



**ENDOKRİN BOZUCU MADDELERİNİN MEMBRAN
BİYOREAKTÖR SİSTEMİNE ENTEGRE EDİLMİŞ
ELEKTROOKSİDASYON SİSTEMİYLE ARITIMININ
ARAŞTIRILMASI**

Onur SÖZÜDOĞRU

**Doktora Tezi
Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Doç. Dr. Okan Tarık KOMESLİ
2021**

(Her hakkı saklıdır.)

T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI

**ENDOKRİN BOZUCU MADDELERİN MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMİNE
ENTEĞRE EDİLMİŞ ELEKTROOKSİDASYON SİSTEMİYLE ARITIMININ
ARAŞTIRILMASI**

(Investigation of the Treatment of Endocrine Disturbing Compounds By Using
Electrooxidation System Integrated with the Membrane Bioreactor System)

DOKTORA TEZİ

Onur SÖZÜDOĞRU

Danışman: Doç. Dr. Okan Tarık KOMESLİ

Erzurum

Şubat, 2021

KABUL VE ONAY TUTANAĞI

Onur SÖZÜDOĞRU tarafından hazırlanan “Endokrin Bozucu Maddelerin Membran Biyoreaktör Sistemine Entegre Edilmiş Elektrooksidasyon Sistemiyle Arıtımının Araştırılması” başlıklı çalışması 19 / 03 / 2021 tarihinde yapılan tez savunma sınavı sonucunda başarılı bulunarak jürimiz tarafından Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Çevre Teknolojileri Bilim Dalında Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı:	Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU <i>Hacettepe Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Danışman:	Doç. Dr. Okan Tarık KOMESLİ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTCAN <i>Atatürk Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır
Jüri Üyesi:	Prof. Dr. Nuray ATEŞ <i>Erciyes Üniversitesi</i>	Aslı Islak İmzalıdır

Bu tezin Atatürk Üniversitesi Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği'nin ilgili maddelerinde belirtilen şartları yerine getirdiğini onaylarım.

Prof. Dr. Mehmet KARAKAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma Tübitak 1001 projeleri kapsamında desteklenmiştir.
Proje No: 115Y603

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildiriş, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU

Doktora Tezi olarak Doç. Dr. Okan Tarık KOMESLİ danışmanlığında sunulan “Endokrin Bozucu Maddelerin Membran Biyoreaktör Sistemine Entegre Edilmiş Elektrooksidasyon Sistemiyle Arıtımının Araştırılması” başlıklı çalışmanın tarafımızdan bilimsel etik ilkelere uyularak yazıldığını, yararlanılan eserlerin kaynakçada gösterildiğini, Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından belirlenmiş olan Turnitin Programı benzerlik oranlarının aşılmadığını ve aşağıdaki oranlarda olduğunu beyan ederiz.

Tez Bölümleri	Tezin Benzerlik Oranı (%)	Maksimum Oran (%)
Giriş	%12	30
Kuramsal Temeller	%10	30
Materyal ve Yöntem	%5	35
Bulgular	%1	20
Tartışma	%0	20
Tezin Geneli	%7	25

Not: Yedi kelimeye kadar benzerlikler ile Başlık, Kaynakça, İçindekiler, Teşekkür, Dizin ve Ekler kısımları tarama dışı bırakılabilir. Yukarıdaki azami benzerlik oranları yanında tek bir kaynaktan olan benzerlik oranlarının %5'den büyük olmaması gerekir.

Beyan edilen bilgilerin doğru olduğunu, aksi halde doğacak hukuki sorumlulukları kabul ve beyan ederiz.

Tez Yazarı (Öğrenci)
Onur SÖZÜDOĞRU
19.3.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır

Tez Danışmanı
Doç. Dr. Okan Tarık KOMESLİ
19.3.2021
İmza: Aslı Islak İmzalıdır

* Tez ile ilgili YÖKTEZ’de yayımlamasına ilişkin bir engelleme var ise aşağıdaki alanı doldurunuz.

☐ Tezle ilgili patent başvurusu yapılması / patent alma sürecinin devam etmesi sebebiyle Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 2 (iki) yıl süreyle engellenmiştir.

☐ Enstitü Yönetim Kurulunun/....../.... tarih ve sayılı kararı ile teze erişim 6 (altı) ay süreyle engellenmiştir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde gerek maddi gerekse manevi her türlü desteğini esirgemeyen, çalışmalarına bilimsel anlamda yön veren ve karşılaştığım problemlerin çözümünde yardımcı olan hocam Sayın Doç. Dr. Okan Tarık KOMESLİ'ye,

Çalışmanın başından sonuna kadar ilgi ve alakasını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Alper Erdem YILMAZ'a, Sayın Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE'ye ve Sayın Prof. Dr. Ergün YILDIZ'a,

Tez izleme komitesi üyesi hocam Sayın Prof. Dr. Ayşe BAYRAKÇEKEN YURTÇAN'a, tez savunması hocalarım Sayın Prof. Dr. Ayşenur UĞURLU ve Sayın Prof. Dr. Nuray ATEŞ'e,

Laboratuvar çalışmalarım boyunca her yardıma ihtiyacım olduğunda yardıma koşan ve desteğini esirgemeyen ve çalışmalarım sırasında her türlü desteğini gördüğüm dostlarım, Sayın Öğr.Gör. Elif Seda KOÇOĞLU'na, Sayın Arş.Gör.Dr. Erdinç ALADAĞ'a, Sayın Arş.Gör. Atila TAŞDEMİR'e, Sayın Dr. Dotse Selali CHORMEY'e ve Çevre Mühendisliği Bölümünde görev yapan değerli çalışanlarına,

115Y603 nolu projeyle bu çalışmama maddi destek sağlayan TÜBİTAK'a

Çalışmalarım boyunca beni cesaretlendiren birbirinden değerli ablalarım Hasibe KARADAĞ'a ve Azize AKTAŞ'a hayatımın her aşamasında maddi manevi desteklerini ve sevgilerini tereddüt etmeden sunan çalışmalarımın dolayısı ile hep ihmal ettiğim annem Şerife SÖZÜDOĞRU'ya ve babam Sami SÖZÜDOĞRU'ya

Bu zor çalışma sürecinde en çok fedakârlığı gösteren, yükümü paylaşan, sabır ve desteği ile bitirmeme en çok yardımcı olan, manevi desteğini her an yanımda hissettiğim sevgili eşim Sema SÖZÜDOĞRU'ya ve beni sabırla bekleyen çalışmalarım boyunca ilgimi eksik ettiğim oğlum Ağâh SÖZÜDOĞRU'ya

sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Onur SÖZÜDOĞRU

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ENDOKRİN BOZUCU MADDELERİN MEMBRAN BİYOREAKTÖR SİSTEMİNE ENTEĞRE EDİLMİŞ ELEKTROOKSİDASYON SİSTEMİYLE ARITIMININ İNCELENMESİ

Onur SÖZÜDOĞRU

Danışman: Doç.Dr. Okan Tarık KOMESLİ

Amaç: Bu çalışmada insan ve canlı hayatı üzerinde ciddi olumsuz etkileri olan endokrin bozucu maddelerin (EBM) pilot ölçeğindeki batık düz plaka ultrafiltrasyon membranlara sahip anoksik/oksik MBR (A/O MBR) sistemine elektrooksidasyon (EOP) sistemi entegre edilerek oluşturulan hibrit sistemi ile arıtım verimi araştırılmıştır.

Yöntem: Hibrit sistemin ilk kısmını oluşturan A/O MBR sistemi farklı çamur yaşlarında (10 gün, 15 gün, 25 gün ve 30 gün) ve akılarda (13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat) EBM'lerin giderimi için işletilmiştir. Tam olarak arıtılamayan EBM'lerin arıtım verimini artırmak için hibrit sistemin ikinci kısmı olan EOP prosesi uygun pH (3.0, 6.0 ve 9.0), akış hızı (Q) (8 mL/dk, 12 mL/dk ve 16 mL/dk) ve akım şiddeti (I) (10 A, 15 A, 20 A) optimizasyon çalışmasını da tez kapsamında yapılmıştır.

Bulgular: Çalışmanın ilk kısmında A/O MBR sistemi ile Karbamazepin, bisfenol-A, metilparaben, etilparaben, 17 α -etinilestradiol, β -estradiol, estron, tonalid, galaksolid ve triklosan'ın arıtılması incelenmiştir. DeneySEL sonuçlar, A/O MBR sisteminin yüksek çamur yaşı (30 gün) ve düşük akı değerinde (13 L/m².saat) karbamezapin dışında tüm EBM'lerin yüksek oranda (>%86) giderimi sağladığını göstermiştir. Çamur yaşı ve akı, karbamezapin, etilparaben, 17 α -etinilestradiol ve triklosan'ın giderilmesinde önemli parametrelerken, bisfenol-A (%90), metilparaben (>91), β -estradiol (>99), estron (>99), tonalid (>99) ve galaksolid (>99) gideriminde çok fazla etkin değİllerdir. Etilparaben, 17 α -etinilestradiol, triklosan ve karbamazepin A/O MBR ile yüksek çamur yaşı (30 gün) ve düşük akıda (13 L/m².saat) sırasıyla %93, %97, %87 ve %35 oranında arıtılmıştır. Çamur yaşının düşmesi (30 gün→10 gün) ve akı değerinin artmasıyla (13 L/m².saat→26 L/m².saat) etilparaben, 17 α -etinilestradiol, triklosan ve karbamazepin'in giderme verimi sırasıyla %73, %77, %52 ve %1'e kadar düşmüştür. Hibrit sistemin ikinci kısmını oluşturan EOP değişik pH, akım şiddeti ve akış hızı dikkate alınarak A/O MBR çıkış sularında bulunan EBM'lerin arıtım veriminin artırılması sağlanmıştır. Kemometri optimizasyon çalışmasından elde edilen çıktılar deneySEL olarak denenmiş ve en iyi optimum koşul pH= 3.0, I= 15 A ve Q= 12 mL/dak. olarak belirlenmiştir

Sonuç: Geliştirilen hibrit sistem ile A/O MBR çıkışında arıtılamayan EBM'lerin EOP ile oksitlenerek çıkış suyunda bulunmadığı görülmüştür. Böylece EBM'lerin arıtımına yönelik yeni bir yaklaşımla EBM arıtımı başarılı bir şekilde yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Endokrin Bozucu Maddeler, Membran Biyoreaktör, Elektrooksidasyon, Atıksu arıtımı

Şubat 2021, 139 sayfa

ABSTRACT

DOCTORAL DISSERTATION

INVESTIGATION OF THE TREATMENT OF ENDOCRINE DISTURBING COMPOUNDS BY USING ELECTROOXIDATION SYSTEM INTEGRATED WITH THE MEMBRANE BIOREACTOR SYSTEM

Onur SÖZÜDOĞRU

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Okan Tarık KOMESLİ

Purpose: In this study, the treatment efficiency of endocrine disruptors, which have serious adverse effects on human and living life, with the hybrid system created by integrating an electrooxidation system to submerged flat plate ultrafiltration anoxic/oxic MBR system in pilot-scale was investigated

Method: The A/O MBR system, which constitutes the first part of the hybrid system, has been operated to remove EDCs in different sludge ages (SRTs: 10 d, 15 d, 25 d, and 30 d) and fluxes (13 L/m².h, 18 L/m².h, and 26 L/m².h). EOP process, which is the second part of the hybrid system, in order to increase the treatment efficiency of EDCs that cannot be fully treated, suitable pH (3.00, 6.00, and 9.00), flow rate (Q) (8 mL/min, 12 mL/min, and 16 mL/min), and current density (I) (10 A, 15 A, and 20 A) optimization studies were also carried out within the scope of the thesis.

Findings: In the first part of the study, the removal of Carbamazepine, bisphenol-A, methylparaben, ethylparaben, 17 α -ethinylestradiol, β -estradiol, estron, tonalid, galaxolide, and triclosan with the A/O MBR system was examined. The results indicated that the A/O MBR system ensures higher removal of all EDCs (>86%) except for carbamazepine (34%) at high SRT (30 d) and low flux (13 L/m².h). SRT and flux could be vital operating parameters for the removal of carbamazepine, ethylparaben, triclosan, and 17 α -ethinylestradiol; however, there might be not affected significantly on the removal of bisphenol A (>90%), methylparaben (>91), β -Estradiol (>99%), estron (>99%), tonalide (>99%) and galaxolide (>99%). The removal of ethylparaben, 17- α -ethinylestradiol, triclosan, and carbamazepine with A/O MBR at high sludge age (30days) and low flux (13 L/m².h) were 93%, 97%, 87%, and 35%, respectively. When the SRT was reduced from 30 days to 10 days and the flux increased from 13 L/m².h to 26 L/m².h was the removal efficiency of ethylparaben, 17 α -ethinylestradiol, triclosan, and carbamazepine decreased to 73%, 77%, 52%, and 1%, respectively. The second part of the hybrid system has been investigated to increase the treatment efficiency of the EDCs in the A/O MBR effluent by using the EOP system at optimum pH, flow rate, and current density. The outputs obtained from the chemometric optimization study were experimentally tested and the best optimum running was determined as pH= 3.0, I= 15 A, and Q=12 mL/min.

Results: It was observed that the EDCs that could not be treated at the A/O MBR output were oxidized in the integrated EOP system and were not present in the outlet water. Thus, the removal of EDCs has been successfully carried out with a new approach to treatment.

Keywords: Endocrine Disrupting Compounds, Membrane Bioreactors, Electrooxidation, Wastewater treatment

February 2021, 139 pages

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY TUTANAĞI.....	i
ETİK BİLDİRİM VE İNTİHAL BEYAN FORMU	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLolar DİZİNİ.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
KISALTMALAR DİZİNİ	xiii
GİRİŞ.....	1
KURAMSAL TEMELLER.....	4
Endokrin Bozucu Maddeler	4
Endokrin Bozucu Maddelerin Kaynakları ve Sınıflandırılması.....	5
Doğal Hormonlar (β -estradiol, Estron)	5
Yapay Hormonlar (17 α -etinilestradiol).....	6
İlaçlar (Karbamezapin).....	7
Kozmetik ve Kişisel Bakım Ürünleri (Galaksolid, Tonalid, Metilparaben, Etilparaben, Triklosan)	8
Ksenoestrogenler (Bisfenol-A)	9
Endokrin Bozucu Maddelerin Etki Mekanizması	10
Endokrin Bozucu Maddelerin Çevresel Etkisi	11
Endokrin Bozucu Maddelerin İnsana Etkisi	12
Endokrin Bozucu Maddelerin Ölçüm Yöntemleri	13
Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GC – MS/MS).....	14
Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS-(MS)	15
Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (HPLC-MS).....	15
Enzim Bağlantılı İmmüno-Sorbent Testi (ELISA)	16
Endokrin Bozucu Maddelerin Giderim Mekanizması	16
Endokrin Bozucu Maddelerin Arıtım Yöntemleri	19
Membran ve membran biyoreaktör sistemi	20
Elektrooksidasyon prosesi.....	29
MATERYAL ve METOD	37
Materyal	37

Evsel atıksu karakterizasyonu	37
Deneysel düzenek.....	37
Kimyasal maddeler.....	43
Analitik yöntemler	46
EBM ekstraksiyon ve analiz yöntemi	46
Kemometrik yöntem ile elektrooksidasyon prosesinin optimizasyonu	49
BULGULAR ve TARTIŞMA	52
Endokrin Bozucu Maddelerin A/O MBR ve EOP Sistemleri ile Arıtımının Araştırılması Çalışmaları	52
A/O MBR sisteminin EBM eklenmeden önceki NH_4^+ -N, NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P ve KOİ giderim sonuçları.....	52
A/O MBR sisteminin EBM eklendikten sonraki NH_4^+ -N, NO_3^- -N, PO_4^{3-} -P ve KOİ giderim sonuçları.....	56
A/O MBR sisteminin EBM giderim sonuçları.....	58
EOP sisteminin KOİ giderim sonuçları	78
EOP sisteminin EBM giderimi sonuçları.....	81
SONUÇ.....	92
KAYNAKÇA	95
ÖZGEÇMİŞ.....	123

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1. Membran konfigürasyonlarının karşılaştırılması	26
Tablo 2. Elektrooksidasyon prosesinde oluşan reaksiyonlar	33
Tablo 3. Düşük şiddetli evsel atık su özellikleri	37
Tablo 4. A/O MBR sisteme ait bilgiler ve işletme koşulları.....	41
Tablo 5. Anoksik ve oksik bölmelerdeki işletme parametrelerin ortalama değerleri	41
Tablo 6. EOP sisteminin özellikleri	43
Tablo 7. EBM'lerin fizikokimyasal özellikleri ve A/O MBR giriş konsantrasyonları	45
Tablo 8. Ekstraksiyon yönteminde kullanılan optimum parametreler.....	47
Tablo 9. GC-MS sisteminden elde edilen tespit limitleri (LOD), miktar limitleri (LOQ)	48
Tablo 10. Elektrooksidasyon prosesi için atıksuya eklenen EBM'ler ve miktarları	50
Tablo 11. Bağımsız faktörler ve kodlanmış değerler.....	81
Tablo 12. Varyans analizi	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. Çevrede bulunan endokrin bozucu maddelerin temsili diyagram.....	10
Şekil 2. Endokrin bozucu maddelerin etki mekanizmaları.....	11
Şekil 3. Endokrin bozucu maddelerin hedeflediği endokrin sistemler.....	13
Şekil 4. Membran ayırma mekanizması şematik görünümü	21
Şekil 5. Filtrasyon şekilleri ve kek oluşumları (a) Klasik filtrasyon (b) Çapraz akış filtrasyon.....	22
Şekil 6. Gözenek boyutları ve işletme basınçlarına göre tutabildikleri bileşenlere açısından membran prosesleri	23
Şekil 7. Yaygın kullanılan MBR konfigürasyonları: a) Dahili (batık) membran b) yan akış (harici) membran	24
Şekil 8. Elektrooksidasyon prosesinde kirleticilerin doğrudan ve dolaylı parçalanması	32
Şekil 9. Asidik ortamda farklı anot materyalleri için oksijen oluşumu başlangıç potansiyelleri	34
Şekil 10. Pilot ölçekli batık plaka A/O MBR sistemi (a,b)	38
Şekil 11. Pilot ölçekli batık plaka A/O MBR'nin sistem diyagramı.....	39
Şekil 12. EBM giderimi için kullanılan EOP ünitesi	42
Şekil 13. EOP deney düzeneğinin şematik gösterimi	43
Şekil 14. DLLME ekstraksiyonu adımlarının şematik diyagramı.....	46
Şekil 15. GC-MS'den elde edilen toplam iyon kromatogramı.....	47
Şekil 16. Design Expert 7.0.1 programından alınan ve uygulanacak kemometri optimizasyonu basamaklarını gösteren ekran görüntüsü	50
Şekil 17. A/O MBR sisteminin KOİ değişimi.....	53
Şekil 18. A/O MBR sisteminin NH_4^+ -N değişimi	54
Şekil 19. A/O MBR sisteminin NO_3^- -N değişimi	54
Şekil 20. A/O MBR sisteminin PO_4^{3-} -P değişimi	55
Şekil 21. A/O MBR sistemde bulanıklığı zamanla değişimi	55
Şekil 22. A/O MBR sisteminin KOİ, PO_4^{3-} -P ve NH_4^+ -N değişimi (SRT= 30 gün).....	56
Şekil 23. A/O MBR sisteminin KOİ, PO_4^{3-} -P ve NH_4^+ -N değişimi (SRT= 25 Gün).....	56
Şekil 24. A/O MBR sisteminin KOİ, PO_4^{3-} -P ve NH_4^+ -N değişimi (SRT= 15 Gün).....	57
Şekil 25. A/O MBR sisteminin KOİ, PO_4^{3-} -P ve NH_4^+ -N değişimi (SRT= 10 Gün).....	57
Şekil 26. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30gün)	60

Şekil 27. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 25gün)	60
Şekil 28. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 15gün)	61
Şekil 29. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 10gün)	61
Şekil 30. A/O MBR prosesi için Bisfenol-A maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü	62
Şekil 31. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30gün)	63
Şekil 32. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 25gün)	63
Şekil 33. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 15gün)	64
Şekil 34. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 10gün)	64
Şekil 35. A/O MBR prosesi için Etilparaben maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT=10 gün, AKI= 26 L.m ² /saat)	65
Şekil 36. A/O MBR prosesi için Metilparaben maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT= 10 gün, AKI= 26 L.m ² /saat).....	65
Şekil 37. A/O MBR prosesi için Tonalid maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü	66
Şekil 38. A/O MBR prosesi için Galaksolid maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü	67
Şekil 39. A/O MBR prosesi için β -estradiol maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü	67
Şekil 40. A/O MBR prosesi için Estron maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü.....	68
Şekil 41. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30gün)	69
Şekil 42. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=25 gün)	69
Şekil 43. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=15 gün)	70

Şekil 44. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi SRT=10 gün).....	70
Şekil 45. A/O MBR prosesi için 17 α -etinilestradiol maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT= 30 gün, AKI= 13 L.m ² /saat).....	71
Şekil 46. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30 gün)	72
Şekil 47. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 25 gün)	73
Şekil 48. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 15 gün)	73
Şekil 49. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 10 gün)	74
Şekil 50. A/O MBR prosesi için Triklosan maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü.....	74
Şekil 51. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=30 gün)	75
Şekil 52. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=25 gün)	76
Şekil 53. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=15 gün)	76
Şekil 54. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=10 gün)	77
Şekil 55. A/O MBR prosesi için karbamazepin maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT= 30 Gün, Akı=26 L/m ² saat)	77
Şekil 56. 10A akım şiddetinde KOİ'nin değişimi	78
Şekil 57. 15A akım şiddetinde KOİ'nin değişimi	79
Şekil 58. 20A akım şiddetinde KOİ'nin değişimi	79
Şekil 59. 20A akım şiddetinde pH'ların değişimi	80
Şekil 60. pH ve akım şiddeti parametrelerinin triklosan arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği	84
Şekil 61. pH ve akış hızı parametrelerinin triklosan arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği	85

Şekil 62. Akım şiddeti ve akış hızı parametrelerinin triklosan arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği.....	85
Şekil 63. Akım şiddeti ve pH parametrelerinin 17 α -etinilestradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği.....	86
Şekil 64. Akış hızı ve pH parametrelerinin 17 α -etinilestradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği.....	86
Şekil 65. Akış hızı ve akım şiddeti parametrelerinin 17 α -etinilestradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği.....	87
Şekil 66. Akım şiddeti ve pH parametrelerinin β -estradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği.....	87
Şekil 67. Akış hızı ve pH parametrelerinin β -estradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği	88
Şekil 68. Akış hızı ve akım şiddeti parametrelerinin β -estradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği.....	88
Şekil 69. GC-MS ile ölçülen EBM'lere ait giriş-çıkış değerleri (pH= 3.0)	90
Şekil 70. GC-MS ile ölçülen EBM'lere ait giriş-çıkış değerleri (pH= 6.0)	91
Şekil 71. GC-MS ile ölçülen EBM'lere ait giriş-çıkış değerleri (pH= 9.0)	91

KISALTMALAR DİZİNİ

A/O MBR	: Anoksik/Oksik Membran Biyoreaktör
AAT	: Atıksu Arıtma Tesisi
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇO	: Çözülmüş Oksijen
DDT	: Dikloro-Difenil-Trikloroetan
DLLME	: Dağıtıcı Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyon
EBM	: Endokrin Bozucu Maddeler
ELİSA	: Enzim Bağlantılı İmmüno-Sorbent Testi
EOP	: Elektrooksidasyon Prosesi
GC-MS/MS	: Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi
HPLC-MS	: Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi
HRT	: Hidrolik Bekleme Süresi
I	: Akım Şiddeti
KAÇS	: Klasik Aktif Çamur Sistemi
K _{biol}	: Spesifik Biyolojik Bozunma Hız Sabiti
K _d	: Dağılma Katsayısı
KOİ	: Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC-MS/MS	: Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
LOD	: Tespit Limiti
log _{k_{ow}}	: Oktanol Su Dağılım Katsayısı
LOQ	: Miktar Limiti
MBR	: Membran Biyoreaktör
MLSS	: Askıda Katı Madde
MLVSS	: Uçucu Askıda Katı Madde
NH ₄ ⁺ -N	: Amonyum Azotu
NO ₃ -N	: Nitrat Azotu
*OH	: Hidroksil Radikali
ORP	: Oksidasyon İndirgeme Potansiyeli
PO ₄ ⁻³ -P	: Fosfat Fosforu
PPCP	: İlaç ve Kişisel Bakım Ürünleri
Q	: Akış Hızı
SRT	: Katı Alıkonma Süresi
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

WHO : Dünya Sağlık Örgütü
YYM : Yüzey Yanıt Yöntemi



GİRİŞ

Artan şehirleşme, nüfus ve yaygın sanayileşme ile birlikte su tüketiminin artması temiz su kaynaklarımızın azalmasına neden olmaktadır (Liu et al., 2021). Bu nedenle bilim adamları yeni temiz su kaynakları aramaya başlamış olup atıksuların arıtılarak geri kullanılması lüksten çıkıp zorunluluk haline gelmiştir (Babaei & Mehrnia, 2018; Horan et al., 2020; Lim et al., 2019). Uzun yıllar boyunca suyun kirlilik miktarının belirlenmesi; biyolojik oksijen ihtiyacının (BOİ), kimyasal oksijen ihtiyacının (KOİ), nitrat, fosfat ve toplam askıda katı gibi kirlilik parametrelerinin ölçülmesiyle sınırlandırılmıştır. Günümüzde ise atıksu arıtımı, sularda mg/L seviyelerinde bulunan asitler, tuzlar, besinler gibi makrokirleticilerden, µg/L'ye ve hatta ng/L'ye kadar olan miktarlardaki mikrokirleticilere doğru kaymaktadır. Bu bileşikler düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen, birçoğu özellikle karmaşık karışımların bileşenleri olarak mevcut olduklarında önemli miktarda (eko)toksikolojik kaygıları ortaya çıkarmaktadır (M. Clara et al., 2005).

Mikrokirleticilerin bazıları hormonları taklit ederek hormon gibi davranırken bazıları ise bu maddeleri düzenli olarak kullanan insanların endokrin sistemini bloklayarak veya değiştirerek hormonların üretimini, salınımını, taşınmasını, bağlanmasını, aktivitesini, yıkımını ve vücuttan atılımlarını etkiledikleri için genel olarak endokrin bozucu madde “EBM” olarak adlandırılmaktadır (Boberg et al., 2010; Schlumpf & Lichtensteiger, 2001; Schreiber & Szewzyk, 2008). EBM'lerin birçok farklı hormonu bozması; sperm kalitesi ve doğurganlıktaki değişiklikler, cinsel organlarda anormallikler, erken ergenlik, değişen sinir sistemi fonksiyonu, bağışıklık fonksiyonu, belirli kanserler, solunumsal problemler, metabolik sorunlar, diyabet, obezite, kardiyovasküler problemler, büyüme, nörolojik ve öğrenme güçlükleri ve daha fazlası dahil olmak üzere çok sayıda olumsuz durum ile ilişkilendirilmiştir.

EBM'ler; farmasötikler, ilaç ve kişisel bakım ürünleri (PPCP), steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, pestisitler, poliaromatik hidrokarbonlar ve son zamanlarda görülen diğer bileşiklerden oluşmaktadır. Eser miktarda bulunan bu maddelerin sadece analiz yöntemleri zor olmayıp aynı zamanda arıtmaları da çok zor olmaktadır. Son yıllarda analitik kimyadaki gelişmelerle birlikte nanogram seviyelerinde bu maddelerin atıksularda ölçümleri mümkün olmaya başlamış ve bu bağlamda EBM'ler üzerindeki bilim adamlarının bu maddelerin arıtımına yönelik çalışmaları da hızla artmıştır.

Gündelik kullanım sırasında evlerden ve hastanelerden kanalizasyona karışan bu maddeler nihayetinde atıksu arıtma tesislerine (AAT) gelmektedir. Mevcut atıksu arıtma

tesisleri karbon ve nütrient giderimi için tasarladıklarından (L. Goswami et al., 2018; Leech et al., 2009; Mamo et al., 2018), biyolojik bozunması hızlı olmayan EBM'lerin AAT'lerde tam olarak arıtımı gerçekleştirilememekte ve sürekli olarak alıcı ortamlara verilmektedir (Faria et al., 2020; Gogoi et al., 2018; Gu et al., 2018; Y. L. Luo et al., 2014; Petrie et al., 2015; Tambosi et al., 2010). Evsel atıksu arıtma tesislerinin EBM arıtımı için dizayn edilmemesine rağmen arıtma tesislerinde bu maddelerin arıtımı incelenmektedir. EBM'lerin evsel atıksu arıtma tesislerindeki giderim verimi, kullanılan arıtma süreçlerine, çamur yaşına, hidrolik kalış süresine, çamurun adsorpsiyon kapasitesini içeren fiziksel özelliklerine, sıcaklık ve ışık yoğunluğu gibi çevresel koşullara bağlı olduğu yapılan çalışmalarda görülmektedir (Tiwari et al., 2020).

Konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerinin, özellikle EBM gideriminde yetersiz kalması sebebiyle, yenilikçi ve yüksek arıtma performansı olan teknolojilere yönelim artmaya başlamıştır. Biyolojik proses ve membran teknolojilerinin bir kombinasyonu olan Membran biyoreaktörler (MBR) ile evsel ve endüstriyel atıksuların arıtımına yönelik uygulamaların sayısı her geçen gün artmaktadır. Son zamanlarda yapılan alışmalar, MBR'lerin karbonlu maddelerin bozunmasını, nitrojen gibi bileşiklerin ve patojenlerin uzaklaştırılmasını esasen uzun çamur yaşı ile daha spesifik biyokütlenin çoğalması nedeniyle başarılı bir şekilde gerçekleştirdiğini belirtmişken (Arvalo et al., 2014; Caldern et al., 2012; Kwarciak-Kozłowska, 2019), çeşitli su kütlelerinde düşük biyolojik bozunmaya sahip çok sayıda tehlikeli kalıcı bileşiğin (farmasötik ve kişisel bakım ürünleri, endokrin bozucu bileşikler gibi) verimli ve tutarlı bir şekilde arıtılabileceği de dikkate alınmıştır (J. Ma et al., 2018; Millanar-Marfa et al., 2020; Park et al., 2017; Wijekoon et al., 2013).

Literatürde EBM'lerin arıtımı ile ilgili çalışmalar genel olarak MBR sistemleri ile ilgilidir. MBR sistemlerinde bazı EBM'lerin arıtımı başarılı bir şekilde yapılırken bazılarının hiç arıtılamadığı bulunmuştur. Arıtılamayan bu EBM'lerin arıtımlarının sağlanması için yeni bir yöntem hedeflenmiş ve evsel ve endüstriyel atıksu arıtımında yaygın olarak kullanılan elektrooksidasyon sistemi (EOP) ile birleştirilerek EBM arıtımı bu çalışmada araştırılmıştır.

EOP genel olarak KOİ, renk, bulanıklık, azot ve fosfor arıtımında kullanılmaktadır (Lacasa et al., 2012; Mahvi et al., 2011; Montiel et al., 2009; Tran et al., 2012). Fakat biyolojik parçalanmaya karşı oldukça inatçı olan organik EBM'lerde elektrooksidasyon işlemiyle giderilebilir veya bir başka organik maddeye dönüşebilir. Organik moleküllerin, elektrooksidasyon ile gideriminde elektrot metalinin katalitik etkisi ve maddenin elektrota olan difüzyonu oldukça önemlidir. EOP'de organik moleküller elektrot yüzeyine adsorplanır ve elektron transferinin gerçekleşmesi ile ara ürünlere dönüşebilmektedir. rnler son basamak

olan CO₂ ve H₂O olabileceği gibi ara kademelerde oluşan değişik ürünler ya da radikaller de olabilir. Bu durumda oluşan radikaller elektrooksidasyonu sürdürebilir ya da kararlı ürünlerin oluşmasıyla sonlanabilir. Bu proses, ana reaktifin elektron olması, yeni ürünlerin oluşması veya mevcut atıkların zararların en aza indirilmesi açısından bakıldığında avantajlıdır.

EOP çıkış suları birinci derece geri kullanım olarak kullanılmamasına rağmen 2. ve 3. sınıf geri kullanım olarak değerlendirilebilir. Yapılan araştırmalarda gerek MBR sistemi ile gerek EOP sistemi ile arıtılan atıksular sulamada ve kullanım suyu olarak kullanıldıkları zaman sadece belli başlı kirleticilere bakılmaktadır. Üçüncü nesil kirleticiler olan EBM'lerin bakılmamaktadır.

Bu bağlamda bu çalışma ile; pilot ölçeğindeki batık düz tip ultrafiltrasyon A/O MBR sistemi ile EBM'lerin (Karbamazepin, bisfenol-A, metilparaben, etilparaben, 17 α -etinilestradiol, β -estradiol, estron, tonalid, galaksolid ve triklosan), KOİ ve nütrient (NH₄⁺-N ve PO₄⁻³-P) arıtımında çamur yaşının (10 gün, 15 gün, 25 gün ve 30 gün) ve akının (13 L/m².saat- 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat) etkisinin nasıl olduğu araştırılmıştır. A/O MBR sisteminde arıtılamayan ve kısmen arıtılmış olan EBM'lerin bu sisteme entegre edilecek EOP sistemi ile değişik pH (3,0- 6,0 ve 9,0), akım şiddeti (10A- 15A ve 20A) ve akış hızı (8 mL/dk- 12 mL/dk ve 16 mL/dk) dikkate alınarak kirleticilerin arıtım veriminin artırılması araştırılmış olup sistemin toplam giderim verimi EBM giderimi açısından değerlendirilmiştir.

KURAMSAL TEMELLER

Endokrin Bozucu Maddeler

Dokular temel hücrelerden oluşur ve belirli dokular topluluğu bir organı oluşturur. Vücuttaki birkaç organ insan vücudunun normal işlevini kontrol eden iletişimlerden sorumludur. Bu organlar, endokrin sistemi oluşturmak için bir araya gelen birkaç bez tarafından kan dolaşımına salınan hormonların reseptörleri olarak hareket eder (Chrousos, 2007; Vieira, Farias, et al., 2020). Endokrin bezleri, hormonları doğrudan kana salgılayan endokrin sistemin kanalsız bezleridir. Endokrin sistemin ana bezleri arasında epifiz bezi, hipofiz bezi, pankreas, yumurtalıklar, testisler, tiroid bezi, paratiroid bezi, hipotalamus ve adrenal bezler bulunur (Chormey et al., 2020).

İnsanlarda hormonlar vücudun çeşitli yerlerinde üretilir. Hem erkeklerde hem de kadınlarda; beyin, hipotalamus, hipofiz, tiroid, paratiroid, yağ dokusu, kemikler, adrenal, kardiyovasküler sistem ve pankreasda hormon üretilmektedir. Kadınlarda hormon üretiminden meme bezleri, rahim, yumurta kanalı ve yumurtalık sorumluyken, erkeklerde prostat ve testis bu işlevi yapar (Demeneix & Slama, 2019; Fadeel et al., 2017; Gore et al., 2015; Lu et al., 2013; Schug et al., 2016). Hormonlar insan ve hayvan vücutlarının sağlıklı işleyişini sürdürmekten birincil derecede sorumludur. Bezlerden kan dolaşımına salınmaları, metabolizma ve hedef hücreler dahil olmak üzere birçok faktöre bağlıdır ve genellikle döngüyü sabit tutmak için dolaşım sisteminde düşük konsantrasyonlarda bulunur (Gore et al., 2015; Vieira, Farias, et al., 2020). Bu nedenle, ideal seviyelerin çok üzerinde veya altında üretiminde, taşınmasında veya alınmasında hem insanlarda hem de diğer canlılarda kısa veya uzun bir süre endokrin sistemin normal işlevini etkileyerek sağlık üzerinde ciddi etkilere neden olabileceğinden, hormonlar her zaman optimum aralıkta tutulmalıdır (Demeneix & Slama, 2019).

Hormon seviyelerini değiştirerek, hormonların sentezini ve metabolizmasını etkileyerek veya hormonların işlevlerini ortaya çıkarma şeklini değiştirerek endokrin sistemi bozduğu tespit edilen doğal ve sentetik kimyasal vardır ve bunlara endokrin bozucu maddeler (EBM) adı verilmiştir (Olasupo & Suah, 2021; Viguié et al., 2020).

Dünya Sağlık Örgütüne (WHO) göre; endokrin bozucu maddeler, endokrin sistemi değiştirebilen ve daha sonra sağlam bir organizmada veya onun soyunda olumsuz sağlık etkilerine neden olabilen maddeler olarak tanımlamıştır (WHO, 2012).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ise; EBM'leri, vücutta homeostaz, üreme, gelişme ve/veya davranışın korunmasından sorumlu olan doğal hormonların sentezine, salgılanmasına, taşınmasına, bağlanmasına veya ortadan kaldırılmasına müdahale eden bir ajan olarak tanımlarken (Kabir et al., 2015; Kavlock et al., 1996; Vieira, Farias, et al., 2020), 1991'de Avrupa Komisyonu, mikrokirleticilerin içerisinde bulunan endokrin bozucu madde (EBM) sınıfını "bozulmamış bir organizmada veya onun soyunun endokrin işlevinde değişiklikler sonucu olumsuz sağlık etkilerine neden olan ekzojen maddeler" olarak tanımlamıştır (Fawell & Chipman, 2001; Weyer & Riley, 2001).

Endokrin Bozucu Maddelerin Kaynakları ve Sınıflandırılması

Son birkaç yılda, çok sayıda çalışmada, küresel olarak su kaynaklarında, atıksularda, arıtılmış sularda ve atıksu artıma tesisi atık çamurlarında ng/L ve µg/L arasında değişen iz konsantrasyonlarda EBM'lerin varlığından bahsedilmektedir (Gurung et al., 2019; Trinh et al., 2016). EBM'ler dünya çapında yaygındır ve büyük miktarlarda geniş alanlarda kullanılır. Üretiminden, uygulamaya ve bertarafına kadar tüm yaşamları boyunca kolayca çevreye salınır. Son 20 yılda, yüzey sularına, yeraltı sularına ve atık sulara karışan bu kimyasalların pek çok kaynağının olduğu iyi bir şekilde araştırılmıştır (Geissen et al., 2015; Luo et al., 2018). Araştırmalar sonucunda EBM içeren atıksuların evsel ve endüstriyel kaynaklı olabileceği gibi tarımsal kökenli olabileceği de tespit edilmiştir (Geissen et al., 2015; Riva et al., 2019; Thalla & Vannarath, 2020; Verstraeten et al., 2003).

Bu maddelerin endüstrilerden, drenaj sularından, çöp suyu sızıntı sularından, insan atılımı ve ilaçların yanlış kullanılması veya bertarafından ortaya çıkan sulardan kaynaklandığı düşünülmektedir. En önemli kaynağı atıksular olan bu maddelerin başında doğal ve yapay hormonlar, deterjanlar, böcek kovucular, farmasötik ve kişisel bakım ürünleri, pestisitler, yapay tatlandırıcılar, plastikleştiriciler, ilaç yan ürünleri, yüzey aktif maddeler ve ayrıca doğal kimyasallara ait olan organik ve inorganik maddeler vardır (Caldas et al., 2019; Komesli et al., 2015; Thalla & Vannarath, 2020). Oldukça heterojen (çok kökenli) olan EBM'ler aşağıdaki gibi şekilde sınıflandırılabilir.

Doğal Hormonlar (β -estradiol, Estron)

Estrojenler, kolesterolden türetilen ve insanlarda ve hayvanlarda adrenal korteks, testisler, yumurtalık ve plasenta tarafından salınan biyolojik olarak aktif hormonlardır (Adeel et al., 2017). Soya fasulyesi, yonca filizi gibi bitkiler; fitoestrogen denilen doğal estrojen içermektedirler ve vücutta doğal estrojen gibi etki etmektedirler (Hamid & Eskicioglu, 2012). Bunlar, doğal hormon yapısında bulunduklarından dolayı, yarı ömürleri oldukça kısa, kolayca

biyolojik olarak parçalanan, dokularda birikime uğramadan kolaylıkla vücuttan atılan ve depolanmadıklarından dolayı yan etkileri olmayan maddelerdir. Hormonların atılımı metabolitler, değişmemiş aktif maddeler, hatta glukuronik konjugat formunda veya sülfürik asit formunda idrar ve dışkı yoluyla olmaktadır (Torres et al., 2020).

İnsan, hormonal ilaçları almadan bile vücuttan estrogen salgılar ve bunun sonucu olarak doğal hormonların sularda çok geniş konsantrasyonlarda bulunabildikleri literatür çalışmalarında görülmüştür. Estradiol ve estron'un atıksu arıtma tesisi çıkış sularında sırasıyla 0,1–88 ng/L ve 0,35–220 ng/L'lik konsantrasyonlarda ve yüzey sularında 100 ng/L seviyelerinde tespit edilmiştir ancak tipik olarak 0,1-25 ng/L aralığındadır (Bradley et al., 2009). Estron, estradiol ve estriol ortalama 0,5-5 µg/gün/kşi oranında idrar ve dışkı yoluyla atıksuya salınabilir (Alvarino et al., 2018; Racz & Goel, 2010). Su yapılarında 17β-estradiol ve estriol hormonları tespit edildiğinde, insan vücudunda üretilen ana hormonlar olarak kabul edildiğinden, evsel atık su ile kirlenmenin bir göstergesi olarak düşünülebilir (Torres et al., 2015). Çevrede tespit edilen bu estrogenler, doğal hayatı (erkekleri dişileştirme etkileri, cinsel organ gelişiminin engellenmesi ve cinsiyetin tersine çevrilmesi) ve insan sağlığını (kısırlık, doğurganlığın azalması vb.) etkileyerek normal endokrin sistemlerini bozabilir (Hoga et al., 2018). Bu maddelerin en büyük etkisi yüksek miktarda estrogenik maddeleri içeren sulardaki yaşayan canlılar üzerindedir ve maddelere maruz kalan balıklarda cinsiyet değişimleri olabilir (Torres et al., 2020; Vajda et al., 2008). Örneğin, döllenmeden 21 ile 42 gün sonra 17β-estradiol'e (100 ng/L) maruz kalan zebra balığı genç erkeklerinde cinsel farklılaşma döneminde uyarılmış dişileşme görülmüştür (Thorpe et al., 2003).

Yapay Hormonlar (17α-etinilestradiol)

Yapay hormonların yarı ömürleri uzun olup, bu maddelerin çoğunun yağda eriyerek yağ dokusunda birikerek veya parçalanıp zararsız hale dönüştürülmeleri zor olduğundan vücutta uzun süre kalıp zararlı etkilerde bulunabilir (Balcıoğlu et al., 2019; Ünüvar & Büyükgebiz, 2012; Wee & Aris, 2019). Dietilstilbestrol ve 17α-etinilestradiol menopoiz döneminde düşük estrogen ve progesteron seviyelerinin belirtileri giderecek seviyelere getirilmesinde veya kürtajın önlenmesinde oral kontraseptif olarak kullanılan sentetik estrogenlerdir. 17α-etinilestradiol doğum kontrol haplarında hap başına 30-50 µg seviyelerinde bulunur (Bila & Dezotti, 2007). Bu sentetik estrogenlerin fizikokimyasal özelliklerinden, 17α-etinilestradiol'ün düşük uçucu polar olmayan ve hidrofobik organik bileşik olması ve 17α-etinilestradiol ve estradiol 'ün benzer bir kimyasal yapıya sahip olmasına rağmen 17 pozisyonundaki etinil grubunun potansiyel bir keton oluşumunu bloke etmesi ve sterik olarak 17 pozisyonundaki

hidroksil grubuna erişimi engellemesinden dolayı biyodegradasyona daha dirençli olduğu söylenebilir (Feng et al., 2010; Li et al., 2013).

17 α -etinilestradiol'ün sucul ekosistemdeki canlılar üzerine etkisini göstermek için yakın zamanda yapılan bir çalışmada, 17 α -etinilestradiol'ün 10 ng/L'lik miktarının boğa kurbağasının kalp fonksiyonunu doğrudan etkilediği bulunmuştur (Adeel et al., 2017). Yapılan diğer çalışmalarda ise, 17 α -etinilestradiol'e maruz kalan biyotanın endokrin sistemini cinsiyet belirlemeyi değiştirerek, cinsel olgunluğu geciktirerek ve düşük konsantrasyonlarda (ng/L) bile ikincil cinsel özellikleri azaltarak etkileyebileceğini belirtilmiştir (Aris et al., 2014; Dziewieczynski & Hebert, 2013; Silva et al., 2012).

İlaçlar (Karbamezapin)

Dünya çapında analjezik antiinflamatuvar ilaçlar, antibiyotikler, yağ düzenleyiciler, beta blokerler ve X-ışınları kontrast maddeleri gibi farmasötikler tedavi, yaşam kalitesinin iyileştirilmesi veya yaşam sürelerini uzatmak için kullanıldıklarından bu maddeler giderek daha fazla günlük yaşamın bir parçası haline gelmiştir (Couto et al., 2019). İlaç ve ilaç etken maddelerinin insan ve sucul yaşama olan olumsuz etkilerinden dolayı su ve atık sudaki akıbeti her geçen gün büyüyen bir çevresel sorun haline gelirken ulusal halk sağlığı otoritelerinin de en büyük endişelerinden birisi olmuştur (Comber et al., 2018; Desbiolles et al., 2018; Ebele et al., 2017).

Su ekosistemlerinin çeşitli bölümlerinde sıklıkla bulunan bileşiklerden biri olan karbamezapin psikomotor epilepsi, trigeminal nevralji, akıl hastalıkları, depresyon, travma sonrası stres bozukluğu, uyuşturucu ve alkol yoksunluğu sendromu, huzursuz bacak sendromu ve diyabetin kontrolünde kullanılan bir ilaç etken maddesidir (García-Gómez et al., 2016; Miao & Metcalfe, 2003). Karbamazepin kanalizasyonda yüksek konsantrasyonlarda ve sıklıkla bulunan bir EBM'dir. ABD ve Avrupa'da tespit edilen benzer sonuçlara paralel olacak şekilde İsveç'te 559 ng/L maksimum konsantrasyonla en sık tespit edilen ve miktarı belirlenen farmasötik olan karbamazepin (Daneshvar et al., 2012), AAT çıkış sularının verildiği Almanya'daki bir akarsuda yaklaşık olarak 490 ng/L seviyelerinde tespit edilmiştir (Fekadu et al., 2019; Kunkel & Radke, 2012). Karbamezapin'in nitrifiye aktif çamurdaki biyolojik dönüşüme dirençli olduğu ve biyolojik olarak parçalanması zor bir madde olduğu yapılan çalışmalarda bulunmuştur (Kruglova et al., 2014). Sucul yaşamdaki canlılar üzerine olumsuz etkisi göstermek için makroomurgasızlar ve balıklar için önemli bir besin kaynağı olan *tartarcık* ile yapılan bir deneyde; en yüksek konsantrasyonda maruziyetten sonraki 10. günde larvaların sadece %40'nın hayatta kaldığını, 21.gün sonundaki büyüme oranlarının ise kontrol gruplarına

göre %30,65 oranında azaldığı tespit edilmiştir (Nieto et al., 2017). Yapılan çalışmalarda karbamezapin' in sucul yaşam için oldukça toksik bir madde olduğu bulunmuştur.

Kozmetik ve Kişisel Bakım Ürünleri (Galaksolid, Tonalid, Metilparaben, Etilparaben, Triklosan)

Polisiklik aromatik bileşikler olan galaksolid ve tonalid; deterjanlar, losyonlar, deodorantlar ve şampuanlar gibi pek çok kişisel bakım ürününde kullanılmaktadırlar (Reiner & Kannan, 2011). Avrupa'da parfümeri endüstrisindeki toplam koku malzemelerinin yaklaşık % 95'ini oluştururlar (OSPAR, 2004). Tonalid ve galaksolid 5,4 ile 6,3 arasında değişen $\log_{ow}$ değerlerine sahip lipofilik maddeler olup suda kolayca çözünmezler (Cunha et al., 2018) ve kolayca biyolojik olarak birikebilir ve birkaç trofik seviyeye ulaşabilirler (Zhang et al., 2013). Atık sularda ve nehirlerde yapılan ölçümlerin çoğunda yüksek konsantrasyonda (6-13330 ng/L) tespit edilmesine rağmen (Chase et al., 2012; Reiner & Kannan, 2011), kıyı sularında sırasıyla 2098 ng/L'ye kadar galaksolid ve 159 ng/L'ye kadar tonalid ölçülmüştür (Sumner et al., 2010). Bunların evsel atıksu arıtma tesislerinde arıtmaları tam olarak yapılamamakta olup AAT çıkış sularında galaksolid ve tonalid konsantrasyonları 1800 ng/L'den 9000 ng/L'ye değişen seviyelere tespit edilmiştir (Díaz-Garduño et al., 2017; Ehiguese et al., 2020). Galaksolid ve tonalid'in sucul yaşama olan etkisi, nehir ağzı karidesleri üzerinde ölümcül etkilerini göstermek amacıyla yapılan deneyler ile bulunmuştur (Ehiguese et al., 2020).

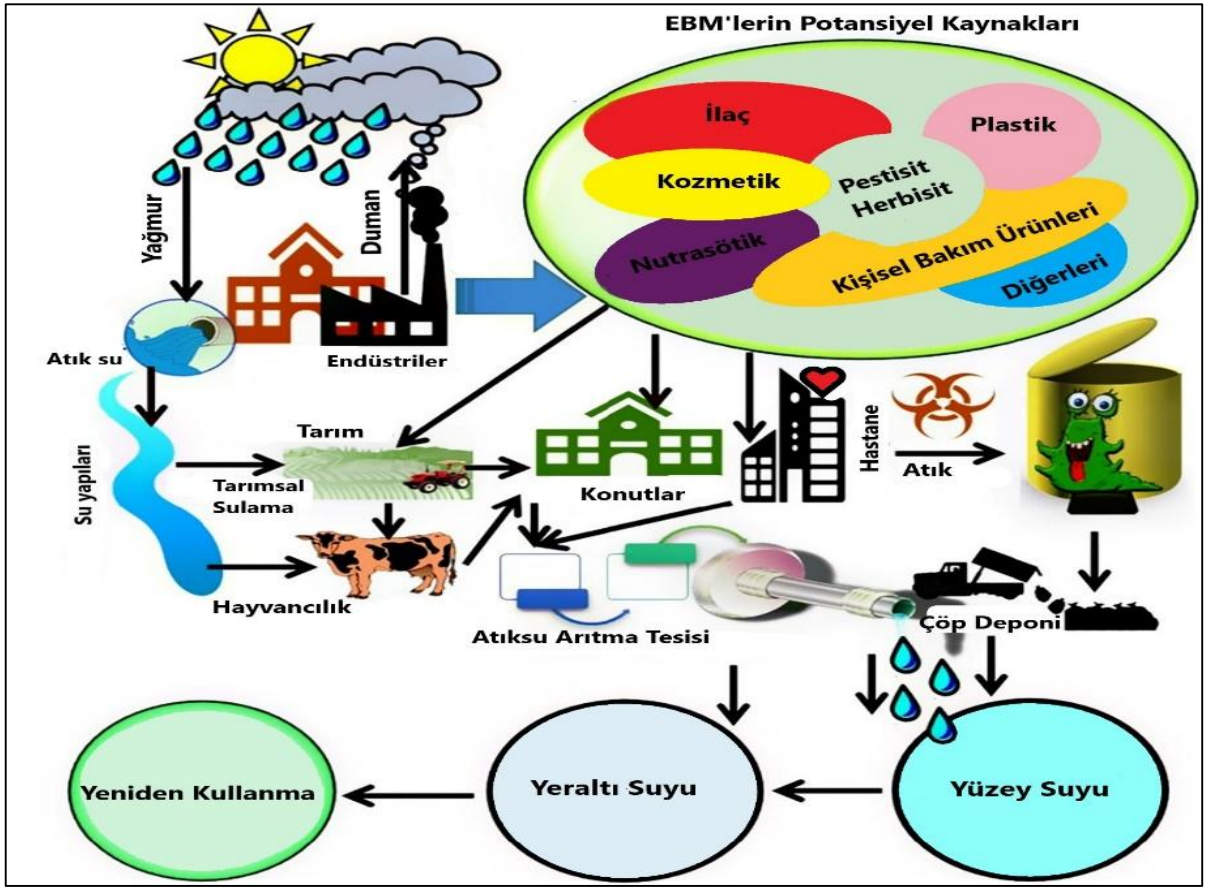
Uzun raf ömrüne sahip ürünlere yönelik tüketici talepleri nedeniyle kozmetik sektörü, kozmetiklerin kullanım süresini uzatmak için çeşitli yöntemler kullanır. Kullanılan en yaygın yöntemlerden biri, koruyucuların, yani mikroorganizmaların büyümesini ve reaktif oksijen türlerinin oluşumunu ve kozmetikte oksidasyon süreçlerini engelleyen maddelerin eklenmesidir. Kozmetiklerin, çeşitli yiyeceklerin ve hatta ilaç ve gıda maddelerinin en yaygın kullanılan koruyucularından birisi parabenlerdir (Nowak et al., 2018).

Parabenler 22.000'den fazla kozmetik üründe, herhangi bir paraben türü için ağırlıkça %0,4'e ve kombinasyon halinde %0,8'e varan seviyelerde bulunur ve bu oran ilaçlarda maksimum %1'i geçebilir (Haman et al., 2015). Parabenler, geniş bir antimikrobiyal ve antifungal aktivite yelpazesine sahip, geniş pH ve sıcaklık aralıklarında kimyasal olarak kararlı, suda orta derecede çözünen, düşük toksik ve uygun maliyetli sentetik bileşiklerdir (Bledzka et al., 2014; Chen et al., 2018; Li et al., 2016). Bununla birlikte yapılan araştırmalar, üreme sistemini etkileyecek şekilde endokrin sistemi değiştirebilen veya bozabilen, bağışıklık bozukluğuna, gelişimsel ve davranışsal bozukluklara neden olan bir endokrin bozucu maddeler grubu olduğunu göstermiştir (Kang et al., 2013; Karpuzoglu et al., 2013; Li et al., 2016).

Triklosan, 700'den fazla endüstriyel ve kişisel bakım ürününe %0,1-0,3 oranında ilave bileşen olarak yaygın şekilde kullanılan geniş spektrumlu bir antibakteriyel maddedir (Sabaliunas et al., 2003). Triklosan'ın yaygın kullanımının sonucu olarak kanalizasyon (10,9-86200 ng/L) (Kookana et al., 2011; Yu et al., 2011), aktif çamur (461-12600 ng/g) (Kumar et al., 2010; Yu & Chu, 2009), nehir veya göl (0,2-285 ng/L) (Kookana et al., 2011; Villaverde et al., 2010), çökelti (0,3-1329 ng/g) (Cantwell et al., 2010; Zhao et al., 2010), yeraltı suyu (0-0,03 µg/L) (Sorensen et al., 2015) ve hatta içme suyu (0,2-14,5 ng/L) (Benotti et al., 2009; Kantiani et al., 2008; Loos et al., 2007) gibi çeşitli yerlerde yaygın olarak tespit edilmiştir (Quan et al., 2019). Büyük log_{K_{ow}} (4.8) değeri ile çökelti ve çamur üzerinde adsorplanma potansiyeline sahiptir. Yapılan çalışmalarda triklosan'ın farelerde karaciğer lezyonlarına ve özellikle tümör oluşumuna neden olduğu (Rodricks et al., 2010) ve yüksek konsantrasyonda maruz kalma durumunda ise su samuru, balık (zebra balığı, sazan balığı, güneş balığı) ve yeşil alglerde toksik etki gösterdiği bulunmuştur (Bedoux et al., 2012; Brausch & Rand, 2011; Hena et al., 2021).

Ksenoestrogenler (Bisfenol-A)

Yakın zamanda hem karada hem de su ortamında yüksek konsantrasyonlarda bulunan birçok yüksek hacimli endüstriyel kimyasalın, insanların ve hayvanların endokrin sistemlerine estrogeni taklit eden bir tür ksenohormonun olumsuz etkilerinin olabileceği öne sürülmüştür. Bisfenol-A'nın endokrin sistemin işlevini engelleyen bir bileşik olan bir ksenoestrogen olduğu kanıtlanmış bir gerçektir (Siddique et al., 2020; Vandenberg et al., 2007). Bisfenol-A, yılda 8 milyon ton küresel üretimle epoksi ve polyester reçineler, polikarbonat plastikler ile termografik kağıtlar, alev geciktiriciler ve kaplamaların üretiminde yaygın olarak kullanılan estrogenik bir bileşiktir (Gorini et al., 2020; Kim et al., 2020). Bu bileşik; plastik torbalar, yiyecek ve su kapları, sigara filtreleri, mikrodalga fırın kapları, diskler, kaplamalı kutular ve oyuncaklar gibi birçok tüketici ürünüde yaygın olarak bulunur (Pivonello et al., 2020; Wu et al., 2020). Göğüs kanseri, diyabet, üreme bozuklukları, obezite, doğum kusurları ve kardiyovasküler hastalık gibi çeşitli olumsuz insan sağlığı etkileri Bisfenol-A maruziyetiyle ilişkilendirilmiştir (Ashfaq et al., 2018; Shafei et al., 2018). Su ve atıksuda tespit edilen EBM'ler ve kaynakları Şekil 1'de gösterilmiştir (Wee & Aris, 2019)



Şekil 1. Çevrede bulunan endokrin bozucu maddelerin temsili diyagram

Endokrin Bozucu Maddelerin Etki Mekanizması

Endokrin bozucu maddelerin etkileri, bu maddeyle karşılaşma yaşına, maruz kalma süresine ve miktarına, tek bir madde veya karışım madde ile maruz kalma durumuna göre değişebilmektedir. Genel algı ise endokrin bozucu maddelerin miktarı ve karışımı ne kadar fazla olursa, ortaya çıkan etkinin büyüklüğünün derecesi de o kadar büyük olmasıdır (McLachlan, 2001; Stoker et al., 2000). Endokrin bozucuların hormonları taklit ederek, bloke ederek hormonun yapımı, taşınması, yıkımı ve atılımını değiştirebildikleri gibi, hedef hücredeki etkilerini de değiştirebilmektedirler (Teilmann et al., 2002). Şekil 2' de bir EBM'nin hormonu hangi yollarla etki ettiği şekilsel olarak gösterilmiştir. Bu etkiler tekil olarak olabildiği gibi birkaçı da bir arada olabilmektedir. Endokrin bozucu maddelerin etki mekanizması şöyle sıralanabilir:

- Hormonların yapımı üzerine arttırıcı veya azaltıcı etki
- Hormonların taşınması üzerine arttırıcı veya azaltıcı etki
- Hormonların metabolizması üzerine arttırıcı veya azaltıcı etki
- Hormonların atılımı üzerine arttırıcı veya azaltıcı etki
- Hormonların hedef hücredeki etkisine benzer veya ters etki



Şekil 2. Endokrin bozucu maddelerin etki mekanizmaları

Endokrin Bozucu Maddelerin Çevresel Etkisi

Daha önce de belirtildiği gibi, günlük hayatımızda çok çeşitli endokrin bozucu maddelerle çevriliyiz. Soluduğumuz havada, içtiğimiz suda ve hatta yiyeceğimizin ekildiği toprakta bile endokrin bozucuların bulunduğu farklı çalışmalardan gözlemlenmiştir (Kabir et al., 2015). İnsanların EBM'lere maruz kalması; yiyecek ve su tüketimi, gazlar ve partikülleri içeren havanın solunması ve deri veya vücutla doğrudan temas yoluyla gerçekleşebilir (Khalil et al., 2014). Yaban hayatı da ayrıca; su ve yiyecek tüketimi yoluyla bu maddelere maruz kalmaktadır (Gupta et al., 2010).

Bu tehlikeli bileşiklerin yaban hayatı üzerindeki etkileri iyi rapor edilmiş ve nettir; Hayvanlarda bozulmuş üreme, bağışıklık ve sinir sistemlerine neden olur. Bununla birlikte, popülasyonda azalma, davranış değişiklikleri ve modifiye anatomi şekilleri de vardır (Tijani et al., 2013; Vieira, Farias, et al., 2020); bu modifikasyonlar, anormal büyümeyi, nörogelişimsel gecikmeleri, değişen doğurganlığı ve üreme sağlığını, su ekosistemlerinin ve diğer yaşam türlerinin bozulması ve diğer birçok anormalliği içerebilir (Aris et al., 2020; Barrios-Estrada et al., 2018; Jobling et al., 2012; Kabir et al., 2015).

Endokrin bozucuların etkisinin ilk kanıtı, 1950/1960'da pestisitlerin, özellikle DDT'nin (Dikloro-Difenil-Trikloroetan) çevre üzerindeki, daha özel olarak yaban hayatı üzerindeki etkileri üzerine yapılan çalışmalarla ortaya çıkmıştır, Rachel Carson tarafından yapılan çalışma,

“*Silent Spring*” adlı kitabında yayınlanmıştır. Rachel, hayvanların (balıklar ve kuşlar) vücutlarında biriken pestisitlerin, eşey hormonlarını ve prostaglandin düzeyini bozarak endokrin sistemlerini etkileyebileceği sonucuna varmıştır. Ayrıca insan sağlığının, DDT ile kontamine olmuş gıdalardan da etkilenebileceğini belirtmiştir. Kitabın geniş yankı bulmasının ardından, 1970 yılında birçok ülkede DDT kullanımı kısıtlanmıştır (Demeneix & Slama, 2019; Ferreira, 2012). Bu çalışma çevre kirleticilerinin hormonal olarak üremeye etkisini gösteren ilk çalışmalardan birisidir.

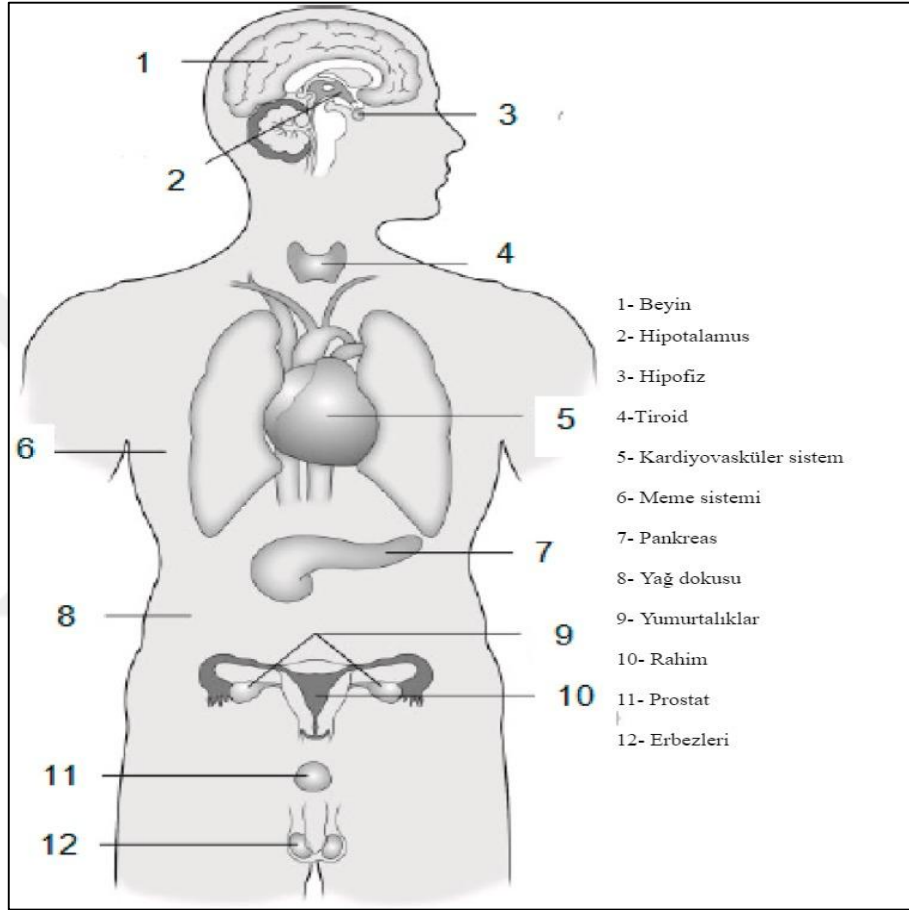
Bu çalışmaya ek olarak 1981 yılında Fry & Toone tarafından *Science* Dergisinde yayımlanan çalışmada, DDT (dikloro difenil trikloroethan) ile kirlenmiş alanlarda yaşayan martıların üreme organlarında bozukluklar görüldüğü belirtilmiştir. Aynı şekilde meme, prostat ve testis kanserindeki artışın sebebi olarak da EBM’ler ileri sürülmüştür. 1994 yılında Loosen et al., (1995) tarafından yapılan bir araştırmada ise; atıksu arıtma tesisi (AAT) çıkış sularının deşarj noktalarındaki balık popülasyonunda bazı cinsel anormallikler gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışma EBM’lerin canlılar üzerine etkisini somut olarak gösteren ilk çalışma olup erkek balıkların 17 β -Estradiol maruz kalması sonucu dişilik hormonları salgıladığı bulunmuştur. Bu çalışma ayrıca erkek popülasyonunun hızla azalıp dişi popülasyonunun arttığını da göstermiştir (Rinn & Snyder, 2005).

Theo Colborn, Dianne Dumanoski ve John Myers’ın 1996 yılında yazdıkları “Our Stolen Future: Are We Threatening Our Fertility, Intelligence, and Survival?” bilimsel çalışmada da çevredeki EBM’ler ile ilgili endişenin daha belirgin hale geldiğini, insanların ve hayvanların doğal hormonlar gibi davranan ve onların doğal gelişim ve üreme süreçlerini bozan kimyasal bileşiklerin endişe verici sonuçlarını vurgulanmışlardır (França et al., 2020; Henson & Chedrese, 2004; Kabir et al., 2015; Tyler et al., 1998; Vieira, Farias, et al., 2020). Bu kitabın yayınlanmasından sonra Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından bir alt ajans kurularak bu konuda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

Endokrin Bozucu Maddelerin İnsana Etkisi

Mutlak bir neden-sonuç ilişkisi kurmak mümkün olmasa da EBM’lerin belirli sistemleri/organları (üreme sistemi, meme dokusu, yağ dokusu ve pankreas) etkilediğinden insanlar için büyük bir tehdit olduğu öne sürülmektedir (Giulivo et al., 2016; Ismail et al., 2017). Uzun süreli maruziyetlerin kanser ve nörodejeneratif hastalıklara (Bassil et al., 2007; Hernández et al., 2013; Kanavouras et al., 2011; Parrón et al., 2011), üreme ve gelişim bozukluklarına (Brehm & Flaws, 2019; Gonsioroski et al., 2020; Hanke & Jurewicz, 2004; Hernández et al., 2013; Li et al., 2019), alzheimer, obezite (Kasonga et al., 2021) ve solunum rahatsızlıkları (Abellan et al., 2019; Hernández et al., 2011) dahil olmak üzere bir dizi sağlık

sorununa yol açabileceği yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur. Kritik gelişme dönemlerinde EBM'lere maruz kalmanın, erken gelişimde ve daha sonra yaşamda kalıcı olumsuz etkiler oluşturabileceği, özellikle gelişen beyin ve endokrin sistemin her ikisinin de EBM'ler için çok hassas hedefler olduğu artık iyi bilinmektedir (London et al., 2012; Oulhote & Bellinger, 2020; Xu & Yin, 2019). Şekil 3'de Endokrin bozucu maddelerin hedeflediği endokrin sistemler gösterilmiştir (Diamanti-Kandarakis et al., 2009; Kabir et al., 2015; Kasonga et al., 2021)



Şekil 3. Endokrin bozucu maddelerin hedeflediği endokrin sistemler

Endokrin Bozucu Maddelerin Ölçüm Yöntemleri

Geçtiğimiz son yirmi yıl içinde, su ortamındaki EBM'lerin oluşumu ve akıbetleri ile ilgili büyük bir endişe ve önem oluşmaya başlamıştır. Analitik prosedürlerin ve biyoanaliz tekniklerin daha kolay erişilebilir olması ve giderek daha hassas ölçümlere imkân sağlaması, insanoğlunun bildiği neredeyse her bileşiği sudaki azalan konsantrasyonlarda tespit etmeyi ve ölçmeyi mümkün kılmıştır. Sularda bulunan ilaçlara ve steroid hormonlara ait olan en eski raporlar yaklaşık kırk yıl öncesine dayansa da konu yalnızca son yirmi yılda araştırmacıların ve kamuoyunun dikkatini çekmiştir. Bugün kesin olarak eser düzeylerde potansiyel endokrin bozucu maddelerin ve ortaya çıkan diğer kirleticilerin kaynak sularında ve içme suyu olarak

kullanılan işlem görmüş sularda bile çok düşük miktarlarda var olduğunu bilinmektedir. Şimdiye kadar ki araştırmalara dayanarak, birçok klasik ve gelişmiş arıtma prosesinin bu bileşiklerin konsantrasyonlarını büyük ölçüde azalttığı tespit edilmiştir. Yine de analitik teknolojilerdeki devam eden ilerlemeler dikkate alındığında, bugünün tespit edilemeyen kirleticileri yarının ortaya çıkan kirleticileri olacaktır. Bu nedenlerle, anlamlı arıtım hedeflerinin ve analitik tespit limitlerinin belirlenebileceği insan sağlığı temelli tespit seviyelerinin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Uygun arıtım stratejisinin geliştirilebilmesi için endokrin bozucu maddelerin doğruluğu ve duyarlılığı yüksek yöntemlerle tayin edilmeleri gerekmektedir. Bu maddelerin kan, doku ve idrar matrislerindeki varlığını tespit etmek için geliştirilen çeşitli analitik yöntemler çevresel matrislere uyarlanmıştır. Tayin edilecek maddenin matris içerisinde bulunan derişimi ve karakteristiği göz önünde bulundurularak en uygun tayin yönteminin belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde kullanılan her tayin yönteminin birbirlerine göre avantaj ve dezavantajları bulunmaktadır. Günümüzde farklı endokrin bozucu maddelerin tayininde literatürde en çok Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GC-MS) (Koçoğlu et al., 2019; Y. L. Luo et al., 2014), Sıvı Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (LC-MS-(MS) (Koçoğlu et al., 2020; Koh et al., 2007; Wang et al., 2012), Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (HPLC-MS) (Vieira, Farias, et al., 2020) kullanılmaktadır. Su matrislerinde ki EBM'leri saptamak için biyolojik yöntemler de kullanılmıştır, en yaygın olanı Enzim Bağlantılı İmmüno-Sorbent Testidir (ELISA) (Gerolin, 2008; Vieira, de Farias, et al., 2020).

Gaz Kromatografisi- Kütle Spektroskopisi (GC – MS/MS)

1950'lerin ortalarında geliştirilmesinden bu yana, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) kimyasal analist laboratuvarında en yaygın kullanılan cihazdır. Farmasötik alandaki ilaç ve metabolitleri, kompleks karışımlarda ki moleküler ağırlıkları ve elementel bileşimi belirlemek için kullanılabilirken, en yaygın kullanımı, karmaşık karışımlarda, sularda, toprakta ve diğer çevresel örneklerde ki uçucu ve yarı uçucu organik bileşiklerin kalitatif ve kantitatif tayininin belirlenmesidir (Gröger et al., 2020; Sneddon et al., 2007).

GC birçok uçucu ve yarı uçucu bileşiği ayırabilir, ancak bunları her zaman seçici olarak algılamayabilir, oysa MS birçok bileşiği seçici olarak algılayabilir ancak her zaman ayırmayabilir (Al-Rubaye et al., 2017). Gaz kromatografisi (GC) ve kütle spektrometrisi (MS) gibi iki ayrı teknik, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) başarıyla birleştirildiğinde, avantajları ortaya çıkmaya başlamıştır. GC-MS ile ilgili en büyük endişe her yöntemde kullanılan basınçtır, GC kolonundan gaz atmosferik basınçla çıkar (760 Torr), oysa

MS'nin iyonizasyon odaları 10^{-5} ile 10^{-6} Torr arasında olmalıdır (Sneddon et al., 2007). Bu sorun GC'de verimli bir vakum pompası kullanılarak ve doğrudan MS iyonizasyon odasına bağlı bir kapiler kolonlar kullanarak çözülmüştür (Stashenko & Martínez, 2014). MS'li GC, daha yüksek hassasiyet ve seçicilikle karmaşık numuneleri ölçebilmenin yanı sıra tespit limitinin (LOD) oldukça düşük olma avantajına sahiptir, bu nedenle adli tıp ve ceza davaları, çevresel izleme, tıp ve farmasötik uygulamalar, biyolojik ve pestisit tespitleri ve endüstriyel uygulamalar gibi çeşitli amaçlar için kullanılır (Vieira, Farias, et al., 2020).

Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (LC-MS-(MS))

1980'lerin sonlarından beri, sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (LC-MS), çevresel kontrol tekniği olarak hızla kullanılmaya başlanmıştır. LC-MS, sırasıyla asidik bileşikler, steroidler ve antibiyotiklerde olduğu gibi, son derece polar, termal olarak kararsız ve büyük moleküler ağırlıklı bileşiklerin yüksek duyarlılığı ve seçiciliği ile başarılı bir tespit sağlar (D. Fatta et al., 2007; Martín-Pozo et al., 2019; Richardson & Ternes, 2005). LC-MS/MS yönteminin aynı moleküler kütleyle, ancak farklı ürün iyonlarına sahip birlikte ayrıştırılmış maddelerin ayrılmasına ve tespitini sağlar. Ek olarak, MS / MS tespitinin, karmaşık atık su matrislerinde yöntemin analitik seçiciliğini ve hassasiyetini artırdığı bilinmektedir (Bajpai et al., 2016; D Fatta et al., 2007; Kasonga et al., 2021). LC-MS/MS, yüksek duyarlılığı ve bileşikler doğrulama yeteneği nedeniyle (ultraviyole veya florimetrik saptamalı geleneksel LC ile karşılaştırıldığında) farmasötik analizlerde daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Rodriguez-Mozaz et al., 2007). GC-MS ile karşılaştırıldığında, çoğu kirletici maddenin polar yapısıyla uyumlu bir dizi avantaj sunar: (i) uçucu olmayan ve ısıya dayanıksız bileşiklerin türevlendirme aşamasının ortadan kaldırılması (ii) analiz edilebilir kimyasalların sayısının artırılması ve toplam analiz süresinin azaltılması (Pérez-Fernández et al., 2017).

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektroskopisi (HPLC-MS)

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC), sıvı kromatografinin modern bir uygulaması ve en yeni tekniğidir. Yüksek hassasiyeti garanti eder ve aynı zamanda bu tekniğin kendi gaz analogu vardır. HPLC prensibi, sıvı kromatografi (LC), sıvı-katı kromatografi (LSC) ve sıvı-sıvı kromatografisi (LLC) ile aynıdır (Aniszewski, 2015). Son yıllarda, tandem kütle spektrometrik (MS / MS) tespiti ile yüksek performanslı sıvı kromatografisinin (HPLC), biyolojik sıvılardaki ilaçların ve metabolitlerin kantitatif tayini için güçlü bir teknik olduğu gösterilmiştir. HPLC-MS'nin (kütle spektrometrisi) ortaya çıkmasıyla, bir izolasyon aşamasına ihtiyaç duymadan maddeleri düşük konsantrasyonlarda tespit etme ve tanımlama yeteneği mümkün hale gelmiştir. Bu, büyük ölçüde basitleştirilmiş yapı açıklamasına sahip olmasına

rağmen, genellikle tek başına HPLC-MS' nin bir bileşiğin tam karakterizasyonu için yetersiz olduğu ve nükleer manyetik rezonans (NMR) ile daha ileri çalışmaların gerekli olduğu durumlar vardır.

Enzim Bağlantılı İmmüno-Sorbent Testi (ELISA)

EBM'lerin belirlenmesinde biyolojik yöntemler, karmaşık karışımların toksik potansiyelini ve kümülatif etkisini in vitro ve in vivo biyolojik tepkileri yoluyla ölçebilir. In vitro araştırmalar, EBM ve biyolojik aktiviteleri arasındaki mekanik ve fizyolojik korelasyonları açıklayabilirken, in vivo çalışmalar gerçek ekolojik ve sağlık etkilerinin daha yakından anlaşılmasını sağlar (Dopp et al., 2019). 1972'de İsveç Stockholm Üniversitesi'nde Peter Perlmann ve Eva Engvall tarafından sıvı numunedeki proteinler, peptitler, hormonlar veya antikorlar gibi çok küçük miktarlarda antijenlerin spesifik antikoruna bağlanan bir antijenin temel immünoloji testidir (Lequin, 2005). ELISA, katalitik bir faktör olarak bir enzim kullanarak antijenlerin ve antikorların etkileşimine dayanır. Enzime bağlanan antikorlar renksiz bir numunede bulunan ilgili antijenlerine (substratlar) bağlanarak renkli bir ürün oluşturur ve antijen miktarı spektrofotometrik olarak ölçülür (Wang et al., 2007). ELISA'nın dolaylı, sandviç ve rekabetçi yöntemleri en çok kullanılan türleridir. Rekabetçi yöntemde, spesifik tespit edici antikor nispeten küçük miktarlarda mevcut olduğunda bile, karmaşık antijen karışımlarındaki kompozisyon farklılıklarını yüksek hassasiyetle tespit eder (Lequin, 2005). Dolaylı yöntem, bir dezavantaj olarak antijenin spesifik olmayan immobilizasyonuna sahiptir, ancak bu sorun daha basit, daha duyarlı ve spesifik olan sandviç yöntemi kullanılarak aşılabılır ve her iki yöntem de düşük konsantrasyonlarda antijen veya antikorları tespit edebilir (Dobrovolskaia et al., 2006). ELISA yönteminin bir dezavantajı, spesifik antikorları veya antijenleri tespit etmek için bilinen bir antikor veya antijen üretme ihtiyacıdır (Gan & Patel, 2013).

Endokrin Bozucu Maddelerin Giderim Mekanizması

EBM'lerin MBR'de atık sudan uzaklaştırılması, membran filtrasyon, biyolojik bozunma, hava ile sıyırma, sorpsiyon ve fotoliz yoluyla meydana gelebilir (Besha et al., 2017; Y. Luo et al., 2014; Sipma et al., 2010; Suárez et al., 2008). Bu mekanizmalar, EBM'lerin fizikokimyasal özellikleri ve kullanılacak olan arıtım yönteminin çalışma koşulları tarafından belirlenir (Jinxing Ma et al., 2018). Apolar bileşikler için, sorpsiyon ve ardından katıların membran tarafından tutulması ana mekanizmalardır, polar bileşikler için ise sorpsiyon sınırlıdır ve ana mekanizma biyolojik bozunmadır. EBM'lerin doğrudan sorpsiyonu, mikrokirleticilerin moleküler boyutunun membranın gözenek boyutundan daha küçük olduğundan ve sorpsiyon

için membranın sınırlı bir yüzey alanı sahip olmasından dolayı küçük bir öneme sahiptir. Bununla birlikte, filtrasyon sırasında membran üzerinde oluşan kek tabakası ikinci bir filtre görevi görerek maddelerin tutunmasına yardımcı olabilir (Li et al., 2011; Sahar et al., 2011).

Hidrofobik ve hidrofilik özellikler EBM'lerin biyolojik olarak giderilmesi düşünüldüğünde, en önemli iki fizikokimyasal özelliktir (Yunlong Luo et al., 2014; Rizzo et al., 2019). Bununla birlikte, çok sayıda bilinmeyen bozunma yan ürününün dahil olması, biyolojik bozunma ve/veya sorpsiyon için kesin mekanizma ve oranları belirlemeyi çok zorlaştırır. EBM'lerin gideriminde etkin olan mekanizmalar kısa şöyle açıklanabilir;

Sorpsiyon: Sorpsiyon genellikle kimyasalların katı fazlarla ilişkilendirildiği süreç olarak adlandırılır (Gschwend & Imboden, 2016). Bazı bileşikler çamura tutunur, ancak çoğu bileşik tutunmaz. Atıksu arıtma tesislerinde mikro kirleticilerin çamur üzerine tutunma miktarlarını tahmin etmek için, dağılım katsayısı (K_d) gereklidir. K_d dengede bulunan kimyasalın katı ve sulu fazdaki konsantrasyonunun oranı olarak tanımlanır (Sipma et al., 2010; Ternes et al., 2004). Denge durumunda K_d değeri aşağıdaki gibi hesaplanır.

$$K_d = \frac{C_{\text{Sorplanan}}}{X_{\text{SS}} S_{\text{çözünür}}}$$

$C_{\text{Sorplanan}}$, tutunan birleşik ($\mu\text{g/L}$); X_{SS} , Ham atık suda askıda katı madde konsantrasyonu (kg/L); $S_{\text{çözünür}}$ birleşğin çözünür kısmının konsantrasyonu ($\mu\text{g/L}$). Bir mikrokirleticinin birincil (ızgara ve kum tutucu) ve ikincil (havalandırma tankından sonra) aktif çamur veya katı maddelere tutunmasına yol açan iki mekanizma vardır:

Adsorpsiyon: Sulu fazda mikrokirletici iyonlaşabilir ise, diğer yüzeylere elektrostatik çekim ile tutunabilir. Örneğin pozitif yüklü mikro kirletici gruplarının mikroorganizmanın negatif yüklü yüzeyine elektrostatik etkileşimi meydana gelir. Bu, asit ayrışma sabiti (pKa) ile karakterize edilen elektrostatik bir etkileşimdir (Sipma et al., 2010).

Absorpsiyon: Hidrofobik etkileşimlerden (örneğin, mikroorganizmaların lipofilik hücre zarı ve çamurun lipid fraksiyonları ile bir kimyasalın alifatik ve aromatik grupları arasında ki etkileşim) kaynaklanır. Absorpsiyon, oktanol su dağılım katsayısı (K_{ow}) değeri ile karakterize edilir (Sipma et al., 2010; Ternes et al., 2004). Bir mikro kirleticinin hidrofobikliğini belirtmek için en sık kullanılan parametre, $\log K_{ow}$ olarak gösterilen katsayıdır. Bu katsayı EBM'nin bu iki çözücünün bir karışımı içinde molar konsantrasyonunun n-oktanol ve su arasında ki oranı olarak tanımlanmaktadır (Cirja et al., 2008a; Nghiem et al., 2020; Sipma et al., 2010). Yüksek $\log K_{ow}$ değeri, bileşğin oldukça hidrofobik olduğunu gösterir (Altmann et al., 2014) ve yalnızca iyonlaşamayan organik bileşik için kullanılabilir.

Bazı organik bileşiklerin iyonlaşmasını çözelti pH'nın bir fonksiyonu olarak hesaba katmak için, bunun yerine logD ile gösterilen dağılım katsayısı kullanılabilir. LogD, n-oktanol ve sudaki tüm bileşik formlarının (iyonize olan ve iyonize olmayan) konsantrasyonlarının toplamının logaritmik oranıdır (Kovalova et al., 2013). İyonlaşabilir bileşik için logD, sulu fazın pH'sının bir fonksiyonu olarak değişebilir, fakat iyonlaşmayan bileşikler için logD ve log_{k_{ow}}, herhangi bir pH'da aynıdır (Besha et al., 2017; Tadkaew et al., 2011). Log_{k_{ow}} ve logD, bir bilgisayar yazılımı kullanılarak herhangi bir organik bileşik için kolayca hesaplanabilir. Ayrıca kimyasal bilgiler için Scifinder (<https://sso.cas.org>) gibi veri tabanlarında da kolayca bulunabilir. Bu özellikler suyun giderim mekanizmasını etkiler ve arıtımın nasıl gerçekleştiğini açıklamamızı sağlar.

Biyolojik bozunma: Biyolojik bozunma, EBM'lerin mikroorganizmalar tarafından bozunmasıdır ve sistemin redoks koşullarına, EBM'lerin çamur matrisinden desorpsiyonuna ve sistemde bulunan mikrobiyal popülasyonlara bağlıdır (Cirja et al., 2008b; Radjenovic et al., 2009). Biyolojik bozunma, birçok mikrokirletici için en önemli uzaklaştırma mekanizmasıdır ve yalancı birinci dereceden bozunma kinetiği ile hesaplanır

$$\frac{dC}{dt} = K_{biol} X_{SS} S_{\text{çözünür}}$$

C, birleşğin konsantrasyonu (µg/L); S_{çözünür}, birleşğin çözünür kısmının konsantrasyonu (µg/L), K_{biol}, spesifik biyolojik bozunma hız sabitidir (L/g_{ss}. gün), X_{SS}, askıda katı madde konsantrasyonu (g_{ss}/L) ve t, zaman (saat). Biyolojik bozunma için aerobik koşullar en uygun olanıdır. Bazı mikrokirleticiler için biyolojik bozunmadaki fark, çamur yaşı, hidrolik kalış süresi, atık su bileşimi, tesisin akış şeması (aerobik veya anaerobik) ve kesikli deneylerden önceki çamurun işlenmesi ile açıklanabilir (Abegglen et al., 2009).

Evsel atık sularda besin giderimi tipik olan reaktör konfigürasyonları için biyolojik bozunma tahmin edilmesine yönelik türetilmiş formül, bozunma sabitine (k_{biol}) göre üç EBM grubunun tanımlanmasına izin verir; k_{biol}<0.1 L g_{ss}⁻¹ d⁻¹ ise EBM'ler önemli ölçüde (<%20) biyolojik giderilemez, 0.1 L g_{ss}⁻¹ d⁻¹ <k_{biol}<10 L g_{ss}⁻¹ d⁻¹ kısmi biyolojik giderme (yani %20 ile %90 arasında) ve k_{biol}>10 L g_{ss}⁻¹ d⁻¹ ise biyolojik bozunma yoluyla %90'dan fazla giderme olur ve spesifik bozunma verimliliği büyük ölçüde reaktör konfigürasyonuna bağlıdır (Arola et al., 2017; Besha et al., 2017; Suarez et al., 2010; Suárez et al., 2012).

Sıyırma veya buharlaşma: Sıyırma, gaz halindeki bileşiklerin atık su arıtma tesisinden uzaklaştırılmasıdır ve buharlaştırma uçucu bileşiklerin sıyırılmasıdır. AAT'nin aerobik kısmında sıyırma gerçekleşir. Esas olarak uçucu bileşiklerin giderilmesi için uygulanır ve sıvının buhar basıncına veya Henry katsayısına ve hidrofobikliğine bağlıdır. Sulu bir çözeltiden yüksek

derecede uçucu organik eser organikler, hava ile sıyrma veya buharlaştırma yoluyla uzaklaştırılabilir. Uçuculuk, 10^{-3} 'ten ($\text{atm.m}^3/\text{mol}$) büyük Henry sabitine sahip olan EBM'lerin gideriminde rol oynar ve genel olarak, Henry değerleri 10^{-5} 'ten küçük olan EBM'lerin uzaklaştırılması uçuculaşmadan etkilenmez (Larsen et al., 2004; Park et al., 2017; Stevens-Garmon et al., 2011). Henry katsayısı 10^2 ile 10^3 arasında olduğunda buharlaşma önemlidir (Li et al., 2015).

Fotoliz: Atık su arıtımı bağlamında fotoliz, biyoreaktördeki güneş ışığının veya diğer ultraviyole ışınımın geçirgenliğini sınırlayan çok yüksek askıda katı içeriği nedeniyle çok küçük bir rol oynar (Nghiem et al., 2020; Park et al., 2017).

Endokrin Bozucu Maddelerin Arıtım Yöntemleri

Teknolojik ilerleme, nüfus artışı, yaşam tarzı değişiklikleri ve çoğu EBM için düzenleyici standartların eksikliği, atıksuda bulunan EBM'lerin sayısının ve konsantrasyonunun artmasında ki ana faktörlerdir (Cartagena et al., 2013; Coutu et al., 2016; Dharupaneedi et al., 2019; Millanar-Marfa et al., 2020). EBM'lerin biyolojik olarak parçalanması oldukça zor ve kararlı yapılarından dolayı klasik aktif çamur sistemlerinden geçtikten sonra bile arıtılmadan kaldığı ve genellikle arıtılmış sularda bile düşük konsantrasyonlarda bulunduğu tespit edilmiştir (Kasonga et al., 2021; Park et al., 2017). Su ortamlarında ki mevcut EBM'lerin değişen miktarları ve arıtılan suların farklı amaçlar için yeniden kullanılmasında su kalitesi standartları göz önünde bulundurularak membran biyoreaktörler (Cases et al., 2011; Komesli et al., 2017; Liu et al., 2020; Park et al., 2017), elektrokimyasal oksidasyon (Barrios et al., 2016; Fernandes et al., 2020), kimyasal çöktürme (Matamoros & Salvadó, 2013; Suarez et al., 2009), ileri oksidasyon prosesleri (Dulova et al., 2020; Sanches et al., 2016; Wang et al., 2020; Zhang & Li, 2014), membran filtrasyon (Yoon et al., 2007; Zhu et al., 2018) ve adsorpsiyon (Aris et al., 2020; Kovalova et al., 2013) gibi çeşitli arıtma yöntemleri geliştirilmiştir. Suyun yeniden kullanımı için çeşitli arıtma işlemlerinin uygunluğu, arıtılmış suyun amaçlanan kullanımına ve arıtma tesisi için maliyet, enerji gereksinimleri ve mevcut fiziksel alan gibi diğer faktörlere bağlıdır (Jinxing Ma et al., 2018). Bunun yanında EBM'lerin çeşitli fizikokimyasal özelliklerinden dolayı, arıtma teknolojileri olarak çeşitli işlemler uygulanabilir ve farklı uzaklaştırma verimleri elde edilebilir.

Mevcut atık su arıtma tesisleri, karbonlu bileşikler, partikül maddeler, besinler (nitrat, amonyak ve fosfatlar) ve patojenler gibi çok çeşitli kirleticileri gidermek için tasarlanmıştır (Y. Luo et al., 2014; Vieira, Farias, et al., 2020) ve EBM'lerin uzaklaştırılması her zaman yetersizdir. Bunun yanında mevcut atıksu arıtma tesislerinde bu tür maddelerin seviyelerini izlemek içinde tam olarak donanımlı değildir (Bolong et al., 2009; L. Goswami et al., 2018).

Bu nedenle, EBM'lerin daha iyi arıtılması ve kontrolü için AAT'ler de yer alan klasik aktif çamur sisteminin yeniden tasarlanmasına veya hibrit sistemlere ihtiyaç vardır. Hibrit arıtma sistemleri olarak adlandırılan alternatif arıtma yöntemlerin bir kombinasyonu, EBM içeren atık suların arıtılması için uygulanabilir. Hibrit arıtma sistemlerinin uygulanabilmesi suyun fizikokimyasal özelliklerine bağlıdır.

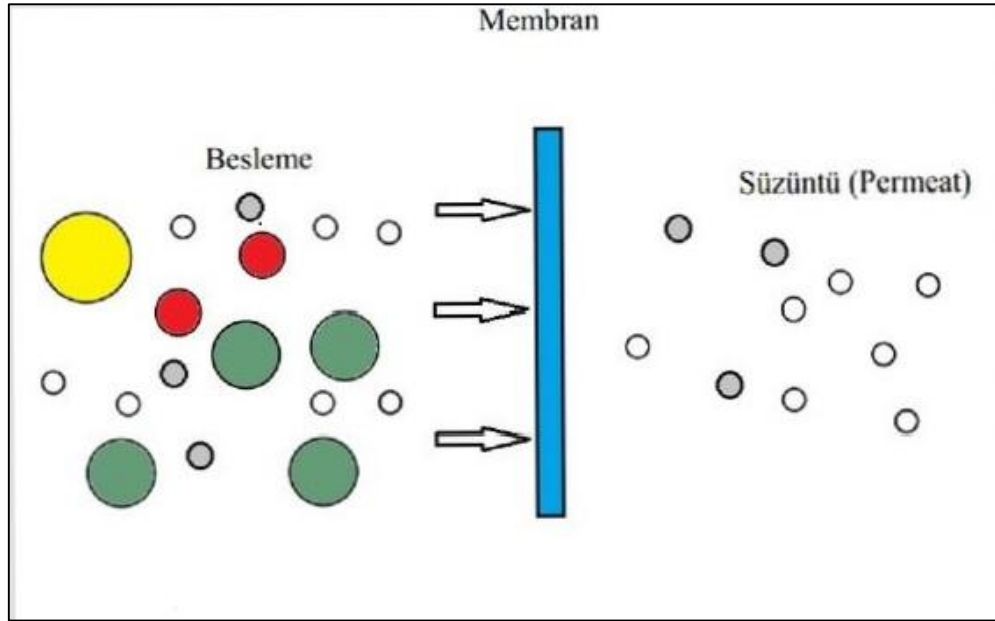
Mevcut tez çalışmasında atıksu içerisinde bulunan EBM'lerin gideriminin tam olarak sağlanması için membran biyoreaktör sistemine elektrooksidasyon sistemi entegre edildi ve hibrit sistemin toplam giderim verimi EBM giderimi açısından değerlendirildi.

Membran ve membran biyoreaktör sistemi

Membran

Membran, su içerisindeki fiziksel ve kimyasal bileşenlerin belirli bir kısmını geçiren, seçici geçirgen özelliği olan metal, organik ve anorganik polimerlerden üretilen bir malzeme olup gaz ayırımı, katı/sıvı ve sıvı/sıvı ayırımı gibi amaçlar için kullanılır (Jafarinejad, 2017; Prasetya et al., 2020; Tan & Rodrigue, 2019). Membranlar ayırma mekanizmalarına göre; porlu, porsuz ve iyon değiştirici membranlar, morfolojilerine göre; simetrik, asimetrik ve ince filmli kompozit membranlar, geometrilerine göre; tabaka ve silindirik membranlar, kimyasal yapılarına göre; organik ve inorganik membranlar olarak sınıflandırılabilir (Ladewig & Al-Shaeli, 2017). Membran filtrasyonda, ayırma işlemi membranın hem kimyasal hem de fiziksel özelliklerine bağlı olup kullanılan membranın gözenek çapına bağlı olarak çeşitli sürücü kuvvetlerinin (basınç farkı, sıcaklık farkı, konsantrasyon farkı ve elektriksel potansiyel farkı) biri veya birkaçı ile gerçekleşmektedir.

Sürücü güç seçimi membranların özelliğine ve tutulması istenen bileşenlere bağlı olarak belirlenir. Membran, iki faz arasındaki süreksizlik rejimi veya membran yüzeyinde biriken bileşen hareketine karşı bariyer gibi davranan, fakat bir veya daha fazla türün sınırlı ve düzenli geçişine izin veren fazdır. Membran proseslerde, üç faz vardır. Bunlar besleme (Faz I), Süzüntü (permeate), membrandan geçen süzüntü akımları (Faz II) ve membran tarafından tutulan (reddedilen) bileşenler konsantrat veya başka bir deyişle alıkonulan (Faz III) fazdır. Şekil 4'te membran ayırma mekanizması şematik olarak gösterilmiştir.



Şekil 4. Membran ayırma mekanizması şematik görünümü

Ayrırma işlemi gözenekli membranlarda boyut, şekil ve yük ayırımına göre olurken gözeneksiz membranlarda ise sorpsiyon ve difüzyon modeline göre kontrol edilmektedir. Membran performansı seçicilik ve akı parametreleriyle değerlendirilmektedir. Membranın seçiciliği; filtrasyondan geçen maddelerin ölçüsü olup gözenek çapının büyümesiyle büyük oranda bozulmaktadır. Membran imalatında, uygun mekanik kuvvete sahip ve yüksek seçicilik ile yüksek süzüntü (akı) sağlayabilen materyal üretmek temel amaçtır. Akı; membranın birim alanından birim zamanda geçen debi miktarı olup $m^3/m^2.gün$ veya $L/m^2.saat$ olarak ifade edilmektedir. Darcy kanuna göre akı;

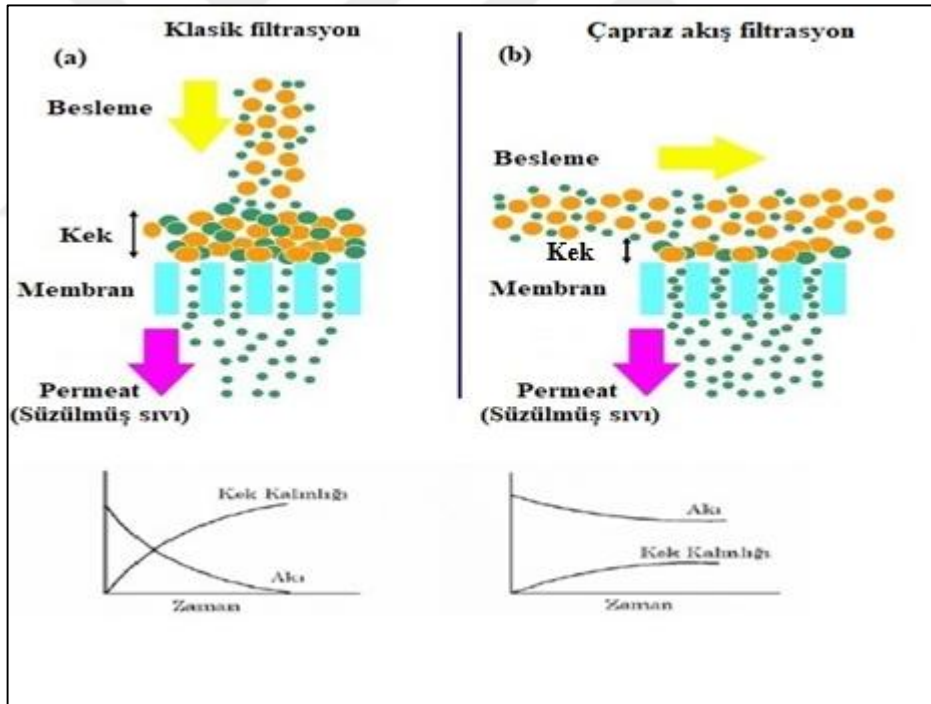
$$j = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_m}$$

J: akı, ΔP : basınç farkı, μ : akışkanın viskozitesi, R_m : hidrolik direnç

Membranın geçirgenliği; gözenek sayısının artışıyla artarken, bu materyalde daha çok porozite ile mümkün kılınmaktadır. Membran proseslerinde filtrasyon ve akım şekli, filtre edilecek çözeltiden uzaklaştırılacak olan maddenin yapısı ve büyüklüğü temel alınarak belirlenir. Membran filtrasyonu bir sürücü kuvvet etkisiyle bir maddenin membrandan geçirilmesi olayı olduğuna göre, membranın aktif (porlu) yüzeyi ve gözeneklerindeki akım şekli önemlidir. Membranın mikron boyutunda olan gözeneklerinden geçirilmesi düşünülen maddelerin geçmesini sağlamak için gözenek boyutu ile ters orantılı olacak şekilde bir sürücü kuvvet akım şekli uygulanması gerekir. İşletmede filtrasyon şekilleri klasik filtrasyon ölü sonlu-tam akışlı (dead-end) ve çapraz (teğet) akış (cross-flow) filtrasyon şeklinde uygulanmaktadır.

Basınç sürücülü membranlar ile yüzey filtrasyonunda (klasik filtrasyon), askıda katı maddelerin bulunduğu besleme çözeltisinin membran yüzeyine dik yönde verilerek yapılmaktadır. Bütün çözelti sürücü kuvvetinin etkisiyle membrandan geçer ve sadece bir çıkış akışı oluşur. Geçemeyen kısım membran yüzeyinde birikerek zamanla bir kek tabakasını oluşturur. Oluşan kek tabakası zamanla akıda düşmeler meydana getirirken transmembran basıncıda artışa neden olmaktadır.

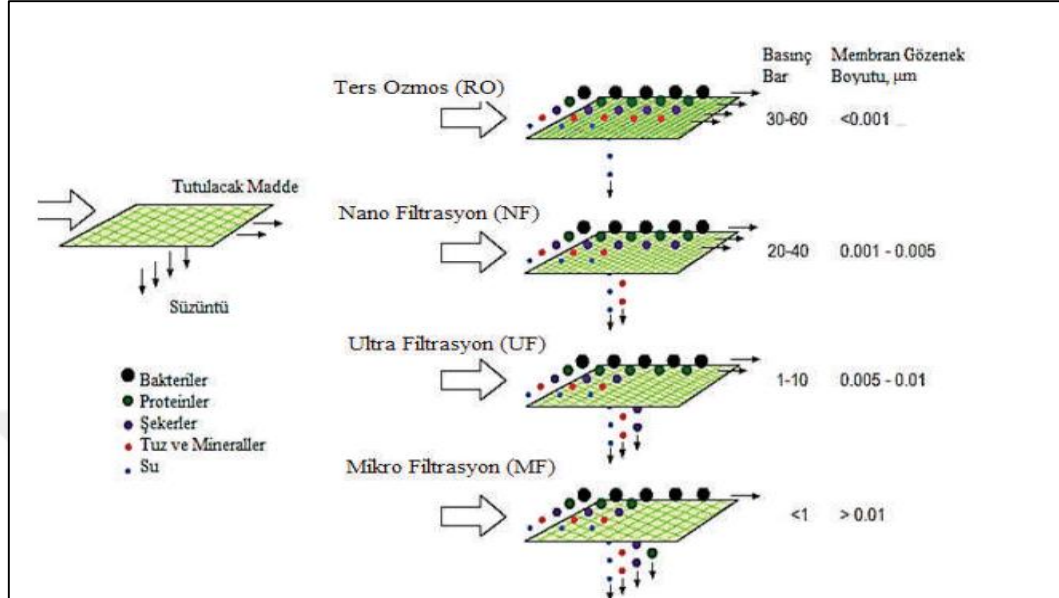
Çapraz akış filtrasyonda ise; küçük partiküller ve çözünmüş tuzların uzaklaştırılmasında giriş, membran yüzeyine paralel diğer bir deyişle teğet, şekilde verilir. Giriş çözeltinin bir kısmı, giriş akışına dik olacak şekilde içeri süzülürken bir kısmının da konsantre olarak süzülmezsizin, arkadan gelen giriş çözeltisi tarafından uzaklaştırılır. Membran yüzeyinde sürekli bir akımda dolayı oluşan konsantre başka bir deyişle membrandan geçmeyen maddeler sürüklenerek yüzeyden uzaklaşır. Bu şekilde membran yüzeyinde oluşacak kek tabakasının kalınlığı zamanla sabit kalır. Şekil 5’de filtrasyon şekilleri ve kek oluşumları gösterilmiştir (İnce, 2008; Yoon, 2015).



Şekil 5. Filtrasyon şekilleri ve kek oluşumları (a) Klasik filtrasyon (b) Çapraz akış filtrasyon

Membran filtrasyonunda, membran gözenek boyutlarından daha büyük olan maddeler tutulurken, küçük olanlar geçmektedir. Maddeler partikül boyutlarına göre geniş aralıkta olabilirler. Genel olarak; şeker, inorganik asitler ve aminoasitler küçük boyutlu, çözünmüş maddelere, protein, yağ ve nişasta gibi makro-moleküllerin yanında virüs, bakteri ve diğer mikroorganizmalar ise büyük boyutlu maddelere örnek olarak verilebilir. Genel olarak uygulanan filtrasyon şekilleri gözenek büyüklüğüne bağlı olarak; mikrofiltrasyon (MF),

ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon ve ters osmoz olmak üzere dört ana sınıfta uygulanabilir (Vieira, de Farias, et al., 2020). Yaygın olarak atıksu arıtımında mikrofiltrasyon ve ultrafiltrasyon membranlar kullanılmaktadır. Şekil 6'da gözenek boyutuna ve uygulanan basınca göre membran filtrasyon ve tutulan madde türleri gösterilmiştir (Wu & Imai, 2012).



Şekil 6. Gözenek boyutları ve işletme basınçlarına göre tutabildikleri bileşenlere açısından membran prosesleri

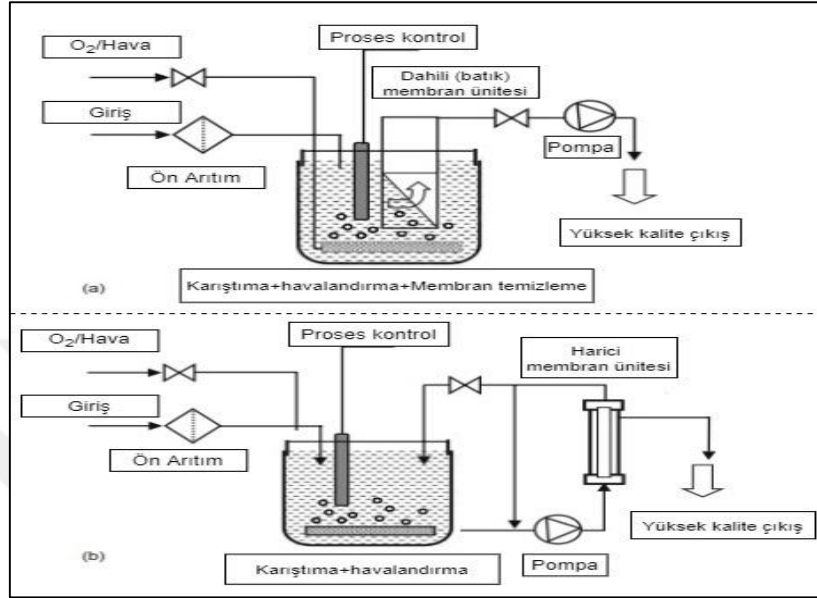
Membran biyoreaktör

Membran biyoreaktör (MBR), biyolojik bozunmayı geleneksel aktif çamur prosesinde son çöktürme havuzu yerini nano gözeneklere sahip membran filtre ünitesinin aldığı evsel ve endüstriyel atık su arıtımı ve yeniden kullanımı için uygulanan yeni bir teknolojidir (Erkan et al., 2018; Gurung et al., 2019; Le-Clech et al., 2006; Monteoliva-García et al., 2020; Erkan et al., 2020). Bir MBR işleminde, arıtılmış su ve mikroorganizmalar, 0,02-0,4 µm gözenek çaplarına sahip gözenekli bir membran ile ayrılır (Le-Clech et al., 2006). Bu nedenle, MBR sisteminden arıtılmış suyun kalitesi; aktif çamur floklarının, canlı bakterilerin ve partiküllerin geçişinin membranın yüksek seçiciliğinden dolayı engellendiği için, üçüncül arıtmıda arıtılmış suyun kalitesine oldukça benzerdir (Komesli et al., 2012; Komesli & Gokcay, 2014; Erkan et al., 2020).

MBR prosesinin klasik aktif çamur prosesine kıyasla küçük ayak izi, daha düşük çamur üretimi, düşük bakım maliyeti, biyoreaktördeki çamur özelliklerinden bağımsız olarak atık su özelliklerinde ki değişime karşı tutarlılık ve klasik aktif çamur işlemlerine kıyasla organik maddelerin, besin maddelerinin ve kalıcı organik kirleticilerin daha fazla giderilmesi gibi birçok avantajı bulunmaktadır (Erkan et al., 2020; Erkan et al., 2018; Jegatheesan et al., 2016; Sözüdoğru et al., 2020).

Membran biyoreaktör türleri

Biyoreaktör sistemindeki membranın konumuna göre, MBR'lerin farklı sınıflandırmaları vardır. Batık (dahili) membranlar veya harici (yan akış konfigürasyonu) membranlar şeklinde işletmeye alınır. Şekil 7'de MBR türleri verilmiştir (Gukelberger et al., 2019).



Şekil 7. Yaygın kullanılan MBR konfigürasyonları: a) Dahili (batık) membran b) yan akış (harici) membran

Batık MBR'nin (bazen entegre MBR olarak da bilinir) geliştirilmesi, enerji gereksinimlerini azaltma ihtiyacından doğmuştur ve şu anda özellikle evsel ve endüstriyel atıksu arıtma uygulamaları için ticari kullanımda daha etkin olan konfigürasyondur. Membran boyunca itici güç, membranın permeate tarafında bir emiş veya vakum pompası ile negatif basınç oluşturarak elde edilir (Deowan et al., 2015).

Membranlar, içi boş elyaf (hollow fiber (HF)) veya düz levha ve çerçeve (Plate/flat sheet (PS)) konfigürasyonunda düzenlenebilir (Pombo et al., 2011). Bu konfigürasyon aynı zamanda daldırılmış (batık) olarak da bilinir, çünkü membran aktif çamur tankına yerleştirilmiştir. Her iki durumda da membranlar, destek yapılarını ve ilgili akış bağlantılarını içeren kasetlere veya modüllere monte edilir. Batık membranlar, harici membranlara kıyasla daha az pompaj masrafı gerektirir de daha fazla havalandırılması gerekmektedir. Batık membranlar da havalandırma reaktör tabanından bir difüzör ile yapılmaktadır. Bu havalandırma ile reaktör içinde var olan mikroorganizmalar için oksijen sağlanırken diğer taraftan karışma ve hava kabarcıklarının kesme etkisiyle membran yüzeyinde biriken ve akıda azalmalara neden olan kirleticilerin temizlenmesi sağlanır (Jafarinejad, 2017; Uan, 2013). Havalandırmanın yetersiz olması durumunda membranda tıkanmalar meydana gelmektedir. Düşük akıda işletildiklerinden

dolayı, sabit bir süzüntü sağlanmak istendiğinde daha fazla membran yüzeyine ihtiyaç duyulmaktadır.

Daha düşük işletme akılarında daha çok geçirimsizlik ile daha yüksek hidrolik verimliliğe sahiptir ve düşük akıda çalışıldığı için membranın kirlenmesi ve tıkanması daha az olacaktır (Galinha et al., 2018). Kirlenme kontrol önlemi olarak membranı temizlemek için kaba kabarcıklı havalandırma kullanılırken aynı zamanda suya oksijen kütlesinin transferini kolaylaştırır. Bu sistem çok yüksek oksijen transfer verimliliği sunmaz, ancak yükselen kabarcıklar, membran yüzeyi üzerinde türbülanslı bir çapraz akış hızı sağlar (tipik olarak 0,1-0,3 m/s) (Judd, 2004; Pabby, Rizvi, et al., 2015).

İkinci konfigürasyon, basınç altında çalışan bir yan akış veya harici MBR'dir. Bu konfigürasyonda, membran modülü biyoreaktör dışında bulunan basınçlı bir sirkülasyon döngüsüne yerleştirilir ve karışık atıksu biyoreaktörden yan akış membranına pompalanır ve filtrelenmiş süzüntü (permeate) toplanırken, tutulan veya konsantre edilen MLSS ise biyoreaktöre geri devredilir (Aslam et al., 2017; L. Goswami et al., 2018; Wang & Wu, 2009). Harici MBR işleminde membran modülünün türü, gerekli olan akış kapasitesi ve partikül boyutuna bağlıdır (Cicek, 2003). Polimerik düz levha membranlar, bir ultrafiltrasyon veya mikrofiltrasyon membran modülü olarak harici MBR'ler de kullanılır (Jalilnejad et al., 2020; Rahman & Al-Malack, 2012). Böyle bir sistemde, kütle transferi için itici kuvvet, yüksek çapraz akış hızının (tipik olarak 2-4 m/s) yarattığı basınçtır (Judd, 2004; Pabby, Rizvi, et al., 2015).

Membran yüzeyinde oluşan kirliliğin uzaklaştırılması için membranlar sistematik olarak geri yıkanır ve periyodik aralıklarla kimyasal olarak temizlenir. Harici MBR, temelde yüksek enerji gereksinimi nedeniyle günümüzde daha çok tercih edilmemesine rağmen, sistemin batık (dahili) sisteme kıyasla daha yüksek geçirgenlik ve mevcut biyolojik arıtma işlemlerine yeniden bağlanma kolaylığı gibi bazı avantajları vardır. Tablo 1'de membran türlerinin karşılaştırılması yapılmıştır (Alighardashi et al., 2017; Andrade et al., 2014; Deowan et al., 2015; Jiang, 2007; Tantak et al., 2014).

Tablo 1. Membran konfigürasyonlarının karşılaştırılması

Batık Membranlar	Harici Membranlar
✓ Daha düşük akı (10-35 L/m².saat) ile çalıştırıldığından daha yüksek membran alanı gereksinimi ✓ 10g/L uçucu askıda katı madde konsantrasyonunda çalışma imkânı veya kompakt bir sisteme dönüşmesi. ✓ Değişen atık su ve biyokütle özelliklerine karşı daha duyarlı. ✓ Her 2–6 ayda bir membran performansının kapalı olarak kimyasal temizleme ile iyileştirilmesi gerekir ✓ Geri dönüşü olmayan kirlenmeden önce 5 yıllık çalışma ömrü mümkün olabilir. ✓ Tipik enerji gereksinimleri yaklaşık 0,2–0,4 kWh/m³. ✓ Enerji tüketimi açısından daha ekonomik görünüyor.	✓ Daha yüksek akı (40–100 L/m².saat) çalıştırıldığından daha düşük membran alanı gereksinimi. ✓ Yüksek uçucu askıda katı madde konsantrasyonunda çalışan biyoreaktör için yüksek akı kompakt sistem. ✓ Değişen atık su ve biyokütle özelliklerinden daha az duyarlı. ✓ Her 1-2 ayda bir membran performansının kapalı olarak kimyasal temizleme ile iyileştirilmesi gerekir. ✓ Geri dönüşü olmayan kirlenmeden önce 7 yıllık çalışma ömrü mümkün olabilir ✓ Tipik enerji gereksinimleri yaklaşık 2–10 kWh/m³. ✓ Daha düşük atıksu besleme oranlarında karşılaştırılabilir yatırım maliyeti.

MBR sisteminin KAÇS sistemlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Aşağıda bu avantaj ve dezavantajlar verilmiştir.

MBR sistemlerin avantajları

- Klasik aktif çamur sistemlerinin patojen mikroorganizmaları yok etmek için genellikle klor ve ozon gibi kimyasal dezenfektanların eklenmesi veya UV kullanımı şeklinde dezenfeksiyon için üçüncül arıtmalar yaygın olarak kullanılmaktadır (Mbonimpa et al., 2018). Bu yöntemler, atık sudaki patojenleri etkili bir şekilde giderme ve suyla taşınan hastalıkların bulaşmasını önleme yeteneğine sahip olsalarda, genotoksisite ve kanserojenliğe sahip trihalomethan (THM) ve trihaloasetikasit (THA) gibi dezenfeksiyon yan ürünlerinin oluşumuna neden olabilir (Li & Mitch, 2018; Richardson et al., 2007; Zhu et al., 2021). MBR çıkış sularının dezenfekte edilmesine gerek yoktur. Tüm katı maddeler ve mikroorganizmalar membran tarafından tutulmaktadır
- Esnek katı alıkonma süresi (SRT) aralığı göz önüne alındığında, belirli organik kirleticileri ve sentetik toksik maddelerin biyolojik olarak parçalanmasını sağlayan yavaş büyüyen özel mikroorganizmaların gelişimini kolaylaştırmak için uzun SRT

sürelerinde daha etkin çalışmaktadır (Hena & Znad, 2018; Jinxing Ma et al., 2018; Sipma et al., 2010; Zhang et al., 2020).

- MBR ile kıyaslandığında, AAT'de son çöktürme havuzundaki çökelme problemleri (filamentli flokların oluşmasından dolayı) nedeniyle yüksek MLSS konsantrasyonları ile çalıştırılmaz. MBR sistemleri yüksek MLSS konsantrasyonlarıyla, yani 5-15 g/L ile çalıştırılarak endojen bozunma nedeniyle atık çamur üretimini azaltabilir (Erkan et al., 2018; Kimura et al., 2009; Wang et al., 2009). Ayrıca SRT kontrolü; prosesin işletim esnekliği ve mikrobiyal popülasyon üzerinde optimum kontrol sağlar (Komesli et al., 2007).
- MBR'lar KAÇS'lere göre 3-4 kat daha yüksek biyolojik askıda katı madde (MLSS) konsantrasyonunda çalıştırılabilirlerinden, gerekli hidrolik bekleme süresi (HRT) KAÇS'lere göre azdır (Erkan et al., 2018; Le-Clech, 2010; Zhang et al., 2020).
- Havalandırma havuzlarının (biyolojik tank) hacim hesabında HRT temel parametre olduğu için düşük HRT gereksinimi gerekli havuz hacminin düşmesiyle havalandırma ve karıştırma için gerekli olan makine ve teçhizat kapasitesinin de düşmesiyle ilk yatırım maliyetini düşürürken işletme kolaylığı da sağlar (Le-Clech, 2010; Pearce, 2008; Srivastava et al., 2021).
- KAÇS'ler gibi katı-sıvı ayırımı için son çökeltim havuzuna ihtiyaç olmadığından arazi gereksiniminin düşük olmasından dolayı ilk yatırım ve işletme maliyeti de oldukça düşüktür (Besha et al., 2017; Komesli et al., 2007; Kraume & Drews, 2010).
- Nitrifikasyonda ototrof bakteriler hücre yapı taşı için karbon (anabolizma) kaynağı olarak çözülmüş karbondioksit ve onunla ilgili olan oksitlenmiş karbon bileşiklerinden (CO_3^{2-} , HCO_3^-) ve gerekli olan enerjiyi biyokütle sentezi nitrifikasyon prosesinden elde ederler, bu nedenle, bu bakteriler heterotroflara kıyasla çok daha yavaş büyür. Bu aşama biyolojik azot gideriminde sınırlayıcıdır. KAÇS'de nitrifikasyon bakterilerinin yeterli sürede gelişimini sağlaması oldukça zordur (Aslan & Sozudogru, 2017). Ancak MBR sistemlerde yüksek SRT değerlerinde nitrifikasyon daha verimli gerçekleşir ve nitrifikasyonun çeşitli ortam şartlarından olumsuz etkilenme şansı azalır (Sözüdoğru et al., 2017).
- Düşük F/M oranında çalışma imkânı sağlar (Cirja et al., 2008a; Pabby, Syed SH Rizvi, et al., 2015).

- Membran filtrasyon sonucu bulanıklık değerleri, MBR'ler de oldukça düşüktür ve çıkış suyu çok berraktır (Besançon et al., 2017) ve hassas olan deşarj standartlarını karşılar (Pearce, 2008).
- KAÇS'lere göre MBR ile arıtılmış atıksu çevre sağlığı ve mikrobiyal içerik yönünden çok daha güvenlidir (Le-Clech, 2010). Tarımsal sulamada kullanılan suların patojen mikroorganizma içermemesi gerektiğinden dolayı (Chen et al., 2013), MBR sistemlerden çıkan sular tarımda direk sulama suyu olarak kullanılabilir (Zhu et al., 2021).
- Bu sistemler, toksik bileşenlere karşı toleranslarını artıran yüksek SRT ile çalışabilir (Hamza et al., 2016; Rostam & Taghizadeh, 2020), bu da onlara yüksek hacimsel ve organik yüklemelere karşı büyük bir esneklik sağlar (Bayat et al., 2015; Weiss & Reemtsma, 2008).

MBR sistemlerin dezavantajları

- Kirlenme, MBR'nin en büyük dezavantajıdır. Kirlenme, membranın gözeneklerinde veya yüzeyinde istenmeyen mikroorganizmaların, kolloidlerin, çözünen maddelerin ve hücre kalıntılarının birikmesidir (Aslam et al., 2017; Ladewig & Al-Shaeli, 2017; Wang et al., 2014). Membran kirlenmesi, transmembran basıncını arttırır ve ayrıca süzüntü akısının azalmasına neden olur.
- MBR ile ilgili en önemli dezavantaj yüksek maliyetidir. Daha düşük bir akı, daha yüksek TMP'den dolayı sık membran temizliği/değişimi açısından hem maliyetinin hem de bakımının pahalı olması yüksek maliyete neden olur (Liao et al., 2004; Mahendran et al., 2011).
- Filtrasyon sırasında zamanla membran gözenekleri tıkanır ve süzüntü akısı azalır, bunu engellemek için belirli aralıklarda basınçlı hava/su ve kimyasal temizleme (bazlar (kostik soda), asitler (hidroklorik, sülfürik, sitrik, oksalik vb.) ve oksidantlar (hipoklorit ve hidrojen peroksit) gibi kimyasal reaktifler kullanarak) ile geri dönüşü olmayan kirlenme giderilir (Wang et al., 2014). Ancak kullanılan kimyasallar için az hacimlerde de olsa biriktirme amacıyla depolama tankları gerekir.
- Yüksek MLSS konsantrasyonu ile yüksek SRT ve HRT ile çalışıldığında biyoreaktörde mikrobiyal endojen solunum ve biyokütlenin ayrışması ile filtre edilemeyen kolloidler, aktif çamur molekülleri, hücre dışı polimerik maddeler ve çözünür mikrobiyal ürünler aktif çamurun özelliklerini etkileyerek çıkış suyu

kalitesinde bozunmalara ve membran da kirlenmeye neden olabilir (Avella et al., 2010; Besha et al., 2017; Erkan et al., 2018; Wisniewski & Grasmick, 1998).

- MBR’de biyolojik arıtma tek bir havuzda gerçekleştiği de sistem mekanik ve kontrol açısından KAÇS’ye göre daha karmaşıktır, ancak otomasyon sayesinde işletim kolaylaşır (Trinh et al., 2019).

Elektrooksidasyon prosesi

Çevre dostu bir teknoloji olan elektrooksidasyon prosesi (EOP), geleneksel yöntemlere alternatif olarak son zamanlarda farklı türden toksik ve refrakter organik maddelerin gideriminde ve içme suyu dezenfeksiyonunda başarıyla uygulanması, kolay çalıştırılması, güvenli oluşu, düşük maliyeti, kısa arıtım süresi, çevresel uyumluluğu, çok yönlülüğü, yüksek düzeyde arıtmı ve yüksek derecede otomasyon potansiyeli gibi faydalarından dolayı araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Martinez-Huitl & Ferro, 2006; Sharma & Simsek, 2020).

Su arıtmayı kolaylaştırmak için kimyasal maddeye çok az ihtiyaç duyulduğu veya hiç ihtiyaç duyulmadığı için "yeşil teknoloji" yöntemi olarak da adlandırılmaktadır (Le Luu, 2020; Särkkä et al., 2015; Wu et al., 2014). Yeşil teknoloji, çok yönlülük, çevresel uyumluluk ve potansiyel maliyet etkinliği nedeniyle özellikle boyaları, böcek ilaçlarını, herbisitleri, ilaçları, antibiyotikleri, hormonları, yapıştırıcı maddelerini, mikrokistin toksinlerini, biyolojik bozunurluğu çok düşük ve kalıcı maddeleri gidermede büyük bir potansiyel ve umut verici bir arıtım yöntemidir (Feng et al., 2013; He et al., 2019; Méndez et al., 2017).

Elektrooksidasyon, çalıştırılması oldukça basit ve birçok zararlı kirleticiyi alıcı su ortamına girmeden önce tamamen giderebilen bir prosestir. EOP prosesi; grafit (Fıl et al., 2014; Krawczyk et al., 2016; Liu et al., 2019), paslanmaz çelik (Akyol et al., 2019; Santhosh et al., 2015), boyutsal olarak kararlı elektrotlar (Ti/PtO_2-IrO_2 , Ti/RuO_2-TiO_2 , Ti/RuO_2-IrO_2 , ve $Ti/IrO_2-Ta_2O_5$) (Li et al., 2018; Santos et al., 2016; Ukundimana et al., 2018), platin (Ukundimana et al., 2018), bor kaplı elmas (Ganiyu & Gamal El-Din, 2020; Keyikoglu et al., 2020) gibi çözünmeyen bir anot malzemesi kullanılarak organik maddelerin direk (elektrot yüzeyinde elektrooksidasyon veya elektroredüksiyon) veya dolaylı (arıtılmış su içerisinde oluşan kimyasal oksidantlar aracılığıyla) olarak oksitlenmesi esasına dayanır (Ganiyu & El-Din, 2020; Pueyo et al., 2020; Särkkä et al., 2015).

Doğrudan anodik oksidasyon (anoda doğrudan elektron transferiyle), kirleticilerin anot yüzeyine adsorpsiyondan sonra, kirleticiler ile anot yüzeyi arasında diğer maddeleri içermeyen elektron değişiminden oluşur (Huang et al., 2016; Shi et al., 2020). Bu tür bir oksidasyon teorik olarak, suyun parçalanması ve oksijen oluşumu için ihtiyaç duyulandan daha negatif

potansiyelerde mümkündür. EOP prosesi, çoğu organik ile seçici olmayan bir şekilde reaksiyona giren, yüksek oranda kalıcı organik bileşikler bile giderebilen yüksek derecede reaktif hidroksil radikallerinin ($^*OH$) yerinde üretimine dayanmaktadır (1-2 reaksiyon) (Brillas & Martínez-Huitle, 2015; Chaplin, 2014; Torres et al., 2020).

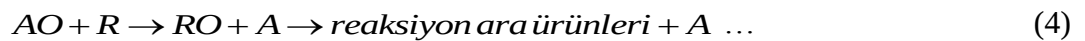


Bu radikal, florinden sonra bilinen en güçlü ikinci oksidantdır ve kirletici maddenin oksidasyonu için yüksek standartta $E(^*OH/H_2O) = 2,80 \text{ V/SHE}$ redoks potansiyeline ve $10^6 - 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ hız sabitine sahiptir (Chaplin, 2014; Flox et al., 2009; Latimer, 1952; Moreira et al., 2017; Ouarda et al., 2020; Özcan et al., 2008) ve çoğu organik ile hidroksilasyon veya dehidrojenasyon yoluyla tam mineralizasyon gerçekleşene kadar seçici olmayan şekilde reaksiyona girebilir (Ouarda et al., 2020).

$^*OH$ radikallerinin kısa ortalama ömürleri, anodik oksidasyon sürecine doğrudan katkılarının elektrot yüzeyinin yakınlığı ile sınırlı olmasına neden olur ve bu nedenle belirli bir şekilde, heterojen benzeri dolaylı bir oksidasyon süreci olarak düşünülebilir. Bununla birlikte, bu işlem genellikle yüzeyinde polimerik tabakaların oluşması nedeniyle elektrot kirlenmesine neden olur ve sonuç olarak çok zayıf kimyasal arıtıma yol açar. $^*OH$ radikalının seçici olmayan karakteri, istenmeyen yan ürünlerin üretimini önlemeye yardımcı olur, bu da onları sulardaki biyorefrakter bileşiklerin arıtılması için umut verici teknolojiler haline getirir. Elektrokimyasal olarak üretilen $^*OH$ radikali, güçlü etkileşim nedeniyle anot yüzeyine (A) adsorbe olur (3-5 reaksiyonlar) ve organikler, aşağıdaki reaksiyonlar yoluyla (4-6 reaksiyonlar) doğrudan oksidasyon mekanizması ile oksitlenir (Santos et al., 2011).

Organik kirleticilerin direk oksidasyon hızı, anodun aktif noktalarına organik bileşiklerin difüzyon hızı ve uygulanan akım şiddeti yardımıyla anodun katalitik aktivitesine bağlıdır. Su deşarjından oluşan farklı heterojen türlerin varlığı göz önüne alındığında, EOP ile atık su kirliliğinin azaltılması için iki ana yaklaşım önerilmiştir:

- (i) Kimyasal olarak adsorplanmış "aktif oksijen" (AO)'nun (3.reaksiyon) etkisi altında refrakter organiklerin seçici olarak biyolojik parçalanabilir bileşiklere dönüştürüldüğü elektrokimyasal dönüşümü (4.reaksiyon) (Chen, 2004; Comninellis, 1994; Kaur et al., 2019; Martínez-Huitle et al., 2015).



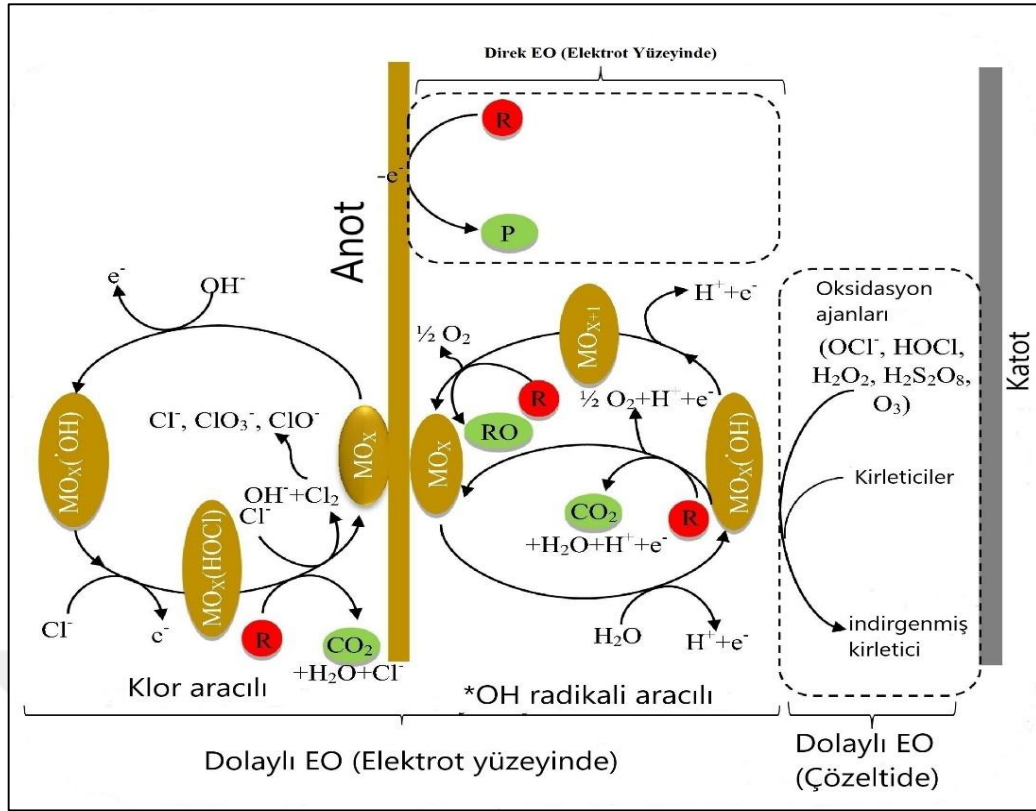
(ii) Fiziksel olarak adsorplanmış "aktif oksijen" (*OH)'ın (5.reaksiyon) organik maddelerin (R) elektrokimyasal parçalaması ile H₂O, CO₂ ve inorganik iyonlara tamamen mineralizasyonu (6.reaksiyon) (Chen, 2004; Comninellis, 1994; Kaur et al., 2019; Martínez-Huitle et al., 2015).



Toksik ve biyolojik olarak parçalanmayan bir kirletici arıtıldığında, elektrooksidatif indirgeme, organik substratı çeşitli biyolojik olarak parçalanabilir metabolitlere dönüştürür ve elektrooksidatif oksidasyondan sonra tam bir mineralizasyon için biyolojik arıtmaya ihtiyaç vardır. Bunun tersine, elektrooksidatif bozunma H₂O ve CO₂ ile sonuçlanırsa, ek bir prosese ihtiyaç yoktur. Birçok organik substrat, anodik mineralizasyona karşı karmaşık bir reaktivite gösterir; bu durumlarda, fiziksel olarak adsorbe edilmiş *OH radikallerinin merkezi rolü ve organik türlerin adsorpsiyonu dikkate alınmalıdır (Martinez-Huitle & Ferro, 2006).

Organik kirleticilerin uzaklaştırılmasında EOP'lerin ulaştığı yüksek verimlilikleri açıklamanın kilit noktalarından biriside arıtma sırasında gerçekleştirilen genel oksidasyon sırasında dolaylı olarak oluşan oksidasyon süreçlerinin gösterdiği rolün anlaşılmasıdır. Dolaylı oksidasyon, atık suda elektrolit bileşimi ve elektrot malzemelerine bağlı olarak üretilen *OH, *Cl, *SO₄⁻, O₃, H₂O₂ ve peroksosülfatlar gibi oksidantlar ile kirletici maddenin kimyasal reaksiyonla oksidasyonu olarak anlaşılabilir (Feng et al., 2016; Shi et al., 2020; Vidales et al., 2014).

Ayrıca, aktif anot olması durumunda, klorürün su ve atıksuda ki yüksek varlığından dolayı çeşitli pH değerlerine bağlı olarak üretilen baskın aktif klor türleri (Cl₂, HOCl, OCl⁻ ve ClO₂) (Deborde & Von Gunten, 2008; Sirés & Brillas, 2012; Sirés et al., 2014) veya klor radikal türleri (*Cl veya *Cl₂) (Huang et al., 2016) dolaylı oksidasyon ile arıtım sağlayabilir (Serna-Galvis et al., 2017; Zhang et al., 2018). Bunların EOP'nin verimliliği üzerindeki etkisi çok önemlidir, çünkü kirletici maddelerin oksidasyonu elektrot yüzeyinden elektrolite kadar uzanır. Ancak bu durum aktif olmayan anotlar için geçerli bir durum değildir. Aktif olmayan anotlar su ve atıksuda bulunan bol miktarda klorür içeren atıkları elektrolize ederek klorat (ClO₃⁻) ve perklorat (ClO₄⁻) gibi çok düşük seviyelerde bile insanlar ve bitkiler için toksik özelliği olan istenmeyen bazı türlere çevirir (Huang et al., 2016; Lin et al., 2016; Palmas et al., 2007; Sirés et al., 2014). Şekil 8'de elektrooksidasyon prosesinde kirleticilerin doğrudan ve dolaylı parçalanması gösterilmiştir (Mandal et al., 2017)



Şekil 8. Elektrooksidasyon prosesinde kirlenicilerin doğrudan ve dolaylı parçalanması

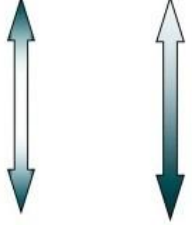
Oksitleyici üretiminin türü ve miktarı, birçok girdiye bağlıdır, bunlarda en önemlileri elektrot malzemesi (aktif veya inaktif elektrot), pH ve atık suda oksitleyici üretimi için uygun maddenin olmasıdır (Kaur et al., 2017). Bazen, oksidant oluşumunu teşvik eden türler atık suda bulunmaz, ancak reaktif olarak eklenir, bu da iyi bilinen ve çok etkili işlemlerle sonuçlanabilir (Ganiyu & Gamal El-Din, 2020; Martínez-Huitle et al., 2015; Wu et al., 2014). İlave edilen reaktifler anot, katot veya çözelti içerisindeki gerçekleşen reaksiyonlar yardımıyla dolaylı elektrooksidasyonun artmasına yardımcı olan ara oksidantlara dönüşürler. Tablo 2’de elektrooksidasyon prosesinde anot, çözelti ve katot ’da oluşan reaksiyonlar gösterilmiştir (Fıl et al., 2014; Mandal et al., 2017).

Tablo 2. Elektrokoksiasyon prosesinde oluşan reaksiyonlar

ANOT	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$
	$6HOCl + 3H_2O \rightarrow 2ClO_3^- + 5Cl^- + 12H^+ + 1.5O_2 + 6e^-$
	$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 6e^-$
ÇÖZELTİ	$Cl_2 + H_2O \rightarrow HOCl + H^+ + Cl^-$
	$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$
KATOT	$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2^*OH + H_2$
	$3H_2O \rightarrow O_3 + 6H^+ + 6e^-$
	$OCl^- + H_2O + 2e^- \rightarrow Cl^- + 2^*OH$

Bununla birlikte, bu oksidantların büyük ölçüde kirletici maddelerin oksidasyon mekanizmalarını etkilediği ve bazen istenmeyen ara ürünlerin veya nihai kararlı ürünlerin oluşumuna yol açabilecekleri dikkate alınmalıdır. Genel olarak söylersek, elektrokimyasal oksidasyon esas olarak elektrot/çözelti ara yüzünde ilerler (Moreira et al., 2017). Bu süreçler, elektrik akımının elektrotlar ve atık su arasında geçişi ile sağlanan elektron transferi ile oluşur (Panizza & Cerisola, 2009; Seibert et al., 2020). Elektrot malzemeleri, elektroliz işleminin önemli bir parçası olarak, işlemin verimliliği, seçiciliği ve enerjisiyle doğrudan ilgili olan elektrokimyasal oksidasyon işleminde çok önemli bir rol oynar (He et al., 2019; Panizza & Cerisola, 2005).

Karbon, grafit, IrO₂, RuO₂ veya Pt gibi düşük oksijen oluşum aşırı potansiyeline sahip anotlar (yani, oksijen oluşumu reaksiyonu için iyi katalizörler olan anotlar), organiklerin yalnızca kısmi oksidasyonuna izin veren "aktif" bir davranışa sahipken (Moreira et al., 2017; Ouarda et al., 2018), antimon katkılı kalay oksit, kurşun dioksit (PbO₂) veya bor kaplı elmas (BDD) gibi yüksek oksijen oluşum potansiyeline sahip anotlar (yani, oksijen oluşumu reaksiyonu için zayıf katalizörler olan anotlar) "aktif olmayan" bir davranışa sahiptir ve organiklerin CO₂'ye kadar olan tam oksidasyonu destekler (Ganiyu et al., 2017; Korshin & Yan, 2018; Luu, 2020). Ayrıca, yeni elektrot malzemelerinin geliştirilmesi, arıtma verimliliğini artırılmasında büyük bir öneme sahiptir. Anot materyalinin oksijen oluşum potansiyeli arttıkça A(*OH) ile anot yüzeyi arasındaki etkileşim daha zayıf olacağından organik maddelerin oksitlenmesi için oluşacak kimyasal reaksiyonun daha yüksek olacağı belirtilmiştir (Panizza & Cerisola, 2009). şekil 9'da oksidasyon gücü ve asidik ortamda oksijen oluşum potansiyeline göre anot malzemelerinin sınıflandırılması verilmiştir (Comninellis et al., 2008; He et al., 2019; Kapalka et al., 2008).

Anot Türü	Anot Malzemesi	Oksijen Oluşum Potansiyeli	Oksidasyon Potansiyeli (V)	Aşırı Potansiyel (V)	A- *OH adsorpsiyon entalpisi	Oksidasyon Gücü
Aktif	RuO ₂ -TiO ₂ (DSA®-Cl ₂)	İyi	1.4–1.7	0.18	Kemisorpsiyon	Düşük
	IrO ₂ -Ta ₂ O ₅ (DSA®-O ₂)	İyi	1.5–1.8	0.25		
	(Ti/Pt)	İyi	1.7–1.9	0.30		
	Carbon and graphite	İyi	1.7			
Pasif	Ti/PbO ₂	Zayıf	1.8–2.0	0.50	Fizisorpsiyon	Yüksek
	Ti/SnO ₂ -Sb ₂ O ₅	Zayıf	1.9–2.2	0.70		
	BDD	Zayıf	2.2–2.6	1.3		

Şekil 9. Asidik ortamda farklı anot materyalleri için oksijen oluşumu başlangıç potansiyelleri

EOP proseslerinin su ve atıksu arıtımında diğer oksidasyon türlerine göre bazı avantaj ve dezavantajları vardır. Bu avantaj ve dezavantajlar aşağıda verilmiştir.

Elektrooksidasyon prosesinin avantajları

- Mikroorganizmalara karşı dirençli olan yüksek derecede toksik kirleticileri *OH radikalının seçici olmayan karakteri sayesinde kolayca oksitleyebilir ve biyolojik arıtmaya kıyasla önemli ölçüde daha küçük çalışma alanları gerektirir (Barrera-Díaz et al., 2009; Feng et al., 2013).
- Otomasyon ile kolaylıkla uygulanmakta ve kontrol edilebilmektedir ve prosesi kontrol etmek için ekstra kimyasallara ihtiyaç duyulmamaktadır (Feng et al., 2016; Olvera-Vargas et al., 2014).
- Kimyasal bir reaksiyon oluşturmak için herhangi bir kimyasal madde eklemeye gerek kalmadan, sadece elektrotlar kullanılarak istenilen oksidantlar elde edildiğinden kimyasal maddeleri depolama ve taşıma problemi ortadan kalkmaktadır (Kul, 2015; Seibert et al., 2020).
- Basit ekipmanlar gerektirirler, genellikle düşük sıcaklık ve basınçta çalıştırılırlar ve özellikle elektriğin ucuz olduğu yerlerde oldukça düşük maliyetlidir (Seibert et al., 2020).
- Atıksuların yüksek elektriksel iletkenliğini nedeniyle pek çok endüstriyel atık suyun arıtılması için uygulanabilir (Shestakova & Sillanpää, 2017).

- Adsorpsiyon, filtrasyon, fenton reaksiyonları ve biyolojik işlemlerle ortaya çıkan, sırasıyla; harcanmış sorbentleri, kirli retentatları, ferrik hidroksit atıkları veya atık aktif çamur gibi ikincil atık üretimini içermeyenler (Ozturk & Yilmaz, 2019; Shestakova & Sillanpää, 2017).
- Elektrik enerjisi EOP sürecinin ana itici gücüdür. EOP, fotokataliz ve fotodegradasyon ile arıtılması zor olan bulanık ve renkli atık suların arıtılması için uygulanabilir (Shestakova & Sillanpää, 2017).

Elektrooksidasyon prosesinin dezavantajları

- Elektrotların pasifleşmesi genellikle anodik reaksiyonları sırasında oluşan polimerik ve oligomerik bileşiklerden kaynaklanır (Lee et al., 2016; Shestakova & Sillanpää, 2017).
- Elektrotların polarizasyonu, zayıf kütle transferinden ve elektrot yüzeyinde gazların birikmesinden kaynaklanır, bu da elektrotun sınır tabakasında elektroaktif türlerin tükenmesine yol açar (Lee et al., 2016; Shestakova & Sillanpää, 2017).
- Anodik oksidasyon reaksiyonlarının neden olduğu elektrotların aşınması ve elektrot yüzeyinde örneğin klor gazı gibi aşındırıcı ürünlerin oluşması (Luu, 2020; Shestakova & Sillanpää, 2017; Virtanen, 2009).
- Dolaylı oksidasyon için kullanılan oksidantların üretildiği potansiyel, oksijen oluşum potansiyeline yakın olmamalı ve oksidant üretim oranı yüksek olmalıdır.
- Elektrooksidasyon işleminin reaksiyon kinetik mekanizmaları iyi bilinmez ise özellikle ana molekülden daha tehlikeli olabilecek ara maddelerin oluşumu ve refrakter veya daha toksik oluşum olasılığı vardır (Seibert et al., 2020).
- Ucuz ve uzun ömürlü elektrota ihtiyaç duyulmaktır (Panizza & Cerisola, 2009).
- Elektrokimyasal oksidasyon, atık su arıtımı için çekici bir süreç olabilse de seyreltik atıksuların arıtılması durumunda kütle aktarımı sınırlamaları nedeniyle düşük faradik verimlilik hala kritik bir sorundur (Bouaziz et al., 2017; Haenni et al., 2004).
- Gerçek bir atıksu matrisi ile gerçek bir teknoloji verimliliğinin değerlendirilmesinde, doğal organik maddenin veya klorür iyonu gibi bazı inorganik türlerin varlığı, reaksiyon hızını ve proses etkinliğini etkileyebilir özellikle $^{\bullet}\text{OH}$ radikalinin bir kısmı bu organik maddeler tarafından tüketilir, bunun için elektrooksidasyon öncesi iyi bir ön arıtıma ihtiyaç vardır (Feng et al., 2013; Martínez-Huitle et al., 2015).
- Elektrokimyasal işlemlerin dezavantajlarından birisi de pasif elektrotların, atık suda klorür bulunduğunda dezenfeksiyon yan ürünlerinin (örneğin klorat, perklorat,

triklorometan ve kloroasetik asit) oluşmasıdır (Du et al., 2017; Noutsopoulos et al., 2015; Shi et al., 2020).

- Büyük ölçekli uygulamalarını engelleyen en büyük dezavantaj, nispeten yüksek maliyetleridir, özellikle, tam mineralizasyonun uzun sürede gerçekleşmesi durumunda enerji tüketimi de büyük oranda artacaktır (Ouarda et al., 2018).



MATERYAL ve METOD

Materyal

Evsel atıksu karakterizasyonu

Çalışma sırasında kullanılan düşük şiddetli evsel atık suyun özellikleri ve işletme koşulları Tablo 3'de gösterilmiştir.

Tablo 3. Düşük şiddetli evsel atık su özellikleri

Parametre	Birim	Değer
KOİ	mg/L	198-320
BOİ	mg/L	95-175
NH ₄ ⁺ -N	mg/L	12,0-24,62
PO ₄ ³⁻ -P	mg/L	3,0-7,0
NO ₃ ⁻ -N	mg/L	<0.5
Bulanıklık	NTU	50-120
Sıcaklık	°C	19-21
İletkenlik	µs/cm	362-721

DeneySEL düzenek

A/O MBR sistemi

Çalışma sırasında, Anoksik/oksik membran biyoreaktöre (A/O MBR) entegre edilmiş olan Elektrooksidasyon (EOP) sistemi ile atıksularda bulunan Endokrin Bozucu Maddelerin (EBM) arıtımı araştırılmıştır. Bunun için dizayn edilen pilot ölçekte bir A/O MBR sistemi Atatürk Üniversitesi Kampüs alanı içerisinde kurulmuş ve ileri biyolojik atıksu arıtma tesisinin havalandırma havuzundan alınan yaklaşık 2,5 gMLSS/L konsantrasyonda biyokütle ile aşılama yapılmıştır. Toplam MLSS konsantrasyonu, 2,5 aylık adaptasyon dönemi sonunda yaklaşık 12,0 gMLSS/L olarak ölçülmüştür. Çalışmasında kullanılan A/O MBR sistem Şekil 10 ve Şekil 11'de verilmiştir.

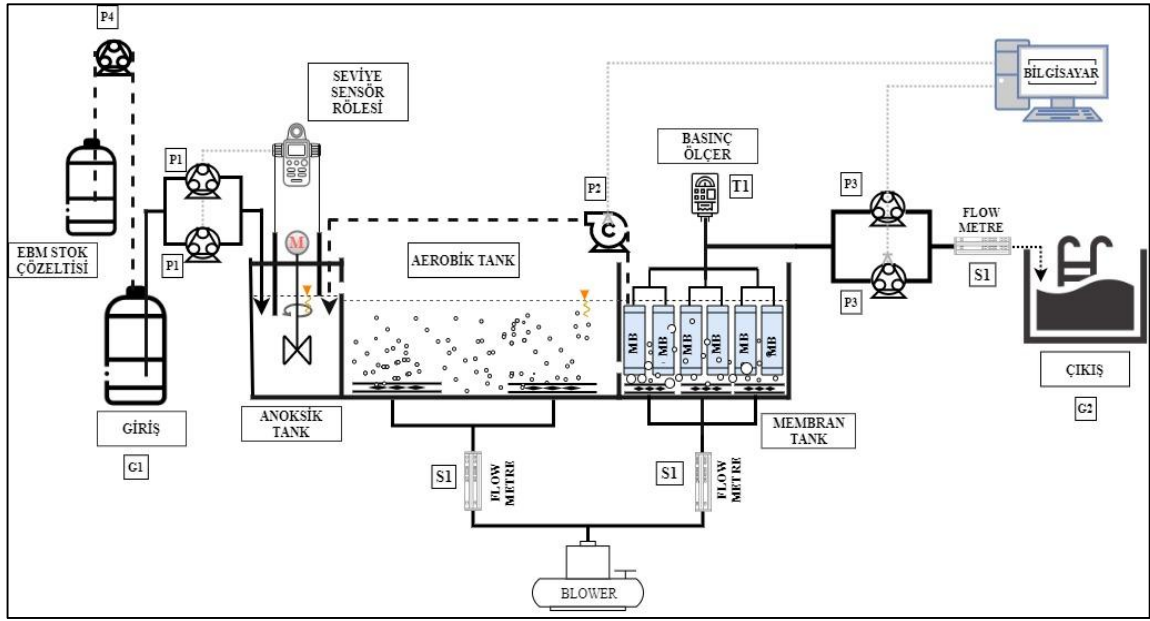


(a)



(b)

Şekil 10. Pilot ölçekli batık plaka A/O MBR sistemi (a,b)



(P1: Giriş pompası, P2: Geri devir pompası, P3: membran vakum pompası, P4: EBM dozaj pompası, G1: Giriş atıksuyu tankı, G2: EBM stok tankı, G3: Çıkış (süzüntü), S1: Debi metre, T1: Basınç ölçer, M: mekanik karıştırıcı)

Şekil 11. Pilot ölçekli batık plaka A/O MBR'nin sistem diyagramı.

Çalışma sırasında endokrin bozucu maddelerin A/O MBR ile giderimi sırasında gerçek evsel atıksu ile çalışılmıştır. Düşük şiddetli evsel atıksu, bir dalgıç pompa ile kanalizasyondan depolama tankına alınmıştır ve dalgıç pompa seviye sensör rölesi ile kontrol edilmiştir. Atık su giriş tankına (G1) gelmeden önce, hidrosiklon filtre, tambur elek ve partikül madde ve lifleri yakalamak için ızgaradan (2 mm) geçmiştir. Toplama tankından diğer bir dalgıç pompa ile giriş tankına atıksu alınırken, aynı zamanda stok halinde hazırlanmış olan EBM'leri giriş tankına basacak olan ayarlanabilir peristaltik pompada (P4) eş zamanlı çalıştırılmış ve EBM'lerin giriş tankında (G1) meydana gelen bir çalkalama ile homojen olarak karıştığı varsayılmıştır.

Şekil 10 ve Şekil 11'de görüldüğü gibi tank 3 bölümden oluşmuş olup su geçişi tankların alt kısmından sağlanmaktadır. EBM'ler ile homojen olarak karışan düşük şiddetli evsel atık su (G1), mekanik karıştırıcı (M) kullanılarak karıştırma işleminin gerçekleştiği ilk (anoksik) bölmeye peristaltik pompalar (P1) ile alınmıştır. İkinci bölme (oksik), tankın altındaki bir difüzör aracılığıyla uygun şekilde havalandırılmıştır.

Üçüncü bölmede 0,04 μm gözenek boyutuna ve 0,96 m^2 toplam membran yüzey alanına sahip 10 adet MemBioSS® marka düz levha Polietersülfon (PES) membran, membran tankına katı-sıvı ayrımı yapmak için yerleştirilmiştir. Havalandırma miktarları debi ölçerler ile ayarlanmıştır. Transmembran basıncı, bir basınç ölçer (T1) ile sürekli olarak kontrol edilmiştir. Membran bölmesinden anoksik bölmeye içsel geri devir bir peristaltik pompa (P2) ile yapılmış ve süzüntü akışı peristaltik pompalar (P3) ile 4 dk çalışıp, 2 dk duracak şekilde sağlanmıştır.

A/O MBR sistemde karıştırıcıların, hava difüzörlerinin ve membran tankında olan vakum pompalarının çalışması otomatik olarak bir PLC ile kontrol edilmiştir. Hava pompasının kapasitesi 15L/dk olup aerobik tank ve membran tankı sürekli olarak havalandırılmıştır. Çözünmüş oksijen (ÇO) ve oksidasyon-indirgeme potansiyeli (ORP) ölçümleri, oksik ve anoksik reaktöre daldırılan bir çoklu ÇO ve ORP ölçer ile sürekli olarak ölçülmüştür. Reaktörün aerobik fazda işletilmesindeki ÇO konsantrasyonu 2,50-4,50 mg/L civarında tutulup olası dalgalanmaları önlemek için hava debisi artırılıp azaltılmıştır. Havalandırma süresi boyunca reaktörün tam olarak karıştığı kabul edilmiştir. Reaktör oda sıcaklığında işletilmiş olup sıcaklık kontrolü için herhangi bir cihaz kullanılmamıştır. KO_2 , NH_4^+-N , $PO_4^{3-}-P$, NO_3-N , pH, çözünmüş oksijen, ORP ve bulanıklık gibi parametreleri ölçebilmek için; giriş tankından, anoksik tanktan, havalandırma tankından, membran tankından ve çıkıştan numuneler alınmıştır. Sistem dengeye ulaşana kadar günlük analizler yapılarak mikroorganizma gelişimi incelenmiştir.

Membran tankı sürekli olarak tabana yerleştirilen bir difüzör yardımıyla kaba hava ile havalandırılmıştır. Difüzörün ana işlevi membran temizlenmesi için kullanılmasına rağmen yapılan havalandırma ile reaktör içerisinde bulunan mikrobiyal canlılar için oksijen sağlanarak çıkış suyunda kalan organik madde ve nütrientin kısmen giderilmesi hedeflenmiştir. Reaktör işletimi süresince, besleme ve çıkış suyu tankları, reaktör besleme hatları reaktör dışında mikrobiyal büyümeyi engellemek amacıyla periyodik olarak yenilenmiş ve temizlenmiştir. Elektrik kesilmesi, borularda tıkanma ve benzer işletim sorunlarında, sorunun giderilmesini takip eden işletim periyodunda kararlı hal koşullarına kadar süreci izlemek amacıyla ölçümler gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada planlanan akı değerleri (13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat) ve çamur yaşlarına (10 gün, 15 gün, 25 gün ve 30 gün) göre çalışma setleri oluşturulmuş ve her çalışma seti yaklaşık 1-1,5 ay çalışılmıştır. Pilot ölçekli düz tip ultrafiltrasyon A/O MBR sisteme ait bilgiler ve işletme koşulları Tablo 4’de verilmiştir.

Tablo 4. A/O MBR sisteme ait bilgiler ve işletme koşulları

Parametere	Birim	Değer
Giriş	L	200
Anoksik tank	L	35
Oksik tank	L	100
Membran tank (MB)	L	55
Modül Tipi	-	Düz Plaka
Membran yüzel alanı	m ²	0,96
Membran materyali	-	Polietersülfon (PES)
Membran por çapı	µm	0,04
Süzüntü akısı	L/m ² h	13 -18- 26
MBR işletimi (çalışma/durma)	dakika	4,0 /2,0
Çamur Yaşı	gün	10-15-25-30
Hidrolik kalış süresi	saat	16,4-11,8-8,20
MLSS	g/L	12,0-12,5
MLVSS	g/L	8,4-8,9

Anoksik ve oksik bölmelerdeki işletme parametrelerinin ortalama değerleri Tablo 5’te verilmiştir.

Tablo 5. Anoksik ve oksik bölmelerdeki işletme parametrelerin ortalama değerleri

Parametre	Birim	Anoksik Tank	Oksik Tank
Çözünmüş Oksijen (ÇO)	mg/L	0,1- 0,35	4,1-5,2
Oksidasyon indirgeme potansiyeli (ORP)	mV	-10,1- 16,6	247
Sıcaklık	°C	16	17
pH	-	7,61	7,53

Membran temizleme şekli

Akıdaki düşmeler ve transmembran basıncında meydana gelen artışlara bağlı olarak kirlenen membranların temizlenmesi için membran modülleri arıtılmış suyu ile tersten düşük basınçla su basılmıştır. Bunun yetersiz olması durumunda membranlar tanktan çıkarılmış 500mg/L sodyum hipoklorür ile yaklaşık 2-5,5 saat temizlendikten sonra membranlara düşük basınçla musluk suyu basılarak membran yüzeyindeki kalıntı sodyum hipoklorür uzaklaştırılarak membranın temizlenme işlemi tamamlanmış ve daha sonra membran tekrar reaktör içerisine yerleştirilmiştir.

Elektrooksidasyon sistemi

Seçilen EBM’lerin arıtmada A/O MBR sistemine entegre edilmiş EOP sistemi ile birlikte çalıştırılmıştır. A/O MBR çıkış suları küçük bir depoda depolanarak EOP sistemi sürekli modda çalıştırılmıştır. Elektrooksidasyon işlemi ile EBM’lerin ve KOİ’nin gideriminin

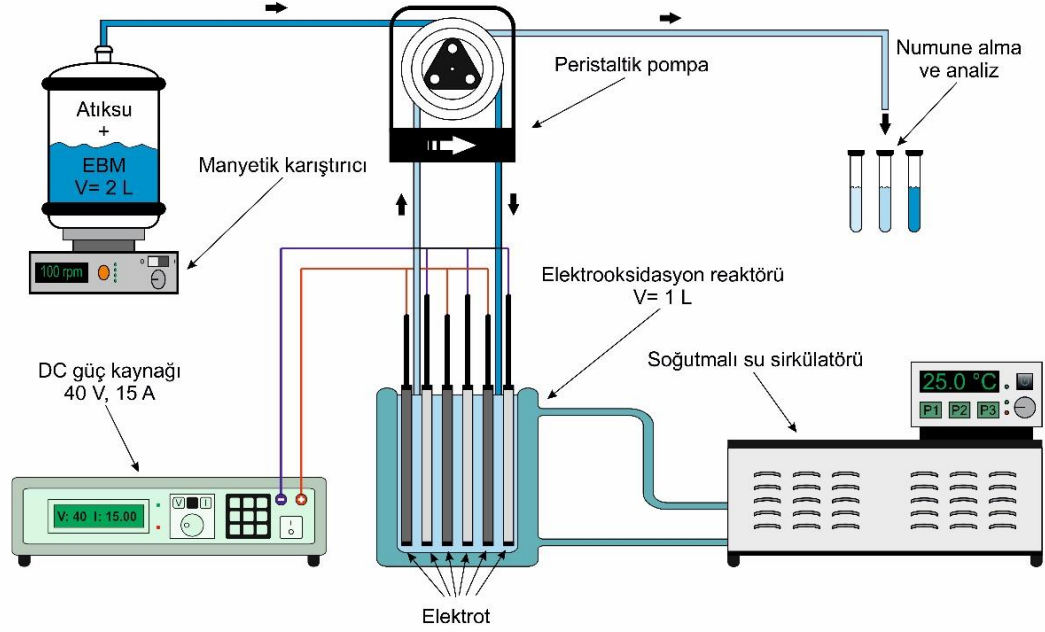
araştırılmasına yönelik çalışmalarda sırasıyla pH, akış hızı ve akım şiddeti parametrelerinin etkileri araştırılmıştır. Elektrooksidasyon prosesinin arıtım veriminin tam olarak görülmesi açısından atıksuya konsantrasyonlarının fazla olmasının herhangi bir sakıncası olmadığı düşünülerek ölçüm limitlerine göre her bir maddeden yaklaşık konsantrasyonları 100-300 ng/mL olacak şekilde farklı miktarlarda eklenmiştir.

Elektrooksidasyon çalışmalarında; pH= 3.0, 6.0 ve 9.0, I= 10 A, 15 A ve 20 A ve Q= 8 mL/dk, 12 mL/dk ve 16 mL/dk olarak seçilmiştir. Atık suyun pH'sı 0,1 M HCl ve 0,1 M NaOH ile ayarlanmıştır. pH ayarlanması maddeler atıksuya ekledikten sonra yapılmıştır. Çünkü EBM çözeltileri metanol kullanılarak hazırlanmıştır.

EOP işlemi; [11 cm (yarıçap) x 20 cm (yükseklik)] camdan yapılmış, ısı ceketli bir elektrolitik hücrede gerçekleştirilmiştir. Anot materyali olarak 5 adet Ti/IrO₂ /RuO₂ elek plaka ve katot materyali olarak 5 adet Ti/Pt elek plaka kullanılmıştır. 10 adet plakanın toplam yüzey alanı yaklaşık 3300 cm² hesaplanmıştır. Ohmik kayıpları önlemek için elek plakalar arasındaki boşluk 0,5 cm olarak ayarlanmıştır ve reaktördeki anot ve katotlar birbirine paralel yerleştirilmiştir. Doğru akım güç kaynağı (Chorome 62024P- 40- 120) kullanılarak sisteme elektrik sağlanmış ve tüm deneysel çalışmalarda 2,0 L su kullanılmıştır. EOP ünitesi Şekil 12 ve Şekil 13'te gösterilmiştir.



Şekil 12. EBM giderimi için kullanılan EOP ünitesi



Şekil 13. EOP deney düzeneğinin şematik gösterimi

Deneysel çalışmalarda kullanılan EOP sisteminin genel özellikleri Tablo 6’te verilmiştir.

Tablo 6. EOP sisteminin özellikleri

Elektrot şekli	Plaka elek
Elektrot Boyutu (mm)	100x150x5
Elektrot Çifti	Anot-Katot
Elektrot Sayısı	10 adet
Toplam yüzey alanı (cm²)	3300
Reaktör Hacmi (L)	1.0
Elektrotlar arası mesafe (cm)	0,5
pH	3.0-6.0-9.0
Akım Şiddeti	10A-15A-20A
Akış hızı	8 mL/dk -12 mL/dk- 16 mL/dk

Kimyasal maddeler

EBM’ler, kanalizasyon sisteminde sıkça bulunmalarına ve belirli fizikokimyasal özelliklerine bağlı olarak seçilmiştir. Çalışmada analitik dereceli kimyasallar kullanılmıştır. Safılığı %98’den fazla olan tüm EBM’lerin standartları Sigma-Aldrich’ten (St. Louis, MO, ABD) satın alınmıştır. A/O MBR sistemi için, 20L deiyonize su içinde analitlerin karışık bir standart stok çözeltisini hazırlamak için taşıyıcı bir çözücü olarak metanol kullanılmıştır. Tüm analitler tek tek tamamen 250 mL saf metanol içinde çözünmüş daha sonra, 20 L deiyonize

suya eklenerek stok çözeltisi hazırlanmıştır. Deney boyunca sabit bir besleme sağlamak için, stok çözeltisindeki her bir EBM'nin konsantrasyonu, giriş tankında her bir EBM için yaklaşık olarak tespit limitinin (LOD) 10 katı olacak şekilde hesaplanmıştır. EOP için ise her bir EBM'nin konsantrasyonu 100-300 µg/L olacak şekilde hazırlanmıştır. Tablo 7 çalışmada kullanılan EBM'lerin fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.



Tablo 7. EBM'lerin fizikokimyasal özellikleri ve A/O MBR giriş konsantrasyonları

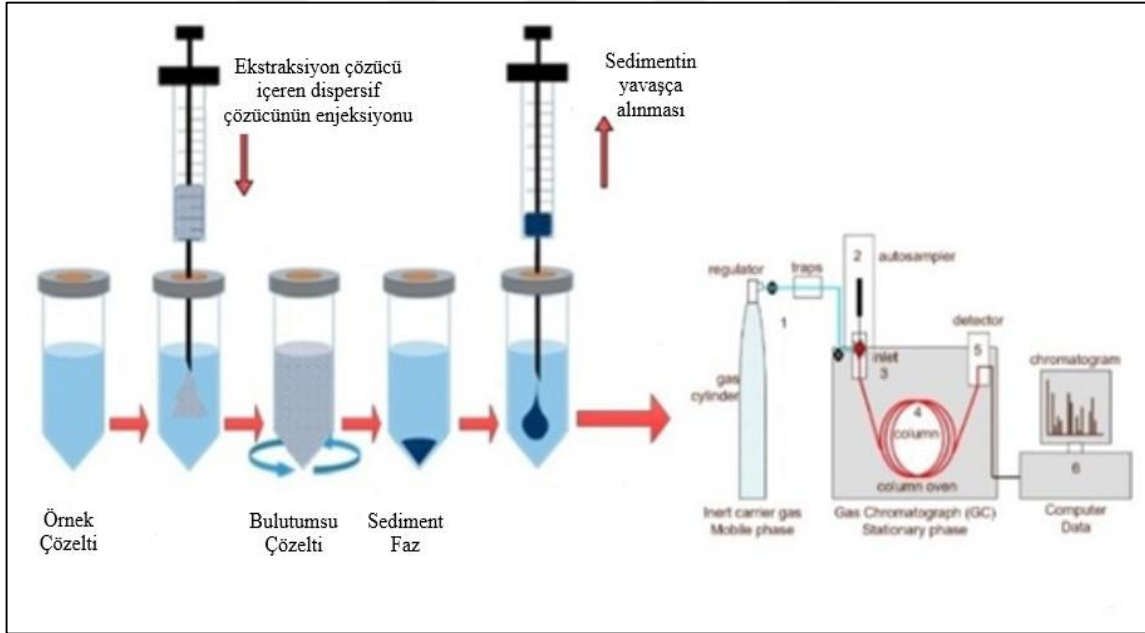
Madde	Konsantrasyon (µg/L)	Log _{kow}	k _{biol} (L/gss d)	Grup	Kaynak
Karbamazepin	29,6- 34,8	2,3-2,67	<0,005	Antiepileptik ilaç	(Jun et al., 2019)
Bisfenol-A	19,0- 20,8	3,32-3,8	0,113	Plastikleştirici	(Zhang et al., 2006)
Metilparaben	47,25- 54,5	1,66-1,9	-	Koruyucu	(Londoño & Peñuela, 2015)
Etilparaben	26,85- 31,6	2,19	-	Koruyucu	(Frontistis et al., 2017)
β-estradiol	29,7- 33,4	3,94	170	Doğal Hormon	(De Mes et al., 2005; Parladé et al., 2018)
17α-etinilestradiol	44,53- 49,3	3,90	20	Yapay Hormon	(Suarez et al., 2010)
Estron	38,26- 43,2	3,13	200	Doğal Hormon	(De Mes et al., 2005)
Triklosan	18,43- 22,6	4,76-5,34	0,0008	Dezenfektan	(Thompson et al., 2005)
Galaksolid	22,97- 26,7	5,9-6,3	170	Kokular	(Suarez et al., 2010)
Tonalid	29,43- 35,6	4,6-6,4	115	Kokular	(Suarez et al., 2010)

Analitik yöntemler

Çalışmalar sırasında askıda katı madde (MLSS), uçucu askıda katı madde (MLVSS), NH_4^+-N , NO_3^--N , $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$, Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ), çözünmüş oksijen ve pH ölçümleri giriş atıksuyunda ve A/O MBR çıkışında replikalı olarak yapılmıştır. Çalışmalar sırasında TKM (Method #2540B), UKM (Method #2540E) ve KOİ (Method#5220C) ölçümleri Standart Metotlar göre yapılmıştır (APHA 2012). NH_4^+-N (test kit no: 14752), NO_3^--N (test kit no: 09713) ve $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ (test kit no: 14842) Merck Phoro 300 model spektrofotometre ile ölçülmüştür. ORP, ÇO ve pH Hach Lange HQ40D marka ölçüm cihazı ile yapılmıştır.

EBM ekstraksiyon ve analiz yöntemi

Giriş atıksuyu ve çıkış sularındaki EBM konsantrasyonları, iyi bilinen bir analitik yöneme göre ölçülmüştür. Kısaca, bu yöntem temelde dağıtıcı sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonu (DLLM) ile ekstrakte edilen analitlerin konsantre edilmesine dayanmaktadır. Şekil 14’de DLLME adımlarının şematik diyagramını gösterilmiştir.



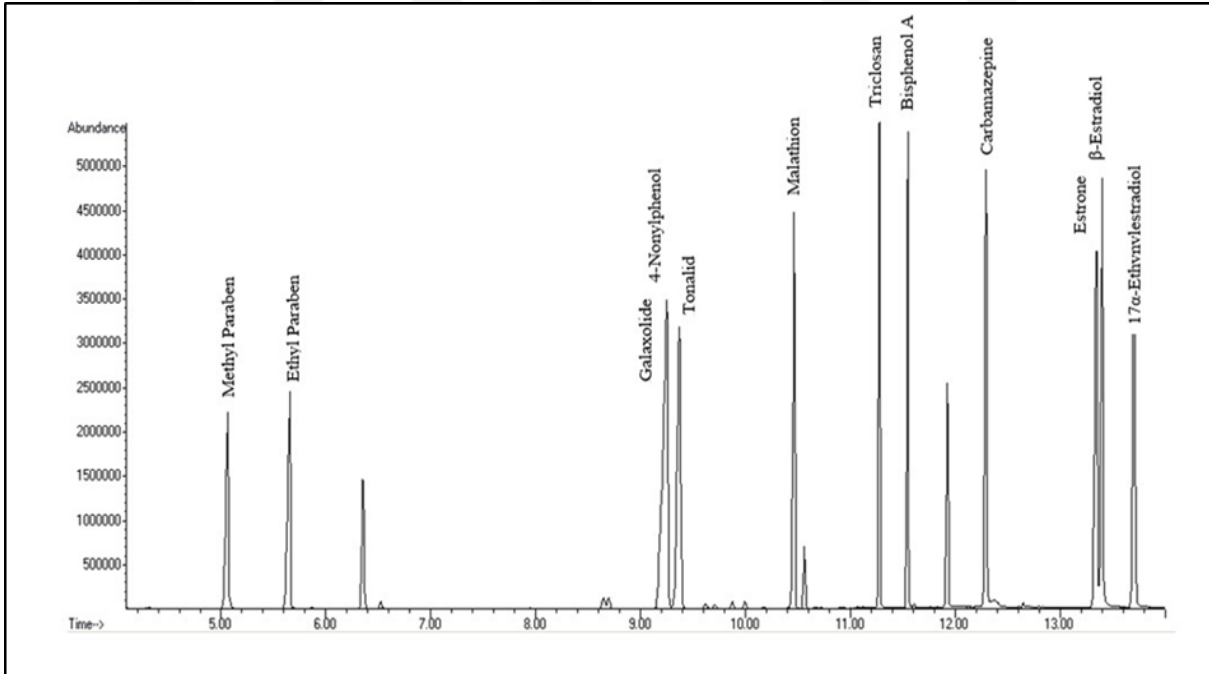
Şekil 14. DLLME ekstraksiyonu adımlarının şematik diyagramı

1 mL Deuterated bisfenol-A (BPA-D16), etanol içinde çözündürülmüş bir dahili standart olarak kullanıldı ve 15 ml'lik bir santrifüj tüpüne 7,9 mL'lik bir karışım solüsyonu ilave edildi. 1.0 mL dağıtıcı çözücü (metanol) ve 200 μL özütleme çözücüsü (kloroform) başka bir santrifüj tüpünde karıştırıldı ve bu çözelti bir şırınga ile sulu faza eklendi. Çözelti, 15 saniye bir vortex karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra 6000rpm karıştırma hızında 2 dakika süreyle santrifüjlendi. Santrifüjlemeden sonra santrifüj tüpünün dibine çöken yaklaşık 50 μL kloroform,

HP-5MS kapiler kolon (30 m; 250 μ m; 0,25 μ m) takılı ve bir kütle seçici detektöre (Agilent 5973) bağlanan bir gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) (Agilent 6890) ile kantitatif ölçüm için dikkatlice vialle aktarıldı. Bölünmemiş modda gerçekleştirilen tüm deneysel ölçümlerde enjeksiyon hacmi standart/numune başına 1 μ L idi. Taşıyıcı gaz olarak 1,10 mL/dak akış hızıyla helyum kullanıldı. Ekstraksiyon yönteminde kullanılan optimum parametreler Tablo 8'de gösterilmiştir (Kocoglu et al., 2019). GC-MS sisteminden elde edilen toplam iyon kromatogramı ve tespit limitleri (LOD), miktar limitleri (LOQ), sırasıyla Şekil 15 ve Tablo 9'da sunulmuştur (Kocoglu et al., 2019).

Tablo 8. Ekstraksiyon yönteminde kullanılan optimum parametreler

Ekstraksiyon solventi	Chloroform
Ekstraksiyon solvent miktarı	200 μ L
Dağıtıcı solvent	Methanol
Dağıtıcı solvent miktarı	1,0 mL
Karıştırma şekli	Vortex
Karıştırma süresi	15s
Santrifüj hızı/süresi	6000 rpm/ 2 dk
pH	Doğal pH



Şekil 15. GC-MS'den elde edilen toplam iyon kromatogramı

Tablo 9. GC-MS sisteminden elde edilen tespit limitleri (LOD), miktar limitleri (LOQ)

	KARBAMAZEPİN	17 α -ETİNİLESTRADIOL	β -ESTRADIOL	METİL PARABEN	ETİL PARABEN
LOD	3,22 μ g/L	4,83 μ g/L	3,14 μ g/L	5,05 μ g/L	2,92 μ g/L
LOQ	10,74 μ g/L	16,11 μ g/L	10,46 μ g/L	16,87 μ g/L	9,74 μ g/L
Eşitlik	$y=0,0268x+0,0365$	$y=0,0105x+0,0784$	$y=0,0077x+0,0589$	$y=0,0114x+0,128$	$y=0,0345x+0,1422$
R²	0,9999	0,9993	0,999	0,9997	0,9999
Doğrusal Aralık	10-1000 μ g/L	20-1000 μ g/L	20-1000 μ g/L	20-1000 μ g/L	10-1000 μ g/L
%BSS	8,08	7,32	4,98	6,90	8,23

	ESTRON	TONALİD	GALAKSOLİD	TRİKLOSAN	BİSFENOL-A
LOD	4,12 μ g/L	3,30 μ g/L	2,67 μ g/L	2,16 μ g/L	1,99 μ g/L
LOQ	13,73 μ g/L	10,99 μ g/L	8,91 μ g/L	7,21 μ g/L	6,63 μ g/L
Eşitlik	$y=0,012x+0,1087$	$y=0,0398x+0,2079$	$y=0,0239x+0,2601$	$y=0,0156x+0,0952$	$y=0,0185x+0,1256$
R²	0,9999	1.0	0,9999	0,9998	1.0
Doğrusal Aralık	20-1000 μ g/L	10-1000 μ g/L	10-1000 μ g/L	10-1000 μ g/L	10-1000 μ g/L
%BSS	5,53	8,02	4,92	6,37	4,25

Kemometrik yöntem ile elektrooksidasyon prosesinin optimizasyonu

Bir prosesi optimize etmek, matematiksel prosedürlerin yardımıyla o sistemin işleyişini en etkili şekilde ayarlamayı amaçlar. Optimizasyon, mevcut koşullar altında en iyi sonuçları elde etme işidir. Optimize edilmesi gereken koşullar için sistem ile ilgili belirli kararların alınması gerekir. Bu tür kararların nihai amacı ya istenen avantajı en üst düzeye çıkarmak ya da gerekli işlem süresini en aza indirmektir. Sistem optimizasyonu laboratuvar ölçeklerde yapıldıktan sonra gerçek pilot ölçekli uygulamalar aktarılmaktadır. Bu nedenle laboratuvar ortamında kullanılan her sarf malzeme, işlem ve zaman büyük önem taşımaktadır.

Optimizasyon ile, daha az kimyasal tüketim, işlem ve zaman ile istenen yanıtları maksimize etmek için gerçekleştirilmektedir. Elektrokimyasal işlemlerde elektrik, diğer işlemlere göre ekonomik bir avantaj sağlayan bir faktördür. Ancak süreç uzun sürerse bu faktör bir dezavantaj olur. Bu nedenle, tüketilen elektrik akımını en aza indirmek için işlem parametrelerini optimize etmek önemlidir (Méndez et al., 2017).

Günümüzde optimizasyon için birçok alternatif matematiksel ve istatistiksel program geliştirilmiştir. Proses koşullarını optimize etmek için etkili bir yöntem olan yanıt yüzey yöntemi (YYM), ampirik model oluşturma için yaygın olarak kabul gören istatistiksel tabanlı bir yöntemdir. YYM karmaşık sistemleri modellemek, çeşitli faktörlerin eşzamanlı etkilerini değerlendirmek ve böylece istenen yanıtlar için optimum koşulları tespit etmekte kullanılan güçlü bir istatistiksel temelli tekniktir (Li et al., 2010; Tak et al., 2015).

Bu yöntemde tek aşamalı yapılan optimizasyonlara göre, birden fazla farklı parametrenin aynı anda çalışılabilmesi sayesinde zamandan tasarruf sağlamaktadır. Ayrıca, farklı değişken parametreler arasındaki olası etkileşimi de gösterebilmesi açısından avantaj sağlayan bir yöntem olmasından dolayı tercih edilebilmektedir (Sharma & Simsek, 2020).

Kemometri optimizasyon çalışmaları için Design Expert 7.0.1 programı kullanılmıştır. Çalışılacak olan parametreler, elektrooksidasyon sistemine teorik olarak direkt etki edecek işletme parametreleri arasından pH, akış hızı ve akım şiddeti olacak şekilde seçilmiş ve bunlara ait değerler de Kemometri yöntemi için sırasıyla pH= 3.0, 6.0 ve 9.0, I= 10 A, 15 A ve 20 A ve Q= 8 mL/dak, 12 mL/dak ve 16 mL/dak olarak belirlenmiştir. Design Expert 7.0.1 programından alınan ve uygulanacak kemometrik optimizasyon basamaklarını gösteren ekran görüntüsü Şekil 16'de verilmiştir.

C:\Users\cmonu\Desktop\MyDesign_ONUR_Triclosan.dx7 - Design-Expert 7.0.0

File Edit View Display Options Design Tools Help

Notes for MyDesign_ONUR

Design (Actual)

- Summary
- Graph Columns
- Evaluation
- Analysis
- Verim (Analyzed)
- Optimization
- Numerical
- Graphical
- Point Prediction

Std	Run	Block	Factor 1 A:pH	Factor 2 B:Akim A	Factor 3 C:Debi mL/dk	Response 1 Verim %
12	1	Block 1	6.00	20.00	16.00	89
7	2	Block 1	3.00	15.00	16.00	94
14	3	Block 1	6.00	15.00	12.00	84
15	4	Block 1	6.00	15.00	12.00	84
6	5	Block 1	9.00	15.00	8.00	67
1	6	Block 1	3.00	10.00	12.00	92
10	7	Block 1	6.00	20.00	8.00	91
5	8	Block 1	3.00	15.00	8.00	97
3	9	Block 1	3.00	20.00	12.00	99
4	10	Block 1	9.00	20.00	12.00	72
9	11	Block 1	6.00	10.00	8.00	80
13	12	Block 1	6.00	15.00	12.00	84
8	13	Block 1	9.00	15.00	16.00	65
2	14	Block 1	9.00	10.00	12.00	61
11	15	Block 1	6.00	10.00	16.00	79

Şekil 16. Design Expert 7.0.1 programından alınan ve uygulanacak kemometri optimizasyonu basamaklarını gösteren ekran görüntüsü

Kemometri optimizasyon yönteminde yaklaşık 50 L atıksu ile çalışmalar yürütülmüştür. Deneysel çalışmalar boyunca, elektrooksidasyon sistemi parametreleri optimizasyonunun her bir basamağı için yaklaşık 2,0 L atıksu kullanılmış ve kullanılan bu atıksu hazırlanırken pH ayarlaması tüm analitleri içeren stok çözeltisinin bu atıksuya eklenmesinden sonra gerçekleştirilmiştir. Stok içerisinde yer alan her bir analit için konsantrasyon değerleri, GC-MS cihazında yer alan analitlere ait LOQ değerlerine bağlı olarak 100-300 µg/L arasında olacak şekilde seçilmiştir. Tablo 10’da analitler ve atıksu içerisinde ki miktarları verilmiştir.

Tablo 10. Elektrooksidasyon prosesi için atıksuya eklenen EBM’ler ve miktarları

ANALİT	KONSANTRASYON (µg/L)
Karbamazepin	92- 104
17α-etinilestradiol	298- 302
β-Estradiol	198- 201
Metilparaben	279,3- 294,7
Etilparaben	275,3- 290,7
Triklosan	298,9- 302,8
Estron	198,9- 202,1
Tonalid	298,2- 301,8
Galaksolid	299,9- 301,1
Bisfenol-A	297,3- 302,8

Design Expert 7.0.1 programından Kemometri yöntem gereğince elde edilen deneysel parametrelere göre elektrooksidasyon çalışmalarıyla optimizasyon basamakları çalışılmaya başlanmış ve reaktörden alınan giriş ve çıkış numunelerine daha önceden GC-MS sisteminde analiz edilecek EBM'lere yönelik geliştirilen optimum Dağıtıcı Sıvı Sıvı Mikro Ekstraksiyon (DLLME) yöntemi uygulanarak, analiz edilmek üzere GC-MS sisteminde ölçülmüştür.



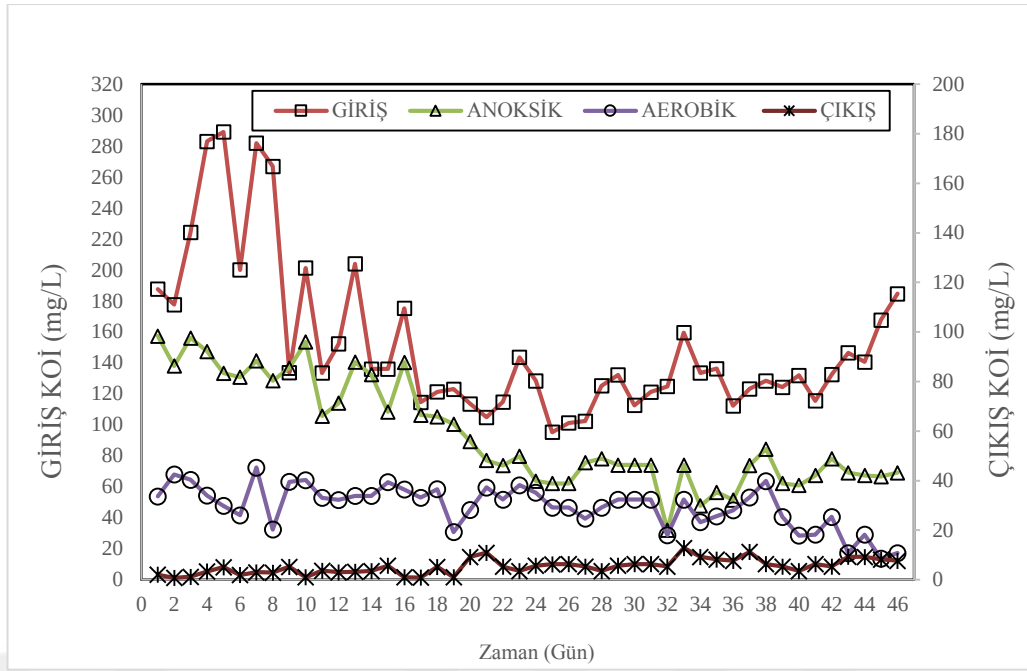
BULGULAR ve TARTIŞMA

Endokrin Bozucu Maddelerin A/O MBR ve EOP Sistemleri ile Arıtımının Araştırılması Çalışmaları

A/O MBR sisteminin EBM eklenmeden önceki $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ve KOİ giderim sonuçları

Çalışma döneminde günlük olarak giriş ve çıkış suyu analizleri yapılarak arıtma çıkışı $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ve KOİ ölçümleriyle reaktör performansı incelenmiştir. Alıştırma süreci boyunca $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ve KOİ giderimi verimi sırasıyla %95-99, %75-82 ve %89-99 seviyelerine çıkana kadar devam etmiştir. Alıştırma evresinde HRT 12-16 saat olarak tutulmuştur. MLVSS / MLSS oranı yaklaşık $0,70 \pm 0,03$ seviyelerine ulaşmış, bu da reaktördeki biyokütlenin aktif olduğunu göstermektedir (Liu et al., 2020; Tadkaew et al., 2013). Giriş atıksuyu ve arıtılmış çıkış suyuna ait KOİ, $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, bulanıklık ve MLSS değişim grafikleri Şekil 17, Şekil 18, Şekil 19, Şekil 20 ve Şekil 21’de verilmiştir.

Şekil 17’de A/O MBR sisteminin çamur aşılmasından sonra giriş ve çıkış KOİ değişimi verilmiştir. Yapılan devreye alma işlemleri sonucunda A/O MBR sisteminin iyi çalıştığı görülmektedir. A/O MBR girişinde KOİ değerleri önemli ölçüde dalgalansa da çıkışta KOİ diğer parametrelere kıyasla çok daha stabil kalmıştır ve büyük dalgalanmalar olmamıştır. A/O MBR’de giriş KOİ miktarı 198-320 mg/L arasında değişirken çıkış KOİ miktarı maksimum 10-12,3 mg/L ve minimum 1,88 mg/L ve KOİ giderim verimi %89-99 arasında değişmektedir. A/O MBR sisteminde adaptasyon evresinin sonunda KOİ giderimi başarıyla sağlanmıştır.

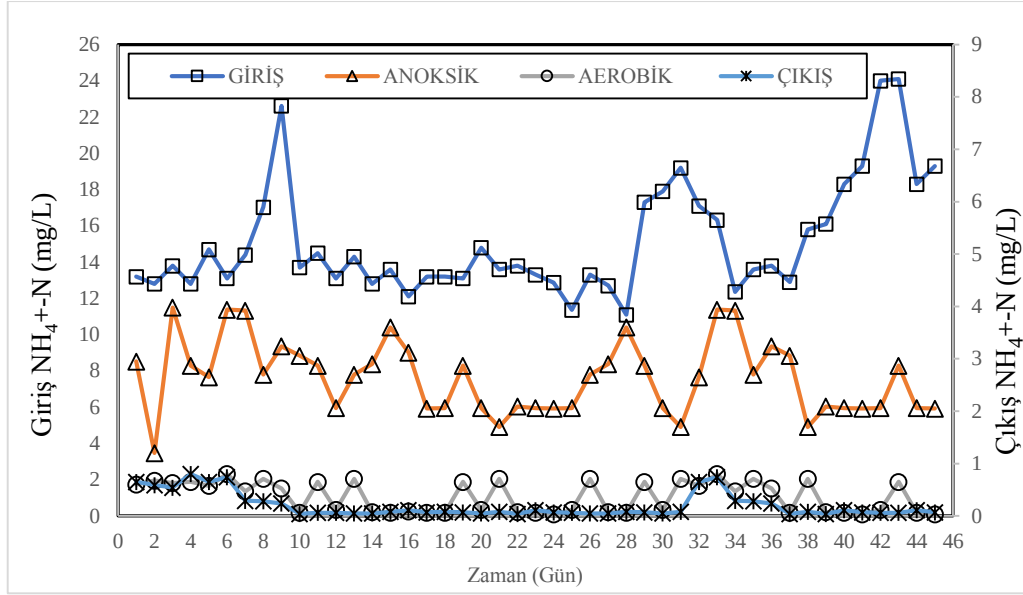


Şekil 17. A/O MBR sisteminin KOİ değişimi

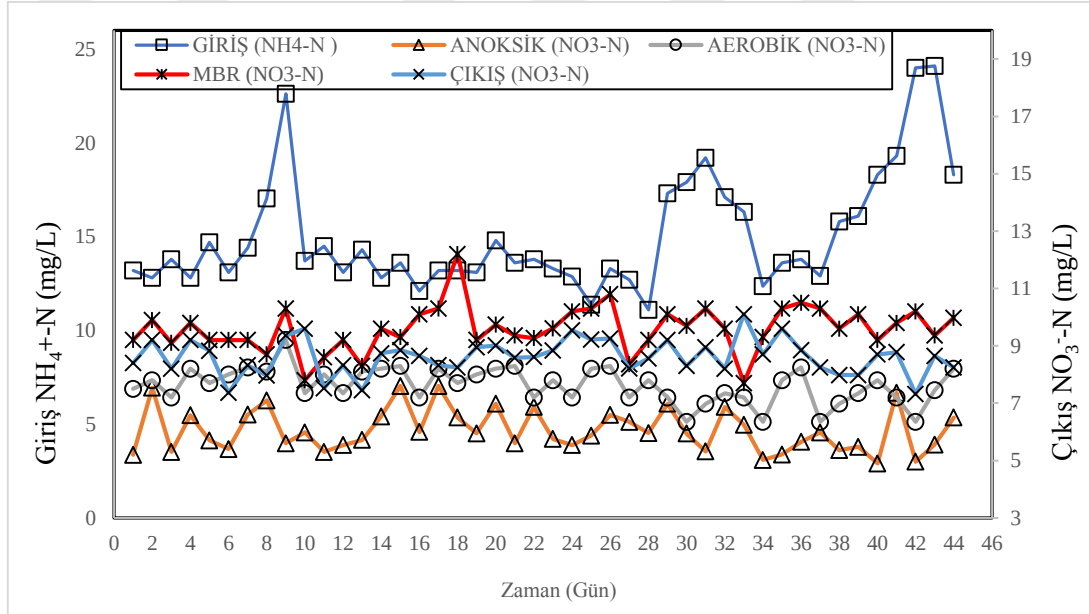
Atıksu girişindeki $\text{NH}_4^+\text{-N}$ konsantrasyonu 12,0-24,62 mg/L arasında değişirken MBR çıkış $\text{NH}_4^+\text{-N}$ miktarı 0,05-0,74 mg/L arasında olup giderim verimi $\text{NH}_4^+\text{-N}$ üzerinden hesaplandığında >%99'dur. Bu sonuçlar bize MBR'de nitrifikasyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermiştir. Giriş atıksu içerisinde $\text{NO}_3^-\text{-N}$ konsantrasyonu 0,003 mg/L seviyelerinde olup ihmal edilebilecek seviyededir. Şekil 18 incelendiğinde $\text{NH}_4^+\text{-N}$ 'ün büyük bir kısmı anoksik tankta oksitlenmiştir. Fakat Şekil 19'da görüldüğü gibi en fazla $\text{NO}_3^-\text{-N}$ birikimi membran tankında olmuştur. Bunun sebebi olarak sistemde sürekli atıksu girişi olması ve membran tankının endojen fazda işletilmesinde kaynakladığı düşünülmektedir.

Sistemde nitrifikasyon tam olarak gerçekleşirken, MBR tankından anoksik tanka içsel geri devirden yapılması ve anoksik tank ile oksik tank arasında ki geçişin tankın alt kısmından olmasından dolayı ORP meydana gelen dalgalanmalardan dolayı denitrifikasyon tam olarak gerçekleşmemiş ve reaktörde azot $\text{NO}_3^-\text{-N}$ formuna dönüşmüştür.

Membran reaktöründeki toplam $\text{NO}_3^-\text{-N}$ konsantrasyonu 9,0-11,0 mg/L arasında değişirken çıkışta toplam 8,0-9,0 mg/L seviyesindedir. $\text{NO}_3^-\text{-N}$ çok küçük bir kısmı membran tarafından tutulurken toplam azot arıtımı $\text{NO}_3^-\text{-N}$ üzerinden hesaplandığında %60'ın üzerindedir. Bu nedenle işletilen AO/MBR sisteminde azot giderimi açısından sınırlayıcı faktör nitrifikasyon değil, denitrifikasyon basamağıdır.

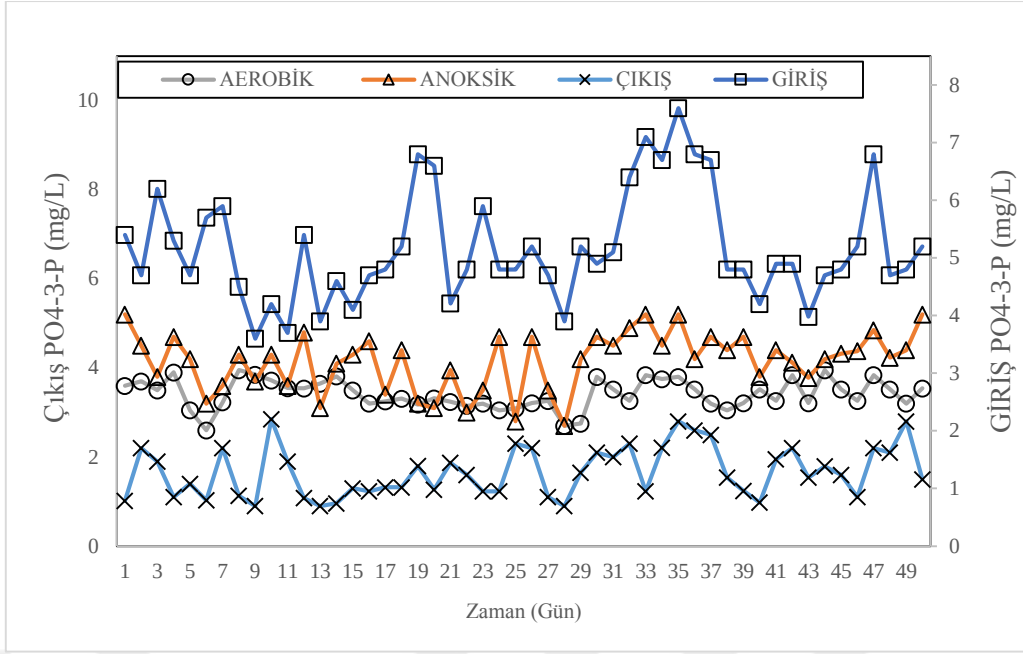


Şekil 18. A/O MBR sisteminin $\text{NH}_4^+\text{-N}$ değişimi



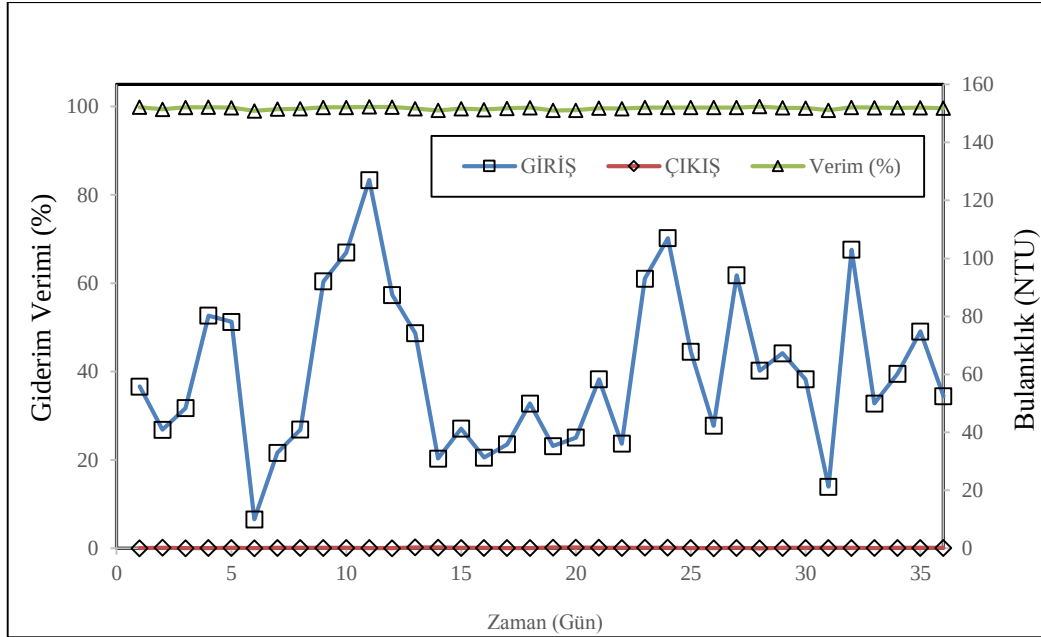
Şekil 19. A/O MBR sisteminin $\text{NO}_3^-\text{-N}$ değişimi

Çalışma sırasında ayrıca $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ artırım verimi de incelenmiştir. Şekil 20’de görüldüğü gibi atıksu girişinde $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ konsantrasyonu 3,0-7,0 mg/L arasında değişmekte olup çıkış konsantrasyonu 0,9-2,85 mg/L’e kadar düşmüştür ve giderim verimi %82’lere kadar çıktığı bulunmuştur. Anoksik tank içerisinde ORP tam olarak sağlanmadığından $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ gideriminde sürekli dalgalanma meydana gelmiştir.



Şekil 20. A/O MBR sisteminin $PO_4^{3-}P$ değişimi

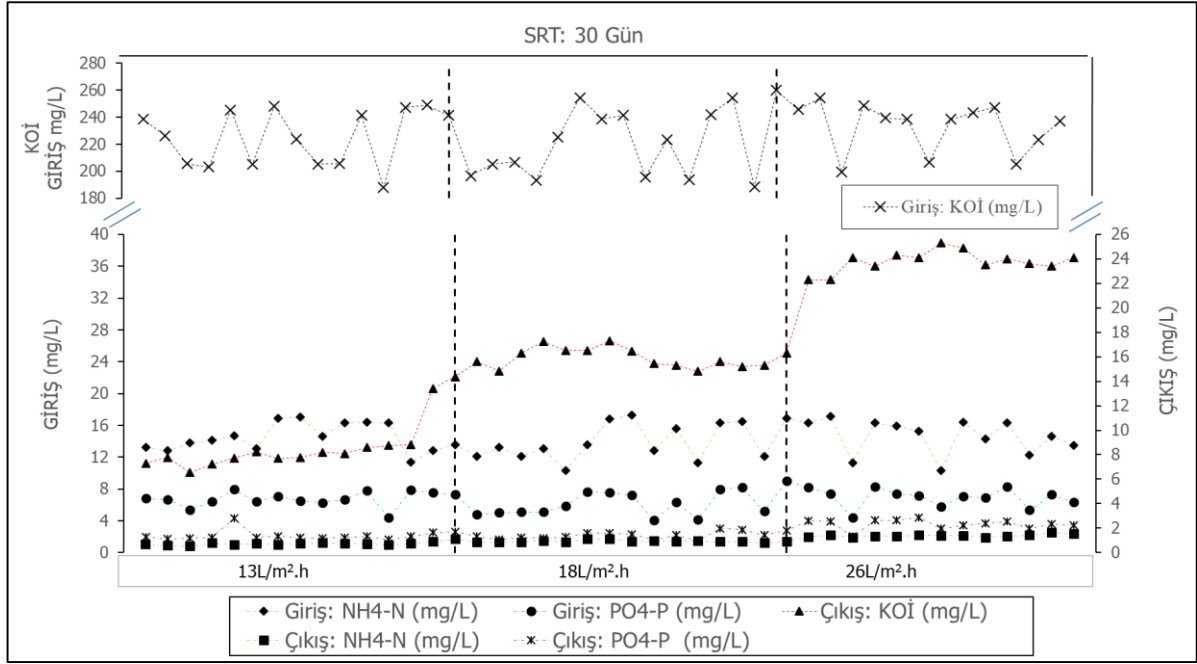
İşletim esnasında süzöntüde ölçülen bulanıklık değerleri membran filtrasyon esnasında membrandan MLSS kaçağının olup olmadığını gösterir. MBR tankından elde edilen süzöntüde sürekli olarak bulanıklık ölçülmüş olup bulanıklıkta artış saptanmamıştır. A/O MBR sistemden çıkan suyun değerleri şehir şebeke suyu değerlerinin neredeyse altındadır. Şekil 21’de görüldüğü gibi MBR arıtımı sonucunda çıkış suyunun bulanıklık değeri 0,1 NTU’ ya kadar düşmüştür.



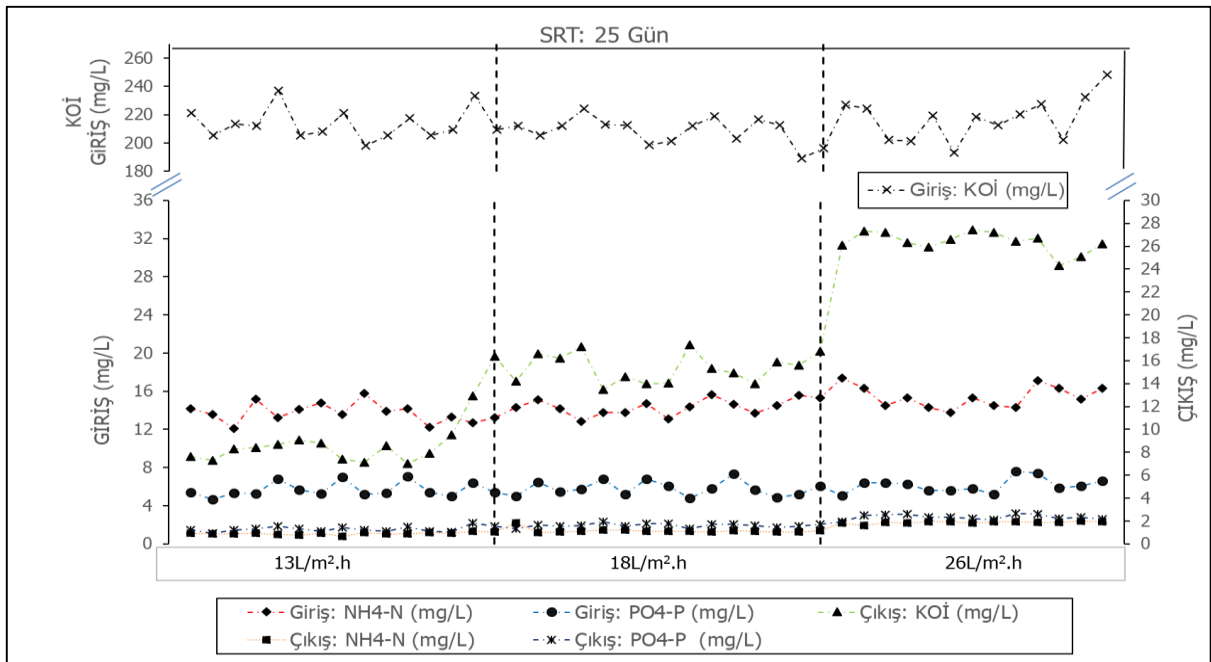
Şekil 21. A/O MBR sistemde bulanıklığı zamanla değişimi

A/O MBR sisteminin EBM eklendikten sonraki $\text{NH}_4^+\text{-N}$, $\text{NO}_3^-\text{-N}$, $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ve KOİ giderim sonuçları

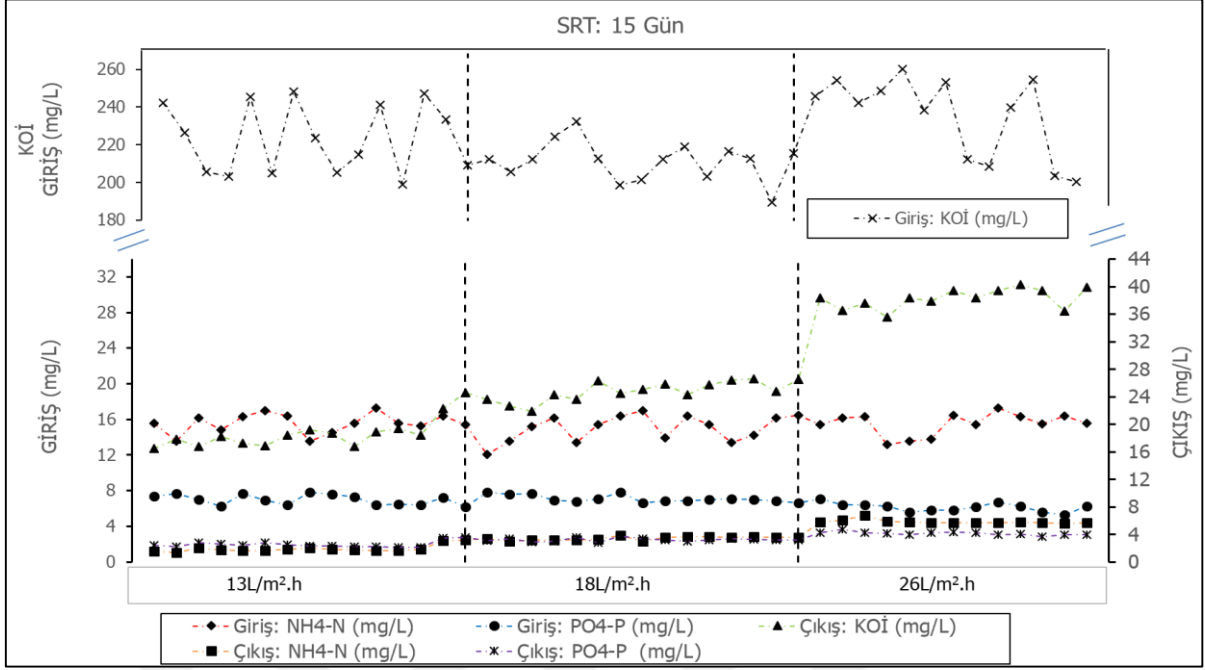
Seçilen EBM'lerin A/O MBR sisteminde giderimi çalışmalarında, grafiklerden de anlaşıldığı üzere 45-60 gün adaptasyon periyodundan sonra EBM'lerin sisteme verilmesinden sonra $13 \text{ L/m}^2\text{.saat}$, $18 \text{ L/m}^2\text{.saat}$ ve $26 \text{ L/m}^2\text{.saat}$ akı değerleri ve 10 gün, 15 gün, 25 gün ve 30 gün çamur yaşlarında her bir parametre yaklaşık 45 gün işletilmiştir. Farklı çamur yaşı ve akı değişimlerinin performans ve sistem üzerindeki etkilerini değerlendirilmesi açısından Şekil 22, 23, 24 ve 25 birlikte verilmiştir.



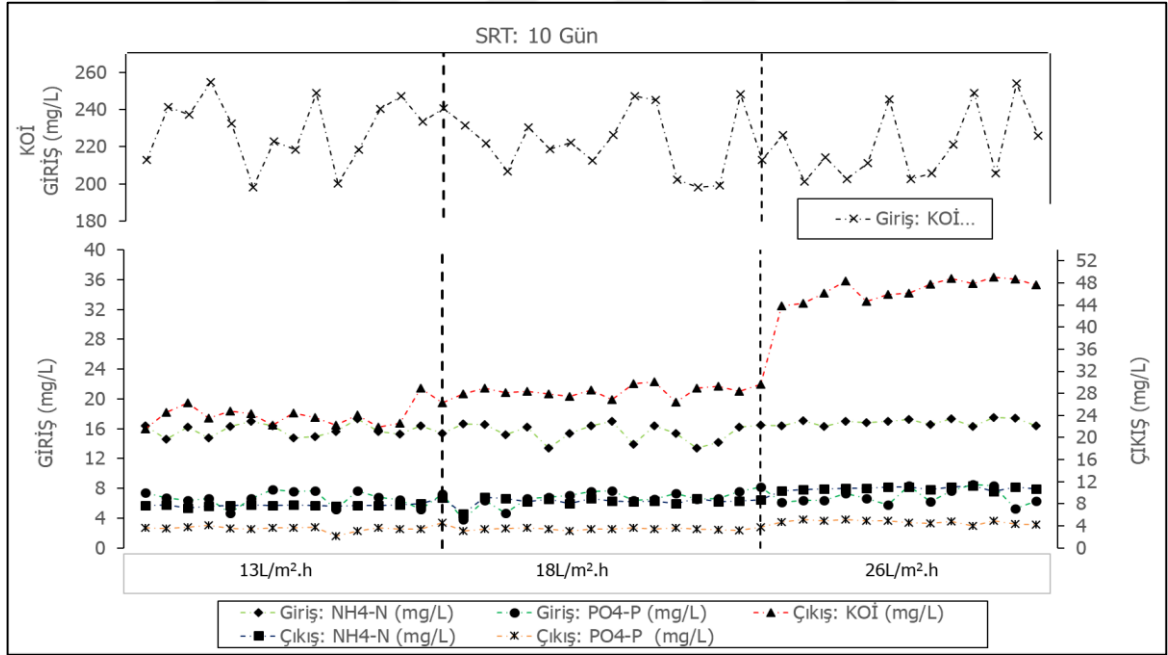
Şekil 22. A/O MBR sisteminin KOİ , $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ve $\text{NH}_4^+\text{-N}$ değişimi (SRT= 30 gün)



Şekil 23. A/O MBR sisteminin KOİ , $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ve $\text{NH}_4^+\text{-N}$ değişimi (SRT= 25 Gün)



Şekil 24. A/O MBR sisteminin KOİ, PO₄³⁻-P ve NH₄⁺-N değişimi (SRT= 15 Gün)



Şekil 25. A/O MBR sisteminin KOİ, PO₄³⁻-P ve NH₄⁺-N değişimi (SRT= 10 Gün)

Şekil 22, 23, 24 ve 25’den görüleceği üzere EBM’lerin eklenmesinden edilmesinden sonra KOİ, PO₄³⁻-P ve NH₄⁺-N giderimlerinde düşmeler meydana gelmiştir. 30 gün ve 25 gün çamur yaşlarında artan akı nedeniyle, KOİ ve NH₄⁺-N'nin giderim veriminde minimum bir azalma olmuştur. Bununla birlikte, PO₄³⁻-P'nin giderim veriminde, aynı çamur yaşlarında artan

akı değerlerinden dolayı ($13 \text{ L/m}^2.\text{saat} \rightarrow 26 \text{ L/m}^2.\text{saat}$) %80'den %61'e önemli bir düşüş olmuştur.

Çamur yaşı düşürüldüğünde (15 gün $\rightarrow$ 10 gün) ve akı arttırıldığında ($13 \text{ L/m}^2.\text{saat} \rightarrow 26 \text{ L/m}^2.\text{saat}$), KOİ giderme verimi keskin bir düşüşler sırasıyla %80 ve %75 bulundu. Öte yandan, NH_4^+-N gideriminde %35'lik ciddi bir azalma, EBM'lerin mikroorganizmalar üzerinde ki sinerjik etkisinin yanı sıra çamur yaşının düşmesi ve akının arttırılmasıyla açıklanabilir. Atık sudaki ortalama NH_4^+-N miktarı, 15 gün çamur yaşında ve $26 \text{ L/m}^2.\text{saat}$ akıda yaklaşık $6,8 \text{ mg/L}$ 'ye yükselmiştir. 10 gün çamur yaşında NH_4^+-N ve $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ giderim verimi $13 \text{ L/m}^2.\text{saat}$, $18 \text{ L/m}^2.\text{saat}$ ve $26 \text{ L/m}^2.\text{saat}$ akılar için sırasıyla %51, %46, %33% ve %50, %47, %36 olarak bulunmuştur. Çok düşük hidrolik kalış sürelerinde A/O MBR işletimi, atıksu ile aktif biyokütle arasındaki kısa temas süresi nedeniyle besinlerin ve organik maddenin düşük oranda uzaklaştırılmasına neden olabileceği düşünülmüştür.

Nitrifikasyon bakterilerinin büyüme hızlarının diğer türlere göre oldukça yavaş olmasından dolayı çamur yaşının düşmesi ve akı değerinin artması çıkış suyundaki NH_4^+-N miktarında artışa neden olmuştur. Aynı zamanda anoksik tank içerisindeki ORP tam olarak sağlanamadığı için ve çamur yaşının düşmesine ek olarak yüksek akı değerlerinde çalışılması durumunda yine çıkış suyundaki $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ miktarında da artış meydana gelmiştir. EBM'lerin eklenmesinden sonra çamur yaşının düşmesi ve akı değerinin artması sonunda KOİ giderim veriminde de düşmeler meydana gelmiştir fakat giderim veriminde ki düşüş NH_4^+-N ve $\text{PO}_4^{3-}-\text{P}$ gideriminde ki kadar keskin olmamıştır.

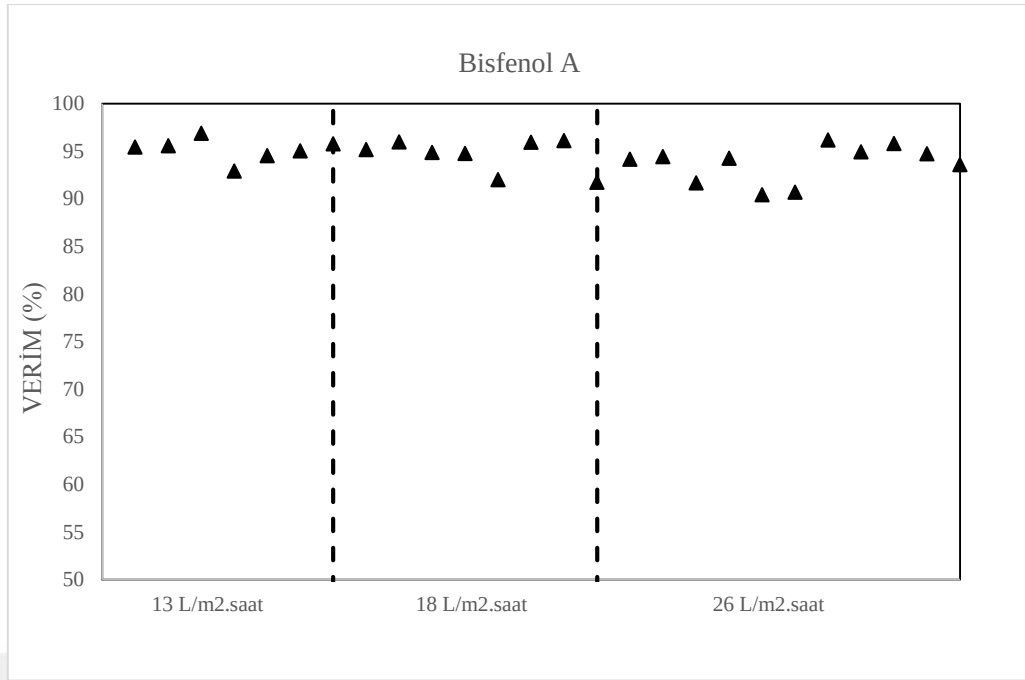
$10 \times \text{LOD}$ değerleri dikkate alınarak eklenen EBM'lerin, projede çalışılması planlanan akı değerleri ($13 \text{ L/m}^2.\text{saat}$, $18 \text{ L/m}^2.\text{saat}$ ve $26 \text{ L/m}^2.\text{saat}$) ve çamur yaşlarına (30 gün, 25 gün, 15 gün ve 10 gün) göre verimlerinin incelenmesi için iki günde bir hem giriş hem de çıkıştan numuneler alınarak santrifüj edilmiş ve analizlerinin yapılması için Yıldız Teknik Üniversitesi Merkezi Laboratuvarına gönderilmek için dolapta bekletilmiştir.

A/O MBR sisteminin EBM giderim sonuçları

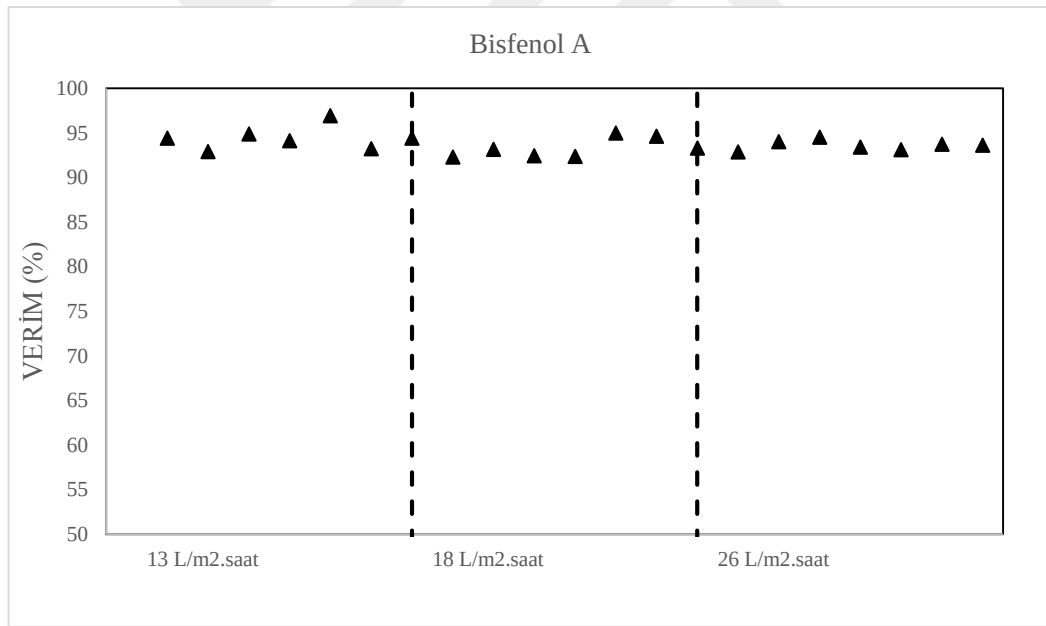
Şekil 26, 27, 28 ve 29 incelendiğinde Çamur yaşının düşmesiyle (30 gün $\rightarrow$ 10 gün) bisfenol-A gideriminin aynı akı değerlerinde ($13 \text{ L/m}^2.\text{saat}$) neredeyse aynı verimlilikte (%95-%94) giderildiği grafiklerden gözükmektedir. Çamur yaşının düşmesine artan akı eklendiğinden ise giderim veriminde yaklaşık %7'lik bir düşüş (%94 $\rightarrow$ %87) gözlenmiştir. Grafikler dikkatli bir şekilde incelendiğinde bisfenol-A'nın gideriminde akı ve çamur yaşının çok büyük bir etkisi

olmamasına rağmen çok azda olsa giderim verimliliğine artan çamur yaşının ve düşük akının artıcı etkisinden söz edilebilir.

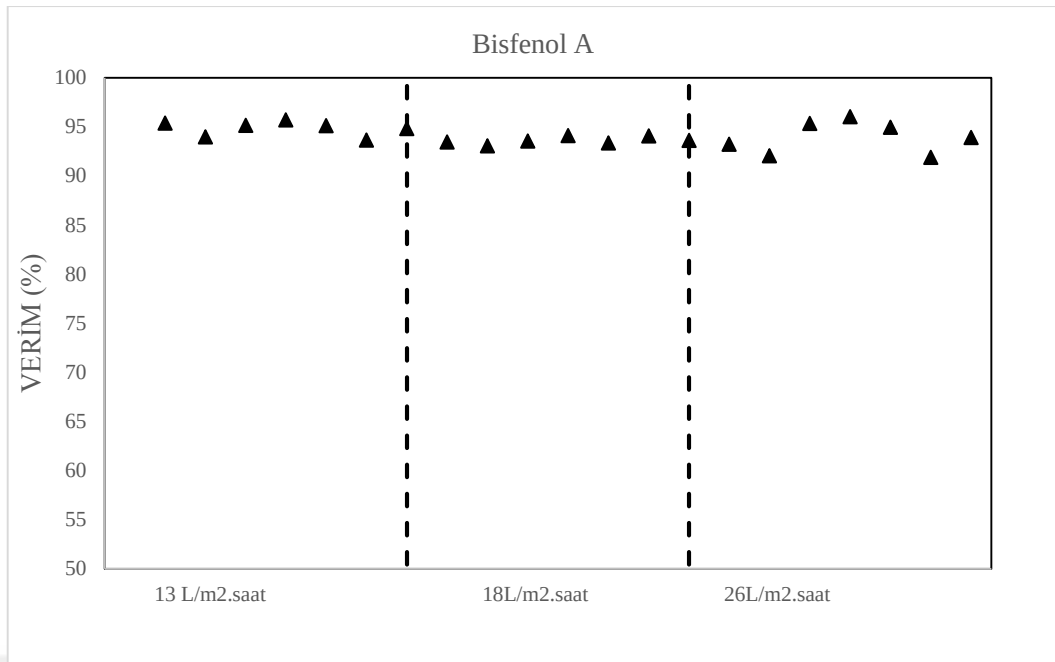
Deneysel çalışmalarda çamur ekstraksiyonu yapılmamasına rağmen, literatürde bisfenol-A giderimi için yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen verilere göre, bisfenol-A'nın A/O MBR ile giderilmesi biyolojik bozunma ve adsorpsiyon mekanizmaları ile açıklanabilir. Chen et al., (2008) çalışmalarında aktif çamur ve inaktif çamurla bisfenol-A gideriminde çamur üzerine adsorpsiyon mekanizmasının etkili olduğunu görmüşlerdir. Aktif çamurdaki bisfenol-A konsantrasyonunun zamanla azaldığını, ancak inaktif çamurdaki miktar değişiminin olmadığını tespit etmişlerdir. Yaptıkları bu çalışma ile mikroorganizmaların bisfenol-A'nın biyolojik olarak parçalanması için adsorpsiyon yoluyla etkileşime girmesi gerektiğini göstermiştir. Bisfenol-A'nın düşük ve orta düzeyde hidrofobikliği, biyosorplanma kapasitesine sahip olduğunu göstermektedir (Besha et al., 2017; Xue et al., 2010). Çalışmamızdan elde ettiğimiz giderim verimlilikleri literatür ile karşılaştırıldığında oldukça tutarlıdır. Bisfenol-A'nın laboratuvar ölçeğinde aerobik MBR ile $90,4 \pm 3,1$ giderilirken (Tadkaew et al., 2011), başka bir çalışmada, sentetik olarak hazırlanmış Bisfenol-A'nın aerobik batık MBR ile %99 başarıyla giderildiğini belirtmiştir (Seyhi et al., 2013). Çamur yaşının 20 gün'den fazla olduğu AAT'lerin 10 gün çamur yaşında işletilen AAT'lerden daha iyi giderme verimi elde ettiği yapılan çalışmalarda ortaya konulmuştur (Manfred Clara, Norbert Kreuzinger, et al., 2005; Manfred Clara, Birgit Strenn, et al., 2005; Guerra et al., 2015; Wang et al., 2019). Özellikle azot oksitleyen bakterilerin büyüme hızlarının çok yavaş olması açısından uzun çamur yaşları arıtma verimini iyileştirebilir. Bunun yanında daha uzun HRT, daha fazla bozunma süresi anlamına gelir ve bisfenol-A giderimi için daha uygun olabilir (Wang et al., 2019). A/O MBR işlemi için GC-MS'den elde edilen bisfenol-A'nın giriş ve çıkış kromatogramları Şekil 30'da verilmiştir.



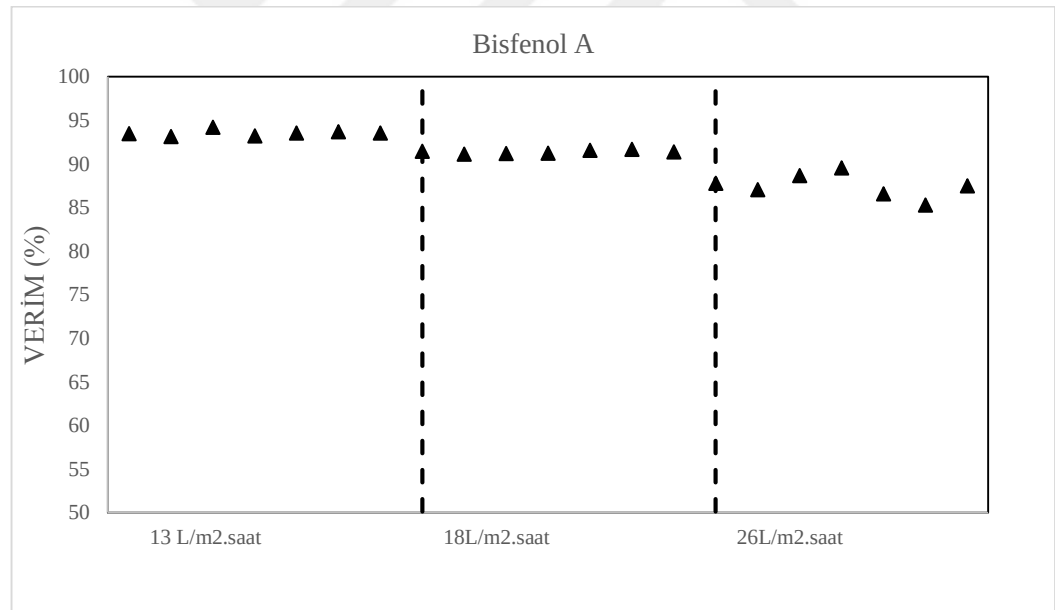
Şekil 26. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30gün)



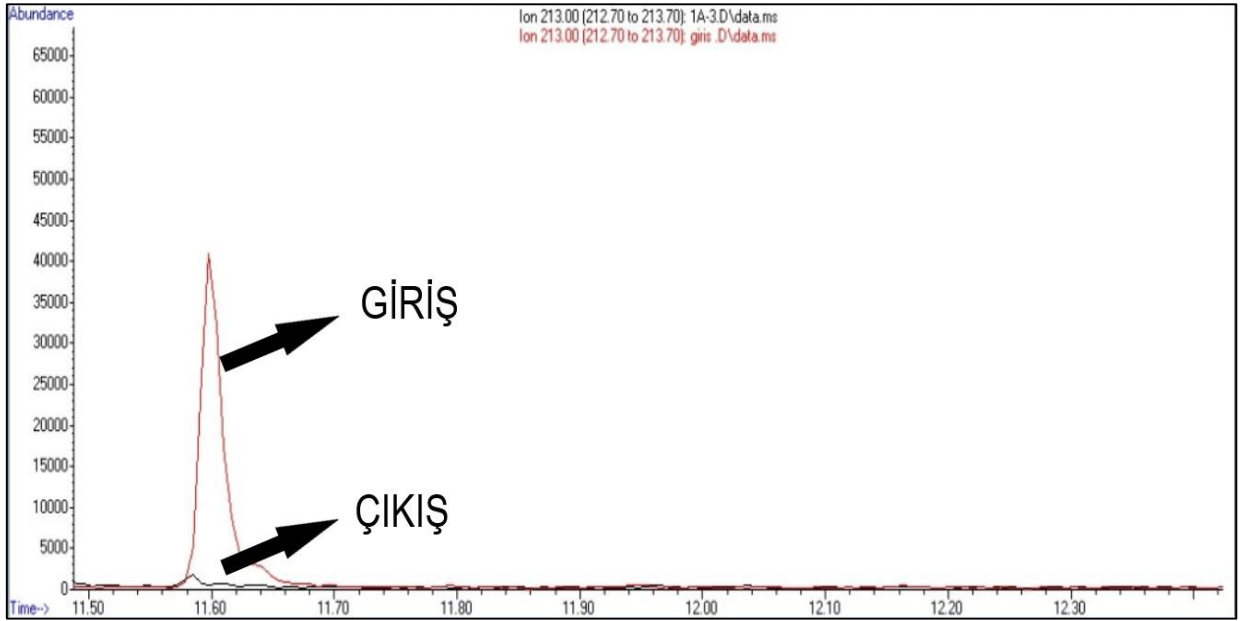
Şekil 27. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 25gün)



Şekil 28. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 15gün)



Şekil 29. A/O MBR sistemde Bisfenol-A'nın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 10gün)



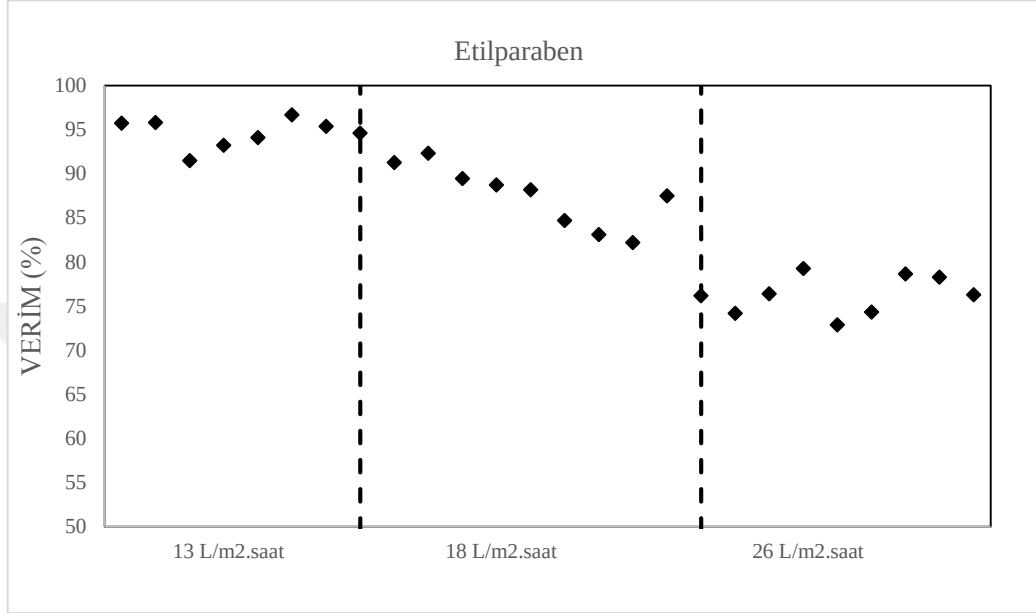
Şekil 30. A/O MBR prosesi için Bisfenol-A maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü

Çıkış suyundaki metilparaben konsantrasyonları, 25gün ve 30gün çamur yaşında ve 13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat akılarda, tespit limitlerinden (LOD) düşük olduğundan GC-MS ölçümlerinde tespit edilememiştir. Çamur yaşı düşürüldüğünde (30 gün→15 gün) 13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat akılarda giderim verimi sırasıyla %97, %95 ve %94'dür. Çalışmanın son set çalışmasında, metilparaben giderimi tüm akı değerlerinde 10 gün çamur yaşında neredeyse % 91'e kadar düşmüştür. Sonuçlarda da görüleceği üzere giderim verimi üzerinde çamur yaşının ve akının keskin bir etkisi olduğunu söyleyemeyiz.

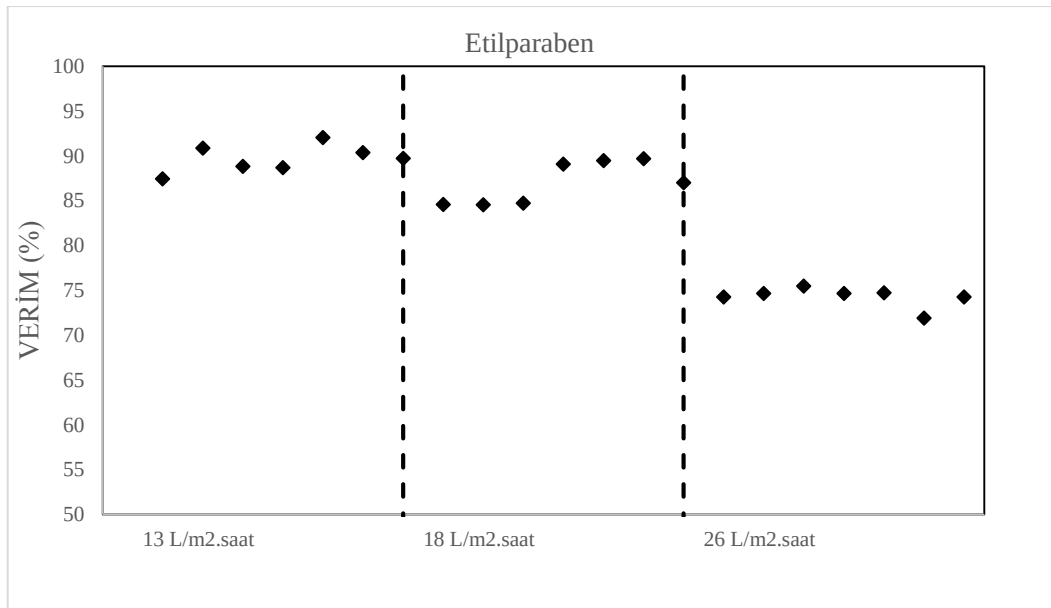
Etilparaben'in arıtım verimi metilparaben ile karşılaştırıldığında, çamur yaşının düşmesinden ve akı artışından daha çok etkilenmiştir. Bunun sebebi, etilparaben'in metilparaben'den daha fazla antimikrobiyal aktiviteye sahip olmasıyla açıklanabilir. Etilparaben'in alkil grubunda ki karbon sayısı metilparaben'den fazladır ve Madsen et al., (2001) yaptıkları çalışmada alkil grubundaki karbon sayısı arttıkça antimikrobiyal aktivitenin de arttığını belirtmişlerdir. Neredeyse tüm paraben türleri aerobik koşullar altında biyolojik olarak parçalanabilmektedir, fakat akı ve çamur yaşı parabenlerin gideriminde oldukça önemli parametrelerdir (Haman et al., 2015; Hernández Leal et al., 2010). Aerobik koşullar altında parabenlerin yarılanma ömürlerinin 9,6 saat ile 35,2 saat arasında değişmektedir (González-Mariño et al., 2011).

Şekil 31, Şekil 32, Şekil 33 ve Şekil 34'ten görüleceği üzere göre; çamur yaşının düşmesiyle (30gün→10gün) %90 üzerinde olan giderme verimi 13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat akı değerlerinde sırasıyla %86, %83 ve %73'ye kadar düşmüştür. Literatür de MBR ile yapılan çalışmalarda benzer giderim verimleri elde edilmiştir. Örneğin, Wu et al.,

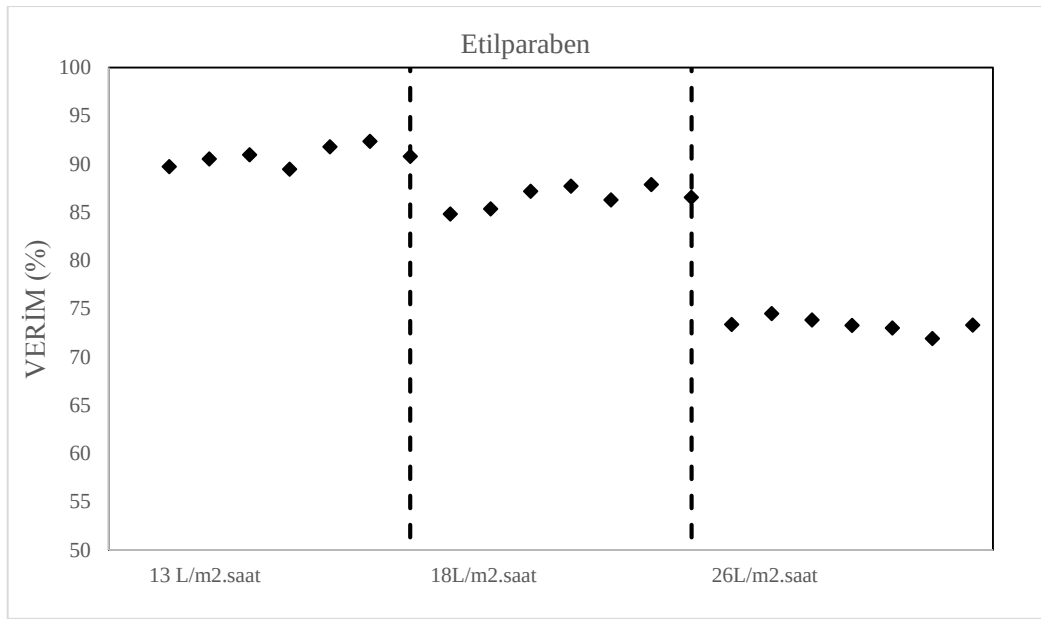
(2017) aerobik koşullar altında yapmış olduğu çalışmalarda paraben türleri için %90 üzerinde verim elde ettiğini belirtmiştir. Batık membran biyoreaktör ile metilparaben ve etilparaben'in giderimine hidrolik kalış süresinin etkisini incelenirken ise metilparaben'in giderim verimliliği üzerine hidrolik kalış süresinin etkisinin olmadığı etilparaben gideriminde ise etkin bir parametre olduğu bulunmuştur (Najmi et al., 2020). A/O MBR'de arıtımı araştırılan etilparaben ve metilparaben'in giriş ve çıkış kromatogramlarının görüntüsü Şekil 35 ve 36'da verilmiştir.



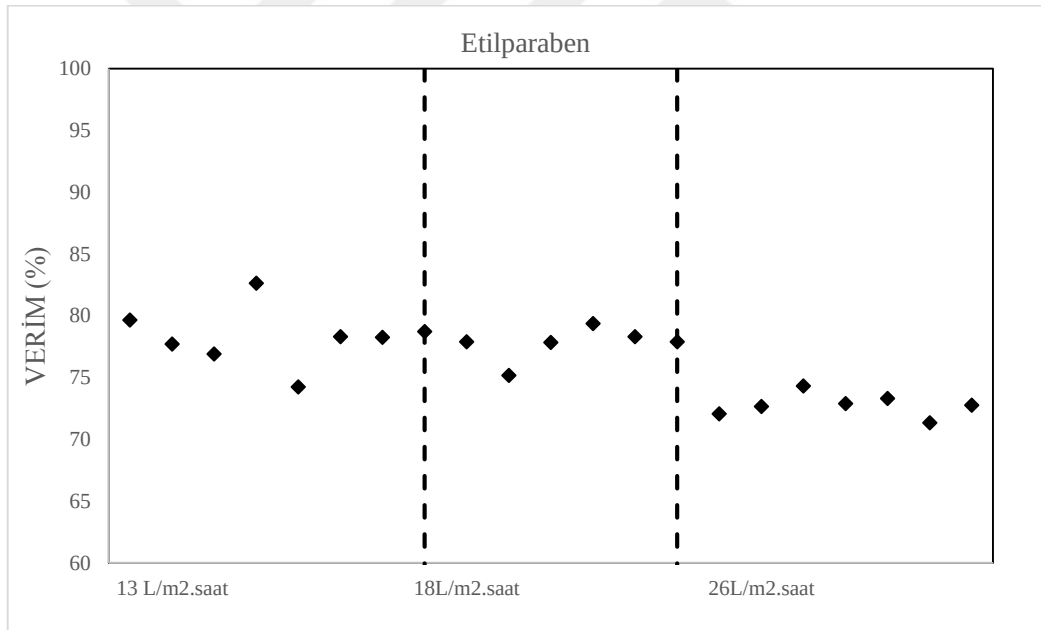
Şekil 31. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30gün)



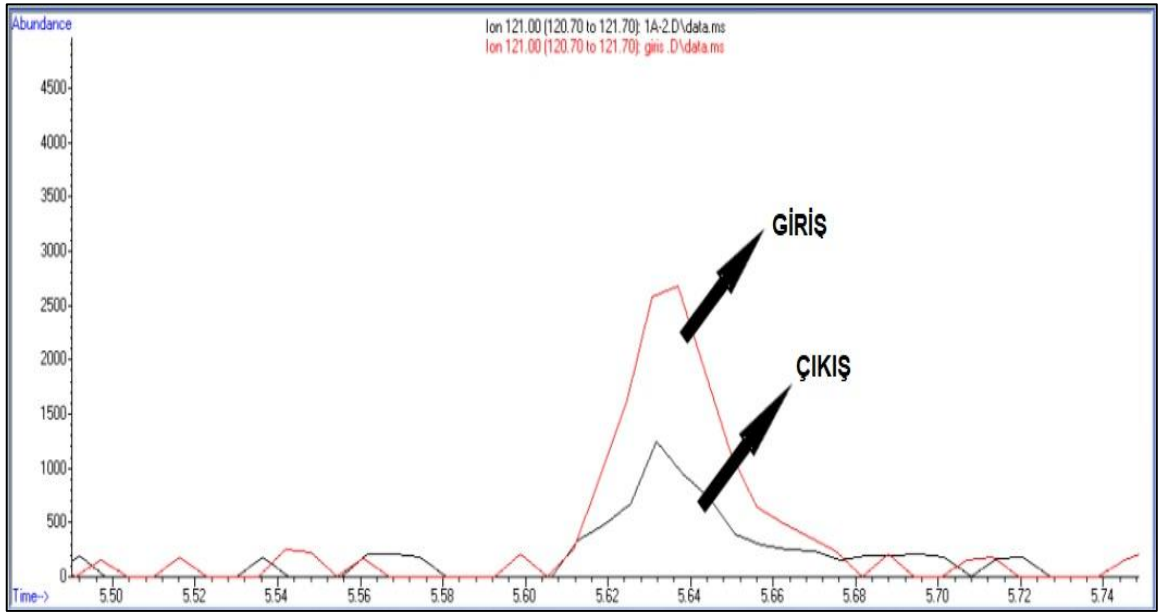
Şekil 32. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 25gün)



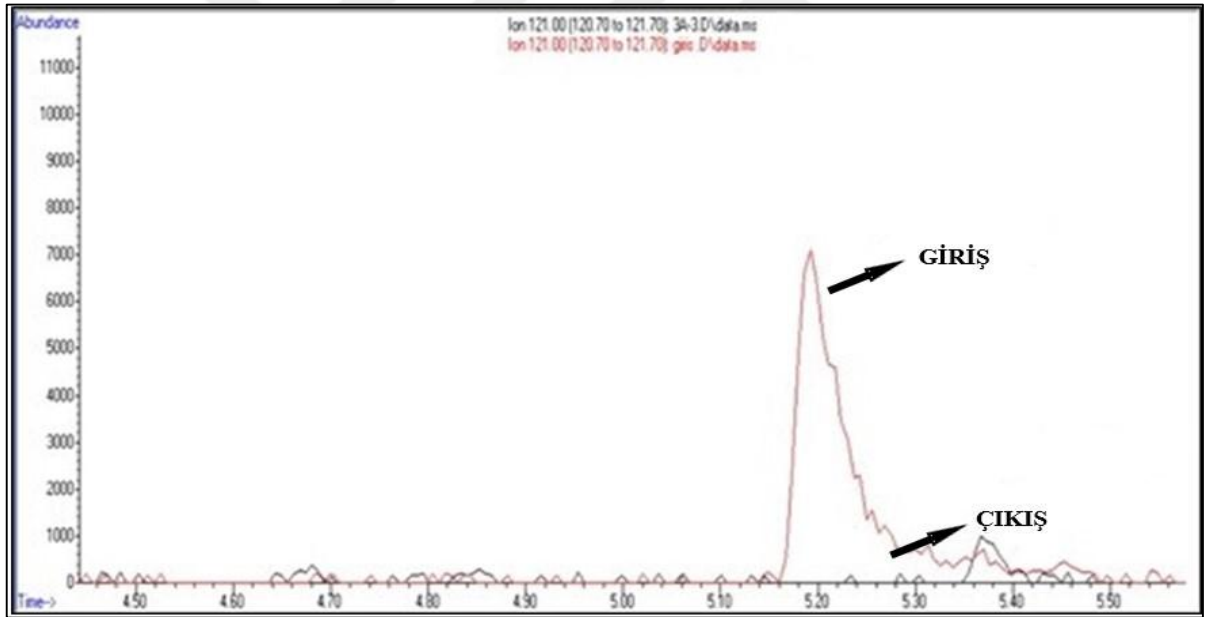
Şekil 33. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 15gün)



Şekil 34. A/O MBR sistemde Etilparaben'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 10gün)



Şekil 35. A/O MBR prosesi için Etiparaben maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT=10 gün, AKI= 26 L.m²/saat)



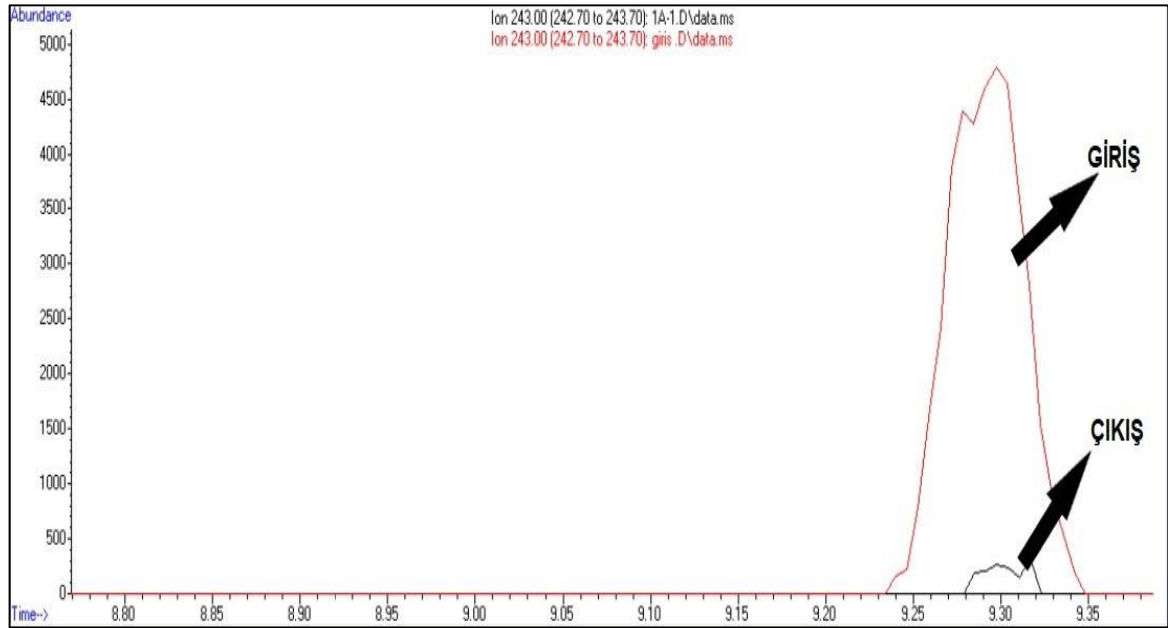
Şekil 36. A/O MBR prosesi için Metiparaben maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT= 10 gün, AKI= 26 L.m²/saat)

A/O MBR sistemini işletilirken denenen tüm parametrelerde ((çamur yaşı=10 gün, 15 gün, 25 gün ve 30 gün) ve (akı= 13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat)) çıkış suyunda doğal estrogenler olan β -estradiol ve estron'un ve polisiklik misk olan tonalid, galaksolid'in konsantrasyonları tespit limitinin (LOD) altında olduğu bulunmuştur. LOD değerleri çıkış konsantrasyonu olarak kabul edilerek verim hesaplandığında bahsedilen EBM'lerin giderimleri %97'nin üzerindedir. Bu maddelerin MBR ile giderilmesinde akı ve çamur yaşının belirgin bir etkisinin olmadığı yapılan deneysel çalışmalarda net olarak görülmüştür. Bu maddelerin

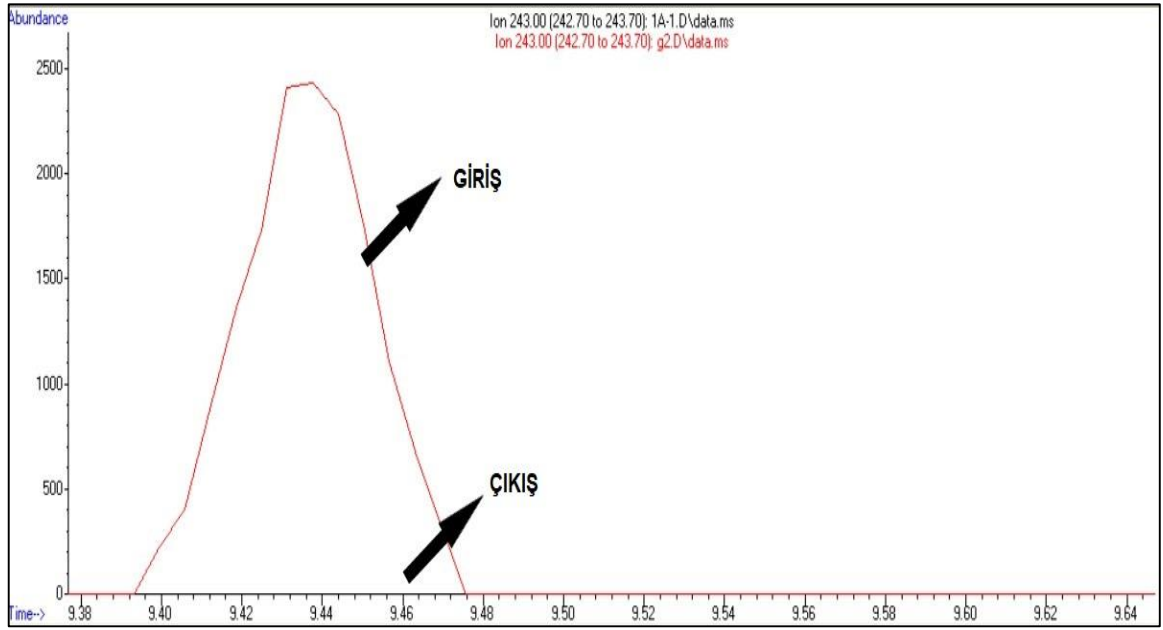
biyolojik sistemlerde ki giderim mekanizması literatürden yararlanılarak açıklanmaya çalışılmıştır.

MBR'nin çeşitli redoks koşullarında işletilmesi, yüksek mikrobiyal çeşitlilik ve aktivite sağlar (Suárez et al., 2012) ve aerobik koşullar altında belirli EBM'lerin (17 α -etinilestradiol) önemli miktarda biyolojik bozunduğunu, bazı bileşiklerin ise (galaksolid ve tonalid) hem aerobik hem de anoksik koşullar altında bozunabildiğini belirtmiştir (Lalit Goswami et al., 2018). Biyolojik sistemlerde misk kokuları veya hormonlar gibi yüksek logK_{ow}'a sahip orta ve yüksek lipofilik bileşiklerin giderilmesinde etkin mekanizma çamur üzerinde tutulmalarıdır (Alvarino et al., 2018; Suárez et al., 2008) ve bu durum biyokütlenin floklu ya da granüler olmasından bağımsızdır (Alvarino et al., 2014). Literatürde farklı atıksu arıtma tesislerinde galaksolid ve tonalid 'in giderimini yaklaşık %90 seviyelerinde olduğunu belirtilmiştir (Suárez et al., 2012).

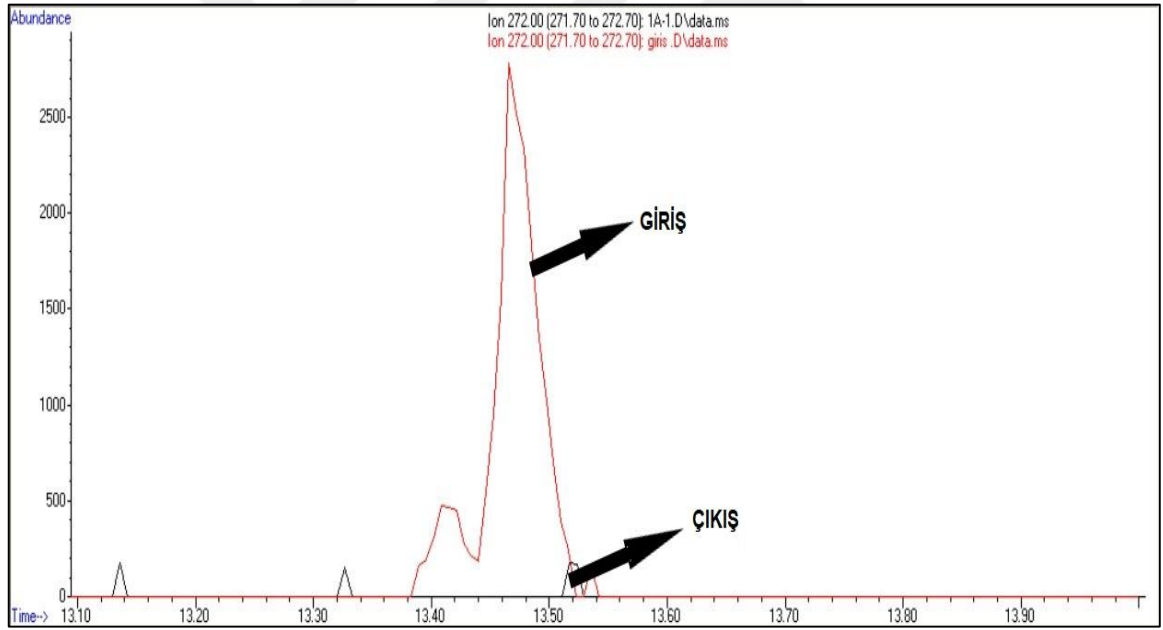
Biyolojik arıtım sırasında farklı redoks koşulları altında (aerobik ve anoksik) galaksolid (%79-99 ve %67-84) ve tonalid (%76-98 ve %65-76) yüksek arıtım verimliliği ile sulardan uzaklaştırılmıştır (Suarez et al., 2010). Aynı zamanda çamur yaşının ve hidrolik kalış süresinin de bu maddelerin biyolojik olarak uzaklaştırılmalarında çok fazla etkisinin olmadığı yapılan literatür çalışmalarında da görülmüştür. A/O MBR işlemi için tonalid, galaksolid, β -estradiol ve estron'un giriş ve çıkış kromatogramlarının görüntüleri sırasıyla Şekil 37, Şekil 38, Şekil 39 ve Şekil 40'da gösterilmiştir.



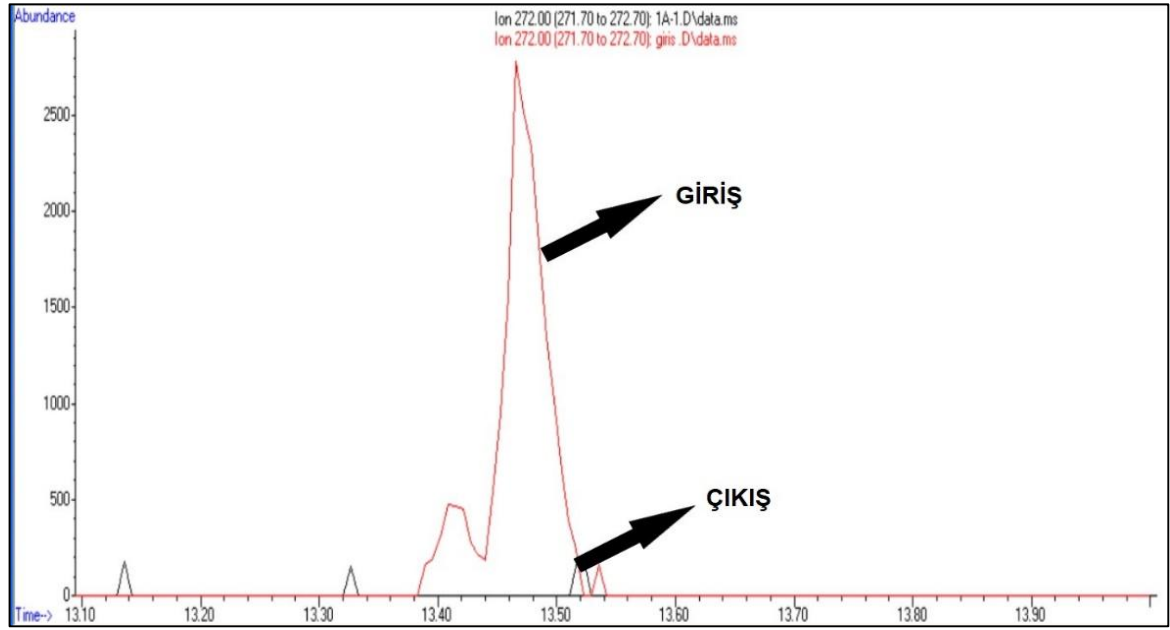
Şekil 37. A/O MBR prosesi için Tonalid maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü



Şekil 38. A/O MBR prosesi için Galaksolid maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü



Şekil 39. A/O MBR prosesi için β -estradiol maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü



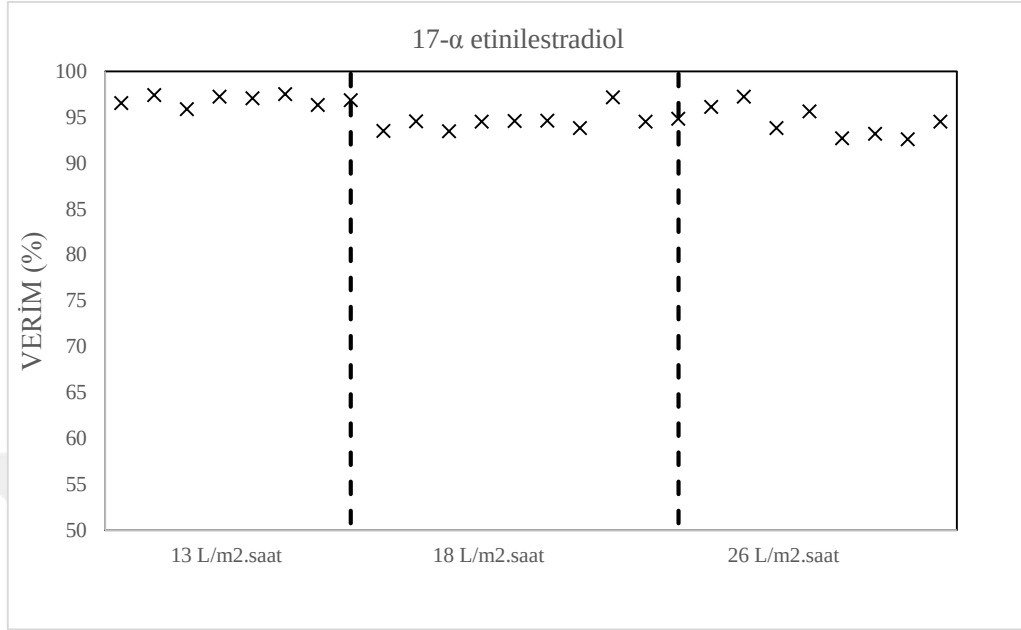
Şekil 40. A/O MBR prosesi için Estron maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü

Şekil 41, 42, 43 ve 44 incelendiğinde, çamur yaşı 30 gün ve akı değeri 13 L/m².saat olan çalışmada 17 α -etinilestradiol'ün giderim verimi yaklaşık olarak %96 seviyelerinde iken aynı çamur yaşında akı değerini 26 L/m².saat'e çıkardığımızda giderim verimi %95 seviyesine düşmüştür. Çamur yaşı 10gün'e düştüğünde 13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat akı değerlerinde ise verim sırasıyla %88, %81 ve 77 seviyelerindedir. Sonuçlardan da görüleceği üzere 17 α -etinilestradiol yüksek çamur yaşında ve düşük akı değerlerinde yüksek verimle arıtılmıştır.

Çamur yaşının ve akının 17 α -etinilestradiol arıtımı üzerindeki etkisi, literatürde yararlanarak şöyle açıklanabilir. Hidroksil içeren aromatik zincirli doğal hormonlar (β -estradiol ve estron) ve sentetik hormonlar (17 α -etinilestradiol) bir aerobik reaktörde amonyak monooksijenaz bakterilerinin ko-oksidasyon işlemiyle biyolojik olarak parçalanabilir (Alvarino et al., 2014; Alvarino et al., 2018). Ancak, 17 α -etinilestradiol'ün biyolojik parçalanması doğal estrogenler olan β -estradiol ve estron'a nazaran zordur, bunun nedeni olarak hem yapısında bulunan 17 pozisyonunda ki etinil grubu hem de gideriminde oldukça etkin olan Amonyak oksitleyen bakterilerin (AOB) düşük çamur yaşlarında yeterince gelişmemelerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Aris et al., 2014; Nguyen et al., 2021; Tiedeken et al., 2017). 17 α -etinilestradiol için, çamur yaşının 20 günden fazla olmasının arıtım verimliliğinde %11'lik bir artışa neden olduğu bildirilmiştir (Lalit Goswami et al., 2018; Suárez et al., 2012).

Sonsuz çamur yaşı ve 25gün çamur yaşında işletilen pilot ölçekli anoksik-aerobik MBR ile Estron (%99,1 $\pm$ 0.1-%98,9 $\pm$ 1.1), β -estradiol (%99,7-%99,9 $\pm$ 0,1) ve 17 α -etinilestradiol (%93,2 $\pm$ 3,2-%92,5 $\pm$ 2,2) gideriminde benzer sonuçlar bulunmuştur (Phan et al., 2016).

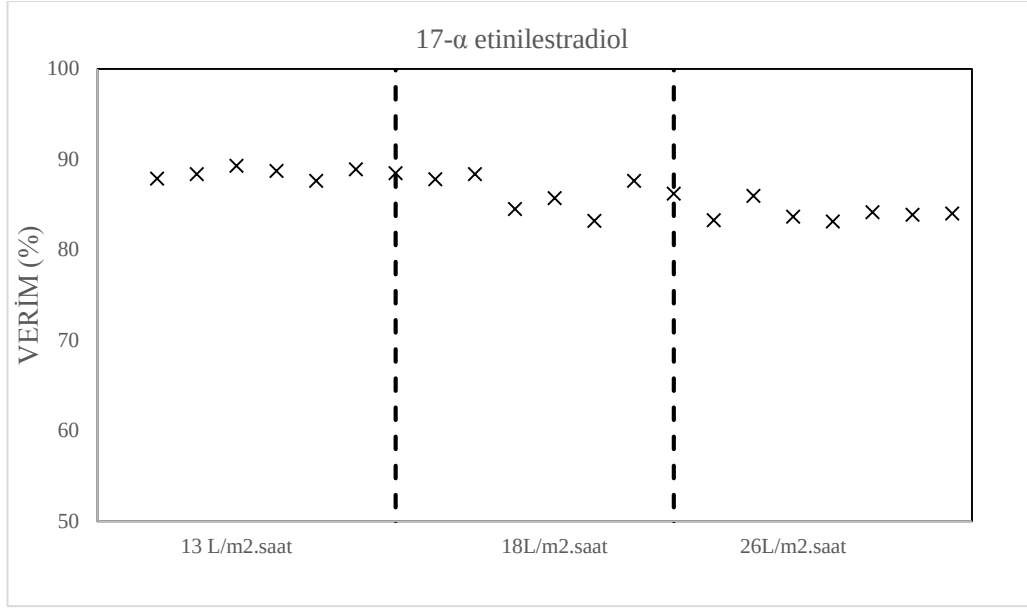
Hidrolik kalış süresinin 17 α -etinilestradiol giderimine nasıl etki ettiğini görmek için yapılan pilot ölçekli bir aktif çamur prosesinde ise, HRT'nin artışı ile (8→24saat) 17 α -etinilestradiol'ün biyolojik gideriminde (%41→%65) artış olduğu bulunmuştur (Petrie et al., 2014).



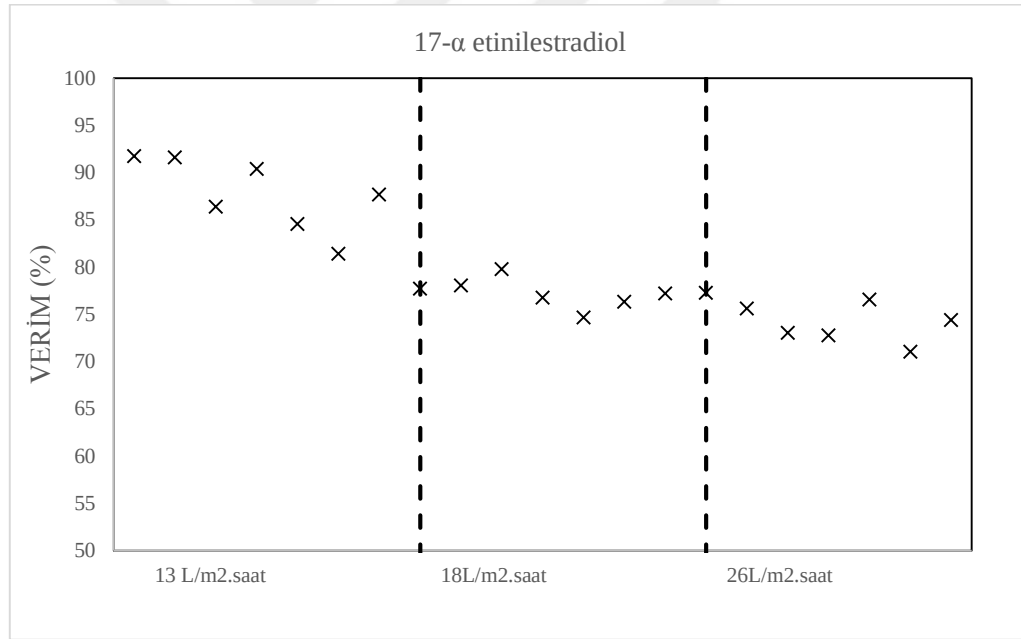
Şekil 41. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30gün)



Şekil 42. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=25 gün)

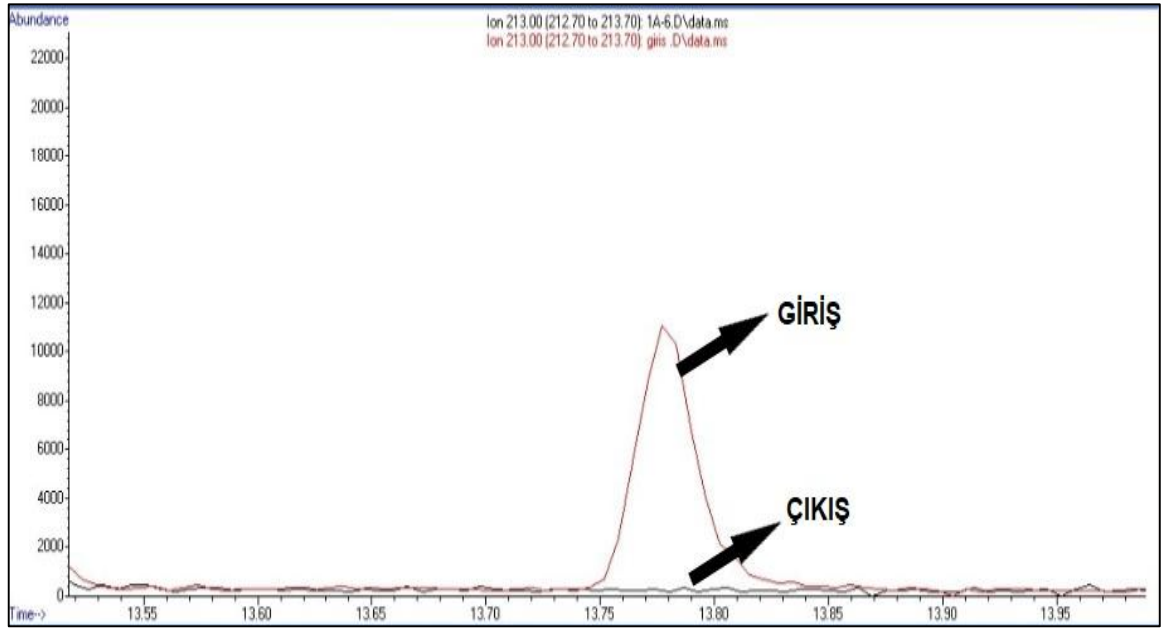


Şekil 43. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=15 gün)



Şekil 44. A/O MBR sistemde 17 α -etinilestradiol'ün 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=10 gün)

A/O MBR sistemi ile 17 α -etinilestradiol gideriminde çamur yaşı ve akının etkisi belirgin bir etkisinin olduğu elde edilen sonuçlar ile ortaya konmuştur. Şekil 45'de 17 α -etinilestradiol maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsünden görüleceği üzere 17 α -etinilestradiol A/O MBR sisteminde yüksek çamur yaşı ve düşük akı değerinde başarıyla giderilmiştir.



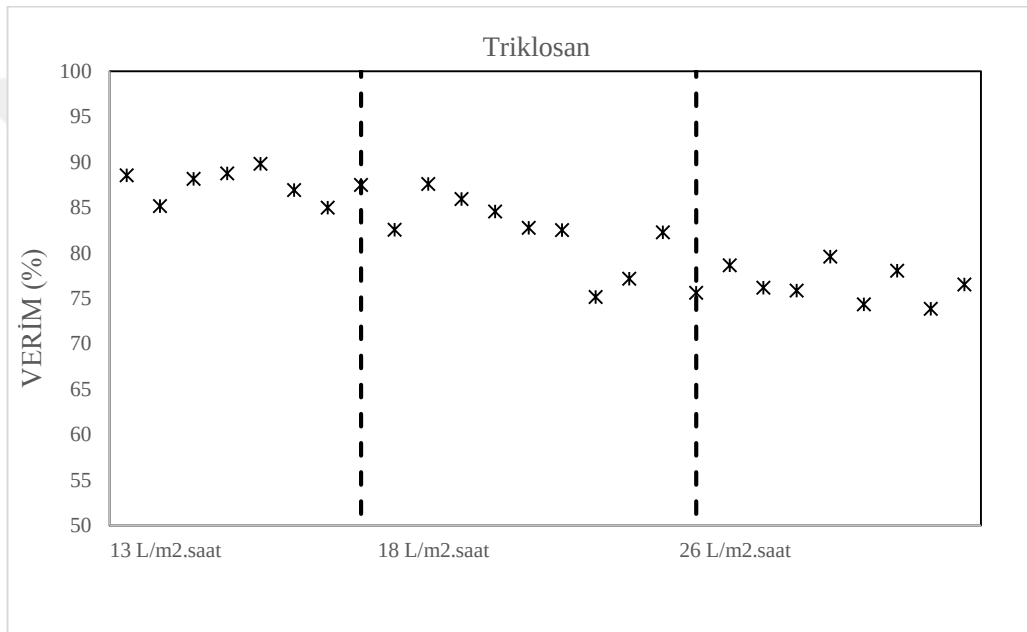
Şekil 45. A/O MBR prosesi için 17 α -etinilestradiol maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT= 30 gün, AKI= 13 L.m²/saat)

Şekil 46, 47, 48 ve 49 incelendiğinde Triklosan 3 farklı akı değerinde ve 4 farklı çamur yaşındaki giderimi verilmiştir. Triklosan'ın biyolojik parçalanması çok zor olduğu için A/O MBR sisteminde giderim verimi 30 gün çamur yaşı ve 13 L/m².saat akı değerinde yaklaşık olarak %83 bulunmuşken, çamur yaşını düşmesiyle Triklosan'ın giderim verimi de düşmüştür.

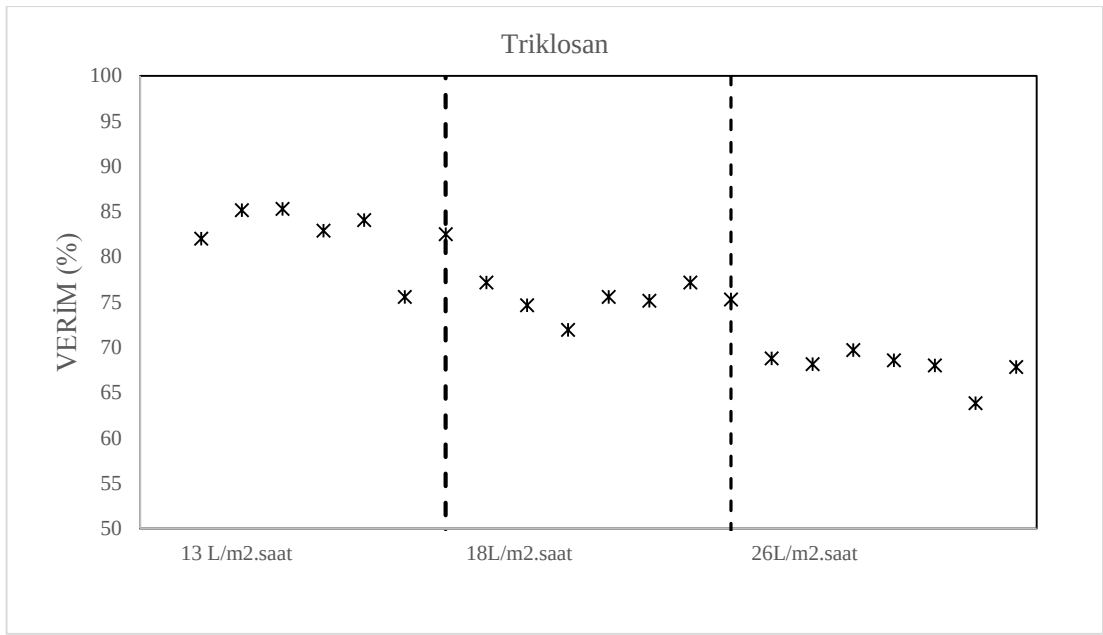
Çamur yaşı 10gün'e düşürüldüğünde aynı akı değerinde (13 L/m².saat) giderim verimi %64 seviyelerine kadar düşmüştür ve akı değeri artırıldığında (13 L/m².saat → 26 L/m².saat) ise giderim verimi %52 seviyelerine kadar düşmüştür. Biyolojik bozunma ve sorpsiyon mekanizmalarının triklosan arıtımı üzerinde oldukça etkili olduğu düşünülmektedir. MBR'ler, yüksek çamur yaşı ve MLSS ile çalıştırıldığında Triklosan gibi biyolojik olarak parçalanması zor maddelerin biyolojik bozunma potansiyelini artırmaya katkıda bulunabilir (Göbel et al., 2007), çünkü yüksek çamur yaşı ve MLSS ile biyolojik çeşitlilik ve geniş enzimatik aralık önemli ölçüde artırmayı sağlar (Chtourou et al., 2018). Öte yandan, MBR'de ki yüksek havalandırma nedeniyle oluşan daha küçük flok boyutu, Triklosan gibi hidrofobik maddelerin adsorpsiyonu için gerekli olan aktif spesifik yüzey alanlarının sayısını önemli ölçüde maksimize ederek arıtımının artırılmasında pozitif rol oynayabilir (Liu et al., 2020; Monsalvo et al., 2014; Tohidi & Cai, 2016).

Yapılan çalışmalarda, Triklosan gibi EBM'lerin biyolojik olarak parçalanmasında Amonyak Oksitleyici Bakterilerin (AOB) (*Nitrosomonas europaea* (N. europaea)) etkin olduğu bulunmuştur (Cho & Chu, 2014; Quist-Jensen et al., 2015). Düşük triklosan konsantrasyonunun (<1mg/L) nitrifikasyonu engellememesine rağmen (Chtourou et al., 2018), azalan çamur yaşı,

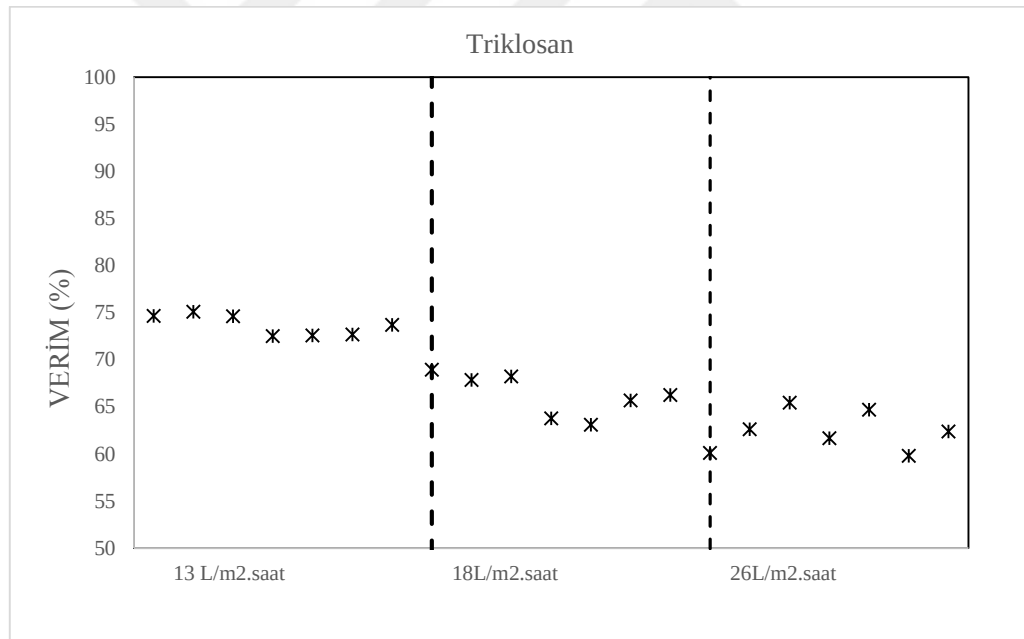
artan akı ve diğer EBM'lerin sinerjik etkisinden dolayı AOB'ler ciddi şekilde inhibe olmuş olabileceği; sonuç olarak, bu etkilerin triklosan'ın giderimindeki azalmanın nedeni olabilir. Bunlara ek olarak; diğer EBM'ler ile kıyaslandığında triklosan'ın k_{biol} sabiti oldukça düşük olduğundan MBR sisteminde elde edilen sonuçlardan gideriminin oldukça düşük olduğu net bir şekilde gözükmemektedir. Batık aerobik MBR sistemi ile triklosan'ın giderimine hidrolik kalış süresinin etkisi göstermek için yapılan bir çalışmada hidrolik kalış süresinin düşmesi (24 saat→12 saat→8 saat) giderimde belirgin bir düşüşe (%94,17→ %91,37→ %76,62) neden olmuştur (Najmi et al., 2020). Çamur yaşının triklosan'ın giderimindeki etkisini bulmak için yapılan bir diğer çalışmada ise üç farklı çamur yaşında (sonsuz→30gün→15gün) farklı giderim verimleri (%91,26→%90,27→%79,18) elde edilmiştir (Prasertkulsak et al., 2019).



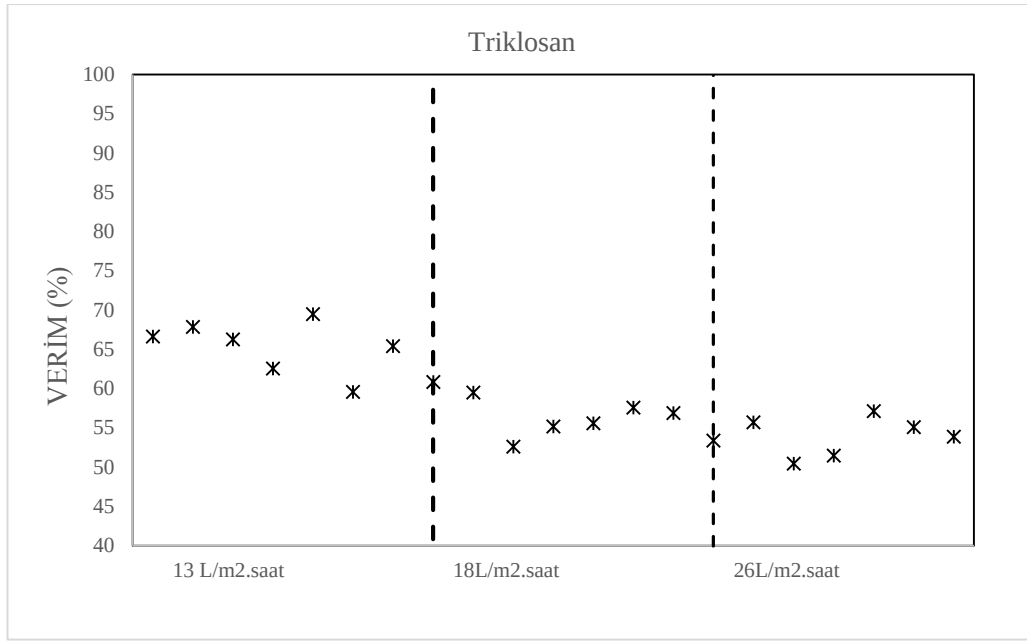
Şekil 46. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 30 gün)



Şekil 47. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 25 gün)

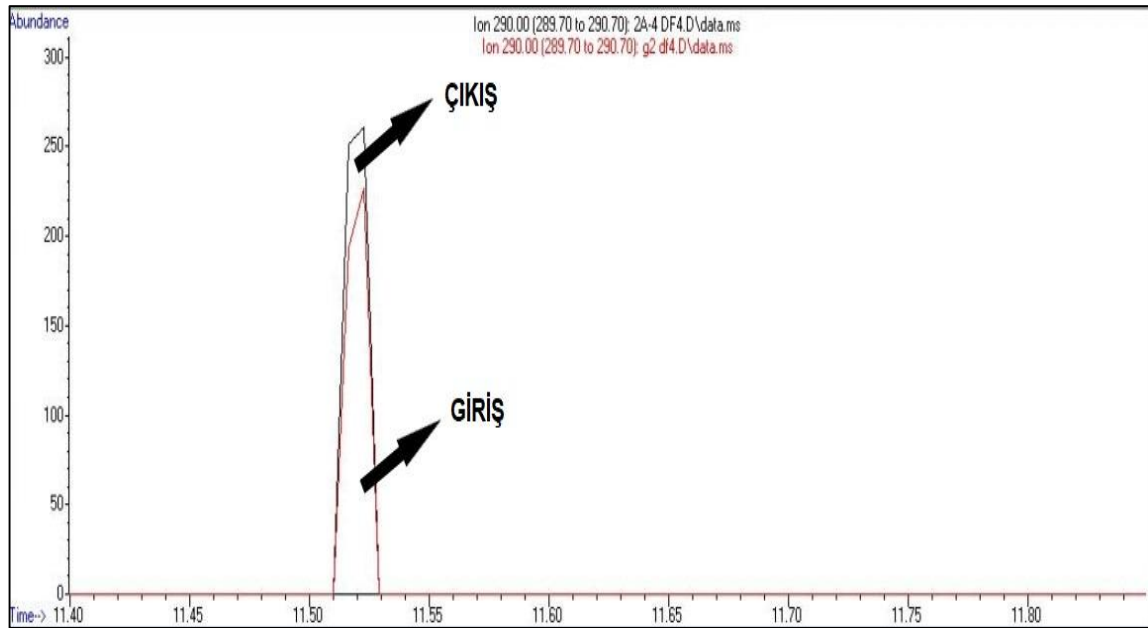


Şekil 48. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 15 gün)



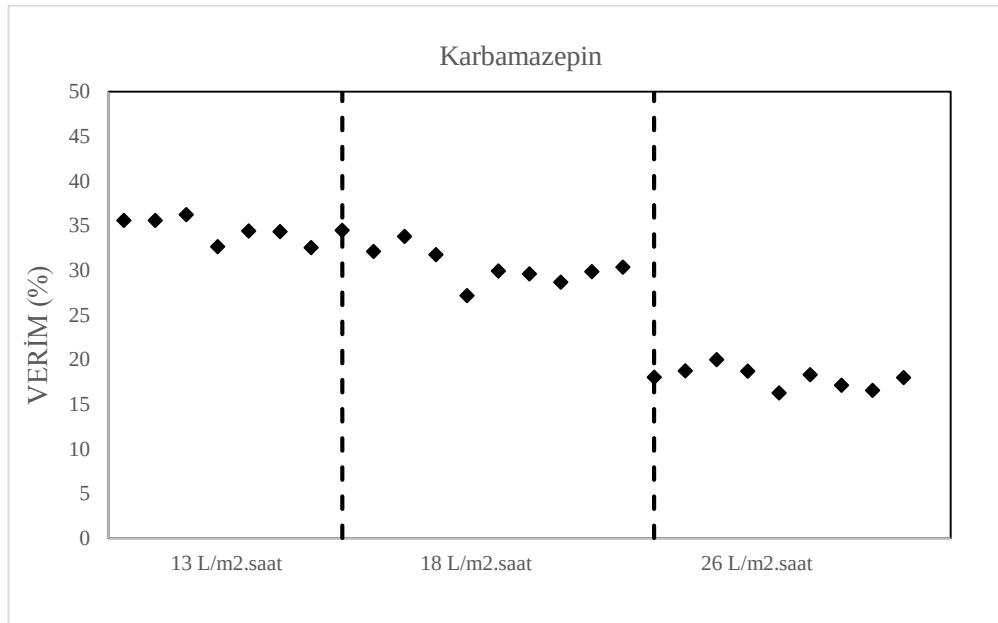
Şekil 49. A/O MBR prosesi için Triklosan'ın 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT= 10 gün)

Deneysel çalışmamızdan elde edilen sonuçlar ile literatür karşılaştırıldığında oldukça tutarlı sonuçlar elde edildiği ve triklosan'ın gideriminde çamur yaşı ve akının etkisinin olduğu net bir şekilde gözükmemektedir Şekil 50 incelendiğinde triklosan'a ait kromatogramlardan görüldüğü üzere çıkış suyunda varlığı söz konusu olduğu için MBR sisteminde giderimi tam olarak olmamıştır. Giriş kromatogramının çıkış kromatogramından düşük olmasının sebebi, analiz öncesi giriş numunesinde seyreltme işlemi yapılmasıdır.

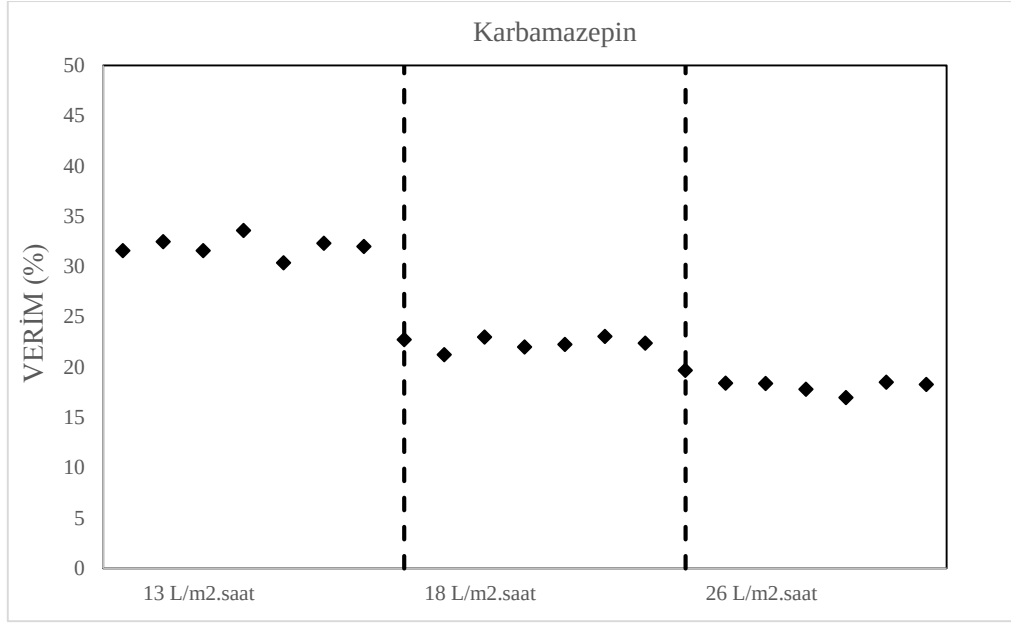


Şekil 50. A/O MBR prosesi için Triklosan maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü.

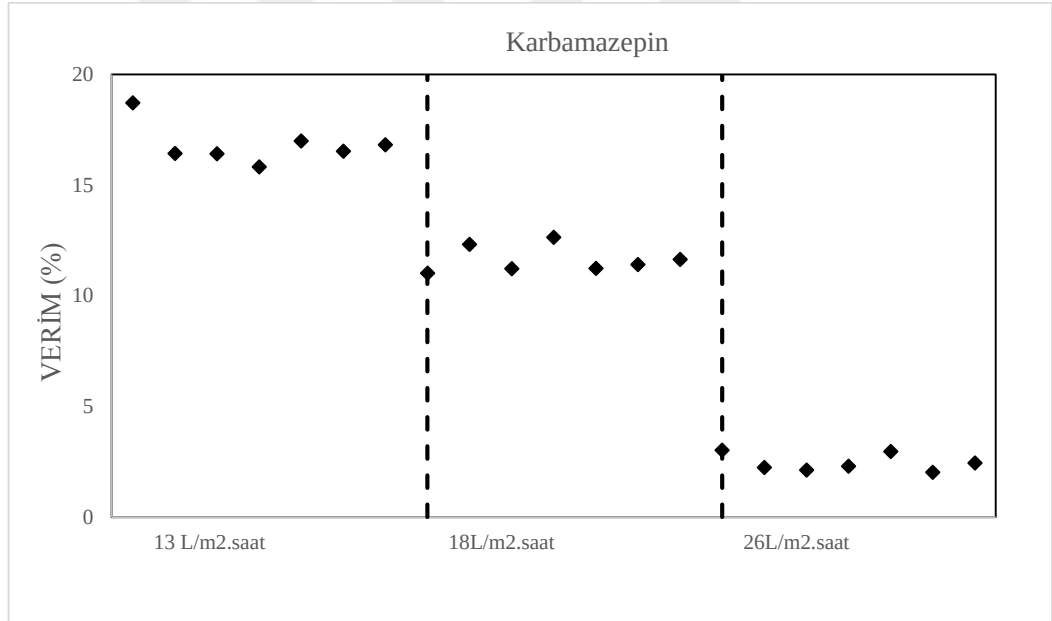
Giderim ile ilgili tüm şekillerde görüldüğü gibi, seçilen tüm EBM'ler uzun çamur yaşında (30gün) ve düşük akıda (13 L/m².saat) yüksek giderim sağlansada, karbamazepin'in biyolojik dönüşüme karşı yüksek direnci ve yapısında elektron çeken amid (–CONH₂) grupların bulunmasında dolayı giderim verimi %37±5'te kalmıştır. Çamur yaşı düştüğünde (30gün→10gün) çalışılan 13 L/m².saat, 18 L/m².saat ve 26 L/m².saat akı değerlerinde giderim verimleri sırasıyla %2, %1,7 ve %1 olarak bulunmuştur. A/O MBR sistemi ile karbamazepin'in giderimi tam olarak sağlanamamıştır. Biyolojik giderimi zor olan refrakter karbamezapin için literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Çalışmalarda karbamazepin'in giderimi tam olarak yapılamamıştır. Örneğin; Suarez et al., (2010) ve Chtourou et al., (2018) tarafından yapılan çalışmalarda, farklı ORP şartları altında nitrifikasyon ve denitrifikasyon proseslerini içeren MBR sisteminde, karbamazepin'in uzaklaştırma verimliliğinin sırasıyla %25 ve %36,2 ± 6,8 olduğu bulunmuştur. Phan et al., (2016) yapmış olduğu diğer bir çalışmada ise 25 gün çamur yaşından sonsuz çamur yaşına değişen uzun çamur yaşlarında anoksik reaktör ile maksimum %38,9 giderim verimi elde etmiştir. Literatürden de görüleceği üzere aynı maddenin farklı veya aynı tür reaktörlerde değişik arıtım oranlarında arıtıldığı gözükmemektedir. Bunun nedeni maddenin fizikokimyasal özelliği, mikroorganizmanın türü ve reaktörün işletme parametrelerinin etkisi ile açıklanabilir. Yaptığımız çalışma, çamur yaşı ve akının karbamazepin giderimi için önemli işletme parametreleri olduğunu göstermiştir. A/O MBR işlemi için karbamazepin'in giriş ve çıkış kromatogramlarının görüntüsü Şekil 55'de gösterilmektedir.



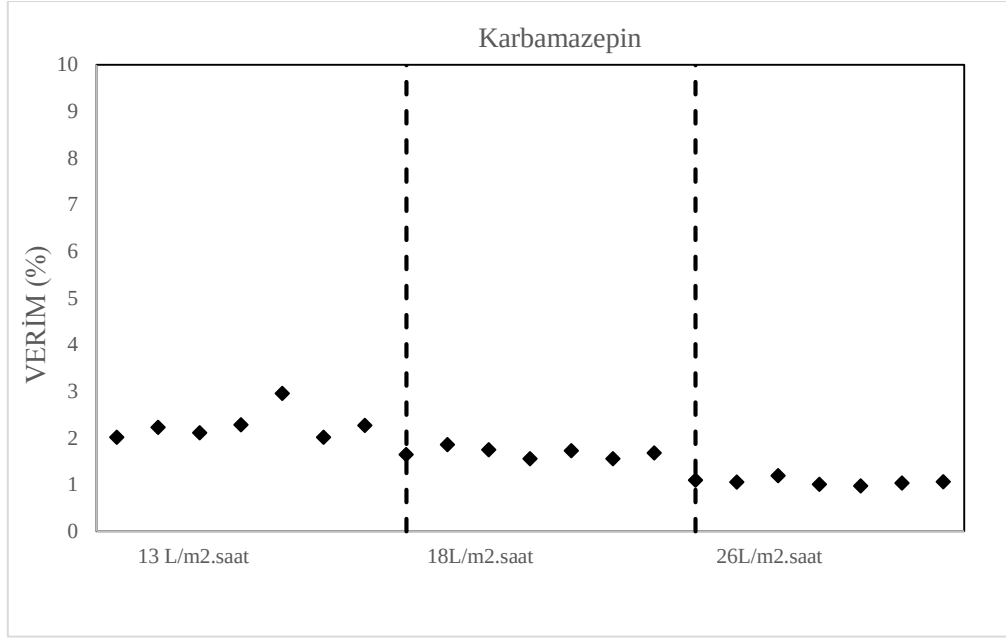
Şekil 51. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=30 gün)



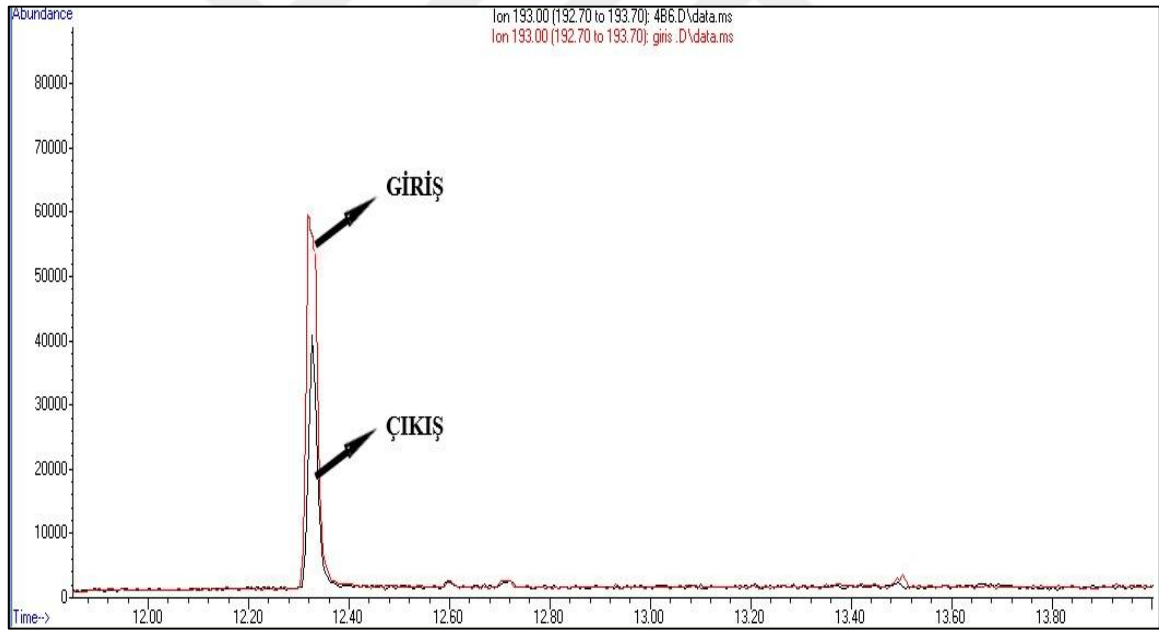
Şekil 52. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=25 gün)



Şekil 53. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=15 gün)



Şekil 54. A/O MBR prosesi için karbamazepin'in 3 farklı akı değerindeki giderim verimi (SRT=10 gün)

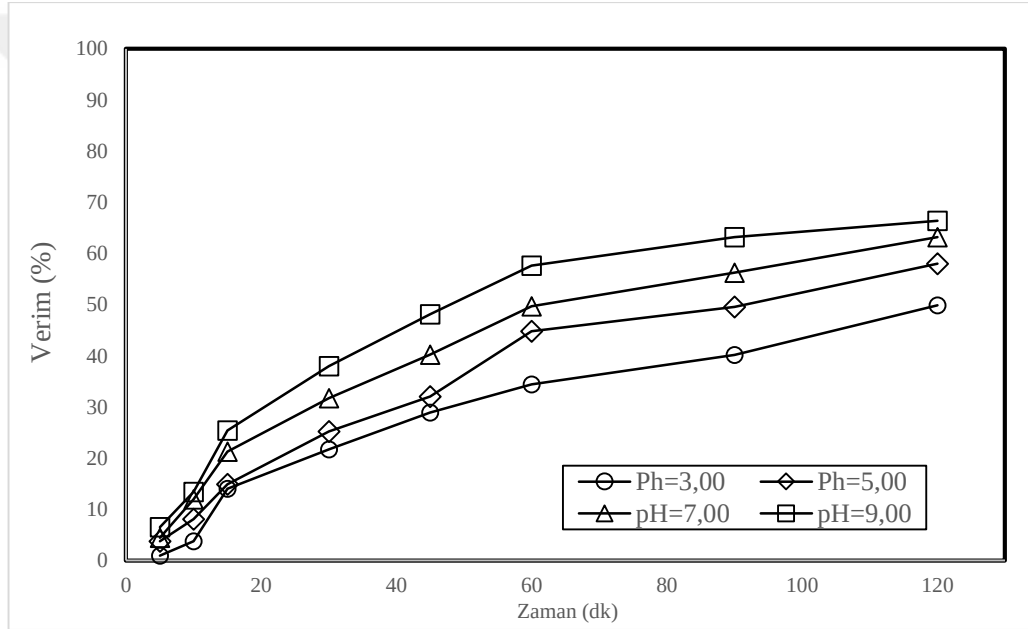


Şekil 55. A/O MBR prosesi için karbamazepin maddesine ait giriş ve çıkış kromatogramlarının üst üste çakıştırılmış ekran görüntüsü (SRT= 30 Gün, Akı= 26 L/m².saat)

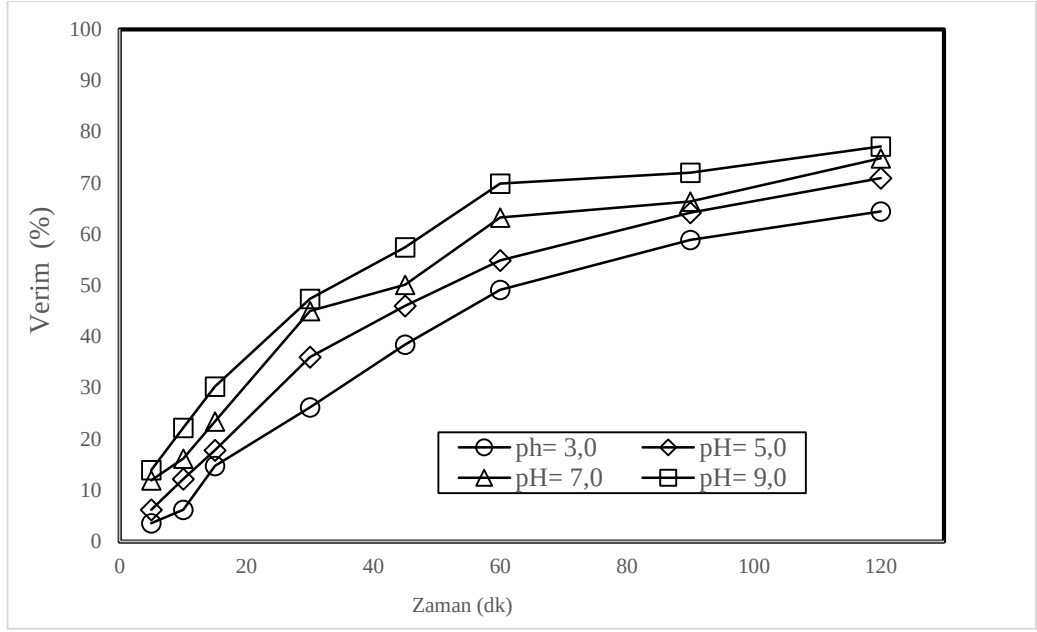
A/O MBR sistemi seçilen EBM'lerin bazıları çıkış suyunda tespit edilemezken bazılarının A/O MBR sistemi ile giderimi tam olarak sağlanamamıştır. A/O MBR ile tam olarak giderilemeyen EBM'lerin bu sisteme entegre edilecek EOP sistemi ile giderilmesi için çıkış suları EOP sistemine verilmiştir.

EOP sisteminin KOİ giderim sonuçları

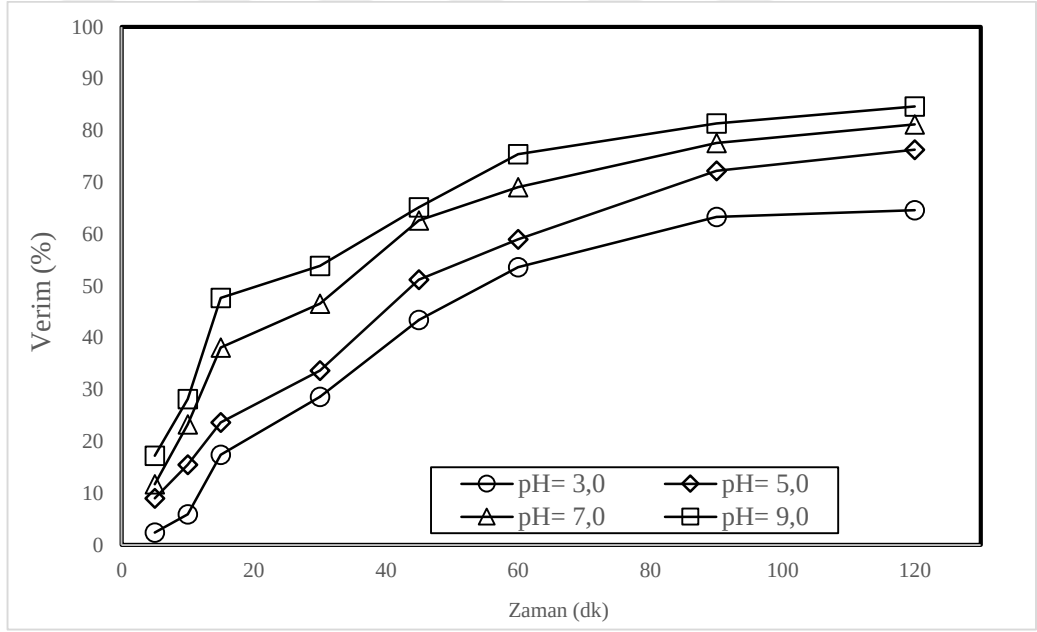
Reaktörden 5, 10, 15, 30, 45, 60, 90 ve 120. dakikada numuneler alınarak KOİ giderim verimliliğini hesaplayabilmek için analizler yapılmıştır. Atık suya ilave edilen EBM'ler ve çözücü olarak kullandığımız metanol atık suyumuzun KOİ'sini yükseltmiştir. Yapılan deneylerde ilk 15 dakikada KOİ'nin çok fazla değişmediği Şekil 56, 57 ve 58'görülmektedir. 15.dakikadan sonra KOİ gideriminde artış meydana gelmiş ve akım şiddeti, pH ve akış hızına bağlı olarak ($I=20\text{ A}$, $\text{pH}=9.00$, $Q=12\text{ mL/dk}$) giderim verimi yaklaşık %85-90 seviyelerine kadar çıktığı Şekil 58'de görülmektedir. Buda bize atıksu içerisinde bulunan EBM'lerin zamanla parçalandığıyla ilgili bir ipucu vermektedir. Ayrıca en iyi KOİ giderim veriminin elde edildiği 20A akım şiddetinde yapılan deneysel çalışmalarda oluşan ara ürünlerin pH düşürdüğü Şekil 59'da gösterilmiştir.



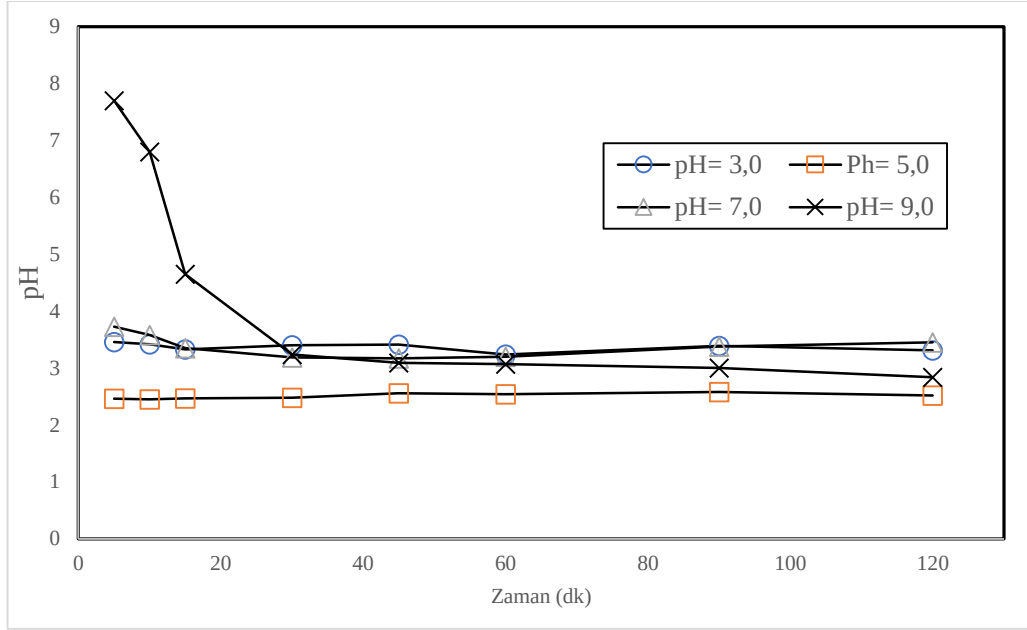
Şekil 56. 10A akım şiddetinde KOİ'nin değişimi



Şekil 57. 15A akım şiddetinde KOİ'nin değişimi



Şekil 58. 20A akım şiddetinde KOİ'nin değişimi



Şekil 59. 20A akım şiddetinde pH'ların değişimi

KOI gideriminin güçlü bazik koşullarda değil asidik koşullarda elde edildiği görülmektedir. Elektrooksidasyon işleminin ilk 15 dakikası sonunda pH değeri tüm çalışmalarda 2,5-4,0 aralığında olduğu Şekil 59'da net bir biçimde gözükmemektedir. Asidik koşullar, tüm başlangıç pH değerleri için reaksiyonun ilk 10 dakikasından sonra oluşmaya başlamış ve reaksiyon süresinin sonuna kadar devam etmiştir. Başlangıç pH değerinden ziyade sistemin giderim performansının düşük pH değerlerinde daha etkin olduğu ve arıtım veriminin 15dk'dan sonra arttığı KOİ giderim grafiklerinden görülmektedir. 120 dakika sonunda %80-85 üzerinde KOİ giderimi elde edilmesi yüksek seviyede mineralizasyon anlamına gelebilir.

Başlangıç pH değerinin artırılması için ortama ilave edilen baz ile (NaOH) ile $\cdot\text{OH}$ radikallerinin oluşumu arttırmış ve aynı zamanda reaksiyon süresi sonunda pH değerinin asidik koşullarda kalmasına neden olmuştur. Ayrıca uygulanan akım değerindeki değişim de kimyasal oksidasyonun yoğunluğunu etkilediği için önemli bir parametre olarak görülmüştür. Akımın 10A'dan 20A'ya yükseltilmesi KOİ gideriminde artışa ve pH değerinde bir azalmaya neden olmuştur.

EOP sisteminin EBM giderimi sonuçları

Box – Behnken istatistiksel deney tasarımı ve YYM metodu, üç bağımsız değişkenin yanıt fonksiyonları üzerindeki etkilerini araştırmak ve EBM giderim yüzdesini maksimize eden zaman ve güç tüketimini en aza indiren pH (A), akım (B) ve akış hızı (C) değişkenleri arasından optimal koşulları belirlemek için kullanılmıştır. Bağımsız faktörler ve kodlanmış değerler Tablo 11’de verilmiştir.

Tablo 11. Bağımsız faktörler ve kodlanmış değerler

Faktörler	Aralık ve Değerler		
Kodlanmış seviye	-1	0	+1
pH	3,00	6,00	9,00
Akım şiddeti (A)	10	15	20
Akış hızı (mL/dk)	8	12	16

Bağımsız değişkenler seçildikten sonra, 3 merkez noktadan oluşan 15 deney içeren bir deneysel tasarım matrisi oluşturulmuştur. Sistem davranışını açıklayan denklem aşağıda verilmiştir (7) (Sharma & Simsek, 2020).

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_{ii}^2 + \sum \beta_{ij} X_{ij} + \varepsilon \quad (7)$$

Burada; Y (bağımlı değişken (EBM % giderim verimi)) sistemin yanıtı, β_0 sabit terimi, β_i lineer etkiyi, β_{ii} kuadratik etkiyi, β_{ij} faktörler arası etkileşimi temsil etmektedir. ε ise deneylerle veya rastgele hatalarla ilişkilidir. $x_1, x_2, \dots, x_k$, cevabı etkileyen kodlanmış bağımsız değişkenlerdir. Tablo 12’de programın çalıştırılmasından elde edilen varyans analizi (ANOVA) verilmiştir

Tablo 12. Varyans analizi

Değişim kaynağı	Kareler toplamı	Serbestlik değeri	Kareler ortalaması	F-değeri	p-değeri Prob> F	
Model	1875,762	4	468,9407	532,85581	<0,0001	Önemli
A-pH	1657,728	1	1657,7282	1883,6711	<0,0001	
B-Akım şiddeti	171,9585	1	171,958	195,39589	<0,0001	
C-Akış hızı	7,62451	1	7,6245	8,6637088	0,0147	
A ²	38,4516	1	38,4516298	43,692462	<0,0001	
Hata	0,231075	2	0,115538			
Uyum eksikliği	8,569443	8	1,07118036	9,2712705	0,101	Önemsiz
R ²	0,9884					

“Model F değeri” (532,86) modelin önemli olduğunu gösterir. Gürültü nedeniyle bu kadar büyük bir "Model F-Değeri" nin oluşma ihtimali yalnızca %0,01'dir. 0,05'den küçük "Prob> F" değerleri, model terimlerinin anlamlı olduğunu gösterir. 9,27'lik "Uyum Eksikliği F değeri", Uyum Eksikliğinin hataya göre önemli olmadığını gösterir. Bu kadar büyük bir "Uyum Eksikliği F değeri" nin oluşma ihtimali %10,10'dur. Yüksek R² değeri (0.988) ise deneysel verilerin model sonucu tahmin edilen veriler arasında iyi bir uyum olduğunu ortaya koymaktadır. Uyum eksikliği, modelin faktörler ve cevap arasındaki ilişkiyi yeterince açıklayamamasını gösteren bir parametredir (Faravelli, 1989). Uygun olmayan anlamlılık (> 0.05), modelin istatistiksel olarak anlamlı olduğunu ve başka deneyler için geçerli olduğunu kanıtlamıştır.

Triklosan maddesinin temsili olarak kullanıldığı deneysel tasarım sonucu oluşturulan model denklem aşağıda verilmiştir (8):

$$Y = 89,66 - 0,519A + 0,927B - 0,244C - 0,359A^2 \quad (8)$$

Eşitlik 2'ye göre pH, akım şiddeti ve akış hızı değişkenlerinin lineer etkisi ve pH değişkeninin kuadratik etkisi yanıt üzerinde anlamlı etkiye sahiptir. pH, akım şiddetinin sistemin verimi üzerinde belirgin etkisi akış hızının etkisinden daha büyük ve etkindir. Yüzey yanıt grafikleri (YYM), bağımsız değişkenlerin ve değişkenler arası etkileşimlerin bağımlı değişken olarak yanıt değeri üzerindeki etkilerini göstermek için oluşturulmuştur. Arıtım verimi pH'da ki azalma ve akım şiddetinin artmasıyla artarken, akış hızının artmasıyla azalma göstermiştir. Elde edilen kuadratik modele göre optimum arıtım koşulları pH=3.0, I= 15 A ve Q= 12 mL/dak olarak belirlenmiştir.

Elektrooksidasyon prosesinin EBM gideriminde etkin bir proses olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmıştır. Atık suya eklenen karbamazepin, metilparaben, etilparaben, tonalid, galaksolid ve bisfenol-A tüm deneysel çalışmalarda çıkış suyunda tespit edilememiştir. Bu maddelerin EOP sistemi ile gideriminde incelenen pH, akım şiddeti ve akış hızının etkileri madde gideriminin belirtilen deneysel şartlarda tam arıtımla sonuçlandığından tespit edilememiştir. Giderim verimi hesaplanması, çıkış sularında tespit edilemedikleri için tespit değeri (LOD) çıkış konsantrasyonunun yerine kullanılarak yapılmıştır. Bu maddelerin hem giriş konsantrasyonlarının farklı olması hem de LOD değerlerinin farklı olmasından dolayı hesaplama sonunda farklı verim elde edilmiş gibi gözükmemektedir. Oysa ki bu maddeler çıkış sularında tespit edilmediklerinden tam bir giderim elde edilmiş denilebilir. Ayrıca, KOİ üzerinden verimin %85-90 seviyelerinde olması ve çıkış suyunda bu maddelerin LOD değerlerinin altında olması tam bir mineralizasyon olarak yorumlanabilir.

EBM'lerin değişik anot malzemesi kullanılarak ve farklı çalışma koşullarında elektrooksidasyon prosesi ile giderimiyle ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur. Örneğin; García-Espinoza et al., (2015) Ti/PbO₂ silindirik elek anot ile yaptıkları deneyde pH ve akım şiddetinin giderimde etkin parametreler olmadığını ve artan reaksiyon süresine bağlı olarak karbamezapin ve KOİ gideriminin sırasıyla %83,90±0,8 ve %32,38 ± 1,0 bulmuşlardır. García-Espinoza et al., (2018) yaptıkları diğer bir çalışmada ise karbamazepin'in EOP sistemi ile arıtımında akım şiddetinin ve reaksiyon süresinin giderimde etkin parametreler olduğunu tespit etmişlerdir. Karbamazepin'in bozunmasının (hidroksilasyon reaksiyonları ve baę kopması) üretilen aktif oksidant türleri ile olduğunu ve giderim veriminin %88,70 ± 0,35 seviyelerinde olduğunu tespit etmişlerdir.

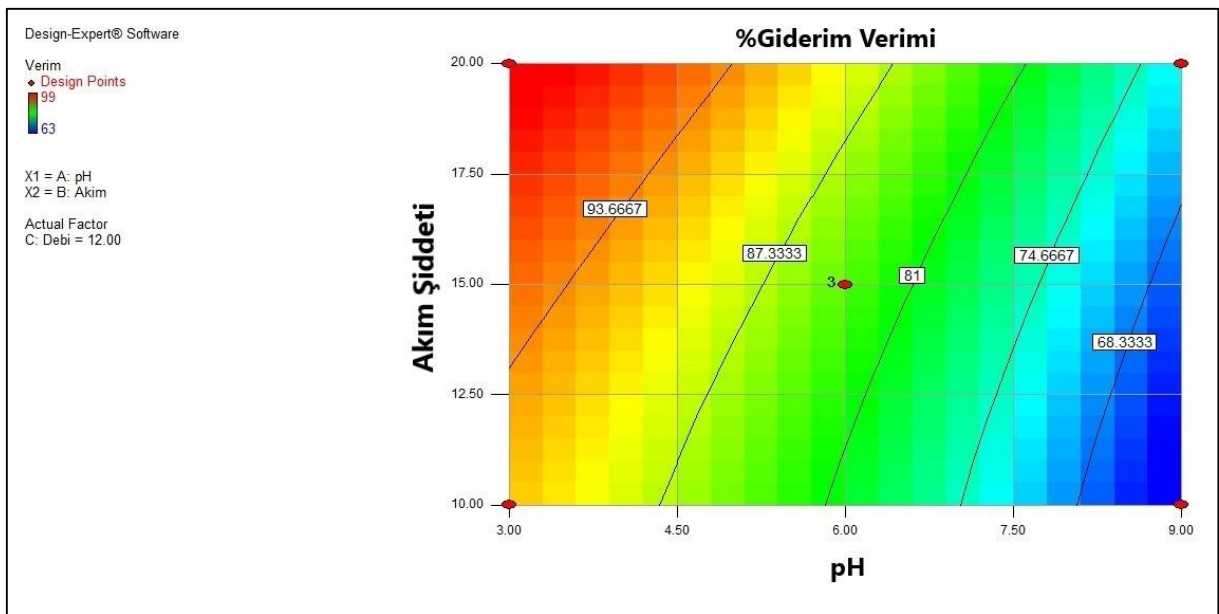
Dionisio et al., (2020) Ti/Ru_{0,3}Ti_{0,7}O₂'nin anot ve katot olarak Ti plakası kullanıldığı bir çalışmada düşük pH değerinde metilparaben'in gideriminde akım yoğunluğunun etkisini çalışmışlar (5 mA/cm² ve 10 mA/cm²) ve giderme işleminin kütle transferi ile sınırlı olduğundan her iki akım yoğunluğunda aynı giderim verimi elde etmişler. Bu sınırlamanın; Cl⁻ iyonlarının anot yüzeyine taşınmasının, oksidantların üretimini kontrol edilmesinin, oluşan oksidantların anottan çözeltiye/çözeltiden anota taşınmasının bir sonucu olabileceği düşünölmektedir (Cañizares et al., 2004). Kirleticilerin oksidasyonu için aktif klor miktarının az olduğu durumlarda artan akım şiddetinin dolaylı oksidasyon ile giderim verimliliğini çok fazla artırmadığı literatürde yapılan çalışmalarda mevcuttur (Majumder et al., 2019; Murugananthan et al., 2011).

Zhao et al., (2016) tarafından sentetik misk kokusu olan tonalid ve galaksolid ile benzer yapıda olan keton'un Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ elektrotlarıyla giderimi çalışmalarında; 120 dak. reaksiyon süresinde pH= 3.0'da akım yoğunluğu arttırıldığında (10 mA/cm²→40 mA/cm²) giderim veriminin (%72,05→%96,04) önemli ölçüde arttığını ve bununla birlikte akım şiddetinin 40 mA/cm²'den yüksek olduğunda ise oksijen oluşumu, su elektrolizi ve oksidant üretimini bozunması gibi bazı istenmeyen yan reaksiyonların oluşmasından dolayı giderim veriminin düştüğünü bulmuşlardır. Pereira et al., (2012) bisfenol-A'nın 30 mA/cm² akım yoğunluğunda bor kaplı elmas ile oksidasyonunun pratik olarak çözelti pH'sından (pH=2,00-11,00) bağımsız olduğunu bildirmişlerdir. Bu maddelerin EOP sistemi ile giderilmesindeki ana mekanizmanın destek elektrot kullanmadıklarından doğrudan oksidasyon ve üretilen *OH radikalleri gerçekleştiğini bulmuşlardır. Aynı zamanda yaptıkları çalışmada bisfenol-A gideriminde akım şiddetinin bir etkisinin olmadığını ve enerji tasarrufu ve akım verimliliği açısından düşük akım şiddetinin giderimde tercih edildiğini belirtmişlerdir.

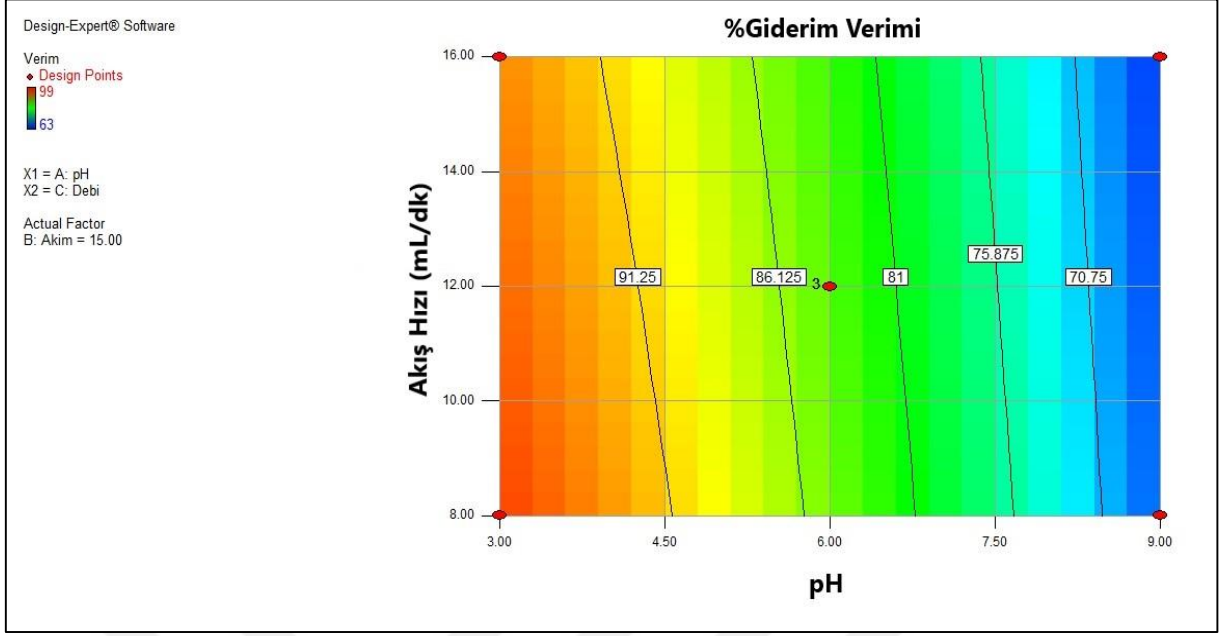
Düşen pH değerlerine ve yüksek akım şiddetine bağlı olarak 17 α -Etinilestradiol, β -Estradiol ve triklosan gideriminde belirgin artış olmuştur. Yapılan deneylerde 17 α -Etinilestradiol, β -Estradiol ve triklosan giderimi, deneysel koşullara bağlı olarak (pH= 3.0, I= 20 A ve Q= 12 mL/dk) sırasıyla %98, %98 ve %99 seviyelerindedir. pH'da ki artış ve akım şiddetindeki düşüş ile (pH= 9.0, I= 10 A ve Q= 12 mL/dk) giderim verimleri sırasıyla %88, %87 ve %66 seviyelerine kadar düşmüştür.

EBM'lerin EOP sistemiyle giderimi için yapılan optimizasyon çalışmasındaki son parametre ise akış hızıdır. Yapılan çalışmalarında artan akış hızına bağlı olarak 17 α -Etinilestradiol, β -Estradiol ve triklosan'ın arıtım verimliliğinin düştüğü bulunmuştur. Aynı akım şiddetinde veya pH değerinde akış hızının artmasıyla giderimde azalma meydana gelmiştir. Fakat akış hızının etkisi akım şiddeti ve pH kadar baskın değildir. Atık suyun reaktör içerisinde uzun süre kalması ile daha yüksek giderim verimi elde etmek mümkün olsa da birim elektrot yüzey alanı başına uygulanan akım şiddetinin artması ve kirleticilerin oksitlenmesi ile gerçekleşen reaksiyonlar neticesinde potansiyel farkın artması enerji tüketiminin artmasına neden olmaktadır. Bu durumda EOP ile optimum EBM giderimi elde edilebilmesi için akış hızı ve akım yoğunluğunun hem giderim veriminin yüksek olduğu değerde hem de enerji tüketiminin az olduğu değerde olması gerekmektedir.

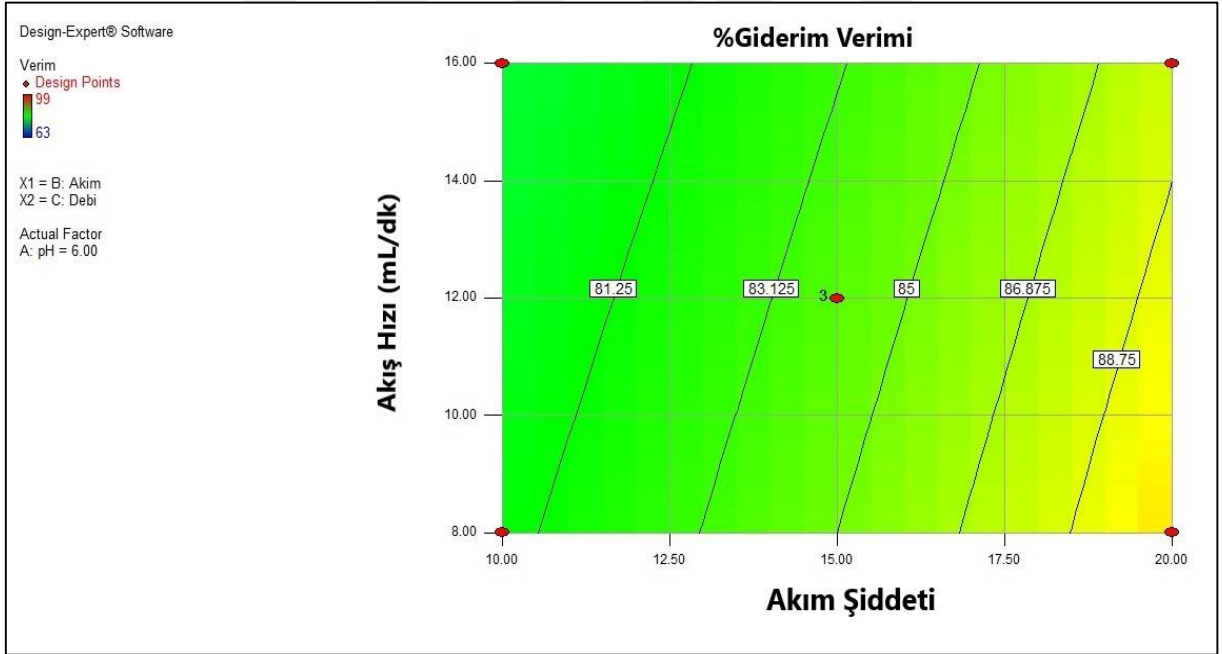
Optimizasyon için denenen pH, akım şiddeti ve akış hızı değişkenlerinin 17 α -Etinilestradiol, β -Estradiol ve triklosan giderim verimine olan etkileri Şekil 60 ile Şekil 68 arasında gösterilmiştir.



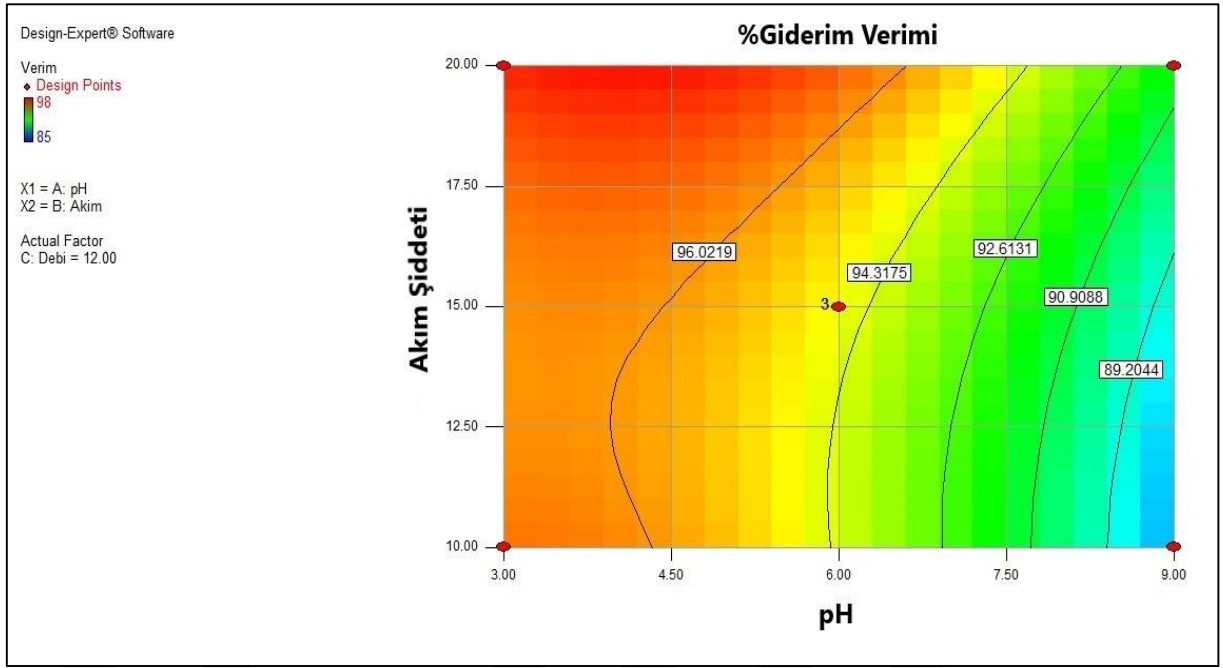
Şekil 60. pH ve akım şiddeti parametrelerinin triklosan arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



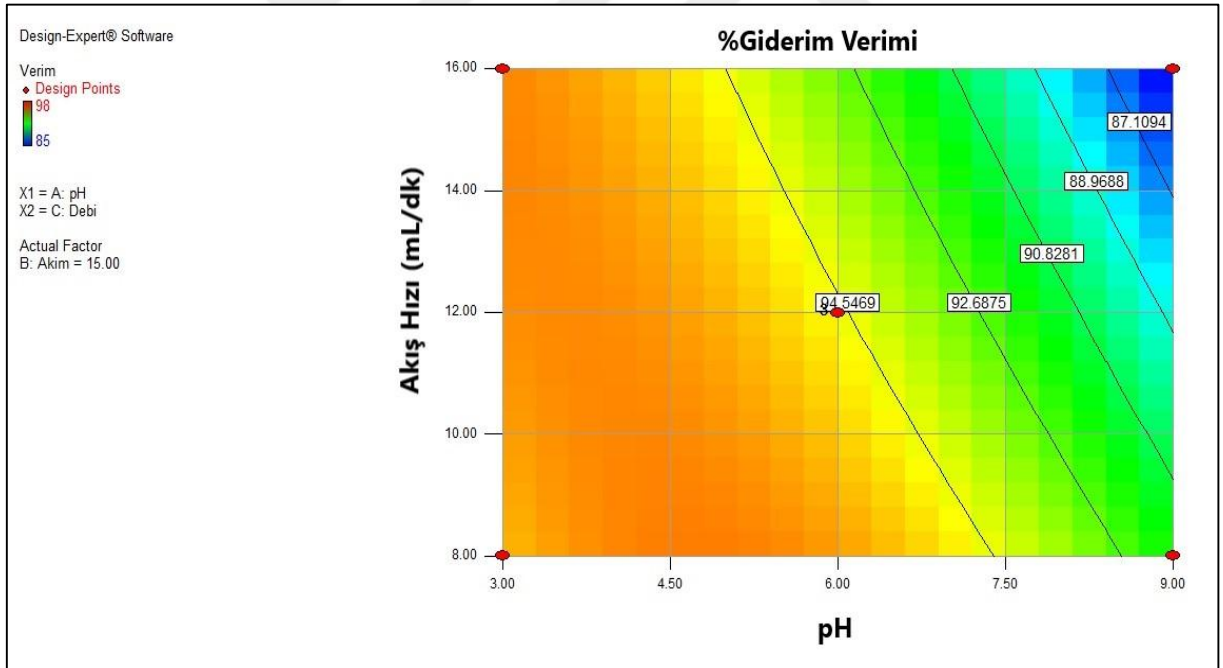
Şekil 61. pH ve akış hızı parametrelerinin triklosan arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



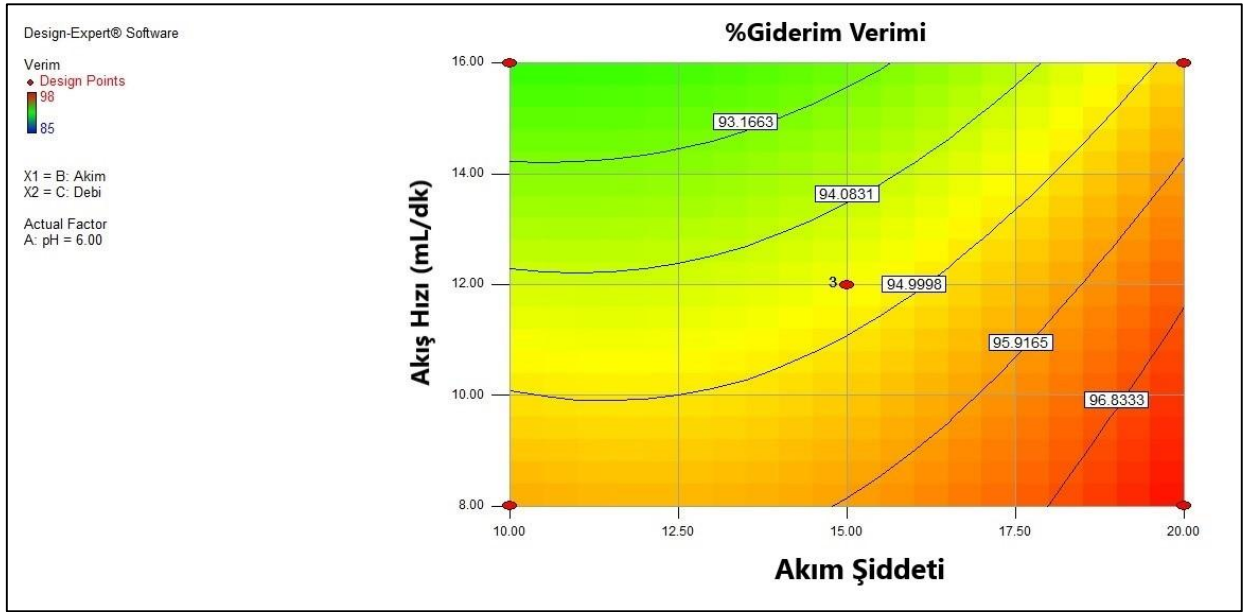
Şekil 62. Akım şiddeti ve akış hızı parametrelerinin triklosan arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



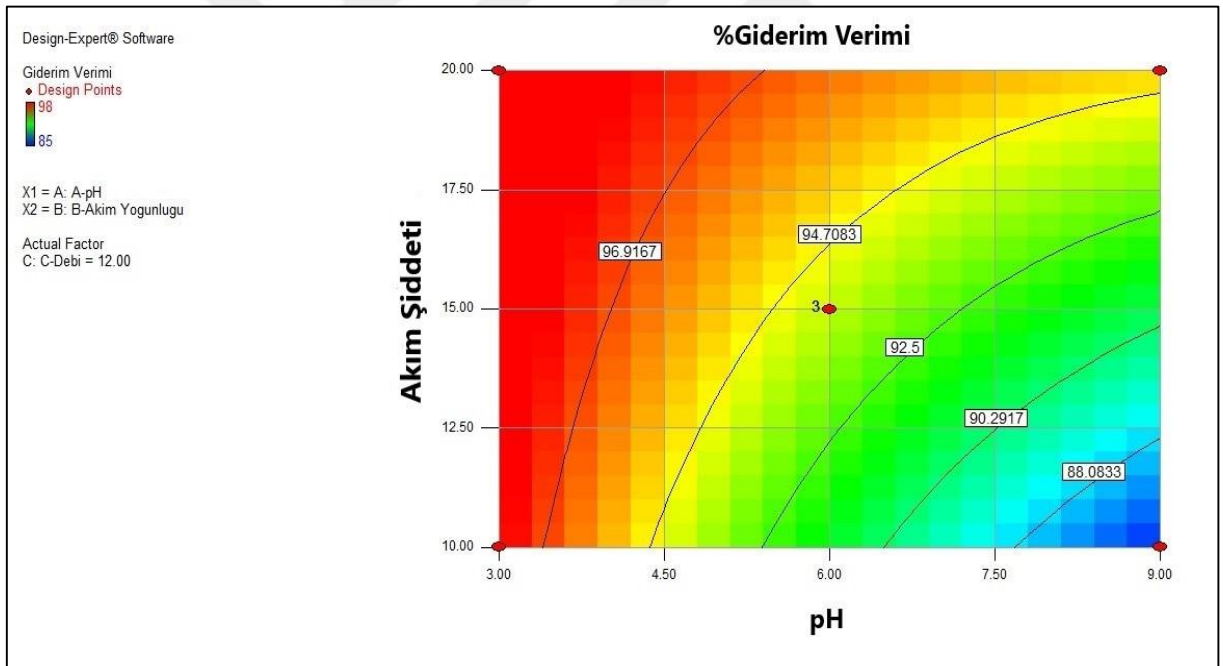
Şekil 63. Akım şiddeti ve pH parametrelerinin 17 α -etinilestradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



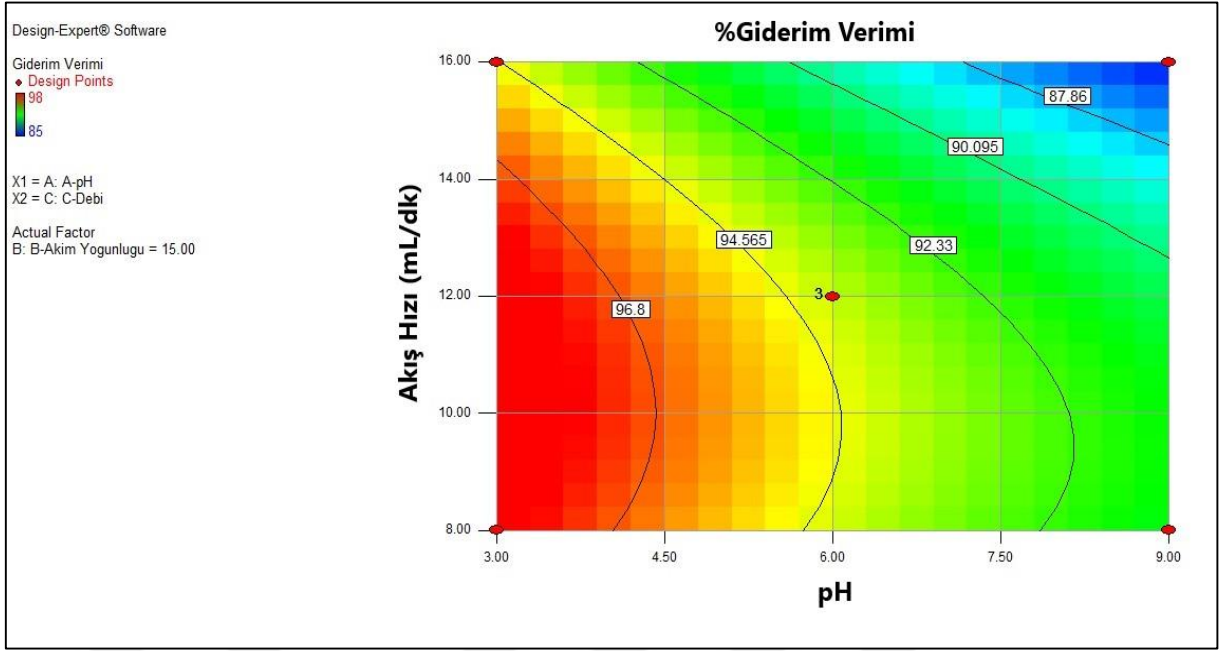
Şekil 64. Akış hızı ve pH parametrelerinin 17 α -etinilestradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



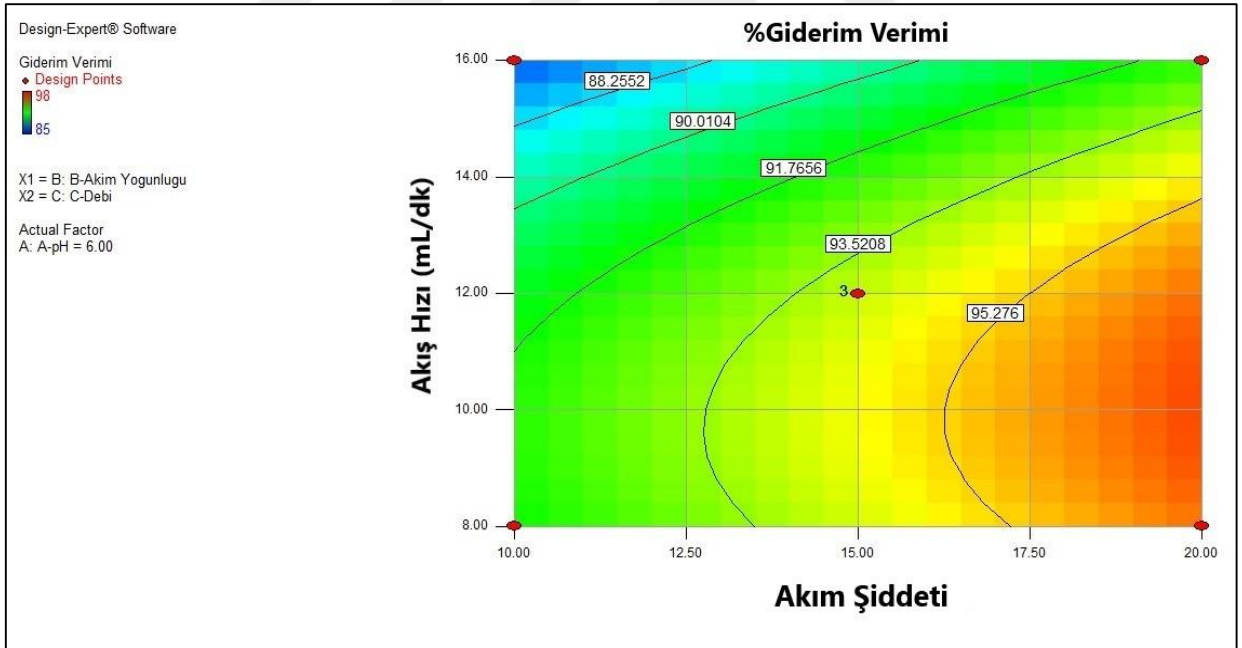
Şekil 65. Akış hızı ve akım şiddeti parametrelerinin 17 α -etinilestradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



Şekil 66. Akım şiddeti ve pH parametrelerinin β -estradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



Şekil 67. Akış hızı ve pH parametrelerinin β -estradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği



Şekil 68. Akış hızı ve akım şiddeti parametrelerinin β -estradiol arıtımı üzerindeki etkisini gösteren yüzey cevap grafiği

Grafiklerden de görüleceği üzere EOP sistemlerinde akım şiddetinin, pH ve akış hızının etkisi vardır. Bu parametrelerin sisteme olan olası etkileri literatürden faydalanılarak şu şekilde açıklanabilir.

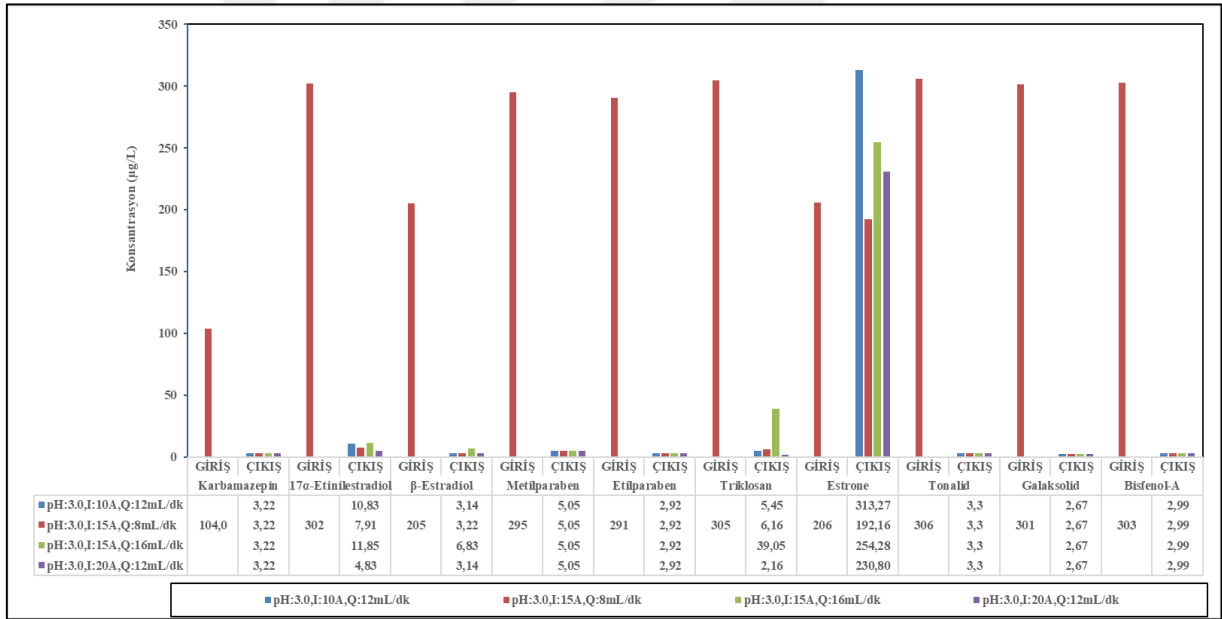
Akım şiddetinin EBM'lerin parçalanması ve KOİ giderimi üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Bunun nedeni, elektrolite bağlı olarak aktif oksijen türlerinin ($^*OH$, H_2O_2 ve O_3) ve diğer aktif oksidantların (Cl_2 , $HOCl$ ve OCl^-) aynı anda oluşmasıdır (Feki et al., 2009; Fernandes et al., 2016). Ancak, akım şiddetinin sürekli olarak arttırılması her zaman giderim verimini pozitif anlamda etkileyemeyebilir. Bazı durumlarda akım şiddeti sınırlayıcı akım şiddetini aştığında, oksijen oluşumunun aktif oksidantların oluşumunu geçtiğini ve hatta aktif oksidant türleri oluşumunun azalmasına neden olduğu görülmüştür (Seibert et al., 2020). Genellikle EOP sistemlerinde kirleticilerin tam bir mineralizasyonu elde edilebilir, yine de kirleticilerin tam mineralizasyonu için gereken süre akım şiddetindeki artış ile doğrudan ilişkili olduğu yapılan çalışmalarda bulunmuştur (Özcan & Özcan, 2018).

Genel olarak elektrolitin pH'sı çoğunlukla dolaylı oksidasyonu etkiler ve doğrudan oksidasyon ise pH'dan neredeyse hiç etkilenmez (Murugananthan et al., 2011). Alkali koşullarda oksijenin oluşumu nispeten yüksektir (alkali pH için 0.401V'a karşı asidik pH için 1.229V) (Chu et al., 2008) ve bu da kirletici molekülünün elektrot yüzeyine difüzyonunu önleyebilir (Majumder et al., 2019; Szpyrkowicz et al., 2000). pH etkisi, her bir spesifik maddenin iyonlaşma durumu ve anot yüzeyi ile olası etkileşimleriyle ilişkili karmaşık bir konu olmasına rağmen, genel olarak asidik ortamların anot yüzeyine fiziksel olarak adsorbe edilmiş $^*OH$ radikallerinin oluşumunu desteklediği kabul edilir (Enache et al., 2009; Frontistis et al., 2017). Asidik pH, etkili $^*OH$ radikal süpürücüleri olarak bilinen karbonat (CO_3^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^-) iyonlarının konsantrasyonunu azaltabilir (Anglada et al., 2011; Mandal et al., 2017) ve ayrıca alkali pH'da reaksiyon başına bir $^*OH$ tutucu görevi gören inaktif hidroperoksil (HO_2^-) anyonunun oluştuğu da belirlenmiştir (Murugananthan et al., 2011). Sonuç olarak oksidasyon reaksiyonunun hızı düşük pH değerlerinde daha yüksek olması muhtemeldir.

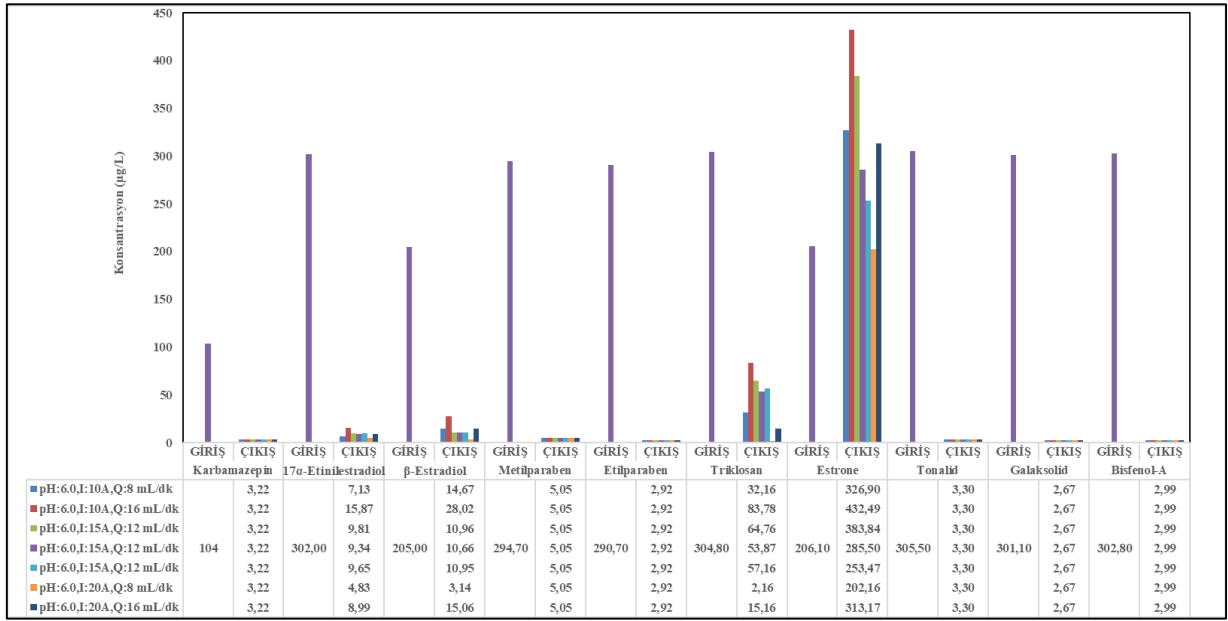
Bir EOP sisteminde kütle transfer katsayısını kontrol eden parametrelerden bir tanesi akış hızıdır (Dai et al., 2012; Mandal et al., 2017). Kütle transfer katsayısının iyileştirilmesi, çözeltilen anot yüzeyine kirletici aktarım hızının artırılmasına yardımcı olarak doğrudan ve $^*OH$ radikal aracılı oksidasyonun daha iyi bir reaksiyon hızı ile oluşmasını sağlayabilir. Elektrolit çözeltisinin akış hızı, kütle taşıma kontrollü oksidasyon reaksiyonunda büyük bir öneme sahiptir (Panizza et al., 2010). Düşük akış hızı, özellikle yüksek akım şiddeti uygulandığı zaman elektroliz sırasında çözeltinin sıcaklığında bir artışa neden olabilir ve reaktördeki çözelti

akışı, düşük akış hızında elektroliz sırasında gaz oluşumundan engellenebilir (Yavuz & Shahbazi, 2012).

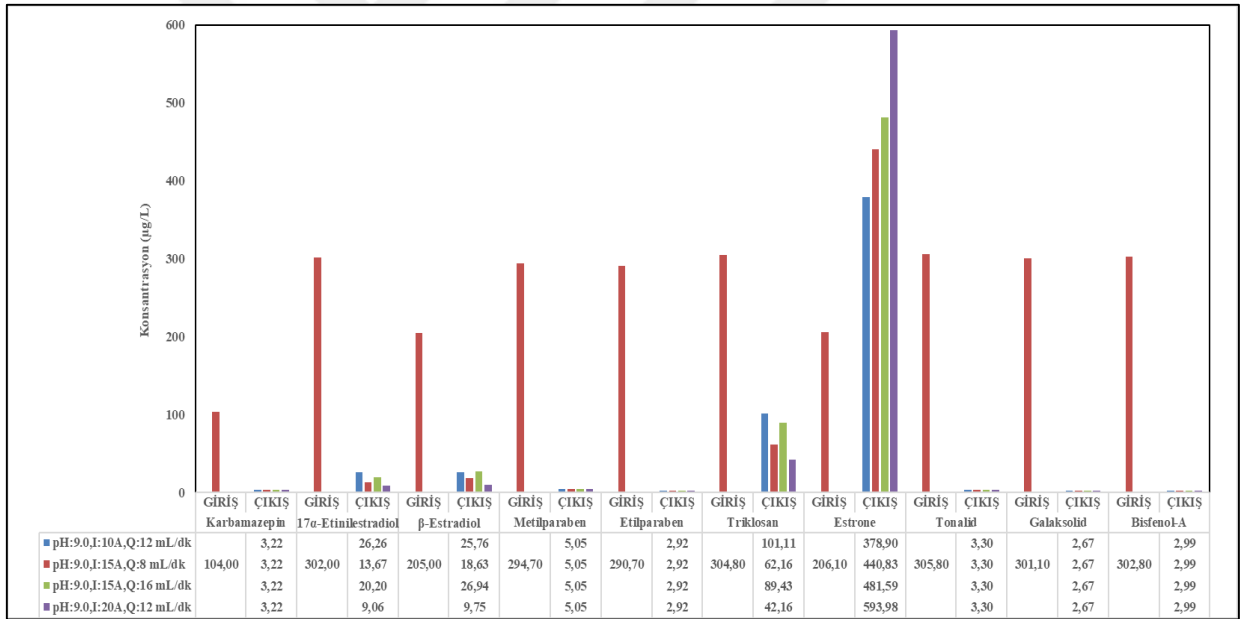
Elektrooksidasyon ile estron'un giderimi hiç yapılamamıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda arıtılmış çıkış suyunda giriş suyundan daha yüksek konsantrasyonlarda estron tespit edilmiştir. Fotoliz, biyolojik ve kimyasal bozunma gibi çeşitli işlemler EBM'lerin tam mineralizasyona sağlayabildiği gibi bazı durumlarda ara konjugatlara dönüştürebilir. β -estriol ve 17α -etinilestriol'ün konjugat olarak elimine edilirken, diğer metabolik dönüşümler meydana gelir (Pratish et al., 2020; Torres et al., 2021). Oksidasyon sırasında β -estriol ve 17α -etinilestriol'ün estrona dönüşümüyle açıklanabilir (Majumder et al., 2019). Yapılan deneysel çalışmalarda β -estriol ve 17α -etinilestriol'ün konsantrasyonları zamanla azalırken aynı zamanda estron'un konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir. Estronun giriş konsantrasyonu 188,9-211,1 $\mu\text{g/L}$ aralığında değişirken çıkış konsantrasyon yapılan tüm deneysel çalışmalar sonunda giriş değerinden yüksek çıkmıştır. Tüm EBM'lere ait giriş çıkış değerleri Şekil 69, Şekil 70 ve Şekil 71'de verilmiştir.



Şekil 69. GC-MS ile ölçülen EBM'lere ait giriş-çıkış değerleri (pH= 3.0)



Şekil 70. GC-MS ile ölçülen EBM'lere ait giriş-çıkış değerleri (pH= 6.0)



Şekil 71. GC-MS ile ölçülen EBM'lere ait giriş-çıkış değerleri (pH= 9.0)

SONUÇ

Artan sanayi, teknoloji ve şehirleşme ile birlikte sentetik ürünlerin, kişisel bakım ürünlerinin ve ilaçların kullanımı hızla artmaktadır. Bunun sonucunda da kullanılan bu maddelerin bir kısmı atık olarak verilmekte ve çevreyi kirletmektedir. Analitik kimyadaki gelişmeler sonucunda Endokrin Bozucu olarak adlandırılan bu mikrokirleticilerin analiz yöntemleri geliştirilerek bunların çevrede bulunma miktarları belirlenmektedir. Özellikle atıksu kaynaklı olan bu kirleticiler herhangi bir standart olmadığı için arıtılmadan çevreye verilmektedir. Yapılan tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar aşağıda sıra ile verilmiştir.

- ✓ Çalışmalar sırasında seçilen maddelerin analiz yöntemlerinin geliştirilmesi için GC/MS ile EBM'ler için yöntem Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Anabilim Dalı Analitik Kimya Bilim Dalı laboratuvarlarında geliştirilmiştir. Eş zamanlı olarak analiz yapılabilmesi için stok olarak hazırlanan standartlar cihazda en uygun yöntem ile Karbamazepin, 17 α -Etinilestradiol, β -Estradiol, Metilparaben, Etilparaben, Triklosan, Estron, Tonalid, Galaksolid ve Bisfenol-A maddeleri için GC/MS cihazı ile yöntem geliştirilmiştir. Geliştirilen sıvı sıvı mikroekstraksiyon yöntemi için ilk önce optimum ekstraksiyon solventi belirlenmiştir. Denemeleri yapılan kloroform, 1,2-dikloroetan, diklorometan ve karbon tetraklorür arasında kloroform olarak belirlenmiştir. Daha sonra optimum akış hızı 200 μ L belirlenmiştir. Dağıtıcı solvent olarak asetonitril (ACN), izopropil alkol (IPA), etanol (EtOH) ve metanol (MeOH) denenmiş olup en uygun olarak MeOH olduğu görülmüştür. 1.0, 2.0, 3.0 ve 4.0 mL metanol içeren dağıtıcı solvent için en optimum 1.0 mL belirlenmiştir. Çalışmalar sırasında hiçbir tuz çeşidinin kullanılmamasına karar verilmiştir. Belirlenen 10 tane analit için alıkonma zamanı 5. dakikada başlayıp 14. dakikada sonra ermektedir. Maddelerin LOD değerlerine bakıldığı zaman en düşük 1.99 μ g/L Bisfenol-A ve en yüksek 5,05 μ g/L ile metilparaben olarak belirlenmiştir. Atıksularda yapılan geri kazanım çalışmalarında bütün analitlerin %90'ın üzerinde geri kazanım görülmüştür. En yüksek geri kazanım %111 ile galaksolide ile en düşük geri kazanım ise %91 ile triklosandır.
- ✓ Yapılan arıtma çalışmaları sırasında 10 gün, 15 gün, 25 gün ve 30 gün olarak dört farklı çamur yaşı ve 13 L/m².saat, 18 L/m².saat, 26 L/m².saat olmak üzere üç farklı akıda arıtım verimleri araştırılmıştır. Elde edilen deneysel çalışma sonuçlarından Bisfenol-A, β -estradiol, Tonalid, Galaksolid, Estron ve Metilparaben'in A/O MBR sistemi çıkış suyunda tespit limitinin altında olduğu için ölçülememiş ve bu maddelerin gideriminde

akı ve çamur yaşının bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Yüksek çamur yaşı (30 gün) ve düşük akıda ($13 \text{ L/m}^2\text{.saat}$) Etilparaben, 17α -etinilestradiol ve Triklosan'ın A/O MBR sisteminde ki arıtımı sırasıyla %93, %97 ve %87 olarak bulunmuştur. Çamur yaşı 10gün'e düşürüldüğünde ve akı değeri $26 \text{ L/m}^2\text{.saat}$ değerine çıkarıldığında giderim verimleri sırasıyla %73, %77 ve %52 seviyelerine kadar düşmüştür. Karbamazepin'in ise A/O MBR sistemler ile düşük çamur yaşı (10gün) ve yüksek akı değerlerinde ($26 \text{ L/m}^2\text{.saat}$) neredeyse hiç giderilemediği tespit edilmiştir. Çamur yaşının arttırılması ve akının azaltılması giderimde pozitif etki yaratsa da karbamezapin gibi refrakter ve canlılar için toksik olan maddenin A/O MBR sistemi ile etkin bir giderimini mümkün kılmamıştır.

- ✓ Elektrooksidasyon prosesi (EOP) ile A/O MBR çıkış suyunda arıtılamamış ya da kısmen arıtılan EBM'lerin tam olarak arıtımının sağlanması araştırılmıştır. EOP sistemi ile EBM giderim yüzdesini maksimize eden zaman ve güç tüketimini en aza indiren pH (A), akım (B) ve akış hızı (C) değişkenleri arasından optimal koşulları belirlemek için kemometri optimizasyon çalışması yapılmıştır. Kemometri optimizasyon çalışmasından pH, akım şiddeti ve akış hızı değişkenlerinin lineer etkisi ve pH değişkeninin kuadratik etkisi yanıt üzerinde anlamlı etkiye sahip olduğu bulunmuştur. pH ve akım şiddetinin sistemin verimi üzerinde belirgin etkisi akış hızının etkisinden daha büyük ve etkindir. Yüzey yanıt grafikleri (YYM), bağımsız değişkenlerin ve değişkenler arası etkileşimlerin bağımlı değişken olarak yanıt değeri üzerindeki etkilerini göstermek için oluşturulmuştur. Arıtım verimi pH'da ki azalma ve akım şiddetinin artmasıyla artarken, akış hızının artmasıyla azalma göstermiştir. Elde edilen kuadratik modele göre optimum arıtım koşulları $\text{pH}=3.0$, $I=15 \text{ A}$ ve $Q=12 \text{ mL/dak}$ olarak belirlenmiştir.
- ✓ Elektrooksidasyon prosesinin EBM gideriminde etkin bir proses olduğu elde edilen sonuçlardan anlaşılmıştır. Atık suya eklenen karbamazepin, metilparaben, etilparaben, tonalid, galaksolid ve bisfenol-A tüm deneysel çalışmalarda çıkış suyunda tespit edilememiştir. Bu maddelerin EOP sistemi ile gideriminde incelenen pH, akım şiddeti ve akış hızının etkileri madde gideriminin belirtilen deneysel şartlarda tam arıtımla sonuçlandığından tespit edilememiştir. Ayrıca, KOİ üzerinden verimin %85-90 seviyelerinde olması ve çıkış suyunda bu maddelerin LOD değerlerinin altında olması tam bir mineralizasyon olarak yorumlanabilir. Düşen pH değerlerine ve yüksek akım şiddetine bağlı olarak 17α -Etinilestradiol, β -Estradiol ve triklosan gideriminde belirgin artış olmuştur.

- ✓ Yapılan deneylerde 17 α -Etinilestradiol, β -Estradiol ve triklosan giderimi, deneysel koşullara bağlı olarak (pH= 3.0, I= 20 A ve Q= 12 mL/dk) sırasıyla %98, %98 ve %99 seviyelerindedir. pH'da ki artış ve akım şiddetindeki düşüş ile (pH= 3.0, I= 10 A ve Q= 12 mL/dk giderim verimleri sırasıyla %88, %87 ve %66 seviyelerine kadar düşmüştür.
- ✓ EBM'lerin EOP sistemiyle giderimi için yapılan optimizasyon çalışmasındaki son parametre ise akış hızıdır. Yapılan çalışmalarında artan akış hızına bağlı olarak 17 α -Etinilestradiol, β -Estradiol ve triklosan'ın arıtım verimliliğinin düştüğü bulunmuştur. Aynı akım şiddetinde veya pH değerinde akış hızının artmasıyla giderimde azalma meydana gelmiştir. Fakat akış hızının etkisi akım şiddeti ve pH kadar baskın değildir.
- ✓ Elektrooksidasyon ile estron'un giderimi hiç yapılamamıştır. Yapılan deneysel çalışmalarda arıtılmış çıkış suyunda giriş suyundan daha yüksek konsantrasyonlarda estron tespit edilmiştir. Fotoliz, biyolojik ve kimyasal bozunma gibi çeşitli işlemler EBM'lerin tam mineralizasyona sağlayabildiği gibi bazı durumlarda ara konjugatlara dönüştürebilir. β -estriol ve 17 α -etinilestriol'ün konjugat olarak elimine edilirken, diğer metabolik dönüşümler meydana gelir (Pratish et al., 2020; Torres et al., 2021). Oksidasyon sırasında β -estriol ve 17 α -etinilestriol'ün estrona dönüşümüyle açıklanabilir (Majumder et al., 2019). Yapılan deneysel çalışmalarda β -estriol ve 17 α -etinilestriol'ün konsantrasyonları zamanla azalırken aynı zamanda estron'un konsantrasyonunun arttığı tespit edilmiştir.

Geliştirilen hibrit proses ile A/O MBR çıkışında arıtılamayan ya da kısmen arıtılan EBM'lerin EOP sistemi ile oksitlenerek çıkış suyunda bulunmadığı görülmüştür. Böylece EBM'lerin arıtımına yönelik yeni bir yaklaşımla arıtımı başarılı bir şekilde yapılmıştır.

KAYNAKÇA

- Abegglen, C., Joss, A., McArdell, C. S., Fink, G., Schlüsener, M. P., Ternes, T. A., & Siegrist, H. (2009). The fate of selected micropollutants in a single-house MBR. *Water Research*, 43(7), 2036-2046.
- Abellan, A., Sunyer, J., Garcia-Esteban, R., Basterrechea, M., Duarte-Salles, T., Ferrero, A., Garcia-Aymerich, J., Gascon, M., Grimalt, J. O., Lopez-Espinosa, M.-J., Zabaleta, C., Vrijheid, M., & Casas, M. (2019). Prenatal exposure to organochlorine compounds and lung function during childhood. *Environment International*, 131, 105049.
- Adeel, M., Song, X., Wang, Y., Francis, D., & Yang, Y. (2017). Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: a critical review. *Environment International*, 99, 107-119.
- Akyol, A., Samuk, B., Kobya, M., & Demirbas, E. (2019). Treatment of phenol formaldehyde production wastewater by electrooxidation-electrofenton successive processes. *Separation Science and Technology*, 1-14.
- Al-Rubaye, A. F., Hameed, I. H., & Kadhim, M. J. (2017). A review: Uses of gas chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) technique for analysis of bioactive natural compounds of some plants. *International Journal of Toxicological and Pharmacological Research*, 9(1), 81-85.
- Alighardashi, A., Pakan, M., Jamshidi, S., & Shariati, F. P. (2017). Performance evaluation of membrane bioreactor (MBR) coupled with activated carbon on tannery wastewater treatmenty [Article]. *Membrane Water Treatment*, 8(6), 517-528.
- Altmann, J., Ruhl, A. S., Zietzschmann, F., & Jekel, M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research*, 55, 185-193.
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2014). Understanding the removal mechanisms of PPCPs and the influence of main technological parameters in anaerobic UASB and aerobic CAS reactors. *Journal of hazardous materials*, 278, 506-513.
- Alvarino, T., Suarez, S., Lema, J., & Omil, F. (2018). Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 615, 297-306.
- Andrade, L. H. d., Mendes, F. D. d. S., Espindola, J. C., & Amaral, M. C. S. (2014). Internal versus external submerged membrane bioreactor configurations for dairy wastewater treatment. *Desalination and Water Treatment*, 52(16-18), 2920-2932.
- Anglada, Á., Urtiaga, A., Ortiz, I., Mantzavinos, D., & Diamadopoulos, E. (2011). Boron-doped diamond anodic treatment of landfill leachate: evaluation of operating variables and formation of oxidation by-products. *Water Research*, 45(2), 828-838.
- Aniszewski, T. (2015). Chapter 2 - Alkaloid chemistry. In T. Aniszewski (Ed.), *Alkaloids (Second Edition)* (pp. 99-193).
- Archer, E., Petrie, B., Kasprzyk-Hordern, B., & Wolfaardt, G. M. (2017). The fate of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs), endocrine disrupting contaminants (EDCs), metabolites and illicit drugs in a WWTW and environmental waters. *Chemosphere*, 174, 437-446.

- Arévalo, J., Ruiz, L., Pérez, J., & Gómez, M. (2014). Effect of temperature on membrane bioreactor performance working with high hydraulic and sludge retention time. *Biochemical engineering journal*, 88, 42-49.
- Aris, A. Z., Mohd Hir, Z. A., & Razak, M. R. (2020). Metal-organic frameworks (MOFs) for the adsorptive removal of selected endocrine disrupting compounds (EDCs) from aqueous solution: A review. *Applied Materials Today*, 21, 100796.
- Aris, A. Z., Shamsuddin, A. S., & Praveena, S. M. (2014). Occurrence of 17 α -ethynylestradiol (EE2) in the environment and effect on exposed biota: a review. *Environment International*, 69, 104-119.
- Arola, K., Hatakka, H., Mänttari, M., & Kallioinen, M. (2017). Novel process concept alternatives for improved removal of micropollutants in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 186, 333-341.
- Ashfaq, M., Sun, Q., Zhang, H., Li, Y., Wang, Y., Li, M., Lv, M., Liao, X., & Yu, C.-P. (2018). Occurrence and fate of bisphenol A transformation products, bisphenol A monomethyl ether and bisphenol A dimethyl ether, in wastewater treatment plants and surface water. *Journal of hazardous materials*, 357, 401-407.
- Aslam, M., Charfi, A., Lesage, G., Heran, M., & Kim, J. (2017). Membrane bioreactors for wastewater treatment: A review of mechanical cleaning by scouring agents to control membrane fouling. *Chemical Engineering Journal*, 307, 897-913.
- Aslan, S., & Sozudogru, O. (2017). Individual and combined effects of nickel and copper on nitrification organisms. *Ecological Engineering*, 99, 126-133.
- Avella, A. C., Essendoubi, M., Louvet, J. N., Görner, T., Sockalingum, G. D., Pons, M. N., Manfait, M., & de Donato, P. (2010). Activated sludge behaviour in a batch reactor in the presence of antibiotics: study of extracellular polymeric substances. *Water Science and Technology*, 61(12), 3147-3155.
- Babaei, A., & Mehrnia, M. R. (2018). Fouling in microalgal membrane bioreactor containing nitrate-enriched wastewater under different trophic conditions. *Algal research*, 36, 167-174.
- Bahlmann, A., Brack, W., Schneider, R. J., & Krauss, M. (2014). Carbamazepine and its metabolites in wastewater: Analytical pitfalls and occurrence in Germany and Portugal. *Water research*, 57, 104-114.
- Bajpai, V. K., Kim, N.-H., & Kim, K. (2016). Chemical derivatization of pharmaceutical samples prior to Gas-Chromatography and Mass-Spectrometry analysis. *Bangladesh Journal of Pharmacology*, 11(4), 852-855.
- Balcıoğlu, E., Yalçın, B., Önder, G. Ö., & Saim, Ö. (2019). Metosiklorun böbrek ve karaciğer dokuları üzerine etkisi. *Sağlık Bilimleri Dergisi*, 28(2), 57-61.
- Barrera-Díaz, C., Linares-Hernández, I., Roa-Morales, G., Bilyeu, B., & Balderas-Hernández, P. (2009). Removal of biorefractory compounds in industrial wastewater by chemical and electrochemical pretreatments. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(3), 1253-1258.
- [Record #275 is using a reference type undefined in this output style.]
- Barrios, J. A., Cano, A., Becerril, J. E., & Jiménez, B. (2016). Influence of solids on the removal of emerging pollutants in electrooxidation of municipal sludge with boron-doped diamond electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 776, 148-151.

- Bassil, K. L., Vakil, C., Sanborn, M., Cole, D., Kaur, J. S., & Kerr, K. (2007). Cancer health effects of pesticides: systematic review. *Canadian Family Physician*, 53(10), 1704-1711.
- Bayat, M., Mehrnia, M. R., Hosseinzadeh, M., & Sheikh-Sofla, R. (2015). Petrochemical wastewater treatment and reuse by MBR: A pilot study for ethylene oxide/ethylene glycol and olefin units. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 25, 265-271.
- Bedoux, G., Roig, B., Thomas, O., Dupont, V., & Le Bot, B. (2012). Occurrence and toxicity of antimicrobial triclosan and by-products in the environment. *Environmental Science and Pollution Research*, 19(4), 1044-1065.
- Benotti, M. J., Trenholm, R. A., Vanderford, B. J., Holady, J. C., Stanford, B. D., & Snyder, S. A. (2009). Pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds in US drinking water. *Environmental science & technology*, 43(3), 597-603.
- Besançon, A., Le Corre, K., Dotro, G., & Jefferson, B. (2017). Assessment of activated sludge, membrane bioreactors and vertical flow wetlands for upgrading sewage treatment works. *Environmental technology*, 38(2), 154-162.
- Besha, A. T., Gebreyohannes, A. Y., Tufa, R. A., Bekele, D. N., Curcio, E., & Giorno, L. (2017). Removal of emerging micropollutants by activated sludge process and membrane bioreactors and the effects of micropollutants on membrane fouling: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2395-2414.
- Bila, D. M., & Dezotti, M. (2007). Desreguladores endócrinos no meio ambiente: efeitos e consequências. *Química nova*, 30(3), 651-666.
- Błędzka, D., Gromadzińska, J., & Wąsowicz, W. (2014). Parabens. From environmental studies to human health. *Environment International*, 67, 27-42.
- Boberg, J., Taxvig, C., Christiansen, S., & Hass, U. (2010). Possible endocrine disrupting effects of parabens and their metabolites. *Reproductive Toxicology*, 30(2), 301-312.
- Bolong, N., Ismail, A., Salim, M. R., & Matsuura, T. (2009). A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. *Desalination*, 239(1-3), 229-246.
- Bouaziz, I., Hamza, M., Sellami, A., Abdelhedi, R., Savall, A., & Groenen Serrano, K. (2017). New hybrid process combining adsorption on sawdust and electrooxidation using a BDD anode for the treatment of dilute wastewater. *Separation and Purification Technology*, 175, 1-8.
- Bradley, P. M., Barber, L. B., Chapelle, F. H., Gray, J. L., Kolpin, D. W., & McMahon, P. B. (2009). Biodegradation of 17 β -Estradiol, Estron and Testosterone in Stream Sediments. *Environmental science & technology*, 43(6), 1902-1910.
- Brausch, J. M., & Rand, G. M. (2011). A review of personal care products in the aquatic environment: environmental concentrations and toxicity. *Chemosphere*, 82(11), 1518-1532.
- Brehm, E., & Flaws, J. A. (2019). Transgenerational effects of endocrine-disrupting chemicals on male and female reproduction. *Endocrinology*, 160(6), 1421-1435.
- Brillas, E., & Martínez-Huitle, C. A. (2015). Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166, 603-643.
- Caldas, S. S., Arias, J. L. O., Rombaldi, C., Mello, L. L., Cerqueira, M. B., Martins, A. F., & Primel, E. G. (2019). Occurrence of pesticides and ppcps in surface and drinking water

- in southern Brazil: data on 4-year monitoring. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(1), 71-80.
- Calderón, K., González-Martínez, A., Montero-Puente, C., Reboleiro-Rivas, P., Poyatos, J. M., Juárez-Jiménez, B., Martínez-Toledo, M. V., & Rodelas, B. (2012). Bacterial community structure and enzyme activities in a membrane bioreactor (MBR) using pure oxygen as an aeration source. *Bioresource technology*, 103(1), 87-94.
- Cañizares, P., García-Gómez, J., Lobato, J., & Rodrigo, M. A. (2004). Modeling of wastewater electro-oxidation processes part II. Application to active electrodes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43(9), 1923-1931.
- Cantwell, M. G., Wilson, B. A., Zhu, J., Wallace, G. T., King, J. W., Olsen, C. R., Burgess, R. M., & Smith, J. P. (2010). Temporal trends of triclosan contamination in dated sediment cores from four urbanized estuaries: evidence of preservation and accumulation. *Chemosphere*, 78(4), 347-352.
- Cartagena, P., El Kaddouri, M., Cases, V., Trapote, A., & Prats, D. (2013). Reduction of emerging micropollutants, organic matter, nutrients and salinity from real wastewater by combined MBR–NF/RO treatment. *Separation and Purification Technology*, 110, 132-143.
- Cases, V., Alonso, V., Argandoña, V., Rodriguez, M., & Prats, D. (2011). Endocrine disrupting compounds: A comparison of removal between conventional activated sludge and membrane bioreactors. *Desalination*, 272(1-3), 240-245.
- Chaplin, B. P. (2014). Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 16(6), 1182-1203.
- Chase, D. A., Karnjanapiboonwong, A., Fang, Y., Cobb, G. P., Morse, A. N., & Anderson, T. A. (2012). Occurrence of synthetic musk fragrances in effluent and non-effluent impacted environments. *Science of the Total Environment*, 416, 253-260.
- Chen, G. H. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.
- Chen, J., Hartmann, E. M., Kline, J., Van Den Wymelenberg, K., & Halden, R. U. (2018). Assessment of human exposure to triclocarban, triclosan and five parabens in U.S. indoor dust using dispersive solid phase extraction followed by liquid chromatography tandem mass spectrometry. *Journal of hazardous materials*, 360, 623-630.
- Chen, J., Huang, X., & Lee, D. (2008). Bisphenol A removal by a membrane bioreactor. *Process Biochemistry*, 43(4), 451-456.
- Chen, W., Lu, S., Jiao, W., Wang, M., & Chang, A. C. (2013). Reclaimed water: A safe irrigation water source? *Environmental Development*, 8, 74-83.
- Cho, K.-C., & Chu, K.-H. (2014). Identification of triclosan-degrading bacteria in a triclosan enrichment culture using stable isotope probing. *Biodegradation*, 25(1), 55-65.
- Chormey, D. S., Zaman, B. T., Kasa, N. A., & Bakirdere, S. (2020). Liquid phase microextraction strategies and their application in the determination of endocrine disruptive compounds in food samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 128, 115917.
- Chrousos, G. P. (2007). Organization and integration of the endocrine system: the arousal and sleep perspective. *Sleep medicine clinics*, 2(2), 125-145.
- Chtourou, M., Mallek, M., Dalmau, M., Mamo, J., Santos-Clotas, E., Salah, A. B., Walha, K., Salvadó, V., & Monclús, H. (2018). Triclosan, carbamazepine and caffeine removal by

- activated sludge system focusing on membrane bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 118, 1-9.
- Chu, Y., Zhang, Q., & Xu, D. (2008). Advanced treatment of landfill leachate from a sequencing batch reactor (SBR) by electrochemical oxidation process. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 7(6), 627-633.
- Cicek, N. (2003). A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater. *Canadian Biosystems Engineering*, 45, 6.37-36.37.
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., & Corvini, P. F. (2008a). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in environmental science and bio/technology*, 7(1), 61-78.
- Cirja, M., Ivashechkin, P., Schäffer, A., & Corvini, P. F. X. (2008b). Factors affecting the removal of organic micropollutants from wastewater in conventional treatment plants (CTP) and membrane bioreactors (MBR). *Reviews in environmental science and bio/technology*, 7(1), 61-78.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O., & Kroiss, H. (2005). The solids retention time—a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research*, 39(1), 97-106.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Research*, 39(19), 4797-4807.
- Clara, M., Strenn, B., Gans, O., Martinez, E., Kreuzinger, N., & Kroiss, H. (2005). Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. *Water Res*, 39(19), 4797-4807.
- Comber, S., Gardner, M., Sörme, P., Leverett, D., & Ellor, B. (2018). Active pharmaceutical ingredients entering the aquatic environment from wastewater treatment works: a cause for concern? *Science of the Total Environment*, 613, 538-547.
- Comninellis, C. (1994). Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39(11-12), 1857-1862.
- Comninellis, C., Kapalka, A., Malato, S., Parsons, S. A., Poulios, I., & Mantzavinos, D. (2008). Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 83(6), 769-776.
- Couto, C. F., Lange, L. C., & Amaral, M. C. S. (2019). Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100927.
- Coutu, S., Pouchon, T., Queloz, P., & Vernaz, N. (2016). Integrated stochastic modeling of pharmaceuticals in sewage networks. *Stochastic Environmental Research and risk assessment*, 30(4), 1087-1097.
- Cunha, S., Trabalón, L., Jacobs, S., Castro, M., Fernandez-Tejedor, M., Granby, K., Verbeke, W., Kwadijk, C., Ferrari, F., & Robbens, J. (2018). UV-filters and musk fragrances in seafood commercialized in Europe Union: Occurrence, risk and exposure assessment. *Environmental research*, 161, 399-408.

- Dai, J. G., Song, Q. W., & Wu, Q. (2012). Efficiency of different mass transfer modes in electrochemical oxidation treatment for landfill leachate. *Advanced Materials Research*, 247, 103-107.
- Daneshvar, A., Svanfelt, J., Kronberg, L., & Weyhenmeyer, G. A. (2012). Neglected sources of pharmaceuticals in river water—footprints of a Reggae festival. *Journal of Environmental Monitoring*, 14(2), 596-603.
- De Mes, T., Zeeman, G., & Lettinga, G. (2005). Occurrence and fate of estron, 17 β -estradiol and 17 α -ethynylestradiol in STPs for domestic wastewater. *Reviews in environmental science and bio/technology*, 4(4), 275.
- Deborde, M., & Von Gunten, U. (2008). Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment—kinetics and mechanisms: a critical review. *Water Research*, 42(1-2), 13-51.
- Demeneix, B., & Slama, R. (2019). Endocrine disruptors: from scientific evidence to human health protection. *European Parliament Reports*.
- Deowan, S. A., Bouhadjjar, S. I., & Hoinkis, J. (2015). 5 - Membrane bioreactors for water treatment. In A. Basile, A. Cassano, & N. K. Rastogi (Eds.), *Advances in Membrane Technologies for Water Treatment* (pp. 155-184). Woodhead Publishing.
- Desbiolles, F., Malleret, L., Tiliacos, C., Wong-Wah-Chung, P., & Laffont-Schwob, I. (2018). Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: is there a risk for the Mediterranean aquatic environment? *Science of the Total Environment*, 639, 1334-1348.
- Dharupaneedi, S. P., Nataraj, S. K., Nadagouda, M., Reddy, K. R., Shukla, S. S., & Aminabhavi, T. M. (2019). Membrane-based separation of potential emerging pollutants. *Separation and Purification Technology*, 210, 850-866.
- Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J.-P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., Zoeller, R. T., & Gore, A. C. (2009). Endocrine-disrupting chemicals: an Endocrine Society scientific statement. *Endocrine reviews*, 30(4), 293-342.
- Díaz-Garduño, B., Pintado-Herrera, M., Biel-Maeso, M., Rueda-Márquez, J., Lara-Martín, P., Perales, J., Manzano, M., Garrido-Pérez, C., & Martín-Díaz, M. (2017). Environmental risk assessment of effluents as a whole emerging contaminant: Efficiency of alternative tertiary treatments for wastewater depuration. *Water Research*, 119, 136-149.
- Dionisio, D., Santos, L. H. E., Rodrigo, M. A., & Motheo, A. J. (2020). Electro-oxidation of methyl paraben on DSA®-Cl₂: UV irradiation, mechanistic aspects and energy consumption. *Electrochimica Acta*, 338, 135901.
- Dobrovolskaia, E., Gam, A., & Slater, J. (2006). Competition enzyme-linked immunosorbant assay (ELISA) can be a sensitive method for the specific detection of small quantities of allergen in a complex mixture. *Clinical & Experimental Allergy*, 36(4), 525-530.
- Dopp, E., Pannekens, H., Itzel, F., & Tuerk, J. (2019). Effect-based methods in combination with state-of-the-art chemical analysis for assessment of water quality as integrated approach. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 222(4), 607-614.
- Du, Y., Lv, X.-T., Wu, Q.-Y., Zhang, D.-Y., Zhou, Y.-T., Peng, L., & Hu, H.-Y. (2017). Formation and control of disinfection byproducts and toxicity during reclaimed water chlorination: a review. *Journal of environmental sciences*, 58, 51-63.
- Dulova, N., Kattel, E., Kaur, B., & Trapido, M. (2020). UV-induced Persulfate Oxidation of Organic Micropollutants in Water Matrices. *Ozone: Science & Engineering*, 42(1), 13-23.

- Dziewieczynski, T. L., & Hebert, O. L. (2013). The effects of short-term exposure to an endocrine disrupter on behavioral consistency in male juvenile and adult Siamese fighting fish. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 64(2), 316-326.
- Ebele, A. J., Abdallah, M. A.-E., & Harrad, S. (2017). Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment. *Emerging Contaminants*, 3(1), 1-16.
- Ehiguese, F. O., Alam, M. R., Pintado-Herrera, M. G., Araújo, C. V. M., & Martin-Diaz, M. L. (2020). Potential of environmental concentrations of the musks galaxolide and tonalide to induce oxidative stress and genotoxicity in the marine environment. *Marine Environmental Research*, 160, 105019.
- Enache, T. A., Chiorcea-Paquim, A.-M., Fatibello-Filho, O., & Oliveira-Brett, A. M. (2009). Hydroxyl radicals electrochemically generated in situ on a boron-doped diamond electrode. *Electrochemistry Communications*, 11(7), 1342-1345.
- Erkan, H. S., Turan, N. B., & Engin, G. O. (2020). Fouling control in MBR in a sustainable perspective. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 21-57). Elsevier.
- Erkan, H. S., Turan, N. B., & Engin, G. Ö. (2018). Membrane bioreactors for wastewater treatment. In *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 81, pp. 151-200). Elsevier.
- Fadeel, B., Pietroiusti, A., & Shvedova, A. A. (2017). *Adverse effects of engineered nanomaterials: exposure, toxicology, and impact on human health*. Academic Press.
- Faravelli, L. (1989). Response-Surface Approach for Reliability-Analysis. *Journal of Engineering Mechanics-Asce*, 115(12), 2763-2781.
- Faria, C. V., Ricci, B. C., Silva, A. F. R., Amaral, M. C. S., & Fonseca, F. V. (2020). Removal of micropollutants in domestic wastewater by expanded granular sludge bed membrane bioreactor. *Process Safety and Environmental Protection*, 136, 223-233.
- Fatta, D., Achilleos, A., Nikolaou, A., & Meric, S. (2007). Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(6), 515-533.
- Fatta, D., Achilleos, A., Nikolaou, A., & Meriç, S. (2007). Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(6), 515-533.
- Fawell, J., & Chipman, J. (2001). Potential endocrine disrupting substances from materials in contact with drinking water. *Water and Environment Journal*, 15(2), 92-96.
- Fekadu, S., Alemayehu, E., Dewil, R., & Van der Bruggen, B. (2019). Pharmaceuticals in freshwater aquatic environments: A comparison of the African and European challenge. *Science of the Total Environment*, 654, 324-337.
- Feki, F., Aloui, F., Feki, M., & Sayadi, S. (2009). Electrochemical oxidation post-treatment of landfill leachates treated with membrane bioreactor. *Chemosphere*, 75(2), 256-260.
- Feng, L., van Hullebusch, E. D., Rodrigo, M. A., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2013). Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal*, 228, 944-964.
- Feng, Y., Yang, L., Liu, J., & Logan, B. E. (2016). Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2(5), 800-831.

- Feng, Y., Zhang, Z., Gao, P., Su, H., Yu, Y., & Ren, N. (2010). Adsorption behavior of EE2 (17 α -ethinylestradiol) onto the inactivated sewage sludge: Kinetics, thermodynamics and influence factors. *Journal of hazardous materials*, 175(1-3), 970-976.
- Fernandes, A., Pereira, C., Koziol, V., Pacheco, M. J., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2020). Emerging contaminants removal from effluents with complex matrices by electrooxidation. *Science of the Total Environment*, 740, 140153.
- Fernandes, A., Santos, D., Pacheco, M., Ciriaco, L., & Lopes, A. (2016). Electrochemical oxidation of humic acid and sanitary landfill leachate: influence of anode material, chloride concentration and current density. *Science of the Total Environment*, 541, 282-291.
- Ferreira, A. (2012). Occurrence and detections of endocrine disrupters in sewage treatment plant: Environmental.
- Fil, B. A., Boncukcuoğlu, R., Yilmaz, A. E., & Bayar, S. (2014). Electro-Oxidation of Pistachio Processing Industry Wastewater Using Graphite Anode. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 42(9), 1232-1238.
- Flox, C., Arias, C., Brillas, E., Savall, A., & Groenen-Serrano, K. (2009). Electrochemical incineration of cresols: a comparative study between PbO₂ and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 74(10), 1340-1347.
- França, J. F., Pickler, T. B., Jozala, A. F., dos Santos, C. A., Batista, B. L., Pedron, T., Vieira, R. A. L., & Grotto, D. (2020). Determination of 17 α -ethinylestradiol and toxic metals in surface waters, and estimation of daily intake. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(1), 21.
- Frontistis, Z., Antonopoulou, M., Yazirdagi, M., Kilinc, Z., Konstantinou, I., Katsaounis, A., & Mantzavinos, D. (2017). Boron-doped diamond electrooxidation of ethyl paraben: The effect of electrolyte on by-products distribution and mechanisms. *Journal of Environmental Management*, 195, 148-156.
- Fry, D. M., & Toone, C. K. (1981). DDT-induced feminization of gull embryos. *Science*, 213(4510), 922-924.
- Galinha, C. F., Sanches, S., & Crespo, J. G. (2018). Chapter 6 - Membrane bioreactors. In P. Luis (Ed.), *Fundamental Modelling of Membrane Systems* (pp. 209-249). Elsevier.
- Gan, S. D., & Patel, K. R. (2013). Enzyme immunoassay and enzyme-linked immunosorbent assay. *J Invest Dermatol*, 133(9), e12.
- Ganiyu, S. O., & El-Din, M. G. (2020). Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electrooxidation with boron doped diamond electrode: A case study of oil sands process water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, 119366.
- Ganiyu, S. O., & Gamal El-Din, M. (2020). Insight into in-situ radical and non-radical oxidative degradation of organic compounds in complex real matrix during electrooxidation with boron doped diamond electrode: A case study of oil sands process water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental*, 279, 119366.
- Ganiyu, S. O., Oturan, N., Raffy, S., Esposito, G., Van Hullebusch, E. D., Cretin, M., & Oturan, M. A. (2017). Use of sub-stoichiometric titanium oxide as a ceramic electrode in anodic oxidation and electro-Fenton degradation of the beta-blocker propranolol: degradation kinetics and mineralization pathway. *Electrochimica Acta*, 242, 344-354.
- García-Espinoza, J. D., Gortáres-Moroyoqui, P., Orta-Ledesma, M. T., Drogui, P., & Mijaylova-Nacheva, P. (2015). Electrochemical removal of carbamazepine in water

- with Ti/PbO₂ cylindrical mesh anode. *Water Science and Technology*, 73(5), 1155-1165.
- García-Espinoza, J. D., Mijaylova-Nacheva, P., & Avilés-Flores, M. (2018). Electrochemical carbamazepine degradation: Effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity. *Chemosphere*, 192, 142-151.
- García-Gómez, C., Drogui, P., Seyhi, B., Gortáres-Moroyoqui, P., Buelna, G., Estrada-Alvargado, M. I., & Álvarez, L. H. (2016). Combined membrane bioreactor and electrochemical oxidation using Ti/PbO₂ anode for the removal of carbamazepine. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 64, 211-219.
- Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., van de Zee, S. E. A. T. M., & Ritsema, C. J. (2015). Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International soil and water conservation research*, 3(1), 57-65.
- Gerolin, E. R. R. (2008). Ocorrência e remoção de disruptores endócrinos em águas utilizadas para abastecimento público de Campinas e Sumaré-SP.
- Giulivo, M., de Alda, M. L., Capri, E., & Barceló, D. (2016). Human exposure to endocrine disrupting compounds: Their role in reproductive systems, metabolic syndrome and breast cancer. A review. *Environmental research*, 151, 251-264.
- [Record #242 is using a reference type undefined in this output style.]
- Gonsioroski, A., Mourikes, V. E., & Flaws, J. A. (2020). Endocrine Disruptors in Water and Their Effects on the Reproductive System. *International journal of molecular sciences*, 21(6), 1929.
- González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodríguez, I., & Cela, R. (2011). Evaluation of the occurrence and biodegradation of parabens and halogenated by-products in wastewater by accurate-mass liquid chromatography-quadrupole-time-of-flight-mass spectrometry (LC-QTOF-MS). *Water Research*, 45(20), 6770-6780.
- Gore, A. C., Chappell, V. A., Fenton, S. E., Flaws, J. A., Nadal, A., Prins, G. S., Toppari, J., & Zoeller, R. (2015). EDC-2: the Endocrine Society's second scientific statement on endocrine-disrupting chemicals. *Endocrine reviews*, 36(6), E1-E150.
- Gorini, F., Bustaffa, E., Coi, A., Iervasi, G., & Bianchi, F. (2020). Bisphenols as Environmental Triggers of Thyroid Dysfunction: Clues and Evidence. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(8), 2654.
- Goswami, L., Kumar, R. V., Borah, S. N., Manikandan, N. A., Pakshirajan, K., & Pugazhenth, G. (2018). Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 314-328.
- Goswami, L., Vinoth Kumar, R., Borah, S. N., Arul Manikandan, N., Pakshirajan, K., & Pugazhenth, G. (2018). Membrane bioreactor and integrated membrane bioreactor systems for micropollutant removal from wastewater: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 26, 314-328.
- Göbel, A., McArdell, C. S., Joss, A., Siegrist, H., & Giger, W. (2007). Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372(2-3), 361-371.
- Gröger, T. M., Käfer, U., & Zimmermann, R. (2020). Gas chromatography in combination with fast high-resolution time-of-flight mass spectrometry: Technical overview and perspectives for data visualization. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 122, 115677.

- Gschwend, P. M., & Imboden, D. M. (2016). *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons.
- [Record #244 is using a reference type undefined in this output style.]
- Guerra, P., Kim, M., Teslic, S., Alaei, M., & Smyth, S. A. (2015). Bisphenol-A removal in various wastewater treatment processes: Operational conditions, mass balance, and optimization. *Journal of Environmental Management*, 152, 192-200.
- Gukelberger, E., Gabriele, B., Hoinkis, J., & Figoli, A. (2019). Chapter 14 - MBR and Integration With Renewable Energy Toward Suitable Autonomous Wastewater Treatment. In A. Basile, A. Cassano, & A. Figoli (Eds.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 355-384).
- Gupta, R. K., Archambeault, D. R., & Yao, H. H. C. (2010). 11.30 - Genetic Mouse Models for Female Reproductive Toxicology Studies. In C. A. McQueen (Ed.), *Comprehensive Toxicology (Second Edition)* (pp. 561-575).
- Gurung, K., Ncibi, M. C., & Sillanpää, M. (2019). Removal and fate of emerging organic micropollutants (EOMs) in municipal wastewater by a pilot-scale membrane bioreactor (MBR) treatment under varying solid retention times. *Science of the Total Environment*, 667, 671-680.
- Haenni, W., Rychen, P., Fryda, M., & Comninellis, C. (2004). Industrial applications of diamond electrodes. *Semiconductors and Semimetals*, 77, 149-196.
- Haman, C., Dauchy, X., Rosin, C., & Munoz, J.-F. (2015). Occurrence, fate and behavior of parabens in aquatic environments: a review. *Water Research*, 68, 1-11.
- Hamid, H., & Eskicioglu, C. (2012). Fate of estrogenic hormones in wastewater and sludge treatment: A review of properties and analytical detection techniques in sludge matrix. *Water Research*, 46(18), 5813-5833.
- Hamza, R. A., Iorhemen, O. T., & Tay, J. H. (2016). Occurrence, impacts and removal of emerging substances of concern from wastewater. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 161-175.
- Hanke, W., & Jurewicz, J. (2004). The risk of adverse reproductive and developmental disorders due to occupational pesticide exposure: an overview of current epidemiological evidence. *International journal of occupational medicine and environmental health*, 17(2), 223-243.
- He, Y., Lin, H., Guo, Z., Zhang, W., Li, H., & Huang, W. (2019). Recent developments and advances in boron-doped diamond electrodes for electrochemical oxidation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 212, 802-821.
- Hena, S., Gutierrez, L., & Croué, J.-P. (2021). Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review. *Journal of hazardous materials*, 403, 124041.
- Hena, S., & Znad, H. (2018). Chapter Six - Membrane Bioreactor for Pharmaceuticals and Personal Care Products Removal From Wastewater. In D. S. Chormey, S. Bakirdere, N. B. Turan, & G. Ö. Engin (Eds.), *Comprehensive Analytical Chemistry* (Vol. 81, pp. 201-256). Elsevier.
- Henson, M. C., & Chedrese, P. J. (2004). Endocrine disruption by cadmium, a common environmental toxicant with paradoxical effects on reproduction. *Experimental biology and medicine*, 229(5), 383-392.
- Hernández, A. F., Parrón, T., & Alarcón, R. (2011). Pesticides and asthma. *Current opinion in allergy and clinical immunology*, 11(2), 90-96.

- Hernández, A. F., Parrón, T., Tsatsakis, A. M., Requena, M., Alarcón, R., & López-Guarnido, O. (2013). Toxic effects of pesticide mixtures at a molecular level: Their relevance to human health. *Toxicology*, 307, 136-145.
- Hernández Leal, L. a., Vieno, N., Temmink, H., Zeeman, G., & Buisman, C. J. (2010). Occurrence of xenobiotics in gray water and removal in three biological treatment systems. *Environmental science & technology*, 44(17), 6835-6842.
- Hoga, C. A., Almeida, F. L., & Reyes, F. G. (2018). A review on the use of hormones in fish farming: Analytical methods to determine their residues. *CyTA-Journal of Food*, 16(1), 679-691.
- Horan, W., Byrne, S., Shawe, R., Moles, R., & O'Regan, B. (2020). A geospatial assessment of the rooftop decarbonisation potential of industrial and commercial zoned buildings: An example of Irish cities and regions. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 38, 100651.
- Huang, X., Qu, Y., Cid, C. A., Finke, C., Hoffmann, M. R., Lim, K., & Jiang, S. C. (2016). Electrochemical disinfection of toilet wastewater using wastewater electrolysis cell. *Water Research*, 92, 164-172.
- İnce, M. (2008). Düzenli Deponi Sahası Sızıntı Sularının Yüksek Performanslı Kompakt Membran Biyoreaktörlerle Arıtılabilirliğinin Araştırılması. *Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Gebze*.
- Ismail, N. A. H., Wee, S. Y., & Aris, A. Z. (2017). Multi-class of endocrine disrupting compounds in aquaculture ecosystems and health impacts in exposed biota. *Chemosphere*, 188, 375-388.
- Jafarinejad, S. (2017). 6 - Treatment of Oily Wastewater. In S. Jafarinejad (Ed.), *Petroleum Waste Treatment and Pollution Control* (pp. 185-267). Butterworth-Heinemann.
- Jalilnejad, E., Sadeghpour, P., & Ghasemzadeh, K. (2020). Chapter 7 - Achievements in membrane bioreactors for wastewater and water treatment. In A. Basile & K. Ghasemzadeh (Eds.), *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes* (pp. 187-220).
- Jegatheesan, V., Pramanik, B. K., Chen, J., Navaratna, D., Chang, C.-Y., & Shu, L. (2016). Treatment of textile wastewater with membrane bioreactor: a critical review. *Bioresource technology*, 204, 202-212.
- Jiang, T. (2007). Characterization and modelling of soluble microbial products in membrane bioreactors. *Ghent: Ghent University*.
- Jobling, S., Bjerregaard, P., Blumberg, B., Brandt, I., Brian, J. V., Casey, S. C., Frouin, H., Giudice, L. C., Heindel, J. J., & Iguchi, T. (2012). Evidence for endocrine disruption in humans and wildlife. *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals, Switzerland: United Nations Environment Programme and the World Health Organization*, 23-188.
- Judd, S. (2004). A review of fouling of membrane bioreactors in sewage treatment. *Water Science and Technology*, 49(2), 229-235.
- Jun, B.-M., Heo, J., Park, C. M., & Yoon, Y. (2019). Comprehensive evaluation of the removal mechanism of carbamazepine and ibuprofen by metal organic framework. *Chemosphere*, 235, 527-537.
- Kabir, E. R., Rahman, M. S., & Rahman, I. (2015). A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(1), 241-258.

- Kanavouras, K., Tzatzarakis, M. N., Mastorodemos, V., Plaitakis, A., & Tsatsakis, A. M. (2011). A case report of motor neuron disease in a patient showing significant level of DDTs, HCHs and organophosphate metabolites in hair as well as levels of hexane and toluene in blood. *Toxicology and applied pharmacology*, 256(3), 399-404.
- Kang, S., Kim, S., Park, J., Kim, H.-J., Lee, J., Choi, G., Choi, S., Kim, S., Kim, S. Y., & Moon, H.-B. (2013). Urinary paraben concentrations among pregnant women and their matching newborn infants of Korea, and the association with oxidative stress biomarkers. *Science of the Total Environment*, 461, 214-221.
- Kantiani, L., Farré, M., Asperger, D., Rubio, F., González, S., de Alda, M. J. L., Petrović, M., Shelper, W. L., & Barceló, D. (2008). Triclosan and methyl-triclosan monitoring study in the northeast of Spain using a magnetic particle enzyme immunoassay and confirmatory analysis by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of hydrology*, 361(1-2), 1-9.
- Kapalka, A., Fóti, G., & Comninellis, C. (2008). Kinetic modelling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment. *Journal of applied electrochemistry*, 38(1), 7-16.
- Karpuzoglu, E., Holladay, S. D., & Gogal Jr, R. M. (2013). Parabens: potential impact of low-affinity estrogen receptor binding chemicals on human health. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, 16(5), 321-335.
- Kasonga, T. K., Coetzee, M. A. A., Kamika, I., Ngole-Jeme, V. M., & Benteke Momba, M. N. (2021). Endocrine-disruptive chemicals as contaminants of emerging concern in wastewater and surface water: A review. *Journal of Environmental Management*, 277, 111485.
- Kasprzyk-Hordern, B., Dinsdale, R. M., & Guwy, A. J. (2009). The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters. *Water research*, 43(2), 363-380.
- Kaur, P., Kushwaha, J. P., & Sangal, V. K. (2017). Evaluation and disposability study of actual textile wastewater treatment by electro-oxidation method using Ti/RuO₂ anode. *Process Safety and Environmental Protection*, 111, 13-22.
- Kaur, R., Kushwaha, J. P., & Singh, N. (2019). Electro-oxidation of amoxicillin trihydrate in continuous reactor by Ti/RuO₂ anode. *Science of the Total Environment*, 677, 84-97.
- Kavlock, R. J., Daston, G. P., DeRosa, C., Fenner-Crisp, P., Gray, L. E., Kaattari, S., Lucier, G., Luster, M., Mac, M. J., & Maczka, C. (1996). Research needs for the risk assessment of health and environmental effects of endocrine disruptors: a report of the US EPA-sponsored workshop. *Environmental Health Perspectives*, 104(suppl 4), 715-740.
- Keyikoglu, R., Karatas, O., Rezania, H., Kobya, M., Vatanpour, V., & Khataee, A. (2020). A review on treatment of membrane concentrates generated from landfill leachate treatment processes. *Separation and Purification Technology*, 118182.
- Khalil, N., Chen, A., & Lee, M. (2014). Endocrine disruptive compounds and cardio-metabolic risk factors in children. *Current Opinion in Pharmacology*, 19, 120-124.
- Kim, J.-J., Kumar, S., Kumar, V., Lee, Y.-M., Kim, Y.-S., & Kumar, V. (2020). Bisphenols as a Legacy Pollutant, and Their Effects on Organ Vulnerability. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(1), 112.
- Kimura, K., Naruse, T., & Watanabe, Y. (2009). Changes in characteristics of soluble microbial products in membrane bioreactors associated with different solid retention times: Relation to membrane fouling. *Water Research*, 43(4), 1033-1039.

- Kocoglu, E. S., Sozudogru, O., Komesli, O. T., Yilmaz, A. E., & Bakirdere, S. (2019). Simultaneous determination of drug active compound, hormones, pesticides, and endocrine disruptor compounds in wastewater samples by GC-MS with direct calibration and matrix matching strategies after preconcentration with dispersive liquid-liquid microextraction. *Environ Monit Assess*, 191(11), 653.
- Koçoğlu, E. S., Sözüdoğru, O., Komesli, O. T., Yilmaz, A. E., & Bakirdere, S. (2019). Simultaneous determination of drug active compound, hormones, pesticides, and endocrine disruptor compounds in wastewater samples by GC-MS with direct calibration and matrix matching strategies after preconcentration with dispersive liquid-liquid microextraction. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(11), 653.
- Koçoğlu, E. S., Sözüdoğru, O., Komesli, O. T., Yilmaz, A. E., Er, E. Ö., & Bakirdere, S. (2020). Sensitive Determination of Selected Drug Active Compounds in Wastewater Matrices by LC-QTOF-MS/MS after Vortex Assisted Binary Solvents Dispersive Liquid-Liquid Microextraction. *Chemistry Letters*, 49(5), 546-549.
- Koh, Y., Chiu, T., Boobis, A., Cartmell, E., Lester, J., & Scrimshaw, M. (2007). Determination of steroid estrogens in wastewater by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1173(1-2), 81-87.
- Komesli, O., Muz, M., Ak, M., Bakirdere, S., & Gökçay, C. (2017). Comparison of EDCs removal in full and pilot scale membrane bioreactor plants: Effect of flux rate on EDCs removal in short SRT. *Journal of Environmental Management*, 203, 847-852.
- Komesli, O. T., Bakirdere, S., Bayören, C., & Gökçay, C. F. (2012). Simultaneous determination of selected endocrine disrupter compounds in wastewater samples in ultra trace levels using HPLC-ES-MS/MS. *Environmental Monitoring and Assessment*, 184(8), 5215-5224.
- Komesli, O. T., & Gokcay, C. F. (2014). Investigation of sludge viscosity and its effects on the performance of a vacuum rotation membrane bioreactor. *Environ Technol*, 35(5-8), 645-652.
- Komesli, O. T., Muz, M., Ak, M. S., Bakirdere, S., & Gokcay, C. F. (2015). Occurrence, fate and removal of endocrine disrupting compounds (EDCs) in Turkish wastewater treatment plants. *Chemical Engineering Journal*, 277, 202-208.
- Komesli, O. T., Teschner, K., Hegemann, W., & Gokcaya, C. F. (2007). Vacuum membrane applications in domestic wastewater reuse. *Desalination*, 215(1-3), 22-28.
- Kookana, R., Ying, G.-G., & Waller, N. (2011). Triclosan: its occurrence, fate and effects in the Australian environment. *Water Science and Technology*, 63(4), 598-604.
- Korshin, G., & Yan, M. (2018). Electrochemical dehalogenation of disinfection by-products and iodine-containing contrast media: A review. *Environmental Engineering Research*, 23(4), 345-353.
- Kovalova, L., Siegrist, H., Von Gunten, U., Eugster, J., Hagenbuch, M., Wittmer, A., Moser, R., & Mc Ardell, C. S. (2013). Elimination of micropollutants during post-treatment of hospital wastewater with powdered activated carbon, ozone, and UV. *Environmental science & technology*, 47(14), 7899-7908.
- Kraume, M., & Drews, A. (2010). Membrane Bioreactors in Waste Water Treatment – Status and Trends. *Chemical Engineering & Technology*, 33(8), 1251-1259.
- Krawczyk, P., Rozmanowski, T., Gurzęda, B., & Osińska, M. (2016). Process of phenol electrooxidation on the expanded graphite electrode accompanied by the in-situ anodic regeneration. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 228-234.

- Kruglova, A., Ahlgren, P., Korhonen, N., Rantanen, P., Mikola, A., & Vahala, R. (2014). Biodegradation of ibuprofen, diclofenac and carbamazepine in nitrifying activated sludge under 12 C temperature conditions. *Science of the Total Environment*, 499, 394-401.
- Kul, S. (2015). Zeytin Karasuyunun Elektrooksidasyon Yöntemi İle Aritiminin İncelenmesi. *Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 160.
- Kumar, K. S., Priya, S. M., Peck, A. M., & Sajwan, K. S. (2010). Mass loadings of triclosan and triclocarbon from four wastewater treatment plants to three rivers and landfill in Savannah, Georgia, USA. *Archives of environmental contamination and toxicology*, 58(2), 275-285.
- Kunkel, U., & Radke, M. (2012). Fate of pharmaceuticals in rivers: deriving a benchmark dataset at favorable attenuation conditions. *Water Research*, 46(17), 5551-5565.
- Kwarciak-Kozłowska, A. (2019). Removal of pharmaceuticals and personal care products by ozonation, advance oxidation processes, and membrane separation. In *Pharmaceuticals and Personal Care Products: Waste Management and Treatment Technology* (pp. 151-171). Elsevier.
- Lacasa, E., Llanos, J., Canizares, P., & Rodrigo, M. A. (2012). Electrochemical denitrification with chlorides using DSA and BDD anodes. *Chemical Engineering Journal*, 184, 66-71.
- Ladewig, B., & Al-Shaeli, M. N. Z. (2017). Fundamentals of membrane bioreactors. *Springer Transactions in Civil and Environmental Engineering*.
- Larsen, T. A., Lienert, J., Joss, A., & Siegrist, H. (2004). How to avoid pharmaceuticals in the aquatic environment. *Journal of Biotechnology*, 113(1-3), 295-304.
- Latimer, W. M. (1952). *Oxidation potentials* (Vol. 74). LWW.
- Le-Clech, P. (2010). Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 88(6), 1253-1260.
- Le-Clech, P., Chen, V., & Fane, T. A. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment. *Journal of membrane science*, 284(1-2), 17-53.
- Le Luu, T. (2020). Tannery wastewater treatment after activated sludge pre-treatment using electro-oxidation on inactive anodes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22(8), 1701-1713.
- Lee, B.-S., Park, H.-Y., Choi, I., Cho, M. K., Kim, H.-J., Yoo, S. J., Henkensmeier, D., Kim, J. Y., Nam, S. W., & Park, S. (2016). Polarization characteristics of a low catalyst loading PEM water electrolyzer operating at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 309, 127-134.
- Leech, D. M., Snyder, M. T., & Wetzel, R. G. (2009). Natural organic matter and sunlight accelerate the degradation of 17 β -estradiol in water. *Science of the Total Environment*, 407(6), 2087-2092.
- Lequin, R. M. (2005). Enzyme immunoassay (EIA)/enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA). *Clinical chemistry*, 51(12), 2415-2418.
- Li, C., Cabassud, C., & Guigui, C. (2015). Evaluation of membrane bioreactor on removal of pharmaceutical micropollutants: a review. *Desalination and Water Treatment*, 55(4), 845-858.

- Li, J., Jiang, L., Liu, X., & Lv, J. (2013). Adsorption and aerobic biodegradation of four selected endocrine disrupting chemicals in soil–water system. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 76, 3-7.
- Li, M., Feng, C., Zhang, Z., Chen, R., Xue, Q., Gao, C., & Sugiura, N. (2010). Optimization of process parameters for electrochemical nitrate removal using Box–Behnken design. *Electrochimica Acta*, 56(1), 265-270.
- Li, S., Wu, Q., Sun, Q., Coffin, S., Gui, W., & Zhu, G. (2019). Parental exposure to tebuconazole causes thyroid endocrine disruption in zebrafish and developmental toxicity in offspring. *Aquatic Toxicology*, 211, 116-123.
- Li, W., Gao, L., Shi, Y., Wang, Y., Liu, J., & Cai, Y. (2016). Spatial distribution, temporal variation and risks of parabens and their chlorinated derivatives in urban surface water in Beijing, China. *Science of the Total Environment*, 539, 262-270.
- Li, W., Pan, Z., Huang, Z., Zhou, Q., Xu, Y., Wu, S., Chen, C., Lin, Y., & Hu, G. (2018). Pt nanoparticles supported on titanium iron nitride nanotubes prepared as a superior electrocatalysts for methanol electrooxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(20), 9777-9786.
- Li, X.-F., & Mitch, W. A. (2018). Drinking Water Disinfection Byproducts (DBPs) and Human Health Effects: Multidisciplinary Challenges and Opportunities. *Environmental science & technology*, 52(4), 1681-1689.
- Li, X., Hai, F. I., & Nghiem, L. D. (2011). Simultaneous activated carbon adsorption within a membrane bioreactor for an enhanced micropollutant removal. *Bioresource technology*, 102(9), 5319-5324.
- Liao, B. Q., Bagley, D. M., Kraemer, H. E., Leppard, G. G., & Liss, S. N. (2004). A Review of Biofouling and its Control in Membrane Separation Bioreactors. *Water environment research*, 76(5), 425-436.
- Lim, M., Ahmad, R., Guo, J., Tibi, F., Kim, M., & Kim, J. (2019). Removals of micropollutants in staged anaerobic fluidized bed membrane bioreactor for low-strength wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 127, 162-170.
- Lin, Z., Yao, W., Wang, Y., Yu, G., Deng, S., Huang, J., & Wang, B. (2016). Perchlorate formation during the electro-peroxone treatment of chloride-containing water: effects of operational parameters and control strategies. *Water Research*, 88, 691-702.
- Liu, W., Song, X., Huda, N., Xie, M., Li, G., & Luo, W. (2020). Comparison between aerobic and anaerobic membrane bioreactors for trace organic contaminant removal in wastewater treatment. *Environmental Technology & Innovation*, 17, 100564.
- Liu, Y.-J., Hu, C.-Y., & Lo, S.-L. (2019). Direct and indirect electrochemical oxidation of amine-containing pharmaceuticals using graphite electrodes. *Journal of hazardous materials*, 366, 592-605.
- Liu J, Ren S, Cao J, Tsang DC, Beiyuan J, Peng Y, et al. Highly efficient removal of thallium in wastewater by MnFe₂O₄-biochar composite. *Journal of Hazardous Materials* 2021; 401: 123311.
- London, L., Beseler, C., Bouchard, M. F., Bellinger, D. C., Colosio, C., Grandjean, P., Harari, R., Kootbodien, T., Kromhout, H., & Little, F. (2012). Neurobehavioral and neurodevelopmental effects of pesticide exposures. *Neurotoxicology*, 33(4), 887-896.
- Londoño, Y. A., & Peñuela, G. A. (2015). Biological Removal of Different Concentrations of Ibuprofen and Methylparaben in a Sequencing Batch Reactor (SBR). *Water, Air, & Soil Pollution*, 226(12), 393.

- Loos, R., Wollgast, J., Huber, T., & Hanke, G. (2007). Polar herbicides, pharmaceutical products, perfluorooctanesulfonate (PFOS), perfluorooctanoate (PFOA), and nonylphenol and its carboxylates and ethoxylates in surface and tap waters around Lake Maggiore in Northern Italy. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 387(4), 1469-1478.
- Loosen, P., Purdon, S., Pavlou, S., & Meltzer, H. (1995). Effects on Behavior of Modulation of Gonadal Function in Men With Gonadotropin-Releasing Hormone Antagonists. *Year Book of Psychiatry & Applied Mental Health*, 1995(9), 432-433.
- Lu, X., Liu, Y., Kong, X., Lobie, P. E., Chen, C., & Zhu, T. (2013). Nanotoxicity: a growing need for study in the endocrine system. *Small*, 9(9-10), 1654-1671.
- Luo, J., Zhang, Q., Cao, J., Fang, F., & Feng, Q. (2018). Importance of monitor and control on new-emerging pollutants in conventional wastewater treatment plants. *Journal of Geoscience and Environment Protection*, 6(01), 55.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473-474, 619-641.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473-474, 619-641.
- Luo, Y. L., Guo, W. S., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., & Wang, X. C. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*, 473, 619-641.
- Luu, T. L. (2020). Tannery wastewater treatment after activated sludge pre-treatment using electro-oxidation on inactive anodes. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 22(8), 1701-1713.
- Ma, J., Dai, R., Chen, M., Khan, S. J., & Wang, Z. (2018). Applications of membrane bioreactors for water reclamation: micropollutant removal, mechanisms and perspectives. *Bioresource technology*, 269, 532-543.
- Ma, J., Dai, R., Chen, M., Khan, S. J., & Wang, Z. (2018). Applications of membrane bioreactors for water reclamation: Micropollutant removal, mechanisms and perspectives. *Bioresour Technol*, 269, 532-543.
- Madsen, T., Boyd, H. B., Nylén, D., Pedersen, A. R., Petersen, G. I., & Simonsen, F. (2001). Environmental and health assessment of substances in household detergents and cosmetic detergent products. *Environmental Project*, 615(2001), 221.
- Mahendran, B., Lin, H., Liao, B., & Liss, S. N. (2011). Surface Properties of Biofouled Membranes from a Submerged Anaerobic Membrane Bioreactor after Cleaning. *Journal of Environmental Engineering*, 137(6), 504-513.
- Mahvi, A. H., Ebrahimi, S. J. A.-d., Mesdaghinia, A., Gharibi, H., & Sowlat, M. H. (2011). Performance evaluation of a continuous bipolar electrocoagulation/electrooxidation-electroflotation (ECEO-EF) reactor designed for simultaneous removal of ammonia and phosphate from wastewater effluent. *Journal of hazardous materials*, 192(3), 1267-1274.
- Majumder, A., Gupta, B., & Gupta, A. K. (2019). Pharmaceutically active compounds in aqueous environment: A status, toxicity and insights of remediation. *Environmental research*, 176, 108542.

- Mamo, J., Garcia-Galan, M. J., Stefani, M., Rodriguez-Mozaz, S., Barcelo, D., Monclus, H., Rodriguez-Roda, I., & Comas, J. (2018). Fate of pharmaceuticals and their transformation products in integrated membrane systems for wastewater reclamation. *Chemical Engineering Journal*, 331, 450-461.
- Mandal, P., Dubey, B. K., & Gupta, A. K. (2017). Review on landfill leachate treatment by electrochemical oxidation: Drawbacks, challenges and future scope. *Waste Management*, 69, 250-273.
- Martín-Pozo, L., de Alarcón-Gómez, B., Rodríguez-Gómez, R., García-Córcoles, M. T., Çipa, M., & Zafra-Gómez, A. (2019). Analytical methods for the determination of emerging contaminants in sewage sludge samples. A review. *Talanta*, 192, 508-533.
- Martinez-Huitle, C. A., & Ferro, S. (2006). Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes. *Chemical Society Reviews*, 35(12), 1324-1340.
- Martínez-Huitle, C. A., Rodrigo, M. A., Sires, I., & Scialdone, O. (2015). Single and coupled electrochemical processes and reactors for the abatement of organic water pollutants: a critical review. *Chemical reviews*, 115(24), 13362-13407.
- Matamoros, V., & Salvadó, V. (2013). Evaluation of a coagulation/flocculation-lamellar clarifier and filtration-UV-chlorination reactor for removing emerging contaminants at full-scale wastewater treatment plants in Spain. *Journal of Environmental Management*, 117, 96-102.
- Mbonimpa, E. G., Blatchley, E. R., III, Applegate, B., & Harper, W. F., Jr. (2018). Ultraviolet A and B wavelength-dependent inactivation of viruses and bacteria in the water. *Journal of Water and Health*, 16(5), 796-806.
- McLachlan, J. A. (2001). Environmental signaling: what embryos and evolution teach us about endocrine disrupting chemicals. *Endocrine reviews*, 22(3), 319-341.
- Méndez, E., González-Fuentes, M. A., Rebollar-Perez, G., Méndez-Albores, A., & Torres, E. (2017). Emerging pollutant treatments in wastewater: Cases of antibiotics and hormones. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 52(3), 235-253.
- Miao, X.-S., & Metcalfe, C. D. (2003). Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography– electrospray tandem mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 75(15), 3731-3738.
- Millanar-Marfa, J. M. J., Borea, L., Hasan, S. W., de Luna, M. D. G., Belgiorno, V., & Naddeo, V. (2020). Advanced membrane bioreactors for emerging contaminant removal and quorum sensing control. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 117-147). Elsevier.
- Monsalvo, V. M., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Le-Clech, P. (2014). Removal of trace organics by anaerobic membrane bioreactors. *Water Research*, 49, 103-112.
- Monteoliva-García, A., Martín-Pascual, J., Muñío, M., & Poyatos, J. (2020). Effects of carrier addition on water quality and pharmaceutical removal capacity of a membrane bioreactor–Advanced oxidation process combined treatment. *Science of the Total Environment*, 708, 135104.
- Montiel, M., Hernández-Fernández, P., Fierro, J., Rojas, S., & Ocón, P. (2009). Promotional effect of upper Ru oxides as methanol tolerant electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Journal of Power Sources*, 191(2), 280-288.

- Moreira, F. C., Boaventura, R. A. R., Brillas, E., & Vilar, V. J. P. (2017). Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, 217-261.
- Murugananthan, M., Latha, S. S., Bhaskar Raju, G., & Yoshihara, S. (2011). Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes. *Separation and Purification Technology*, 79(1), 56-62.
- Najmi, M., Mehrnia, M. R., Tashauoei, H. R., Iranpoury, A., & Alivand, M. S. (2020). Removal of personal care products (PCPs) from greywater using a submerged membrane bioreactor (SMBR): The effect of hydraulic retention time. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(5), 104432.
- Nghiem, L. D., Nguyen, L. N., Phan, H. V., Ngo, H. H., Guo, W., & Hai, F. (2020). 7 - Aerobic membrane bioreactors and micropollutant removal. In H. Y. Ng, T. C. A. Ng, H. H. Ngo, G. Mannina, & A. Pandey (Eds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 147-162).
- Nguyen, P. Y., Carvalho, G., Reis, M. A. M., & Oehmen, A. (2021). A review of the biotransformations of priority pharmaceuticals in biological wastewater treatment processes. *Water Research*, 188, 116446.
- Nieto, E., Corada-Fernández, C., Hampel, M., Lara-Martín, P. A., Sánchez-Argüello, P., & Blasco, J. (2017). Effects of exposure to pharmaceuticals (diclofenac and carbamazepine) spiked sediments in the midge, *Chironomus riparius* (Diptera, Chironomidae). *Science of the Total Environment*, 609, 715-723.
- Noutsopoulos, C., Koumaki, E., Mamais, D., Nika, M.-C., Bletsou, A. A., & Thomaidis, N. S. (2015). Removal of endocrine disruptors and non-steroidal anti-inflammatory drugs through wastewater chlorination: the effect of pH, total suspended solids and humic acids and identification of degradation by-products. *Chemosphere*, 119, S109-S114.
- Nowak, K., Ratajczak-Wrona, W., Górská, M., & Jabłońska, E. (2018). Parabens and their effects on the endocrine system. *Molecular and cellular endocrinology*, 474, 238-251.
- Olasupo, A., & Suah, F. B. M. (2021). Recent advances in the removal of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds in the aquatic system: A case of polymer inclusion membranes. *Journal of hazardous materials*, 406, 124317.
- Olvera-Vargas, H., Oturan, N., Aravindakumar, C., Paul, M. S., Sharma, V. K., & Oturan, M. A. (2014). Electro-oxidation of the dye azure B: kinetics, mechanism, and by-products. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8379-8386.
- OSPAR, C. (2004). Hazardous substances series, musk xylene and other musks. *OSPAR Secretariat*, 1-904426.
- Ouarda, Y., Tiwari, B., Azaïs, A., Vaudreuil, M.-A., Ndiaye, S. D., Drogui, P., Tyagi, R. D., Sauvé, S., Desrosiers, M., Buelna, G., & Dubé, R. (2018). Synthetic hospital wastewater treatment by coupling submerged membrane bioreactor and electrochemical advanced oxidation process: Kinetic study and toxicity assessment. *Chemosphere*, 193, 160-169.
- Ouarda, Y., Trellu, C., Lesage, G., Rivallin, M., Drogui, P., & Cretin, M. (2020). Electro-oxidation of secondary effluents from various wastewater plants for the removal of acetaminophen and dissolved organic matter. *Science of the Total Environment*, 738, 140352.
- Oulhote, Y., & Bellinger, D. C. (2020). Neurodevelopment and Neurobehavioral Disorders in Relation to Developmental Exposures. In *Health Impacts of Developmental Exposure to Environmental Chemicals* (pp. 153-174). Springer.

- Ozturk, D., & Yilmaz, A. E. (2019). Treatment of slaughterhouse wastewater with the electrochemical oxidation process: Role of operating parameters on treatment efficiency and energy consumption. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100834.
- Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., & Oturan, M. A. (2008). Protham mineralization in aqueous medium by anodic oxidation using boron-doped diamond anode: influence of experimental parameters on degradation kinetics and mineralization efficiency. *Water Research*, 42(12), 2889-2898.
- Özcan, A. A., & Özcan, A. (2018). Investigation of applicability of Electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water. *Chemosphere*, 202, 618-625.
- Pabby, A. K., Rizvi, S. S., & Requena, A. M. S. (2015). *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. CRC press.
- Pabby, A. K., Syed SH Rizvi, Ana Maria Sastre Requena, & eds. (2015). *Handbook of membrane separations: chemical, pharmaceutical, food, and biotechnological applications*. CRC press.
- Palmas, S., Polcaro, A. M., Vacca, A., Mascia, M., & Ferrara, F. (2007). Characterization of boron doped diamond during oxidation processes: Relationship between electronic structure and electrochemical activity. *Journal of applied electrochemistry*, 37(1), 63-70.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2005). Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, 51(2), 191-199.
- Panizza, M., & Cerisola, G. (2009). Direct and mediated anodic oxidation of organic pollutants. *Chem Rev*, 109(12), 6541-6569.
- Panizza, M., Delucchi, M., & Sirés, I. (2010). Electrochemical process for the treatment of landfill leachate. *Journal of applied electrochemistry*, 40(10), 1721-1727.
- Park, J., Yamashita, N., Park, C., Shimono, T., Takeuchi, D. M., & Tanaka, H. (2017). Removal characteristics of pharmaceuticals and personal care products: Comparison between membrane bioreactor and various biological treatment processes. *Chemosphere*, 179, 347-358.
- Parladé, E., Hom-Díaz, A., Blánquez, P., Martínez-Alonso, M., Vicent, T., & Gaju, N. (2018). Effect of cultivation conditions on β -estradiol removal in laboratory and pilot-plant photobioreactors by an algal-bacterial consortium treating urban wastewater. *Water Research*, 137, 86-96.
- Parrón, T., Requena, M., Hernández, A. F., & Alarcón, R. (2011). Association between environmental exposure to pesticides and neurodegenerative diseases. *Toxicology and applied pharmacology*, 256(3), 379-385.
- Pearce, G. (2008). Introduction to membranes: An introduction to membrane bioreactors. *Filtration & Separation*, 45(1), 32-35.
- Pereira, G. F., Rocha-Filho, R. C., Bocchi, N., & Biaggio, S. R. (2012). Electrochemical degradation of bisphenol A using a flow reactor with a boron-doped diamond anode. *Chemical Engineering Journal*, 198-199, 282-288.
- Pérez-Fernández, V., Mainero Rocca, L., Tomai, P., Fanali, S., & Gentili, A. (2017). Recent advancements and future trends in environmental analysis: Sample preparation, liquid chromatography and mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 983, 9-41.
- Petrie, B., Barden, R., & Kasprzyk-Hordern, B. (2015). A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. *Water Res*, 72, 3-27.

- Petrie, B., McAdam, E. J., Lester, J. N., & Cartmell, E. (2014). Assessing potential modifications to the activated sludge process to improve simultaneous removal of a diverse range of micropollutants. *Water Research*, 62, 180-192.
- Phan, H. V., Hai, F. I., Zhang, R., Kang, J., Price, W. E., & Nghiem, L. D. (2016). Bacterial community dynamics in an anoxic-aerobic membrane bioreactor–impact on nutrient and trace organic contaminant removal. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 109, 61-72.
- Pivonello, C., Muscogiuri, G., Nardone, A., Garifalos, F., Provisiero, D. P., Verde, N., de Angelis, C., Conforti, A., Piscopo, M., & Auriemma, R. S. (2020). Bisphenol A: an emerging threat to female fertility. *Reproductive Biology and Endocrinology*, 18(1), 1-33.
- Pombo, F., Magrini, A., & Szklo, A. (2011). Technology roadmap for wastewater reuse in petroleum refineries in Brazil. *Environmental Management in Practice*, 425.
- Prasertkulsak, S., Chiemchaisri, C., Chiemchaisri, W., & Yamamoto, K. (2019). Removals of pharmaceutical compounds at different sludge particle size fractions in membrane bioreactors operated under different solid retention times. *Journal of hazardous materials*, 368, 124-132.
- Prasetya, N., Himma, N. F., Sutrisna, P. D., Wenten, I. G., & Ladewig, B. P. (2020). A review on emerging organic-containing microporous material membranes for carbon capture and separation. *Chemical Engineering Journal*, 391, 123575.
- Pratish, A., Ye, X., Yang, Q., Kan, J., Peng, T., Wang, H., Huang, T., Xiong, G., & Hu, Z. (2020). Biotransformation strategies for steroid estrogen and androgen pollution. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 104(6), 2385-2409.
- Pueyo, N., Ormad, M. P., Miguel, N., Kokkinos, P., Ioannidi, A., Mantzavinos, D., & Frontistis, Z. (2020). Electrochemical oxidation of butyl paraben on boron doped diamond in environmental matrices and comparison with sulfate radical-AOP. *Journal of Environmental Management*, 269, 110783.
- Quan, B., Li, X., Zhang, H., Zhang, C., Ming, Y., Huang, Y., Xi, Y., Weihua, X., Yunguo, L., & Tang, Y. (2019). Technology and principle of removing triclosan from aqueous media: A review. *Chemical Engineering Journal*, 378, 122185.
- Quist-Jensen, C. A., Macedonio, F., & Drioli, E. (2015). Membrane technology for water production in agriculture: Desalination and wastewater reuse. *Desalination*, 364, 17-32.
- Racz, L., & Goel, R. K. (2010). Fate and removal of estrogens in municipal wastewater. *Journal of Environmental Monitoring*, 12(1), 58-70.
- Radjenovic, J., Petrovic, M., & Barcelo, D. (2009). Fate and distribution of pharmaceuticals in wastewater and sewage sludge of the conventional activated sludge (CAS) and advanced membrane bioreactor (MBR) treatment. *Water Res*, 43(3), 831-841.
- Rahman, M. M., & Al-Malack, M. H. (2012). Biochemical kinetics of cross flow membrane bioreactor processes in the treatment of refinery wastewater [Article]. *International Journal of Environmental Research*, 6(1), 285-296.
- Reiner, J. L., & Kannan, K. (2011). Polycyclic musks in water, sediment, and fishes from the upper Hudson River, New York, USA. *Water, Air, & Soil Pollution*, 214(1-4), 335-342.
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., & DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research/Reviews in Mutation Research*, 636(1), 178-242.

- Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2005). Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry*, 77(12), 3807-3838.
- Rinn, J. L., & Snyder, M. (2005). Sexual dimorphism in mammalian gene expression. *Trends in Genetics*, 21(5), 298-305.
- Riva, F., Zuccato, E., Davoli, E., Fattore, E., & Castiglioni, S. (2019). Risk assessment of a mixture of emerging contaminants in surface water in a highly urbanized area in Italy. *Journal of hazardous materials*, 361, 103-110.
- Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., Heath, E., Ivancev-Tumbas, I., Karaolia, P., Lado Ribeiro, A. R., Mascolo, G., McArdell, C. S., Schaar, H., Silva, A. M. T., & Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*, 655, 986-1008.
- Rodricks, J. V., Swenberg, J. A., Borzelleca, J. F., Maronpot, R. R., & Shipp, A. M. (2010). Triclosan: a critical review of the experimental data and development of margins of safety for consumer products. *Critical reviews in toxicology*, 40(5), 422-484.
- Rodriguez-Mozaz, S., Lopez de Alda, M. J., & Barceló, D. (2007). Advantages and limitations of on-line solid phase extraction coupled to liquid chromatography–mass spectrometry technologies versus biosensors for monitoring of emerging contaminants in water. *Journal of Chromatography A*, 1152(1), 97-115.
- Rostam, A. B., & Taghizadeh, M. (2020). Advanced oxidation processes integrated by membrane reactors and bioreactors for various wastewater treatments: A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8(6), 104566.
- Sabaliunas, D., Webb, S. F., Hauk, A., Jacob, M., & Eckhoff, W. S. (2003). Environmental fate of triclosan in the River Aire Basin, UK. *Water Research*, 37(13), 3145-3154.
- Sahar, E., David, I., Gelman, Y., Chikurel, H., Aharoni, A., Messalem, R., & Brenner, A. (2011). The use of RO to remove emerging micropollutants following CAS/UF or MBR treatment of municipal wastewater. *Desalination*, 273(1), 142-147.
- Sanches, S., Rodrigues, A., Cardoso, V. V., Benoliel, M. J., Crespo, J. G., & Pereira, V. J. (2016). Comparison of UV photolysis, nanofiltration, and their combination to remove hormones from a drinking water source and reduce endocrine disrupting activity. *Environmental Science and Pollution Research*, 23(11), 11279-11288.
- Santhosh, P., Revathi, D., & Saravanan, K. (2015). Treatment of sullage wastewater by electrocoagulation using stainless steel electrodes. *International Journal of Chemical Science*, 13(3), 1173-1186.
- Santos, I. D. d., Afonso, J. C., & Dutra, A. J. (2011). Electrooxidation of phenol on a Ti/RuO₂ anode: effect of some electrolysis parameters. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 22(5), 875-883.
- Santos, M. J. R., Medeiros, M. C., Oliveira, T. M. B. F., Morais, C. C. O., Mazzetto, S. E., Martínez-Huitle, C. A., & Castro, S. S. L. (2016). Electrooxidation of cardanol on mixed metal oxide (RuO₂-TiO₂ and IrO₂-RuO₂-TiO₂) coated titanium anodes: insights into recalcitrant phenolic compounds. *Electrochimica Acta*, 212, 95-101.
- Sari Erkan, H., Çağlak, A., Soysaloglu, A., Takatas, B., & Onkal Engin, G. (2020). Performance evaluation of conventional membrane bioreactor and moving bed membrane bioreactor for synthetic textile wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 38, 101631.

- Särkkä, H., Bhatnagar, A., & Sillanpää, M. (2015). Recent developments of electro-oxidation in water treatment — A review. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 754, 46-56.
- Schlumpf, M., & Lichtensteiger, W. (2001). In Vitro and in Vivo Estrogenicity of UV Screens: Response. *Environmental Health Perspectives*, A359-A361.
- Schreiber, F., & Szewzyk, U. (2008). Environmentally relevant concentrations of pharmaceuticals influence the initial adhesion of bacteria. *Aquatic Toxicology*, 87(4), 227-233.
- Schug, T. T., Johnson, A. F., Birnbaum, L. S., Colborn, T., Guillette Jr, L. J., Crews, D. P., Collins, T., Soto, A. M., Vom Saal, F. S., & McLachlan, J. A. (2016). Minireview: endocrine disruptors: past lessons and future directions. *Molecular Endocrinology*, 30(8), 833-847.
- Seibert, D., Zorzo, C. F., Borba, F. H., de Souza, R. M., Quesada, H. B., Bergamasco, R., Baptista, A. T., & Inticher, J. J. (2020). Occurrence, statutory guideline values and removal of contaminants of emerging concern by Electrochemical Advanced Oxidation Processes: A review. *Science of the Total Environment*, 748, 141527.
- Serna-Galvis, E. A., Jojoa-Sierra, S. D., Berrio-Perlaza, K. E., Ferraro, F., & Torres-Palma, R. A. (2017). Structure-reactivity relationship in the degradation of three representative fluoroquinolone antibiotics in water by electrogenerated active chlorine. *Chemical Engineering Journal*, 315, 552-561.
- Seyhi, B., Drogui, P., Buelna, G., Azaïs, A., & Heran, M. (2013). Contribution of a submerged membrane bioreactor in the treatment of synthetic effluent contaminated by Bisphenol-A: mechanism of BPA removal and membrane fouling. *Environmental pollution*, 180, 229-235.
- Shafei, A., Matbouly, M., Mostafa, E., Al Sannat, S., Abdelrahman, M., Lewis, B., Muhammad, B., Mohamed, S., & Mostafa, R. M. (2018). Stop eating plastic, molecular signaling of bisphenol A in breast cancer. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(24), 23624-23630.
- Sharma, S., & Simsek, H. (2020). Sugar beet industry process wastewater treatment using electrochemical methods and optimization of parameters using response surface methodology. *Chemosphere*, 238, 124669.
- Shestakova, M., & Sillanpää, M. (2017). Electrode materials used for electrochemical oxidation of organic compounds in wastewater. *Reviews in environmental science and bio/technology*, 16(2), 223-238.
- Shi, L., Hu, Z., Wang, Y., Bei, E., Lens, P. N. L., Thomas, O., Hu, Y., Chen, C., & Zhan, X. (2020). In situ electrochemical oxidation in electrodialysis for antibiotics removal during nutrient recovery from pig manure digestate. *Chemical Engineering Journal*, 127485.
- Siddique, S., Zhang, G., & Kubwabo, C. (2020). Exposure to bisphenol a and risk of developing type 2 diabetes: A mini review. *Emerging Contaminants*, 6, 274-282.
- Silva, P., Rocha, M. J., Cruzeiro, C., Malhão, F., Reis, B., Urbatzka, R., Monteiro, R. A., & Rocha, E. (2012). Testing the effects of ethinylestradiol and of an environmentally relevant mixture of xenoestrogens as found in the Douro River (Portugal) on the maturation of fish gonads—A stereological study using the zebrafish (*Danio rerio*) as model. *Aquatic Toxicology*, 124, 1-10.
- Sipma, J., Osuna, B., Collado, N., Monclús, H., Ferrero, G., Comas, J., & Rodriguez-Roda, I. (2010). Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems. *Desalination*, 250(2), 653-659.

- Sirés, I., & Brillas, E. (2012). Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review. *Environment International*, 40, 212-229.
- Sirés, I., Brillas, E., Oturan, M. A., Rodrigo, M. A., & Panizza, M. (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(14), 8336-8367.
- Sneddon, J., Masuram, S., & Richert, J. (2007). Gas chromatography-mass spectrometry-basic principles, instrumentation and selected applications for detection of organic compounds. *Analytical Letters*, 40(6), 1003-1012.
- Sorensen, J., Lapworth, D., Nkhuwa, D., Stuart, M., Gooddy, D., Bell, R., Chirwa, M., Kabika, J., Liemisa, M., & Chibesa, M. (2015). Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research*, 72, 51-63.
- Sözüdoğru, O., Massara, T. M., Çalık, S., Yılmaz, A. E., Bakırdere, S., Katsou, E., & Komesli, O. T. (2020). Influence of Hydraulic Retention Time (HRT) upon the Treatment of Wastewater by a Laboratory-Scale Membrane Bioreactor (MBR). *Analytical Letters*, 1-10.
- Sözüdoğru, O., Vasilaki, V., Komesli, O., Massara, T.-M., Komesli, S., Katsou, E., & Turkey, E. (2017). Effect of permeate flux in a membrane SBR (MSBR) treating the liquid fraction of manure.
- Srivastava, A. K., Singh, R. K., & Singh, D. (2021). Chapter 20 - Microbe-based bioreactor system for bioremediation of organic contaminants: present and future perspective. In A. Kumar, V. K. Singh, P. Singh, & V. K. Mishra (Eds.), *Microbe Mediated Remediation of Environmental Contaminants* (pp. 241-253). Woodhead Publishing.
- Stashenko, E., & Martínez, J. R. (2014). Gas chromatography-mass spectrometry. *Advances in gas chromatography*, 1-38.
- Stevens-Garmon, J., Drewes, J. E., Khan, S. J., McDonald, J. A., & Dickenson, E. R. (2011). Sorption of emerging trace organic compounds onto wastewater sludge solids. *Water Research*, 45(11), 3417-3426.
- Stoker, T. E., Parks, L. G., Gray, L. E., & Cooper, R. L. (2000). Endocrine-disrupting chemicals: prepubertal exposures and effects on sexual maturation and thyroid function in the male rat. A focus on the EDSTAC recommendations. *Critical reviews in toxicology*, 30(2), 197-252.
- Suárez, S., Carballa, M., Omil, F., & Lema, J. M. (2008). How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters? *Reviews in environmental science and bio/technology*, 7(2), 125-138.
- Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2009). Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation. *Bioresource technology*, 100(7), 2138-2146.
- Suarez, S., Lema, J. M., & Omil, F. (2010). Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) under nitrifying and denitrifying conditions. *Water Research*, 44(10), 3214-3224.
- Suárez, S., Reif, R., Lema, J. M., & Omil, F. (2012). Mass balance of pharmaceutical and personal care products in a pilot-scale single-sludge system: influence of T, SRT and recirculation ratio. *Chemosphere*, 89(2), 164-171.
- Sumner, N. R., Guitart, C., Fuentes, G., & Readman, J. W. (2010). Inputs and distributions of synthetic musk fragrances in an estuarine and coastal environment; a case study. *Environmental pollution*, 158(1), 215-222.

- Szpyrkowicz, L., Juzzolino, C., Kaul, S. N., Daniele, S., & De Faveri, M. D. (2000). Electrochemical oxidation of dyeing baths bearing disperse dyes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(9), 3241-3248.
- Tadkaew, N., Hai, F. I., McDonald, J. A., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2011). Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. *Water Research*, 45(8), 2439-2451.
- Tadkaew, N., McDonald, J., Khan, S. J., & Nghiem, L. D. (2013). Effects of salinity on the removal of trace organic contaminants by membrane bioreactor treatment for water reuse. *Desalination and Water Treatment*, 51(25-27), 5164-5171.
- Tak, B.-y., Tak, B.-s., Kim, Y.-j., Park, Y.-j., Yoon, Y.-h., & Min, G.-h. (2015). Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: application of Box–Behnken design (BBD). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 28, 307-315.
- Tambosi, J. L., de Sena, R. F., Favier, M., Gebhardt, W., Jose, H. J., Schroder, H. F., & Moreira, R. D. P. M. (2010). Removal of pharmaceutical compounds in membrane bioreactors (MBR) applying submerged membranes. *Desalination*, 261(1-2), 148-156.
- Tan, X., & Rodrigue, D. (2019). A review on porous polymeric membrane preparation. Part I: production techniques with polysulfone and poly (vinylidene fluoride). *Polymers*, 11(7), 1160.
- Tantak, N., Chandan, N., & Raina, P. (2014). Chapter 9 - An Introduction to Biological Treatment and Successful Application of the Aqua EMBR System in Treating Effluent Generated from a Chemical Manufacturing Unit: A Case Study. In V. V. Ranade & V. M. Bhandari (Eds.), *Industrial Wastewater Treatment, Recycling and Reuse* (pp. 369-397). Butterworth-Heinemann.
- Teilmann, G., Juul, A., Skakkebaek, N. E., & Toppari, J. (2002). Putative effects of endocrine disrupters on pubertal development in the human. *Best Practice & Research Clinical Endocrinology & Metabolism*, 16(1), 105-121.
- Ternes, T. A., Herrmann, N., Bonerz, M., Knacker, T., Siegrist, H., & Joss, A. (2004). A rapid method to measure the solid–water distribution coefficient (K_d) for pharmaceuticals and musk fragrances in sewage sludge. *Water Research*, 38(19), 4075-4084.
- Thalla, A. K., & Vannarath, A. S. (2020). Occurrence and environmental risks of nonsteroidal anti-inflammatory drugs in urban wastewater in the southwest monsoon region of India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 192(3), 1-13.
- Thompson, A., Griffin, P., Stuetz, R., & Cartmell, E. (2005). The fate and removal of triclosan during wastewater treatment. *Water environment research*, 77(1), 63-67.
- Thorpe, K. L., Cummings, R. I., Hutchinson, T. H., Scholze, M., Brighty, G., Sumpter, J. P., & Tyler, C. R. (2003). Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. *Environmental science & technology*, 37(6), 1142-1149.
- Tiedeken, E. J., Tahar, A., McHugh, B., & Rowan, N. J. (2017). Monitoring, sources, receptors, and control measures for three European Union watch list substances of emerging concern in receiving waters—a 20 year systematic review. *Science of the Total Environment*, 574, 1140-1163.
- Tijani, J. O., Fatoba, O. O., & Petrik, L. F. (2013). A review of pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds: sources, effects, removal, and detections. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224(11), 1770.

- Tiwari, B., Drogui, P., & Tyagi, R. D. (2020). Removal of emerging micro-pollutants from pharmaceutical industry wastewater. In *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 457-480).
- Tohidi, F., & Cai, Z. (2016). Adsorption isotherms and kinetics for the removal of triclosan and methyl triclosan from wastewater using inactivated dried sludge. *Process Biochemistry*, 51(8), 1069-1077.
- Torres, N. H., Aguiar, M. M., Ferreira, L. F. R., Américo, J. H. P., Machado, Â. M., Cavalcanti, E. B., & Tornisiello, V. L. (2015). Detection of hormones in surface and drinking water in Brazil by LC-ESI-MS/MS and ecotoxicological assessment with *Daphnia magna*. *Environmental Monitoring and Assessment*, 187(6), 379.
- Torres, N. H., Santos, G. d. O. S., Romanholo Ferreira, L. F., Américo-Pinheiro, J. H. P., Eguiluz, K. I. B., & Salazar-Banda, G. R. (2020). Environmental aspects of hormones estriol, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol: Electrochemical processes as next-generation technologies for their removal in water matrices. *Chemosphere*, 128888.
- Torres, N. H., Santos, G. d. O. S., Romanholo Ferreira, L. F., Américo-Pinheiro, J. H. P., Eguiluz, K. I. B., & Salazar-Banda, G. R. (2021). Environmental aspects of hormones estriol, 17 β -estradiol and 17 α -ethinylestradiol: Electrochemical processes as next-generation technologies for their removal in water matrices. *Chemosphere*, 267, 128888.
- Tran, P. D., Batabyal, S. K., Pramana, S. S., Barber, J., Wong, L. H., & Loo, S. C. J. (2012). A cuprous oxide-reduced graphene oxide (Cu₂O-rGO) composite photocatalyst for hydrogen generation: employing rGO as an electron acceptor to enhance the photocatalytic activity and stability of Cu₂O. *Nanoscale*, 4(13), 3875-3878.
- Trinh, T., Branch, A., van den Akker, B., Le-Clech, P., Drewes, J. E., & Khan, S. J. (2019). Impacts of hazardous events on performance of membrane bioreactors. In F. I. Hai, K. Yamamoto, & C.-H. Lee (Eds.), *Membrane Biological Reactors: Theory, Modeling, Design, Management and Applications to Wastewater Reuse* (pp. 0). IWA Publishing.
- Trinh, T., van den Akker, B., Coleman, H. M., Stuetz, R. M., Drewes, J. E., Le-Clech, P., & Khan, S. J. (2016). Seasonal variations in fate and removal of trace organic chemical contaminants while operating a full-scale membrane bioreactor. *Science of the Total Environment*, 550, 176-183.
- Tyler, C., Jobling, S., & Sumpter, J. (1998). Endocrine disruption in wildlife: a critical review of the evidence. *Critical reviews in toxicology*, 28(4), 319-361.
- Uan, D. (2013). Potential application of membrane bioreactor (MBR) technology for treatment of oily and petrochemical wastewater in Vietnam-an overview. *Pet Saf Environ Petrovietnam J*, 6, 64-71.
- Ukundimana, Z., Omwene, P. I., Gengec, E., Can, O. T., & Kobya, M. (2018). Electrooxidation as post treatment of ultrafiltration effluent in a landfill leachate MBR treatment plant: Effects of BDD, Pt and DSA anode types. *Electrochimica Acta*, 286, 252-263.
- Urtiaga, A., Fernandez-Castro, P., Gomez, P., & Ortiz, I. (2014). Remediation of wastewaters containing tetrahydrofuran. Study of the electrochemical mineralization on BDD electrodes. *Chemical Engineering Journal*, 239, 341-350.
- Ünüvar, T., & Büyükgebiz, A. (2012). Fetal and neonatal endocrine disruptors. *Journal of clinical research in pediatric endocrinology*, 4(2), 51.

- Vajda, A. M., Barber, L. B., Gray, J. L., Lopez, E. M., Woodling, J. D., & Norris, D. O. (2008). Reproductive disruption in fish downstream from an estrogenic wastewater effluent. *Environmental science & technology*, 42(9), 3407-3414.
- Vandenberg, L. N., Maffini, M. V., Wadia, P. R., Sonnenschein, C., Rubin, B. S., & Soto, A. M. (2007). Exposure to environmentally relevant doses of the xenoestrogen bisphenol-A alters development of the fetal mouse mammary gland. *Endocrinology*, 148(1), 116-127.
- Verstraeten, I. M., Heberer, T., Vogel, J. R., Speth, T., Zuehlke, S., & Duennbier, U. (2003). Occurrence of endocrine-disrupting and other wastewater compounds during water treatment with case studies from Lincoln, Nebraska and Berlin, Germany. *Practice periodical of hazardous, toxic, and radioactive waste management*, 7(4), 253-263.
- Vidales, M. J. M. d., Barba, S., Sáez, C., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A. (2014). Coupling ultraviolet light and ultrasound irradiation with Conductive-Diamond Electrochemical Oxidation for the removal of progesterone. *Electrochimica Acta*, 140, 20-26.
- Vieira, W. T., de Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., da Silva, M. G. C., & Vieira, M. G. A. (2020). Removal of endocrine disruptors in waters by adsorption, membrane filtration and biodegradation. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(4), 1113-1143.
- Vieira, W. T., Farias, M. B., Spaolonzi, M. P., Silva, M. G. C., & Adeodato Vieira, M. G. (2020). Endocrine-disrupting compounds: Occurrence, detection methods, effects and promising treatment pathways—A critical review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 104558.
- Viguié, C., Chaillou, E., Gayrard, V., Picard-Hagen, N., & Fowler, P. A. (2020). Toward a better understanding of the effects of endocrine disrupting compounds on health: Human-relevant case studies from sheep models. *Molecular and cellular endocrinology*, 505, 110711.
- Villaverde, E., González-Mariño, I., Quintana, J. B., Rodil, R., Rodríguez, I., & Cela, R. (2010). In-sample acetylation-non-porous membrane-assisted liquid-liquid extraction for the determination of parabens and triclosan in water samples. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 397(6), 2559-2568.
- Virtanen, S. (2009). ELECTROCHEMICAL THEORY | Corrosion. In J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (pp. 56-63). Elsevier.
- Wang, H., Liu, Z.-h., Zhang, J., Huang, R.-p., Yin, H., Dang, Z., Wu, P.-x., & Liu, Y. (2019). Insights into removal mechanisms of bisphenol A and its analogues in municipal wastewater treatment plants. *Science of the Total Environment*, 692, 107-116.
- Wang, J., Liu, Z., Wu, Y., & Yuan, J. (2012). Mining actionlet ensemble for action recognition with depth cameras. 2012 IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition,
- Wang, M., Su, X., Yang, S., Li, L., Li, C., Sun, F., Dong, J., & Rong, Y. (2020). Bisphenol A degradation by Fenton Advanced Oxidation Process and operation parameters optimization. E3S Web of Conferences,
- Wang, N., He, M., & Shi, H.-C. (2007). Novel indirect enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) method to detect Total E. coli in water environment. *Analytica Chimica Acta*, 590(2), 224-231.
- Wang, Z., Ma, J., Tang, C. Y., Kimura, K., Wang, Q., & Han, X. (2014). Membrane cleaning in membrane bioreactors: A review. *Journal of membrane science*, 468, 276-307.

- Wang, Z., & Wu, Z. (2009). A Review of Membrane Fouling in MBRs: Characteristics and Role of Sludge Cake Formed on Membrane Surfaces. *Separation Science and Technology*, 44(15), 3571-3596.
- Wang, Z., Wu, Z., & Tang, S. (2009). Extracellular polymeric substances (EPS) properties and their effects on membrane fouling in a submerged membrane bioreactor. *Water Research*, 43(9), 2504-2512.
- Wee, S. Y., & Aris, A. Z. (2019). Occurrence and public-perceived risk of endocrine disrupting compounds in drinking water. *npj Clean Water*, 2(1), 4.
- Weiss, S., & Reemtsma, T. (2008). Membrane bioreactors for municipal wastewater treatment – A viable option to reduce the amount of polar pollutants discharged into surface waters? *Water Research*, 42(14), 3837-3847.
- Weyer, P., & Riley, D. (2001). *Endocrine disruptors and pharmaceuticals in drinking water*. American Water Works Association.
- WHO. (2012). Possible developmental early effects of endocrine disrupters on child health.
- Wijekoon, K. C., Hai, F. I., Kang, J., Price, W. E., Guo, W., Ngo, H. H., & Nghiem, L. D. (2013). The fate of pharmaceuticals, steroid hormones, phytoestrogens, UV-filters and pesticides during MBR treatment. *Bioresource technology*, 144, 247-254.
- Wisniewski, C., & Grasmick, A. (1998). Floc size distribution in a membrane bioreactor and consequences for membrane fouling. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 138(2), 403-411.
- Wu, P., & Imai, M. (2012). Novel biopolymer composite membrane involved with selective mass transfer and excellent water permeability. *Advancing Desalination*, 57-81.
- Wu, W., Huang, Z.-H., & Lim, T.-T. (2014). Recent development of mixed metal oxide anodes for electrochemical oxidation of organic pollutants in water. *Applied Catalysis A: General*, 480, 58-78.
- Wu, W., Li, M., Liu, A., Wu, C., Li, D., Deng, Q., Zhang, B., Du, J., Gao, X., & Hong, Y. (2020). Bisphenol A and the Risk of Obesity a Systematic Review With Meta-Analysis of the Epidemiological Evidence. *Dose-Response*, 18(2), 1559325820916949.
- Wu, Y., Sun, Q., Wang, Y.-w., Deng, C.-x., & Yu, C.-P. (2017). Comparative studies of aerobic and anaerobic biodegradation of methylparaben and propylparaben in activated sludge. *Ecotoxicology and environmental safety*, 138, 25-31.
- Xu, T., & Yin, D. (2019). The unlocking neurobehavioral effects of environmental endocrine-disrupting chemicals. *Current Opinion in Endocrine and Metabolic Research*, 7, 9-13.
- Xue, W., Wu, C., Xiao, K., Huang, X., Zhou, H., Tsuno, H., & Tanaka, H. (2010). Elimination and fate of selected micro-organic pollutants in a full-scale anaerobic/anoxic/aerobic process combined with membrane bioreactor for municipal wastewater reclamation. *Water Research*, 44(20), 5999-6010.
- Yavuz, Y., & Shahbazi, R. (2012). Anodic oxidation of Reactive Black 5 dye using boron doped diamond anodes in a bipolar trickle tower reactor. *Separation and Purification Technology*, 85, 130-136.
- Yoon, S.-H. (2015). *Membrane bioreactor processes: principles and applications*. CRC press.
- Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., Wert, E. C., & Yoon, J. (2007). Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202(1), 16-23.

- Yu, C.-P., & Chu, K.-H. (2009). Occurrence of pharmaceuticals and personal care products along the West Prong Little Pigeon River in east Tennessee, USA. *Chemosphere*, 75(10), 1281-1286.
- Yu, Y., Huang, Q., Wang, Z., Zhang, K., Tang, C., Cui, J., Feng, J., & Peng, X. (2011). Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of the Pearl River Delta, South China. *Journal of Environmental Monitoring*, 13(4), 871-878.
- Zhang, A., & Li, Y. (2014). Removal of phenolic endocrine disrupting compounds from waste activated sludge using UV, H₂O₂, and UV/H₂O₂ oxidation processes: Effects of reaction conditions and sludge matrix. *Science of the Total Environment*, 493, 307-323.
- Zhang, C., He, D., Ma, J., & Waite, T. D. (2018). Active chlorine mediated ammonia oxidation revisited: Reaction mechanism, kinetic modelling and implications. *Water Research*, 145, 220-230.
- Zhang, M., Lee, E., Vonghia, E., Hong, Y., & Liao, B. (2020). 1 - Introduction to aerobic membrane bioreactors: Current status and recent developments. In H. Y. Ng, T. C. A. Ng, H. H. Ngo, G. Mannina, & A. Pandey (Eds.), *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering* (pp. 1-23).
- Zhang, X., Xu, Q., Man, S., Zeng, X., Yu, Y., Pang, Y., Sheng, G., & Fu, J. (2013). Tissue concentrations, bioaccumulation, and biomagnification of synthetic musks in freshwater fish from Taihu Lake, China. *Environmental Science and Pollution Research*, 20(1), 311-322.
- Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P., & Cravedi, J. P. (2006). Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research*, 40(20), 3793-3799.
- Zhao, J.-L., Ying, G.-G., Liu, Y.-S., Chen, F., Yang, J.-F., & Wang, L. (2010). Occurrence and risks of triclosan and triclocarban in the Pearl River system, South China: from source to the receiving environment. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 215-222.
- Zhao, W., Xing, J., Chen, D., Jin, D., & Shen, J. (2016). Electrochemical degradation of Musk ketone in aqueous solutions using a novel porous Ti/SnO₂-Sb₂O₃/PbO₂ electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 775, 179-188.
- Zhu, Y., Chen, R., Li, Y.-Y., & Sano, D. (2021). Virus removal by membrane bioreactors: A review of mechanism investigation and modeling efforts. *Water Research*, 188, 116522.
- Zhu, Y., Wei, J., Zhang, H., Liu, K., Kong, Z., Dong, Y., Jin, G., Tian, J., & Qin, Z. (2018). Fabrication of composite membrane with adsorption property and its application to the removal of endocrine disrupting compounds during filtration process. *Chemical Engineering Journal*, 352, 53-63.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler	
Adı Soyadı:	Onur SÖZÜDOĞRU
Doğum tarihi:	
Doğum Yeri:	Osmancık/ÇORUM
Uyruğu:	T.C
Adres:	Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü
Tel:	
E-mail:	
Eğitim	
Lise:	İskilip Lisesi
Lisans:	Sivas Cumhuriyet Üniversitesi
Yüksek lisans:	Erzurum Atatürk Üniversitesi
Doktora:	Erzurum Atatürk Üniversitesi
Yabancı Dil Bilgisi	
İngilizce:	İyi
Üye Olunan Mesleki Kuruluşlar	
Tezden Üretilmiş Yayınlar	