

Sonikasyonla Zeytinaltı Atıksuyundan Fenolik, Aromatik ve Toksik Bileşiklerin Giderimi

Treatment of Dephenolization, dearomatization and detoxification of olive mill wastewater with sonication

Delia Teresa SPONZA, Rukiye ÖZTEKİN

Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampusu, 35160, Buca/İzmir

Geliş tarihi: 30.03.2013

Kabul tarihi: 15. 07.2013

Özet

Bazı kimyasalların (Mn3O4, KIO3) ve radikal tutucuların (Na2CO3, t-butil alkol) sonikasyon (SN) ile zeytinaltı atıksuyundan (ZA) giderim verimine etkisi incelendi. Maksimum (mak.) toplam fenol (TF) ve toplam aromatik amin (TAA) giderimleri %88 ve %79, sırasıyla, 60oC yalnızca 150 dakika (d) SN'la bulundu. Mak. fenol giderimi %98 ile 19mg/L perfluorohekzan ile %99 TAA giderimi 16mg/L KIO3'le gözlemlendi. Katekol, tyrosol, quercetin, kaffeic asit, 4-metil katekol, 2-fenil fenol (2-FF) ve 3-fenil fenol (3-FF) fenol ara ürünleri; trimetilanilin, anilin, o-toluidin, o-anisidin, dimetilanilin, etilbenzen ve duren (1,2,4,5-tetrametilbenzen) TAA ara ürünleri ZA'da tanımlandı. Mak. akut toksisite giderimleri sırasıyla, %98 Vibrio fischeri ve %97 Daphnia magna'dır. TF, TAA ve toksisitenin ZA'dan SN'la gideriminde etkili ve ekonomiktir.

Anahtar Sözcükler: Daphnia magna; Fenol; Sonikasyon; Vibrio fischeri; Zeytinaltı atıksuyu

Abstract

The effects of some additives (Mn3O4, KIO3) and some radical scavengers (Na2CO3, t-butyl alcohol) on the sonication of olive mill effluent wastewater (OMW) were investigated. The maximum (max.) total phenol and total aromatic amines (TAAs) removals were 88 and 79%, respectively, at 60oC with only 150 min sonication. The max. phenol removal was observed as 98% with 19mg/L perfluorohexane with the max. TAAs removal was 99% with 16mg/L KIO3. Catechol, tyrosol, quercetin, caffeic acid, 4-methyl catechol, 2-phenyl-phenol (2-PHE) and 3-phenyl-phenol (3-PHE) were detected as phenol intermediates while trimetylaniline, aniline, o-toluidine, o-anisidine, dimethylaniline, ethylbenzene and duren [1,2,4,5-tetramethylbenzene] were identified as TAAs intermediates in the OMW. The max. acute toxicity removals were 98% Vibrio fischeri and 97% Daphnia magna, respectively. Total phenol, TAAs and the toxicity in an OMW were removed efficiently and cost-effectively through sonication.

Keywords: Daphnia magna; Olive mill effluent; Phenol; Sonication; Vibrio fischeri

Giriş

Endüstriyel atıksuların örneğin ZA'da çok kirli endüstriyel atıklar çıkmaktadır. Arıtımı ve güvenli depolanması, çevresel problemlere (renk, akuatik hayatın zarar görmesi, yüzey ve yeraltı suyunun kirlenmesi, toprak kalitesinin bozulması ve isten-

meyen koku problemi vb.) sebep olmaktadır. Akdenizde yüksek KOİ, polifenoller, AA'lar ve organik bileşiklerin yüksek konsantrasyonlarında ZA'da gözlenmektedir (Paraskeva ve Diamadopoulos, 2006; Silva ve ark. 2007; Lafi ve ark.2009). ZA'nın organik içeriği asıl olarak fenoller, polifenoller, polialkoller, şekerler, taninler,

pektinler ve lipidlerin yüksek $[KO\ddot{I}_{\text{çöz}}/L]$ ($=150g/L$)'dedir. ZA'da $[KO\ddot{I}]=45-130g/L$ 'dir (Kallel ve ark.2009a,b; Uğurlu ve Karaoğlu,2011). Fenolik asitlerin ZA'daki konsantrasyonları 0.05 ile 0.2g/L'den 10g/L uzanan çıkış atıksuyu özelliğindedir (Sabbah ve ark. 2004). CNMR spectrada ZA'da alifatik karbonun (C), oksijen (O_2), nitrojen (N) ve aromatik eterlerin metoksi gruplarıyla (50-110mg/L), ikili bağları ya da ester ya da amidlerin karboksilik C'ları (160-200mg/L) gözlenmektedir. 40-105mg/L rezonans aralığında O_2 heteroatom asin alkol ve karbonhidratlar ya da aminler, amino asitler ve amidler (C-N, N-H) N olarak gözlenmektedir (El Hajjouji ve ark.2008). Aromatik bölgede (110-160mg/L) aromatik C'lar için 110-130mg/L, C içeren aromatik C'lar için 130-145mg/L ve N içeren aromatik organikler 145-160mg/L aralığında gözlenmektedir (Francioso ve ark. 2007; Hafidi ve ark. 2005). ZA'nda fiziksel, kimyasal, fizikokimyasal ve biyolojik artımları ya da bunların kombinasyonu artımları çok sayıdadır (Silva ve ark. 2007; Lafi ve ark. 2009; Kallel ve ark. 2009 a,b; Uğurlu ve Karaoğlu, 2011; Sabbah ve ark. 2004). Çeşitli ileri oksidasyon prosesleri ve birçok hibrit teknolojilerde kısmi KOİ ve polifenollerin giderimine yöneliktir. ZA'da direkt biyolojik arıtım ve alternatif arıtım yöntemleriyle KOİ, fenol ve polifenolün yüksek giderim verimleri gözlenmemiştir. Bütün bu metotlar pratik ve etkili, fakat düşük giderim verimleri ve çok fazla tehlikeli ara ürünler oluşturmaktadır (Di Gioia ve ark. 2001). ZA'ndaki kirleticilerin SN'la parçalanması uygulamaları artmıştır. Sonokimyasal reaksiyonlar yüksek frekanslı dalgalarla kaviteasyon balonları üreterek ekstrem sıcaklıklarda, pirolitik parçalanma reaksiyonlarıyla gerçekleşmektedir (Atanassova ve ark. 2005a; Khoufi ve ark. 2009). Ultrasonikle üretilen H, OH, HO_2 radikalleridir (H^\bullet , OH^\bullet , O_2H^\bullet). Ultrasonik döngüyle üretilen dalgalar kaviteasyon prosesinde kimyasal reaksiyon için: Ultrasonik dalgalar kaviteasyon balonlarında kimyasal reaksiyonlara girmektedir (Suslick,1990; Misik ve ark. 1995). Çözölmüş moleküller kaviteasyon balonlarından OH^\bullet formunda suyu geçiş yapmaktadır (Di Gioia ve ark. 2001). ZA'nın p-coumarik asit ve p-hidroksibenzenaldehyt gibi fenolik

bileşiklerin 150W, 19kHz, 240.d. %45-%47 polifenol ve %49 TF giderimi elde ettiler (Kallel ve ark. 2009a,b; Misik ve ark.1995). Vassilakis ve ark. (2004) ZA'da yedi fenolik bileşiğin (hidroksitayrosol, tayrosol, homovanilin alkol, protokatehuik asit, kaffeik asit, 4-hidroksibenzoik asit, vanilik asit ve 3,4-dihidroksifenilglikol) 21kHz, 150.d KOİ_{çöz} ve toplam fenol giderimleri %56 ve %60'dır. Adrian ve ark. (2007) %56 ve %58 KOİ_{çöz} ve fenol giderimleri ZA'da H_2O_2/SN prosesle benzoik asit, sinnamik asit ve resorsinol fenol ara ürünlerinde bulundu. %14 fenol giderimi Atanassova ve ark. (2005a) 150W, 80kHz, 240.d fenol giderimi %6.03 %10 NaCl'ledir. Entezari ve Pétrier (2004), %53 fenol giderimini 23kHz, 220.d gözlendi. ZA'da AA'ler ve renk giderimleri %41 ve %44 (Lafi ve ark.2009; Kallel ve ark. 2009a). Kallel ve ark.2009b. düşük AA giderimleri (%45, %58) 190.d, 56kHz, 340W'da bulundu. Elektrokoagülasyonla ileri arıtım metoduyla yalnızca %65 polifenol giderim ZA'da gözlendi (Hanafi ve ark. 2010). Düşük işletim masrafları renk, fenol gideriminde elektrokoagülasyon kullanılmaktadır (Kallel ve ark. 2009a,b; Uğurlu ve Karaoğlu, 2011; Adhoum ve Monser, 2004). ZA'da SN çalışmalarında polifenol ve AA'lerle ilgili çalışmalar bulunmamaktadır. En son çalışmalarda radikal tutucular ve kimyasal madde ilavesiyle polifenol ve AA giderimleri ZA'da çalışılmadı. Bu çalışmanın orijinalliği polifenol ve AA gideriminde artan SN süreleri (60., 120., 150.d) ve sıcaklıkları (25, 30, 60°C). ZA'da polifenol ve AA ara ürünleri gözlendi. Bazı radikal tutucular (Na_2CO_3 , t-butil alkol) ve kimyasallar (Mn_3O_4 , KIO_3) giderimlerinde 640W ve 35kHz etkisi incelendi. SN'un termo-ekonomik fizibilitesi diğer arıtım prosesleriyle karşılaştırıldı. ZA'nın *Daphnia magna* (su piresi) ve *Vibrio fischeri* (deniz bakterisi) ile toksisite etkisi araştırıldı.

Materyal ve Metot

Ham Atıksu: İzmir'de 2 faz ekstraksiyonlu zeytinyağı üretim fabrikası çıkışındaki ham atıksu karakterizasyonu Tablo 1'de verilmektedir.

Sonikatör: Bir bandelin Elektronik RK510 H paslanmaz çelik sonikatör su ceketiyile sıcaklık kayıp-

larını önleyecek şekilde dizaynedilmiş; sıcaklığı deneylerde sürekli olarak otomatik bir ısıtıcıyla elektronik olarak ayarlanmış ve kontrol edilmiş; ZA numunelerinin SN'unda kullanılmıştır. Bir su banyosu içinde 5-500mL'lik cam serum şişeleri bir cam reaktör içine yerleştirilmiştir. SN'da cam serum şişelerinin ağızları teflon kapaklarla kapatıldı.

Cam reaktörün altında 35kHz'da bir pyreks tabak (Ç=5cm) üzerindeki bir piezoelektrik disk üzerinde (Ç=4cm) SN yapıldı. SN'da buharlaşma kayıplarının cam serum şişelerinin üst %0.01'lik bölümünde olacağı tahmin edilmiş ve üstüne 0.1mL metanolla adsorbsiyon ve buharlaşma kayıpları önlenmiştir.

Tablo 1. ZA'nın karakterizasyon değerleri, pH=5.4 (n=3, ortalama değerler ± SS)

Parametreler	Değerler		
	Minimum	Ortalama	Maksimum
pH ₀	4 ± 0.1	4.5 ± 0.1	4.9 ± 0.1
ÇO ₀ (mg/L)	0.01±4.10 ⁻⁴	0.05±2.10 ⁻³	0.09±3. 10 ⁻³
ORP (mV)	12 ± 4.2	126.0 ± 4.4	132 ± 4.6
TSS (mg/L)	53.6 ± 1.87	53.7 ± 1.8	53.8 ± 1.8
TVSS (mg/L)	34.8 ± 1.2	35.6 ± 1.2	36.4 ± 1.2
KOİ _{toplam} (mg/L)	98780 ± 3457	116632 ± 4432	121560 ± 4920
KOİ _{çöz} (mg/L)	85400 ± 2989	109444 ± 3831	113500 ± 4323
TOK (mg/L)	58510 ± 2048	66488 ± 2327	80450 ± 2816
BOİ ₅ (mg/L)	63800 ± 2233	81254 ± 2844	99130 ± 3470
BOİ ₅ / KOİ _{çöz}	0.5 ± 0.02	0.7±0.026	0.9 ± 0.032
Toplam N (mg/L)	194.0 ± 6.7	248 ± 8.6	300 ± 10.5
NH ₄ -N (mg/L)	23.4 ± 0.8	30 ± 1.05	36.6 ± 1.2
NO ₃ -N (mg/L)	39 ± 1.3	50 ± 1.7	61 ± 2.1
NO ₂ -N (mg/L)	17.6 ± 0.6	22.6 ± 0.7	27.5 ± 0.9
Total P (mg/L)	492 ± 17	630 ± 22.05	768.6 ± 26.9
PO ₄ -P (mg/L)	350 ± 12.2	448 ± 16	546.2 ± 19.1
Renk (m ⁻¹)	99.7 ± 3	99.8 ± 3.4	99.9 ± 3.4
Yağ (mg/L)	564 ± 19	640 ± 22.4	775 ± 27.1
Toplam fenol (mg/L)	332 ± 117	2990 ± 143	3250 ± 180.2
Fenol ara ürünleri (mg/L)			
Katekol (mg/L)	2	23	26
Tayrosol (mg/L)	7	42	45
Kuersetin (mg/L)	9	21	28
Kaffeik asit(mg/L)	19	30	42
4- metil katekol (mg/L)	9	15	29
2-FF (mg/L)	2	4	6
3-FF (mg/L)	2	9	14
TFA (mg/L)	3050 ± 141	3900 ± 182	4344 ± 222
TAA (mg/L)	1190 ± 82	1990 ± 105	2200 ± 128
TAA ara ürünleri (mg/L)			
2,4,6 trimetilalanin (mg/L)	47	125	187
Anilin (mg/L)	43	83	163
o-toluidin (mg/L)	29	110	156
o-ansidin (mg/L)	45	110	129
Dimetilalanin (mg/L)	13	68	87
Etilbenzen (mg/L)	21	110	116
Duren [1,2,4,5-tetrametilbenzen] (mg/L)	34	100	123

İşletme Koşulları: CO_3^{-1} solüsyonu artan $[\text{Na}_2\text{CO}_3]=4-16\text{mg/L}$ ve $\text{pH} \approx 9$ ayarlandı. SN başlamadan önce, [t-butil alkol]=4-12mg/L, [nano- Mn_3O_4]=4-16mg/L, $[\text{KIO}_3]=5-16\text{mg/L}$ bir peristaltik pompayla (Watson-Marlow Bredel pumps, USA) 0.1mL/d akış hızında ZA içine 10.d pompalandı. Numuneler SN'nun 60., 120., 150.d'da alındı ve $+4^\circ\text{C}$ buzdolabında analiz için saklandı. Deneyler deiyonize saf su ($R/4$ 18 $\text{M}\Omega/\text{cm}$) SESA Ultrapure water system cihazı kullanıldı ve kesikli olarak bir ultrasonik transducerda (flat-tipi), 5 ayarlanabilir aktif akustik vibrasyon alanında ($12.4, 13.8, 17.3, 26.4, 40.6\text{cm}^2$) ve 5 SN yoğunluğunda ($15.7, 24.2, 36.9, 46.2, 51.4\text{W}/\text{cm}^2$) mak. 640W 'de işletildi. Numuneleri 60., 120., 150.d'da alınıp hemen analizlendi (Sponza ve Oztekin, 2010 a,b,c; Oztekin, 2011). Nano- Mn_3O_4 , Na_2CO_3 , t-butil alkol (Merck), Aniline (%99), 2-FF (%99), 3-FF (%99), 2,4,6 trimetylaniline (%99), dimetylaniline (%99), o-toluidine (%99), katekol (%99), tayrosol (%99), quersetin (%99), kaffeik asit (%99), 4-metil kathekol Aldrich'den alındı.

Analitik Metotlar: pH, $T(^{\circ}\text{C})$, ORP (mV), TSS, TVSS, CO , BOI_5 , $\text{KOI}_{\text{toplam}}$, $\text{KOI}_{\text{çözölmüş}}$, oil, Na^{+1} , sırasıyla, Standart Metotlar 2550, 2580, 2540 C, 2540 E, 5210 B, 5220 D, 5520 B, 3550, göre ölçüldü (Eaton ve ark.2005). Toplam-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, Toplam-P, $\text{PO}_4\text{-P}$ ve toplam fenol (TF) hücre test spektroquant kitleriyle (Merck) bir spectroquant NOVA 60 (Merck) spektrofotometrede (2003) analizlendi. TAA ölçümünde, 25mL ZA $\text{pH}=2$ 'ye birkaç damla 6N HCl getirildi ve 25mL'lik etil asetat 3 kez ekstrakte edildi. Organik fazlar dehidrat edilmiş Na_2SO_4 'la kurutulmuş vakumla filtrelendi. Dimethylforma-mide içindeki Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) enjekte edilerek GC-MS'de analizlendi. Kütle spektrofotometrede aVGTS 250 spektro-meter bir kapiler SE52 kolon (0.25mm ID, 25m) ile 220°C de bir izotermal programla 10.d işletildi. TAA ölçümleri alıkonma süreleri ve kütle spektra analizlerine göre yapıldı. TF için: 40mL'lik ZA numunesi $\text{pH}=2$ 'ye konsantr HCl'le ayarlandı. Fenoller etil asetat ile ekstrakte edildi. Organik faz 40°C 'de 1mL N,O-bis(trimethylsilyl)acetamide (BSA) ila-

vesiyle gözlemlendi. Trimetilsili türevleri GC-MS (Hewlett-Packard 6980/HP5973MSD)'le analizlendi.

[2-FF], [3-FF] Shimadzu CLASS-VP V 6.14 SP2 spektrofotometreye Phenomenex Hyperclon 125mm x 4.60mm x $5\mu\text{m}$ HPLC kolon kullanılarak UV Metotla ölçüldü. 2-FF, 3-FF için absorbans değerleri, sırasıyla, mak. 260 ve 287 nm, 240 ve 267 nm'de; Anilin, 2,4,6 trimetilanilin ve dimetilanilin ölçümleri bir HPLC (Agilent-1100) ile bir C-18 geri döngü fazlı HPLC kolon, [25cm x 4.6mm, $5\mu\text{m}$, (Ace 5C-18)] ile EPA'ya göre (EPA, 1994); 280, 214 ve 216 nm'de bir UV detektör ile anilin, 2,4,6 trimetilanilin ve dimetilanilin; o-toluidine bir (HPLC, Agilent-1100) ile bir spectra sistem model SN4000 pompa ve Asahipak ODP-506D kolon (150mm x 6mm x $5\mu\text{m}$) ile; o-anisidine bir HPLC (Agilent-1100) ile bir UV detektörün mobil fazda %35 asetonitril/%65 su ile 1.2mL/d akış hızındaki kolon 50cm x 2mm içsel çapı olan paslanmaz çelik μ -Bondapak C-18 ölçüldü. Etilbenzen ve duren ölçümleri bir GC-MS (Agilent Technologies, 7890A (G3440A) GC sistem, 5975C Inert MSD 7683B Series İnjektör) içeren inlet split/splitless oranı 50/1 ile bir HP-1 polimetilsiloksan 30m x 0.32mm x I.D. $0.25\mu\text{m}$ film kalınlığındaki kolon (Hewlett-Packard) 240°C işletildi. Helyum 1.4mL/d akış hızındaki kolon 60m x 0.25m x I.D. $0.25\mu\text{m}$ taşıyıcı gazdır. Azobenzol ölçümleri bir HPLC ile 4mm Hypersil BDS-C-18 kolonla yapıldı. Elüent solüsyon olarak asetonitril/su karışım oranı 15/85 ve 0.3mL/d akış hızındadır. Benzen ve toluen ölçümleri bir Aquamate thermo electron corporation UV visible spektrofotometer (2007) ile 256 ve 560 nm, aralığında; metilfenol ölçümleri bir HPLC ile bir C-18 kolonla ölçüldü. Bir isokratik metot geliştirilerek asetonitril, metanol ve amonyum asetat $\text{pH}=5$ ile solvent oranı (0.34/0.1/0.56) kullanıldı. Tayrosol, quersetin ve kaffeik asit süpernatant kullanılarak katı faz ekstraksiyonuyla ve geri fazlı HPLC'de ölçüldü. 1mM stok tayrosol, quersetin ve kaffeik asit asetonitril içinde ayrıştırılarak çalışma standartlarına seyreltildi. Katı faz ekstraksiyonu için 50mL süpernatant 0.2mL'lik 0.1M H_2SO_4 ile

asitlendirildi. Bir C-18 Sep-Pak Plus kartuş (820mg silica-dayalı Sep-Pak; Su) ile 10mL metanol (HPLC grade;UK) ile seyreltildi, 10mL 1mM H₂SO₄ (Analar grade;UK) asitlendirildi ve kartuşa yüklendi. Tayrosol, quersetin, kaffeik asit 10mL %7.5 asetonitril ve 1mM H₂SO₄ ile eluet edildi. Yüklemler ve eluet akış hızları 2-4mL/d katı faz ekstraksiyonunda vakum manifold sabit tutuldu. HPLC analizleri bir C-18 Spherisorb ODS2 analitik kolon (4.6 ile 250mm; 5µm) yapıldı. Elusyon profili 3 kompozisyon olarak 30.d'da elde edildi. İlk 10.d'da, mobil faz asetonitril-1mM H₂SO₄ (10/90,v/v) alındı. Mobil faz kompozisyonu ikinci 10.d için asetonitril-su (50/50,v/v) son eluent bileşiklerinden sonra kolon yıkandı. Kolon asetonitril-1mM H₂SO₄ (10/90,v/v) için 10.d yeni enjeksiyon için hazır hale getirildi. Analizler 1.5mL/d akış hızında ve standart koşullarda yapıldı. Bir saflaştırılmış ekstrakt aliquot (10µL) HPLC system içine enjekte edildi. Fotodiode array 200 ve 400 nm'de programlandı. [Katekol] ve [4-metil katekol] standart 4-aminoantepiren methotla (EPA, 1994); yatışkın koşullardaki [OH•] SN'la Villeneuve ve ark. (2009)'nin geliştirdiği 2. derece reaksiyon kinetiğine göre TAA ve TF için ölçüldü Silva ve ark. (2007), Bertin ve ark (2001). ve Valgimigli ve ark (2001).

Akut Toksikite Testlerinin Tanımlanması

Daphnia magna Akut Toksikite Testi: Toksikite testi 24 saat (sa)'lik *D.magna* ile Std.Met.'lara göre (Eaton ve ark.2005; EPA, 1994) test solüsyonu, deney beherleri (100mL) için 5 ya da 10 genç *D.magna* (≤24.sa) ilave edilerek ve pH=7-8, minimum ÇO=6mg/L'de ve 20-25°C ölçüldü. Sonuçlar ölüm oranlarına göre değerlendirildi. Hareketsiz hayvanlar ölü kabul edildi.

Mikrotox Akut Toksikite Testi: Mikrotox toksisite testi DIN 38412 L34, L341 göre (Microtox acute

toxicity test, 1993; Environmental Protection Series, 1992) Lange (1994)'m belirttiği standart prosedüre göre, Bioluminescent organizma olan *V. Fischeri* LCK 491 kit (2010) ve DRLANGE LUMIXmini tip luminometre (1996) ışığın yoğunluğu 0., 5., 15., 30.d'larda kaydedilerek toksisite bütün numuneler seri olarak %2 NaCl (w/v) (kontrol)'de seyreltilip pH=7'de ve 15°C'de ölçüldü.

İstatistiksel Analizler: Bir Mann–Whitney *U*-teste dayalı olarak tanımlanan bir non-parametrik Kruskal–Wallis test kullanılarak farklı sıcaklık ve SN'da giderim verimleri değerlendirildi (Siegel,1956; Zar,1984). Mann–Whitney *U*-test sıcaklık, SN süresi ve kirlenici konsantrasyonları arasındaki ilişkiyi değerlendirdi. Bütün sonuçlar belirli bir $p \leq 0.1$ göre değerlendirildi (Siegel,1956). İstatistiksel analizlerde SPSSWI Microsoft Windows TM kullanıldı (Zar,1984). Çoklu regrasyon analizleri *y* ve *x* değişkenleri kullanılarak SPSSWIN Microsoft WindowsTM de yapıldı. Lineer korelasyon için r^2 bir korelasyon katsayısı, istatistiksel olarak bağımlı ve bağımsız değişkenler için kullanılan genel terimdir. Bütün deneyler 3 kez yapıldı, ortalamaları alındı. ZA'da TF ve TAA için standart sapma (SS) ortalaması alındı.

Bulgular ve Tartışma

ZA'da Sonikasyon ve Güç Yoğunluğunun TF ve TAA Giderimine Etkisi: Mak. TF (%88), TAA (%79) giderimleri 35kHz, 640W, 51.4W/cm² ve 11.5 kWh/kg KOİ_{çöz} 60°C'de 150. d elde edildi (Tablo 2).

ZA'da Artan Sonikasyon Süre ve Sıcaklığının TF ve TAA Giderimine Etkisi: %30, %57 ve %61 TF giderimleri [TF_{giriş}]=2990mg/L 60., 120., 150.d'da, pH=5.4, 25°C'de; %48, %70 ve %88 TF giderimleri 60., 120., 150.d'da, pH=5.4, 60°C'de ölçüldü (Tablo 3).

Tablo 2. Sonikator parametreleri ve SN proses değerlerinin karşılaştırılması, pH=5.4.

Sonikator parametreleri	Değerler				
Sonikasyon frekansı (kHz)	25	35	132	170	350
Sonikasyon gücü (W)	120	350	640	3000	5000
Sonikasyon yoğunluğu (W/cm ²)	15.7	24.2	36.9	46.2	51.4
Özgül enerji (kWsaat/kg KOİ girişi)	2.4	3.1	4.1	5.1	11.5

Tablo 4. [H₂O₂] ve [OH•]'nin ZA'da, 60°C'de 30., 120., 150.d fenol ve TAAs giderimleri, [TF_{giriş}]=2990 mg/L, [TAA_{giriş}]=1990mg/L, pH=5.4, 640 W, 35 kHz (n=3, ort. değ. ± SS).

Koşullar	Fenol giderimleri		TAA giderimleri	
	H ₂ O ₂ kons. (mg/L)	OH• kons. (mg/L)	H ₂ O ₂ kons. (mg/L)	OH• kons. (mg/L)
Başlangıçta deiyonize saf suda 60°C, pH=7, [H ₂ O ₂] (mg/L)	209	0	204	0
150.d SN sonrası deiyonize saf suda 60°C, pH=7, [H ₂ O ₂] (mg/L)	198	0	199	0
Başlangıçta ZA'da 60°C, pH=5.4'de [H ₂ O ₂] (mg/L)	76	25*10 ⁻⁸²	8	2*10 ⁻²⁷³
30.d SN sonrası ZA'da 60°C, pH=5.4, [H ₂ O ₂] (mg/L)	176	1*10 ⁻⁵²	9	1*10 ⁻²⁷²
120.d SN sonrası ZA'da 60°C, pH=5.4, [H ₂ O ₂] (mg/L)	73	9*10 ⁻¹²	9	1*10 ⁻²⁷⁰
150 d SN sonrası ZA'da 60°C, pH=5.4, [H ₂ O ₂] (mg/L)	5	79*10 ⁻⁶	9	1*10 ⁻²⁶⁹

TF giderimlerinde artan sıcaklığın artan SN sürelerinde (120.,150.d) belirgin etkisi vardır. The Kruskal–Wallis test istatistikleri SN süresi ve sıcaklığın fenol ara ürünlerinin giderimine 150.d, 30 ve 60°C için beligin etkisi vardır (Mann–Whitney U-test istatistik=1.06, $p < 0.10$). 60°C'de 150.d'de, o-quinone, hidroksitayrosol, *p*-koumarik asit, *p*-hidroksibenzaldehit, oleuropein, quersetin, ferulik asit, vanillik asit SN'da ölçülemedi. Vassilakis ve ark.(2004) %45 katekol, %52 tayrosol, %42 quersetin, %49 kaffeik asit, 30% 2-FF giderimlerini, 80kHz, 140.d'dedir. Andreozzi ve ark.(1998) 38% TF gideriminin 180.d'dadır. Adhoum ve Monser (2004) %56 polifenol giderimini elektrokoagulasyonla 25.d, 25°C'dedir. H₂O₂ ölçümleri akustik kaviteasyon süresince, ZA'nın varlığı ve yokluğunda uygun bir metotla özel SN koşullarında radikal üretim hızları ölçüldü. Başlangıç H₂O₂ formasyon hızı artan SN'la 60°C'de ZA'da fenol giderim hızları düştü (Tablo 4). ZA'nın yokluğunda (deiyonize saf suda) H₂O₂=209mg/L iken H₂O₂=198mg/L azaldı. Saf su içinde, organik maddelerin yokluğu H₂O₂ azalmasına sebep oldu. [H₂O₂giriş]=76 mg/L ve daha sonra 167mg/L'ye 30.d, OH• iyon üretimiyle yükseldi. [H₂O₂]=73 ve 5mg/L ile OH• iyonu ZA'da 120. ve 150.d arttı. ZA'da H₂O₂ değerleri deiyonize saf suda çok düşük ölçüldü (pH=7). Çünkü OH• iyonları fenol reaksiyonlarıyla OH• formuyla birleşti. [OH•]=79*10⁻⁶mg/L'den 25*10⁻⁸²mg/L'ye 150.d uzandı. ZA'da SN'la fenol gideriminde hidrosilasyon ana mekanizmadır. OH• fenol gideriminde ana prosetir. SN'la farklı fenol giderim mekanizmaları ve ara ürünler referans olarak verilmiştir: Pétrier ve ark.(1994) sonolizle sıvı solusyonda fenol ve ara ürünleri hidroquinone, katekol ve benzoquinone ölçtüler ve fenolde OH• iyonlarının etkisini gözlediler. Currell ve ark.(1963) SN'la

fenol gideriminde asetilenle balon fazda pirolizle fenolün sono-parçalanmasını gözlemlediler.

ZA'da Artan Sonikasyon Süresi ve Sıcaklığın TAA Giderimine Etkisi: %41, %52, %66 TAA giderimleri [TAA_{giriş}]=1990mg/L'de 25°C'de; %47, %56, %69 30°C'de 60., 120., 150.d, pH=5.4'de; %79 mak.TAA giderim 150.d, pH=5.4, 60°C'de bulundu. Artan sıcaklık ve süre 25, 30, 60°C'de 120., 150.d Kruskal–Wallis test istatistiklerine göre TAA gideriminde belirgindir (Mann–Whitney U-test istatistik=13.88, $p = 0.05$). Trimetilanilin, anilin, o-toluidin, o-anisidin, dimetilanilin, etilbenzen ve duren mak. giderimleri 70, 71, 61, 57, 60, 56 ve %43, 60°C'de 150.d ölçüldü (Tablo 5). ZA'da TAA parçalanmasını zor olduğu (bazı amino grupları, amid bileşikleri, *N*-yapılı aromatik C'lar, aromatik etherlerin metil ve metoksil grupları) belirtilmiştir. Yüksek TAA ve TAA ara ürün giderimleri 60°C'dedir. Ultrasonik reaktör şekli, farklı işletme koşulları (SN frekansı, yoğunluğu, sıcaklığı, süresi, özgül enerji gibi farklı parametreler) ve ZA'nın atıksu karakterizasyonu önemli rol alır. ZA'daki TAA'nın yapısı ve tipi yüksek giderimlerinin ölçülmesinde belirleyicidir. Amir ve ark. (2004) fenol, methoksil ve karboksil gruplarının 120.d, 48°C'de belirgin etkisini gözlenmedi. Düşük TAA giderimleri aromatik yapı içeren büyük oranlardaki hidroksi, metoksi, karboksil ve karbonil gruplarının alifatik yapıların SN'la tam parçalanmadır. Uzun SN sürelerinde ve yüksek sıcaklıklarda 150.d, 60°C'de, yüksek TAA ve TAA ara ürünleri giderimi sağlandı. Daha uzun SN sürelerinde dengede çabuk ve hızlı TAA giderimleri gözlemlendi. Yüksek TAA ve ara ürünleri giderimleri daha yük-

sek kütle transferi ve daha yüksek yüzey alanının pirolizle SN'la kaviteasyon oluşturulmasından kaynaklanmaktadır (Atanassova ve ark.2005b). TAA'nın sonoparçalanmasında H₂O₂ üretim hızı çok düşüktür (8mg/L). [OH•]=2*10⁻²⁷³mg/L düşüktür (Tablo 5).

[H₂O₂]=9mg/L ve [OH•]=1*10⁻²⁶⁹mg/L 150.d ölçüldü. Uzun SN'da belirgin farklar görülmedi. TAA'nın sonooksidasyonu %0.08'lik toplam parçalanmada, OH• TAA'nın parçalanmasında ana proses değildir (data gözlenmedi). OH• dönüşümü TAA sonoparçalanmasına çok küçük bir katkısı vardır. TAA ara ürünleri (anilin, o-toluidin, anisidin, dimetilanilin) OH• oksidasyonu HPLC'de gözlenmedi. Lindsey ve Tarr (2004), Wen ve ark.(2003), Wu ve Ondruschka (2005)'da belirtmiştir. TAA sonoparçalanmasında piroliz ana mekanizmadır. Balonun kalbi ve dış kısmında TAA molekülleri dolanır, H₂O'nun ve OH• iyon formunun SN'nu sınırlı olarak gerçekleşir. TAA SN'la bazı gaz ara ürünler sonikatörün üst boşluğunda gözlenir. %34-%44 CO₂ ve %14-%21 NH₃ 10.d'la gözlenmiştir (data gözlenmedi) ve TAA'nın pirolizinde caviteasyon balonlarından emilmektedir. 150mg/L 1-butanolün ZA'ya ilavesiyle TAA giderimleri (%2) çok yavaş bir artış gözlendi (data gözlenmedi). OH• iyonuyla TAA oksidasyonu küçük bir öneme sahiptir; 1-butanolün sonikasyona etkisi çok azdır ve yatışkın koşullardaki [OH•]'nın kaviteasyon balonlarının ara yüzeyindeki TAA birikimine katkısı daha az ve TAA'nın tamamen parçalanmasına belirgin bir katkısı yoktur. TAA'nın

asıl olarak caviteasyon balonlarının kalp ve dış çeperlerinde birikip OH• formunda üretiminde oksidasyonla parçalanmaktadır. TAA'nın ZA'da sonokimyasal parçalanmasında OH• iyonlarının reaksiyon aktifliği, termal bir reaksiyonla balonlarda gerçekleşen tam bir çöküşle gerçekleşmiştir (Lafi ve ark.2009; Oztekin,2011). Mekanizmanın temeli OH• reaksiyonuna dayalı olarak aromatic bağların kopması ve ara ürün zincirlerinin bağlarının zayıflatılarak koparılmasıdır (Lafi ve ark.2009). ZA'da, TAA'nın SN mekanizmasında, trimetilanilin, anilin, o-toluidin ve dimetilanilin pirolizle azo bağlarını koparılmasıyla TAA parçalanmasıyla açığa çıkmıştır. ZA'nın karakterizasyonu, sonikatör geometrisi, işletme koşulları (güç, frekans, yoğunluk, sıcaklık, süre) etkilidir. Piroliz süresince, TAA uzun ömürlü caviteasyon balonlarıyla pirolitik parçalanma süresince balonların patlaması ve azo bağlarının parçalanarak N=N bağlarına dönüşmesine kadar devam eder. Metil, etil ve C-H-O bağlarının TAA'nın aromatik yapısında parçalanmasıyla, o-toluidin, dimetilanilin, etilbenzen ve duren TAA ara ürünleri açığa çıkarlar. OH• sayıları ve H₂O₂ seviyeleri [TAA]'nın azalmasıyla azalmamıştır. TAA'nın pirolizinde sıcaklık artışında özgül ısı oranı etkilidir. OH•/TAA kaviteasyonla azalmaktadır. Bu oranda piroliz etkili değildir, TAA'nın OH• ile reaksiyon hızı düşmektedir. TAA'nın pirolizle parçalanma mekanizmalarına karşı çalışmalar Ince ve Texcanli (2001), Srinivasan ve ark.(2011) TAA'nın parçalanmasında asıl adımın azo bağlarının OH• hareketliliğidir.

Tablo 5. ZA'da SN 60. ve 150. d'da TAA ara ürünleri giderimleri, [TAA_{giriş}]=1990 mg/L, 60°C, 640 W, 35 kHz, pH=5.4 (n=3, ort. değ. ± SS).

TAA ara ürünleri	TAA konsantrasyonları (mg/L)			150 d'da verimler (%)
	Ham ZA	60 d	150 d	
2,4,6-trimetilanilin	125	201	51	70
Anilin	83	165	21	71
o-toluidin	110	179	62	61
o-anisidin	110	200	67	57
dimetilanilin	68	180	31	60
Etilbenzen	110	220	56	56
Duren [1,2,4,5-tetrametilbenzen]	100	198	59	43

TAA ve TF Gideriminde Eklenen Kimyasal Maddelerin (Mn_3O_4 , KIO_3) Etkisi: 35 kHz, 640 W, 21°C'de TAA ve TF'nin SN'un Mn_3O_4 ve KIO_3 ilavesi incelenmiştir (Tablo 6). Mn_3O_4 ilavesi fenol giderimin arttırırken TAA giderimine belirgin etkisi gözlenmedi. $[Mn_3O_4]=4-16mg/L$ arttırıldığında fenol giderimleri %90-%94 arttı. $[Mn_3O_4]=12-16mg/L$ 'de TAA giderimleri %79-%71 azaldı. Mn_3O_4 Mn^{+2} ve Mn^{+3} içeren Mn okside hali olduğu Stobble ve ark.(1999) belirtmiştir. $Mn^{+2}(Mn^{+3})_2O_4$ 'in spinel yapıda Mn^{+3} oktahedral pozisyonu ve Mn^{+2} ise tetrahedral pozisyonudur. Nanometre ölçülerindeki Mn_3O_4 is partikül ve büyük yüzey alanıyla yüksek aktiviteye sahiptir (Marbán ve ark. 2004). KIO_3 TAA'nın SN'da aktif bir rol oynamaktadır. iyodat (IO_3^-) H^+ ile çok hızlı reaksiyona girer ve OH^\bullet üretebilir (Xie ve ark.2011). $KIO_3=5-16mg/L$ 'de TAAs giderimi de artmaktadır. 16mg/L KIO_3 ile %99 TAA giderimi gözlemlendi. TF giderimleri %89-%90'dır; IO_3^- 'nin düşük uçuculundandır. Suyun homolizinde H^+ ve OH^\bullet etkin rol oynar. IO_3^- varlığında gaz fazında, OH^\bullet ile reaksiyonu sonrasında H^+ reaksiyona girmesi azalmaktadır.

Radikal Tutucuların [T-Butyl Alcohol, Na_2CO_3] TF ve TAA Giderimine Etkisi: Tablo 6 radikal tutucuların etkisi TF ve TAA için 21°C'de 150.d gösterildi. [t-butil alkol]=8-12mg/L fenol giderimini %94 arttırdı. Hidrolizasyonla düşük [t-butil alkol]'da balon içindeki sıcak noktadaki OH^\bullet nin homojen yeralması ve kaviteye balonlarının şişme ve patlama sürelerine etkilidir (Stobble ve ark. 1999; Borja ve ark.2006; Laughrey ve ark. 2001; Khoufi ve ark.2004; Zheng ve ark. 2005). Na_2CO_3 içindeki HCO_3^- ve CO_3^{2-} kolaylıkla OH^\bullet ile reaksiyona girmektedir. OH^\bullet ile konsantrasyonları Na_2CO_3 varlığında azalmaktadır (data gözlenmedi). TF giderimini azaltırken TAA giderimine etkisi yoktur. TAA'nın parçalanmasında piroliz ana mekanizmasıdır (Laughrey ve ark.2001).

ZA'da Sonikasyonla Kimyasal İlave Edilmeden ve İlave Edilerek Masrafların Değerlendirilmesi: Toplam yıllık masraf (M) yalnızca SN'la 665.38 €/m³/yıl olarak yıllık işçilik M'ları, yıllık analitik M'lar, yıllık kimyasal M'lar, yıllık enerji M'ları, yıllık anamal M'ları ve yıllık bölümün yeniden yapılanma M'larını içerir (Table 7).

Tablo 6. ZA'da bazı kimyasal ve radikal tutucuların TF ve TAA giderim verimlerine etkisi, 21°C'de, 150. d'da, 35 kHz, 640 W, pH=5.4 (n=3, ort. değ. ± SS).

Kimyasallar	Sonoparçalanma giderim verimleri (%)	
	TF	TAA
Kontrol	88	79
$Mn_3O_4 = 4 mg/L$	90	79
$Mn_3O_4 = 12 mg/L$	94	81
$Mn_3O_4 = 16 mg/L$	94	82
$KIO_3 = 5 mg/L$	89	83
$KIO_3 = 8 mg/L$	89	87
$KIO_3 = 16 mg/L$	90	99
Radikal tutucular		
t-butil alkol = 4 mg/L	94	84
t-butil alkol = 8 mg/L	60	85
t-butil alkol = 12 mg/L	56	85
$Na_2CO_3 = 4 mg/L$	80	79
$Na_2CO_3 = 10 mg/L$	80	79
$Na_2CO_3 = 16 mg/L$	70	79

Tablo 7. Kimyasal ilavesiz ve ilave ederek ZA'da masrafların karşılaştırılması

Masraflar	Yalnız SN	İlave edilenler		Radikal tutucular	
		Mn ₃ O ₄ =16 mg/L	KIO ₃ =16 mg/L	t-butil alkol=12 mg/L	Na ₂ CO ₃ =16 mg/L
		Yıllık (€.m ³ /yıl)	Yıllık (€.m ³ /yıl)	Yıllık (€.m ³ /yıl)	Yıllık (€.m ³ /yıl)
Toplam işçilik	4.11	4.11	4.11	4.11	4.11
Toplam analiz	4.11	4.11	4.11	4.11	4.11
Toplam kimyasal	0	1.29	1.47	0.74	0.91
Toplam enerji	655.18	655.18	655.18	655.18	655.18
Toplam bölüm yenileme	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Toplam işletme-yönetim	663.40	664.42	664.56	663.99	664.12
Amortiza anamal	0.16	0.16	0.16	0.16	0.16
Toplam anamal	1.98	1.98	1.98	1.98	1.98
Toplam amortize anamal	2.13	2.13	2.13	2.13	2.13
Toplam işletme	665.54	666.58	666.72	666.14	666.28
Toplam	665.38	666.40	666.54	665.96	666.10

SN'un işletme ve yönetim M'ları bölümün yeniden yapılanma M'ları, işçi M'ları, analitik M'lar, kimyasal M'lar ve enerji M'larını içerir. SN'da bölümün yeniden yapılanma M'ları elektronik döngü ya da elementlerin yerdeğiştirmesidir. Bölüm yeniden yapılanma M'ları anamal M'larının %0.5'dir. Ultrasonik sistemde yıllık analiz işçilik süresi 52sa/y (numune sıklığı 1 numune/hafta), numune süresi (1sa/hafta) iken işçilik M'ları 260€/y (16€/sa). Kimyasal M'lar herhangi bir kimyasal ilave edilmediğinden sıfırdır. Toplam enerji tüketimi 15.36kW/gün %88 ve %79 TF ve TAA giderimlerinde 150.d 1 l/d akış hızında, 640W'da kimyasal ilavesizdir. Yıllık toplam enerji kullanımı 200-300kW.sa iken yıllık toplam enerji M'ı 553€/y'dir. Elektrik M'ı 0.03€.kW/sa hesaplanmıştır. Anamal ve bölüm yeniden yapılandırma M'ları 1.98€ ve 0.01€'dir. Toplam M mak.TAA ve TF giderimleri için bazı kimyasal ve radikallerle hesaplanmıştır. Toplam yıllık M yalnızca SN'da 665.38€.m³/y ve [t-butil alkol]=4mg/L'le 665.96€.m³/y'dir.

D. Magna ve V. Fischeri Akut Toksikitenin Etkisi: Akut toksisite EC₅₀ olarak tanımlandı; *D.magna* ve *V.fischeri* için %50 ölüm oranına göre değerlendirildi. Mak.TAA ve TF giderimleri yalnızca SN ve bazı kimyasal ve radikal tutucuların ilavesiyle işletildi. Bu inhibisyonun sebebi ZA'daki fenolün, fenolic ara ürünlerin ve TAA'nın zor par-

çalanmasındandır. Mak. akut toksisite giderimleri 16mg/L MnO₃, 150.d, 30°C ve 60°C'dedir. Akut toksisite artan SN sürelerinde *D.magna* ile 60°C'de azaldı. *D.magna* test ile akut toksisite sonuçları artan sıcaklık, süre kimyasal [MnO₃]da görüldü. Tablo 8 (SET 1), giriş EC₅₀ kontrol (kimyasalsız) 1.5g/L, 25°C'de pH=7'dedir. 120. ve 150.d, EC₅₀=2-2.2g/L, 25°C'de arttı. Akut toksisite giderimleri %87 ve %89'dir. TF ve TAA'in daha toksik ara ürünlere parçalanma etkisi gözlenmektedir. EC₅₀=1.2-2.72 ve 2.99g/L'ye 150.d 30°C ve 60°C'dedir. Mak. akut toksisite giderimleri %92 ve %93'dir. Mak. toksisite giderimleri %97 16mg/L MnO₃, 60°C'de, 150.d ve *D.magna* testle ölçüldü. EC₅₀=1.5-4.55g/L'ye 16mg/L MnO₃'le, 60°C'de, 150.d'dedir (Tablo 8, SET 3). Tablo 8'de *V.fischeri* testiyle akut toksisite sonuçları görülmektedir. Tablo 8 (SET 5), giriş EC₅₀ kontrolde 1g/L, 25°C'de, pH=7'dedir. 120. ve 150.d, EC₅₀=1.35-1.5g/L, 25°C'dedir. Akut toksisite giderimleri %83 ve %85'dir. EC₅₀=1-2 ve 2.78mg/L, 150.d, 30°C ve 60°C'de mak. toksisite giderimleri %88 ve %89'dir (Tablo 8, SET 6). Mak. toksisite giderimleri %98, 16mg/L MnO₃'le, 60°C'de, 150.d *V.fischeri*'dedir. EC₅₀=1-5.34g/L MnO₃ için, 60°C'de, 150.d ölçüldü (Tablo 8, SET 7,8). Khoufi ve ark.(2004) %78 ve %68 toksisite giderimlerini 200.d, 50°C'dedir. Germinability deneyleriyle ZA'nın fitotoksitesiyile %63 giderim *Lentinula edodes* kültürüyle elde edildi (Zheng ve

ark.2005). Quaratino ve ark.(2007) %80 toksisite giderimlerini ZA'da *Panus tigrinus* sıvı kültürüyle elde etmişlerdir.

Sonuç

Mak.%88 TF ve %79 TAA giderimleri yalnızca SN'la 60°C'de, 150.d'dadır. TF ara ürünleri; katekol, tayrosol, quersetin, kaffeik asit, 4-metil katekol, 2-FF ve 3-FF maksimum giderimleri 84, 83, 82, 85, 84, 84 ve %83 60°C'de pH=5.4; mak. %94 TF ve %99 TAA giderimleri $[Mn_3O_4]=16mg/L$ ve $[KIO_3]=16mg/L$ 'de; Mak.%94 TF ve %88 TAA giderimleri [t-butil alkol]=4mg/L ve 12mg/L'le ölçüldü. TAA ara ürünleri; 2,4,6 trimetilanolin, anilin, o-toluidin, o-anisidin, dimetilanolin, etilbenzen ve duren [1,2,4,5-tetrametilbenzen] mak. giderimleri 70, 71, 61, 57, 60, 56 ve %43, 60°C'de 150.d'dedir. $[KIO_3]$,

$[Mn_3O_4]$, [t-butil alkol] artışları TF ve TAA giderimlerini de arttırdı. ZA'da polifenollerin gideriminde OH^\bullet ile cavitasyon balonlarındaki reaksiyon hızları etkilidir. Piroliz TAA'nın SN'la giderimindeki ana mekanizmadır. Mak. akut toksisite giderimleri %98 Microtox ve 97% *D.magna* biyoassay testleri $[Mn_3O_4]=16mg/L$ 'le bulundu. Toksikite *V. fischeri*, *D.magna*'dan daha hassastır. 35kHz'de ZA'da toksik ve zor parçalanabilen kirleticilerin (TF, TAA ve toksisite) gideriminde etkili ve ekonomik bir yöntemdir.

Teşekkürler

Bu deneysel çalışmalar, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü Çevre Mikrobiyolojisi Laboratuvarlarında yapılmıştır.

Tablo 8. ZA'da *Daphnia magna* ve Microtox akut toksisite değerleri [* EC₅₀ (g/L), * EC değerleri KOİ_{çöz} (g/L) olarak hesaplanmıştır], pH=7, 35 kHz, 640W.

Set	Parametreler	<i>Daphnia magna</i> akut toksisite değerleri * EC ₅₀ (g/L)							
		25°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
1	Kontrol	*EC ₅₀	1.50	*EC ₅₀	1.80	*EC ₅₀	2.00	*EC ₅₀	2.10
		30°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
		*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀
2	Kontrol	1.50	1.95	2.32	2.72	1.50	2.55	2.82	2.99
3	MnO ₃ =4 mg/L	1.50	2.03	2.40	2.75	1.50	3.87	3.98	4.05
	MnO ₃ =12 mg/L	1.50	2.09	2.44	2.69	1.50	3.99	4.21	4.55
	MnO ₃ =16 mg/L	1.50	2.10	2.47	2.79	1.50	4.02	4.30	4.55
4	KIO ₃ =5 mg/L	1.50	2.13	2.53	2.80	1.50	3.66	4.43	4.87
	KIO ₃ =8 mg/L	1.50	2.19	2.63	2.82	1.50	4.01	4.55	4.99
	KIO ₃ =16 mg/L	1.50	2.23	2.98	2.92	1.50	4.23	4.98	5.22
		Microtox akut toksisite değerleri, * EC ₅₀ (g/L)							
		25°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
5	Kontrol	*EC ₅₀	1.00	*EC ₅₀	1.20	*EC ₅₀	1.35	*EC ₅₀	1.5
		30°C							
		0. d		60. d		120. d		150. d	
		*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀	*EC ₅₀
6	Kontrol	1.00	1.60	1.85	2.00	1.00	2.40	2.62	2.78
7	MnO ₃ =4 mg/L	1.00	1.63	1.89	2.22	1.00	2.56	2.98	3.56
	MnO ₃ =12 mg/L	1.00	1.65	1.98	2.34	1.00	2.66	3.22	3.98
	MnO ₃ =16 mg/L	1.00	1.99	2.27	2.78	1.00	3.33	4.34	5.34
8	KIO ₃ =5 mg/L	1.00	1.65	1.90	2.22	1.00	2.64	2.99	3.78
	KIO ₃ =8 mg/L	1.00	1.66	1.99	2.44	1.00	2.74	3.43	4.56
	KIO ₃ =16 mg/L	1.00	1.99	2.30	2.82	1.00	3.09	4.45	5.62

Kaynaklar

- Adhoum, N., Monser, L., 2004. Decolourization and removal of phenolic compounds from olive mill wastewater by electrocoagulation. *Chem. Eng. and Proces.: Process. Intensification* 43:1281-1287.
- Adrian, L., Rahnenführer, J., Gobom, J., Hölscher, T., 2007. Identification of a chlorobenzene reductive dehalogenase in *Dehalococcoides* sp. strain CBDB1. *Appl. Environ. Microbiol.* 73:7717-7724.
- Amir, S., Hafidi, M., Merlina, G., Hamdi, H., Revel, J.C., 2004. Elemental analysis, FTIR, ¹³C-NMR of humic acids from sewage sludge composting. *Agronomie* 24:13-18.
- Andreozzi, R., Majone, M., Modesti, G., 1998. Integrated treatment of olive oil mill effluents (OME): study of ozonation coupled with anaerobic digestion. *Wat. Res.* 8:2357-2364.
- Atanassova, D., Kefalas, P., Petrakis, C., Mantzavinos, D., Kalogerakis, N., Psillakis, E., 2005a. Sonochemical reduction of the antioxidant activity of olive mill wastewater. *Environ. Inter.* 31:281-287.
- Atanassova, D., Kefalas, P., Psillakis, E., 2005b. Measuring the antioxidant activity of olive-oil mill wastewater using chemiluminescence, *Environ. Inter.* 31:275-280.
- Bertin, L., Majone, M., Di Gioia, D., Fava, F., 2001. An aerobic fixed-phase biofilm reactor system for the degradation of the low-molecular weight aromatic compounds occurring in the effluents of anaerobic digestors treating olive mill wastewaters. *J. Biotechnol.* 87:161-177.
- Borja, R., Raposa, F., Rincon, L., 2006. Treatment technologies of liquid and solid wastes from two phase olive oil mills. *Grasas Y Aceites* 57:32-46.
- Canizares-Macias, M.P., Garcia-Mesa, J.A., Lague de Castro, M.P., 2004. Fast ultrasound-assisted method for the determination of the oxidative stability of virgin olive oil. *Analy. Chim. Acta* 502:161-166.
- Conover, W.J., 1971. *Practical Non-Parametric Statistics*. Wiley, New York.
- Currell, D.L., Wilhelm, G., Nagy, S., 1963. The effect of certain variables on the ultrasonic cleavage of phenol and of pyridine. *J. of the American Chem. Soc.* 85:127-130.
- Di Gioia, D., Fava, F., Bertin, L., Marchetti, L., 2001. Biodegradation of synthetic and naturally occurring mixtures of mono-cyclic aromatic compounds present in olive mill wastewaters by two aerobic bacteria, *Appl. Microbiol. and Biotech.* 55:619-626.
- DRLANGE LUMIXmini type luminometer, 1996. Dr. LANGE Company.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W., Greenberg, A.E., Franson, M.A.H., 2005. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, in: Franson, M.A.H., (Editor), 21th ed., American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF). American Public Health Association 800 I Street, NW Washington, DC, 20001-3770, USA.
- El Hajjouji, H., Merlina, G., Pinelli, E., Winterton, P., Revel, J.C., Hafidi, M., 2008. ¹³C NMR study of the effect of aerobic treatment of olive mill wastewater (OMW) on its lipid-free content. *J. of Haz. Mat.* 154:927-932.
- Entezari, M.H., Pétrier, C., 2004. A combination of ultrasound and oxidative enzyme: sono-biodegradation of phenol. *Appl. Catal. B: Environ.* 53:257-263.
- Environmental Protection Series, 1992. EPS 1/RM/24, Biological Test Method: Toxicity test using luminescent bacteria (*Photobacterium phosphoreum*). Environmental Protection Series, Environment Canada.
- Environmental Protection Agency (EPA), 1994. Nitroorganic and nitroamines by high performance liquid chromatography (HPLC), 8300 method.
- Francioso, O., Ferrari, E., Saladini, M., Montecchio, D., Gioacchini, P., Ciavatta, C. 2007. TG-DTA, DRIFT and NMR characterisation of humic-like fractions from olive wastes and amended soil. *J. of Haz. Mat.* 149:408-417.
- Hafidi, M., Amir, S., Revel, J.C., 2005. Structural characterization of olive mill wastewater after aerobic digestion using elemental analysis, FT-IR and ¹³C NMR. *Process Biochem.* 40:2615-2622.
- Hanafi, F., Assobhei, O., Mountadar, M., 2010. Detoxification and discoloration of Moroccan olive mill wastewater by electrocoagulation. *J. of Haz. Mat.* 174:807-812.
- Ince, N.H., Tezcanlı, G., 2001. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments* 49:145-153.
- Kallel, M., Belaid, C., Boussahel, R., Ksibi, M., Montiel, A., Elleuch, B., 2009a. Olive mill wastewater degradation by fenton oxidation with zero-valent iron and hydrogen peroxide. *J. of Haz. Mat.* 163:550-554.
- Kallel, M., Belaid, C., Mechichi, T., Ksibi, M., Elleuch, B., 2009b. Removal of organic load and phenolic compounds from olive mill wastewater by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Chem. Eng. J.* 150:391-395.

- Khoufi, S., Aouissauoui, H., Penninckx, M., Sayadi, S., 2004. Application of electro-fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Wat. Sci. Tech.* 49:97-102.
- Khoufi, S., Aloui, F., Sayadi, S., 2009. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chem. Eng. and Process.: Process Intensification* 48:643-650.
- Lafi, W.K., Shannak, B., Al-Shannag, M., Al-Anber, Z., Al-Hasan, M., 2009. Treatment of olive mill wastewater by combined advanced oxidation and biodegradation. *Sep. and Purif. Tech.* 70:141-146.
- Lange, B. 1994. LUMISmini, Operating Manual. Dr. Bruno, Lange, Düsseldorf, Germany. Microtox acute toxicity test, 1993. DIN 38412 L34, L341.
- Laughrey, Z., Bear, E., Jones, R., Tarr, M.A., 2001. Aqueous sonolytic decomposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of additional dissolved species. *Ultrason. Son.* 8:353-357.
- Lindsey, M.E., Tarr, M.A., 2000. Quantitation of hydroxyl radical during fenton oxidation following a single addition of iron and peroxide. *Chemosphere* 41:409-417.
- Marbán, G., Valdés-Solís, T., Fuertes, A.B., 2004. Mechanism of low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over carbon-supported Mn₃O₄ role of surface NH₃ species: SCR mechanism. *J. of Catalysis* 226:138-155.
- Misik, V., Miyoshi, N., Riesz, P., 1995. PR Spin-trapping study of the sonolysis of H₂O/D₂O mixtures: Probing the temperatures of cavitation regions. *J. of Physic. Chem.* 99:3605-3611.
- Oztekin, R., 2011. Effect of sonication on the treatment of toxic and refractory industrial wastewaters. Ph.D. Thesis at Dokuz Eylül University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, Engineering Faculty, Department of Environmental Engineering, Environmental Science Program in İzmir, Turkey.
- Paraskeva, P., Diamadopoulos, E., 2006. Technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *J. of Chem. Tech. and Biotech.* 81:1475-1485.
- Petrier, C., Lamy, M.F., Francony, A., Benahcene, A., David, B., Renaudin, V., Gondrexon, N.J., 1994. Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: Comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz. *J. of Phys. Chem.* 98:10514-10520.
- Quarantino, D., D'Annibale, A., Federici, F., Cereti, C.F., Rossini, F., Fenice, M., 2007. Enzyme and fungal treatments and a combination thereof reduce olive mill wastewater phytotoxicity on *Zea mays* L. Seeds. *Chemosphere* 66:1627-1633.
- Sabbah, I., Marsook, T., Basheer, S., 2004. The effect of pretreatment on anaerobic activity of olive mill wastewater using batch and continuous systems. *Process. Biochem.* 39:1947-1951.
- Silva, A.M.T., Nouli, E., Carmo-Apolinário, A.C., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., 2007. Sonophotocatalytic/H₂O₂ degradation of phenolic compounds in agro-industrial effluents. *Cataly. Today* 124:232-239.
- Siegel, S., 1956. *Non-Parametric Statistics for the Behavioral Scientist*. McGraw Hill, New York.
- Sponza, D.T., Oztekin, R., 2010a. Removals of PAHs and acute toxicity via sonication in a petrochemical industry wastewater. *Chem. Eng. J.* 162:142-150.
- Sponza, D.T., Oztekin, R., 2010b. Destruction of some more and less hydrophobic PAHs and their toxicities in a petrochemical industry wastewater with sonication in Turkey. *Biores. Technol.* 101:8639-8648.
- Sponza, D.T., Oztekin, R., 2010c. Effect of sonication assisted by titanium dioxide and ferrous ions on polyaromatic hydrocarbons (PAHs) and toxicity removals from a petrochemical industry wastewater in Turkey. *J. of Chem. Tech. and Biotech.* 85:913-925.
- Srinivasan, R., Kathiravan, M.N., Gopinath, K.P., 2011. Degradation of Tectilon Yellow 2G by hybrid technique: Combination of sonolysis and biodegradation using mutant *Pseudomonas putida*. *Biores. Tech.* 102:2242-2247.
- Stobble, E.R., Boer, B.A., Geus, J.W., 1999. The reduction and oxidation behavior of manganese oxides. *Cataly. Today* 47:161-167.
- Suslick, K.S., 1990. Sonochemistry, *Science* 247:1439-1445.
- Uğurlu, M., Karaoğlu, M.H., 2011. TiO₂ supported on sepiolite: Preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater. *Chem. Eng. J.* 166:859-867.
- Valgimigli, L., Sanjust, E., Curreli, N., Rinaldi, A., Pedulli, G.F., Rescigno, A., 2001. Photometric assay for polyphenol oxidase activity in olives, olive pastes, and virgin olive oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78:1245-1248.
- Vassilakis, C., Pantidou, A., Psillakis, E., Kalogerakis, N., Mantzavinos, D., 2004. Sonolysis of natural phenolic compounds in aqueous solutions: degradation pathways and biodegradability. *Wat. Res.* 38:3110-3118.
- Villeneuve, L., Alberti, L., Steghens, J.P., Lancelin, J.M., Mestas, J.L., 2009. Assay of hydroxyl radicals generated by focused ultrasound. *Ultrason. Son.* 16:339-344.

- Vibrio fischeri-Microtox LCK 491 kit, 2010. Dr. LANGE industrial measurement technique in Germany.
- Wen, S., Zhao, J., Sheng, G., Fu, J., Peng, P., 2003. Photocatalytic reactions of pyrene at TiO₂/water interfaces. Chemosphere 50:111-119.
- Wu, Z., Ondruschka, B., 2005. Roles hydrophobicity and volatility of organic substrates on sonolytic kinetics in aqueous solutions. J. of Phys. Chem. 109:6521-6526.
- Xie, W., Qin, Y., Liang, D., Song, D., He, D., 2011. Degradation of m-xylene solution using ultrasonic irradiation. Ultrason. Son. 18:1077-1081.
- Zar, J.H., 1984. Biostatistical Analysis. second ed., New Jersey: Prentice Hall, Englemood Cliffs, New Jersey, 718-736.
- Zheng, W., Maurin, M., Tarr, M.A., 2005. Enhancement of sonochemical degradation of phenol using hydrogen atom scavengers. Ultrason. Son. 12:313-317.

İLETİŞİM

Dr. Delia Teresa SPONZA
Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Çevre Mühendisliği Bölümü, Tınaztepe Kampusu,
35160, Buca/İzmir
e-mail: delya.sponza@deu.edu.tr