

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MİKROKİRLETİCİLERİN MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ

Begüm TİKENCELİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Çevre Mühendisliği Programı

Danışman

Prof. Dr. Güleda ENGİN

Temmuz, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MİKROKİRLETİCİLERİN MEMBRAN BİYOREAKTÖRLERDE
GİDERİMİNİN İNCELENMESİ**

Begüm TİKENCELİ tarafından hazırlanan tez çalışması 29.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Çevre Mühendisliği Programı **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Güleda ENGİN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Güleda ENGİN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet ÇAKMAKCI, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Zeren Beril ÖZÇELEP, Üye
İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa

Danışmanım Prof. Dr. Güleda ENGİN sorumluluğunda tarafımda hazırlanan Mikrokirleticilerin Membran Biyoreaktörlerde Gideriminin İncelenmesi başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Begüm TİKENCELİ

İmza



Aileme
ve
Gençliğime

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın başından sonuna kadar bilgi ve deneyimleriyle katkılarını esirgemeyen tez danışmanım ve saygı değer hocam Prof. Dr. Güleda ENGİN'e gösterdiği ilgi, alaka ve sabrından dolayı teşekkür eder saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamda mikrokirletici tayin ve tespit çalışmalarında sunduğu laboratuvar imkanları, yardımları ve bilgilerinden dolayı Prof. Dr. Sezgin BAKIRDERE'ye teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca laboratuvar çalışmalarında ve tezimde her türlü bilgi, destek ve yardımı sağlayan Arş. Gör. Abdulkadir ÇAĞLAK'a teşekkür ederim.

Maddi manevi desteklerinden dolayı daima yanımda olan annem Gülbahar TİKENCELİ'ye, ablam Burcu Büşra TİKENCELİ'ye ve elini her zaman omuzlarımda hissettiğim merhum babam Ahmet Ali TİKENCELİ'ye teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca daima bana destek olan biricik dostlarım Elif İdil AKÇAY, Ceyda Nur ÖZTÜRK ve Tuğba ÇAKAR'a teşekkür ederim.

Begüm TİKENCELİ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	vii
KISALTMA LİSTESİ	viii
ŞEKİL LİSTESİ	x
TABLO LİSTESİ	xi
ÖZET	xii
ABSTRACT	xiv
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	2
1.3 Orijinal Katkı	3
2 LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	4
2.1 Mikrokirleticiler.....	4
2.2 Alkilfenoller	6
2.2.1 4-Tert Oktilfenol	8
2.3 Ftalatlar.....	10
2.3.1 Di-n-Oktil Ftalat	14
2.4 Mikrokirleticilerin Çevredeki Durumu	15
2.5 Membran Biyoreaktörler	18
2.5.1 Membranlar.....	19
2.5.2 Membran Proseslerin İşletimi.....	23
2.5.3 Membran Biyoreaktör Konfigürasyonları	24
2.5.4 Membran Biyoreaktörlerin Avantajları ve Dezavantajları	26
2.5.5 Membran Tıkanması.....	28
2.6 Mikrokirletici Giderimi	31
2.6.1 Mikrokirletici Giderim Yöntemleri.....	31
2.6.2 Membran Biyoreaktörle Mikrokirletici Giderimi	33
3 MATERYAL-METOT	37
3.1 Kullanılan Sentetik Atıksu ve Karakterizasyonu.....	37
3.2 Membran Biyoreaktörlerin Kurulumu.....	38

3.3	Konvansiyonel Parametreler.....	42
3.3.1	Karışık Askıda Katı Madde (MLSS).....	42
3.3.2	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)	42
3.3.3	Amonyak Azotu.....	43
3.3.4	Orto-Fosfat.....	43
3.3.5	pH, Çözünmüş Oksijen, İletkenlik ve Sıcaklık.....	44
3.3.6	Klorür ve Alkalinite	44
3.4	Analitik Ölçümler	45
4	MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE GİDERİM ÇALIŞMALARI	46
4.1	Membran Biyoreaktörün Performansı	46
4.1.1	pH, Çözünmüş Oksijen, Sıcaklık ve Transmembran Basıncı (TMP) ..	46
4.1.2	Karışık Askıda Katı Madde (MLSS).....	47
4.1.3	Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Giderimi.....	48
4.1.4	Amonyak Azotu Giderimi.....	50
4.1.5	Orto-Fosfat Giderimi.....	51
4.2	Mikrokirleticilerin Giderimi.....	52
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	56
5.1	Genel Değerlendirme	56
5.2	Öneriler	57
	KAYNAKÇA	59
	TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR	72

SİMGE LİSTESİ

OH [·]	Hidroksil Radikali
CO ₂	Karbondioksit
m/z	Kütle/Yük
CH ₄	Metan
LogK _{ow}	Oktanol-su dağılma katsayısı
°C	Santigrat



KISALTMA LİSTESİ

4-NP	4-Nonilfenol
4-tOP	4-Tert Oktilfenol
AAT	Atıksu Arıtma Tesisi
AP	Alkilfenol
APEO	Alkilfenol Etoksilatlar
APnEO	Alkilfenol Polietoksilat
BBP	Butilbenzil Ftalat
BOİ	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ÇO	Çözünmüş Oksijen
DBP	Dibutil Ftalat
DEHP	Di-2-Etilhekzil Ftalat
DEP	Dietil Ftalat
DiDP	Di İzodesilftalat
DiNP	Di-İzononilftalat
DLLME	Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon
DMP	Dimetil Ftalat
DnBP	Di-n-Butil Ftalat
DnOP	Di-n-Oktil ftalat
ED	Elektrodiyaliz
EDI	Elektro Deiyonizasyon
EO	Etoksilat
EPA	Çevre Koruma Ajansı
EPS	Hücre Dışı Polimer
FS	Levha- Çerçeve
GC-MS	Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi
HF	Hollow Fiber
HRT	Hidrolik Bekletme Süresi
KOİ	Kimyasal Oksijen İhtiyacı
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografi-Kütle Spektrometresi/Kütle Spektrometresi
LOD	Minimum Tespit Limiti
LOQ	Minimum Tayin Limiti
MBR	Membran Biyoreaktör

MF	Mikrofiltrasyon
MLSS	Karışık Askıda Katı Madde
MWCO	Moleküler Ağırlık Engelleme Sınırı
ND	Tespit Edilemedi
NF	Nanofiltrasyon
NP	Nonilfenol
NPEO	Nonilfenol Etoksilat
NPnEO	Nonilfenol Polietoksilat
OP	Oktilfenol
OPEO	Oktilfenol Etoksilat
PAN	Poliakrilonitril
PE	Polietilen
PES	Polietil Sülfon
PP	Polipropilen
PVC	Polivinil Klorür
PVDF	Poliviniliden Diflorür
RA	Test Reaktörü
RK	Kontrol Reaktörü
RO	Ters Osmoz
RSD	Rölatif Standart Sapma
SD	Standart Sapma
SMP	Çözünebilir Mikyobiyal Ürünler
SRT	Çamur Yaşı
TMP	Transmembran Basıncı
TN	Toplam Azot
TP	Toplam Fosfor
T	Sıcaklık
UF	Ultrafiltrasyon
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1 Çevredeki mikrokirleticilerin temsili kaynakları ve izlediği yollar (Barbosa vd., 2016)	4
Şekil 2.2 Alkilfenol (AP) ve alkilfenol polietoksilatların (APnEO) genel yapısı.....	7
Şekil 2.3 4-tert oktilfenolün (4-tOP) moleküler yapısı.....	9
Şekil 2.4 Ftalatların genel moleküler yapısı, R; alifatik veya aromatik fonksiyonel grup.....	11
Şekil 2.5 Di-n-oktil ftalatın (DnOP) moleküler yapısı.....	14
Şekil 2.6 Membran proseslerin filtrasyon prensibi	20
Şekil 2.7 Membran ayırma prosesleri ve çapları (Judd, 2006).....	21
Şekil 2.8 Dik uçlu (dead- end) filtrasyon ve çapraz akışlı (cross flow) filtrasyonun ayırma prensibi (Igunnu ve Chen, 2012)	23
Şekil 2.9 (a): Konvansiyonel atıksu arıtma tesisi akışı, (b) harici MBR, (c): batık MBR (Goswami vd., 2018)	24
Şekil 2.10 Membran filtrasyonda temel kirlenme tipleri (Yavuz, 2015)	29
Şekil 2.11 MBR’de tıkanmayı etkileyen faktörler (Tayran, 2019).....	30
Şekil 3.1 Membran biyoreaktörler	39
Şekil 3.2 Havalandırma için kullanılan difüzör	40
Şekil 3.3 Membranın görüntüsü.....	40
Şekil 3.4 Amonyak azotu distilasyon aşaması	43
Şekil 3.5 Orto-fosfat tayininde renklendirme	44
Şekil 4.1 Membranlarda zamana bağlı TMP değişimi.....	47
Şekil 4.2 Zamana bağlı MLSS konsantrasyonları (mg/L) grafiği.....	48
Şekil 4.3 Zamana bağlı KOİ(mg/L) ve giderim verimleri (%)	49
Şekil 4.4 Zamana bağlı amonyak azotu konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri (%).....	50
Şekil 4.5 Zamana bağlı orto- fosfat konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri (%).....	51
Şekil 4.6 GC-MS’te 4-tOP tayini, giriş ve çıkış atıksularında piklerin karşılaştırması	53
Şekil 4.7 GC-MS DnOP tayini, giriş ve çıkış atıksularında piklerin karşılaştırması	53

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1 Sucul ortamdaki mikrokirleticilerin kaynakları (Luo vd., 2014)	5
Tablo 2.2 4-tert oktilfenolün (4-tOP) fizikokimyasal özellikleri (Cheng vd., 2018; Błędzka vd., 2009).....	10
Tablo 2.3 Bazı ftalatların fizikokimyasal özellikleri (Staples vd., 1997; Holadová vd., 2007)	12
Tablo 2.4 Di-n oktil (DnOP) ftalatın fizikokimyasal özellikleri.....	15
Tablo 2.5 Batık ve harici membran biyoreaktörlerin karşılaştırılması (Topaloğlu, 2010)	25
Tablo 2.6 Batık MBR işletme koşulları (Melin vd., 2006).....	26
Tablo 2.7 Bazı parametrelerde çıkış suyu kalitesine göre batık MBR giderim verimleri (Melin vd., 2006).....	28
Tablo 3.1 Hazırlanan sentetik evsel atıksu, metanol ilavesinden sonra RK reaktörü atıksuyu ve analit ilavesinden sonra RA reaktörü atıksuyu karakterizasyonları.....	38
Tablo 3.2 Kullanılan (SiCFS-0151-DO-T-520 model) seramik membranın özellikleri	41

Mikrokirleticilerin Membran Biyoreaktörlerde Gideriminin İncelenmesi

Begüm TİKENCELİ

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Güleda ENGİN

Bu çalışmada insan ve çevre sağlığı açısından zararlı olduğu bilinen endokrin bozucu mikrokirleticilerden di-n-oktil ftalat (DnOP) ve 4-tert oktilfenolün (4-tOP) membran biyoreaktörde (MBR) arıtılabilirliği incelenmiştir. 45 gün çamur yaşında çalıştırılan kontrol (RK) ve test (RA) reaktörlerinde optimum ortam şartları sağlanarak 0,1 µm'lik mikrofiltrasyon (MF) membran ile atıksu arıtımı gerçekleştirilmiştir. Reaktörler günlük olarak laboratuvar ortamında hazırlanan sentetik atıksuyla beslenmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuya 2 mikrokirleticiden de minimum tespit limiti (LOD) değerlerinin 40 katı olacak şekilde analit eklenmiştir. Kontrol reaktörüne ise aynı şartların sağlanması için atıksuya eşit hacimde metanol eklenmiştir. Konvansiyonel parametreler 45 günlük işletim sürecinde takip edilmiştir. Membran biyoreaktör çıkış sularından dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi (DLLME) ile ekstrakte edilen mikrokirleticiler gaz kromatografisi kütle spektrometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Reaktörlerde mikroorganizma konsantrasyonunu temsil eden karışık askıda katı madde (MLSS) verileri 9100-12610 mg/L arasında seyretmiştir. Yapılan çalışmalar sonucunda RA reaktöründe konvansiyonel parametrelerin giderim verimleri sırasıyla; kimyasal oksijen ihtiyacı (KOİ) için %93,8-98,2, amonyak azotu için %89,5-93,9, orto-fosfat

için %49,4-88,2 aralığında değiştiği gözlemlemiştir. Di-n-oktil ftalat ve 4-tert oktilfenol giderim verimlerinin ise $\geq$ %97,5 olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Mikrokirletici, MBR, 4-tert oktilfenol, di-n-oktil ftalat



Investigation on Micropollutants Removal in Membrane Bioreactors

Begüm TİKENCELİ

Department of Environmental Engineering

Master of Science Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Güleda ENGİN

In this study, treatment of di-n-octyl phthalate (DnOP) and 4-tert octylphenol (4-tOP), which are endocrine disrupting micropollutants known to be harmful to human and environmental health, by membrane bioreactor (MBR) was investigated. Wastewater treatment was carried out with a 0,1 μm microfiltration (MF) membrane by providing optimum ambient conditions in the control (RK) and test (RA) reactors, which were operated at solid retention time (SRT) of 45 days. The reactors were fed daily with prepared synthetic domestic wastewater in the laboratory. Selected micropollutants were added to the wastewater so that the amount was 40 times of the limit of detection (LOD) for both micropollutants. An equal volume of methanol was added to the control reactor to ensure the same conditions. Conventional parameters were followed during the 45-days operating period. Micropollutants, which were extracted from the membrane bioreactor effluent by dispersive liquid-liquid microextraction method (DLLME) were analyzed by gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). Mixed liquid suspended solid (MLSS) data which represents the concentration of microorganisms in the reactors ranged between 9100-12610 mg/L. As a result of the studies, the removal efficiencies of conventional parameters in the RA reactor varied between 93.8-

98.2% for chemical oxygen demand (COD) 89.5-93.9% for ammonia nitrogen and 49.4-88.2% for ortho-phosphate, respectively. The removal efficiencies of di-n-octyl phthalate and 4-tert octylphenol were determined as $\geq 97.5\%$.

Keywords: Micropollutant, MBR, 4-tert octylphenol, di-n-octyl phthalate



1.1 Literatür Özeti

Nüfus ve şehirleşmedeki artış, küresel iklim değişikliği, kuraklık, aşırı su tüketimleri (endüstriyel, tarımsal ve evsel) gibi nedenler dünyadaki ulaşılabilir su kaynaklarının tükenmesine neden olmaktadır. Bu durum zamanla su talebini artırarak yeni kaynaklardan yararlanma ihtiyacını ortaya çıkaracaktır. Atıksuyun uygun arıtılması ve geri dönüşümü su kaynaklarının daha az kirlenmesini sağlayacaktır (Besha vd., 2017).

Mikrokirleticilerin çevredeki durumları ile alakalı ilk makale 1965'te steroid hormonların atıksu arıtımıyla tamamen ortadan kaldırılmadığını ortaya koyan çalışmadır (Stumm-Zollinger ve Fair, 1965). 1970 yılında yayınlanan başka bir makalede atıksu arıtımı sırasında insan kaynaklı hormonların akıbeti araştırılmış ve hormonların çok küçük miktarlarda fizyolojik etkinliği olduğundan steroidlerin biyolojik olarak parçalanabilirliğinin incelenmesi gerektiği belirtilmiştir (Tabak ve Bunch, 1970; Snyder, 2008). 1977 yılında yapılan diğer bir çalışmada ise bir atıksu arıtma tesisinin çıkış sularında farmasötiklerin varlığı tespit edilmiştir (Hignite ve Azarnoff, 1977). Geçmiş yıllardan itibaren atıksu deşarjlarında doğal ve sentetik hormonların varlığı bilinmesine rağmen, bu durumun deşarjın akış yönündeki canlıların üremelerine olan etkilerinin bağlantılı olduğu öğrenilen 1990'lara kadar önemli bir ilgi görmemiştir (Purdom vd., 1994; Desbrow vd., 1998; Routledge vd., 1998; Snyder, 2008).

Yapılan araştırmalarda mikrokirleticilerin su ekosistemindeki canlılarda endokrin bozucu etkiler, nörotoksisite, üreme toksisitesi, cinsel deformasyon, kardiyovasküler sıkıntılar ve daha birçok gelişimsel anormalliklere neden olduğu tespit edilmiştir (White vd., 1994; Chen vd., 2009; Watson vd., 2012; Sun vd., 2017). Daha önce yüzey suları, atıksular, yeraltı suları ve kullanım için arıtılan sularda varlığı tespit edilen mikrokirleticiler Türkiye'deki nehirlerde de tespit edilmiştir (Uguz vd., 2003).

Konvansiyonel aktif çamur prosesi mikrokirleticilerin gideriminde yeterli kalitede çıkış suyu ve arıtma verimliliği sağlayamamaktadır. Günümüzde membran biyoreaktörlerdeki son teknik yenilikler ve kullanılan membranların maliyetlerinin yüksek oranda azalmasıyla birlikte evsel ve endüstriyel atıksuların arıtılmasında dikkat çekmektedir (Besha vd., 2017). Temel prensibi biyolojik arıtma olan aktif çamurun ve membran ayırma prosesinin birlikte yürütülmesi olan MBR'ler çeşitli konfigürasyonları ve farklı membran seçenekleriyle 1990'lı yıllardan itibaren sıkça kullanılmaya başlanmıştır. Membran biyoreaktörlerde mikrokirletici giderimi ise literatürde sıklıkla karşılaşılan bir konu haline gelmiştir (Bernhard vd., 2006; Coleman vd., 2009; Trinh vd., 2012).

Avrupa Birliği sularda bulunan ağır metal ve çeşitli organik kirleticilerin kontrolüne ilişkin mevzuatlar Su Çevre Direktifi kapsamında oluşturulmaya başlanmıştır. Türkiye'de de Avrupa Birliği'ne uyum kapsamında Çevre ve Şehircilik Bakanlığı tarafından bu doğrultuda çalışmalar yürütülmektedir. Su ekosistemlerinde kirleticilerin kaynaklarını belirlemek sosyo-ekonomik ve çevre ile alakalı kaygıları dengelemek için verimli su kullanımı ve koruma için stratejiler geliştirmenin ilk adımıdır.

1.2 Tezin Amacı

Mikrokirleticilerin su kaynaklarında ve atıksularda tespit edilmesinden itibaren ekosisteme verdiği zararları önlemek için çeşitli arıtma yöntemleriyle yapılan çalışmalar önem kazanmıştır. Membran biyoreaktör (MBR), konvansiyonel parametrelerde yüksek giderim oranlarını sağlaması, alandan tasarruf edilmesi, yüksek hidrolik bekletme süresi (HRT) ve çamur yaşı (SRT) seçimlerinde başarı göstermesi vb. avantajlarıyla çeşitli yöntemler arasında öne çıkmaktadır. Bu çalışmada sentetik evsel atıksu kullanılarak laboratuvar ölçekli membran biyoreaktör sisteminde 2 farklı mikrokirleticinin arıtılabilirliği incelenmiştir. Reaktörler seçilen HRT ve SRT değerlerinde kararlı hale ulaşıldıktan sonra 45 gün işletilmiştir. Reaktörlerin takibi konvansiyonel parametrelerin kontrolüyle gerçekleşirken çıkış sularındaki mikrokirletici giderim oranları ise konsantrasyonların dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon yöntemi ile GC-MS kullanılarak analiz edilmesiyle belirlenmiştir. Bu çalışmada sentetik evsel atıksudan

membran biyoreaktör kullanılarak seçilen mikrokirleticilerin etkin bir şekilde giderilmesi ve giderim verimlerinin tayini amaçlanmıştır.

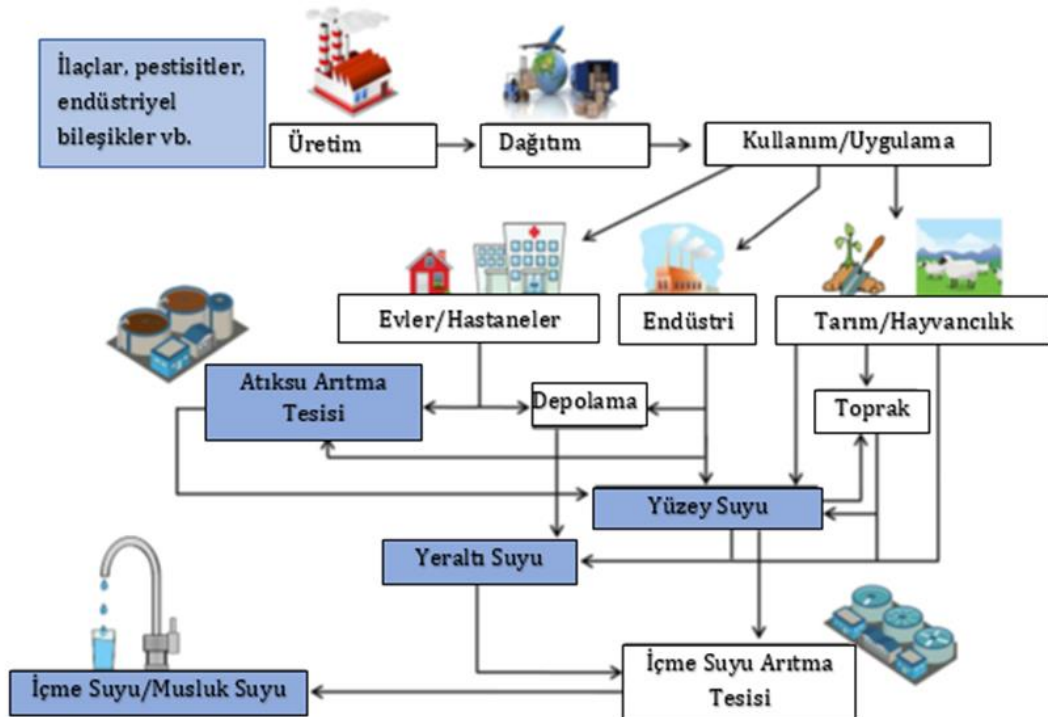
1.3 Orijinal Katkı

Bu çalışmanın hipotezi; ülkemizdeki klasik atıksu arıtma tesislerindeki halihazırda arıtma yöntemleriyle giderilemeyen mikrokirleticilerin ekosisteme verdiği zararları dikkate alarak membran biyoreaktörlerde giderimi araştırılması planlanmıştır. Alternatif bir arıtma yöntemi olan membran biyoreaktörün (MBR) mikrokirletici gideriminde yüksek giderim verimi ortaya konması araştırılacaktır.



2.1 Mikrokirleticiler

Mikrokirleticiler su ortamlarında çok düşük miktarda bulunan (ng/L-µg/L) ve çok çeşitli kaynaklardan meydana gelen bileşiklerdir. Mikrokirleticiler üretimin ve tüketimin sonucunda çevreye yayılarak ekosistemlerde tehlikelere neden olmaktadır. Mikrokirleticilerin yayıldığı çeşitli kaynaklar pestisitler, farmasötikler, kozmetikler, kişisel bakım ve hijyen ürünleri, steroid hormonlar, alev geciktiriciler, izolasyon ve su geçirmez özellik gösteren bazı maddeler, bazı metaller ve plastikleştiricilerdir ve mikrokirleticiler bu kaynaklardan çıkarak su ortamlarındaki ekosisteme zarar vermektedir (Kim ve Zoh, 2016). Şekil 2.1’de çevredeki mikrokirleticilerin temsili kaynakları ve izlediği yollar gösterilmektedir (Barbosa vd., 2016).



Şekil 2.1 Çevredeki mikrokirleticilerin temsili kaynakları ve izlediği yollar (Barbosa vd., 2016)

Mikrokirleticiler, sınırlı su kaynaklarımıza, atıksu deşarjı, tarımsal yüzey akışı ve kentsel depolama sızıntı suları yoluyla girerek su ekosistemini tehdit etmektedir. Daha önce yapılan çalışmalarda yüzey sularında, yeraltı sularında (Kolpin vd., 2002) ve hatta içme suyu olarak kullanılan kaynaklarda (Loos vd., 2007; Snyder, 2008; Huerta-Fontela vd., 2011) bile çok düşük konsantrasyonlarda mikrokirletici varlığı kanıtlanmıştır (Jin ve Peldszus, 2012). Tablo 2.1’de sucul ortamdaki mikrokirleticilerin kaynakları gösterilmektedir. (Luo vd., 2014).

Tablo 2.1 Sucul ortamdaki mikrokirleticilerin kaynakları (Luo vd., 2014)

Kategori	Önemli alt kategori	Mikrokirletici kaynakları	
		Noktasal kaynaklar	Noktasal olmayan kaynaklar
Farmasötikler	Steroid olmayan antienflamatuar ilaçlar, antibiyotikler, antiepileptikler vb.	Evsel atıksu (boşaltım), hastane atıksuyu, hayvan besleme ve üretim yerleri	Belirgin kategorilere dahil olmayan kaynaklar; Endüstriyel atıksu (üretim, imalat deşarjları) Depolama sızıntı suyu (kullanılmış, süresi dolmuş veya hatalı ürünlerin uygun olmayan bertarafı)
Kişisel bakım ürünleri	Kokular, dezenfektanlar, UV filtreleri ve böcek kovucular	Evsel atıksu (banyo, traş, püskürtme, yüzme vb)	
Steroid hormonlar	Östrojen	Evsel atıksu (boşaltım)	
Yüzey aktifler	İyonik olmayan yüzey aktifler	Evsel atıksu (banyo ve temizlik) Endüstriyel atıksu (endüstriyel temizlik deşarjı)	
Endüstriyel kimyasallar	Plastikleştiriciler, alev geciktiriciler	Evsel atıksu (materyallerden süzülen)	
Pestisitler	Böcek, zararlı ot ve mantar öldürücü	Evsel atıksu (temizlik, bahçe, çimler ve karayolları vb.) Tarımsal akıntılar	

Konvansiyonel atıksu arıtma tesisleri (AAT) mikrokirletici giderimi sağlamak üzere tasarlanmamıştır, bu yüzden farklı kirletici veya kimyasal kategorileri için giderim verimleri oldukça farklı sonuçlar verebilmektedir (Deblonde vd., 2011; Ma vd., 2018). Çok çeşitli kaynaklardan atıksuya geçen mikrokirleticiler arıtma tesislerinde arıtılamadığından alıcı ortama direkt deşarj edilmektedir. Bu yüzden su ekosistemlerindeki mikrokirletici varlığının temel nedeni atıksu arıtma tesisleridir. Kentsel atıksuda, nehir suyunda ve içme suyunda bulunan çok sayıda mikrokirleticilerin belirgin nörotoksisite, gelişim ve üreme toksisitesi, fitotoksisite, endokrin bozucu etkiler ve genotoksisite gösterdiği kanıtlanmıştır (Watson vd., 2012; Jie vd., 2013; Gaspar vd., 2014; Sun vd., 2017; Xu vd., 2019).

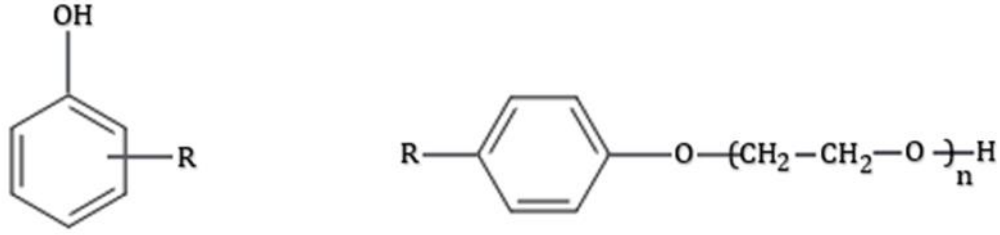
Örneğin, farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinden ortaya çıkan mikrokirleticilerin suda yaşayan organizmalarda endokrin sistem bozukluğu, beyin hasarı, kasılma, kanserojen hastalıklar, üreme davranışı bozukluğu, kardiyovasküler hastalıklar, karaciğer hasarı ve akciğer sorunları, sucul organizmaların dişileşmesine neden olan gen farklılıkları gibi etkilere neden olduğu gözlemlenmiştir. (Mastin 2005; Campbell vd., 2006; Khanal vd., 2006; Ha vd., 2007; Diamanti-Kandarakis vd., 2009; Tijani vd., 2013).

Su ortamında tespit edilen bu mikrokirleticiler genellikle düşük konsantrasyonlarda olmasına rağmen, bu kirleticilere uzun süreli maruziyetten sonra sinerjistik etkileşimler yoluyla risk oluşturabilmekte, besin zincirinde birikebilmekte ve insan ve çevre sağlığını olumsuz etkileyebilmektedir (Mir-Tutusa vd., 2018; Xu vd., 2019).

2.2 Alkilfenoller

Alkilfenoller (AP), fenollerin alkillenmesiyle meydana gelen organik bileşik grubudur ve çevreye zararlı etkileri olan türevleri bulunmaktadır. Alkilfenoller, temizlik ve endüstriyel işlemlerde kullanılan alkilfenol polietoksilatın parçalanma ürünleridir (Fujita vd., 2000). Alkilfenol etoksilatlar (APEO) ise alkilfenollerin etilen oksit ile reaksiyona sokulmasıyla üretilen bir yüzey aktif madde sınıfıdır. Bir APEO molekülü alkilfenol (AP) ve etoksilat (EO) ile oluşmaktadır. Bu yapıyla birlikte APEO'lar suda çözünür hale gelmekte, kir ve gresin kirli yüzeylerden suya

dağılmasına yardımcı olmaktadır. Şekil 2.2’de Alkilfenol ve alkilfenol polietoksilatların genel yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Alkilfenol (AP) ve alkilfenol polietoksilatların (APnEO) genel yapısı

Çevredeki alkilfenol etoksilatlar karmaşık bir biyolojik parçalanma sürecinden geçer ve nonilfenol (NP), oktilfenol (OP) gibi alkilfenoller (AP'ler), mono, di- ve trietoksilatlar gibi daha toksik ürünler oluşturur (Ying vd., 2002; Chen vd., 2014; Wen vd., 2020; Xie vd., 2020). Nonilfenol etoksilatların (NPEO) kullanımı, deşarjı ve biyolojik bozunmasının bir sonucu olarak NP, çevrede her yerde bulunmaktadır. NPEO'lar ve aynı zamanda oktil fenol etoksilatlar (OPEO) çevrede kararsızdır ve her ikisi de genellikle daha kararlı ve dolayısıyla daha kalıcı olan metabolitler elde etmek için aynı bozunma süreçlerinden geçerler (Priac vd., 2017).

Endüstriyel uygulamalar APEO pazarının %55'ini oluşturmaktadır. Kalan kullanımlar endüstriyel ve kurumsal temizlik ürünlerini (%30), ev temizlik ürünlerini (%15) ve diğer çeşitli kullanımları (<% 1) içermektedir (Ying vd., 2002).

AP'lerin ticari açıdan en önemli türü NP'dir. NP'ler kullanılarak NPEO yüzey aktif maddeleri üretilmektedir ve bu bileşikler çeşitli uygulamalarda ve tüketim ürünlerinde kullanılmaktadır. Boyalar ve lateks boyalar, yapıştırıcılar, mürekkepler, yıkama maddeleri, böcek ilaçlarının formülasyonu, kağıt endüstrisi, tekstil ve deri endüstrisi, petrol geri kazanım kimyasalları, metal işleme sıvıları, kişisel bakım ürünleri, temizleyiciler, deterjanlar vb. ürünler kullanım alanlarına örnek verilebilir (Priac vd., 2017). Deterjan, pestisit ve emülgatör üretiminde kullanılan AP türlerine örnek olarak 4-nonilfenol (4-NP), 4-tert-butilfenol, 4-tert oktilfenol (4-tOP), 4-n-butilfenol, 2-sek-butilfenol ve 4-klorofenol verilebilir (Ye vd., 2014). Ticari önemi olan diğer bileşikler ise OP ve OPEO'lardır, NPEO'lar APEO'ların

yaklaşık %80'ini temsil ederken, OPEO'lar kalan %20'nin çoğunu oluşturmaktadır (Priac vd., 2017).

Atıksu arıtma tesislerinin deşarjları, su ortamlarındaki APnEO'ların ve AP'lerin başlıca kaynağıdır (Fujita vd., 2000). Nehir suyu, yeraltı suyu, kıyı ve deniz ekosistemlerinde AP'lerin varlığı birçok çalışmada rapor edilmiştir (Priac vd., 2017). Su ortamında AP'ler kendisini meydana getiren bileşiklerden daha kalıcı, lipofilik ve toksiktir (Liao ve Kannan, 2014; Sheikh vd., 2017; Xie vd., 2020). Evsel atıksu arıtma tesisi (AAT) atıksularında APEO'lar, 4-tOP ve 4-NP gibi daha kısa zincirli ve daha inatçı alkilfenollere indirgenmektedir (Olaniyan vd., 2018).

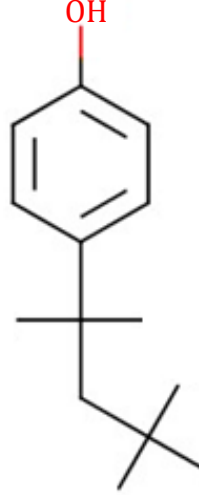
AP'ler endokrin bozucu özellikleriyle bilinmektedir. Doğal hormonları taklit ederler, östrojen hormonunun görev aldığı çeşitli üreme ve gelişim aşamalarına müdahale ederek canlılarda olumsuz etkilere neden olurlar (White vd., 1994; Chen vd., 2009; Chen vd., 2010).

AP'ler insanların kanser olmalarına sebep olduğu bilinen veya şüphelenilen yaygın ve kalıcı yeraltı suyu kirleticileridir ve aynı zamanda su ekosistemine de zarar vermektedir (Ye vd., 2014). APEO metabolitleriyle ilgili yapılan çalışmalarda kan, yağ dokuları, karaciğer, amniyotik sıvı, anne sütü, idrar, meni gibi birçok insan dokusunda APEO'lar tespit edilmiştir (Acir ve Guenther 2018).

Çin'in Pearl Nehri'nde AP ile ilgili yapılan bir araştırmada deniz organizmalarında 4-tOP, 4-tert butilfenol gibi çeşitli maddeler tespit edilmiş, etçil ve filtreli beslenen balıklarda besin zincirindeki biyobirikimden kaynaklanarak kabuklu deniz ürünlerine göre daha fazla AP birikimi gözlemlenmiştir (Xie vd., 2020).

2.2.1 4-Tert Oktilfenol

4-tert oktilfenol (4-(1,1,3,3-tetrametilbütıl) fenol, CAS numarası: 140-66-9, 4-tOP), APEO'ların bir parçalanma ürünü olarak çevrede bulunan ve sucul canlılarda endokrin bozucu etkilere neden olan bir mikrokirleticidir. Molekül formülü $C_{14}H_{22}O$ 'dur. Yapı olarak 4-tOP'nin fenolik başı ve üçüncül dallı alkil kuyruğu östrojen reseptör aktivasyonu için önemlidir, ayrıca dallı kuyruğu hidrofobiklik veya lipofiliklik sağlamaktadır (Routledge ve Sumpter, 1997; Olaniyan vd., 2018). Şekil 2.3'te 4-tOP'nin moleküler yapısı gösterilmektedir.



Şekil 2.3 4-tert oktilfenolün (4-tOP) moleküler yapısı

4-tOP bazı endüstriyel, zirai kimyasallar ve evsel uygulamalar için bir hammadde olmakla birlikte otomobil lastikleri, karbonsuz kopya kağıdı, baskı mürekkepleri, deterjan ve kişisel bakım ürünleri için kullanılan fenol formaldehit reçineleri için temel bileşik olarak kullanılmaktadır (Petrovic vd., 2002; Tamagawa vd., 2007). Bazı kişisel bakım ürünleri ise cilt yoluyla emilebilecek kadar yüksek konsantrasyonda (10µg/g) 4-tOP içerebilmektedir (Liao ve Kannan, 2014; Olaniyan vd., 2018).

Tablo 2.2’de 4-tOP’nin fizikokimyasal özellikleri verilmiştir (Błędzka vd., 2009; Cheng vd., 2018). 4-tOP’nin kimyasal özelliklerine bakıldığında, girdiği su ekosisteminde antropojenik kaynaklı bir girişim olduğunu kanıtlamaktadır ve bu bileşiğin yüksek oranda kullanılması, su ortamlarını da aynı oranda tehdit etmektedir.

4tOP bileşiğinin akıbeti, içinde bulunduğu çevresel ortama, fizikokimyasal reaksiyonlara yatkınlığına ve biyobirikim eğilimine bağlıdır. Hidrofobisite su ve sediment arasında maddenin ayrışmasıyla ilgili önemli bir rol oynar, bu nedenle maddenin suda çözünmesinden önce sedimente adsorblanması beklenir (Diao vd., 2017). Sedimentler ve su arasındaki yüksek dağılım sabitinin (Salgueiro-González vd., 2015) ($\log K_{ow}=4,12$) yanı sıra hidrofobisitesi göz önüne alındığında, kirliliğin çözünmüş sudansa sedimente adsorblanması beklenmektedir (Zhou, 2006; Czech vd., 2016). Dolayısıyla bileşiğin akıbetinin biyokatılarda birikimi ile neticelendiği anlaşılmaktadır. Biyolojik parçalanabilirliğin yanı sıra çamur adsorpsiyonu sudaki kirleticinin zayıflatılmasındaki en etkili prosestir (Olaniyan vd., 2018).

Tablo 2.2 4-tert oktilfenolün (4-tOP) fizikokimyasal özellikleri (Błędzka vd., 2009; Cheng vd., 2018)

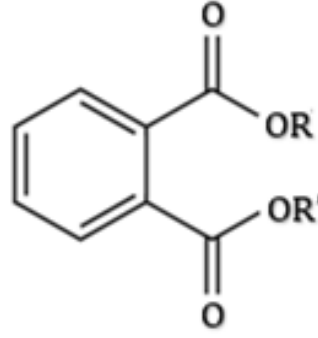
Özellik	Değer	Kaynak
Fiziksel durum	Beyaz kristal toz	-
Molekül ağırlığı	206,3 g.mol ⁻¹	-
Suda çözünübilirliği	4,8x10 ⁻⁵ M (oda sıcaklığı)	Brand vd., 2000
Oktanöl/su dağılma katsayısı, log K _{ow}	4,12	Ahel ve Giger, 1993b
Henry sabiti,	0,557x10 ⁻¹ Pa.m ³ .mol ⁻¹	Ahel ve Giger, 1993a
Buhar basıncı	0,0341 Pa, 25 °C	Ahel ve Giger, 1993a

Araştırmalar, 4-tOP'nin en çok kullanılan polietoksilat noniyonik yüzey aktiflerden olan 4-tert nonilfenol'den 10 kat daha fazla östrojenik olduğunu göstermektedir (Johnson vd., 2000).

Cheng ve diğerleri (2006), 4-tOP ve 4-NP'nin düşük konsantrasyonlarda bile Pasifik istiridyelerinde (*Crassostrea gigas*) cinsel deformasyonlar ve çift cinsiyetliliğe sebebiyet verdiğini (Nice vd., 2003) ve salyangoz (*Thais clavigera*) dokularında biyobirikime bağlı olarak bu maddelerin bulunabileceğini belirtmiştir. Buna benzer başka çalışmalarda da sucul canlılarda biyobirikim olduğu tespit edilmiştir.

2.3 Ftalatlar

Ftalatlar veya diğer yaygın adıyla ftalik asit esterleri (ftalat esterleri), antropojenik bileşikler olarak hayatımızda yer almaktadır. Ftalatlar plastiklere esneklik, elastikiyet, yumuşaklık kazandırmak için çeşitli ürünlerde kullanılan ve plastikleştirici olarak bilinen sentetik ftalik asit esterleridir (Sathyanarayana, 2008). Ftalatlar genel olarak benzen dikarboksil asit ve 2 yan zincirden (alkil, benzil, fenil, sikloalkil, ya da alkoksi gruplar) oluşur (Jianlong vd., 2000; Chang vd., 2004; Liang vd., 2008). Şekil 2.4'te ftalatların genel moleküler yapısı gösterilmiştir. Ftalatlar, bir katalizör varlığında ftalik anhidrite fazla miktarda dallı veya normal alkolün eklenmesiyle üretilirler (Peijnenburg, 2008).



Şekil 2.4 Ftalatların genel moleküler yapısı, R; alifatik veya aromatik fonksiyonel grup

Ftalatların dünya çapında üretim ve tüketimi zamanla artarak yıllar içinde çok yüksek oranlara erişmiştir. 1980'den 2000'e kadar olan süreçte ftalat üretimi 2 milyon tondan 5,5 milyon tona yükselerek (Liang vd., 2008) 1975, 2009, 2011 yılları arasında sırasıyla 1,8 milyon ton, 6,2 milyon ton ve son olarak 8 milyon tondan fazla ftalat tüketilmiştir ve bu tüketimin nerdeyse beşte biri olan bir milyon tonunu Çin tek başına tüketmiştir (Pu vd., 2020). Globalde artan taleple birlikte gün geçtikçe ftalat üretimi, tüketimi ve bertarafı artmaya devam etmektedir.

Ftalatların fizikokimyasal özellikleri çok çeşitlidir. Bu özelliklerin oluşması di-ester grupları üzerinde ikame eden alkil zincirlerinin uzunluğundaki farklılığın sonucu olarak meydana gelmektedir (Cousins vd., 2003). Tablo 2.3'te bazı ftalat türlerinin fizikokimyasal özellikleri gösterilmektedir (Staples vd., 1997; Holadová vd., 2007). Fizikokimyasal özelliklerdeki çeşitlilik ftalatların birçok alanda kullanılmasına olanak sağlamış ve bu nedenle çeşitli ftalat türleri farklı çevresel ortamlara yayılmıştır.

Ftalatların moleküler ağırlıkları yaklaşık olarak 194-550 g/mol aralığındadır. Ftalatlar molekül ağırlığına göre iki gruba ayrılır. Düşük molekül ağırlıklı ftalatlar (örneğin; Di-metil ftalat (DMP), di-etil ftalat (DEP), di-n-butil ftalat (DnBP)) kişisel bakım ürünlerinde aerosol dağılımı, yumuşatma, ojelerde elastikiyet sağlamak ve kokuyu korumak için sıklıkla kullanılmaktadır (Braun vd., 2013).

Yüksek molekül ağırlıklı ftalatlar (örneğin; di-2 etilhekzilftalat (DEHP), di-izononilftalat (DiNP), di izodesilftalat (DiDP), di-n-oktil ftalat (DnOP), butilbenzilftalat (BBP) döşeme, medikal cihazlar, gıda ambalajı gibi çeşitli uygulamalarda vinil plastiklere (örneğin, polivinil klorür (PVC)) esneklik

kazandırmak için plastikleştirici olarak kullanılmaktadır (Serrano vd., 2014; Philips vd., 2017).

Tablo 2.3 Bazı ftalatların fizikokimyasal özellikleri (Staples vd., 1997; Holadová vd., 2007)

Analit	Kısaltma	Moleküler ağırlık (g/mol)	Suda çözünübilirlik (mg/L)	LogK _{ow}	Buhar basıncı (mPa, 25°C)
Dimetil ftalat	DMP	194,19	4200	1,61	267
Dietil ftalat	DEP	222,24	1100	2,38	133
Di-n-butil ftalat	DnBP	278,35	11,2	4,45	3,60
Butilbenzil ftalat	BBP	312,39	2,7	4,59	0,67
Di-2-etilhekzil ftalat	DEHP	390,56	0,003	7,50	0,13
Di-n-oktil ftalat	DnOP	390,56	0,0005	8,06	0,013

Ftalatların düşük erime noktaları ve yüksek kaynama noktaları, ısı- transfer sıvıları ve taşıyıcıları olarak çok kullanışlı olmalarını sağlamaktadır. Bazı plastiklerde ftalatlar toplam ağırlığın yaklaşık olarak %50'sini oluşturur. Plastik üretiminde hem doğrusal hem de dallı ftalat esterleri kullanılır. Özellikle doğrusal esterler düşük sıcaklıklarda üstün esneklik sağlarken düşük uçuculuğa da sahiptir. Karbon sayısı 6'dan düşük alkil yan zincirlere sahip ftalatlar uçuculuk endişesi nedeniyle genellikle plastikleştirmede tercih edilmemektedir (Peijnenburg, 2008).

Ftalatlar esnekliği polimer zincirle olan zayıf ikincil moleküler etkileşim yoluyla sağlamaktadır. Ftalatlar, vinil polimer matrisine kovalent olmayan şekilde bağlandıklarından (kimyasal olmayan bağ) plastikleştirilmiş ürünlerden temas maddelerine geçişleri ekstraksiyon veya buharlaşma işlemleri yoluyla gerçekleşebilmekte ve bu durum da ftalatların zamanla çevreye salınması için büyük bir risk oluşturmaktadır (Holadová vd., 2007; Liang vd., 2008). Ftalatlar genellikle lipofilik özellik gösterirler (Braun vs., 2013).

Ftalat üretim, kullanım ve plastiklerin bertarafı sonucunda serbest kaldığından hava (Wensing vd., 2005), toprak, sediment ve düzenli depolama sızıntı sularında (Schwarzbauer vd., 2002; Zheng vd., 2007) ve doğal sularda olmak üzere çeşitli ortamlarda tespit edilmiştir (Staples vd., 1997; Liang vd., 2008).

Ftalatların suda çözünürlükleri yaklaşık olarak 4200 mg/L ile <0,001 mg/L arasındadır ve suda çözünürlükleriyle moleküler ağırlıkları ters orantılıdır. Çoğu organik hidrofobik kimyasal gibi, ftalat esterleri de tuzlu suda tatlı sudan daha az çözünmektedir. Oktanol-su dağılma sabiti (LogK_{ow}) zincir uzadıkça artmakta ve hidrofobisitenin arttığı anlaşılmaktadır. Bu durumun oluşmasının nedeni suda çözünürlüğün oktanoldeki çözünürlüğe göre zincir uzunluğu arttıkça daha fazla azalmasıdır. Yüksek LogK_{ow} değeri ftalatların çok hidrofobik olduğunu, dolayısıyla organik madde ve yüzeylere güçlü şekilde adsorplanacağını ifade etmektedir (Peijnenburg, 2008).

Ftalatların biyolojik olarak parçalanması iki süreçten oluşur. Birincil biyolojik parçalanmada ftalik esterler ftalik mono-esterlere ardından da ftalik aside dönüşür. Nihai biyolojik parçalanma olarak da ftalik asit CO_2 ve/veya CH_4 'e dönüşür (Staples vd., 1997; Liang vd., 2008). Ftalatların biyolojik olarak parçalanması anaerobik koşullarda aerobik koşullardakinden çok daha yavaş gerçekleşir ve parçalanma oranı mikroorganizmalara bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Liang vd., 2008). Kısa ester zincirli düşük molekül ağırlıklı ftalatla kolayca biyolojik olarak parçalanmaya uğrayabilirken uzun zincirli yani molekül ağırlığı yüksek olan ftalatların biyolojik olarak parçalanabilme yeteneği çok daha kısıtlıdır (Jianlong vd., 2000; Chang vd., 2004; Liang vd., 2008).

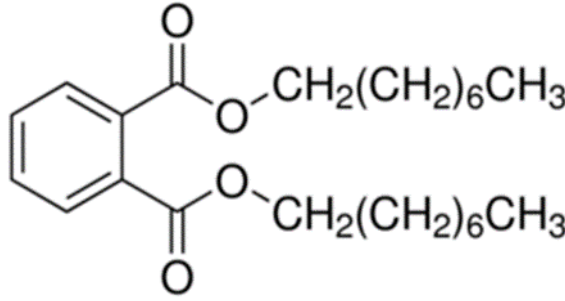
Genellikle ftalatlar atıksu arıtma tesislerinde yüksek hidrofobisite ve düşük çözünürlüklerinden dolayı kolayca mineralize olmazlar, bu nedenle askıda katı maddelere adsorplanarak çöken çamura transfer olurlar (Gavala vd., 2003; Liang vd., 2008).

Ftalatlar, doğal hormonların özelliklerini taklit eden ve işlevlerine müdahale ederek üreme ve davranış bozukluklarına neden olan, steroid olmayan endokrin bozucu bileşiklerdir (Gani vd., 2017). Ftalatlar ve metabolitlerinin hepatoksik, teratojenik ve kanserojenik özellikleri nedeniyle çevre ve insan sağlığına zararlıdır (Matsumoto vd., 2008; Liang vd., 2008). DMP, DEP, dibutil ftalat (DBP), DEHP, BBP ve DnOP

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından öncelikli kirletici olarak belirlenmiştir (Pu vd., 2020).

2.3.1 Di-n-Oktıl Ftalat

Di-n-oktil ftalat (DnOP) ($C_{24}H_{38}O_4$, CAS numarası: 117-84-0) uzun zincirli bir ftalat türüdür. Di-n-oktil ftalat, bir benzen-dikarboksilik asit halkasına bağlı bir çift sekiz karbonlu esterden oluşmaktadır (Şekil 2.5). DnOP genellikle ftalik anhidritin n-oktanol ile esterleştirilmesi veya n-oktil bromidin ftalik anhidritle reaksiyona girmesiyle üretilmekte ve ısıtma, atmosferik basınç veya vakum altında reaksiyonun gerçekleşmesi reaksiyonu kolaylaştırmaktadır (ATSDR, 1997).



Şekil 2.5 Di-n-oktil ftalatın (DnOP) moleküler yapısı

DnOP antropojenik bir bileşiktir ve günlük hayatta kullandığımız birçok üründe karşımıza çıkmaktadır. Plastikleştirici olarak kullanılan, plastikleri çok daha yumuşak veya esnek hale getiren bir bileşiktir. Çok çeşitli alanlarda kullanılmakla birlikte örnek olarak; medikal tüpler ve kan torbaları, kablolar ve yapıştırıcılar, yer karosu ve halı kaplamalar, ambalaj filmleri, kozmetik ürünleri, ev ve giyim tekstil ürünleri ve pestisitler olmak üzere pek çok üründe karşımıza çıkmaktadır. Plastikleştirici olarak kullanılan DnOP, plastik ve reçinenin ağırlıkça %5-60'ını kaplayabildiği bilinmektedir (ATSDR, 1997). Tablo 2.4'te DnOP'un fizikokimyasal özellikleri verilmiştir.

Çevre Koruma Ajansı (EPA)'nın Amerika'da uzun vadede temizlenmesi hedeflenen ve en ciddi olarak bildirilen ve Ulusal Öncelikler Listesi'ne giren 1416 tehlikeli atık alanın en az 300'ünde DnOP'a rastlanmıştır ve incelendikçe bu sayının artabileceği belirtilmiştir (ATSDR, 1997).

Bir plankton türünün (*Daphnia magna*) DnOP'a maruz kaldığında oluşabilecek etkiler araştırılmıştır. 1 mg/L dozda *Daphnia magna*'da üremede azalma görülürken

0,32 mg/L konsantrasyonda üremede azalma gözlemlenmemiştir. (McCarthy ve Whitmore, 1985). DnOP'un canlılar üzerindeki olumsuz etkileriyle ilgili pek çok çalışma bulunmaktadır.

Tablo 2.4 Di-n-oktil (DnOP) ftalatın fizikokimyasal özellikleri

Özellik	Değer	Kaynak
Fiziksel durum	Renksiz, kokusuz, yağimsı sıvı	-
Molekül ağırlığı	390,56 g/mol	-
Özgül ağırlığı	0,978 g/mL	Staples vd., 1997
Erime noktası	-25 °C	Staples vd., 1997
Kaynama noktası	390 °C; 101,3 kPa	ATSDR, 1997
Parlama noktası	219 °C	ATSDR, 1997
Suda çözünübilirliği	0,0005 mg/L	Staples vd., 1997 Holadová vd., 2007
oktanol/su dağılım katsayısı, LogK _{ow}	8,06	Staples vd., 1997; Holadová vd., 2007
Henry sabiti,	1,03 x 10 ⁻⁴ atm·m ³ /mol	Staples vd., 1997
Buhar basıncı	0,013 mPa; 25°C	Staples vd., 1997; Holadová vd., 2007

2.4 Mikrokirleticilerin Çevredeki Durumu

Mikrokirleticilerin çevredeki varlığı literatürde pek çok araştırmacı tarafından ele alınmıştır. Farklı kaynaklardan (Tablo 2.1) deşarj edilen mikrokirleticilerin su ortamına atıksu deşarjı, tarımsal yüzey akışı ve kentsel depolama sızıntı sularından geçiş yaptığı bilinmektedir (Şekil 2.1). Daha önce yapılan çalışmalarda ftalatlar, polisiklik aromatik hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller, organoklor pestisitler, organofosfor pestisitler ve daha birçok mikrokirletici türü su ortamlarında ve

dünyadaki bazı şehirlerin içme sularında yaygın olarak tespit edilmiştir (Peng vd., 2018; Škrbić vd., 2018; Xu vd., 2019).

Üç atıksu arıtma tesisinde, DnOP'un da aralarında bulunduğu çeşitli ftalatların giderimi incelendiğinde, kütle dengesine göre toplam ftalat konsantrasyonunun %48,3-56,3'ü atıksudan azalırken %43,7- %51,7'sinin çıkış suyu ve çamurla çevreye deşarj edildiği tespit edilmiştir (Wu vd., 2019).

Kanada'da evsel atıksu arıtma tesislerindeki çıkış sularında, çamurlarında ve ilgili sucul sedimentlerde 4-NP ve 4-tOP araştırılmıştır. Toronto ve Missisauga'daki çıkış sularında 4-NP 0,8-30µg/L, çamurda 137-470 µg/g, sedimentte ise 0,29-6,73 µg/g tespit edilmiştir. 4-tOP ise çıkış sularında 0,12-2,5 µg/L, çamurda 9,2-12,1 µg/g ve sedimentte <0,005-0,91 µg/g aralığında tespit edilmiştir (Lee ve Peart, 1995; Ying vd., 2002).

Massachusetts Cape Cod'da yapılan çalışmalarda NP, OP ve EO'ları dahil olmak üzere toplam APEO'lar arıtılmamış atıksu ve kanalizasyon numunelerinde 1135- 11000 µg/L aralığında tespit edilmiştir. NP tüm kanalizasyon numunelerinde 1000 µg/L'nin üzerinde bulunurken fenilfenol ve bisfenol A yaklaşık 1 µg/L ölçülmüştür. Michigan'daki evsel atıksu arıtma tesislerinin çıkış sularında NP, 0,017-37 µg/L aralığında tespit edilmiştir (Snyder vd., 1999; Ying vd., 2002)

Bazı mikrokirleticiler bazı içme suyu kuyularında <LOD- 32,9 µg/L arasında tespit edilerek septik sistemlerin yeraltı suyundaki APEO kaynağı olabileceğini göstermiştir (Rudel vd., 1998; Ying vd., 2002).

Nehirler, göller ve akarsularda NP konsantrasyonları LOD'den <600 µg/L'ye kadar tespit edilmiştir. İspanya'da, yakınlarında kentsel deşarj ve evsel atıksu arıtma tesisi bulunan bir nehirde 644 µg/L'den fazla nonilfenol ölçülmüştür (Solé vd., 2000; Priac vd., 2017).

İki büyük nehir olan Değirmendere Nehri (Trabzon) ve Sakarya Nehri sularında APnEO kirliliğini, sediment ve balık örneklerindeki birikimini belirlemek için yapılan çalışmada AP'lerin suda tespit edilemediği fakat sediment, sucul biyotada birikim yaptığı ve önceki çalışmalarla paralellik gösterdiği belirtilmiştir. Değirmendere Nehri'nde sediment numunelerinde NP ve butilfenol sırasıyla 4,46 µg/g ve 1,68 µg/g, Sakarya Nehri'nden alınan sediment numunelerinde ise

butilfenol 3.15 µg/g tespit edilmiştir. Ayrıca balık örneklerinin dokularında da NP tespit edilmiştir. (Uguz vd., 2003).

Transilvanya'da Somes Nehri'nde farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinden olan 15 bileşiğin varlığı araştırılmıştır. Katı faz ekstraksiyonuyla GC-MS'te yapılan ölçümler sonucunda kafein, aspirin, ibuprofen, triklosan'ın da içinde bulunduğu bileşiklerin 10 µg/L- 30 ng/L aralığında çeşitli konsantrasyonlarda bulundukları tespit edilmiştir (Moldovan, 2006).

Pearl Nehri'nde (Çin) yapılan çalışmada seçilen alkilfenoller (4-NP, 4-n-oktilfenol, 4-tOP, 4-tert-butilfenol ve 2,4-di-tert-butilfenol) su, sediment ve sucul canlı örneklerindeki konsantrasyonları GC-MS kullanılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada popülasyonun yoğun olduğu alanlarda AP'lerin konsantrasyonun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Sudaki AP'ler, NP'ler, and OP'lerin sudaki konsantrasyon aralığı sırasıyla 35.17- 872.62 ng/L, 27.20- 824.18 ng/L ve 1.11- 57.19 ng/L olarak belirlenmiştir (Xie vd., 2020).

Biwa Gölü'ne (Japonya) akan nehirlerde 4-NP ve 4-tOP'nin sudaki ve balıklardaki varlığı araştırılmıştır. 4-NP yıl boyunca 0,11-3,08 ng/mL aralığında seyrederken 4-tOP daha düşük konsantrasyonlarda (ND- 0,09 ng/mL) olarak ölçülmüştür. 4-NP'nin kış aylarında (5±8°C) minimum konsantrasyon gösterdiği belirtilmiştir. Bu durum düşük sıcaklıkta nonilfenol polietoksilatların NP'lere ayrışmasının azalmasını dolayısıyla iyonik olmayan yüzey aktiflerin arıtımında azalma görülmesiyle varsayılarak açıklanmıştır (Tsuda vd., 2000).

Yüzey sularındaki mikrokirleticiler içme suyu arıtma tesislerine girişim yapabilmektedir. Örneğin klofibrik asit Berlin'deki musluk sularla yüksek konsantrasyonlarda (> 165 ng/L) tespit edilmiştir (Heberer vd., 1998). İnsanlar bu nedenle musluk suyunu farklı amaçlarla kullanarak farketmeden mikrokirleticilere maruz kalabilmektedir ve bu durum içme suyu arıtma tesislerinin mikrokirleticiyi tamamen gidermede etkili olamadığını göstermektedir (Kim ve Zoh, 2016).

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki bir içme suyu arıtma tesisinde araştırılan 106 hedef kirleticiden 34'ü ham su numunelerinin %10'unda görülmüştür ve arıtılmış son aşamadaki içme suyunda ise 11'den fazla mikrokirletici (bisfenol A, karbamazepin, kafein, kotinin, tetrakloroetilen vd.) tespit edilmiştir (Stackelberg vd., 2004; Rahman vd., 2009).

Hindistan'da su arıtma tesislerinden gelen suda 4-tOP konsantrasyonları LOD (<10,9 ng/L) 60 ng/L arasında tespit edilmiştir (Chen vd., 2013). İspanya'da ise şişelenmiş içme sularında 18,5 ng/L konsantrasyonunda 4-tOP tespit edilmiştir (Fabregat-Cabello vd., 2016). Çekya'da ise şişelenmiş içme sularında 1,3 ng/L (medyan değer) 4-tOP tespit edilmiştir (Pernica vd., 2015). İtalya'da yapılan çalışmada kamunun kullanımında olan çeşmelerde ve şişe mineral sularda <7,7 ng/L ve 84 ng/L aralığında 4-nonilfenol tespit edilmiştir (Maggioni vd., 2013; Acir ve Guenther, 2018).

Fransa'daki evlerde oluşan gri sularda AP'leri (NP izomerleri ve OP) ve ftalatları (DEP, DnBP, BBP ve DEHP) araştırılmıştır. Çamaşır makinesi, elle bulaşık yıkama, bulaşık makinesi, duş ve lavabo suları ve yer temizlemeden oluşan gri su numunelerinin %75'inde NP ve diğer dört ftalat tespit edilmiştir. OP ise duş numunelerinin %25'inde bulunurken çamaşır makinesi numunelerinin %90'ında tespit edilmiştir. DEHP medyan konsantrasyonları olmak üzere çamaşır makinesi numunelerinde 102 µg/L, bulaşık makineleri numunelerinde ise 6,21 µg/L olarak tespit edilmiştir. BBP medyan konsantrasyonları ise elle bulaşık yıkama numunelerinde 0,21 µg/L ve yer temizliğinde 4,53 µg/L olarak tespit edilmiştir (Deshayes vd., 2017).

Alkilfenollerin varlığı incelenen yağmur suyu ve karda NP konsantrasyonları 0,03-1,20 µg/L aralığında bulunmuştur ve Avrupa'da bu oranın giderek azalmasının çevredeki NP kontaminasyonunun azaldığını gösterdiği ifade edilmiştir (Bergé vd., 2012; Priac vd., 2017).

2.5 Membran Biyoreaktörler

1748'de osmoz ifadesinin Abbé Nollet tarafından ortaya çıkmasından itibaren membran prosesler günümüze kadar gelişme göstermiştir ve zamanla yeni membran türleri keşfedilmiştir. Membran biyoreaktör (MBR) tanımı ise 1960'lı yılların sonlarına dayanmaktadır. İlk MBR mekanizması, laboratuvar ölçekli sistemden daha küçük olan bir versiyon halinde, bir ultrafiltrasyon (UF) membranın biyolojik arıtmanın sonunda aktif çamur ve çıkış suyunu ayırmasıyla ve çamurun havalandırma havuzuna geri devriyle yapılmıştır (Ng ve Kim, 2007; Wang vd., 2011). Aynı dönemde, ilk MBR'ler ticari olarak Dorr – Oliver tarafından geliştirilmiştir. İlerleyen dönemlerde bazı gıda atık ve yan ürünlerinin fermentasyonu gibi çeşitli

Üretimlerde benzer harici MBR'ler kullanılmıştır. Bazı kolaylıkları olmasına rağmen, MBR sistemlerinin yüksek enerji ihtiyaçı, uygulamadaki atıksu debisinin düşük tutulmasını gerektirmiştir. 1980'lerde Japon hkmeti tarafından küçük ayak izi oluşturan ve su geri dönüşümüne uygun olan MBR geliştirme çalışmaları yapılmıştır. 1989'da Yamamoto batık MBR'yi ve uygulanabilirliğini açıklamıştır ve günümüze kadar membran biyoreaktör sistemleri gelişmeye devam etmiştir (Wang vd., 2011).

Membran biyoreaktörler son yıllarda partikül, karbonlu maddeler, nutrient ve patojenik organizmaların arıtımında kullanılmak için tasarlanan ve bu kirleticilerin yanı sıra mikrokirletici arıtımında da başarılı sonuçlar veren bir mekanizma olarak arıtma yöntemleri arasında yerini almıştır (Tadkaew, 2011).

MBR temelde hibrit bir teknoloji olarak aktif çamur arıtım prosesi ve membran filtrasyonu birleştirerek kirleticilerin arıtımını sağlayan bir yöntem olarak aktif çamur ve çıkış suyunu birbirinden ayırma prensibiyle hareket etmektedir (Kushwaha vd., 2021).

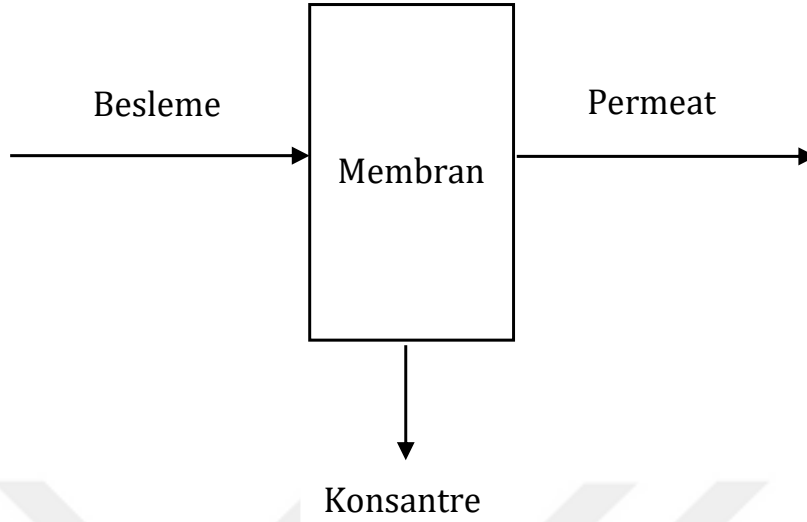
MBR konvansiyonel aktif çamur prosesine benzer şekilde işletilirken, son çöktürme ve kum filtrasyon gibi üçüncül arıtma işlemlerine gerek duyulmamaktadır (Melin vd., 2006). MBR'lerde MF veya UF membranlar kullanılarak ayırma işlemi yapılmaktadır.

2.5.1 Membranlar

Membranlar temelde iki fazı birbirinden ayırmak için kullanılan, yarı geçirgen özellik gösteren ve kullanım amacına göre özel niteliklere sahip olan materyallerdir. Membrandan geçiş için gerekli olan sürücü bir kuvvet (kütle transferi, konsantrasyon farkı, basınç farkı ve/veya elektriksel potansiyel fark) ve bazı maddelerin geçişini engelleyen ayırma faktörü membran teknolojilerinin temel ayırma prensipleridir (Erol, 2011).

Membranların pek çok kullanım alanları olmakla birlikte bunlardan bazıları eczacılık, gıda, tekstil, elektronik, kimya, ilaç, petrokimya ve çevredir. Temel uygulama alanları ise ham su arıtımı, endüstriyel ve atıksuların arıtımı, geri kullanımı ve proses suyu eldesi, deniz suları ve az tuzlu sulardan tuz giderilerek

içme suyu özelliği kazandırılması, sularda yumuşatma, organik ve çözünmüş maddelerin giderimi olarak sayılabilmektedir (Say, 2017).

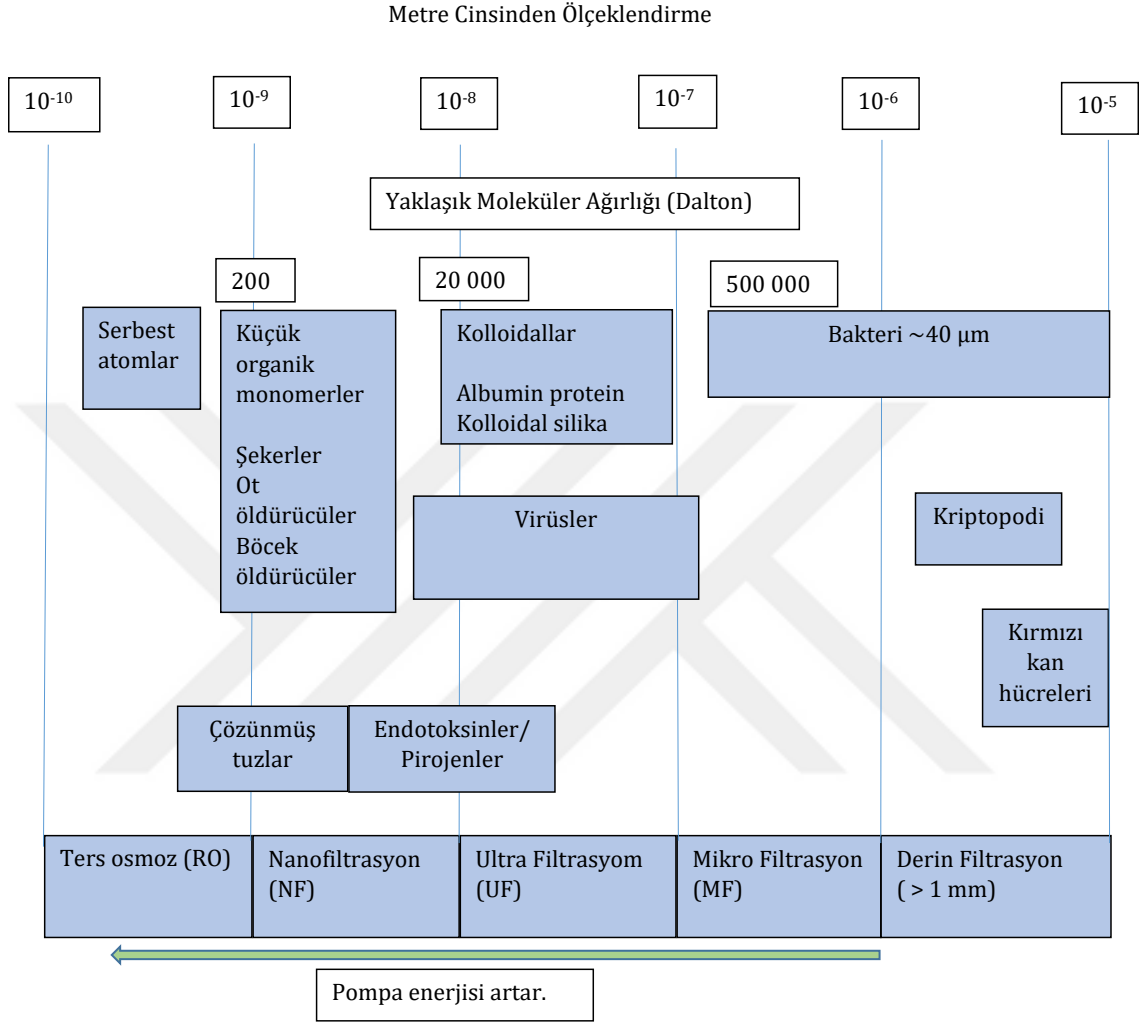


Şekil 2.6 Membran proseslerin filtrasyon prensibi

En yaygın olan membran ayırma prosesleri mikrofiltrasyon (MF), ultrafiltrasyon (UF), nanofiltrasyon (NF), ters osmoz (RO), elektrodiyaliz (ED) ve elektro deiyonizasyondur (EDI). MF 100-1000nm, UF 5-100nm, NF 1-5 nm, RO 0,1-1nm molekülleri ayırarak sularda arıtmayı sağlamaktadır. MF, UF, NF ve RO membranlara süzülmesi için verilen su, konsantre (konsantrat) ve süzüntü (permeat) olarak ikiye ayrılır (Şekil 2.6) ve faz ayırma işlemi gerçekleşmiş olur (Radjenović vd., 2008). Bu dört membranın sürücü kuvveti basınç altında çalışmasıdır (Kulil, 2015).

Membranların seçimi, ayrılması istenen maddeye dayanarak por çaplarına göre yapılmaktadır (Radjenović vd., 2008), UF membranlarda ise maddelerin tutulmaları moleküler ağırlık engelleme sınırı (MWCO) ile ifade edilerek bu tür membranlar için MCWO değeri belirlenmektedir (Erol, 2011). MF çapları 100-1000nm arasındaki partikülleri tutabilmektedir. İlaç ve elektronik sektöründe yaygın olarak kullanılan bir membran olmak üzere maliyetinin düşük olması tercih sebebi olmaktadır fakat diğer membranlarla göre daha az verim gözlemlenmektedir (Erol, 2011; Yılmaz, 2015). UF, makro molekülleri ve kolloidleri ayırabilecek çapa sahiptir, NF membranlar ise bakteri ve virüs gideriminde verim sağlayan bir membran türüdür. Ters osmoz ise serbest atomlar ve çözünmüş tuzlar gibi iyonları konsantrasyon

farkından faydalanarak ayırabilen membrandır (Yılmaz, 2015). Şekil 2.7’de çeşitli membranların tutabildiği maddeler geçirgenlik çaplarına göre gösterilmiştir.



Şekil 2.7 Membran ayırma prosesleri ve çapları (Judd, 2006)

Membranların yapımında malzeme olarak genellikle polimer ve seramik kullanılmaktadır fakat metal membranlar da mevcuttur. En çok kullanılan membran materyalleri; selülozlar, poliamidler, polisülfon, yüklü polisülfon ve diğer polimerik materyallerdir (poliakrilonitril (PAN), poliviniliden diflorür (PVDF), polietil sülfon (PES), polietilen (PE), polipropilen (PP) gibi). Bütün bu polimerik materyallerin kullanılacak proses ve alan için arzu edilen kimyasal, fiziksel dirençleri bulunur ve hidrofobik özellik gösterirler. Hidrofobik olanlar, yapısına bağlı olarak kirleticilerle daha fazla etkileşime girdiklerinden hidrofilik membranlardan daha çok tıkanma eğilimi gösterirler. Bu nedenle ticari olan membranların daha fazla hidrofilik yüzeye

sahip olabilmeleri için kimyasal oksidasyon, organik kimyasal reaksiyon, aşılama gibi işlemlerle modifiye edilmektedir (Radjenović vd., 2008).

Membran materyallerinin tipinin kimyasal ve termal stabilite, adsorpsiyon ve ıslanabilirlik gibi yüzey özelliklerini etkilediği bilinmekte ve materyale zarar vermeyecek şekilde membran temizlik yöntemlerinin seçilmesi gerekmektedir (Say, 2017).

Membranların yapısına bağlı olarak ayırma performansını etkileyen faktörler ise; membran materyalinin türü, gözenek çapları ve dağılımı, boşluk oranı, yüzey yükü, hidrofobik-hidrofilik özellikleri ve membran kalınlığıdır (Say, 2017).

MBR'de kullanılan modüller düzlemsel veya silindirik geometriye bağlıdır. Genellikle yaygın olarak kullanılan modüller; hollow fiber (HF), spiral sargılı, levha-çerçeve (FS), tübüler ve pileli kartuş filtre şeklindedir. HF modüller demet haline getirilerek kullanılmaktadır. Su membranların içinden dışına hareket ettiği gibi tam tersi de olabilmektedir ve bu tür membranlar basınç ve vakum altında çalışabilmektedir (Radjenović vd., 2008).

Spiral sargılı modül, NF ve RO'da en çok kullanılan tiptir. Bu tarz modüllerde permeatın çıktığı delikli boruya spiral şekilde sarılıdır, standart boyutlarda üretilmesi ve kurulum kolaylığıyla maliyeti azalmaktadır. Levha- çerçeve modülleri FS membranların üst üste gelerek bir levha üzerinde sıkıştırılmasıyla oluşur ve suyun membran boyunca akmasıyla süzüntü membran modülünün içinden çıkan borulardan vakumlanarak toplanır. Tübüler modüller ise ağırlıklı olarak harici membran konfigürasyonlarında kullanılmaktadır (Radjenović vd., 2008).

Bir membran modülün ideal olabilmesi için üretilen birim başına tüketilen enerjinin düşük olması, yıkamanın verimli bir şekilde yapılabilmesi, membran alanı/ modül hacim oranının yüksek olması, modifiye edilebilecek şekilde tasarlanabilmesi, birim membran alanının düşük maliyetle elde edilmesi ve beslemeyle kütle transferini artırmak için yüksek türbülans özelliklerine sahip olmalıdır (Kulin, 2015).

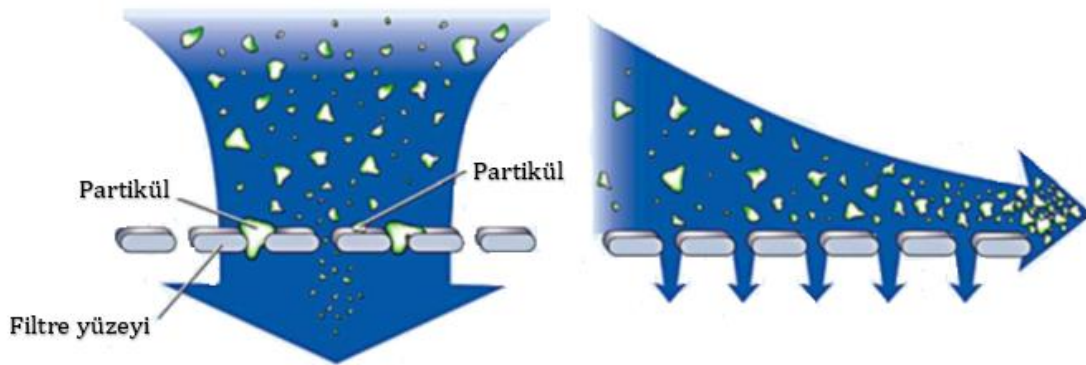
FS membran modüllerinin düşük enerji ihtiyacı, sökülerek temizlenebilmesi ve çeşitliliğiyle birlikte yüksek maliyet ve yeniden kullanamama gibi özellikleri bulunur. HF modüllerin düşük maliyeti bulunur, geri yıkanabilir, partiküllerle kolay tıkanma problemi bulunur ve viskoz sistemlere uygun değildir. Spiral sargılı

modüllerin düşük maliyeti bulunur ve kompakt bir sistemdir fakat ölü noktaları bulunur ve geri yıkanamamaktadır. Tübüler modüller ise yüksek askıda katıları tolare edebilmekte, mekanik temizleme yapılabilmekte fakat yüksek enerji ihtiyacı, yüksek maliyet ve geniş alan gereksinimi bulunmaktadır (Yavuz, 2015).

2.5.2 Membran Proseslerin İşletimi

Membran filtrasyon prensibinde membran yardımıyla konsantre akışa ve süzüntü akışa (permeat) ayrılan besleme akışının membran yüzeyine yatay olarak uygulanmasından sonra konsantre akışın sistemden uzaklaşması çapraz akışlı filtrasyon (cross- flow filtration) olarak adlandırılmaktadır. Çapraz akışlı membran filtrasyon uygulamaları çoğunlukla endüstriyel alanlarda görülmektedir (Topaloğlu, 2010).

Besleme akışının membran yüzeyine dik şekilde verilmesiyle birlikte konsantre akımın membran üzerinde ve sistemde birikmesi ise dik uçlu filtrasyon (dead-end filtration) olarak adlandırılmaktadır. Membran yüzeyinde kek tabakası oluşmasına neden olan bu durum zamanla akıda ve giderim oranında azalmaya neden olmaktadır. Çapraz akışlı filtrasyonda membran ve ayrıştırılmak istenen maddenin teması daha az olduğundan tıkanma dik uçlu akışa göre daha az oluşur. Bu olumsuzlukları azaltmak için doğru modül seçimi ve uygun çapraz akış hızı belirlenebilir (Topaloğlu, 2010). Şekil 2.8’de dik uçlu (dead end) filtrasyon ve çapraz akışlı (cross flow) filtrasyonun ayırma prensibi gösterilmektedir (Igunnu ve Chen, 2012).

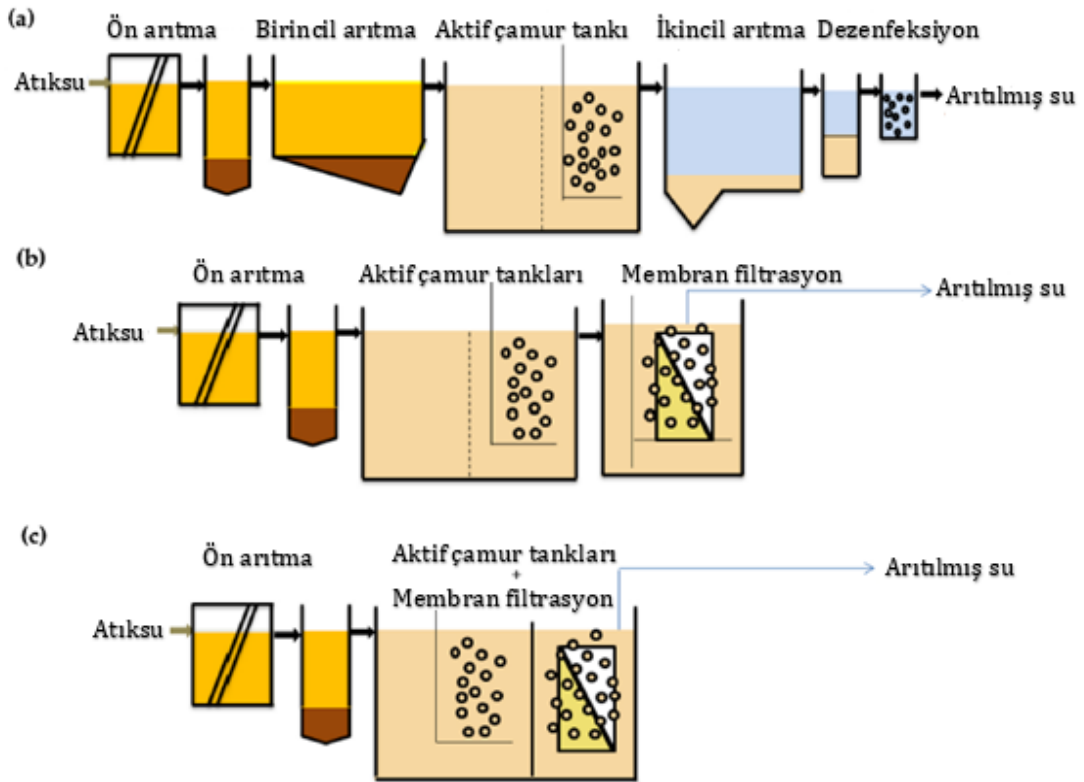


Şekil 2.8 Dik uçlu (dead- end) filtrasyon ve çapraz akışlı (cross flow) filtrasyonun ayırma prensibi (Igunnu ve Chen, 2012)

2.5.3 Membran Biyoreaktör Konfigürasyonları

Membran biyoreaktör sistem konfigürasyonları batık MBR ve harici MBR olmak üzere iki çeşittir.

İlk olarak geliştirilen harici membran biyoreaktörlerde membran modülünün biyoreaktörlerin dışındadır, buna bağlı olarak yüksek enerji tüketimi nedeniyle 1980’lerde membran modülü biyoreaktörün içine yerleştirilerek batık membran biyoreaktörler geliştirilmiştir. Batık membran biyoreaktörde (MBR) havalandırmaya bağlı olarak aktif çamur askıda kalmakta ve membran tıkanmasını sınırlamaktadır. Şekil 2.9’da konvansiyonel bir arıtma tesisinin akışı ve MBR konfigürasyonları gösterilmektedir (Goswami vd., 2018).



Şekil 2.9 (a): Konvansiyonel atıksu arıtma tesisi akışı, (b) harici MBR, (c): batık MBR (Goswami vd., 2018)

Harici membran biyoreaktörde atıksu biyoreaktörün dışındaki membran modülüne gönderilerek basınçla çıkış suyu ve çamurun ayrılması sağlanmakta ve oluşan çamur reaktöre geri gönderilmektedir. Batık membran biyoreaktörde ise membran modülü aktif çamurun içinde bulunarak faz ayrımını reaktör içinde yapmaktadır. Membrandan suyu çekmek için bir emme kuvveti uygulanırken çamur membranın

yüzeyinde kalmaktadır. Reaktörün tabanında aerobik koşullar için gerekli oksijeni sağlayan difüzör bulunur ve verilen havanın oluşturduğu kabarcıklar membran yüzeyinde bir temizleme işlevi görür. Batık MBR’de bu sayede daha az enerji tüketildiğinden ve membran kirlenmesini azaltıcı etki gösterdiğinden daha yaygın kullanılmaktadır (Ng ve Kim, 2007). Tablo 2.5’de batık ve harici MBR’nin karşılaştırması gösterilmektedir (Topaloğlu, 2010).

Tablo 2.5 Batık ve harici membran biyoreaktörlerin karşılaştırılması (Topaloğlu, 2010)

Batık Membran Biyoreaktör	Harici Membran Biyoreaktör
Membran yüzey alanı fazla	Membran yüzey alanı az
Düşük akı	Yüksek akı
Havalandırma ihtiyacı yüksek	Havalandırma ihtiyacı az
Daha az temizleme gereksinimi	Daha sık temizleme ihtiyacı
Daha düşük basınç gereksinimi	Daha yüksek basınç gereksinimi
İşletme maliyetleri düşük	İşletme maliyetleri yüksek
İlk yatırım maliyeti yüksek	İlk yatırım maliyeti daha düşük

Membran Biyoreaktörün (MBR) bir aktif çamur sistemi ve filtrasyon sistemi kombinasyonu olması işletim sırasında iki sistemin de operasyon şartlarına gereken önemin gösterilmesinin gerekliliğini ortaya koymaktadır. Bir membran biyoreaktörde (MBR) giderim oranı, arıtmanın başlangıcından sonuna kadar pek çok parametreye bağlıdır. Reaktördeki mikroorganizmalar için uygun koşulların sağlanmasının yanı sıra membran sisteminin sağlıklı işletilebilmesi ve olumsuzlukların yaşanmaması için gereken koşulların da düşünülmesi gerekmektedir. Bu nedenle bir MBR sisteminin yüksek giderimi sağlaması için optimum şartlarda işletilmesi gerekmektedir. Batık MBR için önerilen işletme koşulları Tablo 2.6’da gösterilmektedir (Melin vd., 2006).

Tablo 2.6 Batık MBR işletme koşulları (Melin vd., 2006)

Parametre	Değer
Akı (L/m ² .saat)	15-35
Hava akış hızı (modül başına Nm ³ /saat)	8-12
Transmembran basıncı, kPa	20
Biyokütle konsantrasyonu, gMLSS/L	5-25
Çamur yaşı, (SRT), gün	>20
Çamur üretimi, kgSS / (kgKOİ.gün)	<0,25
Hidrolik bekletme süresi, HRT, saat	1-9
Besin/mikroorganizma oranı, F/M, kgKOİ/ (kgMLSS.gün)	<0,2
Hacimsel yükleme, kgKOİ/ (m ³ .gün)	20'ye kadar
İşletme sıcaklığı, °C	10-35
İşletme pH	~ 7-7,5
Geri yıkama sıklığı, dakika	5-16
Geri yıkama süresi, saniye	15-30
Filtrasyon için enerji tüketimi, kWh/m ³	0,20-0,40
-Membran havalandırması için, %	80-90
-Süzüntü ekstraksiyonu için pompaj, %	10-20

2.5.4 Membran Biyoreaktörlerin Avantajları ve Dezavantajları

MBR, biyokimyasal reaksiyonları (fermantasyon, biyo-oksidasyon, nitrifikasyon ve denitrifikasyon gibi) ve bu işlemler sonrasında membranın katı sıvı ayırma

özelliğini kullanarak atıksuların arıtılmasını sağlayan bir sistem olarak arıtma yöntemleri arasında yerini almıştır (Wang, 2011).

Membran biyoreaktör sistemlerinin konvansiyonel biyolojik arıtma sistemlerine göre avantajları MBR teknolojisi için gösterilen ilginin artmasına neden olmaktadır. MBR küçük ayak izi oluşturan bir yöntem olarak dikkat çekmektedir (Sun vd, 2018). Biyokütle ve çıkış suyunun ayrılması için büyük hacimde ve alanda çöktürme havuzlarına gerek kalmaması sistemin daha kompakt olmasını sağlamaktadır (Ng ve Kim, 2007).

Uzun çamur yaşıyla katı madde ve makromolekülleri içeren aktif çamurun ve kritik maddeler içeren substratın temas süresi uzayarak düşük biyobozunmaya sahip kirleticileri giderebilme özelliği olan özel, yavaş büyüyen mikroorganizmaların gelişmesine olanak tanır. Bu durum da inatçı bileşiklerin daha iyi arıtılmasına olanak sağlar (Melin vd., 2006).

Yüksek SRT ile çalışan sisteme daha yüksek organik yüklemeler yapılabilir ve sistem şok yüklemeleri başarılı bir şekilde karşılayabilmektedir (Çağlak, 2015). MBR sistemleri, HRT VE SRT'yi bağımsız olarak seçme hakkı vererek sistemleri işletme parametrelerinde esneklik yapabilme olanağı sağlar. MBR'deki yüksek çamur konsantrasyonları yüksek kirliliği olan atıksularda verimli giderim sağlamaktadır (Hernandez Rojas vd., 2005; Melin vd., 2006; Sun vd, 2018).

Çıkış suyu kalitesi geri kazanılarak kullanılabilecek kadar iyi sonuç vermektedir. MBR sisteminde organik madde arıtımı çok iyi yapılmakta, bakteri ve virüsle çıkış suyunda bulunmamaktadır. Bu yüzden sistem deşarj limitlerini fazlasıyla sağlamaktadır ve dezenfeksiyon gibi ek proseslere ihtiyaç duyulmamaktadır (Melin vd., 2006; Hernandez Rojas vd., 2005; Sun vd., 2018). Tablo 2.7'de bazı parametrelerde çıkış suyu kalitesine göre batık MBR giderim verimleri verilmiştir (Melin vd., 2006).

Membran biyoreaktörlerin bazı dezavantajları da bulunmaktadır. MBR'ın göreceli olan yüksek ilk yatırım maliyetlerinin beraberinde membranda tıkanmaya ve kirlenmeye bağlı olarak temizlik, bakım ve değişim ihtiyaçlarının maliyeti artırması, membran tıkanmasının azaltılması için kullanılan havalandırmanın yüksek enerji ihtiyacı da göz önüne alınmaktadır (Gürel ve Büyükgüngör, 2011).

Tablo 2.7 Bazı parametrelerde çıkış suyu kalitesine göre batık MBR giderim verimleri (Melin vd., 2006)

Parametre	Giderim verimi, %	Çıkış suyu kalitesi
Toplam katı madde, mg/L	>99	<2
Bulanıklık, NTU	98,8-100	<1
Kimyasal oksijen ihtiyacı, KOİ, mg/L	89-98	10-30
Biyolojik oksijen ihtiyacı, BOİ, mg/L	>97	<5
Çözünmüş organik karbon, mg/L	-	5-10
Amonyak azotu, NH ₃ -N, mg/L	80-90	<5,6
Toplam azot, TN, mg/L	36-80	<27
Toplam fosfor, TP (demir dozajıyla), mg/L	62-97	0,3-2,8
Toplam koliform, CFU/100 ml	5-8 log	<100
Fekal koliform, CFU/100 ml	-	<20
Bakteriyofajlar, PFU/100 ml	>3,8 log	-

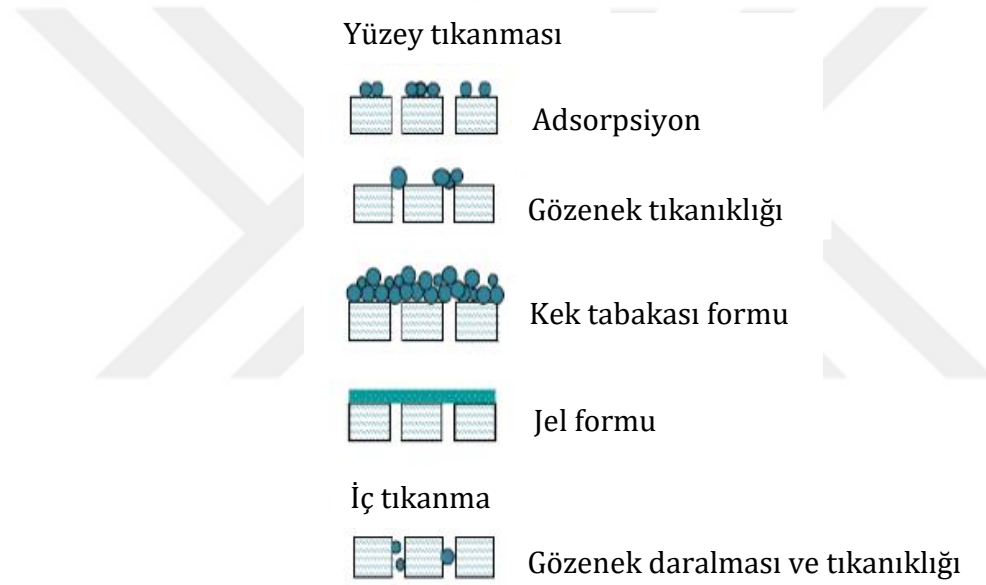
Membranın toleransına göre pH, sıcaklık ve basınç faktörlerine ve bazı kimyasallara olan hassasiyetlerine dikkat edilmesi gerekmektedir. Ayrıca fazla çamurun arıtılabilirliği ve MLSS konsantrasyonunun yüksek olması durumunda oksijen transfer veriminin düşmesi de diğer dezavantajları olarak belirtilmektedir (Çağlak, 2015).

2.5.5 Membran Tıkanması

MBR'nin en önemli dezavantajlarından biri olan membran kirlenmesi veya tıkanması MBR'nin verimliliğini azaltmakta ve işletim maliyetini yükseltmektedir. Membranda tıkanma veya kirlenme, ayırma sürecinde atıksudaki çözünmüş veya katı olan maddelerin membranların yüzeylerinde ve gözeneklerinde birikmesiyle oluşmaktadır (Acı, 2011).

MBR'de MLSS ile etkileşime giren membranların kirlenmesinin üç temel yolu vardır: 1) membranın gözenek boyutundan çok daha küçük olan çözünmüş ve mikrokolloidal maddelerin adsorblanması ve gözenek daralması, tıkanması 2) membran gözeneklerine benzer boyuta sahip olan katıların gözenekleri tıkanması 3) membran yüzeyinde maddelerin birikerek kek tabakası, jel formu oluşturmasıdır (Yavuz, 2015; Ghernaout, 2020).

MBR'de tıkanmaya neden olan kirletici çeşitleri; Hücre dışı polimerlerden (EPS) oluşan biyofilm, çözünebilir mikyobiyal ürünler (SMP), çözünmüş organikler, partiküller, kolloidler ve çözünmüş inorganik bileşiklerdir (Ghernaout, 2020). Şekil 2.10'da membran filtrasyonda temel kirlenme tipleri gösterilmiştir (Yavuz, 2015).

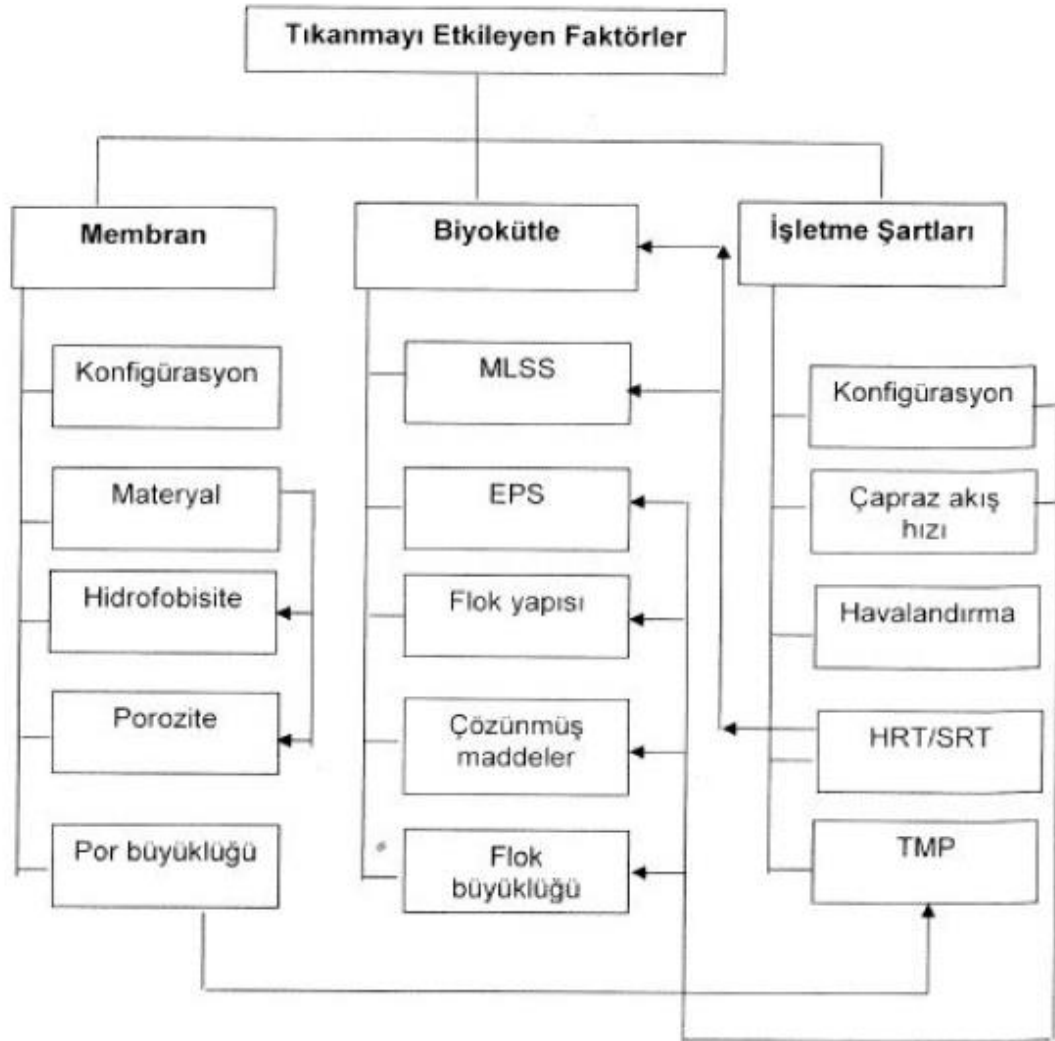


Şekil 2.10 Membran filtrasyonda temel kirlenme tipleri (Yavuz, 2015)

Membran kirlenmeleri basit bir yıkama prosedüründen sonra geri dönüşümlü ve geri dönüşümsüz kirlenme olarak sınıflandırılmaktadır. Geri dönüşümlü kirlenmede akı; geri yıkama, havayla temizleme, dinlendirmeden sonra kazanılabilir. Geri dönüşümsüz kirlenmede ise akı, kimyasal temizlemeden sonra geri kazanılabilmektedir. Genellikle zayıf bağlı kirleticiler giderilebilir kirlenmeye neden olurken gözenek tıkayan ve sıkı bağlı kirleticiler giderilemeyen kirlenmeye neden olmaktadır (Sarı Erkan vd., 2018).

Şekil 2.11'de MBR'de membran tıkanmasını etkileyen faktörler gösterilmektedir (Tayran, 2019). Membran tıkanması membran tip ve konfigürasyonundan, işletme-hidrodinamik koşullardan ve (bakteri metabolizması veya çamur kabarması

sürecinde oluşan) yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerin varlığından, etkilenmektedir (Melin vd., 2006).



Şekil 2.11 MBR’de tıkanmayı etkileyen faktörler (Tayran, 2019)

Membran gözenekleri, beslenen atıksuyun özelliklerine ve aktif çamurdaki flok boyutlarındaki dağılıma bağlı olarak tıkanmayı etkilemektedir. Gözenekler boyutlarıyla benzerlik gösteren floklar tarafından tıkanmaktadır ve küçük gözenekli membranların geçirmediği boyut daha fazla olduğundan bu durum yüzeyinde kek tabakası meydana getirmektedir. MF membranlar UF membranlardan daha çok tıkanıldığından MBR’de çoğunlukla UF kullanılmaktadır (Sarı Erkan vd., 2018).

Hidrofobik membranlar ve aktif çamurun hidrofobik içeriğinin etkileşimi tıkanmaya neden olduğundan hidrofilik veya hidrofilik özellik kazandırılmak için modifiye edilebilen membranlar tercih edilmektedir. Seramik membran inorganik ve hidrofobik yapısıyla termal, kimyasal ve hidrolik direnç sağladığından düşük

tıkanma eğilimi gösterir, bu yüzden tercih edilmektedir, MBR’de membranlardaki modüllerin paket yoğunluğu önemli bir parametredir. Uygun olan yoğunluktan fazla modülün paketlemede kullanılması membrandaki akının azalmasına neden olarak tıkanmayı artırmaktadır (Sarı Erkan vd., 2018).

Hava akış hızı membran tıkanma hızı açısından kritik bir parametredir. Kritik akının üzerinde veya çok düşük membranlarda ciddi bir tıkanmaya sebebiyet vermektedir. Akının geçici olarak artması durumunda ise membran tıkanması hava akışı artırılarak kontrol edilebilir (Melin vd., 2006).

Membran tıkanması işletme sürecine göre akıdaki azalmadan (sabit basınç modunda) veya transmembran basıncındaki (TMP) artıştan (sabit akı modunda) anlaşılabilmektedir, MBR, yoğunlukla sabit akıda işletildiğinden TMP değerleri filtrasyon boyunca takip edilerek anlaşılmaktadır (Sarı Erkan vd., 2018). MBR’de kirlenme veya tıkanma beraberinde membranlar için temizleme ve geri yıkama ihtiyacı doğurmakta, bu durumun sonucunda temizlik kimyasalları için depolama alanı, enerji ihtiyacı gibi sebeplerle işletme ve bakım maliyeti yükselmektedir (Topaloğlu, 2010).

2.6 Mikroirletici Giderimi

2.6.1 Mikroirletici Giderim Yöntemleri

Atıksu arıtma tesisleri (AAT) tarafından çevreye salınan organik mikroirleticiler on yıldan fazla süredir araştırmalarda önemli bir yer almıştır. Biyolojik arıtmanın, çoğu zaman inatçı bileşikler için ihtiyaç duyulan yüksek giderim verimliliklerine ulaşmak için yetersiz görüldüğünden yapılan çalışmalarda yeni yöntemler de denenmiştir. Çevreye verilen zararın azaltılması için ek arıtma proseslerine başvurma gerekliliği konusunda fikir birliğine varıldığı düşünülerek bu konuyla ilgili çalışmalar yapılmıştır (Falås vd., 2016; Gallé vd., 2019).

Son yıllarda çeşitli fiziksel, kimyasal, biyolojik ve yöntemlerin kombinasyonlarıyla geliştirilen hibrit teknolojiler mikroirletici giderimi için denenmeye ve kullanılmaya başlanmıştır (Kushwaha vd., 2021). Atıksularla kontamine olan bu kirleticilerin giderimi için koagülasyon flokülasyon, aktif karbon adsorpsiyonu, ileri oksidasyon prosesleri, membran prosesleri, membran biyoreaktörler (MBR) gibi alternatif arıtma yöntemleri ve bu yöntemlerin türevleri kullanılmaktadır (Nas vd.,

2017). Atıksu arıtma tesislerinin iyileştirilmesi de tutarlı bir yatırımdır ve yerel konsantrasyon durumunu ideal olarak yansıtan kriterlere göre ayarlanabilmesi seçeneği de bulunmaktadır (Gallé vd., 2019).

Koagülasyon-flokülasyonun genellikle kullanım amacı kolloidlerin ve bazı çözünmüş partiküler maddelerin giderilmesidir ve mikrokirleticilerin giderimi için kullanılan yöntemlerden biri olmakla birlikte çoğu mikrokirleticinin giderimi için etki göstermemektedir. Bu yöntemde diklofenak ve NP gibi bazı mskler ve farmasötikler dışındaki çoğu mikrokirletici için (örneğin, pestisitler) düşük giderim verimi meydana gelmektedir (Nas vd., 2017). Hastane atıksuyu kullanılarak yapılan bir çalışmada, kişisel bakım ürünlerinin ve 13 adet farmasötik bileşiğin uzaklaştırılması amaçlanmış olup flokülasyon ve koagülasyon süreçleri değerlendirilmiştir. Deneyler, Jar test cihazında ve sürekli pilot ölçekli bir tesiste gerçekleştirilmiştir. Koagülasyon hücresinden çıkan atıksu sonrasında flokülasyon hücresinde arıtılmıştır. Ön arıtım boyunca toplam askıda katı madde giderim veriminin %92'lere kadar ulaştığı gözlenmiştir. Diklofenak , naproksen ve ibuprofen için sırasıyla %46, %42 ve %23'lük giderim verimleri elde edilmiştir fakat farmasötik ve kişisel bakım ürünlerinin geri kalanlarının fiziko-kimyasal işlemlerden etkilenmediği gözlenmiştir (Suarez vd., 2009).

Aktif karbonla adsorpsiyon içme suyundaki tat ve kokuyu kontrol etmek amacı ile kullanılır (Çolakoğlu, 2019). Mikrokirletici gideriminde kullanılan aktif karbon bir süre sonra kirleticiye doygun hale gelir ve aktif karbonun etkisinin azalmasına sebep olur (Kushwaha vd., 2021). Koagülasyon-flokülasyon ve aktif karbon adsorpsiyonu karşılaştırıldığında, mikrokirletici giderimi için daha yüksek giderimi sağlayan yöntem aktif karbon adsorpsiyonudur (Choi vd., 2008; Nas vd., 2017). İleri oksidasyon prosesleri ve membran filtrasyonu biyolojik parçalanabilirliği az olan bileşiklerin ortadan kaldırılmasında çok etkilidir (Kamińska, 2018). Dört farklı fizikokimyasal özelliklere sahip mikrokirleticinin aktif karbon ile giderimi amaçlanan bir çalışmada %70-99 aralığında giderim verimlerine ulaşılmıştır (Kamińska, 2018).

İleri oksidasyon prosesleri inatçı, toksik ve biyolojik olarak kolay parçalanamayan bileşikleri çeşitli yan ürünlere ve nihai olarak inert son ürünlere dönüştürmek için hidroksil ve diğer radikaller aracılığıyla okside edilmesine dayanan teknolojiler

olarak su ve atıksu arıtımında kullanılmaktadır (Klavarioti vd., 2009). Evsel atıksudaki 32 mikrokirleticinin gideriminin gerçekleştirildiği çalışmada foto-fenton prosesiyle 30 dakikalık arıtmadan sonra mikrokirleticilerin %98'inin giderildiği tespit edilmiştir (De la Cruz vd., 2012; Kushwaha vd., 2021). Klorofen, triklosan ve triklokarbanın elektro fenton proseslerle giderimi üzerine yapılan bir çalışmada ise triklosanın optimum şartlarda tamamen giderildiği tespit edilmiştir (Sires vd., 2007; Kushwaha vd., 2021).

Membran filtrasyonu mikrokirletici gideriminde kullanılan bir diğer yöntemdir. Faz ayrımı ile seçilen maddelerin geçişine izin veren yarıgeçirgen yapısıyla su ve atıksularda istenmeyen maddelerin giderilmesinde rol oynar (Acı, 2011).

Endokrin bozuculardan ve kişisel bakım ürünlerinden 27 mikrokirleticinin ultrafiltrasyon (UF) ve nanofiltrasyon (NF) membran proseslerle gideriminin incelendiği çalışmada membran filtrasyonu sırasında oktanol-su dağılma katsayısının bir fonksiyonu olarak hidrofobik adsorpsiyon nedeniyle hidrofobik bileşikler ve gözenekli hidrofobik membran arasındaki genel bir ayrışma eğilimi olduğunu belirlenmiştir (Yoon vd., 2007).

Evsel atıksudan 3 farklı tarz osmoz membran filtrasyonla mikrokirletici gideriminin araştırıldığı bir çalışmada Yeşilırmak havzası deşarj noktalarında varlığı belirlenen tributil fosfat ve flutriafolün giderimi dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemiyle GC-MS'te ölçülmüştür. Yapılan çalışmalar sonucunda tributil fosfatın giderim verimi %99'a, flutriafol giderim verimi ise %100'e ulaşmıştır (Çolakoğlu, 2019).

2.6.2 Membran Biyoreaktörle Mikrokirletici Giderimi

Membran biyoreaktörler çeşitli avantajlarıyla ve arıtma verimleriyle öne çıkan aynı zamanda farklı türde inatçı kirleticilerin de arıtılabildiği bir yöntem olması nedeniyle mikrokirletici giderimi çalışmalarında da kullanılmaktadır. Yapılan çalışmalarda bazı mikrokirleticilerin giderim verimleri çok yüksek bulunurken bazılarının ise nerdeyse yok denecek kadar az olması herhangi bir nedenle tamamen ilişkilendirilememekte ve halen araştırılmaya devam edilmektedir (Tadkaew vd., 2011).

Atıksulardaki mikrokirleticilerin MBR'de arıtılması bazı etmenlere bağılı olarak gerçekleşmektedir. MBR'de mikrokirletici giderim mekanizmaları membran tarafından mikrokirleticinin fiziksel olarak tutulması, sorpsiyon (adsorpsiyon, absorpsiyon), biyolojik olarak parçalanabilirlik, hava sıyırma/buharlaşıma ve fototransformasyon olmakta birlikte ana giderim mekanizmaları sorpsiyon ile biyolojik paralanabilirliktir (Ma vd., 2018).

Apolar özellikteki mikrokirleticilerde katıların membranda tutulmasını takiben sorpsiyon temel mekanizmadır. Polar özellikteki mikrokirleticiler için ise biyolojik parçalanabilirlik ilk sıradadır ve sorpsiyon çok daha sınırlı olan mekanizma olarak bilinmektedir. Fakat çok sayıda bilinmeyen bozunma yan ürünüünün dahil olması, biyolojik parçalanabilme ve/veya sorpsiyon için kesin mekanizmayı ve oranları belirlemeyi oldukça zorlaştırmaktadır (Besha vd., 2017; Goswami vd., 2018).

Mikrokirleticiler membran gözeneklerinden çok daha küçük olduğundan sorpsiyon için sınırlı alan bulunmakla birlikte katı sıvı faz ayrımı sırasında yüzeyde oluşan ikincil bir tabaka mikrokirletici giderimini iyileştirmektedir. Hava sıyırma/buharlaşıma mikrokirleticilerin yüksek uçuculuğa sahip olanlarında giderim mekanizması olurken, mikrokirleticilerin çoğunun Henry sabiti $<0,005$ olduğundan bu giderim mekanizması etkili değildir ve ihmal edilmektedir (Goswami vd., 2018). Mikrokirleticilerin atıksu arıtımı sırasında atıksuyun içeriği ve bulanıklığı nedeniyle güneş ışığı engellendiğinden fototransformasyon önemsenmemektedir (Li vd., 2015).

Mikrokirleticilerin MBR'de aktif çamur veya partiküllere sorpsiyonu iki temel mekanizma olan adsorpsiyon ve absorpsiyon ile gerçekleşmektedir. Absorpsiyon, bir bileşiğin alifatik ve aromatik gruplarının mikroorganizmanın lipofilik hücre zarıyla veya çamurun yağ kısmıyla hidrofobik etkileşime girmesidir. Adsorpsiyon ise bileşiklerin pozitif yüklü gruplarıyla mikroorganizmaların negatif yüklü yüzeyleri arasındaki elektrostatik etkileşime girmesiyle meydana gelen bir durumdur (Li vd., 2015). Mikrokirleticilerin aynı zamanda kolloidal partiküllere sorplanması çözünmüş faz olarak kabul edilirken, kolloidal veya çözünmüş kısma adsorplanmaları hidrofobik maddelerin çözünebilirliğini artırmakta ve bu durum çamura adsorplanarak giderilmesini sınırlandırarak mikrokirletici giderimini negatif yönde etkilemektedir (Margot vd., 2015).

Mikrokirleticilerin MBR’de giderimi için önemli olan diğer mekanizma mikroorganizmalar tarafından biyolojik olarak parçalanabilmesidir. Bu mekanizmayla mikrokirletici giderimi çamur kaynağına, çamur yaşına, mikroorganizmalara, atıksu karakterizasyonuna, sıcaklığa, pH’a, reaktördeki hidrolik bekletme süresine (HRT) ve havalandırmaya bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. MBR’deki aerobik şartlar mikroorganizmalar için daha elverişli olduğundan bu şartlarda biyolojik parçalanabilme de daha verimli gerçekleşmektedir (Abegglen vd., 2009; Margot vd., 2015; Goswami vd., 2018).

Mikrokirletici konsantrasyonları mikroorganizmaların büyümesi veya biyolojik parçalanabilmeleri için gerekli enzimlerin ve ko-faktörlerin indüklenmesi için çok düşüktür. Bu nedenle büyüme için karbon ve diğer enerji kaynakları gibi substratlara gerek duyulmaktadır. Mikrokirleticilerin biyolojik parçalanabilirliği metabolik ve ko-metabolik olarak iki türlü gerçekleşmektedir. Metabolik reaksiyonlarda mikroorganizmalar mikrokirleticileri diğer organik bileşiklerle birlikte katabolizma, anabolizma, hücre gelişimi, üreme ve büyüme gibi faaliyetler için kullanmaktadır. Ko-metabolik reaksiyonlarda ise büyüme substratının biyolojik olarak parçalanması sırasındaki spesifik olmayan enzimlerin ve kofaktörler tarafından katalize edilen yan reaksiyonlarla biyolojik olarak parçalanmaktadır (Benner vd., 2013; Fischer ve Majewsky, 2014; Margot vd., 2015).

MBR’de mikrokirletici giderimini biyolojik arıtma ve membrana bağlı olarak etkileyen farklı faktörler bulunmaktadır. Mikrokirleticilerin fizikokimyasal özellikleri (moleküler ağırlık, hidrofobisite, LogK_{ow} vb.), işletme şartları (HRT, SRT, T vb.), atıksu karakterizasyonu (pH, organik madde konsantrasyonu vb.), membran karakteristiği (gözenek çapı, MWCO, zeta potansiyeli, pürüzlülük ve temas açısı vb.) önemli olan faktörlerdir (Besha vd., 2017).

MBR’de çeşitli mikrokirleticilerin giderimiyle ilgili çalışmalar literatürde mevcuttur. Avusturalya’da evsel atıksudaki endokrin bozucu mikrokirleticilerden 17’sinin tam ölçekli paket MBR sisteminde giderim verimi araştırılmıştır. SRT 10-15 günde HRT 24 saat, MLSS 7500- 8500 mg/L, ortalama akı 25L/m².saat işletme şartlarıyla yapılan çalışmalarda mikrokirleticilerde LC-MS/MS kullanılarak ölçülen yüksek giderim oranları (>%86,5) elde edilirken sadece 2 mikrokirletici (4-tOP ve 4-fenilfenol) MBR permeatında tespit edilmiştir (Trinh vd., 2012).

Evsel atıksudaki salisilik asit, ibuprofen, triklosan ve endokrin bozucu özelliğe sahip 4-tOP'nin da bulunduğu çeşitli mikrokirleticilerin pilot ölçekli bir MBR'de giderimi ve akıbeti araştırılmıştır. HRT 1-2 gün, SRT 20 günde yapılan çalışmada GC-MS'te katı faz ekstraksiyonu ile ölçülen mikrokirleticilerin gideriminde %78- %99 arasında verime ulaşılmıştır. Biyokütlede içeriğinde 4-tOP ve diğer bazı mikrokirleticiler tespit edilmiştir ve ana giderim mekanizmasının biyobozunma olduğu fakat adsorpsiyonun da 4-tOP ve triklosan için önemli olduğu vurgulanmıştır (Coleman vd., 2009).

Pestisit, anyonik yüzey aktif madde, alev geciktirici ve diğer sınıflara ait seçilen mikrokirleticilerin konvansiyonel aktif çamur prosesi ve paralel işletilen laboratuvar ölçekli MBR sisteminde biyobozunurlukları karşılaştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda EDTA ve karmazepin gibi parçalanabilir olmayan mikrokirleticiler iki sistemde de arıtılamazken diklofenak sülfonil karboksilat gibi düşük biyolojik parçalanabilir özelliğe sahip mikrokirleticiler MBR sisteminde aktif çamur prosesine göre daha yüksek oranda giderilmiştir (Bernhard vd., 2006). Yapılan çalışmalar incelendiğinde MBR'da giderimi incelenen mikrokirleticilerin farklı verimlerde olduğu, bazı mikrokirleticiler için çok yüksek giderim verimlerine ulaşıldığı görülmektedir.

3.1 Kullanılan Sentetik Atıksu ve Karakterizasyonu

Bu tez çalışmasında membran biyoreaktörde mikrokirleticilerin etkin bir şekilde giderimi sentetik atıksu kullanılarak araştırılmıştır. Bu amaçla hazırlanan sentetik atıksuyun bileşiminde glikoz (400 mg/L), maya ekstraktı (14 mg/L), bacto-peptone (115 mg/L), amonyum sülfat (104,8 mg/L), potasyum dihidrojen fosfat (21,75 mg/L), magnezyum sülfat (15,63 mg/L), demir (III) klorür (0,075 mg/L), kalsiyum klorür (2,45 mg/L), mangan sülfat (1,8 mg/L) ve sodyum bikarbonat (255,5 mg/L) kullanılmıştır (Bakaraki vd., 2016). Sentetik atıksu günlük olarak hazırlanmış ve $4\pm 2^{\circ}\text{C}$ 'de besleme tankında tutulmuştur.

Analitler hacimce (v/v) %70 metanol, %30 ultra saf deiyonize su ile oluşturulan çözeltiye eklenerek 3. günden itibaren RA reaktörüne beslenen sentetik atıksuya ilave edilmiştir. Aynı şartların sağlanması için analit eklenmeyen hacimce (v/v) %70 metanol, %30 ultra saf deiyonize su çözeltisinden aynı miktarda RK reaktörüne beslenen sentetik atıksuya ilave edilmiştir. Eklenen mikrokirleticilerin oranları LOD'nin (minimum tespit limiti) 40 katı olarak belirlenmiştir. Çözelti 4-tOP'nin sentetik atıksudaki konsantrasyonu $6,8 \mu\text{g/L}$ ($\text{LOD} \times 40 = 0,17 \mu\text{g/L} \times 40$) ve DnOP'un sentetik atıksudaki konsantrasyonu $13,2 \mu\text{g/L}$ ($\text{LOD} \times 40 = 0,33 \mu\text{g/L} \times 40$) olacak şekilde RA reaktörüne eklenmiştir. Mikrokirleticilerin metanol çözeltisinde eklenmesi kimyasal oksijen ihtiyacını (KOİ) artırmakta ve sentetik atıksuyun KOİ'sini $457,34 \text{ mg/L}$ 'den $853,24 \text{ mg/L}$ 'ye yükseltmektedir. Tablo 3.1'de; hazırlanan sentetik evsel atıksuyun karakterizasyonu, RK reaktörüne beslenmesi için sentetik atıksuya metanol eklendikten sonraki karakterizasyonu ve RA reaktörüne beslenmesi için sentetik atıksuya mikrokirleticinin metanol çözeltisinde eklenmesinden sonraki karakterizasyonu verilmiştir.

Tablo 3.1 Hazırlanan sentetik evsel atıksu, metanol ilavesinden sonra RK reaktörü atıksuyu ve analit ilavesinden sonra RA reaktörü atıksuyu karakterizasyonları

Parametre	Sentetik Atıksu	RK	RA
pH	7,56	7,56	7,56
Sıcaklık (°C)	20,2	20,1	19,9
İletkenlik (µS/cm)	885	884	880
Alkalinite (mg/L)	224,8	221	219,5
KOİ (mg/L)	457,34	784,98	853,24
Amonyak (mg/L)	23,89	23,15	22,96
Orto-fosfat (mg/L)	4,74	4,80	4,94
Klorür (mg/L)	52,98	52,98	52,98

3.2 Membran Biyoreaktörlerin Kurulumu

Bu tez çalışmasında paralel iki adet reaktör işletilmiştir (Şekil 3.1). Mikrokirletici eklenen reaktör (RA) olarak adlandırılmış ve konvansiyonel parametreler ve mikrokirletici giderimi bu reaktörde gerçekleşmiştir. Kontrol reaktörü (RK) ise aynı çevre koşulları ve aynı şartlar altında mikrokirletici eklenmeden, sistemin kontrolü ve konvansiyonel parametrelerin takibinin yapılması amacıyla kurulmuştur.

Her iki reaktör de 12 saat Hidrolik Bekletme Süresi (HRT) ve 45 gün çamur yaşında (SRT) işletilmiştir. Reaktörler kararlı hale geldikten sonra 45 gün işletim sonucunda elde edilen veriler kullanılmıştır. 5L efektif hacme sahip reaktörlerde, otomasyon sistemi tarafından HRT 12 saati sağlayacak şekilde günlük 10L atıksuyun beslenmesi sağlanmıştır. Atıksular otomasyon sistemine bağlı olan yarı otomatik çek valflerin vasıtasıyla eklenmiştir. Reaktörlerde otomasyon sistemine bağlı olan seviye sensörleri bulunmaktadır. Otomasyon sistemi seviye sensörlerini baz alarak reaktörlerin besleme, boşaltım seviyelerini kontrol ederek uygun HRT'yi sağlayacak şekilde besleme ve çekme yapmıştır ve anlık seviyeleri eşitlemiştir.



Şekil 3.1 Membran biyoreaktörler

Aşılama olarak daha önce İstanbul'da bulunan bir kentsel atıksu arıtma tesisinin aktif çamur prosesinden alınan ve halihazırda laboratuvar ölçekli bir biyoreaktörde işletilmekte olan aktif çamur kullanılmıştır. Çamur yaşı bakteri konsantrasyonu takip edilerek (MLSS) takip edilerek gözlemlenmiştir. Bu çamur yaşı (SRT) için işletim süresi boyunca her gün 111 mL çamur atılmış ve yerine 111 mL şebeke suyu eklenmiştir. Bu adım çamur yaşını sabit tutmak için her gün tekrar edilmiştir.

Membran biyoreaktörler pleksi glass malzemeden yapılmıştır. Reaktörlerin dışında bakteriler için uygun olan sıcaklığı 20 °C'de tutmak üzere sürekli sabit sıcaklıkta su devir daim olan ısıtıcı manto bulunmaktadır.

Membran biyoreaktörlerde elle veya otomatik karıştırma yapılmamıştır, karıştırma etkisi difüzörden verilen havayla sağlanmıştır. Difüzörlerin delikleri aktif çamur sistemine bağlı olarak zamanla tıkanabilmektedir. Reaktörlerdeki aktif çamurun hareketliliği göreceli olarak azaldığında oksijenin azalmaması için difüzörler su ve fırça yardımıyla temizlenerek tekrar işletmeye alınmıştır. Şekil 3.2'de MBR'ı havalandırmada kullanılan difüzör gösterilmiştir.



Şekil 3.2 Havalandırma için kullanılan difüzör

İki aerobik membran biyoreaktör de 75L/dk ($4500\text{m}^3/\text{saat}$) kapasiteye sahip pompalarla kesintisiz olarak havalandırılmıştır. Hava pompaları tam kapasiteyle çalıştırılmış ve bakteri için uygun aerobik ortam oluşturulmuştur. Havalandırmanın yeterliliği, reaktörde çözünmüş oksijen takibi yapılarak kontrol altında tutulmuştur.



Şekil 3.3 Membranın görüntüsü

Membran biyoreaktörlerde CEMBRANE (SiCFS-0151-DO-T-520) Firması'ndan temin edilen seramik membranlar kullanılmıştır. Kullanılan membranın özellikleri Tablo 3.2'de sunulmuştur. Seçilen model firma tarafından reaktöre özel tasarlanarak reaktöre göre yeniden boyutlandırılmıştır. Şekil 3.3'te reaktörlerde kullanılan membran gösterilmektedir Aktif membran yüzey alanı $0,0567\text{m}^2$ dir.

Sistem batık MBR konfigürasyonu olduğundan membranlar aktif çamurun içinde batık haldedir. HRT 12 saatteki sistemin akışı 7,35 L / m²saattir.

Tablo 3.2 Kullanılan (SiCFS-0151-DO-T-520 model) seramik membranın özellikleri

Membran materyali	Silisyum karbür (seramik)
O-ring materyali	Viton/EPDM/NBR (NSF61)
Kapak materyali	Glass fiber/PPS (NSF61)
Genel boyutları	U200cmxG150cmxD11mm
Aktif membran yüzey alanı	0,0567m ²
Gözenek boyutu	0,1µm
pH aralığı	1-14
Maksimum debi	113 L/saat
Maksimum emme basıncı	-700mbar
İşletme sıcaklığı	5-80°C
Maksimum geri yıkama basıncı	2 bar
Temizleme metotları	Geri yıkama/ ozonlama/ yüksek basınç/ kimyasal temizleme
Sertifikasyon	NSF61 içme suyu onaylı

Membranlar işletim boyunca zamanla tıkanabilmektedir ve bu durum arıtım kapasitesinin düşmesine neden olmaktadır. İşletim süresi boyunca transmembran basınçları (TMP) otomasyon ekranında görülmüştür ve basıncın yükselmesi durumunda (-700mbar) temizleme prosedürlerinden fiziksel veya kimyasal temizlik gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Fiziksel temizleme prosedürüne göre membranlar suyla yıkanıp sonrasında 1,8 bar havayla temizlenmiştir. Kimyasal temizleme prosedürüne göre su ve havayla temizlenen membran sırasıyla %0,5'lik sodyum hidroksit çözeltisinde 24 saat bekletilmekte, suyla yıkanmakta, %0,5'lik

sitrik asit çözeltisinde 24 saat bekletilmekte ve suyla yıkanmakta, %0,5'lik sodyum hipoklorit çözeltisinde 24 saat bekletilmekte ve en son tekrar suyla durularak işletmeye alınmaktadır (Jin vd., 2010). Membranlarda kimyasal temizlemeye ihtiyaç duyulmamıştır bu nedenle kimyasal temizleme prosedürü uygulanmamıştır. İşletim süresince RA reaktöründe kullanılan membranda transmembran basınç değerlerine bakıldığında temizlemeye gerek görülmemiştir. RK reaktöründe kullanılan membrana ise işletim süresince 2 kez fiziksel temizleme işlemi yapılmıştır.

Aritım sonrasında, membrana bağlı olan pompalar tarafından çıkış suyu süzülerek reaktörden çekilmiştir. Çıkış suyundaki konvansiyonel ve analitik parametreleri incelemek için yeterli miktarda çıkış suyu +4°C'de uygun saklama koşulları sağlanarak tutulmuştur ve günlük arıtılan çıkış suyu miktarı işletim süresi boyunca kaydedilmiştir. Membran biyoreaktörlerde konvansiyonel parametreler (KOİ, amonyak, orto-fosfat, MLSS) kararlı halde 45 gün işletim süresi boyunca sırasıyla 3 ve 4 günlük aralıklarla ölçülmüştür.

3.3 Konvansiyonel Parametreler

3.3.1 Karışık Askıda Katı Madde (MLSS)

Biyoreaktörlerdeki mikroorganizma konsantrasyonunu ve çamur yaşını kontrol etmek için MLSS tayini yapılmıştır. MLSS tayini Standard Methods 2540-D (103-105°C'de Kurutma Yöntemi) metoduna göre yapılmıştır (APHA, 2005). Numuneler 3 gün ve 4 gün aralıklı olmak üzere her iki reaktörden de alınmıştır ve iki paralel numune çalışılmıştır. Etüvde kurutulan ve sabit tartımı alınan; 1,5 µm gözenek ve 47 mm çap özelliklerine sahip cam elyaf filtreler kullanılarak filtrasyon düzeneğinde, uygun numune hacmi alınarak süzme gerçekleştirilmiştir. Süzme işlemini takiben 103-105°C'deki etüvde 1 saat kurumaya bırakılan filtre kağıtları, desikatörde sabit tartıma geldikten sonra tartılmıştır ve her iki reaktörün de MLSS konsantrasyonu gerekli hesaplamalar kullanılarak belirlenmiştir.

3.3.2 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ)

Her iki biyoreaktörün de bakteriyel aktivitesini ve verimlerini kontrol etmek için biyoreaktörlerin çıkış sularında KOİ parametresine bakılmıştır. İki reaktörden de alınan numuneler paralel çalışılmıştır Standard Methods (SM) 5520-C Kapalı Reflux Titrimetrik Metodu kullanılmıştır (APHA,2005). Uygun hacimde KOİ tüplerine

alınan numunelere potasyum dikromat ve gümüşlü sülfürik asit çözeltisi eklenerek termoreaktörde (WTW CR 3200) 150°C'de bekletilmiştir. Soğumaya bırakılan numunelere gerekli işlemler yapıldıktan sonra indikatör eklenerek molaritesi belirlenen demir amonyum sülfat çözeltisiyle titre edilmiştir, renk değişimi gözlenmiş ve titrant sarfiyatı kaydedilmiştir. Aynı işlemler iki şahit numuneye de yapılmış ve sonuçlar hesaplanmıştır.

3.3.3 Amonyak Azotu

Amonyak azotu tayininde SM 4500-NH₃ B ön distilasyon adımı ve SM 4500-NH₃ C Titrimetrik Metodu kullanılmıştır (APHA, 2005). Membran biyoreaktörlerin çıkış suyundan numune alınmıştır. Her iki reaktörden de alınan numuneler için uygun miktar seçilerek yarı otomatik distilasyon cihazında (Velp Scientifica UDK 129 Kjeldahl Distillation Unit) ön aşama olan distilasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Distilasyon sırasında pH'ı yükselen numunedeki amonyak azotu indikatörlü borik asit çözeltisine absorblanmaktadır. Distilasyon öncesi mor olan indikatörlü borik asit çözeltisi; distilasyon sonrasında yeşile dönüşmektedir. Amonyak miktarına göre numunelerin rengi koyu veya açık yeşil olarak değişkenlik göstermiştir (Şekil 3.4). Distilasyondan sonra numuneler 0,01N H₂SO₄ ile titre edilmiştir. Titrant sarfiyatı kaydedilerek numunelerdeki amonyak konsantrasyonu hesaplanmıştır.

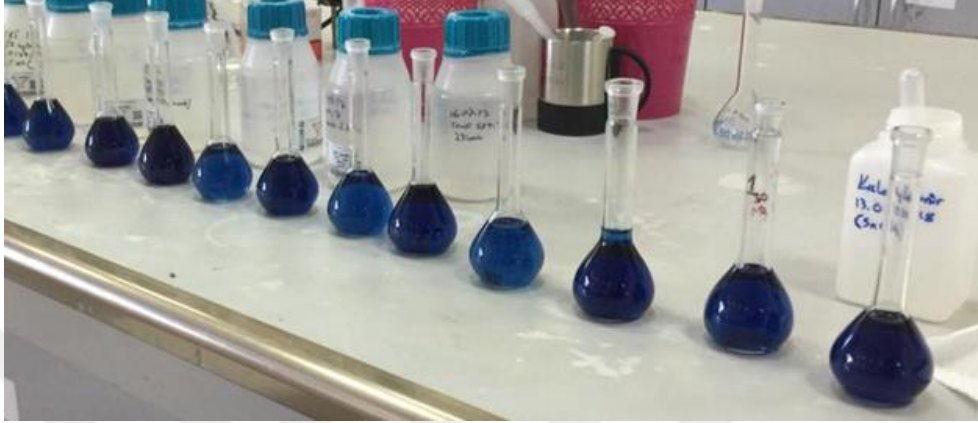


Şekil 3.4 Amonyak azotu distilasyon aşaması

3.3.4 Orto-Fosfat

Reaktörlerde orto-fosfat analizi için SM 4500-P-D metodu (Kalay Klorür Metodu) kullanılmıştır (APHA, 2005). Numune üzerine gerekli çözeltiler eklenerek numunenin orto-fosfat miktarına bağlı olarak renklenmesi hedeflenmiştir. Orto-fosfat varlığından dolayı numunelerde mavi renk oluşmuştur. Numuneler gerekli

olan bekleme süresinden hemen sonra spektrofotometrede (Varian Cary 50 Conc UV-VIS Photometer) şahit numune eşliğinde orto-fosfat kalibrasyonuna göre okutulmuştur. Kalibrasyon aralığına göre okutulan değer mg PO₄-P /L olarak belirlenmiştir. Gerekli görülen durumlarda yapılan seyreltmeler sonuçlara yansıtılmıştır. Şekil 3.5'te orto fosfat tayini yapılan numuneler gösterilmektedir.



Şekil 3.5 Orto-fosfat tayininde renklendirme

3.3.5 pH, Çözünmüş Oksijen, İletkenlik ve Sıcaklık

pH, çözünmüş oksijen ve sıcaklık parametreleri, mikroorganizmalar için optimum koşulların sağlandığını kontrol etmek amacıyla takip edilmiştir. Bu parametrelerdeki değişimler not edilerek gerekli düzenlemeler yapılmıştır. Üç parametre de multimetreye (WTW Multi 3620 Ids Portable) prob takılarak ölçülmüştür. Sıcaklık-pH ve çözünmüş oksijen-pH değerleri birbirleriyle ilişkili olduğundan; pH probu (WTW MultiLine P4 SenTix 41) ve çözünmüş oksijen probu (WTW MultiLine P4 CellOx 325) aynı zamanda sıcaklığı da göstermektedir. İletkenlik ise (Eutech Instruments Con510) kendi probuyla ölçülmüştür. Problar reaktörlerin ve sentetik atıksu haznelerinin içine daldırılarak ölçüm işlemi gerçekleştirilmiştir. pH, çözünmüş oksijen, iletkenlik ve sıcaklık ölçümü yapılırken tayin metodu olarak problemlerin ölçüm talimatları uygulanmıştır.

3.3.6 Klorür ve Alkalinite

Klorür tayini APHA SM 4500-CL⁻¹ metoduyla, alkalinite tayini APHA SM 2320-NH₃-B metoduyla yapılmıştır. İki analiz de giriş atıksuyu karakterizasyonunu belirlemek için yapılmıştır. Alkalinite tayininde atıksu uygun oranda seyreltilmiştir ve seyreltik sülfürik asit ile titre edilerek hesaplama yapılmıştır. Klorür tayininde ise atıksu

numunesi gümüş nitrat çözeltisiyle titre edilerek gerekli hesaplamalar yapılmıştır (APHA, 2005).

3.4 Analitik Ölçümler

Analitlerin tespiti için HP- 5MS kapiler kolon (30m x 250µm x 0.25µm) takılan bir gaz kromatografi-kütle spektrometresi (GC-MS) (Agilent 6890) kullanılmıştır. Analitlerin ayrışması için takip edilen sıcaklık programı sırasıyla; 70°C başlangıç fırın sıcaklığından başlayarak 150°C'ye kadar 40°C/dk, 200°C'ye kadar 20°C/dk ve 300°C'ye kadar 50°C aralıklarla yükseltilerek burada 3,5 dk tutulacak şekilde uygulanmıştır. Analitler hakkında veri edinimi için tarayıcı modda (m/z 40-400) bir kütle seçici dedektör çalıştırılmıştır. Yorumlama için ChemStation yazılımı kullanılmıştır. İyonlaşma enerjisi 70 eV, kaynak sıcaklığı 230°C ve kuadropol sıcaklığı 150°C'dir. Taşıyıcı gaz olarak 1.8 mL/dk debili helyum kullanılmıştır ve 250°C'lik giriş sıcaklığında tüm enjeksiyonlar (1µL) püskürtmesiz modda gerçekleştirilmiştir (Çağlak vd., 2019).

Analitlerin GC-MS'te ölçülmesi için dispersif sıvı sıvı mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde 200 µL kloroform ve 3 mL metanol, 8 mL numune içeren 15 mL'lik santrifüj tüpüne alınmıştır. Bulanık olan bu çözelti 30 saniye vortekslelendikten sonra 2 dk boyunca 6000 rpm'de santrifüjlenmiştir. Üstteki sulu faz dikkatli bir şekilde atılarak altta biriken kloroform fazından yaklaşık 50µL çekilerek 100 µL'lik vialle aktarılmıştır ve GC-MS'te okutulmak üzere hazır hale getirilmiştir. Bu yöntem tüm numunelere aynı şekilde uygulanmıştır ve numunelerdeki analit konsantrasyonları GC-MS'te ölçülmüştür (Çağlak vd., 2019).

MEMBRAN BİYOREAKTÖRDE GİDERİM ÇALIŞMALARI

4.1 Membran Biyoreaktörün Performansı

4.1.1 pH, Çözünmüş Oksijen, Sıcaklık ve Transmembran Basıncı (TMP)

Reaktörlerin işletim süresi boyunca pH, çözünmüş oksijen (ÇO) ve sıcaklık (T) parametreleri takip edilmiştir. RA reaktörünün ortalama pH değeri işletim süresi boyunca 7,66 ile 8,19 arasında seyretmiştir. RK reaktöründe ise ortalama pH değeri 7,09 ile 8,15 arasında seyretmiştir.

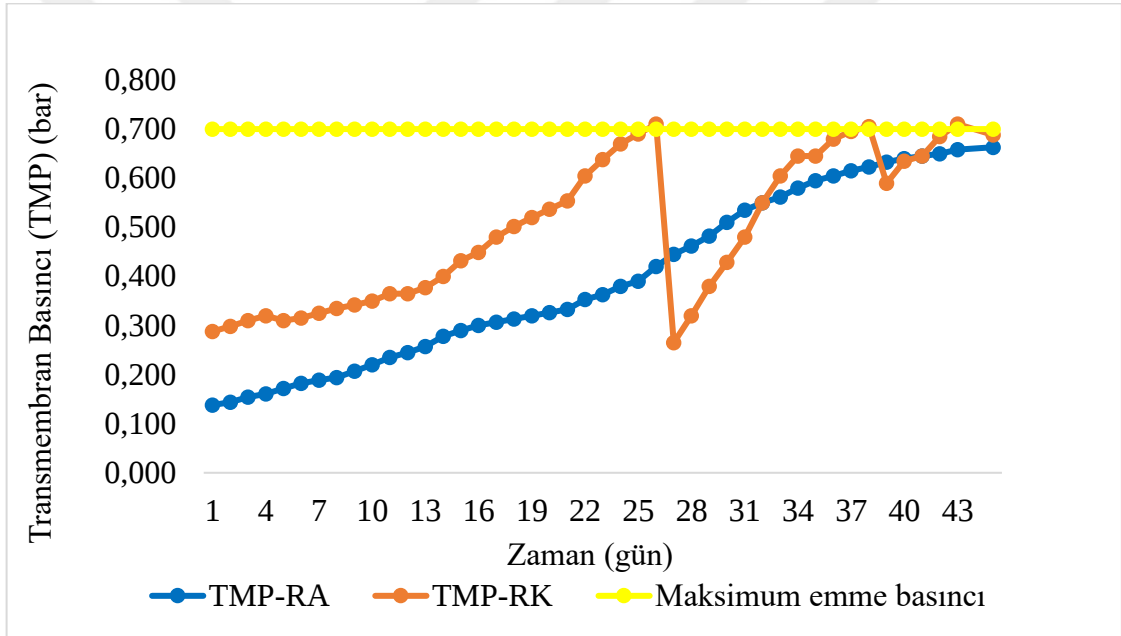
RA reaktöründe çözünmüş oksijen (ÇO) değeri 6,24-8,58 mg/L aralığında seyretmiştir. RK reaktöründe ise 7,8-8,52 mg/L arasında seyrettiği gözlemlenmiştir. RK reaktöründe 3. gün çözünmüş oksijen seviyesi (ÇO) ani bir düşüş yaşamış ve 4,56 mg/L ölçülmüştür ve hava pompası değişikliği yapılarak değer istenen seviyeye yükseltilmiştir. Reaktörlerdeki sirkülasyonlarda azalma gözlemlendiğinde çözünmüş oksijen değerinin etkilenmemesi için difüzörler çıkarılarak temizlenmiştir.

RA reaktöründe sıcaklık ortalaması 20,6°C olarak tespit edilmiştir ve sıcaklığın 19,9°C - 21,4°C arasında olduğu belirlenmiştir. RK reaktöründe ise ortalama sıcaklık 20,9°C ve sıcaklık aralığı 20,6°C- 21,5°C olarak ölçülmüştür. Reaktörlerin sıcaklığı 20±1°C seviyesinde tutulmuştur.

Reaktörler 7,35 L/m².saat'lik sabit akıda çalıştırılmıştır. Şekil 4.1'de RA ve RK reaktörlerindeki membranların zamana bağlı olarak değişen transmembran basınçları sunulmuştur. 45 günlük işletim süresince reaktörlerin bağlı olduğu otomasyon sistemi tarafından membrandan çıkış suyu çekildiği andaki transmembran basıncı (TMP) otomatik olarak ölçülmüştür ve bu veriler maksimum emme basıncı olan -700 mbar'a ulaştığında fiziksel temizlemeye başvurulmuştur. TMP değerleri reaktör işletiminin ilk 20 günlük döneminde 200 ila 500 mbar arasında değişmiş, RK reaktöründe 25. günden sonra yükselme trendindeki artış

hızlanmış ve 700 mbar seviyesine ulaştığında fiziksel yıkama yapılmıştır. Çalışmada kullanılan membranların daha önce başka çalışmada kullanılmış olması kirlenmenin daha hızlı gerçekleşmesini sağlamıştır. Ancak RK reaktörüne hava sağlayan pompa çalışma süresinde 2 kere arızalanmış ve dolayısıyla işletmenin 25. ve 40. Günlerinde tıkanma gerçekleşmesine neden olmuştur. RA reaktöründe ise çalışma boyunca tedrici bir TMP artışı olmakta birlikte yıkama ihtiyacı duyulmamıştır.

Dolayısıyla, RA reaktöründe membran temizlemesine gerek görülmezken RK reaktöründe ise kirlenmeye bağlı olarak maksimum emme basınç noktasına ulaşılması nedeniyle 2 kez fiziksel temizleme yapılmıştır. Ancak kimyasal temizlemeye ihtiyaç duyulmamıştır.



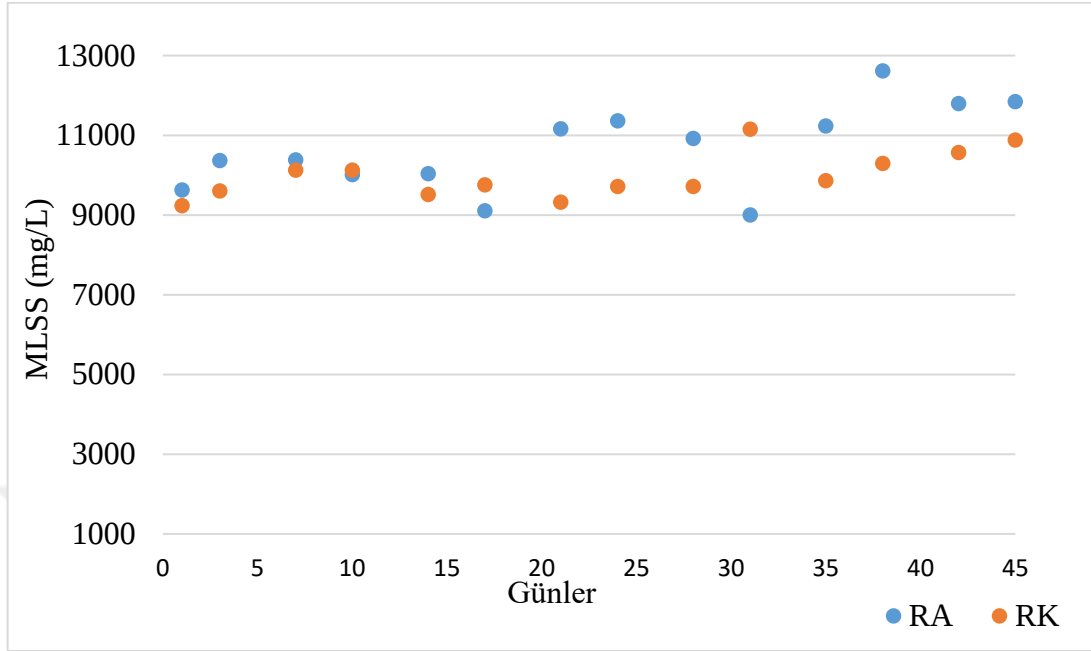
Şekil 4.1 Membranlarda zamana bağlı TMP değişimi

4.1.2 Karışık Askıda Katı Madde (MLSS)

Her iki reaktörde de düzenli aralıklarla MLSS ölçümleri yapılmıştır. Şekil 4.2’de elde edilen MLSS ölçümleri sunulmuştur.

Reaktörlerin işletilmesinin başlangıcından itibaren MLSS konsantrasyonunun kontrol altında tutulması ve reaktörlerin kararlı hale geldiğini göstermesi açısından önemli bir kriterdir. MLSS değerinin istenen aralıkta olması (yaklaşık 10000 mg/L), reaktörlerde dengenin kurulduğunu, bakteriler için optimum şartların oluştuğunu,

kontrollü bir şekilde üremenin gerçekleştiğini ve çamur üretiminin gerçekleştiğini göstermektedir.



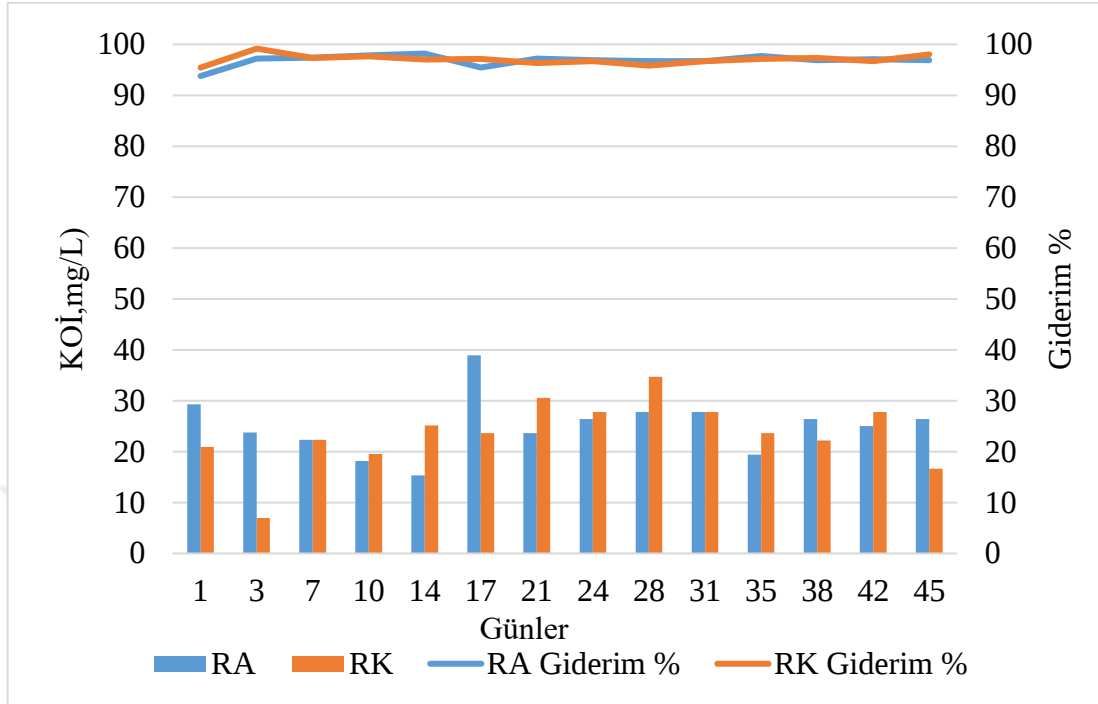
Şekil 4.2 Zamana bağlı MLSS konsantrasyonları (mg/L) grafiği

Seçilen HRT 12 saat ve SRT 45 gün için literatüre de uygun olan MLSS konsantrasyonunun sağlanması ve kararlı şartlara ulaşılmasının ardından reaktörden çamur çekme işlemi başlatılmıştır. Reaktörden işletim süresi boyunca günlük 111 mL çamur çekilmiş ve yerine aynı hacimde şebeke suyu ilave edilmiştir. RA reaktörüne 3. günden itibaren mikrokirleticileri içeren metanol çözeltisi ve RK reaktörüne de aynı miktarda metanol eklenmiştir. RA ve RK reaktörlerinde ortalama MLSS konsantrasyonu sırasıyla 10672 mg/L, 9986 mg/L olarak ölçülmüştür. Toplam işletme süreci boyunca iki reaktörde de MLSS konsantrasyonu 9100-12610 mg/L arasında seyretmiştir.

4.1.3 Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) Giderimi

Daha önce de belirtildiği üzere reaktörlerin kararlı hale ulaşmasını takiben RA reaktörüne seçilen iki mikrokirletici metanol içinde çözündürülerek ilave edilmiştir. Metanol eklenmesiyle KOİ değerinde ciddi bir artış tespit edilmiştir. Hazırlanan sentetik atıksuyun metanol eklenmeden önceki KOİ değeri 457,3 mg/L iken bu değer metanolün eklenmesiyle 853,2 mg/L'ye kadar yükselmiştir. RA reaktörü çıkış sularında KOİ konsantrasyonu ortalama 25,04 mg/L seviyelerine kadar düşürülmüş ve giderim verimlerinin %93,8 ile %98,2 (ortalama %96,9) arasında değiştiği tespit

edilmiştir (Şekil 4.3). RK reaktöründe ise giderim verimleri %95,4 ile %99,2 (ortalama %97) arasında olduğu görülmüştür.



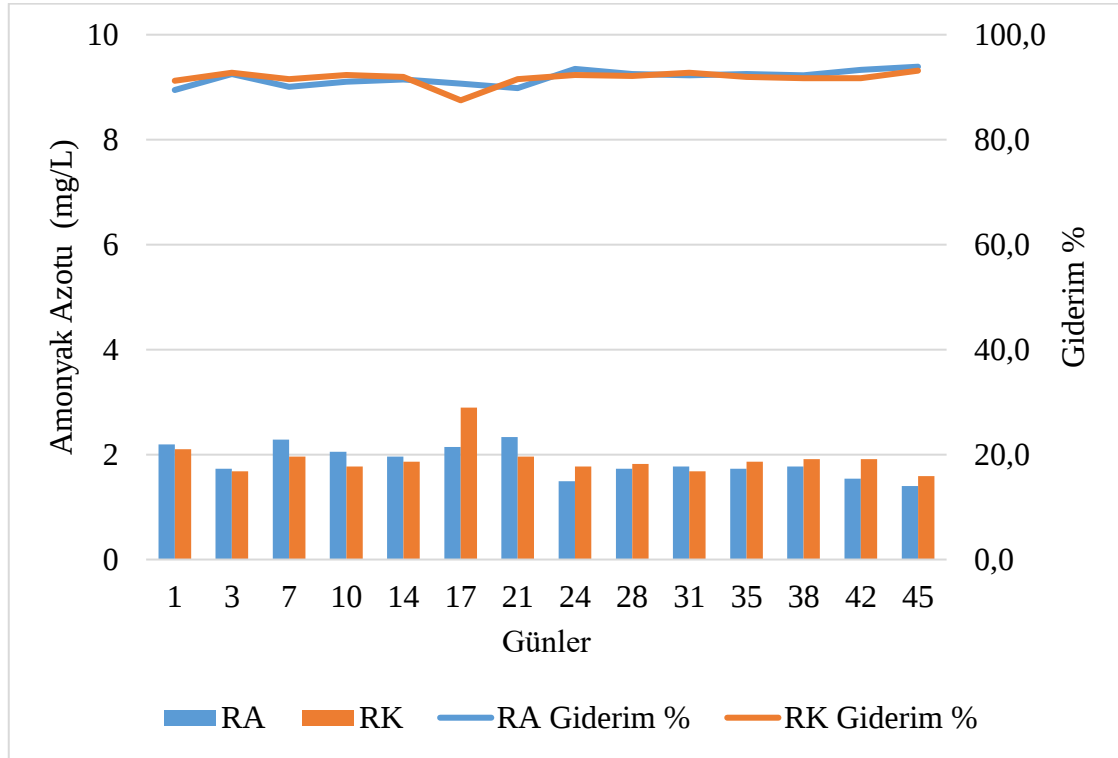
Şekil 4.3 Zamana bağlı KOİ(mg/L) ve giderim verimleri (%)

Son yıllarda mikrokirleticilerin membran biyoreaktörlerde giderimi üzerine çeşitli çalışmalar yürütülmektedir. Bunlardan biri Gurung ve arkadaşları (2019) tarafından kentsel atıksular içinde bulunan mikrokirleticilerin pilot ölçekli MBR'le SRT 60 gün ve 21 gün işletim şartlarında gerçekleştirilen giderim çalışmasıdır. Söz konusu çalışmada KOİ giderim verimleri sırasıyla %92,4 ve %93 olarak tespit edilmiştir. Gurung vd. (2019)'nin çalışmasıyla karşılaştırıldığında benzer verimler görüldüğü, bu çalışmada elde edilen veriminin genel olarak daha yüksek olduğu görülmektedir. MBR'de mikrokirletici giderimi yapılan bir başka çalışmada ise işletme şartları SRT, HRT, MLSS, akı sırasıyla 20 gün, 7,8 saat, 5,6g/L ve 10,5 L/m²saat olarak belirlenen pilot ölçekli sistemde evsel atıksudaki KOİ giderim verimi %93 olarak elde edilmiştir (Lee vd., 2008). Cases ve arkadaşlarının (2011) yürüttüğü çalışmada hollow fiber membran kullanılan MBR, levha- çerçeve modüllü MBR ve üçüncül arıtma yapan konvansiyel arıtma performansları karşılaştırılmış ve KOİ giderim verimleri sırasıyla %92, %91 ve %86 olarak bulunmuştur. İncelenen çalışmalar karşılaştırıldığında, KOİ giderim veriminin %90'ın üzerinde gerçekleştiği

tespit edilmiştir. Bu çalışmada %99'lara ulaşan KOİ veriminin incelenen çalışmalardan daha başarılı olduğu görülmektedir.

4.1.4 Amonyak Azotu Giderimi

Şekil 4.4'te zamana bağlı olarak çıkış sularındaki amonyak azotu miktarları ve giderim verimleri sunulmuştur.



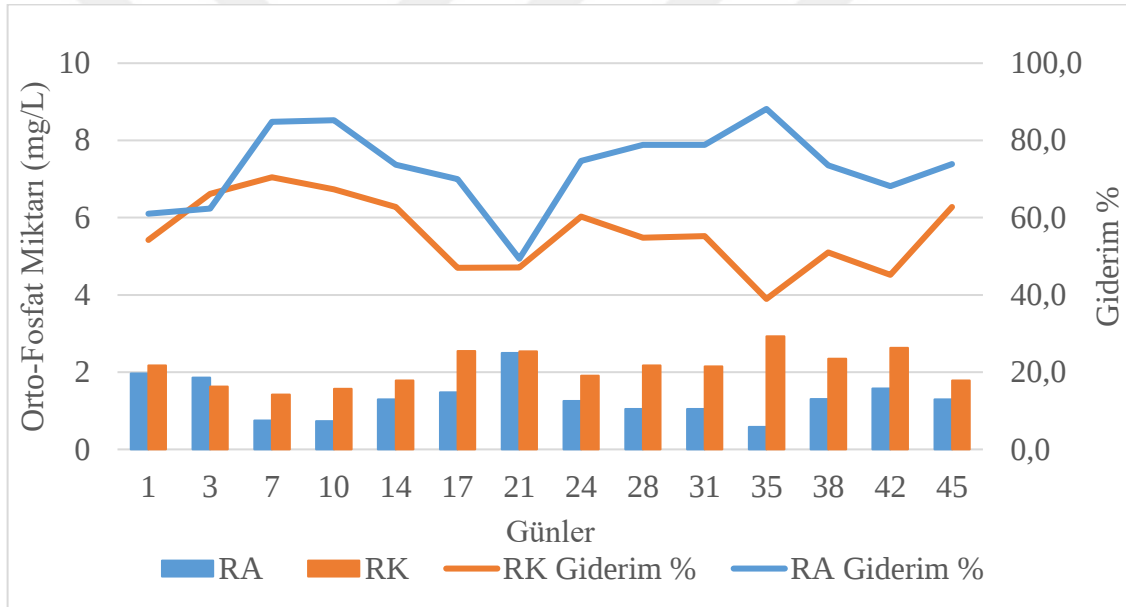
Şekil 4.4 Zamana bağlı amonyak azotu konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri (%)

Reaktörler için hazırlanan sentetik atıksularda azot kaynağı olarak amonyum sülfat eklendiğinden giderim veriminin incelenmesi için amonyak azotu tayini yeterli görülmüştür. RA reaktörü çıkış suyunda ortalama 1,9 mg/L amonyak azotu ölçülmüştür. RA reaktöründe ortalama amonyak azotu giderimi %92 olmakla birlikte %89,5-%93,9 aralığında seyretmiştir. RK reaktöründe ise giderim verimi %87,5-%93,1 aralığında değişmiştir. RA ve RK reaktörlerindeki ortalama giderim verimlerine bakıldığında önemli bir fark olmadığı, dolayısıyla mikrokirleticilerin amonyak azotu giderimine olumsuz bir etkisinin olmadığı gözlemlenmiştir. Yapılan bir çalışmada mikrokirletici giderilen MBR'de amonyum azotu giderim verimi >%99,96 olarak tespit edilmiştir (Gurung vd., 2019). Lee vd. (2008) 4-tOP'nin da içinde bulunduğu bazı mikrokirleticilerin giderildiği pilot ölçekli MBR'de amonyak

konsantrasyonu çıkış suyunda 0,6 mg/L'ye düşürülmüştür ve giderim verimi %98 olarak hesaplanmıştır. Sentetik atıksudan konvansiyonel MBR ile mikrokirletici arıtımı yapılan çalışmada ise giderim verimi $56 \pm 3,8$ elde edilmiştir (Luo vd., 2015). Bu çalışma ile bahsi geçen çalışmaların giderim verimi karşılaştırıldığında Gurung vd. (2019) ve Lee vd. (2008) arasında büyük bir giderim farkı görünmemekte, bu çalışma ise diğer iki çalışmadan daha az verim elde edildiği görülmektedir. (Luo vd., 2015)'nin çalışmasına bakıldığında ise giderimin veriminin bu çalışmaya göre çok daha düşük olduğu gözlemlenmektedir.

4.1.5 Orto-Fosfat Giderimi

Bu çalışma kapsamında işletilen MBR'lerdeki mikrokirletici varlığında orto-fosfat giderim verimi Şekil 4.5'te zamana bağlı olarak verilmiştir.



Şekil 4.5 Zamana bağlı orto- fosfat konsantrasyonları (mg/L) ve giderim verimleri (%)

Reaktörlerin kararlı hale ulaşmasından sonra elde edilen veriler sunulmuştur. Şekil 4.5'te 1. güne tekabül eden değer reaktöre mikrokirletici eklenmeden önceki orto-fosfat değerini göstermektedir. Çalışmanın 3. gününden itibaren mikrokirletici ilavesi yapılmıştır. 45 günlük işletim süresinde RA reaktörü çıkış suyunda ortalama 1,3 mg/L orto-fosfat tespit edilmiştir. Bu değer RK reaktörü çıkış sularında ise ortalama 2,1 mg/L olarak bulunmuştur. RA reaktöründe orta fosfat giderim verimi %49,4-%88,2 aralığında seyrederken RK reaktöründe ise %39-%70,5 aralığında olduğu görülmüştür.

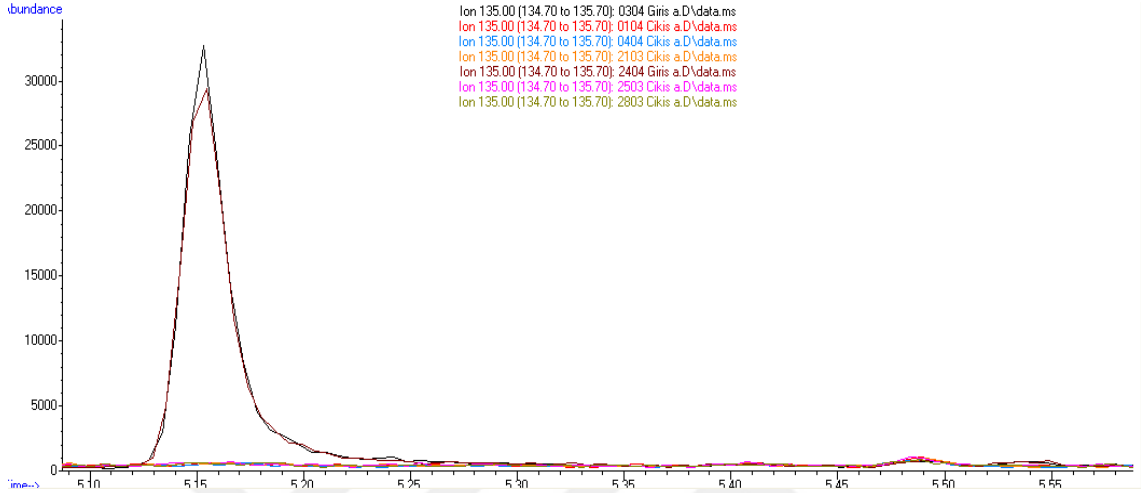
Daha önce yapılan bir çalışmada; HRT 6 saat, sonsuz SRT’de çalıştırılan ve mikrokirletici giderimi araştırılan konvansiyonel MBR’de orto fosfat giderimi $\%45 \pm 6,8$ olarak hesaplanmıştır (Luo vd., 2015). Luo vd. (2015)’nin çalışması ve bu çalışma karşılaştırıldığında her ne kadar benzer verimler gözlenmekte ise de genel olarak bu çalışmada elde edilen giderim verimlerinin daha yüksek olduğu anlaşılmaktadır.

4.2 Mikrokirleticilerin Giderimi

Bu çalışmada MBR’de giderimi incelenen endokrin bozucu özelliğe sahip olan 4-tert oktilfenol (4-tOP) ve di-n-oktil ftalat’ın (DnOP) kalibrasyon eğrisi, LOD (minimum tespit limiti), LOQ (minimum tayin limiti) ve %RSD (rölatif standart sapma) değeri daha önce aynı laboratuvar ve çalışma şartlarında gerçekleştirilen çalışmadan elde edilmiştir (Çağlak vd., 2019). Söz konusu çalışmada 4-tOP stok çözeltisi ve kalibrasyon noktaları hazırlanarak GC-MS’te okutulmuş ve 135 iyonunu 5,32 dakikada verdiği tespit edilen noktalarla $0,5 \mu\text{g/L} - 1000 \mu\text{g/L}$ aralığında $R^2 = 0,9993$ olan bir kalibrasyon eğrisi çizdirilmiştir. Kalibrasyon eğrisinde tespit edilebilecek en düşük nokta 6 tekrarlı çalışılarak standart sapma (SD) değeri belirlenmiştir. Kalibrasyon eğrisinin eğimi m ve SD ile LOD (minimum tespit limiti) ve LOQ (minimum tayin limiti) değerleri belirlenmiştir. Çalışmada çok düşük konsantrasyonlara rağmen 6 tekrarlı ölçümün rölatif standart sapmasının (%RSD) düşük olduğunu belirlenmiştir. LOD değeri $3 \times \text{SD}/m$ ve LOQ değeri $10 \times \text{SD}/m$ ifadeleri kullanılarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlere göre 4-tOP’nin LOD, LOQ ve %RSD diğerleri sırasıyla $0,17 \mu\text{g/L}$, $0,58 \mu\text{g/L}$ ve $\%7,2$ olarak belirlenmiştir (Çağlak vd., 2019). DnOP verilerinin elde edilmesi için aynı prosedür uygulandığında stok çözeltiyle hazırlanarak GC-MS’te okutulan noktaların 149 iyonunu 10,44 dakikasında verdiği sonuçlarla $1,0 \mu\text{g/L} - 1000 \mu\text{g/L}$ aralığında, $R^2 = 0,9997$ olan kalibrasyon eğrisi çizdirilmiştir. Yapılan çalışma sonucunda DnOP için LOD, LOQ ve %RSD değerleri sırasıyla $0,33 \mu\text{g/L}$, $1,1 \mu\text{g/L}$ ve $\%8,9$ olarak hesaplanmıştır.

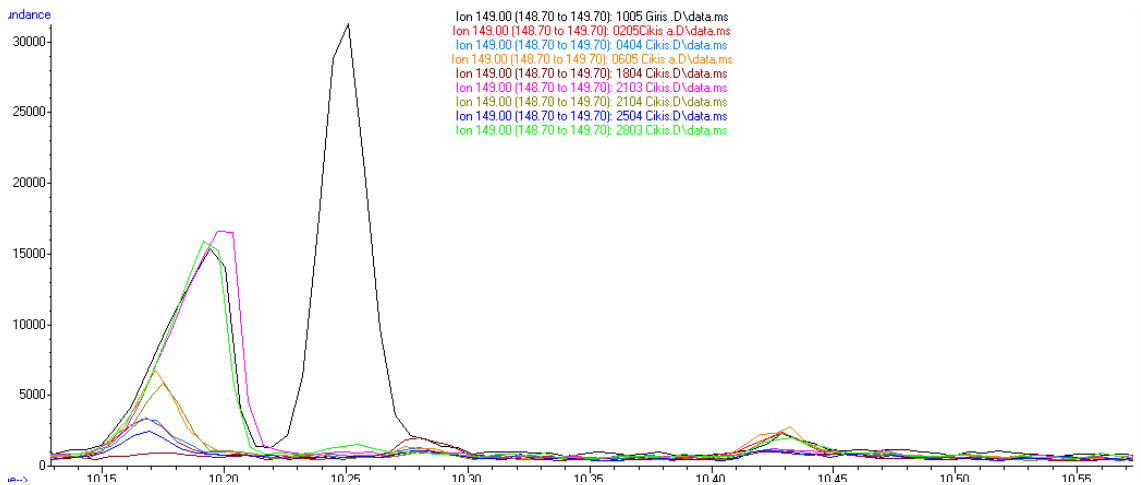
MBR’de sentetik evsel atıksudaki 4-tOP ve DnOP arıtma verimini tespit edebilmek için iki mikrokirleticinin konsantrasyonu da LOD’nin 40 katı olacak şekilde ilave edilmiştir. Sentetik atıksudaki mikrokirletici konsantrasyonu 4-tOP ve DnOP için sırasıyla $6,8 \mu\text{g/L}$, $13,2 \mu\text{g/L}$ olarak belirlenmiştir.

Membran biyoreaktörde mikrokirletici giderimini kontrol edebilmek için aynı şekilde GC-MS'te 45 gün işletim süresinde 3 ve 4 gün aralıklarla çıkış suyundan numuneler alınmıştır. Çıkış sularından mikrokirleticiler DLLME yöntemiyle ayrıştırılarak GC-MS'te tespit edilmeye hazır hale getirilmiş ve uygun programda ölçümler gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.6; Şekil 4.7).



Şekil 4.6 GC-MS'te 4-tOP tayini, giriş ve çıkış atıksularında piklerin karşılaştırması

Yapılan ölçümlerin sonucunda 4-tOP ve DnOP çıkış sularında tespit edilememiştir. GC-MS sonuçlarında ND (Not Detected-tespit edilemedi) görülmüştür. Dolayısıyla çıkış suyundaki 4-tOP ve DnOP'un limit değerinin altında bir değere düştüğü anlaşılmaktadır. Bu durumda giderim verimi çıkış suyunda en fazla olabilecek olan konsantrasyonun LOD olduğu varsayılarak iki mikrokirleticinin de giderim veriminin $\geq \%97,5$ olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.7 GC-MS DnOP tayini, giriş ve çıkış atıksularında piklerin karşılaştırması

Şekil 4.6'da GC-MS'te ölçülen giriş ve çıkış sularının oluşturduğu pikler gözlemlenmektedir. Giriş atıksularında 4-tOP varlığı iyon veren ve pik oluşturan konsantrasyonlar görülmekte, çıkış sularında ise pik oluşmamaktadır. Şekil 4.7'de ise giriş atıksuyundaki DnOP konsantrasyonunun oluşturduğu pik görülmekte ve çıkış sularında pik görülmemektedir.

4-tOP için bu çalışmada elde edilen yüksek giderim verimi daha önce Tadkaew vd. (2011)'nin yaptığı çalışmayla benzer sonuç vermiştir. Yapılan çalışmada sentetik evsel atıksuyla laboratuvar ölçekli bir MBR sistemi SRT 70 gün, HRT 24 saat ve akı $4,3\text{L/m}^2.\text{saat}$ olacak şekilde işletilmiştir ve bu sistemde 4-tOP giderimi $\%94,5 \pm 1,1$ olacak şekilde giderilmiştir. 4-tOP'nin giderim veriminin yüksek olmasının nedeninin hidrofobik olması ve elektron veren OH⁻'yi yapısında bulundurması olduğu bildirilmiştir (Tadkaew vd., 2011).

Cases vd. (2011) AAT'de üçüncül arıtmaya bağlı konvansiyonel aktif çamur prosesinde, hollow fiber (HF) modüllü MBR'de ve (FS) modüllü MBR'de yaptıkları mikrokirletici giderimi çalışmasında 4-tOP giderim verimi sırasıyla $\%99 \pm 1$, $\%98 \pm 1$ ve $\%99 \pm 1$ olarak belirlenmiştir (Cases vd., 2011).

SRT 20 günde çalıştırılan pilot ölçekli MBR'de evsel atıksudaki 4-tOP giderim verimi $\%98$ ve çıkış suyundaki konsantrasyonu 16 ± 4 ng/L olarak bildirilmiştir (Coleman vd., 2009). Biyokütledeki yüksek konsantrasyonuna bakıldığında (145 ± 7 ng/g kuru biyokütle) ise 4-tOP gideriminde ana mekanizmanın biyobozunma olduğu fakat adsorpsiyonun da önemli olduğu ve bu durumun yüksek polaritesi (LogK_{ow}) ve yüksek ayrışma katsayısıyla ilgili olduğu şeklinde yorumlanmıştır (Coleman vd., 2009). Bu çalışma ile Coleman vd. (2009)'nin çalışması karşılaştırıldığında giderim verimlerinin birbirine yakın olduğu gözlemlenmektedir.

Evsel atıksudan tam ölçekli MBR sistemle mikrokirletici gideriminde 4-tOP giderim verim aralığı $\%99,2$ - $\%99,6$ olarak belirlenmiştir. Giriş suyunda ortalama 5175 ng/L olan 4-tOP konsantrasyonu çıkış suyunda ise 18 - $33,8$ ng/L olarak ölçülmüştür (Trinh vd., 2012).

Lee vd., (2005) 8 farklı evsel AAT'den aldıkları giriş ve çıkış sularındaki 4-tOP'nin konsantrasyon farkına bakıldığında giderim verimleri $\%98,7$, $\%99,3$, $\%98,9$, $\%99,7$, $\%89,3$, $\%94,7$, $\%70,4$, $\%76,3$ olarak hesaplanmıştır. MBR ile atıksu arıtma tesisi verileri karşılaştırıldığında bazı AAT'lerdeki giderim verimleriyle benzer sonuçlar

elde edilmiştir. Bu çalışmada elde edilen $\leq 97,5$ verimden daha düşük giderim oranlarının varlığı da gözlemlenmektedir.

Cases vd. (2011) farklı modüllü MBR ve üçüncül arıtmalı konvansiyonel arıtma tesisinde DnOP giderimini karşılaştırmak için yaptıkları çalışmada, reaktörlere verilen birincil arıtmadan çıkan atıksuda DnOP tespit edilememiştir.

Çin'de 3 atıksu arıtma tesisinde yapılan ftalat incelemesinde araştırmacılar DnOP giderimlerinin %73,9, %85,4 ve %100 olarak bulunduğunu ve ana giderim mekanizmalarının adsorpsiyon ve biyolojik parçalanma olduğunu belirtmiştir (Wu vd., 2019). Bu çalışma ve Wu vd. (2019)'nin çalışması karşılaştırıldığında 2 AAT'nin giderim sonucu $\leq 97,5$ 'ten daha düşükken birinde ise tamamen giderim sağlandığı ve dolayısıyla bu çalışmanın veriminden daha yüksek bir verim elde edildiği gözlemlenmektedir. Bu çalışma esnasında MBR ile evsel atıksudan DnOP giderimine ait başka bir çalışmaya rastlanmamıştır.

5.1 Genel Değerlendirme

Günümüzde nüfusa bağlı olarak üretim ve tüketimin artması, mikrokirleticilerin kullanım alanlarının çeşitlenmesine yol açmıştır. Her alanda karşımıza çıkan mikrokirleticiler insan ve çevre sağlığı açısından çeşitli olumsuz etkilere neden olmaktadır. Konvansiyonel AAT'nin mikrokirletici giderimine göre tasarlanmamış olması nedeniyle su ortamlarına deşarj edilmesi, araştırmacıların diğer yöntemlerle mikrokirletici giderimiyle ilgili çalışmalar yürütmesine yol açmıştır. MBR çıkış suyu kalitesi, düşük alan ihtiyacı ve yüksek SRT'lerde işletilebilmesi gibi çeşitli avantajıyla ön plana çıkan bir arıtma yöntemidir. Bu nedenle mikrokirleticilerin MBR'de giderimi çeşitli çalışmalara konu olmuştur.

Bu çalışmada; insan ve çevre üzerinde endokrin bozucu, toksik, kanserojen vb. etkilere neden olan 4-tert oktilfenol (4-tOP) ve di-n-oktil ftalatın (DnOP) sentetik evsel atıksudan MBR ile etkin bir şekilde giderilmesi ve giderim verimlerinin tayini amaçlanmıştır. Laboratuvar ölçekli RA ve RK reaktörleri kurularak SRT 45 gün, HRT 12 saat ve akı 7,35 L/m².saat olacak şekilde işleme alınmıştır. MBR'de 0,1µm MF ve seramik levha- çerçeve modülü membranlar kullanılmıştır. Hazırlanan sentetik evsel atıksuyla besleme yapılmıştır ve sistem otomasyon sistemiyle kontrol edilmiştir. Kararlı hale gelen RA reaktörüne mikrokirleticiler metanol çözeltisi halinde belirlenen konsantrasyonlarda eklenmiştir. RK reaktörüne ise aynı şartları sağlaması adına mikrokirletici eklenmeden metanol ilavesi yapılmıştır. 45 günlük işletim süresince reaktörler sürekli havalandırılmış ve her gün 111 mL çamur çıkışı yapılmıştır. pH, ÇO, T, TMP parametreleri günlük olarak takip edilmiştir. Konvansiyonel parametrelerin (KOİ amonyak azotu, orto-fosfat) ve mikrokirleticilerin giderimini tayin etmek için 3 ve 4 günlük aralıklarla uygun koşullarda numuneler alınmıştır. Mikrokirleticilerin tayini için DLLME yöntemi kullanılarak GC-MS'te ölçümler yapılmıştır.

Çalışma boyunca kullanılan RA ve RK reaktörlerinde KOİ giderim verimleri sırasıyla %93,8-%98,2, %95,4-%99,2 aralığında seyretmiştir. Literatürdeki MBR kullanılarak mikrokirletici giderimi yapılan diğer çalışmalar incelendiğinde KOİ

gideriminin genellikle %90'ın üzerinde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu çalışmada %99'lara ulaşan verimin diğer çalışmalardan daha başarılı olduğu görülmüştür. Benzer şekilde amonyak azotu gideriminde maksimum %93,9, orto-fosfat gideriminde ise maksimum %88,2 oranında arıtım gerçekleşmiştir.

Sentetik atıksuda mikrokirletici konsantrasyonu 4-tOP ve DnOP için sırasıyla 6,8 µg/L, 13,2 µg/L olacak şekilde çalışmalar yürütülmüştür. DLLME yöntemi ile GC-MS'te yapılan analizler sonucu çıkış sularındaki iki mikrokirletici konsantrasyonu da tespit limitinin altında kalmıştır. Bu durum çıkış sularındaki mikrokirletici konsantrasyonunun LOD değerinin altında bir değere düştüğünü göstermiştir. Maksimum giderilebilecek konsantrasyonun LOD olabileceği değerlendirildiğinde 4-tOP ve DnOP için giderim verimi $\geq$ %97,5 olarak tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Literatürde mikrokirletici gideriminin çoğunlukla fizikokimyasal özellikleriyle (molekül ağırlığı, hidrofobisite, oktanol- su dağılma katsayısı gibi) ilişkili olduğu belirtilmiştir (Peijnenburg, 2008; Coleman vd., 2009; Tadkaew vd., 2011; Salgueiro-González vd., 2015; Czech vd., 2016). 4-tOP ve DnOP için temel giderim mekanizmaların adsorpsiyon ve biyolojik olarak parçalanma olduğu daha önceki çalışmalarda gözlemlenmiştir. Bu çalışmada giderim mekanizmalarını belirlemek için herhangi bir tayin gerçekleştirilmemiştir. MBR ile evsel atıksu arıtımında mikrokirletici için temel olan mekanizmanın tespitiyle ilgili çalışmaların gerçekleştirilmesi önerilmektedir. Seçilen mikrokirleticilerin biyolojik olarak parçalanması durumunda oluşacak metabolitlerin de araştırılması gerekmektedir.

Bu çalışmada SRT 45 gün seçilerek işletim gerçekleştirilmiştir. Literatürde yüksek SRT'nin düşük biyolojik parçalanabilme özelliğine sahip kirleticileri giderebilme özelliği olan yavaş büyüyen mikroorganizmaların gelişmesi için uygun zemin oluşturarak reaktördeki mikroorganizma çeşitliliğine katkı sağladığı belirtilmiştir (Melin vd., 2006). Bu nedenle mikrokirleticilerin farklı SRT'lerde giderimi araştırılarak giderim verimine olan etkisinin araştırılması önerilmektedir.

Literatür araştırmasında DnOP'un evsel atıksuda MBR ile giderimiyle ilgili herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Mikrokirleticilerin insan ve çevre sağlığı üzerindeki

muhtemel etkiler düşünöldüğünde literatürdeki bu eksikliğin giderilmesi için benzer çalışmalara ağırlık verilmesi gerekmektedir.



- 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), pp 2036–2046.
- Acı, G., (2011). *Sızıntı Sularının Membran Proseslerle Arıtılabilirliği: Odayeri Örneği*, Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Acir İ. H., and Guenther K. (2018). Endocrine-Disrupting Metabolites Of Alkylphenol Ethoxylates – A Critical Review Of Analytical Methods, Environmental Occurrences, Toxicity, And Regulation. *Science of the Total Environment*, 635, pp. 1530–1546.
- Ahel M., & Giger W. (1993a). Aqueous Solubility of Alkylphenols And Alkylphenol Polyethoxylates. *Chemosphere*, 26(8), pp. 1461–70.
- Ahel M., & Giger, W. (1993b). Partitioning Of Alkylphenols And Alkylphenol Polyethoxylates Between Water And Organic Solvents. *Chemosphere*, 26(8), pp. 1471–1478.
- APHA, (2005). *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association. Washington, DC.
- ATSDR, (1997). *Toxicological Profile For Di-n-Octyl Phthalate*. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta, GA. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp95.pdf> (Accessed on 25.03.2021)
- Bakaraki, N., Chormey, S. D., Bakirdere, S., Önkall Engin, G., (2016). Development Of A Sensitive Liquid–Liquid Extraction Method For The Determination Of N-Butyryl-L-Homoserine Lactone Produced In A Submerged Membrane Bioreactor By Gas Chromatography Mass Spectrometry And Deuterated Anthracene As The Internal Standard. *Analytical Methods*, 8(12), pp. 2660–2665.
- Barbosa, M. O., Moreira, N. F., Ribeiro, A. R., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2016). Occurrence And Removal of Organic Micropollutants: An Overview Of The Watch List Of EU Decision 2015/495. *Water Research*, 94, pp. 257–279.
- Benner, J., Helbling, D. E., Kohler, H. P. E., Wittebol, J., Kaiser, E., Prasse, C., & Boon, N. (2013). Is Biological Treatment A Viable Alternative For Micropollutant Removal In Drinking Water Treatment Processes?. *Water Research*, 47(16), pp. 5955–5976.
- Bergè, A., Cladière, M., Gasperi, J., Coursimault, A., Tassin, B., & Moilleron, R. (2012). Meta-Analysis Of Environmental Contamination By Alkylphenol. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 19(9), pp. 3798–3819.

- Bernhard, M., Müller, J., & Knepper, T. P. (2006). Biodegradation Of Persistent Polar Pollutants In Wastewater: Comparison Of An Optimised Lab-Scale Membrane Bioreactor And Activated Sludge Treatment. *Water Research*, 40(18), pp. 3419–3428.
- 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), pp. 2395-2414.
- Błędzka, D., Gryglik, D., & Miller, J. S. (2009). Photolytic Degradation Of 4-Tert-Octylphenol In Aqueous Solution. *Environment Protection Engineering*, 35(3), pp. 235–247.
- Brand, N., Mailhot, G., Sarakha, M., & Bolte, M. (2000). Primary Mechanism In The Degradation Of 4-Octylphenol Photoinduced By Fe(III) In Water-Acetonitrile Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 135(2-3), pp. 221–228.
- Braun, J. M., Sathyanarayana, S., & Hauser R. (2013). Phthalate Exposure And Children's Health, *Current Opinion in Pediatrics*, 25(2), pp. 247–554.
- Campbell, C. G., Borglin, S. E., Green, F. B., Grason, A., Wozzi, E., & Stringfellow, W. T. (2006). Biologically Directed Environmental Monitoring, Fate, And Transport Of Estrogenic Endocrine Disrupting Compounds In Water: A Review. *Chemosphere*, 65(8), pp. 1265–1280.
- 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), pp. 240-245.
- Chang, B. V., Yang, C. M., Cheng, C. H., & Yuan, S. Y. (2004). Biodegradation Of Phthalate Esters By Two Bacteria Strains. *Chemosphere*, 55(4), pp. 533–538.
- Chen, G. W., Ding, W. H., Ku, H. Y., Chao, H. R., Chen, H. Y., Huang, M. C., & Wang, S. L. (2010). Alkylphenols In Human Milk And Their Relations To Dietary Habits In Central Taiwan. *Food and Chemical Toxicology*, 48(7), pp. 1939–1944.
- Chen, H. W., Liang, C. H., Wu, Z. M., Chang, E. E., Lin, T.F., Chiang, P.C., & Wang, G., S. (2013). Occurrence And Assessment Of Treatment Efficiency Of Nonylphenol, Octylphenol And Bisphenol-A In Drinking Water In Taiwan. *Science of The Total Environment*, 449, pp. 20–28.
- Chen, M. L., Lee, H. Y., Chuang, H. Y., Guo, B .R., & Mao, I. F. (2009). Association Between Nonylphenol Exposure And Development Of Secondary Sexual Characteristics. *Chemosphere*, 76, 927–931.
- Chen, R., Yin, P., Zhao, L., Yu, Q., Hong, A., & Duan, S. (2014). Spatial–Temporal Distribution And Potential Ecological Risk Assessment Of Nonylphenol And Octylphenol In Riverine Outlets Of Pearl River Delta. China. *Journal of Environmental Sciences*, 26(11), pp. 2340–2347.

- Cheng, C. Y., Liu, L. L., & Ding, W. H. (2006). Occurrence And Seasonal Variation of Alkylphenols In Marine Organisms From The Coast Of Taiwan. *Chemosphere*. 65(11), pp. 2152–2159.
- Cheng, J. R., Wang, K., Yu, J., Yu, Z. X., Yu, X. B., & Zhang, Z. Z. (2018). Distribution And Fate Modeling of 4-Nonylphenol, 4-T-Octylphenol, And Bisphenol A In The Yong River Of China. *Chemosphere*. 195, pp. 594- 605.
- Choi, K. J., Kim S. G., & Kim S. H. (2008). Removal of Antibiotics by Coagulation and Granular Activated Carbon Filtration. *Journal of Hazardous Materials*, 151(1), pp. 38–43.
- Coleman, H. M., Troester, M., Khan, S. J., McDonald, J. A., Watkins, G., & Stuetz, R. M. (2009). Assessment Of Trace Organic Chemical Removal By A Membrane Bioreactor Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry And A Yeast Screen Bioassay. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 28(12), pp. 2537-2545.
- Cousins I. T., Mackay D., & Parkerton T. F. (2003). Physical-Chemical Properties and Evaluative Fate Modelling of Phthalate Esters, *The Handbook of Environmental Chemistry*, 3(Q), pp. 57–84.
- Czech, T., Bonilla, N. B., Gambus, F., González, R. R., Marín-Sáez, J., Vidal, J. M., & Frenich, A.G. (2016). Fast Analysis Of 4-Tert-Octylphenol, Pentachlorophenol And 4-Nonylphenol In River Sediments By Quechers Extraction Procedure Combined With GC-Qq-MS/MS. *Science of the Total Environment*, 557–558, pp. 681–687.
- Çağlak, A. (2015). *Membran Biyoreaktörde Respirometrik Yöntem ile Kinetik ve Stokiyometrik Katsayıların Belirlenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Çağlak, A., Chormey, D. S., Önkall Engin, G., & Bakirdere, S. (2019). Determination Of Micropollutants In Wastewater Matrix Using Gas Chromatography–Mass Spectrometry After Optimization Of Dispersive Liquid–Liquid Microextraction. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16, pp. 7285–7292.
- Çolakoğlu E. B. (2019). *Evsel Atıksu Arıtma Tesisinde Membran Filtrasyon ile Mikrokirletici Giderimi*. Yüksek Lisans Tezi, Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri.
- Deblonde, T., Cossu-Leguille, C., & Hartemann, P. (2011). Emerging pollutants in wastewater: a review of the literature. *International Journal of Environmental Health*, 214(6), pp. 442-448.
- De la Cruz, N., Giménez, J., Esplugas, S., Grandjean, D., De Alencastro, L. F., Pulgarin, C. (2012). Degradation Of 32 Emergent Contaminants By UV And Neutral Photo-Fenton In Domestic Wastewater Effluent Previously Treated By Activated Sludge. *Water Research*, 46(6), pp. 1947–1957.
- Desbrow, C., Routledge, E. J., Brighty, G. C., Sumpter, J. P., & Waldock, M. (1998). Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical

- Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science & Technology*, 32(11), pp. 1549–1558.
- Deshayes, S., Eudes, V., Bigourie, M., Droguet, C., & Moilleron, R. (2017). Alkylphenol And Phthalate Contamination Of All Sources Of Greywater From French Households. *Science of The Total Environment*, 599-600, pp. 883–890.
- Diamanti-Kandarakis, E., Bourguignon, J. P., Giudice, L. C., Hauser, R., Prins, G. S., Soto, A. M., ... & Gore, A. C. (2009). Endocrine Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. *Endocrine Reviews*, 30(4), pp. 293– 342.
- Diao, P., Chen, Q., Wang, R., Sun, D., Cai, Z., Wu, H., & Duan, S. (2017). Phenolic Endocrine-Disrupting Compounds In The Pearl River Estuary: Occurrence, Bioaccumulation And Risk Assessment. *Science of the Total Environment*, 584–585, pp. 1100–1107.
- Erol, F. (2011). *Zeytin Karasularının Membran Proseslerle Nihai Arıtımının İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Fabregat-Cabello, N., Pitarch-Motellón, J., Sancho, J.V., Ibáñez, M., & Roig-Navarro, A.F., (2016). Method Development And Validation For The Determination Of Selected Endocrine Disrupting Compounds By Liquid Chromatography Mass Spectrometry And Isotope Pattern Deconvolution In Water Samples. Comparison Of Two Extraction Techniques. *Analytical Methods*, 8(14), 2895–2903.
- Falås, P., Wick, A., Castronovo S., Habermacher, J., Ternes, T.A., & Joss, A. (2016). Tracing The Limits Of Organic Micropollutant Removal In Biological Wastewater Treatment. *Water Research*, 95, pp. 240-249.
- Fischer, K., & Majewsky, M. (2014). Cometabolic Degradation Of Organic Wastewater Micropollutants By Activated Sludge And Sludge-Inherent Microorganisms. *Applied Microbiology And Biotechnology*, 98(15), pp. 6583–6597.
- Fujita, M., Ike, M., Mori, K., Kaku, H., Sakaguchi, Y., Asano, M., ... & Nishihara, T. (2000). Behaviour Of Nonylphenol Ethoxylates In Sewage Treatment Plants In Japan: Biotransformation And Ecotoxicity. *Water Science and Technology*, 42 (7-8), pp. 23–30.
- Gallé, T., Koehler, C., Plattes, M., Pittois, D., Bayerle, M., Carafa, R., ... & Hansen, J. (2019). Large-Scale Determination Of Micropollutant Elimination From Municipal Wastewater By Passive Sampling Gives New Insights In Governing Parameters And Degradation Patterns. *Water Research*, 160, pp. 380-393.
- Gani, K. M., Tyagi, V. K., & Kazmi, A. A. (2017). Occurrence of Phthalates in Aquatic Environment and Their Removal During Wastewater Treatment Processes: A Review: *Environmental Science and Pollution Research*, 24, pp. 17267–17284.
- Gaspar, F., Castorina, R., Maddalena, R., Nishioka, M., Mckone, T., Bradman, A. (2014). Phthalate Exposure and Risk Assessment in California Child Care Facilities. *Environmental Science & Technology*, 48(13), pp. 7593–7601.

- Gavala, H. N., Alatrliste-Mondragon, F., Iranpour, R., & Ahring, B. K. (2003). Biodegradation Of Phthalate Esters During The Mesophilic Anaerobic Digestion Of Sludge. *Chemosphere*, 52(4), pp. 673–682.
- Ghernaout, D. (2020). New Configurations and Techniques for Controlling Membrane Bioreactor (MBR) Fouling. *Open Access Library Journal*, 7, e6579.
- 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, pp. 314–328.
- 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, pp. 671– 680.
- Gürel, L., Büyükgüngör, H., (2011). Atıksu Arıtımında Membran Biyoreaktörler. *İTÜ Dergisi/E Su Kirlenmesi Kontrolü*, 21(1), pp. 13-23.
- Ha, M. H., Lee, D. H., & Jacobs, D. R. (2007). Association Between Serum Concentrations Of Persistent Organic Pollutants And Self-Reported Cardiovascular Disease Prevalence: Results From The National Health And Nutrition Examination Survey, 1999–2002. *Environmental Health Perspectives*, 115(8), pp. 1204–1209.
- Heberer, T., Schmidt-Bäumler, K., & Stan, H. J. (1998). Occurrence And Distribution Of Organic Contaminants In The Aquatic System In Berlin. Part I: Drug Residues And Other Polar Contaminants In Berlin Surface And Groundwater. *Acta hydrochimica et hydrobiologica*. 26(5), pp. 272-278.
- Hernandez Rojas, M. E., Van Kaam, R. R., Schetrite, S., & Albasi, C. (2005). Role And Variations Of Supernatant Compounds In Submerged Membrane Bioreactor Fouling. *Desalination*, 179(1-3), pp. 95–107.
- Hignite, C., & Azarnoff, D.L., (1997). Drugs and Drug Metabolites as Environmental Contaminants: Chlorophenoxyisobutyrate and Salicylic Acid in Sewage Water Effluent. *Life Sciences*, 20(2), pp. 337–341.
- Holadová, K., Prokúpková, G., Hajšlová, J., & Poustka, J. (2007). Headspace Solid-Phase Microextraction Of Phthalic Acid Esters From Vegetable Oil Employing Solvent Based Matrix Modification. *Analytica Chimica Acta*, 582(1), pp. 24–33.
- Huerta-Fontela, M., Galceran, M. T., & Ventura, F. (2011). Occurrence And Removal Of Pharmaceuticals And Hormones Through Drinking Water Treatment. *Water Research*, 45(3), pp. 1432-1442.
- Igunnu, E. T., Chen, G. Z. (2012). Produced Water Treatment Technologies. *International Journal of Low-Carbon Technologies*, 9(3), pp. 157–177.
- Jianlong, W., Lujun, C., Hanchang, S., & Yi, Q. (2000). Microbial Degradation Of Phthalic Acid Esters Under Anaerobic Digestion Of Sludge. *Chemosphere*, 41(8), pp. 1245–1248.

- Jie, X., Jianmei, L., Zheng, F., Lei, G., Biao, Z., & Jie, Y. (2013). Neurotoxic Effects Of Nonylphenol: A Review. *Wiener Klinische Wochenschrift*, 125(3–4), pp. 61-70.
- Jin, L., Ong, S. L., & Ng, H. Y. (2010). Comparison Of Fouling Characteristics In Different Pore-Sized Submerged Ceramic Membrane Bioreactors. *Water Research*, 44 (20), pp. 5907-5918.
- Jin, X., & Peldszus, S. (2012). Selection Of Representative Emerging Micropollutants For Drinking Water Treatment Studies: A Systematic Approach. *Science of the Total Environment*, 414, pp. 653-663.
- Johnson, A. C., White, C., Bhardwaj, L., Ju., & Rgens, M. D. (2000). Potential For Octylphenol To Biodegrade In Some English Rivers. *Environmental Toxicology And Chemistry*, 19(10), pp. 2486–2492.
- Judd, S. (2006). *The MBR Book: Principles And Applications Of Membrane Bioreactors In: Water And Wastewater Treatment*. Elsevier, Oxford.
- Kamińska, G. (2018). Removal of Organic Micropollutants by Grainy Bentonite-Activated Carbon Adsorbent in a Fixed Bed Column. *Water*, 10(12), 1791.
- Khanal, S. K., Xie, B., Thompson, M. L., Sung, S., Ong, S-K., & Van Leeuwen, J. H. (2006). Fate, Transport, and Biodegradation of Natural Estrogens in the Environment and Engineered Systems. *Environmental Science and Technology*. 40(21), pp. 6537–6546.
- Kim, M. K., & Zoh, K. D. (2016). Occurrence And Removals Of Micropollutants In Water Environment. *Environmental Engineering Research* 21(4), pp. 319-332.
- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., & Kassinos, D. (2009). Removal Of Residual Pharmaceuticals From Aqueous Systems By Advanced Oxidation Processes. *Environment International*, 35(2), pp. 402–417.
- Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber L. B., & Buxton, H., T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, And Other Organic Wastewater Contaminants In US Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance, *Environmental Science & Technology*, 36(6), pp. 1202–1211.
- Kulil, B. (2015). *Membran Biyoreaktörde Farklı C/N Oranlarına Sahip Atıksuların Arıtılması*. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Kushwaha, A., Goswami, S., Hans, N., Goswami, L., Devi, G., Deshavath, N. N., ... & Lall, A. M. (2021). An Insight into Biological And Chemical Technologies For Micropollutant Removal From Wastewater. In: *Fate and Transport of Subsurface Pollutants*, pp. 199-226. Springer, Singapore.
- Lee H. B., & Peart T.E., (1995). Determination Of 4-Nonylphenol In Effluent And Sludge From Sewage Treatment Plants. *Analitical Chemistry*, 67(13), pp. 1976– 1980.
- Lee, H. B., Peart, T. E., & Svoboda, M. L. (2005). Determination Of Endocrine-Disrupting Phenols, Acidic Pharmaceuticals, And Personal-Care Products In

- Sewage By Solid-Phase Extraction And Gas Chromatography–Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1094(1-2), pp. 122–129.
- Lee, J., Lee, B. C., Ra, J. S., Cho, J., Kim, I. S., Chang, N. I., ... & Kim, S. D. (2008). Comparison Of The Removal Efficiency Of Endocrine Disrupting Compounds In Pilot Scale Sewage Treatment Processes. *Chemosphere*, 71(8), pp. 1582–1592.
- Li C., Cabassud C., & Guigui C., (2015). Evaluation Of Membrane Bioreactor On Removal Of Pharmaceutical Micropollutants: A Review. *Desalination and Water Treatment*, 55(4), pp. 845-858.
- Liang, D.-W., Zhang, T., Fang, H. H. P., & He, J. (2008). Phthalates Biodegradation In The Environment. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 80(2), pp. 183–198.
- Liao, C., & Kannan, K. (2014). A Survey Of Alkylphenols, Bisphenols, And Triclosan In Personal Care Products From China And The United States. *Arch. Environ. Contam. Toxicol*, 67, pp. 50–59.
- 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), pp. 1469–78.
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & 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, pp. 619-641.
- Luo, Y., Jiang, Q., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Price, W. E., ... & Guo, W. (2015). Evaluation Of Micropollutant Removal And Fouling Reduction In A Hybrid Moving Bed Biofilm Reactor–Membrane Bioreactor System. *Bioresource Technology*, 191, pp. 355–359.
- 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.
- Maggioni, S., Balaguer, P., Chiozzotto, C., & Benfenati, E. (2013). Screening Of Endocrine Disrupting Phenols, Herbicides, Steroid Estrogens, And Estrogenicity In Drinking Water From The Waterworks Of 35 Italian Cities And From PET-Bottled Mineral Water. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20(3), pp 1649–1660.
- Margot, J., Rossi, L., Barry, D. A., & Holliger, C. (2015). A Review Of The Fate Of Micropollutants In Wastewater Treatment Plants. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Water*, 2(5), pp. 457–487.
- Mastin, J. P. (2005). Environmental Cardiovascular Disease. *Cardiovascular Toxicology*, 5, pp. 91–94.

- Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., & Ema, M. (2008). Potential Adverse Effects Of Phthalic Acid Esters On Human Health: A Review Of Recent Studies On Reproduction. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 50(1), pp. 37–49
- McCarthy, J. F., & Whitmore, D. K. (1985). Chronic Toxicity Of Di-N-Butyl And Di-N-Octyl Phthalate To *Daphnia magna* And The Fathead Minnow. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 4(2), pp. 167–179.
- Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeye, C., De Wilde, W., De Koning, J., ... & Wintgens, T. (2006). Membrane Bioreactor Technology For Wastewater Treatment And Reuse. *Desalination*, 187(1-3), pp. 271–282.
- Mir-Tutusaus, J.A., Baccar, R., Caminal, G., & Sarrà, M. (2018). Can White-Rot Fungi Be A Real Wastewater Treatment Alternative For Organic Micropollutants Removal? A Review. *Water Research*, 138, pp. 137–151.
- Moldovan, Z. (2006). Occurrences Of Pharmaceutical And Personal Care Products As Micropollutants In Rivers From Romania. *Chemosphere*, 64(11), pp. 1808–1817
- Nas B., Dolu T., Ateş H., Argun M. E., & Yel E. (2017). Treatment Alternatives For Micropollutant Removal In Wastewater. *Selçuk University Journal of Engineering, Science and Technology*, 5(2), pp. 133-143.
- Nice, H.E., Morritt, G., & Thorndyke, M. (2003). Long-Term And Transgenerational Effects Of Nonylphenol Exposure At A Key Stage In The Development Of *Crassostrea gigas* – Possible Endocrine Disruption? *Marine Ecology Progress Series*, 256, pp. 293-300.
- Ng, A. N. L., & Kim, A. S. (2007). A Mini-Review Of Modeling Studies On Membrane Bioreactor (MBR) Treatment For Municipal Wastewaters. *Desalination*, 212(1-3), pp. 261–281.
- Olaniyan, L. W. B., Okoh, O. O., Mkwetshana, N. T., & Okoh, A. I. (2018). Environmental Water Pollution, Endocrine Interference And Ecotoxicity Of 4-Tert-Octylphenol: A Review. *Reviews Of Environmental Contamination And Toxicology*, 248, pp. 81-109.
- Peijnenburg, W. J. G. M. (2008). Phthalates. In: *Encyclopedia of Ecology*, pp. 2733–2738.
- Peng, Y., Fang, W., Krauss, M., Brack, W., Wang, Z., Li, F., & Zhang, X. (2018). Screening Hundreds Of Emerging Organic Pollutants (Eops) In Surface Water From The Yangtze River Delta (YRD): Occurrence, Distribution, Ecological Risk. *Environmental Pollution*, 241, pp. 484–493.
- Pernica, M., Poloucká, P., Seifertová, M., & Šimek, Z., (2015). Determination Of Alkylphenols In Water Samples Using Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry After Pre-Column Derivatization With Dansyl Chloride. *Journal of Chromatography A*, 1417, pp. 49–56.
- Petrovic, M., Eljarrat, E., López de Alda, M. J., & Barceló, D. (2002). Recent Advances In The Mass Spectrometric Analysis Related To Endocrine Disrupting

- Compounds In Aquatic Environmental Samples. *Journal of Chromatography A*, 974(1–2), pp. 23–51.
- Philips, E. M., Jaddoe, V. W. V., & Trasande, L. (2017). Effects Of Early Exposure To Phthalates And Bisphenols On Cardiometabolic Outcomes In Pregnancy And Childhood. *Reproductive Toxicology*, 68, pp. 105–118.
- Priac, A., Morin-Crini N., Druart, C., Gavaille, S., Bradu, C., Lagarrigue, C., ... & Crini, G., (2017). Alkylphenol And Alkylphenol Polyethoxylates In Water And Wastewater: A Review Of Options For Their Elimination. *Arabian Journal of Chemistry*, 10(2), pp. S3749–S3773,
- Pu, S. Y., Hamid, N., Ren, Y. W., & Pei, D. S. (2020). Effects of Phthalate Acid Esters On Zebrafish Larvae: Development And Skeletal Morphogenesis. *Chemosphere*, 246, 125808.
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works. *Chemistry and Ecology*, 8(4), pp. 275–285.
- Radjenović, J., Matošić, M., Mijatović, I., Petrović, M., & Barceló, D. (2008). Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. In: Barceló D., Petrovic M. (eds) *Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste. The Handbook of Environmental Chemistry*, 5, pp. 37-101. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Rahman, M. F., Yanful, E. K., & Jasim, S. Y. (2009). Endocrine Disrupting Compounds (Edcs) And Pharmaceuticals And Personal Care Products (Ppcps) In The Aquatic Environment: Implications For The Drinking Water Industry And Global Environmental Health. *Journal of Water and Health*, 7(2), pp. 224–243.
- Routledge, E., Sheahan, D., Desbrow, C., Brighty, G., Waldock, M., & Sumpter, J. (1998). Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environmental Science & Technology*, 32, pp. 1559-1565.
- Routledge, E.J., & Sumpter, J. P. (1997). Structural Features Of Alkylphenolic Chemicals Associated With Estrogenic Activity. *Journal of Biological Chemistry*, 272(6), pp. 3280–3288.
- Rudel, R. A., Melly, S. J., Geno, P.W., Sun, G., & Brody, J. G. (1998). Identification Of Alkylphenols And Other Estrogenic Phenolic Compounds In Wastewater, Septage, And Groundwater On Cape Cod, Massachusetts. *Environmental Science & Technology*, 32(7), pp. 861– 869.
- Salgueiro-González, N., Turnes-Carou, I., Besada, V., Muniategui-Lorenzo, S., López-Mahía, P., & Prada-Rodríguez, D. (2015). Occurrence, Distribution And Bioaccumulation Of Endocrine Disrupting Compounds In Water, Sediment And Biota Samples From A European River Basin. *Science of the Total Environment*, 529, pp. 121–130.
- Sarı Erkan, H., Turan, N. B., & Engin G. O. (2018). Membrane Bioreactors For Wastewater Treatment. *Comprehensive Analytical Chemistry*, pp. 151–200, Elsevier.

- Sathyanarayana, S. (2008). Phthalates And Children's Health. *Current Problems In Pediatric And Adolescent Health Care*, 38(2), pp. 34-49.
- Say, A. N. (2017). *Atıksuda Mikroalg Üretimi İçin Sürekli Akışlı Membran Biyoreaktör Tasarımı ve Nutrient Giderim Kinetiklerinin Belirlenmesi*. Doktora Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Schwarzbauer, J., Heim, S., Brinker, S., & Littke, R. (2002). Occurrence And Alteration Of Organic Contaminants In Seepage And Leakage Water From A Waste Deposit Landfill. *Water Research*, 36(9), pp. 2275–2287.
- Serrano, S .E., Braun, J., Trasande, L., Dills, R., & Sathyanarayana, S. (2014). Phthalates And Diet: A Review Of The Food Monitoring And Epidemiology Data, *Environmental Health*, 13(1) 43.
- Sheikh, I. A., Tayubi, I. A., Ahmad, E., Ganaie, M. A., Bajouh, O. S., Albasri, S. F., ... & Beg, M. A. (2017). Computational Insights Into The Molecular Interactions Of Environmental Xenoestrogens 4-Tert-Octylphenol, 4-Nonylphenol, Bisphenol A (BPA), And BPA Metabolite, 4-Methyl-2, 4-Bis (4-Hydroxyphenyl) Pent-1-Ene (MBP) With Human Sex Hormone-Binding Globulin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, pp. 284-291.
- Sires, I., Oturan, N., Oturan, M. A., Rodríguez, R. M., Garrido, J.A., & Brillas, E. (2007). Electro-Fenton Degradation Of Antimicrobials Triclosan And Triclocarban. *Electrochimica Acta*, 52(17), pp. 5493–5503.
- Škrbić, B.D., Kadokami, K., & Antić, I. (2018). Survey On The Micro-Pollutants Presence In Surface Water System Of Northern Serbia And Environmental And Health Risk Assessment. *Environmental Research*, 166, pp. 130–140.
- Snyder, S. A. (2008). Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water. *Ozone: Science & Engineering*, 30(1), pp. 65–69.
- Snyder, S. A., Keith, T. L., Verbrugge, D. A., Snyder, E. M., Gross, T. S., Kannan, K., & Giesy J. P. (1999). Analytical Methods For Detection Of Selected Estrogenic Compounds In Aqueous Mixtures. *Environmental Science & Technology*, 33(16), pp. 2814–2820.
- Solé, M., López de Alda, M. J., Castillo, M., Porte, C., Ladegaard-Pedersen, K., & Barceló, D. (2000). Estrogenicity Determination In Sewage Treatment Plants And Surface Waters From The Catalanian Area (NE Spain). *Environmental Science & Technology*, 34(24), pp. 5076–5083.
- Stackelberg, P. E., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Zaugg, S. D., Henderson, A. K., & Reissman, D. B. (2004). Persistence Of Pharmaceutical Compounds And Other Organic Wastewater Contaminants In A Conventional Drinking Water Treatment Plant. *Science of the Total Environment*, 329(1-3), pp. 99–113.
- Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., & Adams, W. J. (1997). The Environmental Fate Of Phthalate Esters: A Literature Review. *Chemosphere*, 35(4), pp. 667–749.

- Stumm-Zollinger, E., Fair, G. (1965). Biodegradation of Steroid Hormones. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 37(11), pp.1506-1510. Retrieved June 19, 2021, from <http://www.jstor.org/stable/25035413>.
- Suarez, S., Lema J. M., & Omil, F. (2009). Pre-Treatment Of Hospital Wastewater By Coagulation–Flocculation And Flotation. *Bioresource Technology*, 100(7), pp. 2138–2146.
- Sun, J., Wang, J., Zhang, R., Wei, D., Long, Q., Huang, Y., Xie, X., & Li, A. (2017). Comparison Of Different Advanced Treatment Processes In Removing Endocrine Disruption Effects From Municipal Wastewater Secondary Effluent. *Chemosphere*, 168, pp. 1–9.
- Sun, L., Tian, Y., Zhang, J., Li, H., Tang, C., & Li, J. (2018). Wastewater Treatment And Membrane Fouling With Algal-Activated Sludge Culture In A Novel Membrane Bioreactor: Influence Of Inoculation Ratios. *Chemical Engineering Journal*, 343, pp. 455-459.
- Tabak, H.H. and Bunch, R. L. (1970). Steroid Hormones as Water Pollutants. I. Metabolism of Natural and Synthetic Ovulation-Inhibiting Hormones By Microorganisms Of Activated Sludge And Primary Settled Sewage. *Dev. Ind. Microbiol.*, 11, pp. 367–376.
- 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), pp. 2439–2451.
- Tamagawa, Y., Hirai, H., Kawai, S., & Nishida, T. (2007). Removal of Estrogenic Activity Of 4-Tertoctylphenol By Ligninolytic Enzymes From White Rot Fungi. *Environmental Toxicology*, 22(3) pp. 281–286.
- Tayran, Z. (2019). *Aerobik Membran Biyoreaktörlerle Sülfür Oksidasyonu Ve Membran Tikanma Özelliklerinin İncelenmesi*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Medeniyet Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, İstanbul.
- 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, 1770.
- Topaloğlu, D. (2010). *Tübüler Membran Biyoreaktörün Atıksu Arıtma Verimine Etki Eden Parametrelerin Araştırılması*. Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, Sakarya.
- Trinh, T., Van Den Akker, B., Coleman H. M., Stuetz, R. M., Le-Clech, P., & Khan, S. J. (2012). Removal Of Endocrine Disrupting Chemicals And Microbial Indicators By A Decentralised Membrane Bioreactor For Water Reuse. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2(2), pp. 67–73.
- Tsuda, T., Takino, A., Kojima, M., Harada, H., Muraki, K., & Tsuji, M. (2000). 4-Nonylphenols And 4-Tert-Octylphenol In Water And Fish From Rivers Flowing Into Lake Biwa. *Chemosphere*, 41(5), pp. 757–762.

- Uguz, C., Togan, I., Eroglu, Y., Tabak, I., Zengin, M., & Iscan, M. (2003). Alkylphenol Concentrations In Two Rivers Of Turkey. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 14(1-2), pp. 87–88.
- Wang, L. K., Chen, J. P., Hung, Y.-T., & Shammass, N. K. (Eds.). (2011). *Membrane and Desalination Technologies. Handbook of Environmental Engineering*, 13 Springer, New York.
- Watson, K., Shaw, G., Leusch, F. D. L., & Knight, N.L. (2012). Chlorine Disinfection By-Products In Wastewater Effluent: Bioassay-Based Assessment Of Toxicological Impact. *Water Research*, 46, pp. 6069–6083.
- Wen, H. J., Chang, T. C., Ding, W. H., Tsai, S. F., Hsiung, C. A., Wang, S. L. (2020). Exposure To Endocrine Disruptor Alkylphenols And The Occurrence Of Endometrial Cancer. *Environmental Pollution*, 267, 115475.
- Wensing, M., Uhde, E., & Salthammer, T. (2005). Plastics Additives In The Indoor Environment—Flame Retardants And Plasticizers. *Science Of The Total Environment*, 339, pp. 19–40.
- White, R., Jobling, S., Hoare, S.A., Sumpter, J.P., & Parker, M.G. (1994). Environmentally Persistent Alkylphenolic Compounds Are Estrogenic. *Endocrinology*, 135(1), pp. 175–182.
- Wu, J., Ma, T., Zhou, Z., Yu, N., He, Z., Li, B., ... & Ma, D. (2019). Occurrence And Fate Of Phthalate Esters In Wastewater Treatment Plants In Qingdao, China. *Human And Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 25(6), pp. 1547-1563.
- Xie, W., Zhao, J., Zhang, Q., Ye, C., Zheng, G., Shan, Q., ... & Shao, X. (2020). Occurrence, Distribution And Bioaccumulation Of Alkylphenols In The Pearl River Networks, South China. *Ecological Indicators*, 110, 105847.
- Xu S., Zhou, S., Xing, L., Shi, P., Shi, W., Zhou, Q., ... & Li, A. (2019). Fate Of Organic Micropollutants And Their Biological Effects In A Drinking Water Source Treated By A Field- Scale Constructed Wetland. *Science Of Total Environment*, 682, pp. 756-764.
- Yavuz, F. N. Ş. (2015). *Fabrication And Characterization Of Hollow Fiber Membrane With Bisbal Additive: Membrane Bioreactor (Mbr) Application*. M.Sc Thesis, Istanbul Technical University, Graduate school of Science Engineering and Technology, İstanbul.
- Ye, L., Guo, J., & Ge, R. S. (2014). Environmental Pollutants And Hydroxysteroid Dehydrogenases. *Vitamins & Hormones*, 94, pp. 349–390.
- Yılmaz, S. (2015). *Membran Biyoreaktör İle Evsel Nitelikli Atıksuların Arıtılması Ve Geri Kazanılması*. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Ying, G.-G., Williams, B., & Kookana, R. (2002). Environmental Fate Of Alkylphenols And Alkylphenol Ethoxylates—A Review. *Environment International*, 28(3), pp. 215-216.

- 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(1-3), pp. 16–23.
- Zheng, Z., He, P. J., Shao, L. M., & Lee, D. J. (2007). Phthalic Acid Esters In Dissolved Fractions Of Landfill Leachates. *Water Research*, 41(20), pp. 4696– 4702
- Zhou, J. L. (2006). Sorption And Remobilization Behavior Of 4-Tert-Octylphenol In Aquatic Systems. *Environmental Science & Technology*, 40(7), pp. 2225–2234.



Konferans Bildirileri

1. Tikenceli, B., Önkol Engin, G., Çağlak, A., Bakırdere, S. (2019). 4 Tert Oktilfenol ve Di-n Oktil Ftalatın Membran Biyoreaktörde Gideriminin İncelenmesi *In: 2nd International Conference On Resource Recovery In Environmental Engineering*, İstanbul. E-ISBN: 978-605-7594-38-9, pp. 895.

