

ZEYTİNYAĞI ÜRETİM ATIKLARI VE DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİ

Aiße DELİBORAN¹, Şule SAVRAN², Ünal KAYA³

¹Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Toprak ve Su Kaynakları Bölümü, İzmir; ORCID: 0000-0002-0816-9535

²Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Yetiştirme Tekniği Bölümü, İzmir; ORCID: 0000-0001-6105-2427

³Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü, Yetiştirme Tekniği Bölümü, İzmir; ORCID: 0000-0001-9412-4407

Geliş Tarihi / Received: 24.11.2019

Kabul Tarihi / Accepted: 30.01.2020

ÖZ

Zeytin, zeytinyağı üretim atıklarının değerlendirilmesi bakımından ekonomik değere sahip ürünlerden biridir. Zeytinyağı üretiminde kullanılan 2 fazlı sistemlerde karasu + pirina, 3 fazlı sistemlerde ise karasu ve pirina açığa çıkmaktadır. Üç fazlı sistemde eklenen proses suyu nedeniyle 1 ton zeytinden 1.2-1.7 m³ karasu, iki fazlı sistemde ise 800 kg pirina, 400-480 kg karasu açığa çıkmaktadır. Açığa çıkan karasuyun 2 fazlı sistemde az olması nedeniyle birçok ülke bu sisteme geçmiştir. Türkiye’de ise işletmelerin bir kısmı geçiş yapabilmektedir. Geçişin tamamlanması durumunda bile atıklar sorununun önemini koruyacağı düşünülmektedir. Sıkım fabrikalarının dönüşüm maliyetlerinin sektörel açıdan sorun teşkil ettiği, iki fazlı sistemde pirina + karasu şeklinde çıkan atığın taşınmasındaki zorluklar nedeniyle satın alınmak istenmediği, alınsa bile kurutma giderlerinin yüksek olması nedeniyle düşük fiyattan alınmak istenmesi (30 kuruş/kg) önemli sorunlardandır. Tüm işletmelerin iki fazlı sisteme geçmesi durumunda karasu + pirinanın taşınmasındaki güçlükler, işletmelerin küçük ölçekli ve dağınık olması, pirina fabrikalarının yetersiz olması, pirina fabrikalarının üç fazlıdan pirina alma eğiliminde olması gibi bazı sorunların dikkate alınarak çözüm önerilerinin getirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Karasu ve pirinanın değerlendirilmesi konusunda birçok araştırma yapılmış ancak endüstriyel anlamda uygulamaya aktarılamamıştır. Bu bağlamda atıkların fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma teknikleri ile değerlendirilme yolları araştırılarak endüstriyel uygulamaya yönelik, yöntemler belirlenmelidir.

Anahtar Kelimeler: Zeytin, karasu, pirina, çözüm, öneri

OLIVE OIL PRODUCTION WASTES AND EVALUATION METHODS

ABSTRACT

Olive is one of the products with economic value in terms of production waste. Olive mill wastewater (OMW) + olive pomace come out from 2-phase systems and OMW and olive pomace come out from 3-phase systems that are used in olive oil production. Due to the process water added, 1.2-1.7 m³ OMW come out from 3-phase system, 800 kg olive pomace and 400-480 kg OMW come out from two-phase system. Many countries have switched to 2-phase system due to the lack of OMW. Some of the enterprises in Turkey has been able to switch. It is understood that the waste issue will remain important even if the transition is completed and transformation costs are problematic in terms of sector. In the two-phase system, it is not desirable to buy because of the difficulties in transporting the waste produced in the form of Olive mill wastewater (OMW) + olive pomace and even if it is purchased, it is desirable to buy it at a low price (30 cents/kg) due to the high drying costs. It is thought that in case of all the enterprises pass into 2-phase system, some solution offers should be taken by considering the difficulties in transporting OMW + olive pomace, small and scattered enterprises, insufficient pomace factories and tendency to buy pomace from 3-phases. A lot of research has been done about the evaluation of OMW and olive pomace but it has not been put into practice in the industrial sense. In this context, physical, chemical, biological and advanced treatment techniques of wastes are investigated and it is recommended to conduct solution-oriented methods for industrial application and to apply them to the application. In this context, physical, chemical, biological and advanced treatment techniques of wastes should be investigated and methods for industrial application should be determined.

Keywords: Olive, olive mill wastewater, olive pomace, solution, proposal

¹Sorumlu yazar / Corresponding author: aisedeliboran@gmail.com

GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artışına paralel olarak gıda açığı artmakta, gıda eldesine yönelik üretim ve sanayileşme ile birlikte de çevre kirliliği ve giderek artan atıklar tarımsal üretimi, tarım alanlarını ve biyolojik çeşitliliği olumsuz etkilemekte, nüfusun ihtiyacı olan besin miktarına ve gıdaya güvenli erişimi tehlikeye atmaktadır. Tarım alanlarının hızla yok olması, kentleşme, sanayileşme, turizme açılması ve özellikle çevre sorunları nedeniyle küresel iklim değişikliğinin tarım alanları üzerindeki olumsuz etkileri nedeniyle bu sorunlar giderek artmaktadır.

Üretime yönelik çalışmalar sonucunda yenilenemeyen kaynakların hızla tükendiği, atık yığınların neden olduğu sorunlar; atık/artık miktarının azaltılması, atık/artıkların yeniden değerlendirilmesi yoluyla atık/artık değerlendirme verimliliğinin artırılması ve kaynakların etkin kullanımına yönelik sürdürülebilir çalışmaların hız kazanmasına yol açtığı dikkati çekmektedir.

Dünyanın diğer ülkelerinde olduğu gibi atık/artık yönetimine ilişkin benzer sorunlar Türkiye’de de yaşanmaktadır. Özellikle tarımsal ürün üreten ve işleyen işletmelerden farklı özelliklere sahip büyük miktarda atık/artık ortaya çıkmaktadır. Bunun yanı sıra tarımsal üretimin yarısından fazlasının sap, saman, yaprak, koçan ve endüstriyel atık/artık olması da göz önüne alındığında tüm bu atık/artıkların çevreye atılarak sorun oluşturmaları yerine katma değeri yüksek ürünlere dönüştürülmesinin; kirliliğin önlenmesi yanında doğal kaynakların değerlendirilmesi ve katma değeri yüksek ürünlerle ekonomiye ve üretime katkısı yönünde son derece önemli olacağı düşünülmektedir.

Gerek dünyada ve gerekse Türkiye’de zeytin, yağ üretimi açısından atık/artıkların değerlendirilmesi bakımından ekonomik değere sahip ürünlerden biridir. Zeytinlerin temizlenmesi sırasında açığa çıkan yıkama sularının ve özellikle yağ eldesinde oluşan karasuyun ve pirinin atık/artık olarak değerlendirilmesine yönelik ulusal ve uluslararası platformlarda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır.

DÜNYADA VE TÜRKİYE’DE ZEYTİN VE ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ

Dünyada zeytin yetiştiriciliğine en elverişli bölge Akdeniz Bölgesi’dir ve zeytin üretim alanlarının %95’i Akdeniz havzası ülkelerinde yer

almaktadır. Zeytin üretiminde İtalya ve İspanya ilk sırada yer alırken, Yunanistan, Türkiye, Tunus, Portekiz, Suriye, Fas ve Cezayir diğer önemli zeytin üreticisi ülkeler arasında yer almaktadır.

Dünya ham tane zeytin üretimi 2013 yılında 10.2 milyon ha alanda 20.3 milyon ton olarak gerçekleşmiştir. Zeytin üretiminde lider durumda bulunan ülke 7.9 milyon ton üretimiyle İspanya’dır [11]. Zeytin üretiminin Akdeniz ve benzeri iklime sahip ülkelerde ağırlıklı olarak gerçekleşmesi, zeytinyağı ticaretinde sınırlı sayıda ülkenin söz sahibi olmasına neden olmuştur. Dünya zeytinyağı ihracatının yaklaşık %95’i toplam 7 ülke tarafından gerçekleştirilmektedir ve dünyada zeytinyağı talebinin yıldan yıla artıyor olması bu ülkelerin zeytinyağı ticaretindeki önemini gitgide arttırmaktadır. 2009 yılı istatistiklerine göre dünyadaki üretim miktarı 18 milyon ton olan zeytin üretiminin %98’i Akdeniz ülkelerinde gerçekleştirilmiştir. Bu yıla ait istatistiklere göre dünya zeytinyağı üretim miktarı 2.290.000 ton olmuş ve ilk 4 sırada İspanya, İtalya, Yunanistan ve Türkiye yer almıştır [12].

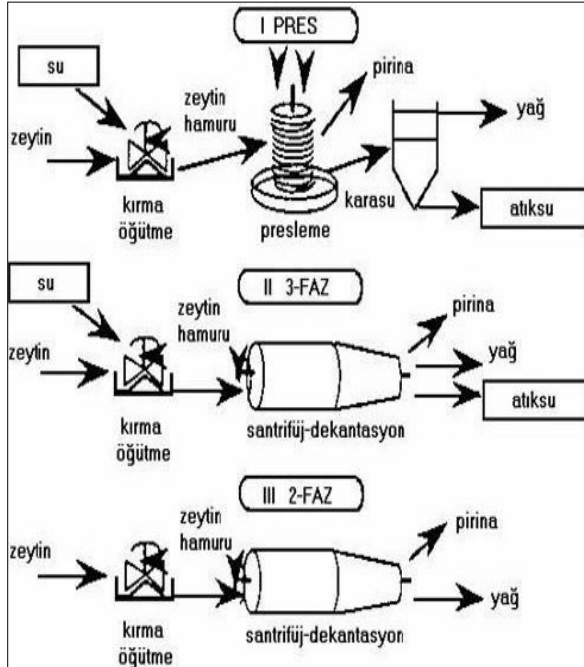
Türkiye yıldan yıla değişiklikler göstermekle birlikte ham tane zeytin ve zeytinyağı üretiminde İspanya, İtalya ve Yunanistan’ın ardından 4. sırada, sofralık zeytin üretiminde ise yine İspanya’nın ardından 2. sırada yer almaktadır [11, 25]. Türkiye’de 1.4 milyon ton ham tane zeytinden, 439 bin ton sofralık zeytin ve 190 bin ton zeytinyağı elde edilmiştir [11].

ZEYTİNYAĞI ÜRETİM PROSESLERİ

Türkiye’de toplam zeytin üretiminin yaklaşık %70’i zeytinyağı olarak değerlendirilmektedir. Zeytinyağı üretiminde kesikli (pres) ve sürekli (santrifüj) (3-fazlı üretim prosesi ve 2-fazlı üretim prosesi) olmak üzere iki farklı yöntem kullanılmakta olup, her iki yöntemde de üretim sonucunda pirina ve karasu gibi iki yan ürün oluşmaktadır.

Üretim prosesine ve işletim koşullarına bağlı olarak sıvı atık olarak oluşan karasuyun konsantrasyonu büyük değişimler göstermektedir. Genelde zeytinyağı üretimi sırasında açığa çıkan atık su miktarı 0.5-1.5 m³/ton zeytin civarında olmaktadır. Karasuyun organik madde, askıda katı madde, yağ ve gres içeriği oldukça yüksektir. Karasuyun yapısındaki organik bileşiklerin başında, şeker, azot bileşikler, uçucu asitler, pektin, polialkoller, yağ, polifenoller ile karasuya koyu rengini veren taninler yer almaktadır.

Karasuyun arıtımında yaşanan güçlüklerin başlıca nedenleri, atık suyun yüksek organik madde ve polifenoller gibi toksik maddeleri içermesi, sezonluk üretim yapılması ve bir üretim sezonunun 3-4 ay kadar sürmesidir [50, 7].



Şekil 1. Zeytinyağı üretiminde kullanılan proseslerin akım şeması [50]

ZEYTİNYAĞI ÜRETİMİ SIRASINDA OLUŞAN ATIK/ARTIKLAR

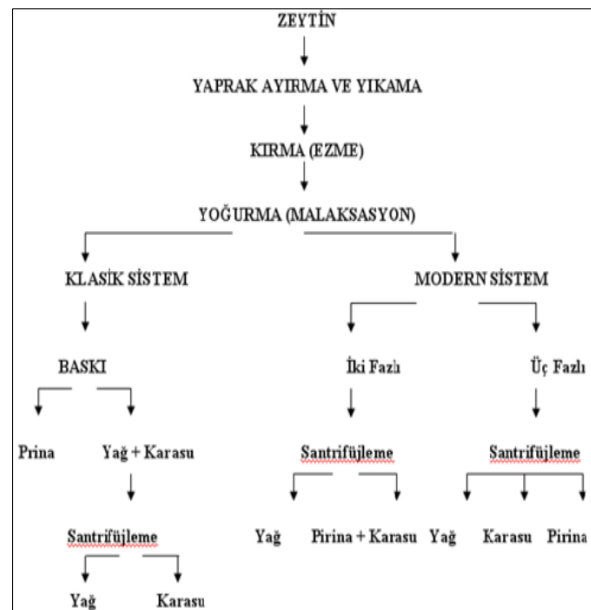
Türkiye’de son yıllarda artan zeytinyağı üretimi ile birlikte zeytinyağı işlemlerinden kaynaklanan yan ürün miktarı günden güne artmaktadır. Her yıl zeytinyağı üretim sezonunda (Kasım-Şubat) büyük miktarda karasu ve pirina organik atık olarak ortaya çıkmaktadır. Örneğin, 100.000 ton zeytinyağı üretimi ile birlikte yaklaşık 500.000 ton karasu, 250.000 ton pirina organik atık olarak ortaya çıkmaktadır. Son yıllarda artan zeytinyağı üretimi ile birlikte yeterince değerlendirilemeyen atık/artıklardan özellikle karasudan dolayı ciddi çevre problemleri yaşanmaktadır.

Zeytin Karasuyu

Zeytinyağı üretimi sırasında oluşan karasuyun miktarı ile özelliklerini etkileyen faktörler zeytin çeşidi, zeytin ağaçlarının yetiştiği toprak ve iklim özellikleri, zeytin hasat zamanı ve olgunluk derecesi, pestisit ile gübre kullanımı ve üretim

teknolojisi olarak verilebilir. Zeytin tanesinin yaklaşık %45-50’sini meyve suyu oluşturduğundan klasik (baskılı) işletmelerde bir ton zeytinin işlenmesi sonucu 0.4-0.5 m³ karasu oluşmaktadır. Kontinü (üç fazlı, sürekli) işletmelerde ise ılık su ilave edilmesi nedeniyle bu değer iki katına çıkmaktadır. İşlenen her bir ton zeytin için ortaya çıkan organik kirlilik yükü 45-55 kg BOİs’dir. Son yıllarda İspanya, İtalya ve Yunanistan gibi Avrupa Birliği ülkelerinde, iki fazlı kontinü sisteme geçilmiştir. Bu sistemde karasu pirinadan ayrılmadığından 1 ton zeytinden 800-950 kg sulu pirina (Alpeorujo) oluşmaktadır. Dünyada yılda yaklaşık 30 milyon ton zeytin karasuyu oluşmaktadır. Türkiye’de ise 1.283.463 m³/yıl karasu oluşmaktadır. Zeytin karasuyunun bertarafına ilişkin problemin önemli bir kısmı Türkiye’de yağlık zeytin üretimde ilk sırada yer alan Ege Bölgesi’nde yaşanmaktadır. Türkiye’de 2007 yılı verilerine göre yılda üretilen 1.183.439 ton karasuyun 668.858 tonu Ege Bölgesi’nden çıkmaktadır [4, 43].

Karasuyun bileşimi ise, uygulanan üretim teknolojisi, üretim miktarı ve kullanılan zeytin hammaddesine bağlı olarak değişim göstermektedir. Yüksek kirlilik yükü dışında karasuyun asidik karaktere sahip olması ile tuzluluk düzeyini gösteren elektrik geçirgenlik değerinin yüksekliği gibi olumsuz özellikleri de dikkat çekici düzeydedir. Karasuya koyu renk veren polifenollerin ve tanenlerin bulunması da karasuyun fitotoksik ve antimikrobiyal etki göstermesine neden olmaktadır [7, 27].



Kaynak: Zeytincilik Araştırma Enstitüsü, Zeytinyağı Teknolojisi
Şekil 2. Zeytinyağı üretim akım şeması

Karasuyun arıtımı için aerobik biyolojik arıtma, anaerobik biyolojik arıtma ve bu yolla biyogaz ve gübre elde edilmesi, fiziko-kimyasal arıtma, kimyasal arıtma, toprağa sızdırma ile gübre olarak kullanma, kompost üretime, buharlaştırma ve sızma için araziye boşaltma, lagünlerde buharlaştırma, katı yakıt elde etme ile tek hücre proteini üretme gibi birçok yöntem uzmanlar tarafından üzerinde çalışılan ve önerilen yöntemlerdir [7, 27]. Karasuyun arıtımına yönelik birçok ülkede özellikle İspanya ve İtalya'da önemli araştırmalar yapılmasına rağmen, henüz her yerde uygulanabilecek bir arıtma metodu ortaya konulamamıştır. Türkiye'de Çevre ve Şehircilik Bakanlığı ve zeytin üreticileri zeytin karasuyunun arıtımına yönelik çalışmalarını sürdürmektedir, ancak henüz istenen bir sonuca ulaşamamıştır. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği kapsamında istenilen deşarj kriterlerinin yakalanabilmesi için ileri arıtma metodlarının da uygulanması gerekmektedir. Bu metodlarının karasu arıtımında kullanılmasının arıtma maliyetini arttırdığı da bilinmektedir. Özellikle yıl da sadece 3-4 ay gibi kısa bir süre mevsimlik işletim yapan ve küçük çapta çalışan zeytinyağı üreticileri, karasu arıtma sistemlerini yüksek maliyet nedeniyle uygulamak istememektedir. Ulusal ve uluslararası platformda söz konusu soruna çözüm getirilmesine yönelik çalışmalar sürdürülmektedir [57]. Birçok araştırma laboratuvar ortamında yapılmış ancak endüstriyel anlamda uygulamaya aktarılamamıştır. Bu bağlamda atıkların fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma teknikleri ile değerlendirilme yolları iyice araştırılarak endüstriyel uygulamaya yönelik, çözüm odaklı yöntemlerin belirlenmesi ve uygulamaya aktarılması amacıyla araştırmaların yapılması, çalışmalar sonucunda da sorunun çözümüne yönelik yönetmeliklerin oluşturulması gerekmektedir.

Türkiye'de Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından zeytinyağı işletme atıkları ile ilgili ciddi önlemler alınmaktadır. Bu önlemler çerçevesinde fabrika sahiplerinin karasuyu lagünlerde veya üstü açık havuzlarda biriktirip suyunu buharlaştırılıp kalan posasını değerlendirme yoluna gitmeleri ya da fabrikalarında işleme sistemini iki fazlı sisteme dönüştürerek karasuyu pirina içinde bir atık olarak elde etmeleri çevre açısından en az riskli çözümler olarak önerilmektedir. Ancak sıkım fabrikalarının dönüşüm maliyetlerinin sektörel açıdan sorun teşkil edeceği düşünülmektedir. İki fazlı sisteme geçmiş işletmelerde ve dolayısıyla pirina

fabrikalarında bazı sorunlar yaşanmaktadır. Üç fazlı sistemde kuru atık olan pirinanın taşınması kolay ve pirina fabrikasının alım ücreti (yaklaşık 80 kuruş/kg) fazlayken, iki fazlı sistemde pirina + karasu şeklinde çıkan atığın pirina fabrikasına taşınmasında birçok zorluk yaşanmasının yanı sıra alım ücreti oldukça düşüktür (yaklaşık 30 kuruş/kg). İşletmelerin hali hazırda %25'i iki fazlı sisteme geçmişken bile pirina fabrikaları zeytinyağı sıkımının yoğun olduğu günlerde iki fazlı sistemden pirina almak istememekte, alsa bile kurutma giderleri nedeniyle düşük fiyat vermektedir. Tüm işletmelerin iki fazlı sisteme geçmesi durumunda yaşanacak zorlukların karasu + pirinanın taşınmasındaki güçlükler, işletmelerin küçük ölçekli ve dağınık olması, pirina fabrikalarının yetersiz olması, pirina fabrikalarının üç fazlıdan pirina alma eğiliminde olması gibi nedenlerin dikkate alınarak irdelenmesi ve bunlara göre çözüm önerilerinin getirilmesi gerekmektedir.

Çizelge 1. Türkiye'de zeytin üretimi yapılan önemli iller, zeytinyağı fabrikaları ve karasu atık miktarları [4, 43]

İller	Fabrika sayıları (adet)	Zeytinyağı üretimi (ton)	Karasu miktarı (m ³ /yıl)
Aydın	154	4.470	26.820
Balıkesir	110	5.266	31.593
Bursa	288	35.067	210.400
Çanakkale	26	16.572	99.432
Hatay	88	33.410	200.460
İzmir	181	11.210	67.258
Manisa	232	8.566	51.396
Mersin	40	16.651	99.904
Muğla	91	82.700	496.200
Toplam	1100	213.912	1.283.463

Çizelge 2. Ege Bölgesi zeytinyağı fabrikalarında oluşan zeytin karasuyuna ait bazı analiz sonuçları (27-ışıklı)

Parametreler	Değerler	Parametreler	Değerler (ppm)
pH	4.9	Azot	504.0
Sıcaklık (°C)	49.3	Fosfor	153.0
EC (dS/cm)	5.6	Potasyum	1868.0
Asidite (mg/l, CaCO ₃)	5183.3	Kalsiyum	150.0
Şeker (%)	3.9	Magnezyum	76.0
BOİ ₅ (g/l)	77.5	Mangan	2.7
KOİ (g/l)	108.3	Çinko	0.9
Toplam katı madde (g/l)	47.7	Bakır	0.3

Sonuç olarak her iki çözümün uygulanması durumunda da sistemlerden elde edilen atık çamurun tekrar değerlendirilmesi gerekmektedir. Bu nedenle gerçekçi, uygulanabilirliği kolay, bu ürünlerden katma değeri yüksek farklı ürünlerin

eldesine müsaade eden arıtma yöntemlerinin müdahil olduğu bertaraf yöntemleri ile çözüm aranması gerektiği düşünülmektedir.

Dünyada zeytin yetiştiriciliği yapılan ülkelerde zeytinyağı üretim atıkları ile ilgili bazı yasal düzenlemeler bulunmaktadır. İtalya'da zeytin karasuyunun toprağa deşarj limitleri press sistemlerinden elde edilen karasu için 50 m³/ha/yıl'dır. Üç faz sistemlerden elde edilen karasu için ise 80 m³/ha/yıldır ve zeytin pirinası toprak iyileştirici olarak kullanılabilir. İspanya'da zeytin karasuyunun deşarj limitleri 50 m³/ha/yıl, Portekiz'de ise 80 m³/ha/yıl'dır. Yunanistan'da zeytin karasuyunun toprağa deşarj edilmesi yasaklanmıştır. Türkiye'de zeytin karasuyunun deşarjı konusunda herhangi bir özel düzenleme bulunmamaktadır. Su kaynaklarının kirlenmeye karşı korunması konusunda SKKY görev almakta, hem alıcı ortamın korunması hem de arıtılmış karasuda olması gerekli deşarj standartlarını belirlemektedir. Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Çevre Yönetimi Genel Müdürlüğü'nün zeytinyağı işletmelerinin artık sularının (karasu) bertarafı konusundaki, 01.09.2009 tarih ve 14552-51641 sayılı yazısında; zeytin karasuyunun geçici olarak, en az bir sezonda çıkabilecek ve tüm artık suların biriktirileceği kapasitede, sızdırmaz buharlaştırma lagünleri (havuzları) inşa ederek burada biriktirildikten sonra bu artık suların buharlaştırma yöntemi ile veya 2 fazlı sistem, ortaklaşa arıtma yöntemleri gibi uygun olan yöntemin seçilerek bertarafının sağlanması, bunun dışında hiçbir şekilde alıcı ortama verilmemesi gerektiği ifade edilmektedir. Deşarj ve zeytin karasuyunun ve pirinanın kompost materyali olarak kullanılması yasaklanmıştır.

Zeytin karasuyunun arıtma yöntemleri

Karasuyun arıtımında karşılaşılan en büyük sorun, organik madde içeriğinin yüksek, biyolojik parçalanabilirliğinin az olmasıdır. Ayrıca arıtılmadan toprağa verildiğinde, topraktaki ağır metallerin çözüldürülerek yer altı sularına taşınma olasılığı bulunmaktadır. Bu sebeple karasuyun arıtılması ve bertaraf edilmesi, önemli çevre problemleri arasında yer almaktadır [57]. Zeytinyağı üretiminde herhangi bir kimyasal madde kullanılmamasına rağmen, oluşan karasuyun kirlenme özelliği oldukça yüksektir. Yüzbinler mertebesinde KOİ konsantrasyonuna sahip olan karasuyun, alıcı ortama deşarj edilebilmesi tekli arıtma yöntemleriyle gerçekleştirilememekte, kombine arıtma yöntemlerinin uygulanmasını gerektirmektedir.

Literatürde karasuyun arıtımında kullanılan yöntemlerden bazı örnekler şu şekilde sıralanabilir: Aerobik biyolojik arıtma [17, 53], anaerobik biyolojik arıtma [16], aerobik arıtma + Fenton oksidasyonu [32], kimyasal arıtma [2, 39, 13, 19, 48], kimyasal + biyolojik arıtma [9], arazide arıtım [31], elektrokoagülasyon [24, 52], adsorpsiyon [3, 6], ileri oksidasyon prosesleri [10, 42], membran prosesler [44], elektro-Fenton [29], elektro-Fenton + anaerobik arıtma [30], kompostlaştırma [55, 57].

Zeytin karasuyunun fiziksel metotlarla arıtılması

Sedimentasyon: En basit ve en çok kullanılan fiziksel ön arıtma ünitesidir [3]. Karasudaki organik maddelerin büyük bir çoğunluğu askıda formdadır. Sedimentin veya çamurun giderilmesiyle BOİ's'te önemli oranda azalma sağlanmaktadır. Sedimentasyonda yaklaşık 10 gün sonra iki faz meydana gelir. Bunlardan biri düşük KOİ içerikli supernatant, diğeri ise yüksek KOİ içerikli çökelmiş çamurdur [18, 37, 57].

Flotasyon: Sıvı fazdan katı ve sıvı partikülleri ayırma işlemidir. Flotasyon işleminde hava kabarcıklarının katı partiküllere tutunmasıyla yüzdürmeleri sağlanmaktadır. Çözünmüş hava flotasyonu (DAF), karasudan AKM'leri gidermek için kullanılan bir ön arıtma işlemidir. Karasuyun yüksek konsantrasyonda AKM içeriği, DAF teknolojisinin verimini azaltmaktadır. DAF ünitesinde AKM'nin yanı sıra KOİ giderimi de olmaktadır, ancak santrifüj uygulamasındaki kadar yüksek değildir [36, 57].

Santrifüj: Mitrakas ve ark. [36] santrifüj prosesinin ayırma etkinliğini araştırmışlar ve karasudaki yağları geri kazanmak ve KOİ konsantrasyonunu azaltmak için kimyasal madde ilave etmişlerdir. Çalışmada karasuyun orijinine göre ham atık sudan santrifüjle KOİ giderimi %70'e, yağ geri kazanımı ise %30-50 değerlerine çıkmıştır. Karasuyun pH değeri H₂SO₄ ile 2'ye indirilmiş, sonra santrifüj uygulanmış, %47 oranında yağ ve gres, %68 oranında KOİ giderme verimi elde edilmiştir [57].

Filtrasyon: Karasudaki katı ve koloidal madde oranının yüksek olmasına rağmen, filtre pres küçük ölçekli fabrikalarda nadiren kullanılmaktadır. Literatürde filtrasyon işlemi karasuyun arıtılmasında ön arıtma olarak kullanılmış ve iyi sonuçlar alınmıştır [8, 59, 39]. Santrifüj işlemine göre KOİ giderimi bu proseste daha yüksek olmuştur [8, 37, 57].

Lagünlerde Buharlaştırma: Karasuyun lagünlerde buharlaştırılmasında, güneş enerjisi ile buharlaşma daha hızlı gerçekleşir ve böylelikle karasuyun kuruması sağlanır. Ayrıca, uzun periyotlarda karasu doğal biyolojik yollarla kısmen parçalanır. Bölgenin iklim şartlarına bağlı olarak pratikte bu teknik 7-8 aylık bir periyodu kapsar [39, 62]. Lagünlerin işletimi kolaydır, ancak birtakım dezavantajları da bulunmaktadır. Yüksek arazi maliyeti, AKM için ön arıtma gereksinimi, yüzen yağ tabakasının ön arıtım gerektiren bir sorun olarak görülmesi, yeraltı suyunun kirletilme riskinin bulunması, koku ve sinek problemi yaratabilmesi, oluşabilecek fitotoksiste yüzünden alanın ileride tarım amaçlı kullanılamaması, küçük hacimlerde istenmeyen taşmaların gerçekleşebilmesi, zeytinyağı atık suyu üretiminin yılın soğuk zamanına rastlaması, buharlaşma dışında çok düşük düzeyde biyolojik arıtım olması gibi sorunları mevcuttur [57, 58].

Vakumlu Buharlaştırma: İtalya'da 1997 yılında yapılan bir çalışmada, karasu arıtımında vakumlu buharlaştırma yöntemi uygulanmıştır. Vakumlu evaporatör 38°C sıcaklıkta ve 5 kPa basınçta çalışmaktadır. Vakumlu evaporatörlerde genellikle sürekli üretilen distilat ve otomatik deşarj edilen kesikli konsantrat olmak üzere iki akım oluşmaktadır. Distilasyon esnasında zayıf asitlerin su ile birlikte distile edilmelerini engellemek için, sodyum hidroksit kullanılarak atık su nötralize edilmektedir. Distilasyon verimi %90'dır. Distilat renksiz, ancak KOİ değeri 3.000-4.000 mg/L olup, ileri arıtmalara ihtiyaç duyulmaktadır [5].

Distilasyon: Distilasyon işleminde, karasuyun organik ve inorganik madde içeriği ve su muhtevası buharlaştırma yapılarak konsantre hale getirilmektedir. Suyun buharlaştırılması için gereken enerji doğal ya da yapay yollardan sağlanabilir. Bu yöntemde sıvı kısım ve konsantre hale getirilmiş olan katı kısım bertaraf edilmelidir. Katı kısım, yüksek konsantrasyonda potasyum içermektedir. Bu nedenle hayvan yemi olarak kullanılması kısıtlanmıştır. Oluşan katı kısım, distilasyon düzeneğine enerji sağlamak amacıyla yakıt olarak da kullanılabilir. Fakat bu proses sonrası açığa çıkan gaz emisyonları hava kirliliğine neden olmaktadır. Ayrıca oluşan koku, bu yöntemin dezavantajıdır. Sıvı kısım olan distilat, tamamen saf bir sıvı değildir, uçucu yağ asitleri ve alkoller gibi uçucu bileşenleri içermektedir. Bu bileşenler, distilatla 3-5 g/L yüksek KOİ içeriğine neden olmaktadır [20, 57].

Zeytin karasuyunun kimyasal metotlarla arıtılması

Kimyasal pıhtılaştırma, atık suda elektrostatik yükleri sebebiyle bir araya gelemeyen kolloid maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle bir araya getirilmesi olayıdır. Kimyasal çöktürme ise, atık sularda çözünmüş halde bulunan, toksik etki yapan maddelerin, kimyasal madde ilavesiyle suda çözünmeyen bileşikler haline getirilip çöktürülmesidir. Genel olarak kimyasal arıtmada FeCl_3 , H_2SO_4 , HCl , Ca(OH)_2 , FeSO_4 , alüm gibi kimyasal maddeler kullanılmaktadır [2, 28]. Kimyasal arıtma büyük miktarda inorganik karasu bileşenlerini giderirken, organik kirliliklerin giderilmesinde çok verimli değildir [49, 61].

Zeytin karasuyunun biyolojik metotlarla arıtılması

Çevre dostu, güvenilir ve uygun maliyetli olan biyolojik arıtmada, organik madde ve inorganik nutrientlerin giderimi sağlanmaktadır. Mikroorganizmaların atık suya adaptasyonları ve fenolik maddelerin mikroorganizmaları inhibe etmemesi, biyolojik arıtmada üzerinde önemle durulması gereken konulardır [45]. Zeytin karasuyunun zeytin öz suyunun seyreli kısmı olması nedeniyle, biyolojik olarak kolayca parçalandığı kabul edilmektedir. Fakat karasudaki polifenol ve lipidlerin biyolojik olarak parçalanma reaksiyon hızı, şeker ve uçucu asitlere göre daha düşüktür. Bu yüzden karasuyun biyolojik arıtımı, kirliliklerin hızla parçalanmasını gerektirdiğinden oldukça zor olmaktadır [20, 57].

Aerobik Arıtma: Aerobik biyolojik prosesler, aerobik mikroorganizmaların oksijen varlığında kirlilikleri okside ederek parçalanması esasına dayanır. Organizmalar kirlilikleri kullanarak biyomas ve çamur gibi yeni hücreler üretirler. Aerobik prosesler genellikle atık sudaki düşük konsantrasyonlarda bulunan çözünmüş ve kolloidal haldeki kirlilikleri artırırlar. Aerobik proseslerin etkili işletilmesi 1 g KOİ/L gibi düşük konsantrasyonlarda mümkündür. Yüksek konsantrasyonlardaki kirlilikler, yüksek alıkonma sürelerinde ve yüksek geri devir oranlarında arıtılabilir. Bu nedenle karasuyun aerobik biyolojik arıtımı, yüksek KOİ ve fenol içeriği nedeniyle genellikle tercih edilmemektedir. Aerobik biyolojik arıtma sonunda ortaya çıkan çamurun çok fazla olması bu sistemin dezavantajıdır [47, 57]. Fenoller, bazı mikroorganizmalar tarafından aerobik ve anaerobik koşullarda zararsız hale getirilebilmektedir. Bazı aerobik bakteri ve

funguslar, fenoller karbonden enerji kaynağı olarak değerlendirilip, belirli konsantrasyonlara kadar parçalayabilmektedirler [20].

Anaerobik Arıtma: Anaerobik mikroorganizmalarla gerçekleştirilen bu proses, hidroliz, asitogen ve metanojen olmak üzere üç ana adımdan oluşmaktadır. Anaerobik organizmalar tarafından parçalanan organik bileşikler, metan, CO₂ ve H₂S'e dönüşürler. Anaerobik arıtma, karasuyu arıtımında kullanılan diğer metotlar içinde en çok kullanılan arıtmadır. Düşük enerji gereksinime sahip olan bu metotta, az çamur üretilir ve oluşan metan gazı enerji üretiminde kullanılır. Anaerobik proses boyunca birden çok organizma çeşidi kullanılmaktadır. Bu da proses kontrolünün daha kolay olmasını sağlamaktadır. [45, 57]. Anaerobik proses, KOİ derişimi 1.500 mg/L'den büyük atık suların arıtılmasında, düşük miktarda atık çamur oluşturması (aerobik arıtmaya göre 20 kat daha az), işlem sırasında açığa çıkan gazların (biyogaz) kullanılabilmesi ve az yer işgal etmesi nedeniyle günümüzde sıkça kullanılmaktadır. Karasuyu arıtımında kullanılan anaerobik reaktörler sadece pilot ölçeklidir, gerçek uygulaması yoktur. Yapılan deneysel çalışmalarda, anaerobik ve aerobik arıtım alternatiflerinin, zeytinyağı üretimi atık sularında da kullanılabildiği görülmüştür. Anaerobik aktif çamur prosesiyle, yukarı akışlı anaerobik çamur yatak reaktörler (UASB) kıyaslandığında, ikisinin de aynı sonuçları verdiği ortaya konmuştur. İki prosesin de sadece karasuyun ön arıtımı amacıyla kullanıldığı, sonrasında aerobik biyolojik arıtmanın gerektiği görülmüştür [24, 57]. Karasuyun arıtımında pek çok anaerobik proses kullanılabilmektedir. Anaerobik lagünleme, anaerobik kontakt proses, UASB ve anaerobik filtreler bu prosesler arasında yer almaktadır. Karasuyun anaerobik arıtımı için öncelikle seyreltme yapmak gerekmektedir. Çünkü bu su içeriğindeki aromatik bileşenler ve lipidler metan bakterileri üzerinde toksik etki yaratmaktadır. Karasuyun *Aspergillus niger* ile ön arıtımı, bu suyun toksik etkisini azaltmakta, metan bakterilerinin daha iyi çalışmasını sağlamaktadır [21].

Kompostlaştırma: Ko-kompostlama (birlikte kompostlama), karasuyun bir katı faz ile birlikte arıtımını içermekte olup, yeni ve umut verici bir yöntemdir. Bu yöntemle organik materyalin tamamı toprak düzenleyicisine dönüştürülmektedir. Katı faz dolgu maddesi olarak görev yapmakta, sıvı kısım ise sürekli olarak verilmekte ve nemlilik ile besin kaynağı

olarak çalışmaktadır. Bunun sonucunda azot açısından zenginleşmekte ve kompost yığınının ortaya çıkan ısı sonucunda da suyu uçurulmaktadır. Katı faz için, evsel katı atıklar, arıtma tesisi çamuru, kümes atıkları, zeytin çekirdekleri kullanılabilir. Bu prosesin avantajı, toplam organik maddenin geri kazanımı, ucuz maliyet ve verimli toprak eldesidir [55]. Ayrıca lagünlerde elde edilen karasuyu çamuru ile bilinen klasik kompostlama da uygulanabilir ve aynı avantajlar elde edilebilir. Kompostlamanın her iki çeşidinin de başarılı olduğu görülmüştür.

Karasuyun Biyoremediasyonu: Biyoremediasyon, zararlı maddeleri daha az zararlı maddelere dönüştürmede mikroorganizmaların kullanıldığı bir arıtma prosesidir. Bakteriler, funguslar ve mayalar yaşamlarını devam ettirebilmek için nutrientlere ihtiyaç duyarlar. Böylelikle büyümeleri için gerekli enerjiyi sağlamak üzere, doğada bulunan organik bileşikler parçalanır. Biyoremediasyon, aerobik ya da anaerobik şartlarda gerçekleşir. Aerobik şartlar altında, mikroorganizmalar atmosferik oksijeni kullanarak yaşayabilirler. Anaerobik şartlar altında ise, mikroorganizmalar ihtiyaç duydukları enerjiyi topraktaki kimyasal bileşiklerden sağlarlar [57]. *Candida tropicalis* ve *Yarrowia lipolytica* gibi maya türleri ile *Azotobacter vinelandii*, *Pseudomonas* spp., *Sphingomonas* spp., *Ralstonia* spp. gibi bakteri türleri, karasuyun aerobik biyolojik ayrıştırılmasında ve detoksifikasyonun da kullanılabilir [15, 14, 57].

Buharlaştırma, Hidroliz, Oksidasyon, Ultrafiltrasyon (EHO) Metodu: Karasuyun arıtımı için, bir Alman-Yunan ortaklığı olarak yürütülen bir proje kapsamında, EHO yöntemi (buharlaştırma, hidroliz ve oksidasyon kademeleri) kullanılmıştır. Atık su içeriğindeki bileşikler, kontrollü olarak ısı verilmesi ile önce hidrolize edilir ve daha sonra hava ile okside edilir. Prosesin adımları: a) çamurun giderimi, b) kalıntı yağlı bileşiklerin atık sudan uzaklaştırılması, c) fitotoksik etki oluşturan bileşiklerin uzaklaştırılması, d) Permeatın membran ünitesinden geçirilerek arıtılması. Kurulan bir pilot tesis, 3 bileşenden oluşmaktadır: Çamur tasfiye ünitesi, ultrafiltrasyon ünitesi (seramik membran), EHO ünitesi. İlk yatırım maliyeti 14 milyon Euro olup, yıllık işletme maliyeti yaklaşık olarak 1 milyon Euro'dur. Tesisten elde edilen yağ ve gübrenin satışından elde edilen kazanç ise, 1,8 milyon Euro'dur [50].

Karasuyun Sulama ve Gübre Amaçlı Kullanımı: Karasuyun doğrudan araziye uygulanmasında, düşük pH değeri, yüksek tuz konsantrasyonu ve polifenoller nedeniyle fitotoksik etkiye sahip olması, olumsuz özelliği, başta potasyum olmak üzere bazı bitki besin elementlerine sahip olması ve toprağa organik madde sağlaması gibi temel özellikleri de olumlu yönlerini oluşturmaktadır [40, 57]. Karasuyun yüksek miktarda organik madde içermesi, sodyum, potasyum, fosfor ve magnezyum gibi elementlerce zengin olması ve toprakta mikrobiyolojik olarak ayrışabilir bir özellik taşıması, karasuyun tarımsal alanlarda kullanılabileceğini ortaya koymaktadır [51, 57]. Karasu sulamada kullanıldığında, tarım için ucuz bir kaynak elde edilmiş olur. Ancak sulama mevsimine kadar uzun süre depolanma gereği ve genelde soğuk ve yağışlı mevsimde üretiliyor olmaları dezavantajdır. Karasu evsel atık su ile karıştırılarak, 3-4 yıl aralıklarla yaklaşık olarak 5 L karasu için 1 m² alanın sulanmasında kullanılabilir [36, 62]. Karasuyun olumlu özelliklerinin yanında, zehir etkisi yapabilecek düzeylerde polifenoller içermesi, karasuyun sıvı gübre olarak doğrudan kullanılmasında önemli bazı sakıncaların olduğunu göstermektedir. Bu nedenle sulamada uygulanan karasu miktarı, klasik yağhane atıkları için 30 m³/ha/yıl, sürekli fabrikalar için ise 100 m³/ha/yıl geçmemelidir. Aynı toprak üst üste iki yıldan fazla olacak şekilde karasu ile sulanmamalıdır [50].

İleri arıtma teknikleri

Elektrokimyasal metotlar, Adsorpsiyon metodu, membran prosesleri (mikrofiltrasyon membranları, ultrafiltrasyon membranları, nanofiltrasyon membranları, ters ozmoz membranları, ileri oksidasyon prosesleri (fotokimyasal olmayan homojen İOP'leri yüksek pH'ta ozonlama, ozon hidrojen peroksit prosesi, fenton reaksiyonu), fotokimyasal homojen İOP'leri (ozon-UV prosesi, hidrojen peroksit-UV prosesi, ozon/hidrojen peroksit/UV prosesi, vakum ultraviyole prosesi, foto-fenton prosesi) ileri arıtma teknikleri olarak karşımıza çıkmaktadır.

Pirina

Zeytinlerin fabrikada sıkılmasından sonra arta kalan zeytin küspesi olarak bilinen pirina, Akdeniz ülkelerinde görülen önemli bir biyokütle çeşididir ve düşük maliyetle oldukça büyük

miktarlarda elde edilebilmektedir. Zeytinden elde edilen yağ ve prina miktarı yetiştirme tekniğine, zeytin çeşidine ve yağa işleme durumları vb. konulara bağlı olarak değişmekte, ortalama olarak 100 kg zeytinden 15-22 kg zeytinyağı ve 35-45 kg prina elde edilmektedir. Geleneksel hidrolik pres ve sürekli santrifüjleme işlemi uygulayan zeytinyağı fabrikalarından elde edilen iki tip prina çeşidi bulunmakta ve sırasıyla %25-30 ve %45-55 nem içermektedir. Modern sürekli sistemlerden elde edilen prina klasik sistemlerden gelen prinaya oranla daha çok nem ve daha az yağ içerdiği için daha düşük ticari değer taşımaktadır [33, 41, 7]. Yağlı pirina, yağsız pirinaya göre daha yüksek nem içermekte olup, santrifüj yöntemiyle yağ alma sonucunda oluşan pirinaların nem oranı presleme yöntemiyle elde edilen pirinaya göre daha yüksektir. Yağlı ve yağsız pirinalar arasındaki diğer önemli fark ise, alt ısı değerleridir. Yağlı pirinaların alt ısı değerleri, pirinanın yağ içeriği nedeniyle yağsız pirinaya göre daha yüksektir. Pirinaların içerdiği uçucu maddelerin büyük çoğunluğu düşük sıcaklıklarda açığa çıkmakta olup, sıcaklıkla kütle değişimi analizlerinde (TGA) 250-300°C sıcaklıklarda önemli oranlarda kütle kaybı olduğu gözlenmiştir [1, 7].

Türkiye'de zeytinyağı üretimi ile oluşan katı atık pirina miktarı yılda yaklaşık 200.000 ton olup, ticari olarak yeterince değerlendirilmemektedir. Bir kısmı yakıt olarak kullanılırken, büyük bir çoğunluğu da alıcı ortamlara verilmekte, boş arazilere dökülmektedir. Bu durum çevre sorunlarına neden olmaktadır. Türkiye'de pirinayı değerlendiren bir sanayi kolu mevcut değildir. Bu durum en büyük zeytin ve zeytinyağı üreticisi olan Ege Bölgesi açısından önemli bir ekonomik kayıp ve çevresel tehdit olmaktadır [12]. Pirina gübre, yakıt, büyükbaş hayvanlar için yem olarak kullanılmakta ve hatta bitümle karıştırıldığında yol yapımında katkı malzemesi olarak kullanılabilmektedir. Sahip olduğu enerji içeriği nedeniyle en yaygın kullanım alanı yakıt olarak kullanımıdır. İspanya, İtalya ve Türkiye'de oldukça büyük bir sektör olan zeytinyağı üretiminde atık/artık madde olarak çevre kirliliğine neden olan pirinanın yakacak olarak endüstride değerlendirilmesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır. Diğer yakıtlarla karşılaştırıldığında düşük maliyet gücü, yüksek ısı değeri ve yenilenebilir oluşu ile çevreye dost bir yakıt olması yönüyle prina yakılmasının endüstriye getireceği yararların fazla olabileceği düşünülmektedir. Enerji üretiminde prina

kullanımının iki probleme birden çözüm sağlayacağı söylenebilir; temiz enerji üretimi ve zeytinyağı tesislerinin atığı olan bu maddenin tekrar kullanımı ile depolama alanı ihtiyacının azaltılması ile doğal kaynaklar üzerindeki baskının azaltılması. Ayrıca pirinadan solventler kullanılarak elde edilen yağ; sabun sanayisinde, şeker fabrikalarında evaporasyon kazanlarında köpük giderici olarak, yağ asidi imalinde yakıt maddesi olarak kullanılabilir [7, 41].

Çizelge 3. Ham pirina (Alperujo) temel karakteristik özellikleri

Parametreler	Miktar aralığı
Nem (%)	55.6-74.5
pH (suda)	4.86-6.45
Elektriksel iletkenlik (dSm ⁻¹)	0.88-4.76
Organik madde (g kg ⁻¹)	848.9-976.0
Lignin (g kg ⁻¹)	323.0-556.5
Selüloz (g kg ⁻¹)	140.2-249.0
Hemiselüloz (g kg ⁻¹)	273.0-415.8
Toplam organik karbon (g kg ⁻¹)	495.0-539.2
Toplam Azot (g kg ⁻¹)	7.0-18.4
C/N oranı	28.2-72.9
Toplam yağ (g kg ⁻¹)	77.5-194.6
Fosfor (g kg ⁻¹)	0.7-2.2
Potasyum (g kg ⁻¹)	7.7-29.7
Kalsiyum (g kg ⁻¹)	1.7-9.2
Magnezyum (g kg ⁻¹)	0.7-3.8
Sodyum (g kg ⁻¹)	0.5-1.6
Demir (g kg ⁻¹)	78-1462
Bakır (g kg ⁻¹)	12-29
Mangan (g kg ⁻¹)	5-39
Çinko (g kg ⁻¹)	10-37
Fosfor (g kg ⁻¹)	0.7-2.2
Suda çözülebilir fenoller (g kg ⁻¹)	6.2-23.9

Pirinanın kurutulması

Bünyesinde bir miktar yağ ve karasu bulunan pirinanın kurutulmasındaki amaç, pirinadan daha fazla yağ alabilmektir. Rutubetli prinaya çözgen işlemediğinden, çözücü ile yağ moleküllerinin birleşmeleri için yağlı pirinanın mutlak surette tam kurutulması gerekmektedir, bu nedenle ilk adım kurutma işlemidir. Üniteye yer alan hava ısıtma kazanında; havanın ısıtılması için brülör veya ocak teçhizatı kullanılmakta, yakıt olarak başta yağı alınmış prina veya alternatif diğer yakıtlar (LPG, fuel oil vb.) kullanılmaktadır [7]. Prina yağ fabrikalarına gelen yağlı pirinanın bekletilmesiyle yağ asit değeri artış gösterecektir, bu sebeple mümkün olan en kısa zamanda kurutulma işlemine geçilmesi önemlidir [35].

Pirinadan yağın ayrıştırılması

Kurutulmuş prinaya bir çözücü uygulandığında prina içerisindeki yağ, buhar

halindeki çözücü ile alınmaktadır. Zeytin meyvesinden çıkan yağ doğrudan yemeklik olarak kullanılabilir özelliğe sahipken, prina yağı rafine edilmeden tüketilememektedir. Prina yağı tipik kokulu koyu yeşil renkli bir yağdır, kimyasal olarak asit bileşimi bakımından zeytinyağına oldukça benzemektedir. Pirina, kurutma ünitesinden asansör ya da helezonlarla ekstraktörlere alınmaktadır. Ekstraktörler içerisine verilen hekzan gaz ve sıvı halde kapalı sistemde dolaşmaktadır. Burada kuru prina, hekzanla ısıtılarak ayrıştırma işlemi yapılmaktadır [7].

Yağın çözücünden ayrıştırılması

Misella olarak adlandırılan yağ + çözücünün distilasyonu, karışımın ekstraksiyon kazanlarından imbik diye tabir edilen damıtma ünitesine gelmesi ve bu üniteye buhar verilmesiyle başlamaktadır. İmbik, verilen buharla kaynamaya başlamakta, çözücü (hekzan), yağa kıyasla çok daha uçucu bir madde olduğu için hızla buharlaşmakta ve imbiğin tabanında yağ kalmaktadır. İmbiğin dibindeki yağ dinlendirilmek üzere depoya gönderilirken, hekzan ise üstten bir boru ile gaz hâlinde imbikten soğutma ünitesine iletilmektedir. Soğutma ünitesinde sıvılaştırılarak tekrar kullanılmaktadır. İmbiklerden damıtılarak alınan yağ henüz kullanılmaya hazır olmayıp, dinlendirilmesi gerekmektedir [7, 35].

Yakıt olarak değerlendirilmesi

Yağı alınmış pirina, kükürt içermemesi ve düşük kül yüzdesi nedeniyle yenilenebilir enerji kaynağı olarak birçok ülkede kullanılmaktadır. Türkiye’de de Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, alternatif enerji çeşitlerinden olan ve biyokütle kapsamında ele alınan 24 pirinanın, yakıt olarak kullanılabileceğini belirtmiştir. Böylelikle pirinanın doğrudan evsel ısınma ve sanayide enerji kaynağı olarak kullanılması ile ülke ekonomisine kazandırılması sağlanmıştır. Günümüzde pirina, elektrik üretiminde, sıcak su ve buhar imalinde, kireç ocaklarında, merkezi kalorifer sistemlerinde ve sanayi kuruluşlarında buhar üretiminde ve kızgın yağların ısıtılmasında yakıt olarak kullanılmaktadır [20, 57].

Hayvan yemi olarak değerlendirilmesi

Ham pirinadan hayvan yemi üretmek için ilk önce, çok yüksek olan asitliğinin ayarlanması ve yağının alınması gerekmektedir. Yağı alınmış ve asitliği düzenlenmiş katı pirina, hayvan yemi

fabrikalarına gönderilerek buralarda hayvan yemi olarak üretilmektedir. Ucuz olması avantajının yanında protein bakımından fakir olması ve yüksek miktarda selüloz içermesi ise en büyük dezavantajdır [20]. Besin değeri olarak 1,6 kg pirina 1 kg kepeğe karşılık gelmektedir [22, 57].

Çizelge 4. Yakıt olarak kullanılacak pirinanın özellikleri

Parametre	Değer	Parametre	Değer
Nem (%)	20	Hidrojen (%)	5,9
Kül (%)	2,97	Azot (%)	1,85
Yağ (%)	2,5	Toplam kükürt (%)	0,15
Karbon (%)	45,3	Alt ısı değeri (kcal/kg)	4.480
Oksijen (%)	27,6	Üst ısı değeri (kcal/kg)	4.847

Gübre olarak değerlendirilmesi

Gübre olarak değerlendirme birçok endüstri atığına önerilen başlıca değerlendirme yöntemidir. Bu yöntemin en önemli getirisi, atığın taşıdığı yüksek miktardaki besleyici bileşenleri toprağa doğal yollarla kazandırmaktır. Ham pirinada nem (%50), azot (%0,96), fosfor (%0,56) ve toplam organik karbon (%60,45) vardır. Bu bileşenler, pirinanın havasız ortamda fermentasyonu ile zenginleştirilmesinden elde edilen humus benzeri ürün ile toprağa kazandırılmaktadır. Bir başka değerlendirme yöntemi olan biyogaz da elde edilmektedir. Gübre olarak değerlendirilmesinin en büyük avantajı, doğal olması, yüksek azot içeriği, toprağa kolayca ve doğrudan yayılabilmesidir. Ancak koku problemi ve su kaynaklarını kirletmesi riskinden dolayı, birçok ülkede kullanımı kısıtlanmıştır. Ayrıca dikkatli kullanılmadığında, ağaç köklerini yakma olasılığı da bulunmaktadır [20, 57].

Fenolik bileşenlerin üretiminde değerlendirilmesi

Pirina, oleuropein, hydroxytyrosol, tyrosol, fenolik asit ve flavonoid açısından oldukça zengindir. 100 g kuru yağsız pirinada, yaklaşık 0,27-0,29 g polifenol (oleuropein, hydroxytyrosol, tyrosol ve tokoferol) ve flavonoid (apigenin, quersetin, luteolin vb.), 70- 79,3 g selüloz, 3,54-4,75 g kül, 107,1-195,4 mg polialkol (mannitol) bulunmaktadır. Tüm bunlar pirinanın yüksek miktarda antioksidan içerdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca doğal ve ucuz bir kaynak olması da oldukça önemlidir [20, 57].

Aktif karbon edilmesinde değerlendirilmesi

Pirinadan piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesi, özellikle son yıllarda yaygınlaşmıştır. Pirinadaki yüksek lignin içeriğinden dolayı diğer

biyomaslara göre piroliz yoluyla aktif karbon elde edilmesinin daha uygun olduğu belirlenmiştir. Sabit veya akışkan yataklı reaktörler kullanılarak yüksek sıcaklıklarda sıvı veya gaz yakıt ile aktif karbon eldesi pirinanın pirolizi sonucunda gerçekleştirilmiştir [57, 59, 60].

SONUÇ

Zeytinyağı üretim atıklarının neden olabileceği çevresel sorunlar nedeniyle bertaraf edilmesi, değerlendirilmesi ve bu atıklardan katma değeri yüksek ürünlerin eldesi önemli bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır. Özellikle zeytin karasuyunun arıtılması konusunda laboratuvar ve pilot ölçekli birçok çalışma yapılmış, ancak endüstriyel anlamda uygulamaya aktarılamamıştır. Ayrıca açığa çıkan karasuyun 2 fazlı sistemde az olması nedeniyle birçok ülke 2 fazlı sisteme geçmiştir. Türkiye’de ise işletmelerin bir kısmı geçiş yapabilmektedir. Geçişin tamamlanması durumunda bile atıklar sorununun önemini koruyacağı düşünülmektedir. Sıkım fabrikalarının dönüşüm maliyetlerinin sektörel açıdan sorun teşkil ettiği, iki fazlı sistemde pirina + karasu şeklinde çıkan atığın taşınmasındaki zorluklar nedeniyle satın alınmak istenmediği, alınsa bile kurutma giderlerinin yüksek olması nedeniyle düşük fiyattan alınmak istenmesi (30 kurus/kg) önemli sorunlardır. Tüm işletmelerin iki fazlı sisteme geçmesi durumunda karasu + pirinanın taşınmasındaki güçlükler, işletmelerin küçük ölçekli ve dağınık olması, pirina fabrikalarının yetersiz olması, pirina fabrikalarının üç fazlıdan pirina alma eğiliminde olması gibi bazı sorunların dikkate alınarak çözüm önerilerinin getirilmesi gerektiği düşünülmektedir. Bu bağlamda, katma değeri yüksek ürünler çıktısı ile atıkların fiziksel, kimyasal, biyolojik ve ileri arıtma teknikleri ile değerlendirilme yolları araştırılarak endüstriyel uygulamaya yönelik yöntemler belirlenmelidir.

KAYNAKLAR

1. Akın, S., 2010. Biyokütle olarak pirinanın enerji üretiminde kullanılması. *Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü* (http://www.emo.org.tr/ekler/17c99c4861918e5_ek.pdf; Erişim Tarihi: 20.10.2010).
2. Aktaş, E., S. Imre, L. Ersoy, 2001. Characterization and lime treatment of olive oil

- mill wastewater. *Water Research* 35(9):2336-2340.
3. Al Malah, K., M.O.J. Azzam, N.L. Abu Lail, 2000. Olive mill effluent (OME) wastewater post-treatment using activated clay. *Separation and Purification Technology* 20:225-234.
 4. Ardiç, İ., 2009. Ters ozmos zeytin karasuyu arıtma tesisi. *Çevre Yönetim Merkezi Makine Taşıma Teknolojileri End., Tarım. End. San. Tic. Ltd. Şti., Kasım 2009.*
 5. Azbar, N., A. Bayram, A. Filibeli, A. Muezzinoglu, F. Sengul, A. Ozer, 2004a. A review of waste management options in olive oil production. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 34:209-247.
 6. Azzam, M.O.J., K.L. Al-Malah, N.L. Abu-Lail, 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.
 7. Başkan, A.E., 2010. Zeytinyağı işletmelerinin atıkları ve değerlendirme yolları. *T.C. Güney Ege Kalkınma Ajansı, Denizli.*
 8. Bradley, R.M., L. Baruchello, 1980. Primary wastes in the olive oil industry. *Eff. Wat. Treat. J.* 20(4):176-177.
 9. Bressan, M., L. Liberatore, N. D'alessandro, L. Tonucci, C. Belli, G. Ranali, 2004. Improved combined chemical and biological treatments of olive oil mill wastewaters. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 52:1228-1233.
 10. Canizares, P., J. Lobato, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Saez, 2007. Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater. *Chemosphere* 67(4):832-838.
 11. Deliboran, A., K. Savran, O. Dursun, O. Eralp, T. Pekcan, H.S. Turan, E. Aydogdu, I. Cilgin, H. Ata Olmez, S. Savran, F. Oztürk Gungor, A. Yildirim, A.S. Nacar, 2019. Determination of nutritional status in terms of boron and the other elements of olives (*Olea europaea* L.) grown in Izmir Province. *International Symposium on Boron, 17-19 April, Nevşehir, Turkey.*
 12. Demirtepe, M., 2008. Balık yemlerinde pirina ve pirina yağı kullanımı üzerine araştırmalar (Yüksek Lisans Tezi). *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Su Ürünleri Yetiştiriciliği Ana Bilim Dalı, İzmir.*
 13. De Rosa, S., G. Giordano, T. Granato, A. Katovic, A. Siciliano, F. Tripicchio, 2005. Chemical pretreatment of olive oil mill wastewater using a metal-organic framework catalyst. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 53:8306-8309.
 14. Di Gioia, D., L. Bertin, F. Fava, L. Marchetti, 2001b. Biodegradation of hydroxylated and methoxylated benzoic, phenylacetic and phenylpropenoic acids present in olive mill wastewaters by two bacterial strains. *Research in Microbiology* 152(1):83-93.
 15. Ehaliotis, C., K. Papadopoulou, M. Kotsou, L. Mari, C. Balis, 1999. Adaptation and population dynamics of azotobacter vinelandii during aerobic biological treatment of olive-mill wastewater. *Fems Microbiology Ecology* 30(4):301-311.
 16. Ergüder, T.H., E. Güven, G.N. Demirer, 2000. Anaerobic treatment of olive mill wastes in batch reactors. *Process Biochemistry* 36:243-248.
 17. Fadil, K., A. Chahlaoui, A. Ouahbi, A. Zaida, R. Borja, 2003. Aerobic biodegradation and detoxification of wastewaters from the olive oil industry. *International Bio-deterioration and Biodegradation* 51:37-41.
 18. Georgacakis, D., D. Dalis, 1993. Controlled anaerobic digestion of settled olive-oil wastewater. *Bioresource Technology* 46(3):221-226.
 19. Ginos, A., T. Manios, D. Mantzavinos, 2006. Treatment of olive mill effluents by coagulation flocculation H₂O₂ oxidation and effect on phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, B133:135-142.
 20. Göğüş, F., M.T. Özkaya, S. Ötleş, 2009. Zeytinyağı. *Eflatun Yayınevi, Ankara*, 274s.
 21. Hamdi, M., 1991. Effects of agitation and pretreatment on the batch anaerobic digestion of olive mill wastewater. *Bioresource Technology* 36(2):173-178.
 22. İlten, N., M. Alkan, Ö. Demirbaş, 2000. Pirinanın yakıt olarak değerlendirilmesi. *Yanma ve Hava Kirliliği 5. Ulusal Sempozyumu, 19-21.06.2000, Fırat Üni. Mühendislik Fakültesi, Elazığ, s.159-167.*
 23. Improlive, 2002. <http://www.fiw.rwth-aachen.de/cms/index.php?id=349> (Erişim Tarihi: 05.08.2011).
 24. İnan, H., A. Dimoglo, H. Şimşek, M. Karpuzcu, 2004. Olive oil mill wastewater treatment by means of electro-coagulation. *Separation and Purification Technology* 36:23-31.

- 25.IOC, 2014. <http://www.internationaloliveoil.org> (Erişim Tarihi: 17.04.2014).
- 26.İşıklı T., 1992. Farklı teknoloji uygulanan zeytinyağı fabrikalarında elde edilen karasuyun analitik özelliklerinin tespiti üzerine bir araştırma. *Zeytincilik Araştırma Enstitüsü Müdürlüğü Yayın No: 56*.
- 27.Kaplan, R.F., 2007. Zeytin karasuyundaki toksik fenolik bileşiklerin farklı karbon elektrotları kullanılarak elektro-fenton yöntemi ile parçalanmaları (Yüksek Lisans Tezi). *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana*.
- 28.Kestioğlu, K., 2001. Endüstriyel atık su arıtma tesisi boyutlandırma kriterleri. *Vipaş Ağ., Bursa*, 355s.
- 29.Khoufi, S., H. Aouissaoui, M. Penninckx, S. Sayadi, 2004. Application of electro-fenton oxidation for the detoxification of olive mill wastewater phenolic compounds. *Water Science and Technology* 49(4):97-102.
- 30.Khoufi, S., F. Alouni, S. Sayadi, 2006. Treatment of olive oil mill wastewater by combined process electro-fenton reaction and anaerobic digestion. *Water Research* 40:2007-2016.
- 31.Kocaer, F.O., S. Uçaroğlu, H.S. Başkaya, 2004. Karasuyun arazide arıtım yöntemiyle bertarafı. *Uludağ Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Dergisi* 9(2):69-77.
- 32.Kotsou, M., A. Kyriacou, K. Lasaridi, G. Pilidis, 2004. Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with fen tons reagent for the processing of green table olive wastewater. *Process Biochemistry* 39:1653-1660.
- 33.Kurtuluş, E., 2003. Prinanın bir yakıt olarak kullanımı ve eldesi. *Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu ve Sergisi Bildiriler Kitabı, Doç. Dr. Mustafa İlbağ, Makine Mühendisleri Odası, Ed.: Yrd. Doç. Dr. Şükrü Su, Yayın No:E/2003/330, Ekim 2003, Kayseri*.
- 34.Mermertaş, E., 2004. Respirometrik yöntemle zeytin karasuyunun biyolojik yöntemle arıtılabilirliğinin araştırılması (Bitirme Tezi). *U.Ü. Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa*.
- 35.Milli Eğitim Bakanlığı (MEB), 2007. Prina yağı, gıda teknolojisi MEGEP. *Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin Güçlendirilmesi Projesi, Ankara*.
- 36.Mitrakas, M., G. Papageorgiou, A. Docoslid, G. Sakellariopoulos, 1996. Evaluation of various treatment methods for olive oil mill wastewater. *European Water Pollution Control* 6:10-18.
- 37.Niaounakis, M., C.P. Halvadakis, 2006. Olive processing waste management: literature review and patent survey. *Elsevier, Amsterdam*, 498p.
- 38.Oktav, E., A. Özer, 2002. Zeytinyağı endüstrisi atık sularının özellikleri ve arıtım alternatifleri. *1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Çalıştayı Bildiriler Kitabı, Zeytinli/Edremit/Balıkesir*, s:51-65.
- 39.Oktav, E., F. Şengül, 2003. Zeytinyağı üretimi atık sularının distilasyon yöntemiyle arıtımı. *SKKD* 13(3):8-17.
- 40.Oruç, N., 2011. Zeytinyağı fabrikası atığı karasu ekolojik sorun değil-ekolojik gübre olabilir. *Ulusal Zeytin Kongresi, 22-25.02.2011, Akhisar*.
- 41.Öcal, A., 2005. Zeytinyağı atık suyu ve pirininin bitki yetiştirilmesinde kullanım olanaklarının araştırılması (Yüksek Lisans Tezi). *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Adana*.
- 42.Özdemir, C., H. Tezcan, S. Sahinkaya, E. Kalip, 2010. Pretreatment of olive oil mill wastewater by two different applications of Fenton oxidation processes. *Clean Soil, Air, Water* 38(12):1152-1158.
- 43.Öztürk, F., M. Yalçın, H. Dıraman, 2009. Türkiye zeytinyağı ekonomisine genel bir bakış. *Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi* 4(2):35-51.
- 44.Paraskeva, P., E. Diamadopoulos, 2006. Review technologies for olive mill wastewater (OMW) treatment: a review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 81:1475-1485.
- 45.Paraskeva, C.A., V.G. Papadakis, E. Tsarouchi, D.G. Kanellopoulou, P.G. Koutsoukos, 2007. Membrane processing for olive mill wastewater fractionation. *Desalination* 213:218-229.
- 46.Riffaldi, R., R. Levi-Minzi, A. Saviozzi, G. Vanni, A. Scagnozzi, 1993. Effect of the disposal of sludge from olive processing on some soil characteristics: laboratory experiments. *Water, Air and Soil Pollution* 69:257-264.
- 47.Rozzi, A., F. Malpei, 1996. Treatment and disposal of olive mill effluents. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 38:135-144.

48. Sarika, R., N. Kalogerakis, D. Mantzavinos, 2005. Treatment of olive mill effluents part II. complete removal of solids by direct flocculation with poly-electrolytes. *Environment International* 31:297-304.
49. Şengül, F., E. Oktav, E. Çokay Çatalkaya, 2002. Zeytinyağı üretim prosesine bağlı olarak oluşan karasuyun kirlilik karakteristikleri ve arıtım teknolojileri. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 7-9.6.2002, Edremit/Balıkesir.
50. Şengül, F., A. Özer, E. Çokay Çatalkaya, E. Oktav, H. Evcil, O. Çolak, Y. Sağer, 2003. Zeytin karasuyu arıtımı projesi. *Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, İzmir*.
51. Telli Karaman, H., 2002. Zeytin karasuyu ve tarım alanlarında değerlendirilmesi. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 7-9.6.2002, Zeytinli/Edremit/Balıkesir.
52. Tezcan Ün, Ü., S. Uğur, A.S. Koparal, Ü. Bakır Ögütveren, 2006. Electrocoagulation of olive mill wastewaters. *Separation and Purification Technology* 52:136-141.
53. Tziotzios, G., S. Michailakis, D.V. Vayenas, 2007. Aerobic biological treatment of olive mill wastewater by olive pulp bacteria. *International Biodeterioration & Biodegradation* 60:209-214.
54. Velioğlu, S.G., Curi, K., Camillar, S.R. 1987. Laboratory experiments on the physical treatment of olive oil wastewater. *Int. J. Dev. Technology* 5(1):49-57.
55. Vlyssides, A.G., D.L. Bouranis, M. Loizidou, G. Karyouni, 1996. Study of a demonstration plant for the co-composting of olive oil processing wastewater and solid residue. *Bioresource Technology* 56(2-3):187-193.
56. Vlyssides, A.G., M. Loizidou, K. Gimouhopoulos, A. Zorpas, 1998. Olive oil processing wastes production and their characteristics in relation to olive oil extraction methods. *Fresenius Environ Bulletin* 7:308-313.
57. Kılıç, M.Y., 2011. Zeytin karasuyunun ileri arıtma yöntemleri ile ekonomik arıtılabilirliğinin araştırılması (Doktora Tezi). *Uludağ Üniversitesi Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Bursa*.
58. Yetgin, F., C.F. Gökçay, 2002. Zeytinyağı Atık sularının Arıtılması. 1. Zeytinyağı Üretiminde Çevre Sorunları ve Çözümleri Uluslararası Çalıştayı, 7-9.6.2002, Edremit/Balıkesir.
59. Zabaniotou, A.A., G. Kalogiannis, E. Kappa, A.J. Karabellas, 2000. Olive residues (cuttings and kernels) rapid pyrolysis product yields and kinetics. *Biomass and Bioenergy* 18:441-420.
60. Zanzi, R., K. Sjöström, E. Brörnbom, 2001. Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperatures. *Biomass and Bioenergy*, January 2001.
61. Zouari, N., 1998. Olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 73:297-303.