

**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NONİLFENOL VE NONİLFENOL ETOKSİLATLARIN NİTRİFİKASYON  
PROSESİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Irmak Batı ONAY**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR**

**MART 2018**



**İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**NONİLFENOL VE NONİLFENOL ETOKSİLATLARIN NİTRİFİKASYON  
PROSESİ ÜZERİNE ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Irmak Batı ONAY  
(501141748)**

**Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı**

**Çevre Bilimleri ve Mühendisliği Programı**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR**

**MART 2018**



İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 501141748 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi İrmak Batı ONAY, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "NONİLFENOL VE NONİLFENOL ETOKSİLATLARIN NİTRİFİKASYON PROSESİ ÜZERİNE ETKİLERİ" başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

**Tez Danışmanı :** **Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri :** **Doç. Dr. Didem OKUTMAN TAŞ** .....  
İstanbul Teknik Üniversitesi

**Prof. Dr. Ayşen ERDİNÇLER** .....  
Boğaziçi Üniversitesi

**Teslim Tarihi** : **16 Mart 2018**  
**Savunma Tarihi** : **12 Nisan 2018**





*Aileme,*



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam süresince sabırla ve içtenlikle vermiş olduğu destek için Prof. Dr. Emine ÇOKGÖR'e teşekkürlerimi sunarım.

Desteklerinden dolayı Doç. Dr. Tuğba ÖLMEZ HANCI başta olmak üzere tüm hocalarıma, laboratuvar çalışma arkadaşlarıma, Araş. Gör. İsa IŞIK'a, Araş. Gör. Gökşin ÖZYILDIZ'a, Efe GÜMÜŞLÜ'ye ve ANNEM'e teşekkür ederim.

Mart 2018

Irmak Batı ONAY  
(Çevre Mühendisi)



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER .....	ix
KISALTMALAR .....	xi
TABLO LİSTESİ .....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY .....	xix
<b>1. GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
1.1 Konunun Anlam ve Önemi.....	1
1.2 Amaç Kapsam .....	2
<b>2. NONİLFENOL VE NONİLFENOL ETOKSİLATLAR .....</b>	<b>5</b>
2.1 Nonilfenol Bileşenlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri .....	5
2.2 Nonilfenol Bileşenlerinin Biyolojik Olarak Bozunabilirliği .....	8
2.3 Nonilfenol Bileşenlerinin Doğaya ve İnsan Sağlığına Etkileri .....	9
2.4 Nonilfenol Bileşenlerinin Endüstriyel Kullanımı.....	11
2.5 Nonilfenol Kullanımına Yönelik Yönetmelik ve Kısıtlamalar .....	12
2.6 Yüzeysel ve Yer Altı Sularında NP Değerleri .....	14
2.7 Atıksu Arıtma Tesislerinde NP Konsantrasyonu ve Arıtım Yöntemleri .....	15
2.8 Model Bazlı Simülasyon Yardımıyla NP'nin Aktif Çamur Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi ile İlgili Mevcut Çalışmalar .....	17
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>21</b>
3.1 Reaktör İşletimi .....	21
3.2 Analiz Yöntemleri .....	22
3.3 Respirometrik Analiz.....	23
<b>4. DENEYSEL MODELLEME ÇALIŞMALARININ SONUÇLARI .....</b>	<b>25</b>
4.1 Deneysel Çalışmalar .....	25
4.2 Modelleme Çalışmaları .....	31
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>35</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>37</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>41</b>



## **KISALTMALAR**

**AKM** : Askıda Katı Madde

**AKR** : Ardışık Kesikli Reaktör

**APEO** : Alkalifenol Etoksilat

**çKOİ** : Çözünmüş Kimyasal Oksijen İhtiyacı

**F/M** : Besin/Mikroorganizma oranı

**HPLC** : Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi

**KOİ** : Kimyasal Oksijen İhtiyacı

**NP** : Nonilfenol

**NP1EC** : Nonilfenoksi Asetik Asit

**NP2EC** : Nonilfenoksi Etoksi Asetik Asit

**NP1EO** : Nonilfenol Monoetoksilat

**NP2EO** : Nonilfenol Dietoksilat

**NPEO** : Nonilfenol Etoksilat

**NPnEO** : Nonilfenol Polietoksilat

**OTH** : Oksijen Tüketim Hızı

**TKN**: Toplam Kjeldahl Nitrojen

**UAKM** : Uçucu Askıda Katı Madde



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> NP Bileşenlerinin Endüstriyel Kullanımı .....	<b>11</b>
<b>Tablo 2.2:</b> Nonilfenol ve Nonilfenol Etoksilatların Kısıtlaması ve İçinde Kullanılan Ürünler .....	<b>13</b>
<b>Tablo 3.1:</b> Sentetik Pepton Karışımı Çözeltisi .....	<b>21</b>
<b>Tablo 3.2:</b> Pepton Karışımının KOİ ve Azot İçeriği .....	<b>22</b>
<b>Tablo 3.3:</b> HPLC Cihazı Koşulları .....	<b>23</b>
<b>Tablo 4.1:</b> Ardışık Kesikli Sistemlerde Performans Değerlendirilmesi.....	<b>25</b>
<b>Tablo 4.2:</b> Respirometrik Deneylelerin Koşulları.....	<b>26</b>
<b>Tablo 4.3:</b> Kütle Hesapları .....	<b>30</b>
<b>Tablo 4.4:</b> Elde Edilen Kinetik ve Stokiyometrik Katsayılar .....	<b>33</b>
<b>Tablo 4.5:</b> 20 Günlük Aerobik Stabilizasyon Deneyi Ölçümleri .....	<b>34</b>



## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Nonilfenol (NP) genel yapısı.....	6
Şekil 2.2: Nonilfenole bağlı kimyasal yapılar .....	7
Şekil 2.3: Nonilfenol etoksilatların aerobik ve anaerobik koşullarda nonilfenole dönüşümü .....	9
Şekil 2.4: 17-β-estradiol ve 4-nonilfenol arasındaki yapısal benzerlik .....	10
Şekil 2.5: Sentetik Besin-NPEO Karışımli Sistemler İçin Matris Modeli.....	19
Şekil 4.1: Ardışık kesikli sistemdeki AKM ve UAKM değişimleri.....	26
Şekil 4.2: OTH Profilleri (SET1).....	27
Şekil 4.3: OTH Profilleri (SET 2.1).....	27
Şekil 4.4: OTH Profilleri (SET 2.2).....	27
Şekil 4.5: OTH Profilleri (SET 2.3).....	28
Şekil 4.6: OTH Profilleri (SET 2.4 ve 2.5) .....	28
Şekil 4.7: OTH Profilleri (SET 2.1, SET 2.3 ve SET 2.4).....	29
Şekil 4.8: OTH Profilleri (SET 3).....	29
Şekil 4.9: SET 1 için modelleme sonuçları .....	31
Şekil 4.10: SET 3 için modelleme sonuçları .....	32
Şekil 4.11: AKM ve UAKM zamana göre değişim.....	34



## NONİLFENOL VE NONİLFENOL ETOKSİLATLARIN NİTRİFİKASYON PROSESİ ÜZERİNE ETKİLERİ

### ÖZET

Nonilfenol, kimyasal yapısı dolayısı ile alkalifenol grubuna dahil olan non-iyonik yüzey aktif maddeler sınıfına girmektedir. Tekstil başta olmak üzere, kağıt, boya ve temizlik endüstrisinde kullanılan nonilfenol, endüstriyel atıksulara karışmaktadır. Evsel kullanıma uygun deterjanlarda da sık sık kullanıldığından evsel atıksu tesislerine de giriş yapmaktadır.

Nonilfenolün doğaya karıştıktan sonra deniz canlılarına, doğrudan veya dolaylı olarak insanlara olumsuz etkileri bıraktığı bilinmektedir. Östrojen hormonuna benzerliği sebebi ile vücuda alındıktan sonra; dişi ve erkek bireylerde hormonal problemlere yol açmaktadır. Nonilfenolün doğaya ve insana etkileri tespit edilmeye başladıktan sonra nonilfenol bileşenlerinin endüstride kullanımı ve deşarjına yönelik yönetmelik ve kısıtlamalar getirilmiştir.

Endüstriyel ve evsel kullanımdan sonra atıksu arıtma tesislerine giriş yapan nonilfenol bileşenleri, aerobik ve anaerobik koşullarda biyolojik bozunmaya uğrar. Nonilfenol etoksilat kimyasalından, etoksilat yapı kopar ve ayrışamayan nonilfenol ortaya çıkar. Hidrofobik özelliği artan nonilfenol, çamura absorbe edilir. Arıtma tesislerinden çıkan ve tarım vb. alanlarda kullanılan çamur; insan ve doğal hayata tehlike arz etmektedir.

Nonilfenolün yalnızca deşarj edildiği bölgeye değil; atıksu arıtma tesisi içinde de bir çok probleme yol açtığı bilinmektedir. Giriş yaptığı arıtma tesisinde inhibisyon etkisi göstererek; nitrifikasyonu ve arıtım verimini olumsuz yönde etkileyebileceği düşünülmektedir. Yapılan bu çalışmada da, nonilfenol bileşenlerinin karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesine etkisi araştırılmış ve yapılan respirometrik deneylerden elde edilen veriler modelleme için kullanılmıştır.

400 mg KOİ/L sentetik besin (pepton) ile beslenen aktif çamur sistemi doldur boşalt olarak işletilmiştir. Çamur yaşı 10 gün olarak belirlenen reaktörün sıcaklığı  $24\pm 1^{\circ}\text{C}$  olarak sabitlenmiştir. Aklime edilen çamur ile respirometrik deneyler yapılmış ve AKM, UAKM,  $\text{çKOİ}$ , pH, Nitrit-N, Nitrat-N numuneleri alınmıştır. 4 ay boyunca aklime amaçlı olarak işletilen sistem kararlı haldeyken 2000 mg AKM/L ve 1245 mg UAKM/L olduğu tespit edilmiştir. Çıkış  $\text{çKOİ}$ 'si 57 mg KOİ/L olarak ölçülmüş ve %86 verimle işletilmiştir.

Pepton ile aklime edilen sistem; daha sonra 400 mg KOİ/L pepton ve 400 mg KOİ/L NP bileşeni (NPEO) ile beslenmeye başlamış ve çamur aklime edilmiştir. İlk 6 ay boyunca AKM konsantrasyonunda düşüş gözlemlenmiş ve 6 ayın sonunda sistem kararlı hal almıştır. Bu süreç boyunca respirometrik deneyler yapılmıştır.

2 yıl boyunca pepton ve NPEO karışımı ile beslenerek işletilmeye devam eden reaktörden alınan çamur ile respirometrik deneyler yapılmış ve NP bileşenlerinin nitrifikasyona etkisi incelenmiştir. Yapılan respirometrik deneylerde AKM, UAKM, çKOİ, pH, Nitrit-N, Nitrat-N ve NP numuneleri alınmış ve gerekli ölçümler yapılmıştır. Kararlı hal sonrasında sistem, 2400 mg AKM/L ve 1635 mg UAKM/L olarak ölçülmüştür. Çıkış çKOİ'si 162 mg KOİ/L olarak tespit edilmiş ve sistem verimi %80 olarak belirlenmiştir.

2,5 yıl sonunda aktif çamur siseminin aerobik stabilizasyonu incelenmiş ve 20 gün boyunca AKM, UAKM, çKOİ, pH, Nitrit-N, Nitrat-N ve NP numuneleri alınıp gerekli ölçümler yapılmıştır. 20 günlük havalı stabilizasyon çalışmasında %36 AKM ve %54 UAKM giderim verimi elde edilmiştir.

Yapılan deneylerin sonucu olarak NP bileşenlerinin nitrifikasyona herhangi bir olumsuz etkisi olmadığı tespit edilmiştir.



## **EFFECTS OF NONYLPHENOL AND NONYLPHENOL ETHOXYLATES ON NITRIFICATION PROCESS**

### **SUMMARY**

Growth of the population causes increasing of consumption. To supply the demands, industries try to find solution such as producing with lower production cost. Surface active agent, surfactant, are the one the agents that can be produced with lower cost. Especially, they are preferred in cleaning industry.

Surfactants are divided by four groups: anionic, cationic, nonionic and amphoteric (both anionic and cationic). Nonionic surfacants are used in different types of industries such as cleaning, textile, paper and pulp, personal care etc. Best known nonionic surfactant is nonylphenol (NP). NP is commonly used in cleaning agents such as detergants.

Nonylphenol is defined as a member of alkylphenol group in terms of chemical structure. It has alkyl chain and phenol structure. Alkyl chain is the hydrophobic part and the phenol structure is the hydrophilic part of the NP. NP cannot be biodegraded and disposed entirely after usage. Therefore, when they are discharged into the water body, they may be harmful for aquatic life and humans. Industries use NP components as nonylphenol polyethoxylate (NPnEO). NPnEO can be formed as NP2EO and NP1EO in aerobic and anaerobic environment. Its ethoxylate chain is getting smaller and it turns into NP, which is most hydrophobic type of nonylphenol components. When NP components get into wastewater treatment plant, NP is absorbed by the sludge.

Chemical formula of the NP is  $C_{15}H_{24}O$ . Molecular weight is 220 g/mole. Its melting point is  $-10^{\circ}C$  and boiling point is  $304^{\circ}C$ . At standard conditions, NP is liquid with high viscosity and yellowish white color.

Chemical structure of NP looks like estrogen hormone. Because of its characteristic structure, when it is taken up by the animals or people; body percieves NP as estrogen hormone. It may cause hormonal disease such as infertility and accumulation of toxicity while pregnancy.

By considering side effects of NP components, governments and agencies introduce some restrictions for usage and discharge of NP components. NP is in the endocrine disruptors list which is prepared by USEPA. REACH prepared by European Parliment and Council classify NP as dangerous chemical. European sludge directive limit the concentration of NP in the wastewater treatment plant sludge. NP should be below the 50 mg/kg in the sludge.

Concentration of NP components in surface water can change according to countries and seasons. Surface water bodies in asian countries such as Korea, China, Thailand, Vietman has higher NP concentration compared to European countries. Generally,

NP concentration is higher in summer months because of the increasing of usage shampoo and detergents. NP components concentrations are very low in ground water.

NP may not only harmful for environment, but also inhibitor for wastewater treatment plants. There are different techniques using treatment of NP component, such as ozonation, coagulation, granular activated carbon, aerobic and anaerobic treatment etc. In these study, active sludge system is applied to obtain effect of nonylphenol compounds on carbon removal and nitrification process.

2 reactor is prepared for activated sludge system with 6 L volume each. Each reactor is operated as sequencing batch reactor. Sludge age is set as 10 days and temperature is kept at  $24 \pm 1^\circ\text{C}$ . First, for acclimation activated sludge is fed with peptone solution which is readily biodegradable. Peptone solution is 400 mg COD/L. Macro and micro nutrients are added into the reactors also. After 4 months, acclimation is done and steady state conditions is reached. In this state, TSS concentration is 2000 mg/L and VSS concentration is 1245 mg/L. Effluent sCOD is measured as 57 mg/L. That means the removal efficiency of system is 86%. After steady state condition, respirometric experiment is done. In the experiment, after reaching the stable endogenous respiration level; peptone is fed to the system and oxygen uptake rate is measured. During measurement, TSS, VSS, sCOD, pH, Nitrite-N and Nitrate-N samples are taken at specific times from the experiment reactor.

After the acclimation of activated sludge, NP component (as NP10EO) is added into the system with peptone feeding. NP10EO has 660 g/mole molecular weight with  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$  molecular formula. The COD concentration of peptone 400 mg/L and the COD concentration of NPEO is 400 mg/L. After adding NPEO, TSS concentration decreases for a while. At this period, respirometric experiments are done. As same as the first experiment, after endogenous decay is stable, peptone solution is added into the system with NPEO solution. While the oxygen uptake rate is measuring by the respirometer; TSS, VSS, pH, sCOD, Nitrite-N, Nitrate-N and NPEO samples are taken at specific times. To determine the nitrification process, in some of the respirometric experiments nitrification inhibitor is added into the system.

After 6 months, system is acclimated by peptone and NPEO. System is operated approximately 2.5 years and respirometric experiments are done. After stable condition is reached, some measurements are done with the samples taken from the reactors. At that time, TSS concentration is 2400 mg/L, VSS concentration is 1635 mg/L. Effluent soluble COD concentration is 162 mg/L which means the removal efficiency is 80%. After endogenous state, peptone and NPEO is added into the system and the oxygen uptake rate is measured by the respirometric equipment. As same as previously experiments, during this respirometric experiment, TSS, VSS, pH, sCOD, Nitrite-N, Nitrate-N and NPEO samples are taken at specific times.

Last step of the study is aerobic stabilization process. System feeding is stopped and 2 reactors are combined. Total suspended solid concentration is measured as 8320 mg/L after combination. During 20 days, system is aerated and TSS, VSS, pH, sCOD, and NPEO samples are taken and measured each day. At the end of the stabilization process, TSS removal efficiency is 36% and VSS removal efficiency is 54%.

The data taken from the respirometric experiments are used for modelling. For each experiments (only peptone feeding and pepton/NPEO feeding) peptone solution has heterotrophic growth rate ( $\hat{\mu}_H$ ) is  $7.2 \text{ day}^{-1}$  and half saturation constant is 20

mgCOD/L. Hydrolising rate of the nonylphenol ethoxylate is high ( $2.1 \text{ day}^{-1}$ ). Yield for NPEO is  $0.5 \text{ mg cellCOD/mg COD}$ .

This study aims that the obtain of effects of nonylphenol compounds on nitrification process in a activated sludge system. The increase of usage of nonylphenol, may cause some problems for environmental and people. Side effects of the nonylphenol is being researched and restrictions are applied for usage and discharge of NP compounds. However, the side effects of the nonylphenol compound on the wastewater treatment plant operations are not well known. With this study, the inhibition effect of the nonylphenol compound is not viewed.





# 1. GİRİŞ

## 1.1 Konunun Anlam ve Önemi

Artan kentleşme ve endüstrileşme ile birlikte, kullanılan kimyasallar da talebe göre artmaktadır. Nüfus artışıyla orantılı olarak üretim maliyetleri düşürülerek, ürünlerin ekonomik olarak geniş kitlelerce kullanılması hedeflenmektedir. Ancak bu ürünlerin kullanım sonrası bertarafı bir çok probleme yol açmaktadır. Doğrudan ya da dolaylı olarak atıksu arıtma tesislerine giren kimyasallar; tesis içinde prosesi etkilemektedir. Tesis içinde arıtılmayan ya da yan ürün olarak ortaya çıkan kimyasallar; deşarj edildikleri bölgelerde doğaya ve insan sağlığına tehdit unsuru haline gelmektedir. Bu sebepten dolayı; endüstriyel atıkların arıtımıyla ilgili bir çok çalışma yapılmaktadır.

Yukarıda bahsedilen kimyasalların başında surfaktanlar bulunmaktadır. Yüzey aktif madde olarak tanımlanan surfaktanlar, deterjan, şampuan, kişisel bakım ürünlerinin yanı sıra; kağıt, tekstil, boya sanayilerinde de kullanılan maddelerdir. Yapay bir kimyasal olan nonilfenol (NP) bir çok endüstride kullanılan bu surfaktanların başında gelir. Maliyetinin az olması sebebiyle diğer surfaktanlara oranla daha çok tercih edilen nonilfenol, kullanım sonrası evsel ve endüstriyel atıksulara karışmakta; oradan da bozunarak çamura absorbe edilmektedir. Bozunamayan NP bileşenleri ise deşarj suyu ile birlikte göl ve nehirlere karışmaktadır. Atıksu içindeki NP bileşenleri, aerobik ve/veya anaerobik ortamlarda biyolojik olarak kısmen bozunabilir; ancak tamamen giderilemez. Bu sebeple, doğrudan ya da dolaylı olarak doğaya ve insan kullanımına tekrar geri dönmesi kaçınılmazdır. Nonilfenol bileşenlerinin insan sağlığına ve su canlılarına olan etkisi yapılan çalışmalarca kanıtlanmıştır. Zenösterojen (yapay östrojen) yapısı sebebi ile bir çok canlının üreme sisteminde yan etkilere sebebiyet vermektedir. Bu nedenle NP bileşenleri yüzey suları için tehlikeli maddeler listesine girmiş ve Türkiye de dahil olmak üzere bir çok ülkede deşarj suyundaki NP konsantrasyonları ile ilgili yönetmelikler düzenlenmiştir.

Nonilfenolün yan etkileri göz önünde bulundurulduğunda; NP bileşenlerinin atıksu arıtma tesislerinin giriş ve çıkış atıksuyunda, çökeltme tanklarındaki çamurda,

arıtma tesisinin diğer ünitelerinde incelenmesi bilim alanında önemli bir yer edinmiştir. Yapılan çalışmalar; NP'nin yalnızca sağlıkla ilgili önem arz etmediğini; aynı zamanda içinde bulunduğu atıksu arıtma tesislerinde de inhibisyon etkisine sebep olduğunu göstermektedir. Arıtma tesislerinde; nonilfenolün karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesini inhibe etmesi sebebi ile; işletim koşulları optimize edilememekte ve yeterli arıtma verimi sağlanamadığı düşünülmektedir.

Bu çalışmada; nonilfenolün aktif çamur tesislerinde karbon giderimi ve nitrifikasyon prosesleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Çamur yaşı 10 gün olan doldur boşalt olarak işletilen aerobik sistemlere nonilfenolün sürekli olarak uzun zaman periyodunda beslenmiş ve nonilfenolün sistem üzerine olası kronik etkilerini belirlemede respirometrik teknik olan oksijen tüketim hızı ölçümlerinden faydalanılmıştır.

## **1.2 Amaç Kapsam**

Surfaktanların evsel ve endüstriyel amaçla kullanımının yaygınlaşmasıyla birlikte; bertarafı ve arıtma tesislerindeki akıbeti ile ilgili çalışmalar da artmaktadır. Surfaktanların tesis içindeki inhibisyon etkilerinin ve hangi biyokimyasal değişimlere uğradığını gözlemleyebilmek için bu çalışmalar büyük önem taşımaktadır. Aktif çamur içinde nitrifikasyon prosesine etkisini belirlemek için başlatılan bu çalışmada; NP bileşenlerinin aerobik ortamlarda bozunabilirliği de tez konusunun temelini oluşturmaktadır.

Kurulan laboratuvar ölçekli reaktör, NP'nin akıbetinin kontrolünü kolaylaştırmak için giriş KOİ'si sabit tutulmuş ve sentetik besin kullanılmıştır. Çamur yaşı 10 gün olarak belirlenen reaktörün sıcaklığı ise  $24\pm 1^{\circ}\text{C}$  olarak sabitlenmiştir. Aklimasyon tamamlandıktan sonra nitrifikasyon inhibitörü eklenen ve eklenmeden yapılan respirometrik deneylerde elde edilen oksijen tüketim hızı verileri yardımıyla, NP bileşenlerinin kronik etkisini belirlemek amacıyla modelleme çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler esnasında belirlenen zamanlarda AKM, UAKM, çKOİ, pH, Nitrit-N, Nitrat-N ve NP numuneleri alınıp, ölçümleri yapılmıştır.

Çalışmanın son adımında işletilen sistemin atık çamurunun aerobik stabilizasyonu araştırılmıştır. Aerobik stabilizasyon çalışmasında 20 gün boyunca reaktörden AKM, UAKM, çKOİ, pH, Nitrit-N, Nitrat-N ve NP numuneleri alınıp, ölçümleri yapılmıştır.

Atıksu arıtma tesislerinde nonilfenolün karbon ve nitrifikasyon proseslerine olası kronik etkilerinin belirlenmesi için konvansiyonel parametreler, NP ve oksijen tüketim hızı verileri yardımıyla modelleme çalışması gerçekleştirilmiş ve ilgili kinetik ve stokiometrik parametreler elde edilmiştir.





## 2. NONİLFENOL VE NONİLFENOL ETOKSİLAT

Kentleşme ve endüstriyel üretimin yaygınlaşması ile beraber; su kalite kontrolü ve kimyasal kirleticiler bilim dünyasında önemli yer tutmaya başlamıştır. Tekstil, kağıt ve temizlik endüstrisi başta olmak üzere bir çok alanda yaygın olarak kullanılan nonilfenol (NP)'ün bertarafı ve atıksu içindeki akıbeti ile ilgili bir çok çalışma yapılmaktadır. Sıklıkla deterjanlarda bulunan bu bileşen; kimyasal yapısı sebebi ile canlı hayatına olumsuz etkiler yaratmaktadır. Olumsuz etkilerin en aza indirilmesi ve nonilfenolün yapısının daha iyi anlaşılması için yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Nonilfenol polietoksilatlar (NPnEO), surfaktan veya yüzey aktif madde olarak adlandırılan kimyasal sınıfına girmektedir. Yüzey aktif maddeler, içinde çözündüğü sıvının yüzey veya arayüzey özelliğini değiştirebilen maddelerdir. Yüzey aktif maddeler katyonik, anyonik, iyonik olmayan (noniyonik) ve zwitteriyonik (ya da amfoterik; hem anyonik, hem katyonik olabilen) olmak üzere dört farklı gruptan oluşmaktadır. Nonilfenol, noniyonik surfaktan grubuna dahildir. Surfaktanlar, başta deterjanlar olmak üzere, temizlik maddelerinde sıklıkla kullanılır (Tüfekçi, 2010). Kimyasal yapı olarak alkalifenol etoksilat (APEO) grubuna giren nonilfenol polietoksilatlar (NPnEO), en yaygın kullanılan APEO'ların başında gelir (Araujo ve diğ., 2017).

NPEO'lar, üretim maliyetinin ucuz olması nedeniyle deterjanlar ve benzer temizlik ürünleri başta olmak üzere; boya, tarım, tekstil, kağıt endüstrilerinde tercih edilmektedir. Evsel ve endüstriyel kullanım sonrası, çevreye ve atıksu arıtma tesislerine doğrudan ve/veya dolaylı olarak giriş yapmaktadır (Ekdal, 2013).

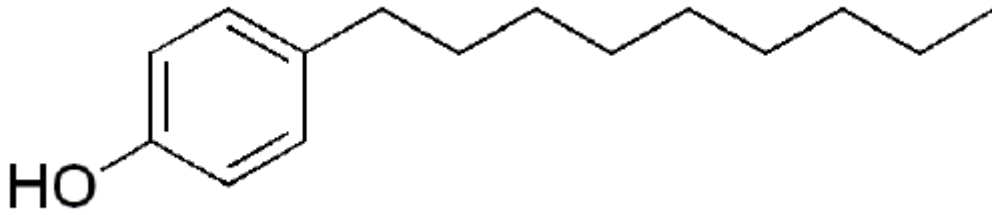
### 2.1 Nonilfenol Bileşenlerinin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Kimyasal olarak sınıflandırıldığında alkalifenol etoksilat (APEO) grubuna dahil olan nonilfenol; endüstriyel amaçla üretilmiş bir bileşendir. Endüstri ürünlerinde ve endüstriyel proseslerde kullanım için nonilfenol polietoksilat (NPnEO) formu tercih

edilmektedir. Kullanım sonrası atıksu arıtma tesislerine giriş yapan nonilfenol bileşenleri, bozunarak değişime uğramaktadır. Tamamen arıtılamaz olduğundan, çıkış suyu ile birlikte deşarj edilmekte veya çöktürülmüş çamura absorbe edilerek birikme yapmaktadır.

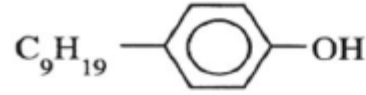
Nonilfenol, nonilfenol polietoksilatların (NPnEO) anaerobik ortamda bozunması sonucu meydana gelir. Eşit miktarlarda bulunan NPnEO'ların, anaerobik ortamda, aerobik ortamla karşılaştırıldığında 4 ila 8 kat daha fazla NP'ye dönüştüğü bildirilmiştir (Araujo ve diğ., 2017).

Kimyasal olarak nonilfenol (NP), fenol molekülü ile düz veya dallanmış yapıdaki alkali zincirinin birleşiminden oluşur (Şekil 2.1). NP bileşenleri, alkali zincirin yapısına bağlı olarak farklı izomer formlarında bulunabilir (Şekil 2.2).



Şekil 2.1: Nonilfenol (NP) genel yapısı (Ahmad, 2012)

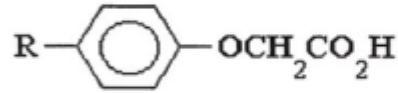
Noniyonik surfaktan grubunda olan nonilfenolün alkali zinciri hidrofobik kuyruk olarak adlandırılırken; fenol molekülüne ise hidrofilik baş olarak adlandırılmaktadır. Hidrofilik fenol baş, çözeltiliye doğru yönelim gösterirken; hidrofobik alkali zinciri ise çözeltiden ayrılma eğilimi göstermektedir. Bu çift yönlü eğilim; çözeltilinin ara yüzeylerinde absorbe edilmelerini sağlamaktadır. Kısaca; nonilfenol etoksilat molekülleri, alkali zincir kısımlarından ara yüzeylerde absorbe edilirken; fenol kısımlarından çözeltili içinde absorbe edildiği bildirilmiştir. Bu sebeple; su molekülleri arasındaki çekim kuvveti azalmakta ve çözeltili yüzey gerilimi düşmektedir (Tüfekçi, 2010).



4-Nonilfenol (NP)



Nonilfenol Etoksilat (NPEO)



Nonilfenoksi Asetik Asit (NP1EC)



Nonilfenoksi Etoksi Asetik Asit (NP2EC)

**Şekil 2.2:** Nonilfenole bağlı kimyasal yapılar (Ahmad, 2012)

Nonilfenolün, NP halindeki moleküler formülü C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O'dur. Moleküler ağırlığı 220 g/mol'dür. Çevre koşullarında, yoğun ve suda zor çözünebilen sıvı bir yapıya sahiptir. İçinde çözünebildiği organik çözeltiler; asetonitril ve metanoldür. Erime noktası -10 °C, kaynama noktası 304 °C'dir. Yoğunluğu 20 °C'de 0,6 g/L, buhar basıncı ise 1,33 Pa'dır. Sıvı çözelti içinde zayıf asit özelliği gösterir (pK<sub>A</sub>=10,7) (Araujo ve diğ., 2017).

Nonilfenol etoksilatlar (NPEO), nonilfenol ve etilen oksitlerin birleşimidir. Ticari amaçlar için kullanılan NPEO'ların etoksilat mol sayısı 4 ile 80 arasında değiştiği

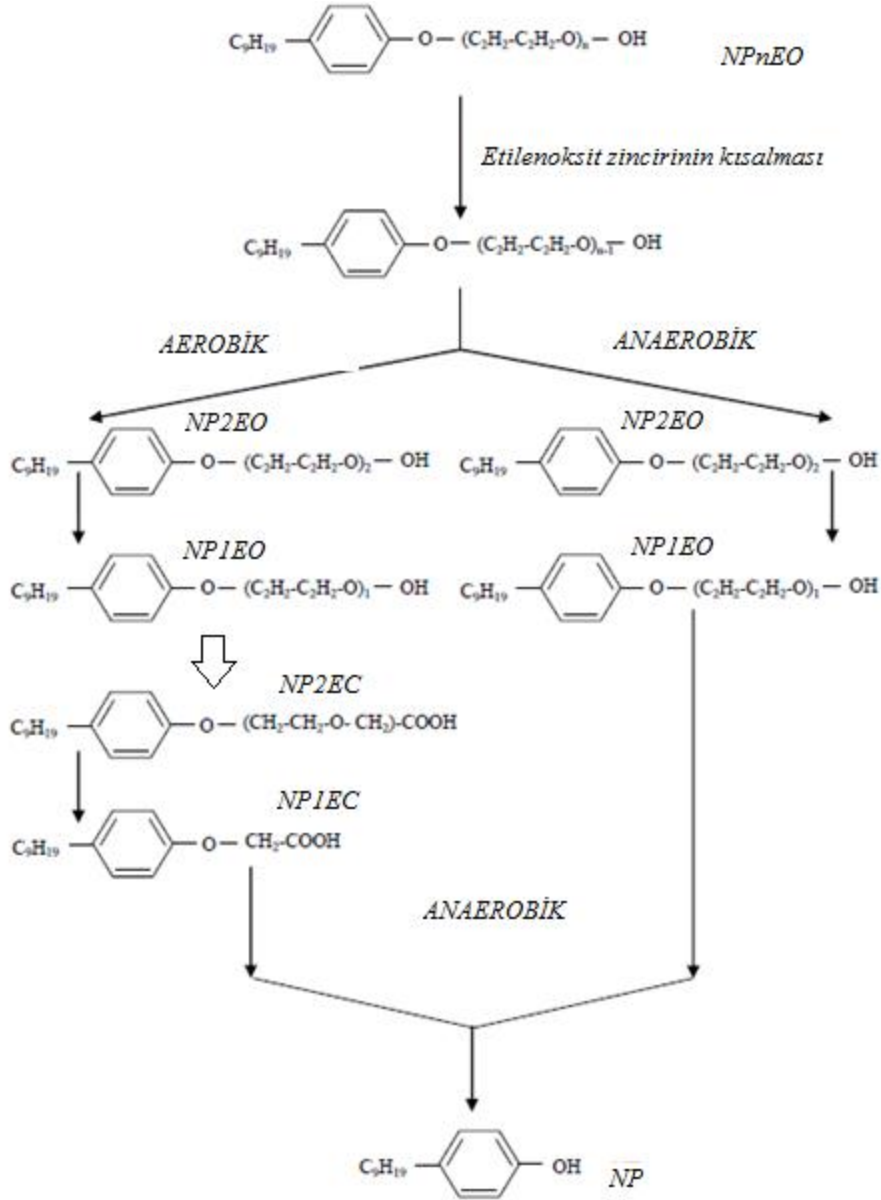
bildirilmiştir (NPE4-NPE80) (SUBSPORT, 2013). Moleküler ağırlık arttıkça; etoksilat zincirinin uzunluğuna bağlı olarak NPnEO'ların suda çözünürlüğünün arttığı bildirilmiştir (Karakas, 2014).

## **2.2 Nonilfenol Bileşenlerinin Biyolojik Olarak Bozunabilirliği**

Nonilfenolün kullanıma uygun ve arıtma tesisine giriş yapan hali, aerobik ve anaerobik ortamlarda bozunabilen nonilfenol etoksilatlarıdır. Nonilfenol yapısına bağlı etoksilat grubunun sayısına göre, bozunabilirlik ters orantılı olarak artar veya azalır. Aerobik ve anaerobik ortamlarda nonilfenol polietoksilat (NPnEO) bileşenleri sırasıyla nonilfenol dietoksilar (NP2EO) ve nonilfenol monoetoksilat (NP1EO) ana ürünlerine dönüşür. İleri aşamalarda NP1EO bileşeninin bozunması sonucu NP ürün olarak ortaya çıkar. Ancak aerobik ortamlarda bu durum direkt olarak gözlemlenemez. İyi havalandırılmış ortamda bulunan NP1EO, ara ürün olarak nonilfenoksi etoksi asetik asit (NP2EC), ardından nonilfenoksi asetik asit (NP1EC)'e dönüşür. Ancak NP gözlemlenebilmesi için; bu ürünlerin tekrar anaerobik ortamda bulunması gerektiği bildirilmiştir (Şekil 2.3) (Ömeroğlu ve diğ., 2014).

NPnEO'ların izomer yapısı incelendiğinde; etoksilar zinciri sayısı arttıkça biyolojik bozunabilirliğinde azalma olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneylerde NP<sub>36</sub>, NP<sub>111</sub>, NP<sub>170</sub>, NP<sub>194</sub> bileşenleri incelenmiş ve sırasıyla %75,4, %42,9, %40,7, %36,2 oranında bozunma olduğu bildirilmiştir (Hao ve diğ., 2009, Lu ve diğ., 2015).

NPnEO'ların bozunabilirliğinin, sahip olduğu etoksilar zinciri sayısının yanısıra sıcaklık ile de değişkenlik gösterebileceği bildirilmiştir. NPnEO'ların 22,5°C ve 13°C'lerdeki durumu karşılaştırıldığında; 25°C'de, 13°C'ye oranla 2 ile 10 kat arası daha fazla bozunabilirlik tespit edildiği bildirilmiştir. Bu bozunmanın son ürünü NP olduğu ve çamur tarafından absorbe edildiği belirtilmiştir (Soares ve diğ., 2008). Absorbasyonun sebebi olarak; NPnEO'dan NP'ye dönüşüm arttıkça, hidrofobik özelliğin artması ve çözünürlüğün azalması olduğu bildirilmiştir. (Gejlsbjerg ve diğ., 2003).

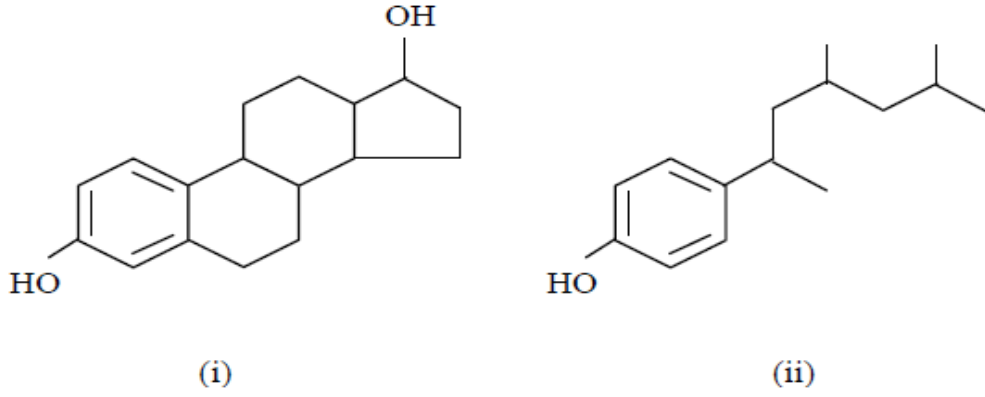


**Şekil 2.3:** Nonylfenol etoksilatların aerobik ve anaerobik koşullarda nonilfenole dönüşümü (Ömeroğlu ve diğ., 2014)

### 2.3 Nonylfenol Bileşenlerinin Doğaya ve İnsan Sağlığına Etkileri

Uzun yıllar endokrin sistemini etkileyen kimyasalların, insan ve doğaya olan yan etkileri incelenmiştir. Birleşmiş Milletler Çevre Koruma Ajansı (US Environmental Protection Agency, USEPA), endokrin bozucu olarak adlandırılan kimyasalları, “üreme ve gelişmeden sorumlu olan doğal hormonların; sentezini, salgılanmasını, taşınmasını ve metabolik faaliyetlerini ortadan kaldıran veya bozan maddeler” olarak tanımlar (USEPA, 1998). Nonylfenol , östrojen hormonuna olan yapısal benzerliği

sebebi ile (Şekil 2.4) zenöstrojen (yapay östrojen) ismini alır ve vücuda alındığında doğal olarak hormonun salgılanmasını engeller. Bu sebeple; nonilfenol, endokrin bozucu maddeler listesinde üst sıralarda yer almaktadır (EPA,2002).



**Şekil 2.4:** (i) 17- $\beta$ -estradiol ve (ii) 4-nonilfenol arasındaki yapısal benzerlik (Warhaust, 1995)

Östrojen hormonuna benzerliğinden dolayı, nonilfenolün hayvanlar üzerindeki etkisi ile ilgili bir çok araştırma yapılmıştır. Sıçanlar üzerinde yapılan deneylerde; NP bileşenlerine maruz kalan erkek sıçanların sprem yoğunluğunda ve sayısında düşüş görüldüğü bildirilmiştir. Dişi sıçanlarda ise anneden yavrularına kimyasalın aktarıldığı ve doğan bebeklerde NP bileşeni birikmesinin olduğu bildirilmiştir (DOW Kimya, 2015).

Endokrin bozucu maddelerin sudaki organizmalar üzerindeki etkilerini belirlemek için; alg, bakteri, suda yaşayan omurgasızlar, zooplankton ve balıklar üzerinde yapılan ekotoksikite testlerinin baz alındığı bildirilmiştir. Bu testlerde, toksisitenin yanısıra; biyokimyasal ve fiziksel etkilerin de incelendiği belirtilmiştir (Araujo, 2017). NP bileşenleri için, toksisite riskinin etoksilasyon derecesine bağlı olarak arttığı bildirilmiştir. 2010 yılında NPEO'ya bağlı balık ölümleri incelendiğinde; NP'nin minimum toksik konsantrasyonunun 1,4 mg/L, NP1EO'nun 3 mg/L, NP(6,4)EO'nun 5,4 mg/L, NP9EO'nun 12 mg/L olarak ölçüldüğü bildirilmiştir (EPA, 2010).

Hayvanlarda olduğu gibi; NP ve NPEO türevlerinin insan üreme sistemi üzerinde de olumsuz etkiye sahip olduğu bildirilmiştir. NP bileşenlerine maruz kalan kadın

bireylerde vajinal enfeksiyon gözlemlendiği belirtilmiştir. Bunun yanısıra direkt olmasa da göğüs kanserini tetikleyen etkenlerden biri olduğu da düşünülmektedir. Erkek bireylerde ise vücuttaki nonilfenol birikiminin östrojen fazlalığına sebep olmasından dolayı; NP bileşenlerinin hormonal bozukluklara sebebiyet verdiği bildirilmektedir (EPA, 2002; DOW Kimya, 2015).

Kirliliği Önleme ve Toksik Ofisi'nin (The Office of Pollution Prevention and Toxics, OPPT) yaptığı araştırmalara göre; NP'nin akut (oral ve dermal) yollarla alındığında toksisitesinin düşük derecede olduğu; ancak göz ve deride aşındırıcı ve irite edici yan etkiler bırakabileceği bildirilmiştir (EPA, 2009).

#### 2.4 Nonilfenol Bileşenlerinin Endüstriyel Kullanımı

Nonilfenol bileşenleri, endüstriyel alanda sıklıkla kullanılan bir kimyasaldır. NPEO olarak endüstriyel yıkamada, tekstil ve kağıt üretiminde, boya ve reçine endüstrisinde ve tarımsal ilaçlamada tercih edilmektedir. Bu sektörlerin dışında, evsel kullanıma uygun deterjanlarda, cilt kremi, deodorant, şampuan gibi kişisel bakım ürünlerinde ve yiyeceklerin paketlenmesinde de kullanılmakta olduğu bildirilmiştir (Hoponick, 2005).

Tablo 2.1'te, NPEO'nun genel endüstriyel kullanımı ve NP olarak kullanım yüzdeleri gösterilmiştir (Groshart, 2001).

**Tablo 2.1:** NP bileşenlerinin endüstriyel kullanımı (CEFIC, 1996)

Endüstriyel kullanım (AB, 1994)	NPE (ton/yıl)	NP (ton/yıl)	%
Tarım endüstrisi	4900	1750	7,9
Kimya endüstrisi (sentezleme)	4600	1650	7,4
Elektrik elektronik mühendisliği	100	30	0,2
Temizlik sektörü	22700	8770	36,7
Deri endüstrisi	6300	2450	10,2
Metal rafine ve prosesi	100	30	0,2
Mineral yağ ve yakıt endüstrisi	100	30	0,2
Fotoğraf endüstrisi	100	30	0,2
Polimer endüstrisi	4700	1900	7,6
Karton ve kağıt endüstrisi	800	280	1,3
Tekstil endüstrisi	4800	1650	7,8
Boya ve vernik	4000	1400	6,5
İnşaat ve makine mühendisliği	100	30	0,2
Diğer	8500	3000	13,8
Toplam	61800	23000	100

Bu verilere göre, NP bileşenlerinin NPEO olarak en sık temizlik sektöründe kullanıldığı tespit edildiği bildirilmiştir (%36,7). Bu sektörü sırasıyla deri endüstrisi (%10,2), tarım endüstrisi (%7,9), tekstil endüstrisi (%7,8) ve kimya endüstrisi (%7,4) takip etmektedir. Yılda ortalama 61800 ton NPEO kullanıldığı belirtilen bu verilerde, bu miktarın 23000 tonu NP olarak kullanıldığı bildirilmiştir (Groshart, 2001).

## **2.5 Nonilfenol Kullanımına Yönelik Yönetmelikler ve Kısıtlamalar**

Nonilfenol bileşenlerinin insan sağlığına ve doğaya olan olumsuz etkileri öğrenilmeye başladıkça; Avrupa Birliği ve Kanada’da deterjanlarda kullanılan NPEO kullanımına ilişkin sıkı kontroller ve kısıtlamalar getirildiği belirtilmiştir. Aynı zamanda nonilfenolün, 1987 yılında Avrupa Birliği Çevre Koruma Ajansı tarafından “insan ve çevre sağlığını tehdit eden zehirli madde” olarak tarım ilaçları kapsamında kirleticiler listesine alındığı bildirilmiştir (Gençel, 2011). Avrupa Birliği tarafından düzenlenen Su Çerçeve Direktifleri’ne göre nonilfenol, yüzey suları için tehlikeli maddeler listesinde ilk sıralarda yer almaktadır.

Avrupa Parlamentosu ve Konseyi’nin oluşturduğu REACH Tüzüğü, kimyasalların kaydını, değerlendirilmesini, kullanım izinlerini ve kısıtlandırılmasını belirleyen Avrupa Birliği mevzuatıdır. REACH’in çevreyi ve insan sağlığını korumak için kimyasal kontrolünü sağlamak, kimyasalların ticaretinde üreticinin ve ithalat-ihracat yapan firmaların ve kişilerin kimyasallarla ilgili sorumluluk almalarını sağlamak, zararlı etkisi tespit edilen kimyasallar için alternatif oluşturmaya teşvik etmek gibi çeşitli amaçları vardır. Yüksek önem arz eden maddeler kapsamında; kansere neden olabilen (karsinojenik), genetik değişime yol açabilen (mutajenik), canlıların üremelerini olumsuz etkileyen (reprotoksik), çevrede uzun süre parçalanamayan (kalıcı kirletici), hayvanların dokularında birikim yapan (biyobirikimli) zararlı maddeler bulunmaktadır. Bu kategori aynı zamanda “endokrin sistemi bozucu” kimyasalları da kapsamaktadır. 2013 yılında, nonilfenolün REACH Tüzüğü tehlikeli maddeler listesine eklendiği bildirilmiştir (Regulation (EC) 1907/2006 concerning REACH).

Amerika Birleşik Devletleri’nde ise; Çevre Koruma Ajansı (Environmental Protection Agency, EPA) koyduğu kriterlerde NP üst sınır konsantrasyonunun tatlı sular için 6,6 µg/L, tuzlu sular için ise 1,7 µg/L olduğunu belirtmiştir (David, 2009).

NP'nin 1976 Zehirli Maddeler Kontrol Yasası'na girmesi önerilmiş olsa da; bu eklemenin ancak 2014 yılında gerçekleştiği bildirilmiştir (Mergel, 2014). Asya ve Güney Amerika ülkelerinde ise, nonilfenolün deterjanlarda kullanımı oldukça yaygın olmasına karşın, yasal düzenlemeler oldukça kısıtlıdır (David, 2009). Avrupa Birliği Çamur Direktifi'nin atıksu arıtma tesisi çamurları için koyduğu, toplam NP bileşenlerinin üst limiti 50 mg/kg olarak bildirilmiştir (Gonzales ve diğ., 2010). Bu limit Türkiye için de geçerlidir.

Türkiye Cumhuriyeti Gümrük ve Ticaret Bakanlığı'nın Bazı Tüketici Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi ve Denetimine İlişkin Tebliğ Taslağı'nda; nonilfenol ve nonilfenol etoksilat ile ilgili aşağıdaki tablo (Tablo 2.2) yayınlanmıştır (Temmuz 2014).

**Tablo 2.2:** Nonilfenol ve Nonilfenol Etoksilatların Kısıtlaması ve İçinde Kullanılan Ürünler (T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı, 2014)

MADDENİN, MADDE GRUBUNUN VEYA KARIŞIMIN ADI	KISITLAMALAR	ÜRÜNLER
NONİLFENOL VE NONİLFENOL ETOKSİLATLAR  NONİLFENOL Cas no: 25154-52-3 EC 346-672-0 NONİLFENOL ETOKSİLAT	<p>Kütle bazında %0.1 veya daha yüksek konsantrasyonlarda madde veya müstahzar bileşeni olarak piyasaya sürülmeyecek ya da kullanılmayacaktır.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Ev temizliği</li> <li>• Kağıt hamuru</li> <li>• Aşağıdakilerden hariç olmak üzere tekstil ve deri işletme işletmeciliğinde</li> </ul> <p>Suya herhangi bir salınım yapılmadan önce işlem suyunun biyolojik atık su arıtması yapılmadan önce ön işlem görüldüğü özel arıtmalı sistemler (koyun derisinin yağının alınması)</p>	<p>Deterjanlar Tekstil ve deri ürünleri Kağıt ürünleri</p>

## 2.6 Yüzey ve Yer Altı Sularında NP Değerleri

Nonilfenol, noniyonik surfaktan olan ve endüstriyel kullanımdan sonra deşarj edilen nonilfenol etoksilatın biyolojik bozunması sonucu çıkan ürünüdür. NP; su, hava, toprak, suda yaşayan organizmalar ve hatta insan yiyecekleri gibi çevresel ortamlarda oldukça yaygın bulunabilmektedir.

Yüzey sularındaki NP konsantrasyonunun ng/L ile mg/L mertebesinde ölçüdüğü bildirilmektedir (Cailleaud ve diğ., 2007). Dünyanın bir çok yerinde nehir ve göllerden alınan numuneler karşılaştırıldığında NP konsantrasyonunun çeşitlilik gösterdiği tespit edilmiştir. Yunanistan'da bulunan Loudias Nehri'nde 0,227 µg/L NP konsantrasyonu ölçüldüğü bildirilmişken (Arditsoglou ve diğ., 2008); Selanik'te bir çok yüzey sularından alınan numunelerde NP konsantrasyonunun 0,152 ile 13,757 µg/L arasında değişim gösterdiği bildirilmiştir (Arditsoglou ve diğ., 2010). Çin'de yüzey sularında yapılan araştırmalarda ise Wuhan Gölü'nde 1,94 µg/L ile 32,85 µg/L arasında (Wu ve diğ., 2007), Donghu Gölü'nde 75,2 µg/L ile 179,6 µg/L arasında (Xue ve diğ., 2008) NP konsantrasyonu tespit edildiği bildirilmiştir. Yapılan araştırmalarda başta Kore olmak üzere, Tayland, Malezya, Vietnam, Çin, Endonezya, Kamboçya ve Laos gibi Asya ülkelerinin yüzey sularındaki NP konsantrasyonun Avrupa ülkelerine kıyasla daha yüksek seviyelerde olduğu bildirilmektedir (Duong et ve diğ., 2010).

Yüzey sularındaki NP değerleri; sıcaklık, debi, biyolojik bozunma gibi faktörlerle değişkenlik gösterebilir. Sudaki NP konsantrasyonunun mevsimsel değişiminin temel sebebi sıcaklıktır. Kuzeybatı Fransa'daki Sen Nehri'nde yapılan incelemelerde NP miktarı, kış aylarında en yüksek değerlere ulaşıyorken; güz ve bahar dönemlerinde bu miktarda önemli ölçüde düşüş gözlemlendiği, güz ve bahar aylarındaki biyolojik aktivite artışının bu değişime sebep olduğu bildirilmektedir (Cailleaud ve diğ., 2007). Çin'deki Sarı Nehir'de ise, sıcak mevsimlerde NP konsantrasyonunun artışın gözlemlendiği bildirilmiştir. Bunun sebebi ise, yaz aylarındaki deterjan, duş kremi, şampuan gibi ürünlerin kullanımının artması ve kanalizasyonlardaki kirlilik birikiminin olduğu belirtilmektedir (Xu ve diğ., 2006).

Yer altı sularındaki NP konsantrasyonunun oldukça düşük olduğu söylenebilir. Dünya genelinden alınan numunelerde bazı bölgelerde NP'ye rastlanmadığı

bildirilmiştir (Hildebrandt ve diğ., 2007). 23 Avrupa ülkesindeki 164 yer altı suyundan alınan numunelerle yapılan araştırmada, numunelerin %11'inde NP'ye rastlanmadığı bildirilmiştir. En yüksek konsantrasyon değeri olarak 3,8 µg/L tespit edildiği bildirilmiştir (Loos ve diğ., 2010).

## **2.7 Atıksu Arıtma Tesislerinde Nonilfenol Bileşeni Konsantrasyonu ve Arıtım Yöntemleri**

Atıksu arıtma tesislerindeki NP bileşeni konsantrasyonları; tesisin bulunduğu yerin coğrafik, kentsel, endüstriyel vb. özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Yapılan analizlerde; atıksu ve çamurlardaki nonilfenol konsantrasyonunun yüksek olduğu alanların, endüstrinin ve kentsel yerleşimin fazla olduğu yerler olduğu bildirilmiştir (Langford ve Lester, 2002).

Atıksu arıtma tesisine giren NP bileşenlerinin bir kısmının; arıtılmadan veya hiçbir fiziksel ve kimyasal değişime uğramadan deşarj suyu ile birlikte çevreye verildiği bildirilmiştir (Ahel ve diğ., 1994). NP bileşenlerinin büyük bir kısmının ise çamura absorbe edildiği edildiği belirtilmiştir. Tesis içindeki NP'nin absorpsiyon oranının %90'a kadar çıktığı bildirilmiştir (Ahel ve diğ., 1994; Soares ve diğ., 2008). Arıtma tesisi içindeki nonilfenol bileşenlerinin konsantrasyonları karşılaştırıldığında; askıda katı maddelere absorbe edilmiş NP'nin; NP1EO ve NP2EO yapısındaki bileşenlerine oranla daha çok bulunduğu bildirilmiştir. NP'nin hidrofobik özelliğinin nonilfenol etoksilatlarla oranla daha yüksek olmasından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Son çöktürme tankına oranla; ön çöktürme tankında daha fazla organik madde olduğundan dolayı; NP bileşeni absorpsiyonunun ön çökeltme tankında daha fazla olduğu da bildirilmiştir (Stasinakis ve diğ., 2013).

Atina, Yunanistan'daki arıtma tesisi proses suyu numuneleri ile yapılan ölçümlerde ön çöktürme tankındaki NP konsantrasyonu  $4075 \pm 2056$  ng/L olarak tespit edilmişken; son çöktürme tankındaki NP konsantrasyonunun  $1283 \pm 742$  ng/L olduğu bildirilmiştir. Aynı çalışmada yapılan ölçümlerde NP1EO bileşeni konsantrasyonu; ön çöktürme tankında ve son çöktürme tankında sırasıyla  $341 \pm 199$  ng/L ve  $260 \pm 56$  ng/L olarak bildirilmiştir. NP2EO bileşeni konsantrasyonu ise; ön çöktürme tankı ve son çöktürme tanklarında sırası ile  $1425 \pm 671$  ng/L ve  $184 \pm 36$  ng/L olarak bildirilmiştir (Stasinakis ve diğ., 2013).

2012 yılında Ankara ilindeki arıtma tesislerinden alınan çamur numuneleri incelendiğinde; Temmuz ve Ağustos aylarında NP konsantrasyonunun en yüksek seviyeye çıktığı bildirilmiştir. Çamura absorbe edilmiş NP konsantrasyonu Temmuz ayında  $12,36 \pm 0,31$  mg/kg; Ağustos ayında  $19,53 \pm 1,33$  mg/kg olarak tespit edilmişken; daha soğuk aylar olan Ocak, Mart, Nisan ve Ekim aylarında en düşük seviyelerde ölçüldüğü bildirilmiştir. Yapılan bu araştırmada Avrupa ve Türkiye yönetmeliğinde bulunan 50 mg/kg NP konsantrasyonu limitinin aşılmadığı bildirilmiştir (Ömeroğlu ve diğ., 2015; Gonzales ve diğ., 2010).

Nonilfenol bileşenlerinin arıtma tesisi içindeki akıbeti ve arıtma yöntemi, atıksuyun karakteristiği, havalandırma tankının oksik/anoksik kısımlarının boyutu, hidrolik bekletme süresi, biyokütle konsantrasyonu, çamur bekletme süresi, pH ve sıcaklığa bağlı olarak değişim gösterdiği bildirilmiştir (Tanghe ve diğ., 1998; Ho ve diğ., 2017). Nonilfenol arıtımını sağlamak için; özellikle tekstil endüstrisinde ozonlama gibi çeşitli arıtma tekniklerinin denenmekte olduğu bildirilmiştir (Bertanza ve diğ., 2010). En yaygın uygulanan arıtma prosesleri; koagülasyon, anaerobik arıtma, anoksik arıtma ve aktif çamur aerobik arıtma prosesleridir. Bunların dışında granüler aktif karbon, UV ile arıtma da kullanılan yöntemler arasında sayılabilir. Bu prosesler seçilirken arıtma veriminin yanı sıra maliyet, çamur üretimi ve CO<sub>2</sub> salınımının da göz önünde bulundurulduğu bildirilmiştir (Soares ve diğ., 2008).

Askıda katı madde ve kolloid arıtımı için kullanılan koagülasyon prosesi; NP'nin hidrofobik özelliğinden faydalanarak NP arıtımı için yaygın olarak kullanılan proseslerden biridir. NP, NP1EO ve NP2EO arıtımında %90'a varan verim gözlemlendiği bildirilmiştir (Pothitou ve diğ., 2008; Vogelsang ve diğ., 2006). Yaygın olarak ön arıtmada uygulanan koagülasyon prosesi, tekstil endüstrisinde üçüncül arıtma olarak da uygulanmakta olduğu bildirilmiştir (Ho ve diğ., 2017).

NP bileşenlerinin ozon ile reaksiyona girerek parçalanmasının araştırıldığı bildirilmiştir (Ning ve diğ., 2007). Slovakya'da evsel atıksu tesisinden alınarak ozonlama ile yapılan deneylerde arıtma veriminin; NP için %82,9 ile %93,5 arasında; NPEO için %6,5 ile %82,1 arasında olduğu bildirilmiştir (Derco ve diğ., 2017).

Aerobik arıtma prosesi ile yapılan NP bileşeni arıtımının %80 ile %99 arasında verimle uygulandığı bildirilmiştir (Zhou ve diğ., 2015).

## **2.8 Model Bazlı Simülasyon Yardımıyla NP'in Aktif Çamur Üzerine Etkilerinin Belirlenmesi ile İlgili Mevcut Çalışmalar**

Aktif çamur sistemlerinin anlaşılmasında modellemeler oldukça önemli bir yer edinmektedir. Heterotrofik bakterilerin büyüme oranı ile substratların biyolojik olarak bozunabilirliğinin ilişkilendirildiği modellemelerin, aktif çamur sistemlerinin ve atıksulardaki büyüme kinetiklerinin ayrıntılı olarak ortaya koyduğu bildirilmiştir (Sözen ve diğ., 1998).

2010 yılında yapılan çalışmada, ticari nonilfenol etoksilat ve sentetik substrat kullanılarak beslenen aktif çamur sisteminin; biyodegradasyon ve inhibisyon kinetikleri kullanılarak modellendiği bildirilmiştir. Aklime edilmemiş sistemde; 150 mg KOİ/L nonilfenol eklenerek yapılan respirometrik deneylerde NP'nin hidroliz prosesine inhibisyon etkisi gösterdiği belirtilirken; 500 mg KOİ/L nonilfenol eklenerek yapılan deneylerde NP'nin biyokütlenin büyümesine de etkisi olduğu belirtilmiştir. NP'nin büyüme üzerindeki etkilerini incelemek için; aklime edilmiş aktif çamur sisteminin konsantrasyonu 5000 mg KOİ/L'ye çıkarılıp inhibisyon konsantrasyonunun 450 mg KOİ/L NP eklenerek incelendiği bildirilmiştir. KOİ giderim veriminin %85 olduğu bildirilmiştir (Karahan, 2010).

2011 yapılan çalışmada; sadece pepton, sadece NPEO, pepton + NPEO karışımı ile respirometrik deneyler yapıldığı bildirilmiştir. Çamur yaşı 10 gün olarak belirlenen bu çalışmada 450 mg KOİ/L pepton ve 450 mg KOİ/L NPEO karışımı eklendiği bildirilmiştir. Akut ve kronik etkilerin incelendiği bu çalışmada sistemde ardışık kesikli reaktör işletimi yapıldığı ve modelleme yapıldığı bildirilmiştir. Aklime edilmiş aktif çamur ile yapılan respirometrik deneylerde çıkış NPEO konsantrasyonu gözlemlenmediği ve NP bileşenlerinin tamamen absorbe edildiği bildirilmiştir (Gençel, 2011).

2013 yılında, besin olarak asetatın kullanıldığı deneylerde, nonilfenol etoksilatların aerobik koşullar altındaki inhibisyon etkisi incelendiği bildirilmiştir. Sistem, asetat ve NPEO ile aklime edildikten sonra 5. ve 24. günde respirometrik deneylerin

yapıldığı bildirilmiştir. Çamur yaşı 8 gün olarak belirlenen bu çalışmada 200 mg/L asetat beslemesi yapılmış ve ardışık kesikli reaktör sistemi ile işletildiği bildirilmiştir. Respirometrik deneylerin sonucu olarak 24. günün sonunda, asetat giderim verimi %100 iken; NPEO giderim verimi %86 olarak belirtilmiştir (Ekdal, 2014). Yapılan çalışmada Şekil 2.5'teki kinetiklerin kullanıldığı bildirilmiştir.





Bileşenler

Prosesler	$S_{O_2}$	$S_S$	$S_{H1}$	$S_{H2}$	$X_H$	$X_{STO}$	$X_P$	Proses Hızı
Hızlı hidroliz olabilen NPEO, $S_{H1}$		1	-1					$k_{SH1} \cdot \frac{S_{H1}/X_H}{K_X + S_{H1}/X_H} \cdot X_H$
Yavaş hidroliz olabilen NPEO, $S_{H2}$		1		-1				$k_{SH2} \cdot \frac{S_{H2}/X_H}{K_{XX} + S_{H2}/X_H} \cdot X_H$
PHA depolanması	$-(1 - Y_{STO})$	-1				$Y_{STO}$		$k_{STO} \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
$X_H$ çoğalması	$\frac{1 - Y_H}{Y_H}$	$\frac{1}{-Y_H}$			1			$\mu_H \cdot \frac{S_S}{K_S + S_S} \cdot X_H$
PHA ile çoğalma	$\frac{1 - Y_H}{Y_H}$				1	$\frac{1}{-Y_H}$		$\mu_{STO} \cdot X_{STO}$
$X_H$ 'nin içsel çözünümü	$-(1 - fp)$				-1		$fp$	$b_H \cdot X_H$

Şekil 2.5: Sentetik Besin-NPEO Karışımli Sistemler İçin Matris Modeli (Ekdal, 2014)



### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Reaktör İşletimi

Evsel arıtma tesisinden alınan aktif çamur kullanılarak kurulan 2 adet 6 L hacimli ( $V_0=2$  L) ardışık kesikli reaktör, aklımasyon için 400 mg KOİ/L evsel eşdeğeri sentetik pepton karışımı çözeltisi (Tablo 3.1) ile beslenmiştir. Çamur yaşı 10 gün, hidrolik bekletme süresi 1,5 gün olarak belirlenmiştir. Mikroorganizmaların fosfor ihtiyacı ve sistemin pH ayarı için fosfat çözeltisi; makro ve mikronütrientler ile birlikte sisteme eklenmiştir. Deneyler ortam sıcaklığı  $24 \pm 1^\circ\text{C}$  olan hacimlerde yürütülmüştür. 4 ay boyunca yalnızca pepton karışımı (400 mgKOİ/L) beslenen ardışık kesikli sistemler aklımasyon amaçlı işletilmiştir. 4 ay sonra ardışık kesikli sistemler pepton karışımı (400 mgKOİ/L) ve NPEO (400 mgKOİ/L) olacak şekilde beslenmiş ve yaklaşık 2 yıl boyunca sistemler izlenmiştir. NPEO kimyasalının KOİ eşdeğeri 2,14 g KOİ/g NPEO olarak ölçülmüştür (Eksoy Kimyasal - 660 g/mol;  $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{10}\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ ; CAS No, 26027-38-3). Pepton karışımının KOİ ve azot içeriği Tablo 3.2’de verilmiştir. Tablo 3.2’ye bakıldığında KOİ değerinin %20’sini azotun oluşturduğu görülmüştür.

**Tablo 3.1:** Sentetik pepton karışımı çözeltisi (ISO 8192, 1999)

<u>Kimyasal</u>	<u>Aşı Konsantrasyonu [g/L]</u>
Pepton	16
Et Ekstresi	11
Üre	3
NaCl	0,7
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	0,4
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,8

**Tablo 3.2:** Pepton karışımının KOİ ve azot içeriği

İçerik	KOİ (mg/L)	TKN (mg/L)
Pepton	253	41,3
Et Ekstresi	147	20,7
Üre	-	17,3
Toplam	400	79,3

Respirometrik deneyler, toplam hacim 2000 veya 2500 mL olacak şekilde ana sistemden alınan çamur numunesi ile yapılmıştır. Gerekli olduğu durumlarda seyreltmeler yapılmıştır. F/M oranı baz alınarak benzer koşullar sağlandıktan sonra, kimyasallar eklenmiş ve belirlenen zamanlarda AKM, UAKM, KOİ, Nitrit-N, Nitrat-N, pH, NPEO numuneleri alınmıştır.

### 3.2 Analiz Yöntemleri

Reaktörden ve respirometrik deneylerden alınan numunelerde askıda katı madde (AKM), uçucu askıda katı madde (UAKM) ölçümleri standart yöntem ile yapılmıştır (AWWA, 2005).

Kimyasal Oksijen İhtiyacı (KOİ) deneyleri 5220 C (Titrimetrik Metot, 1997) standartına göre yapılmıştır. KOİ ölçümleri için alınan numuneler 0,45 µm'lik filtrelerden süzülüp gerekli seyreltmeler yapılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir.

WTW pH/Cond 340i/SET cihazı ile pH değerleri ölçülmüştür.

Nitrit-N, Nitrat-N parametreleri Dionex ICS-1500 iyon kromatografi cihazı ile ölçülmüştür.

NPEO parametreleri için HPLC (High Performance Liquid Chromatography, Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi), Agilent 1100 Series cihazı Tablo 3.3'deki koşullar altında kullanılmıştır.

**Tablo 3.3:** HPLC cihazı koşulları.

Kolon Çeşidi	C18 (3,9 mm X 150 mm, 5µm)
Mobil Faz	Methanol-su çözeltisi (80:20, v/v)
Kolon Sıcaklığı	25°C
Enjeksiyon Hacmi	50 µL
Dedektör	DAD,G1315A, Agilent Series

İyon kromatografik ve NPEO ölçümler için alınan numuneler 0,22 µm'lik filtrelerden geçirilip, gerekli seyreltmeler yapılmıştır.

### 3.3 Respirimetrik Analiz

NPEO'nin aktif çamur sistemindeki kronik etkilerinin incelenmesi için respirimetrik deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneyler için işletilen reaktörlerden belirli miktarda çamur numunesi alınmış ve F/M (besin/mikroorganizma) oranına göre substrat yüklemesi yapılmıştır. Respirimetrik analizler için Applitek Ra-Combo enstrmanı kullanılmıştır. Hazneye alınan aktif çamur gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra; toplam hacim 2000 mL olacak şekilde hazırlanmıştır. AKM,UAKM, çKOİ, pH, Nitrit-N, Nitrat-N ve NPEO numuneleri belirlenen zaman dilimlerinde alınmıştır. Respirimetre ünitesine kaydedilen Oksijen Tüketim Hızı (OTH) gözlemlenmiş ve değerlendirme ve modelleme çalışmaları için kullanılmıştır. Gerekli durumlarda yapılan respirimetrik deneylerde ototrafik çoğalmanın engellenmesi için Formula 2533TM (Hach Company) nitrifikasyon inhibitörü sisteme eklenmiştir. Respirimetrik deneylerde sistem sadece aktif çamur ile çalıştırılıp içsel solunumun seviyesi gözlemlendikten sonra substrat eklemeleri yapılmıştır. Belirlenen KOİ konsantrasyonunda pepton karışımı ve NPEO eklemesi yapılmıştır. Deneylere içsel solunum fazına erişine kadar devam edilmiştir. Elde edilen veriler değerlendirme amaçlı kullanılmıştır.



## 4. DENEYSEL VE MODELLEME ÇALIŞMALARIN SONUÇLARI

### 4.1 Deneysel Çalışmalar

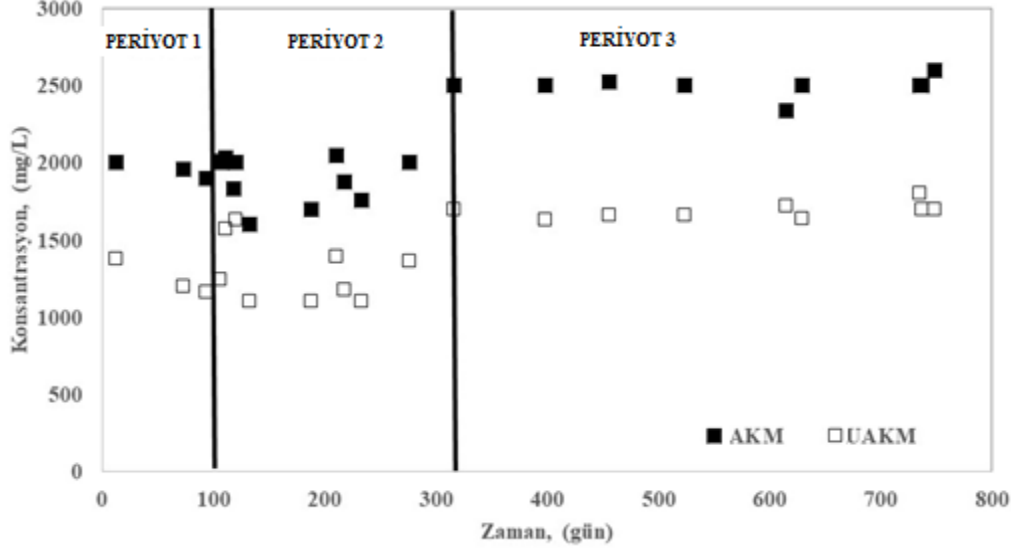
Laboratuvar ölçekli tek çevrim olarak sadece evsel eşdeğeri pepton karışımı (400 mg KOİ/L) ile yaklaşık 4 ay boyunca işletilen sistemlerin (PERİYOT 1) kararlı hal koşullarında ortalama 2000 mg AKM/L, 1245 mg UAKM/L değerlerini elde edilmiştir (Tablo 4.1). Çamur yaşı 10 gün olarak işletilen sistemde çıkış KOİ değeri 57 mg KOİ/L (%86 verim) olarak ölçülmüştür. Pepton karışımına aklime sistem daha sonra pepton karışımı (400 mgKOİ/L) ve NP bileşeni (400 mgKOİ/L) (NPEO cinsinden) ile beslenmiş ve sistem yaklaşık 2 yıl boyunca işletilmiştir (PERİYOT 2 ve PERİYOT 3) (Şekil 4.1). İlk NPEO beslemesini takiben AKM konsantrasyonlarında düşüş başlamış (PERİYOT 2) ve sistem yaklaşık 6 ay sonra kendini toparlayabilmiştir. NPEO/pepton karışımı ile işletilen ardışık kesikli reaktör sisteminde (PERİYOT 3) kararlı halde ortalama 2400 mgAKM/L ve 1635 mgUAKM/L değerlerini elde edilmiştir (Tablo 4.1). Çıkış KOİ değeri ise ortalama olarak 162 mgKOİ/L olarak bulunmuştur (%80 KOİ giderimi).

**Tablo 4.1:** Ardışık kesikli sistemlerde performans değerlendirilmesi

	AKM	UAKM	UAKM/AKM	pH	Çıkış KOİ
	(mg/L)	(mg/L)	-	-	(mg/L)
PERİYOT 1	2000 ± 50	1245 ± 96	0,62 ± 0,04	7,2 ± 0,2	57 ± 4
PERİYOT 3	2400± 200	1635 ± 135	0,68 ± 0,03	7,5 ± 0,4	162 ± 36

PERİYOT 1 ve PERİYOT 3 deney periyotlarında kararlı hal sonuçlarına göre yaklaşık 40-45 mgNO<sub>3</sub>-N/L oluşumu gözlemlenmiştir. Deneysel veriler ışığında

NPEO beslemesinin nitrifikasyon üzerinde olumsuz bir etkisinin olmayacağı yönündedir. Uzun süreli aklımasyon sonucunda NPEO değeri  $<10 \pm 5$  mg/L olarak ölçülmüştür.



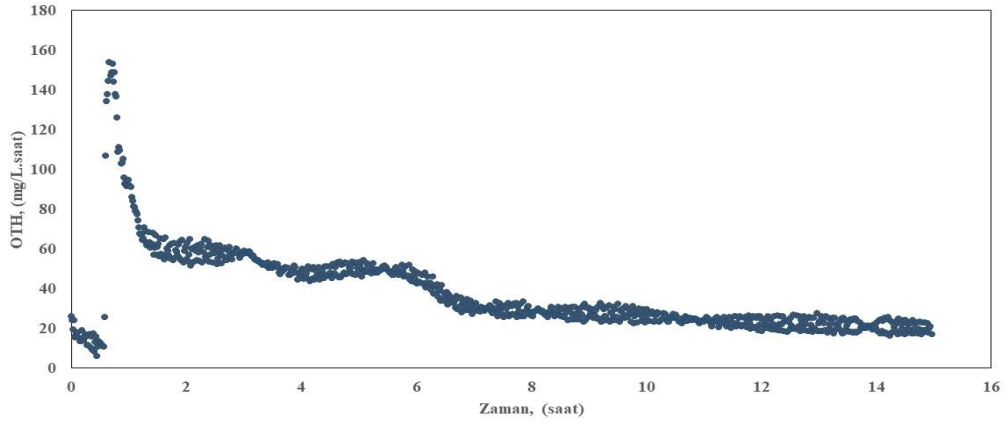
**Şekil 4.1:** Ardışık kesikli sistemdeki AKM ve UAKM değişimleri

PERİYOT 1 ve PERİYOT 2 sistemlerinde çeşitli zamanlarda respirometrik çalışmalar gerçekleştirilmiştir (Tablo 4.2). Reaktörlere 400 mg KOİ/L pepton karışımı ve 400 mg KOİ/L NPEO eklenmiştir.

**Tablo 4.2:** Respirometrik Deneylerin Koşulları

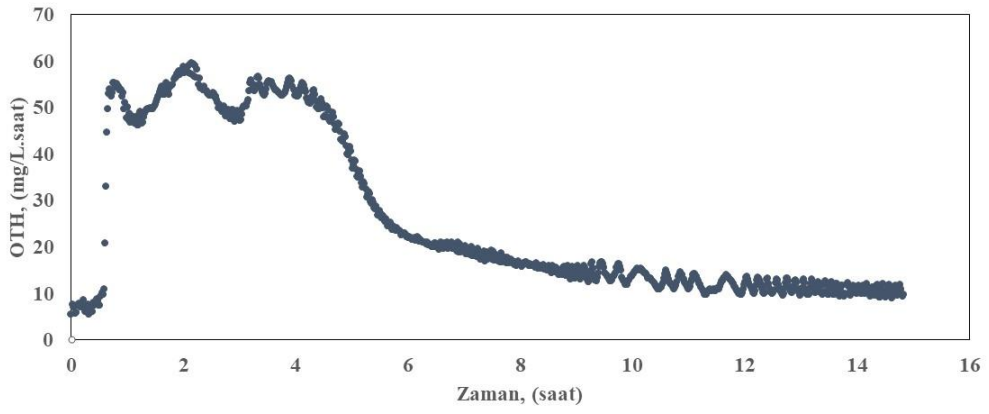
Setler	Pepton Karışımı (mg KOİ/L)	NPEO (mg KOİ/L)	$S_0/X_0$ mgKOİ/mgAKM	İnhibitör Eklemesi
SET 1	400	-	0,20	yok
SET 2.1	200	-	0,28	yok
SET 2.2	200	-	0,24	var
SET 2.3	230	200	0,43	yok
SET 2.4	-	200	0,16	yok
SET 2.5	-	400	0,23	yok
SET 3	150	150	0,24	yok

Respirometrik çalışmalarda sadece pepton karışımına aklime aktif çamur kullanılarak kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir (SET 1). Daha sonra pepton karışımı ve NPEO aklımasyonuna sahip aktif çamurlar kullanılarak 6 set deney yapılmıştır (Set 2-3). Elde edilen oksijen tüketim hızı (OTH) profilleri Şekil 4.2-4.8'de verilmektedir.



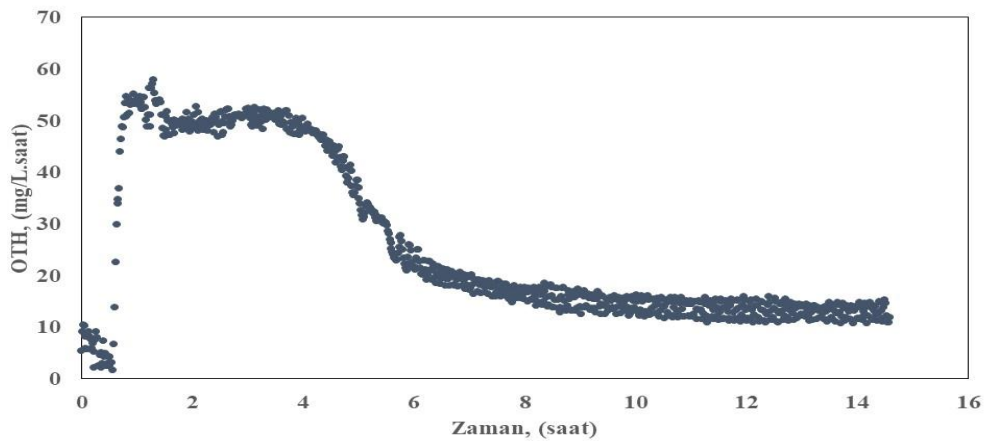
**Şekil 4.2:** OTH profilleri - SET 1

(Sadece pepton ile aklime edilmiş sisteme 400 mgKOİ/L pepton eklenmiştir.)



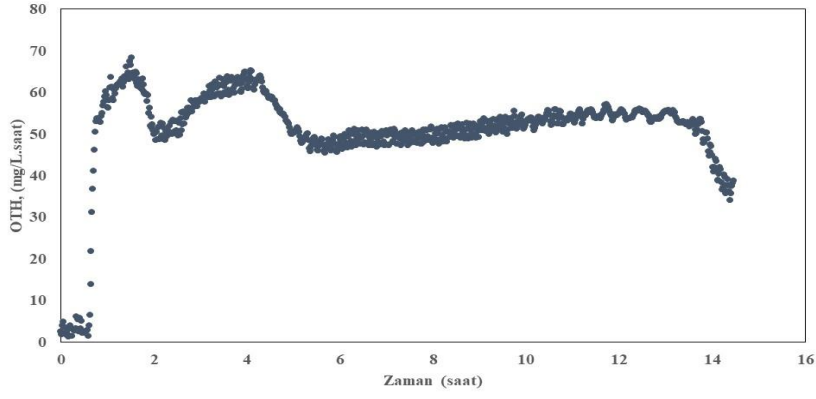
**Şekil 4.3:** OTH profilleri - SET 2.1

(Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 200 mgKOİ/L pepton eklenmiştir.)



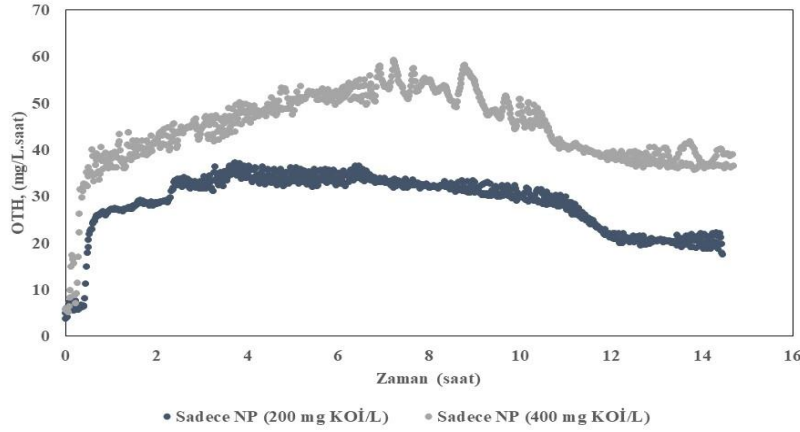
**Şekil 4.4:** OTH profilleri -SET 2.2

(Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 200 mgKOİ/L pepton ve nitrifikasyon inhibitörü eklenmiştir.)



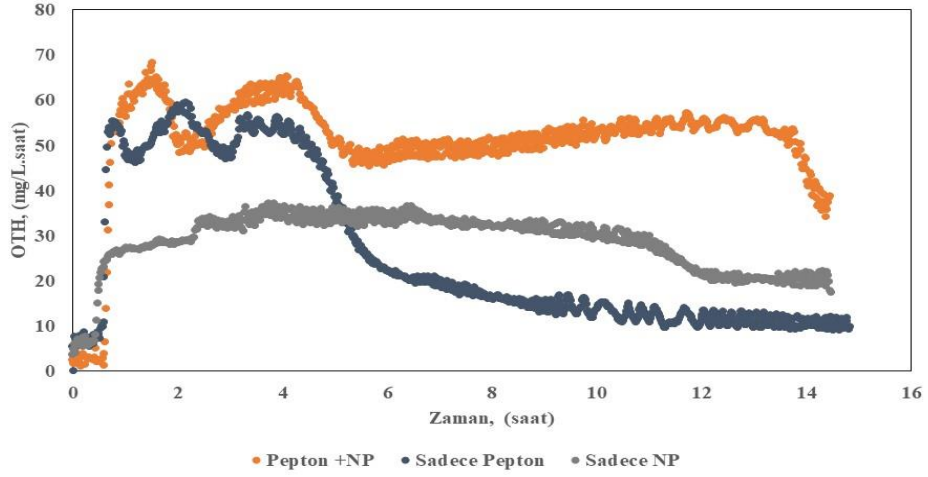
**Şekil 4.5:** OTH profilleri - SET 2.3

(Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 230 mgKOİ/L pepton ve 200 mgKOİ/L NPEO eklenmiştir.)



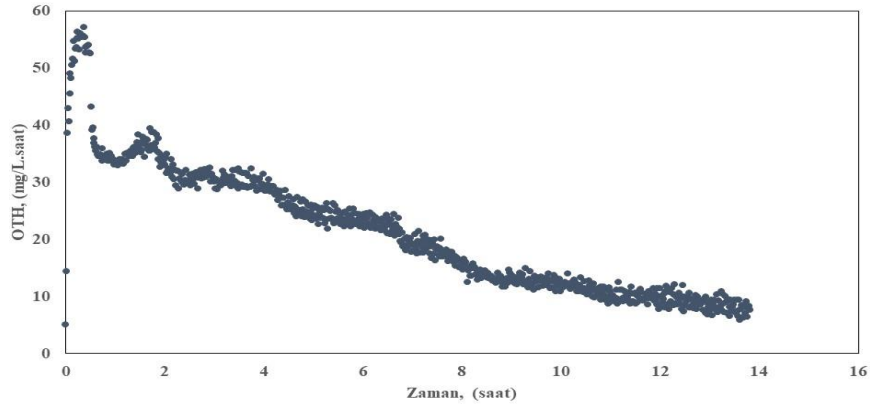
**Şekil 4.6:** OTH profilleri - SET 2.4 ve SET 2.5

(Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 200 mgKOİ/L NPEO eklenmiştir. SET 2.4 Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 400 mgKOİ/L NPEO eklenmiştir. SET 2.5)



**Şekil 4.7:** OTH profilleri - SET 2.1, SET 2.3 ve SET 2.4

(Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 200 mgKOİ/L pepton eklenmiştir. SET 2.1 Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 230 mgKOİ/L pepton ve 200 mgKOİ/L NPEO eklenmiştir. SET 2.3 Pepton ve NPEO ile beslenen sisteme 200 mgKOİ/L NPEO eklenmiştir. SET 2.4)



**Şekil 4.8:** OTH profilleri - SET 3

(Pepton ve NPEO ile aklime edilmiş sisteme 150 mgKOİ/L pepton ve 150 mgKOİ/L NPEO eklenmiştir.

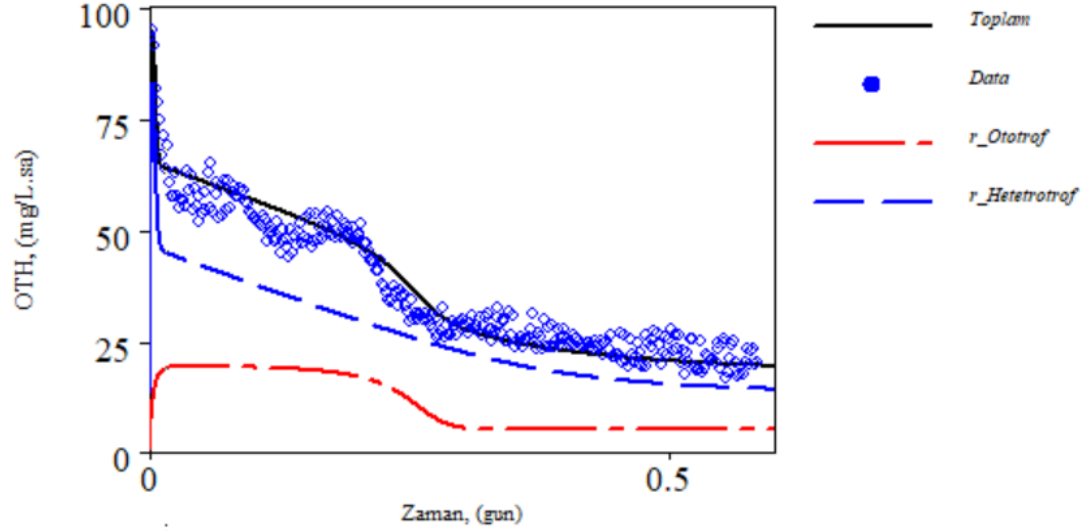
Çalışmada elde edilen oksijen tüketilen hızı profilleri kullanılarak Tablo 4.3 oluşturulmuştur. Deneysel sonuçlar değerlendirildiğinde karbon gideriminin (hem pepton karışımı hem de NPEO) aktif çamur sisteminde başarı ile giderildiği anlaşılmıştır. NPEO'nun ana karbon kaynağı olarak (%80 verim) başarı ile giderildiği görülmüştür. NPEO eklenmesinin nitrifikasyon prosesi açısından bakıldığında olumsuz bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

**Tablo 4.3: Kütle Hesapları**

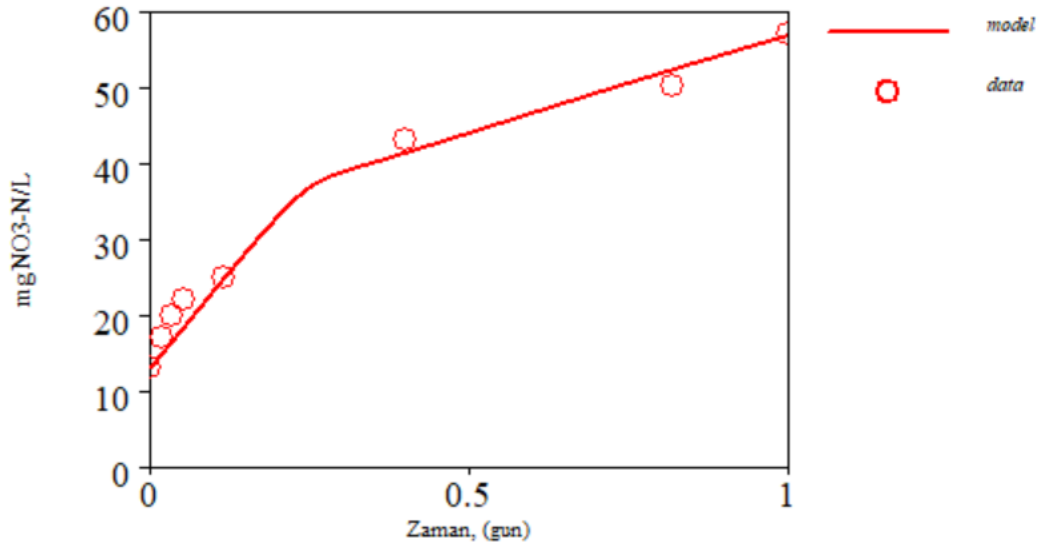
Setler		Toplam Tüketilen O <sub>2</sub>	İçsel Solunumda Kullanılan O <sub>2</sub>	$\Delta O_2$	Organik Madde Giderimi için Kullanılan O <sub>2</sub>	Nitrifikasyon için Kullanılan O <sub>2</sub>	Oluşması Gereken N Miktarı	Ölçülen N Miktarı
		(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mgNO <sub>3</sub> -N/L)	(mgNO <sub>3</sub> -N/L)
SET 1	Sadece Pepton Kontrol (400 mgKOİ/L)	551	182	369	168	201	44,0	45,0
SET 2.1	Sadece Pepton (200 mgKOİ/L)	327	84	243	84	159	34,8	34,6
SET 2.3	Peptone+NPEO (230 mgKOİ/L + 200 mgKOİ/L)	712	319	393	196,6	196	42,9	43,6
SET 2.4	Sadece NPEO (200 mgKOİ/L)	363	225	138	100	38	8,3	8,4
SET 3	Peptone+NPEO (150 mgKOİ/L + 150 mgKOİ/L)	292	67	226	138	88	19,1	21,2

## 4.2 Modelleme Çalışmaları

SET 1 ve SET 3 oksijen tüketim hızı ve nitrat azotu verileri kullanılarak model çalışması gerçekleştirilmiştir. Elde edilen model sonuçları Şekil 4.9 - 4.10 ve Tablo 4.4'te verilmiştir.

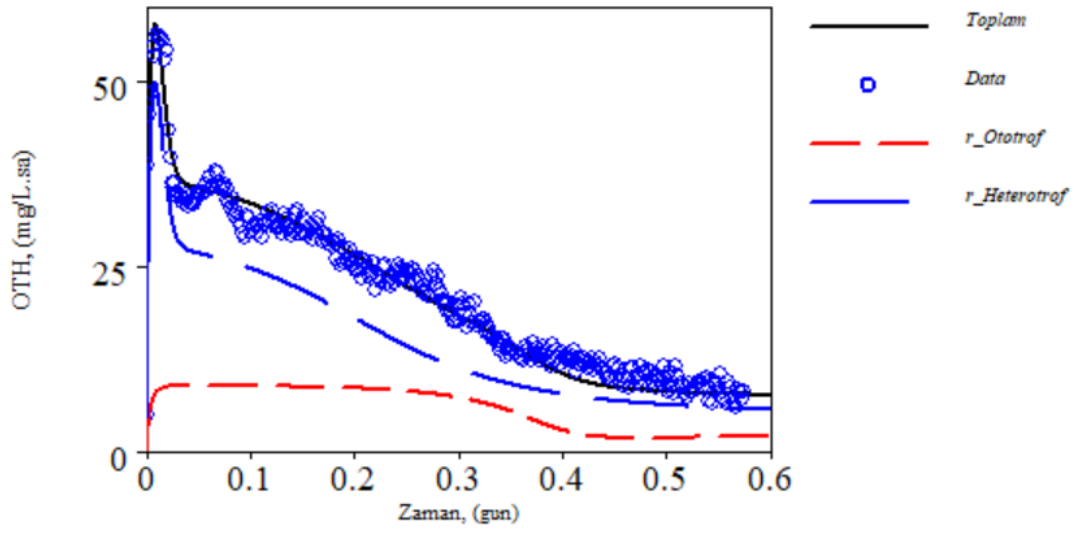


(a) OTH

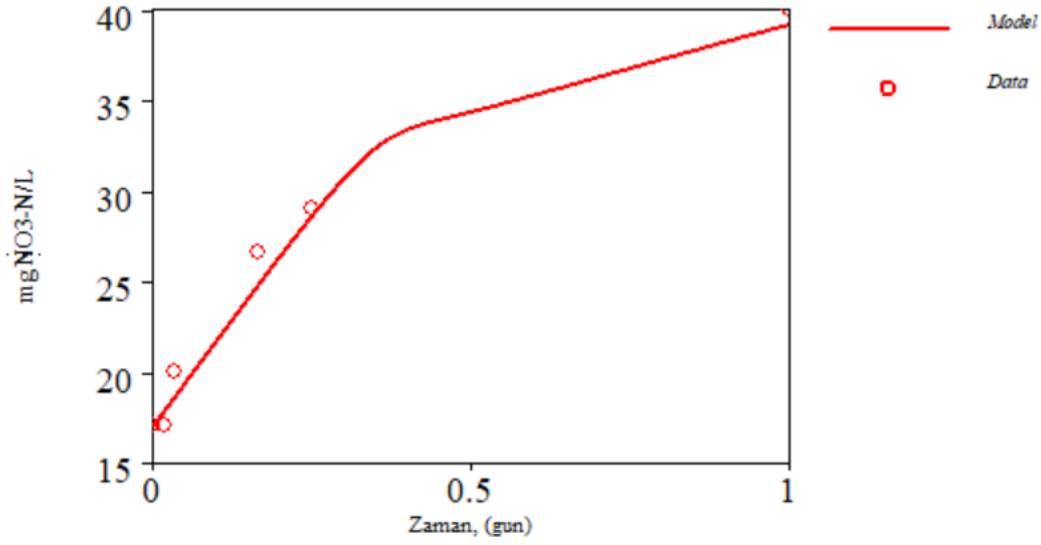


(b) Nitrat

Şekil 4.9. SET 1 için modelleme sonuçları



(a) OTH



(b) Nitrat

Şekil 4.10: SET 3 için modelleme sonuçları

**Tablo 4.4:** Elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayılar

Model Parametreleri	Birim	SET 1	SET 3
$\hat{\mu}_H$	gün <sup>-1</sup>	7,2	7,2
$K_s$	mg KOİ/L	20	20
$\hat{\mu}_A$	gün <sup>-1</sup>	0,5	0,5
$K_{NH}$	mg/L	1	1
$k_{h1}$	gün <sup>-1</sup>	2,8	2,8
$K_{X1}$	g KOİ/g hücreKOİ	0,39	0,39
$k_{h2}$	gün <sup>-1</sup>	0,69	0,69
$K_{X2}$	g KOİ/g hücreKOİ	0,05	0,05
$k_{NPEO}$	gün <sup>-1</sup>	-	2,1
$K_{XNPEO}$	g KOİ/g hücreKOİ	-	0,11
$b_H$	gün <sup>-1</sup>	0,24	0,30
$Y_H$	g hücre KOİ/g KOİ	0,58	0,58
$Y_A$	g hücre KOİ/g N	0,24	0,24
$Y_{NPEO}$	g hücre KOİ/g KOİ	-	0,50
$C_{S1}$	mg KOİ/L	400	150+150
$S_{S1}$	mg KOİ/L	12 (%3)	5+25*
$S_{H1}$	mg KOİ/L	180 (%45)	68
$S_{H2}$	mg KOİ/L	208 (%52)	77
$S_{NPEO}$	mg KOİ/L	-	125
$X_{Hbaşlangıç}$	mg KOİ/L	1700	450
$X_{Abaşlangıç}$		55	25
$AKM_{başlangıç}$	mg AKM/L	2200	800
$UAKM_{başlangıç}$	mg UAKM/L	1600	580
$f_a$	%	56	42

\* $S_{NPEO}$ 'nun %16,7'si kolay ayrışabilir organik formunda

Sonuçlar değerlendirildiğinde uzun aklımasyon ile NPEO'un aktif çamur sistemlerinde kolaylıkla arıtılabileceği ve nitrifikasyon verimi üzerinde olumsuz bir etkisinin olmadığı söylenebilir.

Deneyle sonuçlandırıldığında 6 L olan ardışık kesikli sistemlere besleme durdurularak havalı stabilizasyon çalışması gerçekleştirilmiştir.

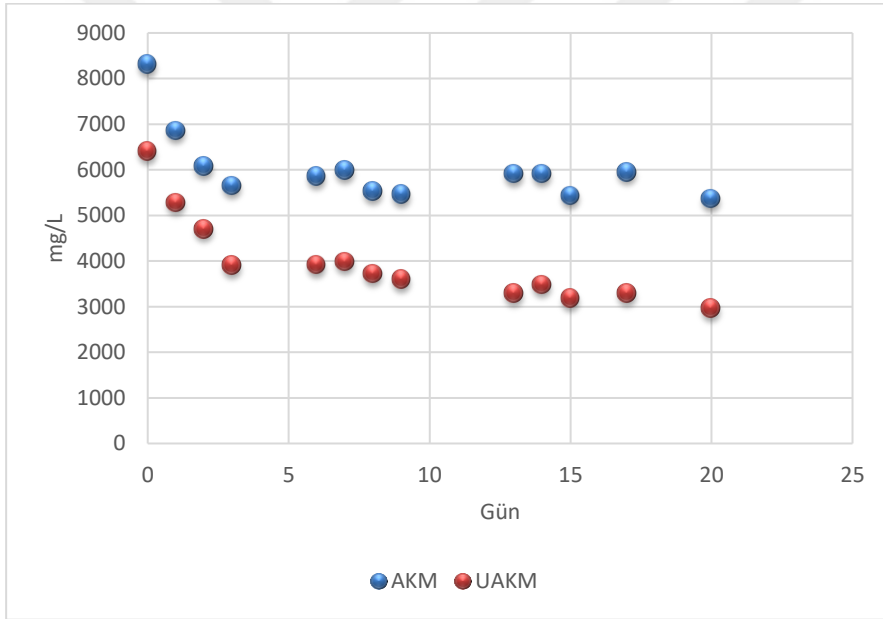
Yaklaşık 2000 mg AKM/L konsantrasyonlu 6000 mL'lik 2 reaktör birleştirilerek yoğunlaştırılmış ve başlangıç AKM konsantrasyonu 8320 mg/L elde edilmiştir. 20 gün boyunca havalandırılan reaktörden belirli günlerde AKM, UAKM, pH, çKOİ ve NPEO numuneleri alınmıştır.

Tablo 4.5'te 20 gün boyunca reaktörde ölçülen AKM, UAKM, pH ve çKOİ değerleri verilmektedir.

**Tablo 4.5:** 20 günlük aerobik stabilizasyon deneyi ölçümleri

Gün	AKM	UAKM	pH	çKOİ	UAKM/AKM
0	8320	6405	6,98	150	0,77
1	6860	5280	-	599	0,77
2	6080	4700	7,78	623	0,77
3	5650	3900	7,84	617	0,69
6	5850	3920	7,71	709	0,67
7	5990	3990	7,81	733	0,67
8	5530	3720	8,20	801	0,67
9	5460	3600	8,26	801	0,66
13	5910	3290	8,18	825	0,56
14	5920	3480	8,15	862	0,59
15	5430	3190	8,00	898	0,59
20	5360	2960	7,90	880	0,55

Bu veriler göz önüne alındığında Şekil 4.11'deki grafikler elde edilmiştir.



**Şekil 4.11:** AKM ve UAKM zamana göre değişimi

20 günlük havalı stabilizasyon çalışmasında % 36 AKM ve % 54 UAKM giderim verimi elde edilmiştir.

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; nonilfenolün aktif çamur tesislerinde karbon ve nitrifikasyon prosesleri üzerine etkileri araştırılmıştır. Çamur yaşı 10 gün olan doldur boşalt olarak işletilen aerobik sistemlere nonilfenolün sürekli olarak uzun zaman periyodunda beslenmiş ve nonilfenolün sistem üzerine olası kronik etkilerini belirlemede respirometrik teknik olan oksijen tüketim hızı ölçümlerinden faydalanılmıştır.

Değerlendirmeler ışığında karbonun hem pepton karışımı (%86) hem de pepton+NPEO karışımının (%80) aktif çamur sisteminde başarı ile giderildiği anlaşılmıştır. NPEO eklenmesinin nitrifikasyon prosesi açısından bakıldığında olumsuz bir etkisi olmadığı anlaşılmıştır.

Yapılan çalışmada her iki koşulda pepton karışımı için maksimum heterotrofik çoğalma hızı,  $\mu_H$  ve yarı doygunluk sabiti  $K_s$  sırasıyla  $7,2 \text{ gün}^{-1}$  ve  $20 \text{ mgKOİ/L}$  olarak belirlenmiştir. Pepton karışımı ile ilgili elde edilen kinetik ve stokiyometrik katsayıların literatür verileri ile uyumlu olduğu görülmüştür. Modelleme çalışması ile NPEO'nun hidrolizin yüksek olduğu görülmüştür ( $2,1 \text{ gün}^{-1}$ ). Dönüşüm oranı NPEO için  $0,5 \text{ mg hücre KOİ/mg KOİ}$  olarak bulunmuştur.

Havalı stabilizasyon ile % 36 AKM ve % 54 UAKM giderim verimi elde edilmiştir.



## KAYNAKLAR

- Ahel, M., Giger, W., Koch, M.,** (1994). Behavior of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment 1. Occurance and transformation in sewage treatment. *Water Res* 1994a; 28:11 31-42.
- Ahmad, M.,** (2012). *Fate Of Nonylphenol Compounds In Aerobic Semi-continious Reactors.* (Yüksek Lisans Tezi) Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Arditsoglou, A., Voutsas, D.,** (2008). Determination of phenolic and steroid endocrine disrupting compounds in environmental matrices. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2008 May; 15(3):288-36.
- Arditsoglou, A., Voutsas, D.,** (2010). Partitioning of endocrine disrupting compounds in inland waters and wastewaters discharged into the coastal area of Thessaloniki, Northern Greece. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 2010; 17:529-538.
- Bertanza, G., Pedrazzani, R., Papa, M., Mazzoleni, G., Steimberg, N., Caimi, L., Montani, C., & Dilorenzo, D.,** (2010). Removal of BPA and NPnEOs from secondary effluents of municipal WWTPs by means of ozonation. *Ozone Sci. Eng.* 2010, 32, 204–208.
- Cailleaud, K., Forget-Leray, J., Souissi, S., Lardy, S., Augagneur, S., Budzinski, H.,** (2007). Seasonal variation of hydrophobic organic contaminant concentrations in the water-column of the Seine Estuary and their transfer to a planktonic species *Eurytemora affinis* (Calanoid, copepod). Part 2: Alkylphenol-polyethoxylates. *Chemosphere, Volume 70, Issue 2, December 2007, Pages 281-287.*
- David, A., Fenet, H., & Gomez, E,** (2009). Alkylphenols in marine environments: distribution monitoring strategies and detection considerations. *Mar. Pollut. Bull.* 58: 953-960.
- De Araujo, F. G., Bauerfeldt, G. F., & Cid, Y. P.,** (2017). Nonylphenol: Properties, legislation, toxicity and determination. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias (Annals of the Brazilian Academy of Science).* Online version ISSN 1678-2690.
- Derco, J., Dudas, J., Valickova, M., Sumegova, L., & Murinova, S.,** (2017). Removal of alkylphenols from industrial and municipal wastewater. *Chem. Biochem. Eng. Q.,* 31(2) 173-178.
- DOW Kimya,** (2015). Product Safety Assesment, DOW™ Nonylphenol Ethoxylate Surfactant. Form No. 233-00257-MM-1015x.

- Duong, C. N., Ra, J. S., Cho, J., Kim, S. D., Choi, H. K., Park, J. H., Kim, K. W., Inam, E., & Kim, S. D.,** (2010) Estrogenic chemicals and estrogenicity in river waters of South Korea and seven Asian countries. *Chemosphere*. 2010; 78:286-293.
- Ekdal, A.,** (2013). Fate of nonylphenol ethoxylate (NPEO) and its inhibitory impact on the biodegradation of acetate under aerobic conditions. *Environmental Technology*, 35:6, 741-748.
- EPA,** (2009). Screening-Level Hazard Characterization. Alkylphenols Category. *Environmental Protection Agency*.
- EPA,** (2010). Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylate (NPEs) Action Plan. RIN 2070-ZA09. *Environmental Protection Agency*.
- Gejlsbjerg, B., Madsen, T., & Andersen, T. T.,** (2003). Comparison of biodegradation of surfactants in soils and sludge-soil mixture by use of <sup>14</sup>C labelled compounds and automated respirometry. *Chemosphere* 50 (2003) 321-331.
- Gençel, H. B.,** (2011). *Evaluation of Nonylphenol Ethoxylate Aerobic Biodegradation*. (Yüksek Lisans Tezi) İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Gonzales, M. M., Martin, J., Santos, J. L., Aparico, I., Alonso, E.,** (2010). Occurrence and risk assessment of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge from different conventional treatment process. *Sci. Total Environ*.
- Groshart, C.P., Okkerman, P.C., & Wassenburg, W. B. A,** (2001). Chemical study on alkylphenols. *Directoraat-Generaal Rijkswaterstaat*.
- Gujer, W., Henze, M., Mino, T., & van Loosdrecht, M.,** (2000). Activated Sludge Model No.3, *Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2D and ASM3. IWA Scientific and Technical Report No.9 IWA London*. ISBN: 1 900222 24 8.
- Hao, R. X., Li, J. B., Zhou, Y. W., Cheng, S. Y., & Zhang, Y.,** (2009) Structure-biodegradability relationship of nonylphenol isomers during biological wastewater treatment process. *Chemosphere* 75 (8), 987-994.
- Henze, M., Gujer, W., Mino, T., Matsuo T., Wentzel M. C., & Marais, G. v. R.,** (1995). Activated Sludge Model No.2, *IAWPRC Scientific and Technical Report No.2, IAWQ, London*.
- Hildebrandt, A., Lacorte, S., Barcelo, D.,** (2007) Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin. *Anal. Bioanal. Chem.* 2007; 387:1459-1468.
- Ho, H., Watanabe, T.,** (2017). Distribution and removal of nonylphenol ethoxylates and nonylphenol from textile wastewater – a comparison of a cotton and a synthetic fiber factory in Vietnam. *MPDI Water*.
- Hoponick, J,** (2005). Nonylphenol ethoxylates: a safer alternative exists to this toxic cleaning agent.

- Karahan, O., Olmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I., & Orhon, D.,** (2010). Modelling biodegradation of nonylphenol atoxylate in acclimated and non acclimated microbial cultures. *Biosource Technology* 101 (2010) 8058-8066.
- Karakas, C.,** (2014). *Substance Flow Analysis Of Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates in Turkey.* (Yüksek Lisans Tezi). Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Langford, K. H., Lester, J. N.,** (2002). Fate of behaviour of endocrine disrupters in wastewater treatment process. Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment process. *Boca Raton, USA: CRC Press Inc.*
- Loos, R., Locoro, G., Comero, S., Contini, S., Schwesig, D., Werres, F., Balsaa, P., Gans, O., Weiss, S., Blaha, L., ve diğ.,** (2010). Pan-European survey on the occurrence of selected polar organic persistent pollutants in ground water. *Water Res.*44:4115-4126.
- Lu, Z., Reif, R., & Gan, J.,** (2015). Isomer- specific biodegradation of nonylphenol in an activated sludge bioreactor and structure-biodegradability relationship. *Water Research* 68 (2015) 282-290.
- Mergel, M.** (2014). Nonylphenol and Nonylphenol Ethoxylates. *Toxipedia.org.N.p*
- Ning, B., Graham, N. J. D., Zhang, Y.,** (2007). Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone – Part I: Direct reaction, *Chemosphere* (2007) 68.
- Okutman Taş, D., Topuz, E., Gencel, B., & Orhon, D.,** (2010). Geleneksel ve çok bileşenli modelleme yöntemlerindeki içsel solunum katsayısının çamur üretimine etkisinin karşılaştırılması. *İtü dergisi/e. Su Kirlenmesi Kontrolü. Cilt:20, Sayı:2, 79-88.*
- Omeroglu, S., Murdoch, F. K., Sanin, F. D.,** (2015). Investigation of nonylphenol and nonylphenol ethoxylates in sewage sludge samples from a metropolitan wastewater treatment plant in Turkey. *Talanta* 131 (2015) 650-655.
- Omeroglu, S., Sanin, F. D.,** (2014). Fate and degradation kinetics of nonylphenol compounds in aerobic batch digesters. *Water Research* 64 (2014) 1-12.
- Orhon, D., Cokgor, E. U., Insel, G., Karahan, O., & Katipoglu, T.,** (2009). Validity of Monod kinetics at different sludge ages – Peptone biodegradation under aerobic conditions. *Bioresource Technology* 100 (2009) 5678-5686.
- Orhon, D., Karahan-Gul, O., Artan, N.,** (2002). Aktif çamur sistemlerinde oksijen gereksiniminin biyokimyasal esasları ve modellenmesi. *İtü dergisi/d cilt:1, sayı:1.*
- Pothitou, P., Voutsas, D.,** (2008). Endocrine disrupting compounds in municipal and industrial wastewater treatment plants in Northern Greece. *Chemosphere* 2008, 73, 1716–1723.
- Xu, J., Wang, P., Guo, W. F., Dong, J. X., Wang, L., & Dai, S. G.,** (2006) Seasonal and spatial distribution of nonylphenol in Lanzhou Reach of Yellow River in China. *Chemosphere.* 2006; 65:1445-1451.

- Xue, X., Wu, F., Zhang, X., & Deng, N.,** (2008). Occurrence of endocrine disrupting compounds in rivers and lakes of Wuhan City, China. *Fresenius Environ. Bull.* 2008: 17;203-210.
- REACH,** (2006). Regulation (EC) No 1907/2006 – Reach. Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals.
- Soares, A., Guieysse, B., Jefferson, B., Cartmell, E., & Lester, J. N.** (2008). Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International* 34 (2008) 1033-1049.
- Sozen, S., Çokgor E. U., Orhon, D., & Henze, M.,** (1998). Respirometric analysis of activated sludge behaviour-II. Heterotrophic growth under aerobic and anoxic conditions. *Wat. Res.* Vol 31, No. 2, pp. 476-488.
- Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Arvaniti, O. S., Asimakopoulos, A. G., Smaras, V. G., Ajibola, A., Mamais, D., & Lekkas, T. D.,** (2013). Contribution of primary and secondary treatment on the removal of benzothiazoles, benzotriazoles, endocrine disruptors, pharmaceuticals and perfluorinated compounds in a sewage treatment plant. *Science of the Total Environment* 463-464 (2013) 1067-1075.
- SUBSPORT,** (2013). Specific Substances Alternatives Assessment – Nonylphenols and nonylphenol ethoxylates.
- Tanghe, T., Devriese, G., Verstraete, W.,** (1998). Nonylphenol degradation in lab scale activated sludge units is temperature dependent. *Water Res.*32:2 889-9.
- T.C. Gümrük ve Ticaret Bakanlığı,** (2014). Bazı Tüketici Ürünlerinin Tehlikeli Kimyasal Madde İçeriğine Yönelik Piyasa Gözetimi ve Denetimine İlişkin Tebliğ Taslağı. *Resmi Gazete.*
- Tufekci, S.,** (2010). *Mikroemülsiyon Çözeltilerinin Fiziksel Özellikleri, Polimer Surfaktant Etkileşimleri.*(Yüksek Lisans Tezi) Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.
- USEPA,** (1998). Endocrine Disruptor Screening and Testing Advisory Committee Final Report, Chapter 2. *United States Environmental Protection Agency.*
- Vogelsang, C., Grung, M., Jantsch, T. G., Tollefsen, K. E., & Liltved, H.,** (2006). Occurrence and removal of selected organic micropollutants at mechanical, chemical and advanced wastewater treatment plants in Norway. *Water Res.* 2006, 40, 3559–3570.
- Warhurst, A. M.,** (1995). An Environmental Assessment of Alkylphenol Ethoxylates and Alkylphenols, *Friends of the Earth,* İngiltere, Galler, Kuzey İrlanda.
- Wu, Z. B., Zhang, Z., Chen, S. P., He, F., Fu, G. P., & Liang, W.,** (2007). Nonylphenol and octylphenol in urban eutrophic lakes of the subtropical China. *Fresenius Environ. Bull.* 2007;16:227-234.
- Zhou, Z., Guo, Q., Xu, Z., Wang, L., & Cui, K.,** (2015). Distribution and removal of endocrine-disrupting chemicals in industrial wastewater treatment. *Environ. Eng. Sci.* 2015, 32, 203–211.

## ÖZGEÇMİŞ

**Ad-Soyad** : Irmak Batı ONAY  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 19.03.1991 / Sarıyer  
**E-posta** : irmak.bati@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2014, Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü
- **Lise** : 2009, Cağaloğlu Anadolu Lisesi