



SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRLETİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİLMESİ

Sevde ÜSTÜN ODABAŞI^{1,*} , Sevda Hatun ALTIN² , Hanife BÜYÜKGÜNGÖR³ 

^{1,2,3} Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Samsun, Türkiye

ÖZET

Gelişen dünya üzerinde ilaçların, hormonların ve kişisel bakım ürünlerinin kullanımının artması sonucu mikrokirletici olarak adlandırılan kirletici türleri ortaya çıkmıştır. Bu kirleticiler kalıcı yapıları ve biyoakümülyasyon özelliklerinden dolayı özellikle sucul canlı yaşamında olumsuz etkiler oluşturmaktadır. Mikrokirleticilerin birçoğu biyolojik arıtmaya karşı dirençli oldukları için atıksu arıtma tesislerinde tam olarak giderilememektedir. Atıksu arıtma tesislerinde kısmen giderilen bu kirleticiler alıcı ortamlara deşarj edilmekte ve oradan da yüzey sularına, yeraltı sularına ve hatta içme sularına karışabilmektedir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda klasik yöntemlerle giderilemeyen bu kalıntıların ileri arıtım yöntemleri ile (adsorpsiyon, nanofiltrasyon, ters ozmoz membranlar ve ileri oksidasyon prosesleri v.s.) giderilebildiği tespit edilmiştir. Yapılan bu çalışmalar gözden geçirildiğinde ileri oksidasyon yöntemleri ile yapılan çalışmaların mikrokirletici gideriminde etkili giderim verimleri elde ettiği tespit edilmiştir. Bu derleme, mikrokirleticilerin kaynakları, sucul çevredeki durumu (atıksu, yüzey suyu, yeraltı suyu, içme suyu, sediman) ve ileri oksidasyon prosesleri ile giderimlerini incelemektedir.

Anahtar kelimeler: Mikrokirleticiler, Atıksu, Su, İleri oksidasyon prosesleri

OCCURENCE, FATE AND REMOVAL OF MICROPOLLUTANTS FROM AQUATIC ENVIRONMENT WITH ADVANCED OXIDATION PROCESSES

ABSTRACT

In modern developing world, micropollutants of concern have emerged as a result of increased use of pharmaceuticals, hormones and personal care products. These pollutants have negative impacts on aquatic life due to their properties of persistence and bioaccumulation. Many of the micropollutants are resistant to biological treatments and therefore can not be completely removed from wastewater treatment plants. These contaminants can end up in to the receiving environment like surface water, ground water and even drinking water through different channels. In recent years, it has been determined that these emerging contaminants can be treated by different innovative advance treatment methods (adsorption, nanofiltration, reverse osmosis membranes and advanced oxidation processes etc.). Studies conducted on advanced oxidation processes have reported reliable removal efficiencies for micropollutants in literature. This review examines the source of micropollutants, their occurrence (aquatic environment, wastewater, surface water, groundwater, drinking water, sediments) and their removal with the help of advanced oxidation processes.

Keywords: Micropollutants, Wastewater, Water, Advanced oxidation processes

1. GİRİŞ

Son yıllarda, su ortamında bulunan mikrokirleticiler çevresel kaygının artmasına neden olmuş ve dünya çapında incelenen önemli bir konu haline gelmiştir. Konsantrasyonlarının düşük ($\mu\text{g}/\text{l-ng}/\text{l}$) olması nedeniyle mikrokirletici olarak adlandırılan bu kirleticiler antropojenik ve doğal maddelerin geniş ve genişleyen bir diziliminden oluşur. Bunlar farmasötik maddeler, kişisel bakım ürünleri, steroid hormonlar, endüstriyel kimyasallar, böcek öldürücüler ve ortaya çıkan birçok bileşikten oluşur. Klasik atıksu arıtma tesisleri mikrokirletici giderimi üzerine tasarlanmamıştır. Bu nedenle mikrokirleticilerin birçoğu atıksu arıtma tesislerinden kalıcılıkları ve/veya sürekli girişleri sebebiyle arıtılmadan deşarj edilmektedir [1]. Atıksu arıtma tesislerinin mikrokirletici giderim verimleri ise arıtma tesisinin performansına ve teknolojisine, atıksu debisine, hidrolik bekleme süresine, iklim şartlarına bağlı olarak değişkenlik göstermektedir [2]. Bugüne kadar Avrupa ülkelerinde yapılan çalışmalar incelendiğinde atıksularda, arıtma tesisi çıkış sularında, yüzeysel sularda ve yeraltı sularında ve hatta içme sularında 100'ün

* Sorumlu yazar / Corresponding author, e-posta / e-mail: sevde.ustun@omu.edu.tr

Geliş / Recieved: 13.02.2019 Kabul / Accepted: 20.11.2019 doi: 10.28948/ngumuh.526064

S. Üstün Odabaşı, S. H. Altın, H. Büyükgüngör

üzerinde mikrokirletici çeşidine rastlanmıştır [3]. Mikrokirleticiler dirençli yapılarından dolayı klasik atıksu arıtma tesislerinde arıtılamamaktadır. Bu nedenle son yıllarda mikrokirleticilerin sucul ortamdan arıtımı için ileri oksidasyon prosesleri uygulanmaktadır. Bu derlemede, sucul ortamda bulunan çeşitli mikrokirleticilerin oluşumu ve durumu sistematik bir şekilde özetlenmiş ve ileri oksidasyon prosesleri ile giderim verimleri incelenmiştir.

2. MİKROKİRLETİCİ KAYNAKLARI

2.1. Farmasötik Maddeler

Farmasötik maddeler uygulama alanlarına göre sınıflandırılmaktadır. Genel farmasötik bileşiklerin sınıflandırılması Şekil 1'de verilmiştir. Antiepileptikler, antihistaminikler, antibiyotikler, antibakteriyel ilaçlar, ağrı kesici ve ateş düşürücü ilaçlar, betablokerler, kolesterol ilaçları, kemoterapi ilaçları v.b. çeşitli araştırmalarla ekosistemde tespit edilen ilaçlardır [4]. Farmasötik maddeler ile ilgili asıl sorun akut toksisiteleri değil, kronik toksisiteleridir. Farmasötik maddeler çoğunlukla suda çözünen biyolojik olarak aktif bileşikler olması nedeniyle atık sular içerisinde bulunabilme ve kolayca doğal sulara karışabilme potansiyeline sahiptirler. Bu bileşikler sucul ortamda canlılarda yan etkiler oluşturarak canlı yaşamına zarar verebilirler. Özellikle atıksu arıtma tesisi çıkış sularının deşarj edildiği alıcı ortamlarda (nehir vb.) yaşayan canlılar en fazla zarara maruz kalmaktadır. Yaygın olarak kullanılan farmasötik maddelerin çoğu suda yaşayan organizmaların yaşam döngüsü boyunca düşük seviyelerde bulunmaktadır ve sucul canlıların yaşamını etkilemektedir [5].

Farmasötik maddeler tedavi amaçlı kullanıldıktan sonra dışkı ve idrar yolu ile atıksu arıtma tesisine ulaşarak hiçbir değişime uğramadan orjinal haliyle veya metboliti şeklinde sucul ortama karışmaktadır. Thomas ve Foster yaptıkları bir çalışmada reçetesiz temin edilen farmasötiklerden aspirin, ibuprofen, parasetamol ve naproksenin sucul çevrede sıklıkla tespit edildiğini belirtmişlerdir [6]. Kümmerer yaptığı çalışmada anti enflamatuvar ilaçlar içerisinde en yüksek akut toksisiteye sahip ilacın diklofenak olduğunu belirtmiştir [7]. Bu nedenle Avrupa Birliği izleme listesine alınmış olduğu ve son 10 yıl boyunca en çok çalışılan ikinci maddenin diklofenak olduğu bildirilmiştir [8].

2.2. Endokrin Bozucu Kimyasallar

Endokrin bozucu kimyasallar, vücuda girdiğinde hormonların etkilerini taklit ederek, hareketlerini engelleyerek veya hormon salgılanmasına müdahale ederek endokrin sisteminin doğal işleyişini bozan maddeler olarak tanımlanmaktadır [9]. Endokrin bozucu kimyasallar, doğum kontrol hapları, steroidler, endüstriyel kimyasallar, böcek ilaçları, tarım ilaçları (dikloro difenil trikloroethan, dieldrin, lindan, atrazin), evsel ve endüstriyel atıksularda bulunan yüzey aktif maddeler, fitalat asit esterler, poliaromatik hidrokarbonlar, katı atık deponilerindeki yakma sistemlerinde oluşan poliklorlu dioksinler, bifeniller v.b. maddelerden oluşmaktadır [10]. Endokrin bozucu kimyasalların sınıflandırılması Şekil 1'de verilmiştir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde, çoğu endokrin bozucu kimyasalların antropojenik girdilerde çevrede bulunan sentetik organik kimyasallar olduğu bilinmektedir. Ancak, doğal olarak üretilen östrojenik hormonlarda bulunmaktadır. Dolayısıyla bu şekilde kirletilen atıksular tüm ortamlarda bulunmaktadır [5]. Östrojenik endokrin bozucuların balıkların yüksek oranda çift cinsiyetliliğine sebep olduğu ve bu nedenle en dikkat edilmesi gereken endokrin bozucu kimyasal türü olduğu belirtilmiştir [11].

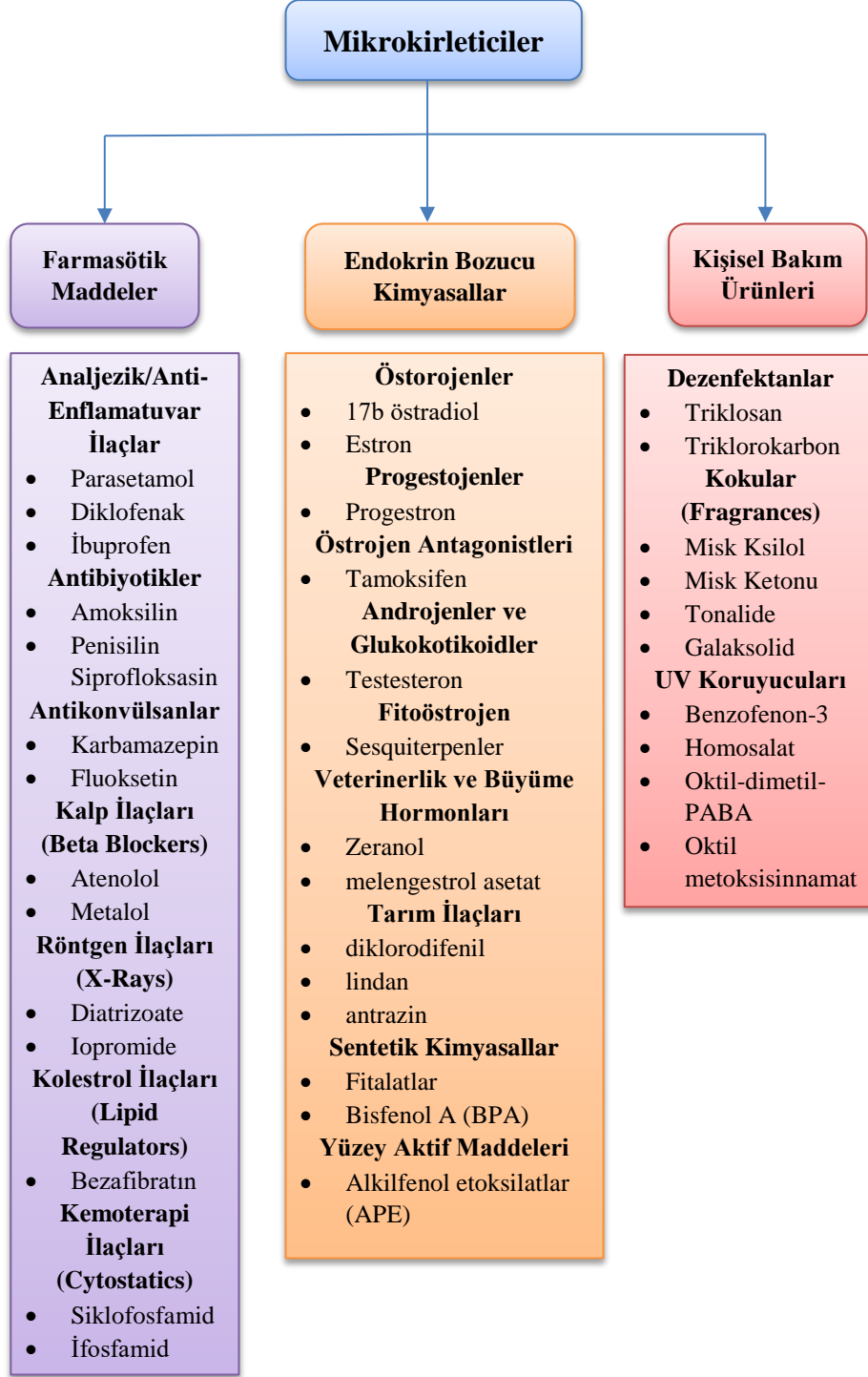
Leusch ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada östrojenitenin atıksuda en yaygın tespit edilen endokrin aktivitesi olduğunu belirtmişlerdir. Bu aktivite sonucunda balıklarda dişileşme oranında artış olduğunu tespit etmişlerdir. [13]. Kırsal alanlarda, endokrin bozucu kimyasalların en önemli kaynakları, büyükbaş ve kümes hayvancılığında sıklıkla kullanılan doğal östrojen hormonlar ve veterinerlik ilaçlarıdır [14]. Yapılan çalışmalar incelendiğinde endokrin bozucu kimyasalların insanlarda göz hastalıkları, solunum sistemi hastalığı, gastrointestinal sistem hastalığı, karaciğer ve böbrek hasarı ayrıca sinir sistemine etki ederek merkezi sinir sistemi hastalıklarına yol açtığını tespit etmişlerdir [15]. Tüm bunların yanı sıra en önemli sorun bu etkilerin kümülatif ve sonraki nesillere aktarılabilir olmasıdır. Etkilerin sonradan görülmesi, insanların sürdürülebilir gelişimini etkileyerek hasarın geri dönüşümünü imkânsız kılmaktadır [5].

2.3. Kişisel Bakım Ürünleri

Kişisel bakım ürünleri, kişisel bakım amaçlı aktif ve inert maddeler içeren geniş bir bileşik grubunu temsil etmektedir. Bu maddelere parfümler, spreyleyler, deodorantlar, güneş koruyucuları, şampuanlar ve kozmetikler örnek verilebilir [16]. Kişisel bakım ürünlerinin sınıflandırılması Şekil 1'de verilmiştir. Kişisel bakım ürünlerinin birçoğu, orijinal veya biyolojik formu değişmiş olarak atık suya deşarj edilir ve oradan da atık su arıtma tesislerine ulaşır. Atıksu arıtma tesislerine gelen bu maddeler ve yan ürünlerinin bir kısmı mineralize edilirken bir kısmı ise çamur olarak tutunmakta veya orjinal olarak bir değişikliğe uğramadan alıcı ortama deşarj edilmektedirler [5]. Kişisel bakım ürünlerinden antiseptik özelliğe sahip olan maddeler atıksu arıtma tesisinin biyolojik arıtma kısmında bulunan bakterilere karşı direnç sağladığı için buradaki işleyişi bozmaktadır. Ayrıca

SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRLETİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİLMESİ

bu maddeler, sucul çevredeki canlıların hücrelerinde de değişimine sebep olmaktadır [17]. Örneğin, kişisel bakım ürünleri içerisinde sıklıkla kullanılan triklosan maddesinin balıkların yüzgeç uzunluğunda ve cinsiyet oranlarında değişikliğe neden olduğu belirtilmiştir [18].

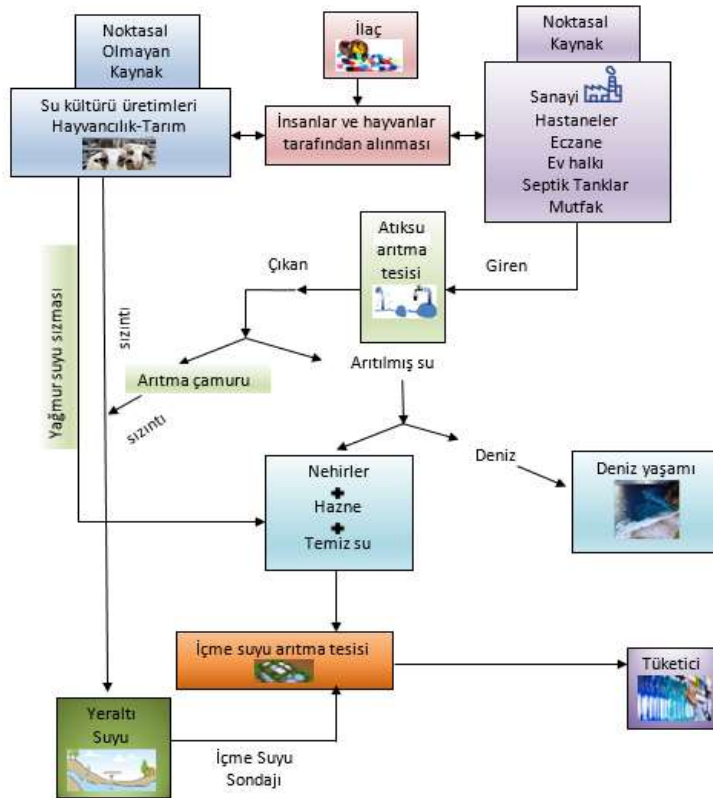


Şekil 1. Mikrokirleticilerin çeşitleri ve sınıflandırılması [5,12]

2.4. Mikrokirleticilerin Çevredeki Durumu

Mikrokirleticiler her yerde bulunmakta ve insan yaşamını iyileştirmek için sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle sucul çevrede bu bileşiklerin kontrolü oldukça zor olmaktadır. Mikrokirleticilerin sucul çevreye dağılımlarının çeşitli yolları vardır. Evlerde ve hastanelerde kullanılan tıbbi ilaçlar, hormonlar ve kişisel bakım ürünleri vücuda alınıp kullanıldıktan sonra dışkı ve idrar yoluna değişmeden orjinal veya metabolit olarak atılarak kanalizasyon sistemlerine ulaşırlar. Buradan da atıksu arıtma tesislerine deşarj edilirler. Hastaneler ve evlerde kullanılan ilaçların yanı sıra hiç kullanılmadan da doğrudan çöplere atılabilirler. Çöpe atılan bu ilaçlar sızıntı suyuna karışarak sucul sisteme dağılırlar. Diğer bir mikrokirletici kaynağı ise veterinerlik uygulamalarında kullanılan ürünlerdir. Bu ürünler hayvanların dışkılarından elde edilen gübreleme sonucunda toprağa sızarak yeraltı suyuna karışabilirler. Endüstrilerden kaynaklanan mikrokirleticiler kanalizasyona deşarj edilerek atıksu arıtma tesislerine ulaşırlar. Atıksu arıtma tesislerinde tamamen giderimi olmayan bu kirleticiler alıcı ortama deşarj edilerek akarsulara, göllere, denizlere ulaşırlar ve oradan da yeraltısularına ve hatta içme sularına karışarak su kaynaklarının kirlenmesine neden olurlar [19]. Şekil 2’de mikrokirleticilerin dağılım yolları verilmektedir.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde ham ve arıtılmış atıksularda, yüzeysel sularında ve hatta içme sularında 80’den fazla mikrokirletici türü tespit edilmiştir. Bu sulara mikrokirletici konsantrasyonları incelendiğinde ise, genel olarak atıksularda yüksek konsantrasyonlarda ve içme sularında ise düşük konsantrasyonlarda olduğu tespit edilmiştir [5]. Mikrokirleticilerin fizikokimyasal özellikleri doğal sulara bulunuşlarını etkilemektedir. Caliman ve Gavrilescu, fizikokimyasal özellikler, çevresel faktörler, taşınma ve tutunma, dönüşüm ve birikim olmak üzere beş faktöre bağlı olarak mikrokirleticilerin oluşumunu ve giderimini sınıflandırmıştır. Uçuculuk, suda çözünürlük, kimyasal yapının kararlılığı ve partikül dağılım özellikleri, mikrokirleticilerin suda çözünüp çözölmeyeceğini belirleyen ek faktörlerdir [20]. Mikrokirleticilerin fiziksel özellikleri kirleticilerin bir aşamadan diğer aşamaya geçmesini etkileyebilir (örn: su-toprak hareketi). Bileşiklerin hareketleri, asit ayrışma sabiti (pKa), oktanol-su katsayısı (k_{ow}) gibi kimyasal özelliklere bağlı olarak taşınma/tutunma faktörleriyle belirlenmektedir. Ana bileşiğin bir yan ürüne dönüşmesi mikrokirleticilerin doğal ortama ulaşmalarını engellemektedir. Bu nedenle atık su arıtma tesislerinde uygun arıtma metodları uygulanmadıkça mikrokirleticilerin kontrol edilmesi çok zor olup sucul ortamda birikimleri engellenememektedir [21].



Şekil 2. Mikrokirleticilerin sucul çevredeki dağılımı

SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRLETİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİLMESİ**2.4.1. Mikrokirleticilerin atıksu ve içme suyu arıtma tesislerindeki durumu**

Atıksu arıtma tesislerinde mikrokirletici konsantrasyonları en yüksek değerlerde bulunmaktadır. Atıksu arıtma tesisinde bulunan mikrokirleticilerin giderim oranları, mevsimsel değişimlere, atıksu üretim oranına, metabolizmalarının parçalanma hızına, kişi başı ve günlük su tüketimine, atıksu arıtma tesisi boyutuna, atıksu arıtma tesisi giderim verimi ve çevresel kalıcılığı gibi pek çok faktöre bağlıdır. Atıksu arıtma tesisinden giderimi tam olarak gerçekleşmeyen mikrokirleticiler nehirlere, göllere ve rezervuarlara deşarj edilmektedir. Çoğu ülke yüzey suyundan içme sularını temin etmektedir. Bu nedenle yüzey suyuna karışan mikrokirleticiler içme suyu arıtma tesislerine de giriş yapmaktadır. İçme suyu arıtma tesisindeki kalıcılıkları ise çoğu araştırmacı tarafından ispatlanmıştır. Yani yüzey suyu ile içme suları birbiri ile yakın olarak ilişkilidir. Bu nedenle içme suyu arıtma tesislerinin de mikrokirletici giderimi yapabilmeleri gerekmektedir [1]. İçme suyunda mikrokirleticiler ile ilgili yapılan çalışmalar atıksudakine oranla daha az sayıdadır [21]. Bunun en önemli sebebi mikrokirleticilerin içme suyunda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması ve bunları tespit eden cihazların hassasiyetlerinin iyi olmamasıdır. Ancak günümüzde teknoloji ilerledikçe ng/L'den düşük konsantrasyonlar bile rahatlıkla tespit edilebilmektedir. Fakat yine de yapılan çalışmalar incelendiğinde içme suyunda bulunan mikrokirleticilerin tespit sınırının altında olduğu ortaya çıkmıştır [22]. İçme suyundaki mikrokirleticilerin oluşma seviyelerinin, su kaynaklarına ve mevsimlere bağlı olduğu düşünülmektedir. Kışın alınan örnekler ile yazın alınan örneklerin mikrokirletici konsantrasyonu karşılaştırıldığında kış mevsiminde alınan örneklerin mikrokirletici konsantrasyonunun daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Tablo 1 'de atıksu ve içme suyu arıtma tesisinde bulunan bazı mikrokirleticilerin konsantrasyonları özetlenmiştir.

Tablo 1. Atıksu ve içme suyu arıtma tesisinde bulunan bazı mikrokirleticilerin akibeti

Mikrokirletici	Su örneği	Ülke	Konsantrasyon($\mu\text{g/L}$)	Kaynak
İbuprofen	AAT çıkış	Fransa	0.0013	[21]
	AAT çıkış	Polonya	0.11	[23]
	AAT çıkış	İspanya	8.20	[24]
	AAT çıkış	Kore	40	[25]
	İAT giriş	Fransa	0.0006	[26]
	İAT giriş	Finlandiya	0.085	[27]
Diklofenak	İAT giriş	Amerika	1.350	[28]
	AAT çıkış	Polonya	0.12	[23]
	AAT çıkış	İspanya	2.02	[24]
	AAT çıkış	Kore	0.024	[25]
	AAT çıkış	Çin	0.183	[29]
	İAT giriş	İspanya	0.058	[30]
Bisphenol-A	İAT giriş	Kore	0.0025	[26]
	AAT çıkış	ABD	0.281	[31]
	İAT çıkış	İngiltere	0.0192	[31]
Triklosan	AAT giriş	Kore	0.112	[25]
	AAT giriş	ABD	0.07	[32]
	İAT giriş	ABD	0.734	[28]
Metoprolol	AAT çıkış	İsveç	0.274	[33]
Naproxen	İAT giriş	Belçika	0.625	[34]
	İAT giriş	İsveç	0.250	[35]
Atrazin	AAT çıkış	İsviçre	0.034	[36]
	İAT giriş	İsviçre	0.059	[36]
Sülfametazin	İAT giriş	Kore	0.132	[25]
Karbamazepin	AAT çıkış	Kore	0.055	[25]
	AAT çıkış	İspanya	0.56	[24]
	AAT çıkış	Fransa	0.008	[21]
	İAT giriş	İspanya	0.046	[30]
	İAT giriş	Çin	0.0371	[37]

*A.A.T: Atıksu arıtma tesisi, İ.A.T: İçme suyu arıtma tesisi

2.4.2. Mikrokirleticilerin yüzey suyu ve yeraltı suyundaki durumu

Atıksu arıtma tesisleri mikrokirleticilerin yüzey suyuna karışmasındaki birincil adım olarak görülmektedir [23]. Atıksu arıtma tesisinde arıtıldıktan sonra deşarj edilen mikrokirleticiler değişik derecelerde doğal seyrelmelere (yüzey suyunda seyrelme, askıda katı madde ve sediman üzerinde tutunma, doğrudan ve dolaylı fotoliz, aerobik biyolojik parçalanma) maruz kalmaktadırlar. Ayrıca yüzeysel sulardaki seyrelmelerin bir diğer sebebi de yağışlardır. Mikrokirletici konsantrasyonlarının kurak hava koşullarında yağışlı hava koşullarına göre daha belirgin azalması olduğu tespit edilmiştir [1].

Mikrokirleticilerle ilgili yapılan çalışmalar incelendiğinde; yüzey suyuna kıyasla, yeraltı suyunun daha az kirlendiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla, yeraltı suyundaki mikrokirleticilerin varlığı daha az vurgulanmaktadır. Yeraltı suyundaki mikrokirleticilerin kirlilik kaynağı temel olarak depolama sahalarındaki sızıntı sularının sızması, yüzey suyu ve yeraltı suyu etkileşimleri, tarımsal uygulamalar sonucu oluşan sızmadan ve foseptik ve kanalizasyon tesislerinde sızmalar sonucu oluşmaktadır [38]. Genel olarak, septik tank sızıntısı, tarımsal sulama suları ile toprağa geçen mikrokirleticiler yeraltı suyuna taşınımı sırasında seyrelme, akiferde adsorpsiyon, parçalanma gibi süreçler sonucunda azalarak yeraltı suyuna karışmaktadır. Bu nedenle, mikrokirleticilerin fizikokimyasal özellikleri, bileşiklerin yeraltı suyuna aktarılması için önem taşımaktadır. Örneğin oktanol-su katsayısı (Kow), alt yüzeydeki kirleticilerin hareketliliğini göstermektedir. Log Kow <1.5 ise bileşikler çözülmüş fazda kalma eğilimi gösterirler ve yeraltı suyunda bulunurlar [1]. Tablo 2’de yüzey suyu ve yeraltı suyunda bulunan bazı mikrokirletici konsantrasyonları verilmiştir.

Tablo 2. Yüzey suyu ve yeraltı suyunda bulunan bazı mikrokirleticilerin akıbeti

<i>Mikrokirletici</i>	<i>Su örneği</i>	<i>Ülke</i>	<i>Konsantrasyon(µg/L)</i>	<i>Kaynak</i>
Parasetamol	Yüzey suyu	Sırbistan	78.17	[39]
	Yüzey suyu	Kore	0.0041-0.0073	[40]
	Yeraltı suyu	ABD	0.38	[41]
İbuprofen	Yüzey suyu	Kore	0.001-0.0038	[40]
	Yüzey suyu	Almanya	0.060-0.152	[34]
	Yeraltı suyu	İspanya	0.185	[34]
Kafein	Yüzey suyu	Çin	0.339	[42]
	Yeraltı suyu	ABD	0.290	[43]
Karbamazepin	Yüzey suyu	Kore	0.0045-0.061	[40]
	Yeraltı suyu	Fransa	0.0104	[21]
Atenolol	Yüzey suyu	İngiltere	0.001-0.560	[44]
	Yeraltı suyu	Fransa	0.0055	[21]
Estron	Yüzey suyu	Çin	T.E.-0.065	[44]
	Yeraltı suyu	Fransa	0.0007	[21]
Triklosan	Yüzey suyu	ABD	0.0088-0.075	[45]
	Yeraltı suyu	ABD	0.014	[46]
Atrazin	Yüzey suyu	ABD	0.0047-3.6	[47]
	Yeraltı suyu	Hindistan	3.3831	[48]

*T.E:Tespit edilemedi

2.5. Mikrokirleticiler ile İlgili Mezuat

Mikrokirleticilerin atıksu arıtma tesislerinde deşarj standartları henüz bulunmamaktadır. Bunun en önemli sebebi ise şu an atıksu arıtma tesislerinin büyük çoğunluğunun üçüncül arıtma kadar arıtma yapmaları ve bu arıtma sisteminde mikrokirletici giderimini tam olarak gerçekleştiremeyecek olmasıdır. Ayrıca, mikrokirleticilerin arıtılması çeşitlerine göre değişiklik gösterdiği için her arıtma sistemi aynı verimde mikrokirletici giderimini gerçekleştirememektedir. Dünyaca kabul edilen bir yönetmelik olmamasına rağmen İsviçre mikrokirletici giderimi ile ilgili düzenleyici bir örnek hazırlamış olup ulusal yasalarına göre 100 adet atıksu arıtma tesisine dördüncül arıtma basamağı yapmaya karar vermiştir. Avrupa komisyonunun IFAT fuarında atıksudaki mikrokirletici giderimine yönelik yaptıkları toplantıda, atıksu arıtma tesislerine ek bir arıtma-dördüncül bir basamak- yapılmasının kaçınılmaz olduğunu, ancak maddi olarak böyle bir sistemi tüm tesislere kurmalarının imkânsız olduğunu ve bunun için hazır olmadıklarını belirtmişlerdir [49]. Avrupa Birliği mevzuatı Su Çerçeve Direktifi (2000/60/EC) ve Çevresel Kalite Standartları (2008/105/EC) kapsamında alıcı ortamda sağlanması gereken kalite kriterlerini içermektedir. Su çerçeve direktifi, öncelikli maddeler ve spesifik kirleticiler için alıcı ortam standartlarının belirlenmesini amaçlamaktadır. Bu kapsamda, AB izleme listesi (watch list) 2015/495/EU spesifik kirleticiler ve öncelikli maddeler ile ilgili bir liste hazırlamıştır. İzleme listesine son olarak 5 farmasötik, steroid olmayan anti-enflamatuvar ilaçlardan; diklofenak, makrolit antibiyotiklerden; azitromisin, klaritromisin ve eritromisin, sentetik hormon; 17 α -etinilestradiol (EE2) ve doğal hormonlar; estron (E1) ve 17 β -

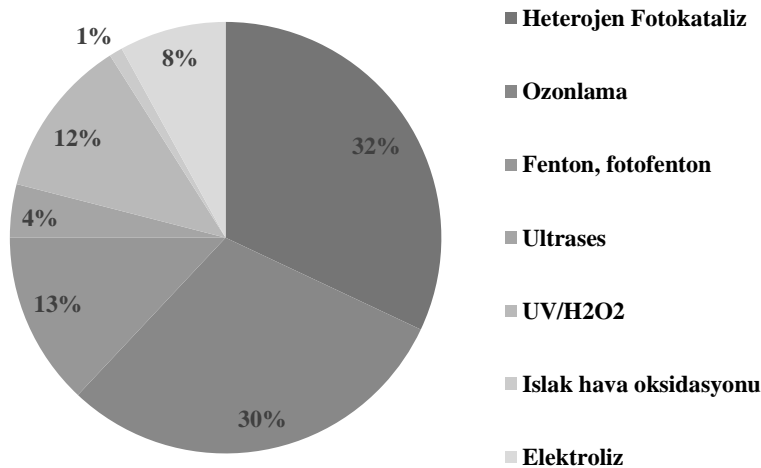
SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRLETİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİLMESİ

estradiol eklenmiştir. Yine bazı peptisitler (metiyokarb, oksadiazon, imidacloprid, thiacloprid, thiamethoxam, clothianidin, asetamiprid ve triallat), bir UV filtresi; 2-etilheksil-4-metoksisinamat ve yaygın olarak gıda katkı maddesi olarak kullanılan bir antioksidan; 2,6-di-tert-bütil-4-metilfenol bu listeye girmiştir [50]. Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ise içme suyunda bulunan farmasötiklerle ilgili (WHO/HSE/WSH/11.05) bir rehber yayınlamıştır. Ülkemizde ise Su Çerçeve Direktifi kapsamında Yerüstü Su Kalitesi Yönetmeliği (RG:28483,30.11.12) ve Yüzeysel sular ve Yeraltı Sularının İzlenmesine Dair Yönetmelik (RG:28910,11.02.2014) ile AB mevzuatının su kalitesi ve sınıflandırılması kısımları büyük ölçüde mevzuata aktarılmıştır.

3. MİKROKİRLETİCİLERİN İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİMİ

Geniş bir aralıktaki organik maddeleri hızlı ve seçici olmadan oksitleyen •OH radikallerini üreten ileri oksidasyon prosesleri (İOP) mikrokirletici gideriminde klasik arıtma yöntemlerine alternatif olarak kullanılmaktadır [51]. İOP'leri atıksu arıtma tesislerine genellikle biyolojik proseslerden sonra uygulanmaktadır. Bu şekilde kullanılmasının sebebi mikrokirleticilerin sucul ortama salınımlarının azaltılması, atıksu kalitesinin artırılması ve geri kazanılmış suyun yeniden kullanılmasını teşvik etmektir [52]. Yüksek toksik sularda ise İOP'leri ön arıtım şeklinde uygulanarak zehirliliği azaltmakta ve suyun parçalanabilirliğini arttırmaktadır. İOP'leri heterojen ve homojen fotokatalize dayalı yakın ultraviyole ya da güneş ışığında görülebilen ışınlanma, elektroliz, ozonlama, Fenton prosesi, ultrases ve ıslak hava oksidasyonu en yaygın olarak kullanılan proseslerken, daha az yaygın olan fakat gelişen prosesler içerisinde yer alan; iyonlaştırıcı radyasyon, mikroalgalar, atımlı plazma ve ferrat reaktiflerini içeren yöntemlerde kullanılmaktadır [53]. Son zamanlarda mikrokirleticilerin İOP'leri ile giderimi artış göstermektedir. Bunun en önemli sebebi mikrokirleticilerin arttırırken parçalanması ve bazı durumlarda bozunma yan ürünlerinin orijinal üründen daha biyolojik olarak bozunması ve daha az toksik olmasıdır. Bu nedenle İOP'leri biyolojik bir işlem sonrasında rahatça uygulanabilmektedir [54]. Kimyasal ve biyolojik proseslere göre İOP'lerinin en önemli avantajı, kimyasal çöktürme, adsorpsiyon, uçurma ya da biyokimyasal proseslerde olduğu gibi atık çamur oluşturarak kirleticiyi başka faza aktarmamasıdır [55]. İOP'leri genel olarak su kalitesinden etkilenmektedir. Suyun içerisinde bulunan çözünmüş organik maddeler ve doğal organik maddeler prosesin verimini etkilemektedirler [52].

İOP'ler ile organik mikrokirleticilerin oksidasyonu yüksek reaktif radikal reaksiyonları ile olmaktadır. İOP'lerinde Flor iyonundan sonra en güçlü oksitleyici türü olan hidroksil radikalleri (•OH, $E^0=2.80V$) kullanılmaktadır [52]. Mikrokirleticilerin gideriminde yaygın olarak kullanılan İOP'leri, O_3/H_2O_2 , O_3/UV , H_2O_2/UV , $O_3/H_2O_2/UV$, Fenton prosesi (Fe^{+2}/H_2O_2), Foto-Fenton prosesi ($Fe^{+2}/H_2O_2/UV$), heterojen Fenton sistemleri, fotokataliz (UV/TiO_2 , UV/CuO , vb.) proseslerdir [9]. Hedef kirletici için kullanılacak olan İOP'inin verimi •OH üretim verimi ile doğru orantılıdır. Ozon ve hidrojen peroksit gibi oksidanların tek başına kullanıldığı kimyasal oksidasyon proseslerinin bozunma hızları, bu proseslerin birlikte kullanıldığı hibrit proseslere göre daha düşüktür. Hibrit prosesler daha kısa süreli ve daha yüksek verimle arıtım sağladıkları için daha avantajlı sistemlerdir. Örneğin, H_2O_2/UV prosesi alkali koşullar altında H_2O_2 'nin ışıl bozunması artmakta ayrıca UV ışınma süresi ve yoğunluğun artmasıyla oksidasyon verimini arttırmaktadır [52,56]. Mikrokirletici gideriminde kullanılan İOP'lerinin yüzdelik grafik olarak dağılımları incelemiştir ve Şekil 3'te bu dağılımlar gösterilmektedir.



Şekil 3. Mikrokirleticilerin giderimi için kullanılan İOP'lerin dağılımı [53].

3.1. Ozonlama

Ozon, su içinde ya ozonun kendisinden daha güçlü oksitleyici ajanlar kullanarak hidroksil radikalleri oluşturmak üzere ayrışan, belirli fonksiyonel organik grupların parçalanmasını sağlayan güçlü bir oksidandır [57]. Ozonlamanın verimi kirletici türü, pH, işletme şartları gibi faktörlerle değişmektedir [53]. Ozonlama genel olarak içme suyunda dezenfeksiyon ve mikrokirletici giderimi için kullanılırken, atık suda ön arıtım ya da biyolojik arıtım sonrası mikrokirleticilerin alıcı ortama verilmeden önce minimize edilmesi amacıyla son arıtım görevi görmektedir. İsviçre’de tam ölçekli kentsel atıksu arıtma tesisinde son arıtım prosesi olarak ozonlamanın kullanılması sonucunda %80 oranında organik mikrokirleticilerin giderimi sağlanmıştır [58]. Ozonlama işlemi ön arıtım olarak kullanıldığında mikrokirleticilerin biyolojik olarak parçalanabilirliğini arttırmaktadır. Yine suyun içerdiği organik maddeler •OH radikalleri ile tepkimeler verdiğinden dolayı atıksu arıtımı, içme suyu arıtımına göre daha düşük performanslarda gerçekleşmektedir. Ayrıca ozonlama genel olarak parçalanabilirliği arttırsada toksisite azaltılmasında etkin rol oynamamaktadır [2]. Ultraviyole ışının etkisi ve hidrojen peroksit ilavesi hidroksil radikali oluşumunu arttırmaktadır [59]. Bu nedenle mikrokirleticilerin parçalanması için gereken reaksiyon süresi azalmaktadır. Ozonlama prosesine ek olarak heterojen katalizör ve ya fotokatalizör ilavesi ile mikrokirletici giderim verimleri arttırılmaktadır. Bu nedenle, katalitik ozonlamada katalizörlerin eklenmesi, ozonun oksidasyon verimliliğini ve ayrıca oksidasyon yan ürünlerinin CO₂’e dönüşme potansiyelinin arttırılmasını sağlamaktadır. Genel olarak TiO₂, MnO₂, Al₂O₃, CeO₂, FeOOH katalizörleri ozonlama prosesi ile birlikte kullanılmaktadır [60]. Tablo 3’de Ozonlama prosesi ile ilgili yapılan bazı çalışmalar özetlenmiştir.

3.2. Ultraviyole (UV) ve UV/H₂O₂

Su içinde bulunan kirletici maddeleri gidermek için kullanılan fotokatalitik oksidasyon ile organik moleküller, kısa dalga boylu UV ışığı (200-280 nm) radyasyonu ile hidroksil radikallerinin oluşmasıyla mineralize olurlar [61]. Doğrudan fotolizin etkinliği, güçlü bir oksidan olan hidrojen peroksit ile birleştirildiğinde hidroksil radikali oluşumunu arttırarak bozunma işlemi kolaylaştırır [53]. Her ne kadar H₂O₂, UV ışınması altında •OH üretse de, yüksek konsantrasyonlarda H₂O₂ kullanımı radikal oluşumunu engelleyerek hedef organik mikrokirleticilerin oksidasyonunu da engeller. Bu nedenle de mikrokirleticilerin parçalanma oranını maksimize etmek için çok dikkatli bir şekilde H₂O₂ konsantrasyonunun belirlenmesi gerekir. Ayrıca, H₂O₂ konsantrasyonunu belirlemek UV/H₂O₂ prosesinin işletme maliyetine önemli bir katkıda bulunmaktadır [62]. Su kalitesi parametreleri doğal organik maddeler ve yüksek alkalinite gibi faktörler UV adsorbansını ve •OH iyonu işlevini etkilemektedir. Doğal organik madde içeren sulardaki mikrokirletici giderimde, doğal organik maddeler •OH radikalının bir kısmını oksitlemek için kullandıkları için mikrokirletici parçalanmasına yeterli radikal kalmamaktadır ve bu sebeple mikrokirleticilerin giderimi için daha yüksek oksidan dozlarına ihtiyaç duyulmaktadır [52]. Tablo 3’te Ultraviyole proseslerle ilgili yapılan çalışmalara yer verilmiştir.

3.3. Heterojen Fotokatalizler

UV ışığının ve yarı iletkenlerin etkisi ile kirleticilerin bozunması reaksiyonlarına fotokatalitik bozunma denir. Çoğu organik kirleticinin bozunmasında önemli role sahip olup günümüzde mikrokirleticilerin gideriminde etkin olarak kullanılmaktadır. Fotokatalitik bozunma için çok sayıda madde bulunmaktadır. Bunlardan başlıcaları TiO₂, CuO, Fe₂O₃, V₂O₅, MoO₃, SiC, CdS maddeleridir [63]. Fotokatalizör olarak TiO₂ en çok tercih edilen yarı iletken, bunun en önemli sebebi, katalizörün ucuz olması, çeşitli kristal biçimlerde ve partikül özelliklerinde piyasada bulunabilmesi, suda çözünmeyen bir madde olması ve fotokimyasal olarak kararlı olmasıdır. Ayrıca TiO₂ bulunduğu ortamlarda çok kuvvetli oksitleyici tanecikler oluşturmaktadır. TiO₂ kullanılan fotokataliz reaksiyonlar, UV bulunan diğer İOP’lere göre daha yüksek dalga boylarında (300-380 nm aralığında) tepkime verirler [56]. Bu özelliklerinden dolayı çevresel analizlerde tercih edilen temel avantajları olan yeni bir teknolojidir [64]. Bunun yanında, ZnO ve CdS de su arıtımında yaygın olarak kullanılan fotokatalizörlerdendir. Farmasötiklerin arıtımında, yapılan çalışmalarda ZnO ve TiO₂’nin sırasıyla sülfametazin ve kloramfenikol bozunması için katalitik aktivitelerini karşılaştırmış ve ZnO’nun TiO₂’den daha etkili olduğunu tespit etmişlerdir [65]. Atıksu içerisinde kendinden doğal olarak bulunan organik ve inorganik türler mikrokirleticilerin giderimini olumsuz etkilemektedir. Bu etkiler şu şekildedir: i)askıda partiküller ve çözünmüş türler tarafından ışık zayıflanması; ii)kısmi olarak doğal organik maddeleri tüketen ve diğer oksitleyici türler; iii) düşük oksidasyon potansiyeline sahip ilgili radikalleri oluşturmak için •OH kullanan atık sulara (örneğin bikarbonat, sülfat ve klorür) bulunan anyonlar iv) katalizör yüzeyine adsorbe olan organik ve inorganikler mikrokirleticilerin bozunmasını engellemektedir [66]. Heterojen sistemlere ait örnekler Tablo 3’de yer almaktadır.

3.4. Fenton Prosesi

Fenton prosesi, hidroksil radikalleri üreten serbest bir radikal zincir reaksiyonu yoluyla hidrojen peroksit içeren demir iyonların varlığında meydana gelir. Demirin katalizör görevi gördüğü metal katalizli bir oksidasyon reaksiyonu olduğu

SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRLETİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSELERİ İLE GİDERİLMESİ

düşünülmektedir [67]. Fenton reaksiyonları çoğu organik bileşiği parçalama kabiliyeti nedeniyle sıkça kullanılmaktadır [63]. Bu işlemlerin avantajları, reaktiflerin güvenli ve çevreye zarar vermeyen doğası ve nispeten basit çalışma prensiplerinin yanı sıra kısa reaksiyon süresi ve kütle transfer sınırlamalarının olmamasıdır [68]. Fenton proseslerinin ucuz olması, kullanımının ve işletiminin kolay olması sebebiyle çok tercih edilen prosesler arasındadır. Yapılan çalışmalar incelendiğinde Fenton prosesinin genelde düşük pH'larda (2-4) daha etkili olduğu görülmektedir [59,66]. Fenton prosesi oksidasyon ve koagülasyonu birleştirmiş olmasından dolayı avantaj sağlamaktadır. Bu yöntem atıksuda bulunan kirleticilerin hem oksidasyon yoluyla arıtımını hem de koagülasyon yoluyla da ikinci bir arıtımını sağlamaktadır. Fenton arıtımı bu sebepten dolayı çift arıtım etkisine sahiptir [56]. Fenton reaksiyonunun oksitleyici gücü, UV ışınlanmasıyla büyük ölçüde artırılabilir. UV ışığının varlığında gerçekleşen Fenton prosesi, Foto-Fenton prosesi olarak adlandırılmaktadır [63]. Çoğu durumda, Fenton oksidasyonu, daha az toksik olan ve biyolojik olarak muamele edilmeye daha elverişli olan atık suların kirlilik yükünün önemli bir kısmını mineralize edebilmektedir [53]. Fenton ve Foto-Fenton prosesleri, biyolojik arıtmadan önce kullanıldığında organik mikrokirleticilerin gideriminde başarılı olmaktadır. Yine Fenton prosesleri atıksuya uygulanırken dezavantajı atıksuda bulunan doğal organik maddelerin varlığıdır. Bu şekilde olan atıksulardan mikrokirletici gideriminde daha çok reaktif (Fe^{+2} ve H_2O_2) kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra Foto-Fenton prosesleri için bir diğer dezavantaj ise bu organik maddelerin UV etkinliğini engelleyerek daha az ışığın mikrokirleticiye temas etmesidir [68]. Fenton ve Foto-Fenton prosesi ile ilgili yapılmış çalışmalar Tablo 3'de özetlenmiştir.

3.5. Ultrases Prosesi

Son zamanlarda popülerlik kazanmış olan bir başka İOP'i de sonoliz olarak da bilinen ultrases ışınlamasıdır. Bu teknik, yüksek akustik boşluk kabarcıklarının yoğunluğundan dolayı •OH radikallerinin suyun pirolizinden üretilmesine dayanmaktadır [69]. Sonokimyasal reaksiyonlar, kavitasyon oluşturan frekanslarda (tipik olarak 20-1000 kHz aralığında) sıvıların yüksek yoğunluklu akustik ışınlanması üzerine uyarılmaktadır. Düşük çözünürlüğe ve/veya yüksek uçuculuğa sahip organiklerin, gaz sıvı arayüzü içinde ya da çevresinde birikme eğiliminde olduklarından hızlı sonokimyasal bozulmaya maruz kalma ihtimalleri vardır; bu sebeple mikrokirleticilerin arıtımı için uygun olmaktadır. Ultrases proses verimliliğine; ultrases yoğunluğu ve sıklığı, reaktör geometrisi ve tipi, kirleticinin yapısı, kütle sıcaklığı ve suyun kalitesi gibi pek çok faktör etki etmektedir [53]. Ultrases prosesi ile ilgili yapılmış çalışmalar Tablo 3'te verilmiştir.

3.6. Elektrokimyasal Oksidasyon

Elektrokimyasal temelli İOP'ler, elektrik yoluyla ve kimyasallara ihtiyaç duymadan ve dolayısıyla ikincil atık olmadan reaktif türler üretmeleri sebebiyle mikrokirleticilerin giderimi için ilgi çekici bir alternatiftir [70] Yapılan çalışmalar sonucunda elektrokimyasal proseslerin; elektrokimyasal ayırım (elektrodiyaliz, elektrokoagülasyon) ve indirgenme (anot oksidasyonu gibi) olarak sınıflandırılabilmesi tespit edilmiştir. Elektrokimyasal oksidasyon işleminde iki oksidasyon mekanizması yer almaktadır. Bunlardan ilki, anotta doğrudan oksidasyondur, bu sayede mikrokirleticiler ile anot yüzeyi arasında doğrudan yük aktarımı gerçekleşir. Diğeri ise dolaylı oksidasyondur ve bu oksidasyonda elektrotun yüzeyindeki oksidanlar tarafından yerinde reaktif oksijen türlerinin üretilmesi ile gerçekleşmektedir [69]. Grafit, Pt, TiO_2 , IrO_2 , PbO_2 birkaç Ti-bazlı alaşımdan yapılmış anotlar ve daha çok son zamanlarda, bor katkılı elmas (BDD) elektrotlarla uygun elektrolit varlığında ($NaCl$ gibi) mikrokirletici gibi organik içerikli atıksuların arıtılması için kullanılmaktadır [53]. Elektrokimyasal oksidasyon prosesleri ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar Tablo 3'te verilmiştir.

3.7. Islak Hava Oksidasyonu

Islak Hava Oksidasyonu, İOP ailesine aittir ve hidroksil radikallerinin ve diğer aktif oksijen türlerinin yüksek sıcaklıklarda (200-320 °C) ve basınçlarda (2-20 MPa) oluşturulduğu bir termokimyasal işlemdir. Proses orta veya yüksek organik içeriğe sahip (10-100 g/L KOI) atık suların arıtılması için büyük bir potansiyele sahiptir. Çözünmüş organik kirleticileri yüksek oranda oksitlenmiş ara maddelere ve en sonunda karbon dioksit ve suya dönüştürür. Bunun ışığında, mikrokirleticilerin ıslak hava oksidasyonu ile arıtılması, aşırı enerji tüketimine neden olacağı için ekonomik olarak uygun bir seçenek değildir. Bununla birlikte, ıslak hava oksidasyonu, ilaç üretiminden [71] veya hastane atıklarından kısmen veya tamamen çıkan atıkları arıtmak için çok uygun olabilir, ancak bu henüz kanıtlanmamıştır [53].

Tablo 3. İOP ile ilgili yapılan çalışmalar

Mikrokirletici	Başlangıç Konsantrasyonu	İleri Oksidasyon Prosesi (İOP)	Giderim Verimi (%)	Kaynaklar
Diklofenak	50 mg/L	Fotofenton	100	[72]
	15 mg/L	TiO ₂ (200 mg/L)/yapay güneş ışığı (750 W/m ²)	60	[73]
	50 mg/L	Sonoliz (617kHz, 90W)/ TiO ₂ (100 mg/L)	85	[74]
	200 mg/L	TiO ₂ (0.1 g/L)/Güneş ışığı	98	[75]
	518 ng/L	Fenton (H ₂ O ₂ :50 mg/l Fe ⁺² :5mg/l, pH: 7.03, t:30dk)	50	[76]
	180 ng/L	Ozon (5 mg/L)/H ₂ O ₂ (3.5mg/L), t:5 dk	>99	[77]
	518 ng/L	Foto-Fenton (H ₂ O ₂ :50 mg/l Fe ⁺² :5mg/l, pH: 7.03, t:30dk)	100	[76]
	157.73µM	Ultrases (216, 617,850kHz)	98	[74]
İbuprofen	13 ng/L	Ozon (5 mg/L)/H ₂ O ₂ (3.5mg/L), t:5 dk	83	[77]
	112 ng/L	UV t:10 dk	34	[76]
	112 ng/L	UV/H ₂ O ₂ (50 mg/L) t:10 dk, t:30 dk	100	[76]
	0.87mM	Fenton Fe ⁺² :1.2mM, H ₂ O ₂ :0.32mM t:60 dk	60	[68]
	0.87mM	Foto-Fenton Fe ⁺² :1.2mM, H ₂ O ₂ :0.32mM (Xe lambası (1 Kw, 6.9 mEs ⁻¹) t:60 dk	100	[68]
	112 ng/L	Fenton Fe ⁺² :5 mg/L, H ₂ O ₂ :50 mg/L, t:30 dk	0	[76]
	112 ng/L	Foto-Fenton Fe ⁺² :5 mg/L, H ₂ O ₂ :50 mg/L, t:30 dk	100	[76]
	1 g/L	TiO ₂ (1 g/L)/Güneş ışığı	99	[75]
Parasetamol	28.809 µg/L	UV t:30 dk	100	[61]
	28.809 µg/L	UV/H ₂ O ₂ (50 mg/L) t:7.5 dk	100	[61]
	2mM	UVC/ TiO ₂ (0.8 mg/L)	95	[78]
	468.122 µg/L	Fenton: Fe ⁺² :8 mg/L, H ₂ O ₂ :5 mg/L, pH<3.5	97.5	[61]
Karbamazepin	79.158 µg/L	UV t:15 dk	74	[61]
	70.297 µg/L	UV/H ₂ O ₂ (5 mg/L) t:7.5 dk	100	[61]
	263 ng/L	UV t:10 dk	23	[76]
	10 mg/L	UV/CuO(50 mg/L)	40	[79]
	10 mg/L	UV/ TiO ₂ (50 mg/L)	70	[79]
	4.2 mg/L	100 mg/L TiO ₂ /Yapay güneş ışığı t:9 dk	75	[80]
	240–710 µg/L	UV/ H ₂ O ₂ (10 mg/L)	90	[81]
	9 mg/L	UV/ TiO ₂ (100 mg/L)	95	[82]
Triklosan	1.6*10 ⁻⁵ M	UV/ TiO ₂ (1 g/L)	100	[83]
	0.8 mg/L	TiO ₂ film/UV (125 W) t:2 dk	50	[84]
17β-estradiol	0.5 mg/L	Elektroliz (BBD) 25 mA/cm ² , pH=10 and Na ₂ SO ₄ t:8 dk	100	[85]
	27 µg/L	1.5 mg/L Ozon t:1 dk	99	[86]
	100 mg/L	TiO ₂ (100 mg/L) / yapay güneş ışığı t:360 dk	88	[87]
Sülfametoksazol	200 mg/L	Foto-Fenton Fe ⁺² :10 mg/L, H ₂ O ₂ :300 mg/L, t:5 dk	100	[88]
	200 mg/L	Ozon (0.4 g/L) t:60 dk	99	[89]
Kafein	116.378 µg/L	UV t:30dk	45	[61]
	96.520 µg/L	UV/ H ₂ O ₂ (5mg/L) t:15 dk	93.50	[61]
	92.182 µg/L	Fenton: Fe ⁺² :4 mg/L, H ₂ O ₂ :7.5 mg/L, pH<3.5	98.9	[61]
Metoprolol	179 ng/L	UV/ H ₂ O ₂ (50mg/L) t:30 dk	100	[76]
	179 ng/L	UV t:10 dk	14	[76]
Klorofibrik asit	10 mg/L	1 g/L TiO ₂ /UV (125 W) t:20 dk	100	[90]
	179 mg/L	Elektroliz (BBD) 100 mA/cm ² ve 1mM Fe ⁺² t: 7dk	100	[91]

SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRLİTİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİLMESİ**4. SONUÇLAR**

Mikrokirleticilerin sucul ortamlara karışarak bu yolla insanlara ulaşması, konsantrasyon bakımından ele alındığında kullanılan dozların çok daha altındadır. Ancak sularda birden fazla mikrokirleticinin bir arada bulunması sebebiyle oluşturdukları sinerjik etki nedeni ile olumsuz etkileri son derece önemli olabilmektedir. Bu nedenle, mikrokirleticilerin kontrol edilmesi ve ileri arıtım teknolojileri kullanılarak giderim veriminin artırılması gerekmektedir. İleri arıtım teknolojilerinin diğer klasik yöntemler ile karşılaştırıldığında giderim açısından büyük avantajlar sahip olduğu açık olarak ortaya konulmuştur. Son yıllarda mikrokirletici giderimi için yeni yöntemlerle ilgili araştırmalar yapılmaktadır. Bu sayede faz transferini içeren proseslerden, kirleticilerin kimyasal olarak zararsız hale getirilmesini içeren proseslere yönelim amaçlanmaktadır. İOP'ler özellikle organik kirleticilerin etkisini en aza indiren bir yöntemdir. Mikrokirleticilerin giderimi için özellikle hibrit sistem ile oluşturulan İOP'lerde çok daha etkili sonuçlara ulaşılmıştır. Ancak bu sistemlerin dezavantajları; yüksek işletme maliyetleri, yan ürünler ve konsantrasyon artıklarının oluşumudur. Üstelik mikrokirleticilerin alıcı çevre üzerindeki etkisini etkili bir şekilde öngörmek için, mikrokirleticilerin kapsamlı bir anlayış ve modellenmesi gereklidir. Mikrokirleticilerin çevresel risk açısından değerlendirilmesi, üretim dâhil tüm yaşam döngüleri boyunca kapsamlı bir çevresel sorumluluk dâhilinde olduğunun bilincine varılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang and X. C. Wang, "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," *Science of the Total Environment*, vol. 473, no. 1 Mar., pp.619-641, 2014.
- [2] G. Sönmez and M. Işık, "Sulardaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile giderimi," *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, vol. 6 no.1, pp. 68-73, 2013.
- [3] T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data," *Toxicology Letters*, vol. 131, no. 1-2, pp. 5-17, 2002.
- [4] I. S. Ruhoy and C. G. Daughton, "Beyond the medicine cabinet: An analysis of where and why medications accumulate," *Environment International*, vol. 34, no. 8, pp. 1157-1169, 2008.
- [5] J. Jiang, Z. Zhou and V. K. Sharma, "Occurrence, transportation, monitoring and treatment of emerging micropollutants in waste water-a review from global views," *Microchemical Journal*, vol. 110, Sep., pp. 292-300, 2013.
- [6] P. M. Thomas and G. D. Foster, "Tracking acidic pharmaceuticals, caffeine, and triclosan through the wastewater treatment process," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 1, pp.25-30, 2005.
- [7] K. Kümmerer, "Pharmaceuticals in the Environment", Berlin, Springer, 2008.
- [8] M. O. Barbosa, N. F. F. Moreira, A. R. Ribeiro, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva, "Occurrence and removal of organic micropollutants: An overview of the watch list of EU Decision 2015/495," *Water Research*, vol. 94, no. 1 May, pp. 257-279, 2016.
- [9] T. P. Rodgers-Gray, S. Jobling, S. Morris, C. Kelly, S. Kirby, A. Janbakhsh and C. R. Tyler, "Long-term temporal changes in the estrogenic composition of treated sewage effluent and its biological effects on fish," *Environmental Science & Technology*, vol. 34, no. 8, pp. 1521-1528, 2000.
- [10] Z. S. Can, A. K. S. Evcimen and M. Fırlak "Endokrin Bozucu Maddelerin Taranması ve Giderim Yöntemlerinin İncelenmesi," Proje no. 108y140, İstanbul, Jan. 2010.
- [11] A. K. T. Tran, R. M. K. Yu, R. Islam, T. H. T. Nguyen, T. L. H. Bui, R. Y. C. Kong, W. A. O'Connor, F. D. L. Leusch, M. Andrew-Priestley and G. R. Macfarle, "The utility of vitellogenin as a biomarker of estrogenic endocrine disrupting chemicals in molluscs," *Environmental Pollution*, vol. 248, 26 Feb., pp. 1067-1078, 2019.
- [12] A. J. Ebele, M. A. E. Abdallah and S. Harrad, "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment," *Emerging Contaminants*, vol. 3, no. 1, pp. 1-16, 2017.
- [13] F. D. L. Leusch, P. A. Neale, C. Arnal, N. H. Aneck-Hahn, P. Balaguer, A. Bruchet, B. I. Escher, M. Esperanza, M. Grimaldi, G. Leroy, M. Scheurer, R. Schlichting, M. Schriks and A. Hebert, "Analysis of endocrine activity in drinking water, surface water and treated wastewater from six countries," *Water Research*, vol. 139, 1 Aug., pp. 10-18, 2019.
- [14] Z. Wang, R. Li, F. Wu, C. Feng, C. Ye and C. Yan, "Estrogenic compound profiles in an urbanized industry-impacted coastal bay and potential risk assessment by pollution indices and multivariate statistical methods," *Marine Pollution Bulletin*, vol. 114, no. 1, pp. 397-407, 2017.
- [15] T. B. Dizdaş, "Preparation of the Spme Fibers by Electropolymerization and its Application in Determination of Endocrine Disruptor Chemicals," Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi, İzmir, 2016.

- [16] K. B. Orhon, "Removal of triclosan from surface waters by ozonation: kinetics & removal mechanism," Yüksek lisans tezi, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara, 2014.
- [17] C. W. Levy, A. Roujeinikova, S. Sedelnikova, P. J. Baker, A. R. Stuitje, A. R. Slabas and J. B. Rafferty, "Molecular basis of triclosan activity," *Nature*, vol. 398, 1 Apr., pp. 383-384, 1999.
- [18] C. M. Foran, E. R. Bennett and W. H. Benson, "Developmental evaluation of a potential non-steroidal estrogen: triclosan," *Marine Environmental Research*, vol. 50, no. 1-5, pp. 153-156, 2000.
- [19] M. K. Kim and K. D. Zoh, "Occurrence and removals of micropollutants in water environment," *Environmental Engineering Research*, vol. 21, no. 4, pp. 319-332, 2016.
- [20] F. A. Calıman and M. Gavrilescu, "Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment-A review," *Clean-Soil, Air, Water*, vol. 37, no. 4-5, pp. 277-303, 2009.
- [21] E. Vulliet and C. Cren-Olivé, "Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption," *Environmental Pollution*, vol. 159, no.10, pp. 2929-2934, 2011.
- [22] S. Kleywegt, V. Pileggi, P. Yang, C. Hao, X. Zhao, C. Rocks and B. Whitehead, "Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada-occurrence and treatment efficiency," *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 8, pp. 1481-1488, 2011.
- [23] N. Migowska, M. Caban, P. Stepnowski and J. Kumirska "Simultaneous analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs and estrogenic hormones in water and wastewater samples using gas chromatography-mass spectrometry and gas chromatography with electron capture detection," *Science of the Total Environment*, vol. 441, 15 Dec., pp. 77-88, 2012.
- [24] J. L. Santos, M. Aparicio, M. Callejon and E. Aloson, "Occurrence of pharmaceutically active compounds during 1-year period in wastewaters from four wastewater treatment plants in Seville (Spain)," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 164, 15 Dec., pp. 1509-1516, 2009.
- [25] S. K. Behera, H. W. Kim, J. E. Oh and H. S. Park, "Occurrence and removal of antibiotics, hormones and several other pharmaceuticals in wastewater treatment plants of largest industrial city of Korea," *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 20, pp. 4351-4360, 2011.
- [26] A. Togola and H. Budzinski, "Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples," *Journal of Chromatography A*, vol. 1177, no. 1, pp.150-158, 2008.
- [27] N. M. Vieno, T. Tuhkanen and L. Kronberg, "Seasonal variation in the occurrence of pharmaceuticals in effluents from a sewage treatment plant and in the recipient water", *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 21, pp. 8220-8226, 2005.
- [28] G. A. Loraine and M. E. Pettigrove, "Seasonal variations in concentrations of pharmaceuticals and personal care products in drinking water and reclaimed wastewater in southern California," *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 3, pp. 687-695, 2006.
- [29] L. Bo, L. Feng, J. Fu, X. Li, P. Li and Y. Zhang, "The fate of typical pharmaceuticals in wastewater treatment plants of Xi'an city in China," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 3, no. 3, pp. 2203-2211, 2015.
- [30] A. Azzouz and E. Ballesteros, "Influence of seasonal climate differences on the pharmaceutical, hormone and personal care product removal efficiency of a drinking water treatment plant," *Chemosphere*, vol. 93, no. 9, pp. 2046-2054, 2013.
- [31] M. Hernando, M. Mezcuca, M. Gomez, O. Malato, A. Aguera and A. A. Fernandez, "Comparative study of analytical methods involving gas chromatography-mass spectrometry after derivatization and gas chromatography-tandem mass spectrometry for determination of selected endocrine disrupting compounds in wastewaters," *Journal of Chromatography A*, vol. 1047, no. 1, pp. 129-135, 2004.
- [32] J. Heidler and R. U. Halden, "Mass balance assessment of triclosan removal during conventional sewage treatment," *Chemosphere*, vol. 66, vol. 2, pp. 362-369, 2007.
- [33] Y. Yu, Q. Huang, Z. Wang, K. Zhang, C. Tang, J. Cui, J. Feng and X. Peng, "Occurrence and behavior of pharmaceuticals, steroid hormones, and endocrine-disrupting personal care products in wastewater and the recipient river water of Pearl River Delta, South China," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 13, vol. 4, pp. 871-878, 2011.
- [34] M. D. Hernando, E. Heath, M. Petrovic and D. Barcelo, "Trace-level determination of pharmaceutical residues by LC/MS in natural and treated waters. A pilot survey study," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 385, no. 6, pp. 985-991, 2006.
- [35] D. Bendz, N. A. Paxeus, T. R. Ginn and F. J. Loge, "Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 122, no. 3, pp. 195-204, 2005.
- [36] B. Morasch, F. Bonvin and H. Reiser, "Occurrence and fate of micropollutants in the Vidy Bay of Lake Geneva, Switzerland. Part-II: Micropollutant removal between wastewater and raw drinking water," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 29, no. 8, pp. 1658-1668, 2010.

SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRLİTİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİLMESİ

- [37] T. Lin, S. Yu and W. Chen, "Occurrence, removal and risk assessment of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in an advanced drinking water treatment plant (ADWTP) around Taihu Lake in China," *Chemosphere*, vol. 152, Jun., pp. 1-6, 2016.
- [38] D. J. Lapworth, N. Baran, M. E. Stuart and R. S. Ward, "Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence," *Environmental pollution*, vol. 163, Apr., pp. 287-303, 2012.
- [39] S. Grujic, T., Vasiljevic and M., Lausevic, "Determination of multiple pharmaceutical classes in surface and ground waters by liquid chromatography-ion trap-tandem mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 25, pp. 4989-5000, 2009.
- [40] S. D. Kim, J. Cho, I. S. Kim, B. J. Vanderford and S. A. Snyder "Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, and waste waters," *Water Research*, vol. 41, no. 5, pp. 1013-1021, 2007.
- [41] K. K. Barnes, D. W. Kolpin, E. T. Furlong, S. D. Zaugg, M. T. Meyer and L. B. Barber, "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States- I groundwater," *Science of the total Environment*, vol. 402, no. 2-3, pp. 192-200, 2008.
- [42] X. Yang, F. Chen, F. Meng, Y. Xie, H. Chen, K. Young, W. Luo, T. Ye and W. Fu "Occurrence and fate of PPCPS and correlation with water quality parameters in urban riverine waters of the Pearl River Delta, South China," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 20, no. 8, pp. 5864-5875, 2013.
- [43] M. S. Fram and K. Belitz, "Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California," *Science of the Total Environment*, vol. 409, no. 18, pp. 3409-3417, 2011.
- [44] J. W. Kim, H. S. Jang, J. G. Kim, H. Ishibashi, M. Hirano and K. Nasu, "Occurrence of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) in surface water from Mankyung River, South Korea," *Journal of Health Sciences*, vol. 55, no. 2, pp. 249-258, 2009c.
- [45] K. S. Kumar, S. M. Priya, A. M. Peck and K. S. Sajwan, "Mass loadings of triclosan and triclocarbon from four wastewater treatment plants to three rivers and landfill in Savannah, Georgia, USA," *Archives of Environment Contamination and Toxicology*, vol. 58, no. 2, pp. 275-285, 2010.
- [46] A. K. Napibonwong, J. G. Suski, A. A. Shah, Q. Cai, A. N. Morse and T. A. Anderson, "Occurrence of PPCPs at a wastewater treatment plant and in soil and groundwater at a land application site," *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 216, no. 1-4, pp. 257-273, 2011.
- [47] G. M. Klecka, C. A. Staples, K. E. Clark, N. Van Der Hoeven, D. E. Thomas, S. G. Hentges, "Exposure analysis of bisfenol A in surface water systems in North America and Europe," *Environmental Science and Technology*, vol. 43, no.16, pp. 6145-6150, 2009.
- [48] M. Aslam, M. Alam and S. Rais, "Detection of atrazine and simazine in ground water of Delhi using high performance liquid chromatography with ultraviolet detector," *Current World Environment*, vol. 8, no. 2, pp. 323-329, 2013.
- [49] IFAT 2018, 15 May 2018, <https://www.dutchwatersector.com/news-events/news/31396-ifat-2018-call-on-eu-to-develop-standards-for-micropollutants-in-waste-water.html> [Erişim Tarihi: 20.04.2019].
- [50] J. C. G. Sousa, A. R. Ribeiro, M. O. Barbosa, M. F. R. Pereira and A. M. T. Silva, "A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 344, 15 Feb., pp. 146-162, 2018.
- [51] Z. Eren, "Su kaynaklarındaki ilaç kalıntılarının ileri oksidasyon yöntemleri ile incelenmesi," *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, vol. 6-3, 31 May., 153-163, 2018.
- [52] A. R. Lado Ribeiro, F. F. N. Moreira, G. L. Puma and A. M. T. Silva, "Impact of water matrix on the removal of micropollutants by advanced oxidation Technologies," *Chemical Engineering Journal*, vol. 363, 1 May., pp. 155-173, 2019.
- [53] M. Klavarioti, D. Mantzavinos and D. Kassinos, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes," *Environment International*, vol. 35, no. 2, pp. 402-417, 2009.
- [54] D. Fatta, A. Nikalaou, A. Archilleos and S. Meric, "Analytical methods for tracing pharmaceutical residues in water and wastewater," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 26, no. 6, pp. 515-533, 2007.
- [55] N. H. Ince and I. G. Apikyan, "Combination of activated carbon adsorption with light-enhanced chemical oxidation via hydrogen peroxide," *Water Research*, vol. 34, no. 17, pp. 4169-4176, 2000.
- [56] M. Kitiş, N. Ö. Yiğit, H. Köseoğlu and Ş. Ş. Bekaroğlu, "Su ve atıksu arıtımında ileri arıtma teknolojileri-Arıtılmış atıksuların geri kullanımı," T.C Çevre ve Orman Bakanlığı çevre görevlisi eğitimi ders notları, Süleyman Demirel Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliği, Isparta, Ara., 2009.
- [57] D. Mantzavinos and E. Psillakis, "Enhancement of biodegradability of industrial wastewaters by chemical oxidation pre-treatment," *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, vol. 79, no. 5, pp. 431-454, 2004.

- [58] M. Bourgin, B. Beck, M. Boehler, E. Borowska, J. Fleiner, E. Salhi, R. Teichler, U. Von Gunten, H. Siegrist, C. S. Mcardell “Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products,” *Water Research*, vol. 129, 1 Feb., pp. 486-498, 2018.
- [59] I. Arslan-Alaton and S. Dogruel, “Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 112, no. 1-2, pp. 105-113, 2004.
- [60] J. Xiao, Y. Xie and H. Cao, “Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation,” *Chemosphere*, vol. 122, Feb., pp. 1-17, 2015.
- [61] G. Sonmez, “İleri oksidasyon prosesleri ile bazı ilaç kalıntılarının giderimi,” *Doktora Tezi, Aksaray Üniversitesi, Aksaray*, 2015.
- [62] B. Cevat, C. Brauer, H. Metivier, N. Dumont and R. Tutundjan, “Are UV photolysis and UV/H₂O₂ process efficient to treat estrogens in waters? Chemical and biological assessment at pilot scale,” *Water Research*, vol. 100, 1 Sep., pp. 357-366, 2016.
- [63] F. Akbal and N. Balkaya, “Toksik organik kirleticilerin gideriminde ileri oksidasyon teknolojileri,” *Yıldız Teknik Üniversitesi Dergisi*, vol. 4, 13 Jun., pp. 47-55, 2002.
- [64] T. E. Doll and F. H. Frimmel, “Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibrac acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials—determination of intermediates and reaction pathways,” *Water Research*, vol. 38, no. 4, pp. 955-964, 2004.
- [65] A. Chatzidakis, C. Berberidou, I. Paspaltsis, G. Kyriakou, T. Sklaviadis and I. Poullos, “Photocatalytic degradation and drug activity reduction of chloramphenicol,” *Water Research*, vol. 42, no. 1-2, pp. 386-394, 2008.
- [66] H. Dimitroula, V. M. Daskalaki, Z. Frontistis, D. I. Kondarides, P. Panagiotopoulou, N. P. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinou, “Solar photocatalysis for the abatement of emerging micro-contaminants in wastewater: synthesis, characterization and testing of various TiO₂ samples,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 117-118, May., pp. 283-291, 2012.
- [67] H. Tekin, O. Bilkay, S. S. Ataberk, T. H. Balta, I. H. Ceribaşı, F. D. Sanin and U. Yetiş, “Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater,” *Journal of Hazardous Materials*, vol. 136, no. 2, pp. 258-265, 2006.
- [68] A. Mirzaei, Z. Chen, F. Haghghat and L. Yerushalmi, “Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogeneous Fenton-type processes—A review,” *Chemosphere*, vol. 174, May., pp. 665-688, 2017.
- [69] D. Kanakaraju, B. D. Glass and M. Oelgemöller, “Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review,” *Journal of Environmental Management*, vol. 219, 1 Aug., pp. 189-207, 2018.
- [70] J. D. García-Espinoza, P. Mijaylova-Nacheva and M. Aviles-Flores, “Electrochemical carbamazepine degradation: effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity,” *Chemosphere* vol. 192, Feb., pp. 142-151, 2018.
- [71] A. Z. Gotvajn, J. Zagorc-Koncan and T. Tisler, “Pretreatment of highly polluted pharmaceutical waste broth by wet air oxidation,” *Journal of Environmental Engineering, ASCE*, vol. 133, no. 1, pp. 89-94, 2007.
- [72] L. A. Perez-Estrada, M. I. Maldonado, W. Gernjak, A. Agüera, A. R. Fernandez-Alba, M. M. Ballesteros, “Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale,” *Catalyst Today*, vol. 101, no. 3-4, pp. 219-226, 2005b.
- [73] P. Calza, V. A. Sakkas, C. Medana, C. Baiocchi, A. Dimou, E. Pelizzetti and T. Albanis, “Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 67, no. 3-4, pp. 197-205, 2006.
- [74] J. Hartmann, P. Bartels, U. Mau, M. Witter, W. V. Tümpling, J. Hofmann and E. Nietschmann “Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts,” *Chemosphere*, vol. 70, no. 3, pp. 453-461, 2008.
- [75] F. Méndez-Arriaga, S. Esplugas and J. Giménez, “Photocatalytic degradation of non-steroidal anti-inflammatory drugs with TiO₂ and simulated solar irradiation,” *Water Research*, vol. 42, no. 3, pp. 585-594, 2008.
- [76] N. De La Cruz, J. Gimenez, S. Esplugas, D. Grandjean, L. F. De Alencastro and C. Pulgarin, “Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral Photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge,” *Water Research*, vol. 46, no. 6, pp. 1947-1957, 2012.
- [77] D. Gerrity, S. Gamage, J. C. Holady, D. B. Mawhinney, O. Quinones, R. A. Trenholm and S. A. Snyder, “Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection,” *Water Research*, vol. 45, no. 5, pp. 2155-2165, 2011.
- [78] L. Yang, E. Y. Liya and M. B. Ray, “Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis,” *Water Research*, vol. 42, no. 13, pp. 3480-3488, 2008.
- [79] I. Irene Georgaki, E. Vasilaki and N. Katsarakis, “A Study on the degradation of carbamazepine and ibuprofen by TiO₂ and ZnO photocatalysis upon UV/visible-light irradiation,” *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 5, no. 8, pp. 518-534, 2014.

SUCUL ORTAMDAKİ BAZI MİKROKİRETİCİLERİN OLUŞUMU, DURUMU VE İLERİ OKSİDASYON PROSESLERİ İLE GİDERİLMESİ

- [80] T. E. Doll and F. H. Frimmel, "Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents," *Water Research*, vol. 39, no. 2-3, pp. 403-411, 2005.
- [81] V. J. Pereira, K. G. Linden and H. S. Weinberg, "Evaluation of UV irradiation for photolytic and oxidative degradation of pharmaceutical compounds in water," *Water Research*, vol. 41, no. 19, pp. 4413-4423, 2007a.
- [82] T. J. Y. Yu, E. J. Bouwer and M. Coelhan, "Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent", *Agricultural Water Management*, vol. 86, no. 1-2, pp. 72-80, 2006.
- [83] S. Rafqah, P. Wong-Wah-Chung, S. Nelieu, J. Einhorn and M. Sarakha, "Phototransformation of triclosan in the presence of TiO₂ in aqueous suspension: Mechanistic approach," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 66, no. 1-2, pp. 119-125, 2006.
- [84] H. M. Coleman, M. I. Abdullah, B. R. Eggins and F. L. Palmer, "Photocatalytic degradation of 17β-oestradiol, oestradiol and 17α-ethynylestradiol in water monitored using fluorescence spectroscopy," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 55, no. 1, pp. 23-30, 2005a.
- [85] M. Muruganathan, S. Yoshihara, T. Rakuma, N. Uehara and T. Shirakashi, "Electrochemical degradation of 17β-estradiol (E2) at boron-doped diamond (Si/BDD) thin film electrode," *Electrochim Acta*, vol. 52, no. 9, pp. 3242-3249, 2007.
- [86] A. Alum, Y. Yoon, P. Westerhoff and M. Abbaszadegan, "Oxidation of bisphenol A, 17β-estradiol, and 17a-ethynyl estradiol and byproduct estrogenicity," *Environmental Toxicology*, vol. 19, no. 3, pp. 257-264, 2004.
- [87] M. N. Abellan, B. Bayarri, J. Gimenez and J. Costa, "Photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in aqueous suspension of TiO₂," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 74, no. 3-4, pp. 233-241, 2007.
- [88] O. Gonzalez, C. Sans and S. Esplugas, "Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton. Toxicity, inhibition and biodegradability assessment of intermediates," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 146, no. 3, pp. 459-464, 2007.
- [89] R. F. Dantas, S. Contreras, C. Sans and S. Esplugas, "Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 150, no. 3, pp. 790-794, 2008.
- [90] R. Molinari, F. Pirillo, V. Loddo and L. Palmisano, "Heterogeneous photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water by using polycrystalline TiO₂ and a nanofiltration membrane reactor," *Catalysis Today*, vol. 118, no. 1-2, pp. 205-213, 2006.
- [91] I. Sires, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias and P. L. Cabot, "Mineralization of clofibric acid by electrochemical advanced oxidation processes using a borondoped diamond anode and Fe²⁺ and UVA light as catalysts," *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 72, no. 3-4, pp. 373-381, 2007b.

