

ADVANCED OXIDATION OF A NONIONIC SURFACTANT: EXAMINATION OF THE DEGRADATION PRODUCTS – ACUTE TOXICITY RELATIONSHIP

Akın KARCI^{*1}, İdil ARSLAN ALATON², Miray BEKBÖLET¹

¹Boğaziçi Üniversitesi, Çevre Bilimleri Enstitüsü, Bebek-İSTANBUL

²İstanbul Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Ayazağa-İSTANBUL

Received/Geliş: 04.04.2013 Revised/Düzelme: 02.07.2013 Accepted/Kabul: 13.08.2013

ABSTRACT

Degradation products formed during removal of an aqueous nonylphenol ethoxylate compound (NP-10) by the H₂O₂/UV-C, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) and photo-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV) advanced oxidation processes and their relationship with the acute toxicity toward *Vibrio fischeri* photobacteria were investigated. Polyethylene glycols with 3-8 ethoxy units, aldehydes and carboxylic acids were identified as the primary degradation products of the studied treatment processes. A strong correlation was found between the acute toxicity and the aldehydes and carboxylic acids formed during the H₂O₂/UV-C and photo-Fenton processes. Higher concentrations of aldehydes and carboxylic acids in the H₂O₂/UV-C process (1.24 and 32 mg L⁻¹, respectively) than in the photo-Fenton oxidation (0.36 and 21 mg L⁻¹, respectively) were speculated to cause the higher inhibitory effect (24% relative inhibition) observed in the H₂O₂/UV-C process. The Fenton process was rather inefficient for the removal of NP-10 (20% removal), resulting in the generation of only low concentrations of degradation products (0.14 mg L⁻¹ aldehyde and 4.58 mg L⁻¹ carboxylic acid) and a residual toxicity (10% relative inhibition) nearly at the same level with that of the untreated pollutant (9% relative inhibition). A positive relationship was evidenced between the concentration of degradation products and the level of acute toxicity.

Keywords: Acute toxicity, degradation products, nonylphenol decaethoxylate, the Fenton process, the H₂O₂/UV-C process, the photo-Fenton process.

BİR NONİYONİK YÜZEY AKTİF MADDEİN İLERİ OKSİDASYONU: AYRIŞMA ÜRÜNLERİ – AKUT TOKSİSİTE İLİŞKİSİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Bir nonilfenol etoksilat bileşiğinin (NP-10) H₂O₂/UV-C, Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) ve foto-Fenton (Fe²⁺/H₂O₂/UV-C) ileri oksidasyon prosesleri kullanılarak sulu çözeltide giderimi süresince oluşan ayrışma ürünleri ile *Vibrio fischeri* fotobakterilerine karşı akut toksisite arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. 3-8 etoksi birimine sahip polietilen glikoller, aldehitler ve karboksilik asitler araştırılan artım proseslerinin başlıca ayrışma ürünleri olarak belirlenmiştir. Akut toksisitenin, H₂O₂/UV-C ve foto-Fenton prosesleri süresince oluşan aldehit ve karboksilik asitler ile kuvvetli korelasyon halinde olduğu bulunmuştur. H₂O₂/UV-C prosesinde (sırasıyla 1.24 ve 32 mg L⁻¹) foto-Fenton oksidasyonuna kıyasla (sırasıyla 0.36 ve 21 mg L⁻¹) daha yüksek konsantrasyonlarda aldehit ve karboksilik asit tespit edilmesinin, H₂O₂/UV-C prosesinde görülen daha yüksek inhibisyon etkisine (%24 bağlı inhibisyon) yol açtığı sonucuna varılmıştır. Fenton prosesinin NP-10 gideriminde oldukça etkisiz olduğu bulunmuş (%20 giderim) ve bu proseste yalnızca düşük konsantrasyonlarda ayrışma ürünü oluşumu (0.14 mg L⁻¹ aldehit ve 4.58 mg L⁻¹ karboksilik asit) ve artırılmamış kirlenimle (%9 bağlı inhibisyon) yaklaşık aynı seviyede bir kalıntı toksisite (%10 bağlı inhibisyon) tespit edilmiştir. Ayrışma ürünlerinin konsantrasyonu ile akut toksisite seviyesi arasında bir pozitif ilişkinin bulunduğu gösterilmiştir.

Anahtar Sözcükler: Akut toksisite, ayrışma ürünleri, Fenton prosesi, foto-Fenton prosesi, H₂O₂/UV-C prosesi, nonilfenol dekaetoksilat.

*Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: akin.karci@boun.edu.tr, tel: (212) 359 69 46

1. GİRİŞ

Günümüzde kullanımda olan ikinci en büyük noniyonik yüzey aktif madde sınıfı “alkilfenol etoksilatlar”ın üyelerinden nonilfenol etoksilatlar (NFE), evsel, tarımsal ve sınıai amaçlarla pek çok sahada uygulanmaktadır [1]. Toplam alkilfenol etoksilat üretimini yaklaşık %80’ini NFE oluşturmaktadır [2] ve neticede bu maddeler, yüksek konsantrasyonlarda atıksu arıtım tesislerine deşarj edilmekte veya doğrudan alıcı su ortamlarına bırakılmaktadır. Bilimsel literatürde NFE’nin genelde düşük akut toksisite potansiyeline sahip olduğu bildirilmiş olmakla birlikte, nonilfenoller ile nonilfenol mono- ve dietoksilatlar başta olmak üzere NFE metabolitlerinin, ana kirleticiye kıyasla daha toksik, lipofilik ve biyolojik ayrışmaya dirençli nitelikte oldukları bilinmektedir [3]. Ayrıca, NFE’nin anaerobik metabolitleri olan nonilfenoller “endokrin bozucu bileşikler” olarak kabul edilmektedir [4]. Dolayısıyla, insan ve çevre sağlığını tehlikeye düşürmeyecek, konvansiyonel biyolojik arıtma proseslerine alternatif NFE giderim yöntemlerinin araştırılması gerekli görülmektedir.

Önceki çalışmalarımızda, NFE de dahil olmak üzere, suda ve atıksuda bulunan pek çok organik kirleticinin ileri oksidasyon prosesleri (İOP) ile giderimi gösterilmiştir [5-7]. İOP’nin uygulanması süresince oluşan parçalanma ürünlerinin tanımlanması konusuna giderek artan oranda önem verilmesine rağmen, NFE’nin ileri oksidasyon ürünleri henüz ayrıntılı biçimde tanımlanmamıştır. Ayrıca, kimyasal oksidasyon prosesleri ile artırılmış NFE’nin toksisitesinden, sadece ozonlama konusundaki iki araştırma makalesinde bahsedilmiştir [8,9]. En önemlisi, hiçbir çalışmada NFE’nin ileri oksidasyon ürünleri ile toksisite arasındaki ilişkilerin araştırılması amaçlanmamıştır. Oysa ki, NFE giderimi için uygun bir arıtma prosesinin seçimine karar vermeden önce, esas ayrışma ürünleri ile toksisite birbiriyle bağlantılı olarak incelenmeli ve böylelikle, önerilecek arıtma yöntemiyle ilgili olası çevresel çekincelerin en aza indirgenmesi sağlanmalıdır. Yukarıdaki hususlarda bilimsel literatüre önemli katkıları olacağı düşünülen bu çalışmada, İOP kullanılarak sulu çözeltide NFE giderimi süresince oluşan ayrışma ürünleri ile akut toksisite arasındaki ilişkiler araştırılmıştır. Model kirletici olarak, tekstil sektöründe kullanımı yaygın bir NFE bileşiği olan nonilfenol dekaetoksilat (NP-10) seçilmiştir. Uygulama esasları kitaplara geçmiş ve bilimsel literatürde kendine önemli bir yer edinmiş İOP’dan olmaları nedeniyle çalışma kapsamında $H_2O_2/UV-C$, Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ve foto-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$) prosesleri tercih edilmiştir. Endüstriyel kirleticiler için hızlı, pratik, güvenilir ve hassas sonuçlar veren ve bu nedenle toksisite deneylerinde rutin olarak kullanılan deniz fotobakterisi *Vibrio fischeri* [10], bu çalışmada da test organizması olarak tercih edilmiştir.

2. MALZEME VE YÖNTEM

Deneysel çalışmalar, 253.7 nm ’deki foton akısı H_2O_2 aktinometrisine göre [11] $9.1 \times 10^{-2} \mu E \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ olarak belirlenmiş, 3250 mL kapasiteli, 84.5 cm uzunluğunda ve 8.0 cm çapındaki kesikli fotoreaktörde gerçekleştirilmiştir. Fotoreaktörün içinde yer alan 40 W gücündeki düşük basınç civa buharı lambası, UV-C ışık kaynağı olarak kullanılmıştır.

Bu çalışmada hedef kirletici olarak kullanılan NP-10, yerli bir kimyasal firmasından temin edilmiş olup ortalama 10 etilen oksit birimi içermektedir. NP-10 sulu çözeltileri 100 mg L^{-1} ($150 \mu M$) konsantrasyonunda hazırlanmıştır. Deneylerin başında, NP-10 çözeltilerinin başlangıç pH’ları farklı konsantrasyonlarda H_2SO_4 ve NaOH çözeltileri kullanılarak önceden belirlenmiş değerlere ayarlanmıştır. pH değerleri ayarlanan NP-10 çözeltilerine ağırlıkça %35 H_2O_2 ’den gerekli hacimde ilave edilmiş ve hemen ardından NP-10 çözeltisi bir peristaltik pompa aracılığıyla fotoreaktöre doldurulmuştur. Fenton ve foto-Fenton deneylerinde, fotoreaktör NP-10 çözeltisiyle tamamen doldurulduktan hemen sonra 360 mM $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ çözeltisinden belirli hacimde fotoreaktöre eklenmiştir. Belirlenen zaman aralıklarında fotoreaktörden yaklaşık 40 mL hacimde numune alınmıştır. Alınan numunelerde kalıntı Fe^{2+} ve H_2O_2 arasındaki tepkime 10 N

NaOH çözeltisinden birkaç damla eklenerek durdurulmuş ve çöktürülen demir, 0.45 µm rejener selüloz şırınga filtreleri (Sartorius AG, Almanya) yardımıyla numuneden ayrılmıştır.

NP-10 ve karboksilik asitlerin analizi, bir 1100 Series (Agilent Technologies, ABD) yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) sistemi ile gerçekleştirilmiştir. NP-10 analizi, bir floresans detektör, FLD (uyarılma ve emisyon dalgaboyları sırasıyla 230 ve 290 nm), bir Novapack C18 (150×3.9 mm, Waters, ABD) ters faz kolon ve metanol:sudan oluşan (hacimce 80:20) bir taşıyıcı faz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Formik, asetik ve okzalik asitlerin analizi, bir diyot tertipli detektör, DAD (210 nm dalgaboyu), bir Acclaim OA (250 mm×4 mm, Dionex, ABD) organik asit kolonu ve pH'sı metansülfonik asit ile 2.65'e ayarlanmış 100 mM Na₂SO₄'ten ibaret bir taşıyıcı faz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

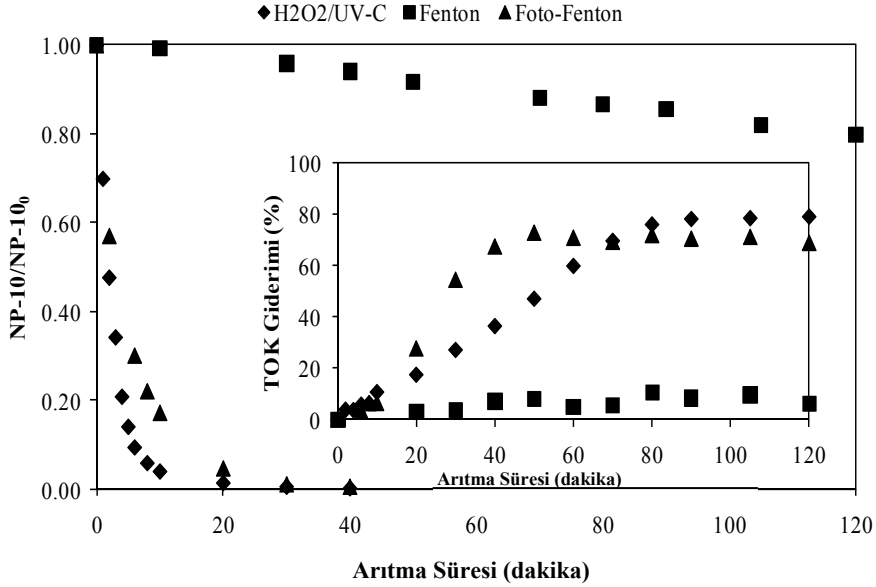
Polietilen glikoller (PEG), bir 5975C Series (Agilent Technologies, ABD) gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi (GC-MS) sistemi ve HP-5MS kapiler kolon kullanılarak (30 m×250 µm×0.25 µm; Agilent Technologies, ABD) analiz edilmiştir. Sıcaklık 40 °C'de 1 dakika sabit tutulmuş, ardından 5 °C dakika⁻¹ artışla 320 °C'ye yükseltilmiştir.

Aldehit oluşumu, Hantzsch tepkimesi ile 412 nm dalgaboyunda kolorimetrik olarak ve formaldehit standardı kullanılarak takip edilmiştir [12]. Örneklerin toplam organik karbon (TOK) içeriği, V_{PCN} model (Shimadzu, Japonya) otomatik örnekleyicili bir karbon analizörü ile izlenmiştir. Deney süresince pH değerlerindeki değişimler bir Orion 720⁺ model pH-metre (Thermo Scientific, ABD) yardımıyla belirlenmiştir.

Artırılmış ve H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile artırılmış numunelerin akut toksisite testleri, BioToxTM ticari ismi altında pazarlanan bir deney kiti (Aboatox Oy, Finlandiya; *V. fischeri* NRRL B-11177) kullanılarak belirlenmiştir. Deneyde, *V. fischeri* fotobakterileri NP-10 ve/veya oksidasyon ürünleri karışımına 15 dakika süreyle maruz bırakılmış ve bu sürenin sonunda bakterilerin biyoluminesans şiddetlerindeki değişim kaydedilmiştir. Numunelerde kaydedilen biyoluminesans şiddeti değişimlerinin, toksik madde içermeyen ağırlıkça %2 NaCl çözeltisindeki değişimlerle karşılaştırılması sonucunda % bağıl inhibisyon değerleri hesaplanmıştır.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ayrıştırma ürünleri analizi ve akut toksisite testi öncesinde H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri NP-10 ve TOK giderimleri açısından karşılaştırılmıştır ve bulgular Şekil 1'de gösterilmiştir. Bir kontrol deneyi olarak gerçekleştirilen UV-C fotoliz ile 120 dakikada %92 NP-10 giderimi elde edilmiş olmasına karşın, artırım sonunda sadece %9 mineralizasyon seviyesine ulaşılmıştır (gösterilmemiş veriler). NP-10'un H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile ayrışmasının, ana bileşik ve TOK konsantrasyonlarına göre yalancı birinci mertbe kinetik izlediği belirlenmiştir ($R^2 \geq 0.99$). Fenton prosesi ile 120 dakika artırım sonunda düşük oranda (%20) NP-10 ve önemsiz seviyede (< %10) TOK giderimi elde edilmiştir (Şekil 1). Bu nedenle Fenton prosesinin, araştırılan İOP içerisinde NP-10 giderimi açısından en etkisiz arıtma yöntemi olduğu sonucuna varılmıştır. Fenton prosesinin uygulanması süresince gözlemlenen bu yavaş giderimin, bu arıtma prosesinde kaydedilen yavaş H₂O₂ tüketimiyle ilişkili olduğu bulunmuştur (gösterilmemiş veriler). Öte yandan, H₂O₂/UV-C ve foto-Fenton prosesleri ile yaklaşık 40 dakika gibi kısa bir arıtma süresinin ardından NP-10'un tamamı giderilmiş ve 120 dakikalık arıtma sonunda büyük oranda TOK giderimi (sırasıyla %79 ve %69) sağlanmıştır.

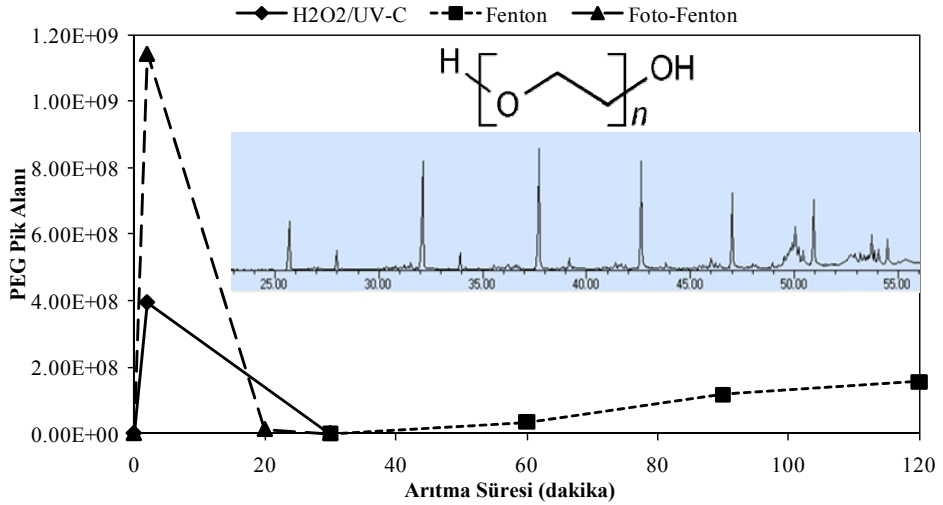


Şekil 1. H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri için NP-10 ve TOK giderimlerinin karşılaştırılması. Başlangıç deney koşulları: NP-10 = 100 mg L⁻¹ (150 µM), H₂O₂ = 10 mM, Fe²⁺ = 200 µM, pH = 7 (H₂O₂/UV-C prosesi için) ve pH = 3 (Fenton ve foto-Fenton prosesleri için).

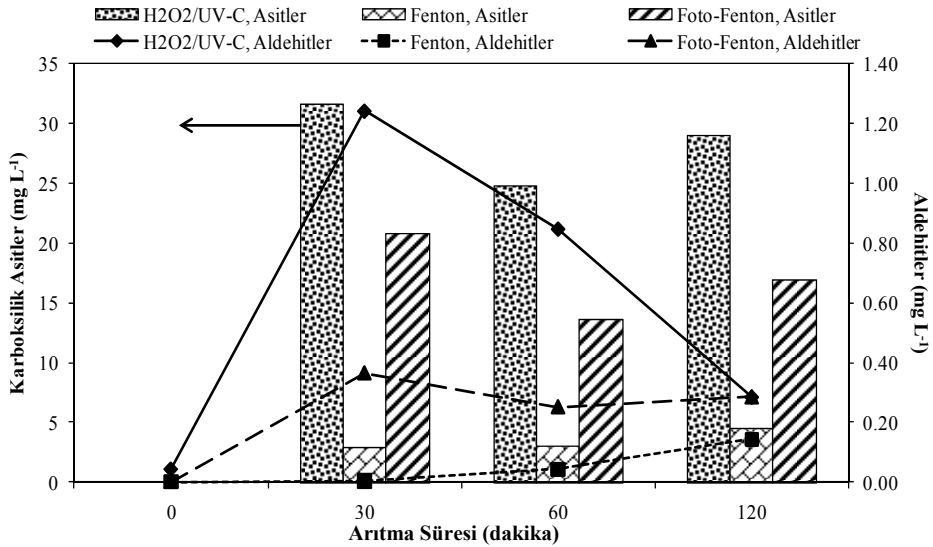
Foto-Fenton prosesinin özellikle ilk 10 dakikasında NP-10 gideriminin, H₂O₂/UV-C prosesine göre daha yavaş gerçekleştiği tespit edilmiştir. Bu durumun, NP-10'un kritik misel konsantrasyonu olan 50 mg L⁻¹'nin [13] üzerinde Fe-NP-10 komplekslerinin oluşumundan kaynaklandığı savunulabilir [14]. Foto-Fenton prosesinin 40. dakikasından itibaren TOK gideriminde önemli bir değişimin olmaması ise, bu dakikanın ardından H₂O₂'nin tamamen disosiyasyona uğramasıyla açıklanabilir. Diğer yandan, H₂O₂/UV-C prosesinde H₂O₂'nin yarılanma süresi foto-Fenton prosesinden daha uzun olduğundan, H₂O₂/UV-C prosesi ile TOK gideriminin arıtımın yaklaşık 80. dakikasına kadar devam ettiği belirlenmiştir.

GC-MS analizi ile, 3-8 etilen oksit birimi içeren PEG'in araştırılan her üç İOP için ortak oksidasyon ürünü olduğu gösterilmiştir (Şekil 2). NFE'nin ileri oksidasyonu süresince PEG oluşumu önceki çalışmalarda da bildirilmiştir ve bunun, etilen oksit monomerik birimlerinin ayrılmasıyla polietoksilat zincirinde meydana gelen kademeli kısalmadan kaynaklandığı ileri sürülmüştür [15-17]. H₂O₂/UV-C ve foto-Fenton proseslerinde daha arıtımın 2. dakikasında PEG oluşumu gözlenirken, Fenton prosesinde bu ürünlerin, ancak 60 dakikalık tepkimenin ardından oluşmaya başladıkları ve arıtım sonuna dek yavaş bir hızla tepkime ortamında birikim gösterdikleri kaydedilmiştir (Şekil 2).

Aromatik gruba hidroksil radikali (HO[•]) katılmasını takiben hidroksilli halkanın açılması ve/veya polietoksilat zincirindeki metilen gruplarına HO[•] saldırısı sonucunda düşük molekül ağırlıklı aldehit ve karboksilik asitlerin oluşması beklenmektedir. Bu nedenle, araştırılan İOP için bu ayrışma ürünlerinin analizi de gerçekleştirilmiştir. Alifatik yapıda olan aldehitler ve formik, asetik ve okzalik asitlerin toplamı olarak temsil edilen karboksilik asitler, araştırılan her üç İOP'de de oluşum gösteren ayrışma ürünleri olarak tespit edilmiştir. En yüksek aldehit ve karboksilik asit oluşumu H₂O₂/UV-C prosesinde belirlenirken (sırasıyla 1.24 ve 32 mg L⁻¹), bunu foto-Fenton (sırasıyla 0.36 ve 21 mg L⁻¹) ve Fenton proseslerinin (sırasıyla 0.14 ve 4.58 mg L⁻¹) izlediği ortaya konulmuştur (Şekil 3).

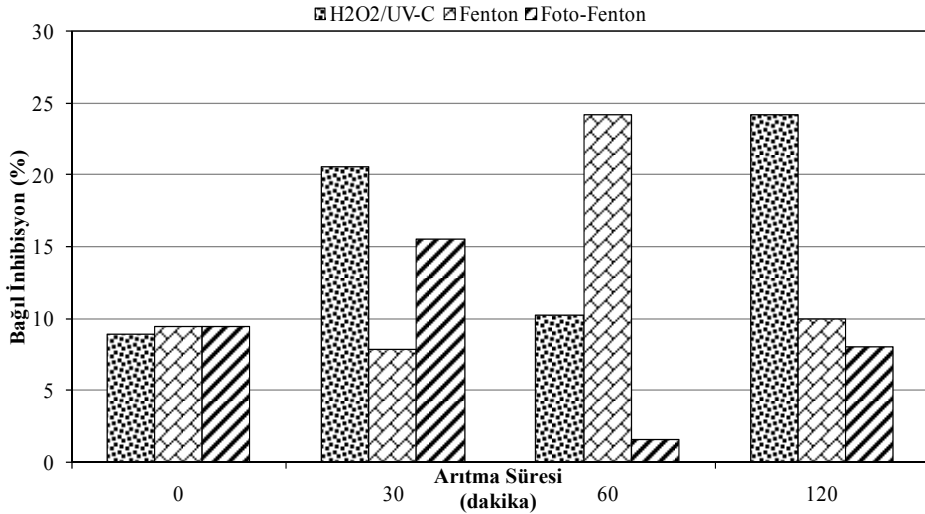


Şekil 2. H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri süresince PEG oluşumu ve parçalanması. Başlangıç deney koşulları: NP-10 = 100 mg L⁻¹ (150 µM), H₂O₂ = 10 mM, Fe²⁺ = 200 µM, pH = 7 (H₂O₂/UV-C prosesi için) ve pH = 3 (Fenton ve foto-Fenton prosesleri için).



Şekil 3. NP-10 sulu çözeltisinin H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile arıtımı süresince aldehit ve karboksilik asit (formik, asetik ve okzalik asitlerin toplamı) yapısındaki parçalanma ürünlerinin konsantrasyonlarındaki değişimler. Başlangıç deney koşulları: NP-10 = 100 mg L⁻¹ (150 µM), H₂O₂ = 10 mM, Fe²⁺ = 200 µM, pH = 7 (H₂O₂/UV-C prosesi için) ve pH = 3 (Fenton ve foto-Fenton prosesleri için).

Gerçekleştirilen akut toksisite deneyleri ile, inhibisyon değerlerinin $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton proseslerinin ilk 30 dakikasında %9'dan sırasıyla %21 ve %16'ya arttığı belirlenmiştir (Şekil 4). NP-10'un tamamına yakınının giderime uğradığı bu arıtma süresi sonunda toksisitede görülen bu artış, önceki çalışmalardan da bilindiği üzere [18,19] erken parçalanma ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Başlangıçta kaydedilen bu toksisite artışları ile PEG ara ürünleri arasında bir bağlantı kurulamamıştır, zira $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton proseslerinin ilk 30 dakikasının ardından PEG'in tespit edilemeyen seviyelere azaldığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, Farré ve diğerleri tarafından *V. fischeri* kullanılarak yürütülen daha önceki bir çalışmada PEG için 379 mg L^{-1} değerinde yüksek bir EC_{50} değeri bulunmuştur [20]. Gerek $H_2O_2/UV-C$ gerekse foto-Fenton prosesleri için ilk 30 dakikanın sonunda görülen toksisite artışının, aynı arıtma süresi sonunda aldehit ve karboksilik asit konsantrasyonlarında belirlenen artış ile paralel olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3). Formaldehidin, düşük konsantrasyonlarda bile bakteri öldürücü etkisi olduğu [21], karboksilik asitlerin ise *V. fischeri*'ye toksik etki gösterdikleri [22] daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir. Bu nedenle, oluşan aldehit ve karboksilik asitlerin $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton proseslerinin başlangıç aşamasındaki akut toksisite artışına katkıda buldukları ileri sürülebilir. $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton proseslerinin 30-60. dakikaları arasında inhibisyon değerlerinde gözlemlenen düşüşlerin (sırasıyla %10 ve %2'ye) TOK, aldehit ve karboksilik asit konsantrasyonlarındaki önemli azalmalarla eş zamanlı gerçekleştiği tespit edilmiştir. Ancak her iki İOP için, 120 dakikanın ardından inhibisyon değerlerinde yeniden artış görülmüştür ($H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton prosesleri için sırasıyla %24 ve %8'e). $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton proseslerinin sonuna doğru akut toksisitede yeniden görülmeye başlanan bu artış aldehitlerle ilişkilendirilememiştir, zira $H_2O_2/UV-C$ prosesinin 60-120. dakikaları arasında aldehit konsantrasyonu azalmaya devam etmiş, foto-Fenton prosesinde ise aynı zaman aralığında önemli değişim göstermemiştir. Diğer yandan, $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton proseslerinin 60-120. dakikaları arasında kaydedilen akut toksisite artışı ile aynı zaman aralığında karboksilik asit konsantrasyonlarında görülen artış arasında pozitif bir ilişki bulunduğu saptanmıştır. $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton proseslerinin 120. dakikası sonunda ölçülen inhibisyon değerlerine karboksilik asitlerin katkısını daha net ortaya koymak amacıyla, deneyin 120. dakikasında alınan gerçek numunelerle aynı konsantrasyonlarda ($H_2O_2/UV-C$ prosesi için 13 mg L^{-1} formik asit, 14 mg L^{-1} asetik asit ve 1.4 mg L^{-1} okzalik asit; foto-Fenton prosesi için 2.7 mg L^{-1} formik asit ve 14 mg L^{-1} asetik asit) karboksilik asit içeren sentetik numuneler hazırlanarak bu çözeltilerin toksik etkileri belirlenmiştir. Bu destekleyici analizler neticesinde, sentetik numunelerde ölçülen inhibisyon değerlerinin $H_2O_2/UV-C$ prosesi bitiminde alınan numunede belirlenen değer $\%67$ 'sine, foto-Fenton prosesi bitiminde alınan numunede belirlenen değer $\%92$ 'sine karşılık geldiği ortaya konulmuştur. Son bulgular ışığında, $H_2O_2/UV-C$ ve foto-Fenton prosesleri ile 120 dakika arıtmanın ardından tayin edilen akut toksik etkinin esas kaynağının karboksilik asitler olduğu öne sürülebilir.



Şekil 4. NP-10 sulu çözeltisinin H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile arıtımı süresince akut toksisitede görülen değişim. Başlangıç deney koşulları: NP-10 = 100 mg L⁻¹ (150 µM), H₂O₂ = 10 mM, Fe²⁺ = 200 µM, pH = 7 (H₂O₂/UV-C prosesi için) ve pH = 3 (Fenton ve foto-Fenton prosesleri için).

Araştırılan üç arıtma prosesi ekotoksikolojik açıdan genel bir karşılaştırmaya tabi tutulduğunda, 120 dakikalık arıtma sonunda en yüksek inhibisyon değerinin H₂O₂/UV-C prosesinde kaydedildiği görülmüştür. H₂O₂/UV-C prosesi ile 120 dakika arıtmanın ardından tespit edilen inhibisyon değerinin, Fenton reaktifi ile 60 dakika arıtım neticesinde kaydedilen değere eşit olduğu belirlenmiştir. Diğer yandan, 120 dakikalık Fenton arıtımının ardından elde edilen akut toksisitenin (%10 inhibisyon), arıtılmamış NP-10 numunesinde belirlenen akut toksisiteden önemli düzeyde farklılık göstermediği saptanmıştır. Foto-Fenton prosesi ile hem etkili biçimde NP-10 ve TOK giderimleri sağlanmış, hem de bu arıtma prosesi bitiminde akut toksisitenin başlangıçtakiyle benzer seviyede olduğu tespit edilmiştir. Bu nedenle foto-Fenton prosesi, NP-10'un hızlı ve ekotoksikolojik açıdan emniyetli giderimi için H₂O₂/UV-C ve Fenton proseslerine tercih edilebilir.

4. DEĞERLENDİRMELER

Bu deneysel çalışmada NP-10'un H₂O₂/UV-C, Fenton ve foto-Fenton prosesleri ile ileri oksidasyonu süresince değişim gösteren akut toksisitenin ayrışma ürünleriyle bağlantılı olarak incelenmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmadan aşağıdaki sonuçlar çıkarılabilir:

- H₂O₂/UV-C ve foto-Fenton prosesleri ile yaklaşık 40 dakika gibi kısa bir arıtma süresinin ardından NP-10'un tamamı giderilmiş ve 120 dakikalık arıtma sonunda büyük oranda TOK giderimi (sırasıyla %79 ve %69) sağlanmıştır. Diğer yandan, Fenton prosesi ile 120 dakika arıtma sonrasında yalnızca %20 oranında NP-10 ve %10'un altında TOK giderimleri elde edilmiştir.

- 3-8 etilen oksit birimi içeren PEG, aldehitler ve formik, asetik ve okzalik asitler ile temsil edilen karboksilik asitler, araştırılan İOP için ortak NP-10 ayrışma ürünleri olarak tespit edilmiştir. En yüksek ve en düşük aldehit ve karboksilik asit oluşumları sırasıyla H₂O₂/UV-C ve Fenton proseslerinde kaydedilmiştir.

- H_2O_2 /UV-C ve foto-Fenton proseslerinin 60 ve 120. dakikaları arasında akut toksisitede görülen artışın esas kaynağının karboksilik asitler olduğu gösterilmiştir.
- 120 dakika arıtma sonunda belirlenen inhibisyon değerlerinin, H_2O_2 /UV-C > Fenton \approx foto-Fenton sırasını takip ettikleri tespit edilmiştir. 120 dakika H_2O_2 /UV-C arıtımının ardından ölçülen akut toksisitenin, %10'un altında olan başlangıç değerini aştığı, diğer yandan Fenton ve foto-Fenton proseslerinde kaydedilen değerlerin başlangıçtakinden önemli oranda farklılık göstermedikleri saptanmıştır.

Ana madde ve TOK bazında proses performans verileri ile akut toksisite sonuçları birarada değerlendirilecek olursa, foto-Fenton prosesinin başlıbaşına NP-10 giderimi için en uygun İOP olduğu sonucuna varılabilir. 120 dakika H_2O_2 /UV-C arıtımının ardından akut toksisiteye en fazla katkı sağlayan ürünlerinin karboksilik asitler olduğu, diğer yandan karboksilik asitlerin kolay biyoayrışabilir yapıda oldukları dikkate alınarak, H_2O_2 /UV-C prosesi bitiminde bir klasik biyolojik arıtma ünitesi eklenmesi de bir öneri olarak sunulabilir. NP-10 oksidasyon ürünlerinin tanımlanması konusunda ileride gerçekleştirilecek araştırmalarda, bu çalışmada uygulanan analitik yöntemlere ek olarak sıvı kromatografisi-kütle spektrometrisi (LC-MS) tekniğinin de kullanılması kuvvetle tavsiye edilmektedir.

Acknowledgments / Teşekkür

Yazarlar bu çalışmaya destek sağlayan Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK, Proje No: 111Y145) teşekkür eder. Akın Karcı ayrıca çalışmalarını gerçekleştirmek için laboratuvar imkanlarını sunan İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) Çevre Mühendisliği Bölümü'ne kalpten teşekkürü kendisine borç bilir.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Chiu T.Y., Paterakis N., Cartmell E., Scrimshaw, M.D., Lester, J.N., "A critical review of the formation of mono- and dicarboxylated metabolic intermediates of alkylphenol polyethoxylates during wastewater treatment and their environmental significance", *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40, 3, 199-238, 2010.
- [2] David A., Fenet H., Gomez E., "Alkylphenols in marine environments: Distribution monitoring strategies and detection considerations", *Marine Pollution Bulletin*, 58, 7, 953-960, 2009.
- [3] Brand N., Mailhot G., Bolte M., "Degradation photoinduced by Fe(III): Method of alkylphenol ethoxylates removal in water", *Environmental Science and Technology*, 32, 18, 2715-2720, 1998.
- [4] Karahan Ö., Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I., Orhon, D., "Modelling biodegradation of nonylphenol ethoxylate in acclimated and non-acclimated microbial cultures", *Bioresource Technology*, 101, 21, 8058-8066, 2010.
- [5] Arslan-Alaton I., Olmez-Hanci T., Shayin S., " H_2O_2 /UV-C treatment of textile preparation wastewater: Kinetic investigation on alternative combinations of commercial textile preparation auxiliaries", *Environmental Technology*, 33, 13, 1531-1537, 2012.
- [6] Bekbolet M., Çınar Z., Kılıç M., Uyguner, C.S., Minero, C., Pelizzetti, E., "Photocatalytic oxidation of dinitronaphthalenes: Theory and experiment", *Chemosphere*, 75, 8, 1008-1014, 2009.
- [7] Karci A., Arslan-Alaton I., Olmez-Hanci T., Bekbölet, M., "Transformation of 2, 4-dichlorophenol by H_2O_2 /UV-C, Fenton and photo-Fenton processes: Oxidation products and toxicity evolution", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 230, 1, 65-73, 2012.

- [8] Ledakowicz S., Perkowski J., Bulska A., Jamroz, T., Sencio, B., "Ozonation impact on degradation and toxicity of non-ionic surfactants", *Ozone: Science and Engineering*, 27, 6, 437-445, 2005.
- [9] Lenz K., Beck V., Fuerhacker M., "Behaviour of bisphenol A (BPA), 4-nonylphenol (4-NP) and 4-nonylphenol ethoxylates (4-NP1EO, 4-NP2EO) in oxidative water treatment processes", *Water Science and Technology*, 50, 5, 141-147, 2004.
- [10] Rizzo L., "Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment", *Water Research*, 45, 15, 4311-4340, 2011.
- [11] Nicole I., de Laat J., Dore M., Duguet, J.P., Bonnel, C., "Use of UV-radiation in water treatment – Measurement of photonic flux by hydrogen-peroxide actinometry", *Water Research*, 24, 2, 157-168, 1990.
- [12] Nash T., "The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch Reaction", *Biochemical Journal*, 55, 3, 416-421, 1953.
- [13] Wang X., Miao X.-R., Li Z.-M., Deng, W.-L., "Fabrication of microporous hollow silica spheres templated by NP-10 micelles without calcinations", *Applied Surface Science*, 257, 7, 2481-2488, 2011.
- [14] Kong L., Lemley A.T., "Effect of nonionic surfactants on the oxidation of carbaryl by anodic Fenton treatment", *Water Research*, 41, 12, 2794-2802, 2007.
- [15] Castillo M., Peñuela G., Barceló D., "Identification of photocatalytic degradation products of non-ionic polyethoxylated surfactants in wastewaters by solid-phase extraction followed by liquid chromatography-mass spectrometric detection", *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369, 7-8, 620-628, 2001.
- [16] Petrovic M., Gehringer P., Eschweiler H., Barceló, D., "LC-MS-(MS) determination of oxidative degradation products of nonylphenol ethoxylates, carboxylates and nonylphenols in water", *Water Science and Technology*, 50, 5, 227-234, 2004.
- [17] Petrovic M., Gehringer P., Eschweiler H., Barceló, D., "Radiolytic decomposition of multi-class surfactants and their biotransformation products in sewage treatment plant effluents", *Chemosphere*, 66, 1, 114-122, 2007.
- [18] Calza P., Sakkas V.A., Medana C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., Albanis, T., "Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, 67, 3-4, 197-205, 2006.
- [19] Wu Z., Zhou M., "Partial degradation of phenol by advanced electrochemical oxidation process", *Environmental Science and Technology*, 35, 13, 2698-2703, 2001.
- [20] Farré M., García M.-J., Tirapu L., Ginebreda, A., Barceló, D., "Wastewater toxicity screening of non-ionic surfactants by Toxalert[®] and Microtox[®] bioluminescence inhibition assays", *Analytica Chimica Acta*, 427, 2, 181-189, 2001.
- [21] Vighi M., Migliorati S., Monti G.S., "Toxicity on the luminescent bacterium *Vibrio fischeri* (Beijerinck). I: QSAR equation for narcotics and polar narcotics", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 72, 1, 154-161, 2009.
- [22] Pintar A., Besson M., Gallezot P., Gibert, J., Martin, D., "Toxicity to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri* of Kraft bleach plant effluents treated by catalytic wet-air oxidation", *Water Research*, 38, 2, 289-300, 2004.