



Kahramanmaraş Sütçü İmam University

Journal of Engineering Sciences



Çevrede Nonilfenol; Oluşumu, Akıbeti, Toksisitesi ve Atıksularda Arıtımı

Nonylphenol in the Environment: Occurrence, Fate, Toxicity and Treatment Methods from Wastewater

Pınar BELİBAĞLI, Yağmur UYSAL*

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kahramanmaraş, Türkiye

*Sorumlu Yazar / Corresponding Author: Yağmur UYSAL yuysal@ksu.edu.tr

ÖZET

Nonilfenoller (NP); nonilfenol etoksilatlar (NPEO) ve alkil fenol etoksilatların (APE) biyodegradasyonlarından kaynaklanan endokrin bozucu toksik ksenobiyotik bileşiklerdir. Bu bileşikler, toksik özellikleri nedeniyle EPA ve Avrupa Su Çerçeve Direktifi çalışmalarında 'öncelikli maddeler' listesinde yer almaktadır. Nonilfenollerin üretilmeye başlandığı yıldan itibaren üretimi ve kullanımı katlanarak artmış ve tekstil, deri, kağıt, temizlik ve kozmetik vs. gibi çeşitli endüstrilerde kullanılan NP'lerin yıllık üretimi Avrupa'da 73,500; Japonya'da 40,000 ve Amerika'da 145,000 tona ulaşmıştır. Bu sebeple, yeraltı ve yüzey sularında, atmosferde, kanalizasyon çamuru eklenen topraklarda ve besinlerde NP varlığına yaygın olarak rastlanmıştır. Çevredeki NP'nin asıl kaynağı atıksu arıtma tesislerinin deşarjlarıdır. NP'ler düşük konsantrasyonlarda dahi olsa canlılarda iskelet sisteminde hasara neden olurken, yüksek konsantrasyonlarda embriyoların gelişimini inhibe edebilmekte, endokrin bozucu özelliği ile cinsel davranış ve üreme sistemini etkileyebilmekte ve hatta bitkilerde kök, kloroplast ve endoplazmik retikulumun yapısını değiştirebilmektedir. Avrupa ve Dünya'da 2020'de NPEO ve APE'lerin öncelikli kimyasallar listesine alınması ve bu tarz zararlı kimyasalların su ortamına verilmesinin engellenmesine yönelik çalışmalar yürütülmektedir. NP'ler amfifilik yapıları nedeniyle biyolojik arıtma çamurlarında ve/veya alıcı ortam sedimentlerinde birikmektedirler ve bundan dolayı çalışmalar genellikle atık çamurlar üzerinde yapılmıştır. Araştırmalar sonucunda NP'lerin aerobik, anaerobik, UV, ozonlama, aktif karbon ve aerobik kompostlama gibi yöntemler ile giderilebildiği belirlenmiştir ancak bu yöntemler pahalı olmak ile beraber CO₂ salınımını arttıran yöntemlerdir. Bu nedenle, çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşıyan nonilfenollerin giderimini sağlamak için, arıtma tesisleri planlanırken bu tip iz kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik alternatif ileri atıksu arıtım yöntemleri üzerinde durulmalıdır.

Anahtar Kelimeler: Atıksu, Arıtım, Nonilfenol, Nonilfenol Etoksilat, Oluşumu, Toksisite

ABSTRACT

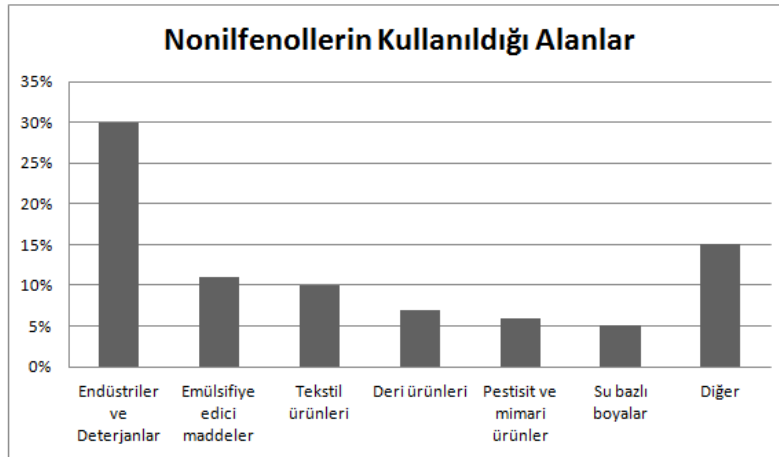
Nonylphenol is a toxic xenobiotic compound resulted from biodegradation of nonylphenol ethoxylates and alkyl phenol ethoxylates, and it is considered to be an endocrine disrupter capable of interfering with the hormonal system of numerous organisms. Because of its toxic nature, it is on the 'priority list' of EPA and the European Water Framework Directive. Ever since nonylphenol was first synthesized, its use and production have been increasing almost exponentially. NPE has been used as wide range number of fields (textile, leather, paper, cleaning and cosmetics etc.). The annual production of nonylphenol reached to 73,500 tons in Europe, 40,000 tons in Japan and 145,000 tons in USA. The major source of nonylphenol in the environment is the discharge of effluents from sewage treatment plants. Low concentrations of NP can cause damage in the skeletal system, and high concentrations can inhibit the growth of embryos. In Europe and the World in 2020, it will be planned that NPEO and APE will enter to the list of the priority chemicals, and also researches are conducted aiming to prevent the introduction of these harmful chemicals into the water environment. NPs accumulate in the sediments and biological sewage sludges because of their amphiphilic natures. It is determined that NPs could be removed by several treatment methods such as aerobic, anaerobic, UV, ozonation, activated carbon and aerobic composting. However, these methods are expensive and cause to increase CO₂ emission. Therefore, in order to remove nonylphenols which are of great importance in terms of environment and human health, it should be considered to new treatment methods for these type of trace contaminants.

Keywords: Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylate, Occurrence, Treatment, Toxicity, Wastewater

1. GİRİŞ

Nonilfenoller (NP), endüstride emülgatörler, deterjanlar, yüzey modifikatörleri, flotasyon/dispersiyon maddeleri (Shan ve ark., 2011) ve antioksidanların üretimde kullanılan ksenobiyotik bileşiklerdir (USEPA, 1990). NP'ler, nonilfenol etoksilat (NPEO) üretiminde yaygın olarak (% 65) kullanılmaktadır (USEPA 1990). Son yıllarda NPEO'lar için artan talep ve üretim, NP yayılımının kademeli olarak çevreye salınmasına yol açmıştır (Karci ve ark., 2014). NP; su, hava, sediment ve toprakta tespit edilebilir derişimlerde bulunabilen bir kirleticidir ve çevredeki konsantrasyonları ve yarılanma ömrü buldukları ortamlara göre farklılık gösterebilmektedir (Zhang ve ark., 1997). NP, asit ve bazik çözeltilerde olduğu kadar UV ışığına maruz kalma koşullarında da kararlılığa sahip bir bileşiktir (Talsness ve ark., 2009). Nonilfenoller, biyoakümülyasyon, düşük biyoyararlanım özelliği, kanserojenik, teratojenik ve mutajenik etkilerinden dolayı önem arz eden bileşiklerdir (Krupi ve ark., 2014) ve insan sağlığı açısından diyabet, obezite, kardiyovasküler bozukluklar ve karaciğer gibi organlarda toksik etkilere neden olabilmektedir (Kazemi ve ark., 2016). NP, aynı zamanda östrojen eylemlerini taklit ederek östrojen reseptörü ile etkileşime girip cinsel davranış ve üreme sistemini etkileyebilmektedir (Christiansen ve ark., 1998).

NP ve NPEO'ların ana emisyon kaynakları, deterjanların kullanımı, tekstil ürünlerinin yıkanması, deri ve kağıt sektörleridir (Şekil 1). Bu bileşikler, endokrin sistemin bozulmasına neden olan toksik özellik göstermelerinden dolayı, ekolojik yaşam ve halk sağlığı üzerindeki muhtemel etkileri göz önüne alındığında, atıksulardan uzaklaştırılmaları öncelikli bir konudur. NPEO'ların endüstride ve evlerde günlük kullanımlarından dolayı atıksulara bol miktarda geçmesi ve atıksulardaki NPEO'ların biyolojik olarak parçalanması konusundaki çalışmalar son yıllarda giderek önem kazanmaktadır ve bu çalışmaların sonucunda atıksulardaki NPEO'ların hem aerobik hem de anaerobik koşullarda uzaklaştırılabildiği belirlenmiştir. Bununla birlikte, bu çalışmalarda biyolojik bozunmadan sonra NPEO'ların, toksik ve endokrin bozucu metabolitlere indirgendiği belirtilmiştir. Nonilfenol'ün ana bileşiği olan NPEO'lar, bozunum reaksiyonları ile daha kalıcı, lipofilik ve toksik olan nonilfenol (NP) ve izomerlerine dönüşürler (Ahel ve ark., 1994b).



Şekil 1. NP'lerin Kullanıldığı Alanlar

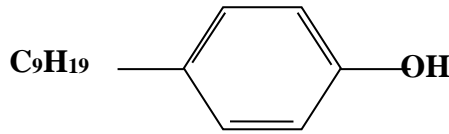
NP ve NPEO'lar için en kapsamlı veriler 1997 yılına aittir ve üretim verileri Tablo 1'de özetlenmiştir. Tekstillerde NP ve NPEO'lar için AB 2010 yılı Kısıtlama Raporu verilerine göre toplam NP üretimi 10.000-50.000 ton olarak rapor edilse de, NP ve türevlerinin üretim hacimlerinde 1997'den 2010'a kadar azalma eğilimi olduğu açıkça görülmektedir (Karakas ve ark. 2014). Çevre ve insan sağlığı üzerinde belirlenen muhtemel toksik etkilerinden dolayı, Nonilfenol ve türevlerinin üretimi ve kullanımı birçok ülke tarafından yasaklanmış veya kısıtlanmıştır (USEPA 2005). 2005 yılında USEPA tarafından bildirilen su kalitesi kriterlerine göre, limit NP konsantrasyonu tatlı suda <6,6 µg/L, tuzlu suda <1,7 µg/L olarak verilmektedir (USEPA 2005). Bu bileşiklerin diğer bir özelliği, hidrofobik yapıları sebebiyle katı parçacıklara adsorbe olmaya eğilimli olmalarıdır. Yapılan çalışmalarda, NP'lerin kanalizasyon çamurunda ve sedimentlerde 50-200 mg/g arasında değişen konsantrasyonlarda bulunduğu tespit edilmiştir (Ventura ve ark., 1989).

Tablo1. Nonilfenol ve Nonilfenol Etoksilatların Üretim Verileri (Karakas ve ark. 2014)

1997	Yer	Üretimleri (ton)
Nonilfenol	Avrupa	73 500
	Dünya	335 000
	Amerika Birleşik Devletleri	145 000
	Japonya	40 000
	Diğer	70 000
Nonilfenol Etoksilat	Avrupa	118 000
	Dünya	530 000
	Amerika Birleşik Devletleri	240 000
	Japonya	65 000
	Diğer	105 0

1.1. Nonilfenol'ün Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Genel olarak NP, bir hidroksil grubuna ve yan pozisyonunda doğrusal nonil zincirine sahip fenol halkasından oluşan hidrofob bir bileşiktir. Şekil 2'de NP'nin kimyasal yapısı ve Tablo 2'de fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir. Maddenin özellikleri nonil grubundaki dallanma derecesine göre değişiklik gösterebilmektedir (Buitrón ve ark., 2015).

**Şekil 2.** NP'nin Kimyasal Yapısı

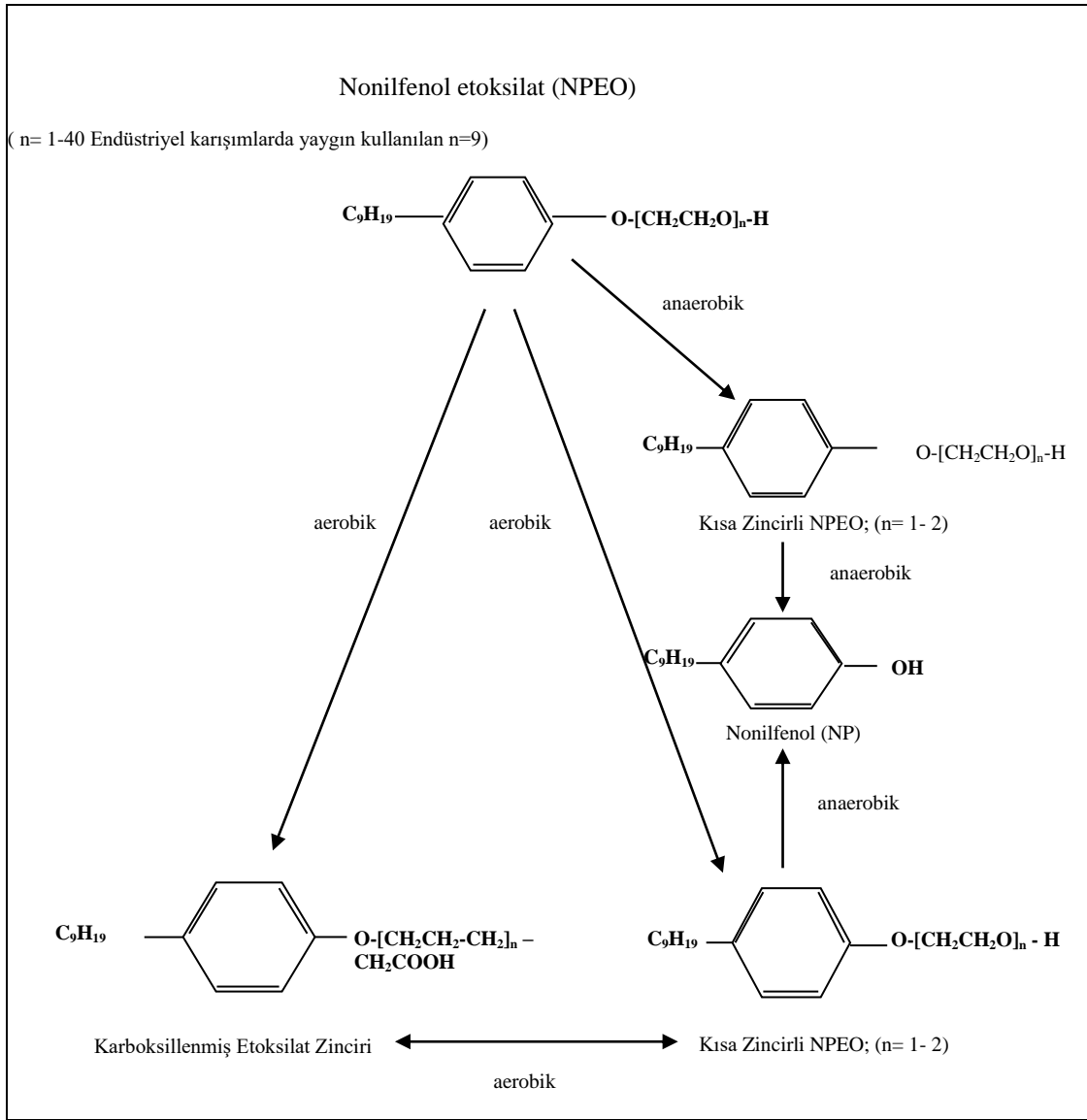
NPEO'nun yapısındaki hidrofobik (alkilbenzen) ve hidrofilik (etoksilat) özellikleri bu kimyasalın üstün sürfaktan özellikleri olduğunu gösterir (Kassim ve ark., 1993, Tai ve ark., 2000). NPEO'ların bozunumuyla, ana bileşiklerden daha kalıcı, lipofilik ve toksik olan nonilfenol (NP), nonilfenol monoetoksilat ve nonilfenol dietoksilat üretilir (Ahel ve ark., 1994b).

Tablo2. Nonilfenolün Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Moleküler Formülü	C ₁₅ H ₂₄ O
Moleküler Ağırlığı	220,34 g/mol
Fiziksel Durumu	Renksiz veya açık sarı yapışkan sıvı
Erime Noktası	-8 °C
Kaynama Noktası	290 – 300 °C
Yoğunluk	0,952 g/cm ³
pKa	10,28
Buhar Basıncı	0,3 Pa (25 °C)
log K_{ow}	4,48
Alevlenme Noktası	141 – 155 °C
Viskozite	2,500 mPa (25 °C)
Suda Çözünürlük	4,9 mg/L

2.NONİLFENOL'ÜN ÇEVREDE OLUŞUM REAKSİYONLARI VE AKİBETİ

NP ve etoksilatların ana bozunum yolu biyolojik bozunumdur.NPEO'nun biyolojik degradasyon yolu Şekil 3'te gösterilmektedir. Temel olarak, uzun etoksilat zincirleri olan NPEO, aerobik koşullar altında karboksilatlanmış nonilfenol etoksilatlarına (NPNEC) ve daha kısa zincirli etoksilatlarına indirgenme eğilimindedir. NP'ye bozunma, anaerobik evrelerde gerçekleşir (Wait ve ark., 2015).Su ortamlarında NPEO'ların biyolojik olarak parçalanması, etoksilat zincirlerinin ayrılması ile oluşur ve sonuç olarak daha düşük zincirli NPE'ler, NPNEC'ler ve NP oluşur. Bu maddeler, üstteki yüksek zincirli NPEO bileşiklerine göre daha kalıcıdır. Dolayısıyla, yüzey sularında tespit edilen düşük NP konsantrasyonları yorumlanırken, beraberinde sediment analizini de gözönüne almak önemlidir [Wait ve ark., 2015].



Şekil 3. Nonilfenol Etoksilatlar İçin Biyolojik Bozunma Yolu (Porter ve ark.)

Nonilfenolün farklı çevresel bölgelerdeki (yüzeysel suyu, tortu, yeraltı suyu, toprak ve hava) oluşumu ve akıbeti ağırlıklı olarak fiziksel-kimyasal özellikleri ile kontrol edilir (John ve ark., 2000). Laboratuvar ölçekli aktif çamur sisteminde, nonilfenol gideriminin anoksik bölgelerin varlığına oldukça bağımlı olduğu ve sıcaklık ve havalandırmanın nonilfenolün parçalanma yolu için anahtar faktörler olduğu rapor edilmiştir (Tanghe ve ark., 1998). Atık su arıtma tesislerinde yapılan analiz sonuçları, nonilfenolün, atıksuların ve atıksu çamurlarının istikrarlı bir ara maddesi olarak oldukça sık oluştuğunu ortaya koymuştur (Langford ve Lester, 2002). Sucul ortamlarda nonilfenolün saptanması üzerine yoğunlaşan araştırmaların çoğu, oluşumunun esasen antropojenik faaliyetlerle ilişkili olduğunu göstermektedir. Yüzeysel sularında (akarsular, nehirler, göller ve haliçler), okyanuslarda ve tortulardaki nonilfenolün ana kaynağı, AAT'den atık su deşarjları, sanayileşmiş/kentsel alanların yakınlığı, yağmur suyu deşarjları ve diğer antropojenik faaliyetler olarak bilinmektedir (Ahel ve ark., 1994a; Corsi ve ark., 2003; Hale ve ark., 2000).

Akiferlerde, nonilfenol varlığının AAT atıklarının deşarjı gibi antropojenik faaliyetlerle ilişkili olduğu rapor edilmiş ve özelliklerindeki kirlenmiş nehirlerden, fosseptik sistemlerden, tarımsal faaliyetlerden, depolama sahası sızıntı suyu ve endüstriyel atık su deşarjlarından kaynaklanabildiği gösterilmiştir. Kirleticilerin yeraltı sularına girmesini kontrol eden süreçler, sorpsiyon ve biyolojik bozunumdur. Akiferden önceki bölgelerde (nehir yatakları, depolama alanları, ekili toprak vb.), kirleticilerin akiferlere girişi için büyük bir engel oluşturan besin maddeleri ve mikroorganizmalar bolca bulunur. Bu nedenle, biyolojik bozunma, nonilfenolün yeraltı sularına sızmasını düzenleyen kritik bir aşamadır. Kontamine olmuş nehirlerden su alan iki akiferde yapılan bir çalışmada, nonilfenol oluşumunun sıcaklık değişikliklerinden etkilendiği ve en yüksek konsantrasyonların (790 ng/L) kış aylarında gözlemlendiği belirtilmiştir (Soares ve ark. 2008).

Atmosferde nonilfenol ölçümleri, 1990'ların sonlarında başlatılmış ve kentsel ve kıyı bölgelerinden alınan numunelerin analizi sonucunda nonilfenol konsantrasyonlarının beklenmedik şekilde poliklorlu bifeniller'in (PCB) ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar'ın (PAH) değerlerini aşan konsantrasyonlarda bulunabildiği (2.2-70 ng/m³) tespit edilmiştir (Dachs ve ark. 1999). Nonilfenoller, kanalizasyon arıtma tesislerinin havalandırıcıları tarafından üretilen aerosollerle birleşerek AAT çevresindeki hava kalitesinde bir düşüşe yol açabilmektedir. Nonilfenol bileşikleri, atmosfere ulaştıktan sonra, ıslak çökeltme (yağmur ve kar) vasıtasıyla su ve karasal ekosistemlere geri dönmektedirler (Fries ve ark. 2004).

NP'lerin akıbetini özetlemek gerekirse (Karakas ve ark. 2014);

- NPEO'lerin birincil biyolojik bozunması, alt zincir NPEO'leri ve NPnEC'lerin oluşumuyla sonuçlanır,
- Alt zincir NPEO'ler (NP1EO/NP2EO) ve NP, çamur ve tortullarda adsorbe olma eğilimindedir ve genel kaynakları çoğunlukla atık deşarjlarıdır,
- NPEO'ların yıkım ürünleri, NP'ler daha toksik, kalıcı, östrojenik ve lipofilik özellik göstermektedir.

3. NONİLFENOL'ÜN TOKSİSİTESİ

Nonilfenoller (NP), endokrin bozucu toksik ksenobiyotik bileşiklerdir ve bu özellikleri nedeniyle cinsel davranış ve üreme sistemini etkileyebilmektedir. NP'ler düşük konsantrasyonlarda dahi olsa canlılarda iskelet sisteminde hasara neden olurken, yüksek konsantrasyonlarda embriyoların gelişimini inhibe edebilmekte ve hatta bitkilerde kök, kloroplast ve endoplazmik retikulumun yapısını değiştirebilmektedir.

Yapılan araştırmalar sonucundan nonilfenolün aşağıda verildiği gibi farklı hücrelerin düzenleyici sistemlerine müdahale edebildiği ortaya çıkmıştır (Soares ve ark. 2008);

- Mitokondrinin zar geçirgenliğini değiştirerek, hücrelerdeki solunum toksisitesini tetikleme; EC₅₀ 1.8 mg/L,
- İskelet kası hücrelerinin istirahat halinde sarkoplazmik retikuluma aktif kalsiyum taşınmasını olumsuz yönde etkilemesi; IC₅₀ 880-2420 mg/L,
- Farelerde sinir kök hücrelerinin büyümesini ve farklılaşmasını inhibe etmesi ve diğer endokrin bozucuların aksine apoptozise (programlı hücre ölümü) neden olması; etkili konsantrasyon 660 mg/L,
- 0.01 mg/gün maruz kalma konsantrasyonlarında meme bezi hücrelerinin çoğalmasını artırması,
- Olgunlaşmamış yapıların olgun yapılara dönüştürülmesi ile hücre döngüsü kinetiğini değiştirmesi,
- Telemetrik ilişkiler ve kromozomal sapmalar üretmesi

Bütün bu gözlemler, Nonilfenol'ün çeşitli hücre ve organ tiplerine müdahale etme kapasitesini, 0.01 mg/gün gibi düşük konsantrasyonlarda farklı etki şekilleri ile gösterdiğini ortaya koymaktadır (Colerangle ve ark. 1996). Nonilfenol'ün etkilerinin çok sayıda tepki verme kabiliyetinin bir sonucu olarak çok çeşitli ve önceden tahmin edilemeyeceği belirtilmiştir.

İnsanların nonilfenol'e maruz kalmasının değerlendirilmesi zordur ancak toksik etkilerin artırılmamış içme suyu, sebze ekinleri, süt ve et gibi gıda maddeleriyle temastan sonra veya mesleki maruziyet sırasında ortaya çıkması beklenmektedir (San ve ark., 2003). Nonilfenolün insan vücuduna girdikten sonra, kandaki yarılanma ömrünün 2-3 saat olduğu bilinmektedir. Metabolizmaya alınan nonilfenolün yaklaşık % 10'unun dışkıda ve idrarda bulunması, gastrointestinal sistemde emildiğini gösteren bir bulgudur (Muller ve ark. 1998).

4. NONİLFENOL TAYİN YÖNTEMLERİ VE GİDERİMİ İLE İLGİLİ YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bugüne kadar yapılan çalışmalarda Nonilfenol tayin ve analizinde kullanılan enstrümental yöntemler aşağıda özetlenmiştir:

- GC/MS (Gaz Kromatografi/Kütle Spektrometresi)
- GC/MS/Seçici İyon İzleme (SIM),
- (HPLC)/UV (Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi / Ultraviyole
- HPLC/Floresans Spektroskopisi,
- LC/MS/MS(Sıvı Kromatografisi-Kütle Spektrometresi),
- LC/MS.

NP'ler amfifilik yapıları nedeniyle biyolojik arıtma çamurlarında ve/veya alıcı ortam sedimentlerinde birikmektedirler ve bundan dolayı çalışmalar genellikle atık çamurlar üzerinde yapılmıştır. Araştırmalar sonucu NP'lerin aerobik, anaerobik, UV, ozonlama, aktif karbon ve aerobik kompostlama yöntemleri ile giderilebildiği belirlenmiştir (Tablo 3).

Ömeroğlu ve ark. (2014), arıtma çamuru örneklerinde 4-n-nonilfenol (4-n-NP), NP, NP1EO ve NP2EO için basit ve kolay uygulanabilir ekstraksiyon ve ölçüm tekniklerini önererek AAT'de bu bileşiklerin yıllık konsantrasyonlarını araştırmışlardır. Ankara'dan alınan çamur örnekleri ile yapılan araştırmalar sonucunda toplam NPEO derişimi (NP=NP1EO+NP2EO), Türkiye ve Avrupa yönetmeliklerine uygun olan 5,5-19,5 mg/kg aralığında bulunmuştur.

Buitrón ve ark.(2015),biyoreaktör sisteminde nitrifikasyon koşullarında p-nonilfenol giderim mekanizmalarını araştırmışlardır. p-nonilfenol (p-NP) giderim verimi biyolojik bozunum için % 62, sorpsiyon için % 96 olarak belirlenmiştir.Ayrıca 1,2-benzendikarboksilik asit mono ester (2-etilheksil) metabolit olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre heterotrofik mikroorganizmalarla birlikte metabolik biyolojik bozunmanın nitrifikasyon koşulları altında p-NP izomerlerini tamamen mineralize etmek için gerekli olduğu ileri sürülmüştür.

Gao ve ark. (2015), atıksu arıtma tesisinde nonilfenol etoksilatların konsantrasyonlarınınve giderimlerinin mevsimsel değişimlerini araştırmışlar ve NP, NP1EO ve NP2EO derişimlerini bir yıla yayılan dönem içerisinde ölçmüşlerdir. Farklı mevsimler için NP'nin ortalama giderim verimi kış> yaz> sonbahar> ilkbahar, NP2EO için yaz> sonbahar> kış> ilkbahar, NP1EO için bahar> yaz> sonbahar> kış olarak bulunmuştur. Aynı zamanda, A/O (anaerobik/oksik) arıtma prosesininarıtım potansiyeli araştırarak; anaerobik arıtmanın atıksudan kısa zincirli NPnEO'ların gideriminde önemli bir rol oynadığını ileri sürmüşlerdir.

El Shafei ve ark. (2016), sıfır değerliklinano metaller (Fe, Cu ve Ni) kullanarak nonilfenolün nötr pH değerinde ultrason yardımlı heterojen fenton reaksiyonu ile bozunumunuaraştırmışlardır. 1.0 g/L katalizör, 10 mM H₂O₂, pH 7 ve 6 mg/L nonilfenol konsantrasyonu varlığında nonilfenol bozunumunun sırasıyla Fe⁰> Cu⁰>Ni⁰ olduğu tespit edilmiştir.

5.SONUÇ

Nonilfenollerin için düzenleyici ve önleyici çerçeveler aşağıda özetlenmiştir.

Türkiye'de, Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Kimyasalların Envanteri ve Kontrolü Yönetmeliği kapsamında, her üç yılda bir ilgili maddelerin ithalat, ihracat, üretim verilerini ve özelliklerini takip etmektedir. Bu maddelerin Türkiye'deki imalatçıları ve ithalatçıları bildirimden sorumludur. Kimyasallar Envanteri ve Kontrolü Yönetmeliği kapsamında, NP'ler, Türkiye'de yılda 1000 tonun üzerinde ithal/üretilmek üzere tanımlanan yüksek hacimli kimyasallar listesinde yer almaktadır. Ayrıca NP, 2012'de öncelikli kimyasal maddelerden biri olarak tanımlanmaktadır (Karakas ve ark., 2014)

REACH (Kimyasalların Tescili, Değerlendirilmesi, Onaylanması ve Kısıtlanması Hakkında Direktif) (1907/2006/EC), NP (nonilfenol) ve NPE'leri (nonilfenol etoksilat) içeren 58 madde grubu için kısıtlama getirmektedir [10].Yönetmelik uyarınca madde, listelenen amaçlar için ağırlıkça % 0,1 veya daha fazla konsantrasyonda kendiliğinden veya karışımlarda piyasaya sürülmeyecek veya kullanılamayacaktır (ECHA 2013).

ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) 2010 eylem planı, nonilfenol içeren ürünlerin kısıtlanması için endüstrideki NPEO'lerin gönüllü olarak ortadan kaldırılmasını desteklemeyi amaçlamaktadır. Eylem planına ek olarak, EPA, ABD suları için EQS (Çevre Kalite Standartları) olarak düşünülebilecek olan tatlı su ve tuzlu su canlıları için NP için su yaşamı kriterleri belirlemiştir (USEPA 2005).

Tüm bu düzenleyici ve önleyici çerçeveler doğrultusunda çevre ve insan sağlığı açısından büyük önem taşıyan nonilfenollerin giderimini sağlamak için, iz kirleticilerin uzaklaştırılmasına yönelik arıtma faaliyetlerini arttırmak göz önüne alınması, mevcut atıksu arıtım yöntemlerini ileri arıtım teknolojileri ile güncellemeden önce potansiyel alternatif arıtım seçenekleri üzerinde durulması gerekmektedir.

Tablo 3.Nonilfenol Giderimi İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bileşik	Ortam Şartları	Uygulanan Proses	Verim	Referans
NP-NP1EO-NP2EO	NP – NP1EO Konsantrasyonları: 1.8 – 2.0*10 ⁻³ ng/L	Anaerobik/Oksik (A/O) Biyolojik Gazlı Filtre (BAF)	A/O NP: %78 NP1EO: %84 NP2EO: %89 BAF NP: %55 NP1EO: %76 NP2EO: %79	Gao ve ark. (2013)
NPEO	Lamba:250 W Akım yoğunluğu: 10 mA/cm ²	Fotoelektro oksidasyon	TOK: %83	Da Silva ve ark. (2014)
TX-45: Endokrin bozucu kimyasal HP: Hidrojen peroksit PS: Persülfat PMS: Peroksimonosülfat SDD: Sıfır Değerlikli Demir SDA: Sıfır Değerlikli Aliminyum	TX-45=2 mg/L, SDA=1 g/L, HP-PMS=0.25mM, PS=0.5mM pH=3	İleri oksidasyon	SDA'sız ortam (PS/PMS/HP) TX-45: %5 - %38 SDA/PS: %100 SDA/HP: %100 Saf su varlığında nZVAI/PMS ≈ nZVAI/PS > nZVAI/HP Ham yüzeysel su ve artırılmış evsel atıksu nZVAI/PMS > nZVAI/HP > nZVAI/PS	Khoi ve ark. (2016)
NPEO 10	450 mg/L KOİ, pH=10.5	H ₂ O ₂ /UV-C Fe ⁺² /H ₂ O ₂ /UV-C	H ₂ O ₂ /UV-C Ana madde giderimi 20mM: 20 dakikada %100 giderim KOİ 45mM ve TOK 40mM H ₂ O ₂ 100 dakikada her ikisi için %100 giderim Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV-C KOİ ve TOK: %40	Gürsoy ve ark. (2009)
NPEO		Entegre edilmiş ileri oksidasyon prosesi ozonlama elektrokimyasal bozunma	Ozon KOİ: %30 Elektrokimyasal bozunma KOİ: %70	Diaz ve Ark. (2017)
NP	pH: 4, T: 35°C, NP dozaj: 40 mg/L	İleri oksidasyon	%79 giderim	Yang ve ark. (2016)

6. KAYNAKLAR

- Ahel M, Giger W, Koch M., (1994a). Behavior of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment 1. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment. *Water Res* ;28:1131–42.
- Ahel M., Giger W., Schaffner C.. (1994b) Behavior of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment 2. Occurrence and Transformation in Rivers. *Water Res*;28:1143-52.
- Buitrón G., Torres-Bojorges A. X., Barcia G. C. (2015) Removal of p-Nonylphenol Isomers Using Nitrifying Sludge in a Membrane Sequencing Batch Reactor.
- Cakal Arslan O., Parlak H. (2007). Embryotoxic Effects of Nonylphenol and Octylphenol in Sea Urchin *Arbacia Lixula*, *Ecotoxicology*, 16:439-444.
- Christiansen T., Korsgaard B., Jespersen A., (1998). Induction of Vitellogenin Synthesis by Nonylphenol and 17β-Estradiol and Effects on the Testicular Structure in the Eelpout *Zoarces Viviparus*. *Mar. Environ. Res.* 46, 141-144.

- Colerangle JB., Roy D., (1996). Exposure of Environmental Estrogenic Compound Nonylphenol to 20 Noble Rats Alters Cell-Cycle Kinetics in the Mammary Gland. *Endocrine*. 4:115–22.
- Corsi SR., Zitomer DH., Field JA., Cancilla DA., (2003) Nonylphenol Ethoxylates and Other Additives in Aircraft De-icers, Anti-icers, and Waters Receiving Airport Runoff. *Environ Sci Technol*;37:4031–7.
- Dachs J, Van Ry DA, Eisenreich SJ., (1999) Occurrence of Estrogenic Nonylphenols in The Urban and Coastal Atmosphere of The Lower Hudson River Estuary. *Environ Sci Technol*;33:2676–9.
- ECHA - European Chemicals Agency. (2013). Candidate List of Substances of Very High Concern for Authorisation.
- ElShafei G.M.S., Yehia F.Z., Eshaq G., ElMetwally A.E., (2016). Enhanced Degradation of Nonylphenol at Neutral pH by Ultrasonic Assisted- Heterogeneous Fenton using Nano Zero Valent Metals.
- Fries E., Puttmann W., (2004). Occurrence of 4-nonylphenol in Rain and Snow. *Atmos Environ.*;38:2013–6.
- Gao D., Li Z., Guan J., Li Y., Ren N., (2013). Removal of Surfactants Nonylphenol Ethoxylates from Municipal Sewage- Comparison of an A/O Process and Biological Aerated Filters.
- Gao D., Li Z., Guan J., Liang H., (2015). Seasonal Variations in the Concentration and Removal of Nonylphenol Ethoxylates from the Wastewater of a Sewage Treatment Plant.
- Hale RC., Smith CL., de Fur PO., Harvey E., Bush EO., (2000) Nonylphenols in Sediments and Effluents Associated with Diverse Wastewater Outfalls. *Environ Toxicol Chem.*;19:946–52.
- John, D. M., House, W. A. and White G. F.: 2000, Environmental Fate of Nonylphenol Ethoxylates: Differential Adsorption of Homologs to Components of River Sediment, *Environ. Toxicol. Chem.* 19, 293–300.
- Karakas C., (2014). Substance Flow Analysis of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Turkey, Yüksek Lisans Tezi Ortadoğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 129.
- Karci A., Arslan-Alaton I., Bekbolet B., Ozhan M., Alpertunga B., (2014). H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton Treatment Of a Nonylphenol Polyethoxylate In Synthetic Freshwater: Follow-Up of Degradation Products, Acute Toxicity And Genotoxicity. *Chem. Eng. J.* 241, 43-51.
- Kassim A., Simoneit T.A., (1993), Detergents: A Review of the Nature, Chemistry, and Behavior in the Aquatic Environment. Part 1. Chemical Composition and Analytical Techniques: Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 23, 4, pp325-376.
- Kazemi S., et al., (2016). Histopathology and Histomorphometric Investigation of Bisphenol a and Nonylphenol on the Male Rat Reproductive System, *N. Am. J. Med. Sci.* 8 (5) 215-221.
- Krupinski M., Janicki T., Pałecz B., Długoski J., (2014). Biodegradation and Utilization of 4-n-Nonylphenol by *Aspergillus Versicolor* as a Sole Carbon and Energy Source. *J. Hazard. Mater* 280, 678-684.
- Lalah JO., Schramm K-W., Henkelmann B., Lenoir D., Behechti A., Gunther K., et al., (2003) The Dissipation, Distribution and Fate of a Branched 14C-nonylphenol isomer in Lake Water/Sediment Systems. *Environ Pollut*;122:195–203.
- Muller S., Schmid P., Schlatter C., (1998). Pharmacokinetic Behavior of 4-Nonylphenol in Humans. *Environ Toxicol Pharmacol* 1998;5:257–65.
- Ömeroğlu S., Kara Murdoch F., Sanin F. D., (2014) Investigation of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Sewage Sludge Samples from a Metropolitan Wastewater Treatment Plant in Turkey.
- Langford KH., Lester JN., (2002). Fate and Behaviour of Endocrine Disrupters in Wastewater- Treatment Processes. In: Brikett JW, Lester JN, editors. *Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. Boca Raton, USA: CRC Press Inc.
- Porter A. J. And Hayden N. J. *Nonylphenol in the Environment: A critical review*. University of Vermont, Department of Civil and Environmental Engineering, Burlington, VT 05405.

Shan J., Jiang B., Yu B., Li C., Sun Y., Guo H., Wu J., Klumpp E., Schäffer A., Ji R.. (2011). Isomer-specific degradation of branched and linear 4-nonylphenol isomers in an oxic soil, *Environ. Sci. Technol.* 45 8283–8289.

Swan SH., Kruse RL., Liu F., Barr DB., Drobnis EZ., Redmon JB., et al. (2003). Semen Quality in Relation to Biomarkers of Pesticide Exposure. *Environ Health Perspect* 2003;111:1478–84.

Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E., Lester J.N., (2008) Nonylphenol in The Environment: A Critical Review on Occurrence, Fate, Toxicity and Treatment in Wastewaters 1033–1049

Tai H.T., (2000). *Formulating Detergents and Personal Care Products: A Guide to Product Development*: AOCS Press, p16.

Talsness C. E., (2009) Components of Plastic: Experimental Studies in Animals and Relevance for Human Health, *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 364 (1526) 2079-2096

USEPA (United States Environmental Protection Agency) (1990). Testing Consent Order On 4-Nonylphenol, Branched. Fed Reg;35:5991–4.

US Environmental Protection Agency. (2005). *Aquatic Life Ambient Water Quality Criteria: Nonylphenol*. US EPA Office of Water, Washington DC, US.

Ventura F., Caixach J., Figueras A., Espalder I., Fraisse D., Rivera J., (1989). Identification of Surfactants in Water by Fab Mass-Spectrometry. *Water Res.* 23,1191–1203.

Yang Z., Ren K., Guibal E., Jia S., Shen J., Zhang X., Yang W., (2016). Removal of Trace Nonylphenol from Water in the Coexistence of Suspended Inorganic Particles and NOMs by Using a Cellulose-Based Flocculant.

Wait A. D., (n.d.) *An Environmental Overview of Alkylphenol Ethoxylates*. Gradient Corporation; 02138, Cambridge, MA

Zhang Y., Maier W., Miller J. R. M., (1997) . Effect of Rhamnolipids on the Dissolution, Bioavailability, and Biodegradation of Phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.* 31, 2211-2217.