden asitle parçalamada pH=2'de, kireçle koagülasyonda pH= 10'da çalışılmıştır.	Oktav ve diğ., 2003
Ultrafiltrasyon+UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	UF prosesiyle %94 KOİ giderimi, UF+UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi ile KOİ değeri 52 mg/L'ye ve TOK değeri 17 mg/L'ye indirilmiştir.	UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> prosesi 190-350 nm'de, 100 mmol dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> dozunda denenmiştir.	Drouiche ve diğ., 2004
Kimyasal Koagülasyon+ Çökeltme+ Fenton Oksidasyonu	Fenton prosesiyle %60 KOİ, %40 BOİ ve %100 fenol giderimi elde edilmiştir.	pH=2.5'da 120 dak. KOİ 80250 mg/L'den 30000 mg/L'ye indirilmiştir.	Vlyssides ve diğ., 2004
Santrifüj+Çöktürme+ Filtrasyon+ Adsorpsiyon	%83 KOİ, %94 fenol giderimleri adsorpsiyon ile elde edilmiştir.	Adsorpsiyonda 24 g/L aktif karbon kullanılarak 4 saatten daha az deneme yapılmıştır.	Azzam ve diğ., 2004
Fizikokimyasal Arıtma+ İleri Oksidasyon Prosesleri	Asitle parçalama ile %38 KOİ, Kimyasal arıtmada %95 KOİ, ileri oksidasyonun iki yönteminde de pH=2-9'da H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =500 mg/L dozunda %99 KOİ giderimi sağlanmıştır.	Fizikokimyasal arıtmada asitle parçalama ve kimyasal koagülasyon yapılmıştır. İleri oksidasyon prosesinde H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV ve O <sub>3</sub> /UV denenmiştir.	Kestioğlu ve diğ., 2005
Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Kimyasal arıtmada %40 KOİ, %80 fenol giderilmiş, %60KOİ giderimi Fentonla sağlanmıştır.	Kimyasal arıtmada kireç, demir, magnezyum ve alüminyum tuzları ve anyonik, katyonik polielektrolit kullanılmıştır.	Ginos ve diğ., 2006
Fiziksel ve Kimyasal Arıtma+ Mikrofiltrasyon	Fiziksel arıtmada %35KOİ, kimyasal arıtmada %49KOİ, fiz. arıtma+MF ile %48KOİ, kim.arıtma+MF %74KOİ giderimi elde edilmiştir.	Fiziksel ve kimyasal arıtmalardan sonra ayrı ayrı MF prosesi uygulanmış ve en iyi verim kimyasal arıtmadan sonra uygulanan MF prosesinden sağlanmıştır.	Oktav Akdemir ve Özer, 2006
Fiziksel Arıtma+İleri Oksidasyon Prosesleri	Kireç ile koagülasyon sonucu fenol %37, KOİ %26 giderilmiş, ozonlama ile %91 fenol, %19 KOİ giderilmiş ve Fenton prosesi ile %60 KOİ giderilmiştir.	Karasuyun arıtımında ozonlama, Fenton prosesi ve kireçle koagülasyonun uygulanabilirliği araştırılmıştır.	Bettazzi ve diğ., 2007
Asitle parçalama+Kimyasal Arıtma+ Fenton Prosesi	Asitle parçalama+kimyasal arıtma ile %73 KOİ, Fenton prosesi ile pH=3'de Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =1 oranında %89 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Kimyasal arıtmada 5 ppm anyonik ve 10 ppm katyonik polielektrolit kullanılmıştır. Katyonik polielektrolit kullanılan suya Fenton prosesi uygulanmıştır.	Gömeç ve diğ., 2007
Kireçle Çökeltme+ Filtrasyon+ Adsorpsiyon	Kireçle çökeltme ile %71 fenol, %39 KOİ, %88 BOİ giderimi, adsorpsiyon prosesiyle toplam organiklerin ve fenollerin giderimleri sırasıyla %99.7 ve %80'dir.	Karasuyu arıtmak için kireçle çökeltme, membran ve aktif karbon ile adsorpsiyon prosesi araştırılmıştır.	El Shafey ve diğ., 2007
Koagülasyon+Süzme+ Filtrasyon+ Adsorpsiyon	pH=5'te, T=32 °C'de, 6 saatlik UV ışınları altında, 2.75 g H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /g KOİ/L şartlarında %95 renk ve %90 KOİ giderimi sağlanmıştır.	UV ışınları altında H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 'nin bozunmasıyla oluşan hidroksil radikalleri, karasudaki organik maddeleri gidermede başarılı olmuştur.	Bedoui ve diğ., 2008
Koagülasyon+İleri Oksidasyon	Koagülasyonda, pH=4.3 ve 400 mg/L çitosan dozunda TAKM'de %81, Fenton prosesiyle 2 saatte %85 KOİ, foto-Fenton prosesiyle 1 saatte %95 KOİ giderimi elde edilmiştir.	Koagülant olarak çitosan kullanılmıştır. İleri oksidasyon proseslerinde fotokataliz, Fenton ve foto-Fentonu denemişlerdir.	Rizzo ve diğ., 2008
Elektrokimyasal oksidasyon	%30 KOİ giderimi, %100 renk ve fenol giderimi elde edilmiştir.	T=80 °C'ta, Ti/IrO <sub>2</sub> anod ve 5 mM NaCl kullanılmıştır.	Chatzisyemon ve diğ., 2009

Zeytin karasuyunun arıtımında kullanılan yöntemlerle elde edilen giderme verimleri Tablo V'te özet halinde verilmiştir.

**Tablo V. Zeytin Karasuyunun Arıtımında Kullanılan Yöntemlerle Elde Edilen Giderme Verimleri (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006)**

Arıtma Yöntemleri	Giderme Verimleri	Önerilen Teknolojiler
Fizikokimyasal Arıtma	%30-50 KOİ	Santrifüj, Filtrasyon, Koagülasyon/flokülasyon, Adsorpsiyon
Anaerobik Arıtma	%60-80 KOİ ( $\Theta=2-5$ gün)	Seyreltme, pH ayarı, nutrient ilavesi
Fizikokimyasal ön arıtma+ Anaerobik Arıtma	%50-70 KOİ, > %90 fenol	Ön Arıtma: Filtrasyon, Koagülasyon, GAC Adsorpsiyonu, Ozonlama
Aerobik+Anaerobik Arıtma	%40-60 KOİ, %60-90 fenol, toksisite giderimi	Aerobik mikroorganizmalarla ön arıtma
Aerobik Arıtma	%58-84 KOİ	Aktif çamur ve yapay sulak alan teknolojileri
Kombine biyolojik arıtma	%90 KOİ, %90 fenol	2-3 kademeli arıtma yöntemi
Anaerobik arıtma+atık arıtımı	%75-90 KOİ	Çeşitli atıklarla (domuz gübresi, evsel atıksu, evsel çamur, mezbaha atıkları) biyolojik arıtma
Oksidasyon ve İOP	%40-99 KOİ	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Islak hava oksidasyonu, Fenton oksidasyonu, Elektrokimyasal oksidasyon
Kombine prosesler	%80-99 KOİ	Oksidasyon/biyolojik arıtma kombinasyonu, membran prosesler

## 5. SONUÇ

Karasuyun arıtılması, zararsız hale getirilmesi veya faydalı ürün eldesinde kullanılması konuları uzun zamandan beri araştırma konusudur. Bu konuda hem ülkemizde hem de dünyada birçok arıtılabilirlik çalışması yapılmaktadır. Literatürde yapılan çalışmaların sonuçlarına göre, karasuyun özellikle çok yüksek organik kirlilik içermesi nedeniyle, arıtımı ve yararlı kullanımına yönelik değişik seçenekler ile ilgili sorunun kısmi çözümüne ulaşıldığı görülmektedir. Ancak, hem ekonomik hem de karasu sorununun nihai çözümü için uygun bir arıtma teknolojisi henüz geliştirilememiştir.

Zeytinyağı üretimi yapan işletmelerin küçük ölçekli ve dağınık olması, 3-4 ay gibi kısa süreli bir üretim sezonu nedeniyle, yönetmelikte belirtilen deşarj kriterlerinin günümüzde bilinen arıtma yöntemleriyle ekonomik ve pratik olarak uygulanması çok zordur. Küçük ölçekli zeytinyağı işletmeleri için, kireçle ön arıtma ve buharlaştırma prosesleri karasuyun arıtımında yaygın olarak kullanılan ucuz yöntemlerdir. Ancak bu prosesler karasuyun arıtımını istenilen ölçüde sağlayamamaktadır (Mantzavinos ve Kalogerakis, 2005).

Karasuyun arıtımında farklı teknolojiler araştırılmakta ve denenmektedir. Araştırmacıların yoğunlaştığı teknolojiler aerobik ve anaerobik biyolojik arıtma, kimyasal arıtma ve ileri arıtma yöntemlerinin yalnız ve birlikte uygulamaları olarak sıralanabilir. Yalnız uygulanan biyolojik ve kimyasal arıtma, yoğun kirlilik yüküne sahip zeytin karasuyunu istenilen ölçüde arıtamamaktadır. Kimyasal arıtma, organik kirlilikleri gidermede çok verimli olmamasına rağmen, biyolojik arıtmadan sonra kullanılırsa kalıcı kirlleticilerle askıda katı maddelerin gideriminde etkilidir. Karasuyun fizikokimyasal metotlarla arıtımında %30-50 oranında KOİ giderimi gerçekleşmektedir (Tablo V). Karasuyun aerobik biyolojik arıtımında %58-84 oranında KOİ giderilirken, prosesin yüksek enerji ve nütrient tüketimi, çamur miktarının ve yatırım maliyetinin fazla olması gibi nedenler, bu prosesin kullanımını sınırlandırmaktadır. Enerji ve kimyasal madde tüketimi düşük, biyolojik çamur üretimi az olan anaerobik biyolojik arıtmada %60-80 oranında KOİ giderilmektedir. Ancak yüksek toksisite, düşük biyolojik parçalanabilirlik, yüksek konsantrasyondaki aromatik bileşikler içeren karasuyun, aerobik ve anaerobik olarak arıtımı zordur (İnan, ve diğ., 2002). Kombine biyolojik arıtmada ise, %90 KOİ ve %90 fenol giderimi sağlanmaktadır (Tablo V).

Karasuyun ön arıtımından sonra uygulanacak ileri arıtma yöntemleriyle yüksek arıtma verimlerine ulaşılmakta, ancak işletme maliyetlerinin fazla olması sebebiyle ekonomik olarak sürdürülebilir olmadığı görülmektedir.

Karasuyun kısmi çözümü için, İtalya, İspanya ve Yunanistan gibi Akdeniz zeytinyağı üreticisi ülkelerin de kendi şartlarına özgü değişik yöntemler üzerinde araştırma çalışmaları yapılmakta ve bunların büyük çoğunluğu uygulamaya konulmaktadır. Karasu sorununun çözüme ulaştırılması için, iyi tasarlanmış birkaç kademedeki oluşan arıtma alternatiflerinin karasuyun arıtımında uygulanması ve bu alternatiflerin geliştirilmesi ile ilgili araştırma çalışmalarının yapılmasına daha fazla önem verilmelidir. Aynı zamanda bu atıksuları değerli ürünlere dönüşebilecek ekonomik kaynaklar olarak da düşünmek gerekmektedir.

Karasuyun içerdiği bitki besin elementleri ve organik madde nedeniyle, tarımda sıvı ve katı gübre olarak kullanılması mümkün olmaktadır. Bazı ülkelerde karasu araziye bitki yokken verilmekte ve ekim için belli bir sürenin geçmesi gerekmekte iken, bazı ülkelerde çeşitli topraklara karasu ilavesinin olumlu etkide bulunmaktadır.

Sonuç olarak zeytin karasuyunun arıtımı, tek bir arıtma teknolojisiyle mümkün olmamaktadır. Karasuyun kısa vadede çevre etkilerini en aza indirmek için, ön arıtmadan sonra kullanılacak lagün sistemlerinin uygun olacağı düşünülmektedir. Ancak, ülkemizdeki çevresel kanunlarda bu yöntem için gerekli düzenlemelerin yapılması gerekmektedir. Bu konuda akademik çevrelere, bakanlıkla sanayiciler arasında arabulucu olması açısından büyük iş düşmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

1. Adhoum, N., Monser, L. (2004) Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation, *Chemical Engineering and Processing*, 43, 128-1287.
2. Afify, A.S, Mahmoud, M.A., Emara, H.A., Abdelkreem, Khadega I. (2009) Phenolic compounds and COD removal from olive mill wastewater by chemical and biological procedures, *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(2), 1087-1095.
3. 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.
4. Aktaş, E., Imre, S., Ersoy, L. (2001) Characterization and lime treatment of olive oil mill wastewater, *Water Research*, 35(9), 2336-2340.
5. 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.
6. Androzzzi, R., Longo, G., Majone, M., Modesti, G., (1998) Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): Study of ozonation coupled with anaerobic digestion, *Water Research*, 32 (8), 2357-2364
7. Androzzzi, 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.
8. Angelidaki, I., Ahring, B.K., Deng, H., Schmidt, J.E. (2002) Anaerobic digestion of olive oil mill effluents together with swine manure in UASB reactors, *Water Science and Technology*, 45(10), 213-218.
9. Anonim (2004) *Su Kirliliği Kontrol Yönetmeliği*. 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı resmi gazete, çevre ve orman bakanlığı, Ankara.
10. Azbar, N., Bayram, A., Filibeli, A., Muezzinoglu, A., Sengul, F., Ozer, A. (2004) A review of waste management options in olive oil production, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34, 209-247.
11. Azbar, N., Tutuk, F., Keskin, T. (2009) Biodegradation performance of an anaerobic hybrid reactor treating olive mill effluent under various organic loading rates, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(6), 690-698.
12. 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.

13. Beccari, M., Majone, M., Riccardi, C., Savarese, F., Torrasi, 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.
14. Beccari, M., Majone, M., Petrangeli Papini, M., Torrasi, L. (2001) Enhancement of anaerobic treatability of olive oil mill effluents by addition of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and bentonite without intermediate solid/liquid separation, *Water Science and Technology*, 43(11), 275-282.
15. Bedoui, A., Sindi, K., Bensalah, N. (2008) Treatment of refractory organics contained in actual agro-industrial wastewaters by  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ , *Research Article*, 36(4), 373-379.
16. Beltran, F.J., Garcia-Araya, J.F., Frades, J., Alvarez, P., Gimeno, O. (1999) Effects of single and combined ozonation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  or UV radiation the chemical degradation and biodegradability of debittering table olive industrial wastewaters, *Water Research*, 33(3), 723-732.
17. Beltrán-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.
18. Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Acero, J.L., Pinilla, M.N. (1997) Simultaneous photodegradation and ozonation plus UV radiation of phenolic acids. Major pollutants in agro-industrial wastewaters, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 70, 253-260.
19. Benitez, F.J., Beltran-Heredia, J., Torregrosa, J., Acero, J.L. (1999) Treatment of olive mill wastewaters by ozonation, aerobic degradation and the combination of both treatments, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 74, 639-646.
20. 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.
21. 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.
22. 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.
23. Boukchina, R., Choi, E., Kim, S., Yu, Y.B., Cheung, Y.J. (2007) Strategy for olive mill wastewater treatment and reuse with a sewage plant in an arid region, *Water Science & Technology*, 55(10), 71-78.
24. Bressan, M., Liberatore, L., D'alessandro, N., Tonucci, L., Belli, C., Ranali, G. (2004) Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 1228-1233.
25. Caffaz, S., Caretti, C., Morelli, M., Lubello, C., Azzari, E. (2007) Olive mill wastewater biological treatment by fungi biomass, *Water Science & Technology*, 55(10), 89-97.
26. Canizares, P., Lobato, J., Paz, R., Rodrigo, M.A., Saez, C. (2007) Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater, *Chemosphere*, 67, 832-838.
27. 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  $\text{Ti}/\text{IrO}_2$  anode, *Journal of Hazardous Materials*, xxx, xxx-xxx.
28. De Rosa, S., Giordano, G., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A., Tripicchio, F. (2005) Chemical pretreatment of olive oil mill wastewater using a metal-organic framework catalyst, *J. Agric. Food Chem.*, 53, 8306-8309.
29. Drouiche, M., Le Mignot, V., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., Pauss, A., Mameri, N. (2004) A compact process for the treatment of olive mill wastewater by combining UF and  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  techniques, *Desalination*, 169, 81-88.
30. 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, *Water Research*, xxx, 1-10.
31. 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.
32. Ergüder, T.H., Güven, E., Demirer, G.N. (2000) Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors, *Process Biochemistry*, 36, 243-248.
33. Erkonak, H., Söğüt, O.O., Akgün, M. (2008) Treatment of olive mill wastewater by supercritical water oxidation, *J. of Supercritical Fluids*, 46, 142-148.

34. Eroğlu, E., 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.
35. Ergül, F.E., Sargin, S., Öngen, G., Sukan, F.V. (2009) Dephenolisation of olive mill wastewater using adapted *Trametes versicolor*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 63(1), 1-6.
36. Fadil, K., Chahlaoui, A., Ouahbi, A., Zaida, A., Borja, R. (2003) Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 51, 37-41.
37. Filibeli, A. Büyükkamacı, N. (2002) Karasuyun anaerobik biyolojik yöntemlerle arıtılabilirliğinin değerlendirilmesi, *1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı*, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, Bildiriler Kitabı, 67-76.
38. 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 TiO<sub>2</sub> photocatalysis and solar photo-fenton, *Solar Energy*, 77, 567-572.
39. Giannis, A., Kalaitzakis, M., Diamadopoulos, E. (2007) Electrochemical treatment of olive mill wastewater, *J Chem Technol Biotechnol*, 82, 663-671.
40. Giardono, G., Perathoner, S., Centi, G., De Rosa, S., Granato, T., Katovic, A., Siciliano, A., Tagarelli, A., Tripicchio, F. (2007) Wet H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> catalytic oxidation of olive oil mill wastewaters using Cu-zeolite and Cu-pillared clay catalysts, *Catalysis Today*, 124, 240-246.
41. Ginos, A., Manios, T., Mantzavinos, D. (2006) Treatment of olive mill Effluents by coagulation-flocculation-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and effect on phytotoxicity, *Journal of Hazardous Materials*, B133, 135-142.
42. Gizgis, N., Georgiou, M., Diamadopoulos, E. (2006) Sequential anaerobic/aerobic biological treatment of olive mill wastewater and municipal wastewater, *J. Chem Technol Biotechnol.*, 81, 1563-1569.
43. Gotsi, M., Kalogerakisa, N., Psillakisa, E., Samaras, P., Mantzavinos, D. (2005) Electrochemical oxidation of olive oil mill wastewaters, *Water Research*, 39, 4177-4187.
44. Gömeç, Ç.Y., Erdim, E., Turan, I., Aydın, A.F., Ozturk, I. (2007) Advanced oxidation treatment of physico-chemically pre-treated olive mill industry effluent, *Journal of Environmental Science and Health Part B*, 42(6), 741-747.
45. Israilides, C.J., Vlyssides Mourafeti, V.N., Karvouni, G. (1999) Olive oil wastewater treatment with the use of an electrolysis system, *Bioresource Technology*, 61(2), 163-170.
46. İkizoğlu, E., Haskök, S. (2005) Zeytin karasuyunun fiziksel, kimyasal ve ileri oksidasyon yöntemleri ile arıtımı, *Su ve Çevre Teknolojileri Dergisi*, Sayı 4, 36-40.
47. İnan, H., Şimşek, H., Karpuzcu, M., Dimoglo, A. (2002) Elektrokimyasal yöntemler ile zeytinyağı endüstrisi karasuyunun arıtılabilirliği, *1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı*, Zeytinli/Edremit-Balıkesir, Bildiriler Kitabı, 97-107.
48. İnan, H., Dimoglo, A., Şimşek, H., Karpuzcu, M., (2004) Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation, *Separation and Purification Technology*, 36, 23-31.
49. Karageorgos, P., Coz, A., Charalabaki, M., Kalogerakis, N., P Xekoukoulotakis, N., Mantzavinos, D. (2006) Ozonation of weathered olive mill wastewaters, *J Chem Technol Biotechnol*, 81, 1570-1576.
50. Kestioğlu, K., (2001) *Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisi Boyutlandırma Kriterleri*, Vipaş AŞ., ISBN 975-564-114-9.
51. 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.
52. Khoufi, S., Aouissaoui, H., Penninckx, M., Sayadi, S. (2004) Application of electro-fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds, *Water Science and Technology*, 49(4), 97-102.
53. 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.
54. Khoufi, S., Feki, F., Sayadi, S. (2007) Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes, *Journal of Hazardous Materials*, 142, 58-67.
55. Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S. (2009) Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, 643-650.
56. Kocaer, F.O., Uçaroğlu, S., Başkaya, H.S. (2004) Karasuyun arazide arıtım yöntemiyle bertarafı, *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi*, 9(2), 69-77.

57. 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.
58. Lolos, G., Skardilis, A., Parissaki, G. (1994) Polluting characteristics and lime precipitation of olive mill wastewater, *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Environmental Science and Engineering*, 29(7), 1349-1356.
59. Loraine, G.A., W.H. Glaze, (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, USA.
60. Lucas, M.S., Peres, J.A. (2009) Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1253-1259.
61. 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.
62. Mantzavinos, D., Kalogerakis, N. (2005) Treatment of olive mill effluents part I. organic matter degradation by chemical and biological processes—an overview, *Environment International*, 31, 289-295.
63. Marco, S.L., Peres, J.A. (2009) Treatment of olive mill wastewater by a combined process: Fenton's reagent and chemical coagulation, *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 44 (2), 198-205.
64. Masghouni, M., Hassairi, M. (2000) Energy applications of olive-oil industry by-products:I. the exhaust food cake, *Biomass and Bioenergy*, 18, 257-262.
65. Meyssami, B., Kasaeian, A.B. (2005) Use of coagulants in treatment of olive oil wastewater model solutions by induced air flotation, *Bioresource Technology*, 96, 303-307.
66. Nergiz, C. (2000) Zeytinyağı teknolojisi oluşturan sistemleri fenolik bileşikler yönünden karşılaştırılması, *Türkiye 1. Zeytincilik Sempozyumu*, Bursa, Bildiriler Kitabı, 227-235.
67. 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.
68. Oktav, E., Şengül, F. (2003) Zeytinyağı üretimi atıksularının distilasyon yöntemiyle arıtımı, *SKKD*, 13(3), 8-17.
69. Oktav, E., Ç.Çatalkaya, E., Şengül, F. (2003) Zeytinyağı endüstrisi atıksularının kimyasal yöntemlerle arıtımı, *DEÜ Mühendislik Fakültesi Fen ve Mühendislik Dergisi*, 5(3), 11-21.
70. 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.
71. 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.
72. Paraskeva, P., Diamadopoulos, E. (2006) Review technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 81, 1475-1485.
73. Paraskeva, C.A., Papadakisa, V.G., Tsarouchia, E., Kanellopoulou, D.G., Koutsoukos, P.G. (2007) Membrane processing for olive mill wastewater fractionation, *Desalination*, 213, 218-229.
74. Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Acedo B. (2001a) Wet air oxidation of wastewater from olive oil mills, *Chem. Eng. Technol.* 24(4), 415-421.
75. Rivas, F.J., Beltra'n, F.J., Gimeno, O., Frades, J. (2001b) Treatment of olive oil mill wastewater by fenton's reagent, *J. Agric. Food Chem.*, 49, 1873-1880.
76. 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.
77. Samsunlu, A., Tünay, O., Öztürk, İ., Alp, K. (1998) Zeytinyağı üretimi atıksularının karakterizasyonu ve arıtılabilirliği, *6. Endüstriyel Kirlenme Sempozyumu*. İTÜ İstanbul, Bildiriler Kitabı, 93-99.
78. Sarika, R., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D. (2005) Treatment of olive mill effluents Part II. Complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes, *Environment International*, 31, 297-304.
79. Scioli, C., Vollaro, L. (1997) The use of yarrowia lipolytica to reduce pollution in olive mill wastewaters, *Water Research*, 31(10), 2520-2524.
80. Stamatelatos, K., Kopsahelis, A., Blika, P.S., Paraskeva, C.A., Lyberatos, G. (2009) Anaerobic digestion of olive mill wastewater in a periodic anaerobic baffled reactor (PABR) followed by further effluent purification via membrane separation Technologies, *Society of Chemical Industry*, 84(6), 909-917.
81. Stokes, S.R., Evans, F.D.(1997). *Fundamentals of interfacial engineering*, WileyVCH.

82. Şengül, F., Oktav, E., Çokay Çatalkaya, E. (2002) Zeytinyağı üretim prosesine bağlı olarak oluşan karasuyun kirlilik karakteristikleri ve arıtım teknolojileri, *1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı*, Balıkesir, 35-49.
83. Tezcan Ün, Ü., Uğur, S., Koparal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü. (2006) Electrocoagulation of olive mill wastewaters, *Separation and Purification Technology*, 52, 136-141.
84. Tezcan Ün, Ü., Altay, Ü., Koparal, A.S., Bakır Öğütveren, Ü. (2008) Complete treatment of olive mill wastewaters by electrooxidation, *Chemical Engineering Journal*, 139, 445-452.
85. Tsonis, S.P., Tsola, V.P., Grigoropoulos, S.G. (1989) Systematic characterization and chemical treatment of olive mill wastewater, *Toxicology and Environmental Chemistry*, 20(1), 437-457.
86. Turano, E., Curcio, S., De Paola, M.G., Calabrò, V., Iorio, G. (2002) An integrated centrifugation-ultrafiltration system in the treatment of olive mill wastewater, *Journal of Membrane Science*, 209, 519-531.
87. 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.
88. 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.
89. Vlyssides, G. A., Bouranis, D.L., Loizidou, M., Karvouni, G. (1996) Study of demonstration plant for co-composting of olive-oil-processing wastewater and solid residue, *Bioresource Technology*, 56, 187-193.
90. 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.
91. Zouari, N. (1998) Olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion, *J. Chemical Technology Biotechnology*, 73, 297-303.

Makale 06.07.2009 tarihinde alınmış, 24.08.2009 tarihinde düzeltilmiş, 23.09.2009 tarihinde kabul edilmiştir. İletişim Yazarı: M. Y. Kılıç (myalili@uludag.edu.tr).