

Article Type: Review

نوع مقاله: مروری

## Introducing Nonylphenol and Its Removal Methods from Wastewater

E. Javadi<sup>1\*</sup>, M. Baghdadi<sup>2</sup>, L. Taghavi<sup>3</sup>, H. Ahmadpanahi<sup>4</sup>

1,3- Ph.D of Environmental Pollutions and Associate Professor, Environmental Science Department, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. 2- Associate Professor, School of Environment, College of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran. 4- Professor, Chemistry Department, Faculty of Basic Sciences, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

\*Corresponding Author Email: elah.javadi@srbiau.ac.ir

Received: 29-02-2020

Accepted: 30-06-2020

## معرفی نونیل فنل و روش‌های حذف آن از پساب

الهه جوادی<sup>۱\*</sup>، مجید بغدادی<sup>۲</sup>، لعبت تقوی<sup>۳</sup>، همایون احمدپناهی<sup>۴</sup>  
۱ و ۳- به ترتیب دکتری آلودگی‌های محیط‌زیست و دانشیار، گروه علوم محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران. ۲- دانشیار، گروه محیط‌زیست، دانشکده مهندسی، دانشگاه تهران. ۴- استاد، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز.

\* (E-Mail: elah.javadi@srbiau.ac.ir)

تاریخ دریافت: ۹۸/۱۲/۱۰

تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۴/۱۰

### Abstract

Nonylphenol (NP) is important as a toxic xenobiotic compound, carcinogenic and endocrine disrupter by interfering with the hormonal system of organisms. It originates from the degradation of Nonylphenol ethoxylates (nonionic surfactants). Due to its physicochemical characteristics, such as low solubility and high hydrophobicity, nonylphenol accumulates in sewage sludge, effluents from sewage treatment, river water sediments, soil and surface water. Since NP is the most toxic and abundant alkylphenols, the use and production of such compounds have been banned in EU member countries and strictly monitored in many other countries such as Canada and Japan. Due to its toxicity and bioaccumulation effects on organism especially aquatic life, making rules and regulations along with analysis and measurement of NP are important. Consequently, there is a concern within some industries about the possibility of future regulations that may impose the removal or reduction of micro pollutants by providing alternatives with lower toxicity and stability, cost and suitable efficiency. The significance of upgrading sewage treatment processes with advanced treatment technologies for removal of these contaminants in range of the standards is considered. In this regard, several methods with high efficiency have been proposed for treatment wastewater with NP compounds such as adsorption by Nano-adsorbents and Nano-particles, biosorption, advanced oxidation, photodegradation, etc., as well as the methods for reduction of NP from sludge such as composting and aerobic stabilization.

**Keywords:** Nonylphenol, Micro Pollutant, Wastewater, Advanced Treatment.

### چکیده

نونیل فنل به‌عنوان یک ترکیب زیست ستیز سمی، سرطان‌زا و مختل‌کننده غدد درون‌ریز با ایجاد اختلال در سیستم هورمونی موجودات اهمیت دارد. این ماده از تجزیه نونیل فنل اتوکسیلات‌ها (مواد فعال سطحی غیریونی) تولید می‌شود. با توجه به خصوصیات فیزیکوشیمیایی نونیل فنل نظیر حلالیت کم و آب‌گریزی زیاد، اغلب در لجن فاضلاب، پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب، رسوبات رودخانه، خاک و آب‌های سطحی یافت می‌شود. از آنجایی که نونیل فنل یکی از فراوان‌ترین و سمی‌ترین آلکیل فنل‌ها است، استفاده و تولید این نوع ترکیبات در کشورهای عضو اتحادیه اروپا ممنوع شده و در بسیاری از کشورها مانند کانادا و ژاپن به شدت تحت نظارت قرار گرفته است. با توجه به سمی بودن و اثرات تجمع‌زیستی برای موجودات زنده به‌ویژه آبزیان، ایجاد قوانین و مقررات به همراه آنالیز و اندازه‌گیری نونیل فنل بسیار اهمیت دارد. در این راستا، برخی صنایع با ایجاد قوانین آینده‌م‌جور به حذف و یا کاهش استفاده از آلاینده‌های میکرو با فراهم نمودن جایگزین‌هایی با سمیت و پایداری کمتر، ارزان‌تر و با کارایی مناسب خواهند شد. ارتقای عملیات تصفیه‌خانه‌های فاضلاب با فناوری‌های تصفیه پیشرفته در راستای کاهش این نوع آلاینده‌ها در حد استاندارد مهم است. در این زمینه روش‌های مختلفی با راندمان بالا برای تصفیه این نوع مواد از پساب مانند جذب با نانوجاذب‌ها و نانوذرات، جذب زیستی، اکسیداسیون پیشرفته، تجزیه نوری و ... به همراه راه‌کارهایی برای کاهش آن از لجن فاضلاب مانند کمپوست و تثبیت هوازی پیشنهاد شده است.

**واژه‌های کلیدی:** نونیل فنل، آلاینده میکرو، پساب، تصفیه پیشرفته.

اروپا و شورا طبقه‌بندی شده است. براین اساس، میانگین سطح سالانه نونیل فنل در آب‌های سطحی نباید از ۰/۳ میکروگرم بر لیتر فراتر رود (Watanabe و Ho، ۲۰۱۷). باتوجه به اثر منفی زیاد نونیل فنل بر موجودات آبی، به‌ویژه ماهی‌ها، میزان حد مجاز برای این موجودات ۵/۷ میکروگرم بر لیتر در نظر گرفته شده است. از طرفی تعیین حد مجاز و استاندارد این ماده برای انسان جهت اثر بر سیستم هورمونی، بسیار مشکل است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). در برخی مطالعات ظرفیت نونیل فنل برای اثر بر سلول‌ها و اندام‌ها از یک صدم میلی‌گرم در روز (Soares و همکاران، ۲۰۰۸) و اثر منفی غیرقابل مشاهده بر کلیه و تغییرات در باروری در حدود ۱۰ تا ۱۵ میلی‌گرم بر کیلوگرم در روز (Noorimotlagh و همکاران، ۲۰۱۷) برآورد شده است. با این وجود، این مواد به‌ویژه در کشورهای آسیایی همچنان استفاده می‌شوند.

باتوجه به موارد ذکر شده توسعه روش‌های جدید و مقرون‌به‌صرفه برای حذف نونیل فنل از محیط آلوده بسیار مهم است. لازم به ذکر است، روش‌های معمول با محدودیت‌های عملیاتی و مالی روبه‌رو هستند. روش‌های قدیمی به دلیل زمان طولانی عملیات، هزینه‌های بالا و تولید آلاینده‌های ثانویه راضی‌کننده نیستند (Dulov و همکاران، ۲۰۱۳). باتوجه به مزایا و معایب روش‌های مختلف، تاکنون از روش‌های پیشنهادی مانند فرایندهای مبتنی بر جذب (Iwasaki و همکاران، ۲۰۰۲)، فرایندهای مبتنی بر غشا (Li و همکاران، ۲۰۰۰)،

فرایندهای فناوری زیستی و اکسیداسیون پیشرفته (Synder و همکاران، ۲۰۰۶؛ Hyunook و همکاران، ۲۰۰۷)، استفاده از جاذب‌های کربنی (Paune و همکاران، ۱۹۹۸؛ Xing و همکاران، ۲۰۰۹)، استفاده از جاذب‌های زیستی (Yamada و همکاران، ۲۰۰۹)، نانو ذرات مغناطیسی (Kurinou و همکاران، ۲۰۰۷) رس (Barhoumi و همکاران، ۲۰۰۳؛ Nagasaki و همکاران، ۲۰۰۳)، خاک‌ها و رسوبات (During و همکاران، ۲۰۰۲؛ Llorca-Porcel و همکاران، ۲۰۰۹) برای حذف نونیل فنل استفاده شده است.

هدف از پژوهش حاضر، مرور خصوصیات و اثرات نونیل فنل، قوانین و مقررات مربوطه، سرنوشت نونیل فنل در محیط‌زیست، آنالیز و اندازه‌گیری آن و همچنین روش‌های حذف و کنترل غلظت آن می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

این مطالعه به‌صورت مروری بر مطالعات منتشرشده به‌صورت کتابخانه‌ای، اینترنتی و با مرور در منابع جامع و معتبر علمی داخلی و خارجی انجام گرفت.

در دو دهه گذشته گزارشات مختلفی مبنی بر وجود ترکیبات مختل‌کننده غدد درون ریز<sup>۱</sup> در هوا، آب، خاک، پساب و مواد غذایی منتشر شده است. در این میان نونیل فنل اتوکسیلات‌ها از خانواده مواد فعال سطحی<sup>۲</sup> غیریونی هستند و به‌صورت گسترده در صنعت، کشاورزی و مصارف خانگی (Lin و همکاران، ۲۰۱۶) در امولسیفایرها، دمولسیفایرها، عناصر خیس‌کننده و پخش‌کننده، عناصر کاهنده الکتریسیته ساکن در اجسام، حلال‌ها (Li و همکاران، ۲۰۱۸)، شوینده‌ها، روغن‌کاری‌ها، رزین‌های فنولی، آنتی‌اکسیدان‌ها و سایر مواد (Xu و همکاران، ۲۰۱۸) به‌کار می‌روند. نونیل فنل به‌عنوان محصول قابل تجزیه زیستی نونیل فنل اتوکسیلات‌ها در پاک‌کننده‌ها، آفت‌کش‌ها، بسته‌بندی مواد غذایی و محصولات آرایشی و بهداشتی مصرف فراوانی دارد (Sharma و همکاران، ۲۰۰۹).

استفاده و تولید نونیل فنل از اولین سنتز در سال ۱۹۴۰ به سرعت در حال افزایش است (Zhang و همکاران، ۲۰۱۶). تولید سالانه جهانی نونیل فنل اتوکسیلات‌ها در حدود ۷۰۰ هزار تن تخمین زده شده است (Li و همکاران، ۲۰۱۸). معمولاً اکثر نونیل فنل اتوکسیلات‌های تولیدی وارد مراکز تصفیه فاضلاب شده و در طول تجزیه زیستی، در شرایط بی‌هوازی به‌صورت ناقص به نونیل فنل و ترکیبات سمی‌تر با زنجیره کوتاه تبدیل می‌شوند (Li و همکاران، ۲۰۱۸). بنابراین نونیل فنل به‌صورت وسیع در رودخانه، دریاچه، خاک و دریا پراکنده است (Su و همکاران، ۲۰۱۷). اگرچه غلظت نونیل فنل معمولاً در حد میکروگرم بر لیتر است اما در برخی مواقع تا ۳۴۳ میکروگرم بر لیتر نیز گزارش شده است (Ying و همکاران، ۲۰۰۲). بیشترین نوع نونیل فنل موجود در فاضلاب از نوع پارا<sup>۳</sup> و مربوط به مواد پاک‌کننده است (Lester و Langford، ۲۰۰۲).

این ماده آب‌گریز با تمایل به تجمع در لجن فاضلاب به‌عنوان یک ماده شیمیایی مختل‌کننده غدد درون ریز و مقلد فعالیت استروژن‌ها (Sharma و همکاران، ۲۰۰۹) با سمیت بیشتر از نونیل فنل اتوکسیلات‌ها (Duan و همکاران، ۲۰۱۸) توجه عموم را بیش از پیش به خود جلب کرده است. نونیل فنل با داشتن خاصیت تجمع‌زیستی در موجودات آبی و اختلال در سیستم هورمونی حتی در غلظت‌های کم نیز خطرناک است (Bechi و همکاران، ۲۰۱۰).

باتوجه به اثرات مخرب نونیل فنل و نونیل فنل اتوکسیلات‌ها، این مواد از سال ۱۹۹۸ به فهرست مواد شیمیایی برای اقدام اولیه توسط کمیسیون اوسلو و پاریس<sup>۴</sup> اضافه شدند. از سال ۲۰۰۰ نونیل فنل در زمره ماده خطرناک اولیه تحت نظارت پارلمان

## نونیل فنل، به عنوان ماده شیمیایی مختل کننده غدد درون ریز

مواد شیمیایی مختل کننده غدد درون ریز، با منشأ خارجی و غیرطبیعی<sup>۵</sup> و از گروه غیرمتجانس‌های زیست‌ستیز<sup>۶</sup>، پایدار و از آلاینده‌های محیط‌زیست هستند که سیستم غدد درون ریز را با تقلید از هورمون‌های طبیعی یا جلوگیری از روند متابولیک آنها مختل کرده و اثرات منفی بر سلامت موجودات زنده یا جمعیت‌ها به‌جا می‌گذارند. ورود این مواد به آب‌های سطحی از طریق تخلیه مستقیم پساب‌های خانگی، صنعتی و کشاورزی و جذب آن توسط بسیاری از محصولات کشاورزی، اثرات زیان‌آوری بر انسان‌ها خواهد گذاشت (Scognamiglio و همکاران، ۲۰۱۶). دی‌فنالات، بیس‌فنول A، استایرن، آفت‌کش‌های ارگانوکلره، آفت‌کش‌های ارگانوفسفاته و علف‌کش‌ها، داروها مانند آسپرین، ایندومتاسین، ایبوپروفن، استروژن‌های طبیعی و سنتتیک، محصولات مرتبط با مراقبت‌های فردی، مواد نگهدارنده در مواد آرایشی و دارویی، هیدروکربن‌های آروماتیک پلی‌سیکلیک، مواد فعال سطحی (آلکیل فنل‌ها)، دی‌اکسین‌ها، رنگ‌ها مانند متیلن بلو، رودامین بی و ... فلزات سنگین مانند نیکل، جیوه، کادمیوم، سرب، اورانیوم و ... نمونه‌هایی از مواد شیمیایی مختل کننده غدد درون ریز هستند (Tapia-Orozco و همکاران، ۲۰۱۶).

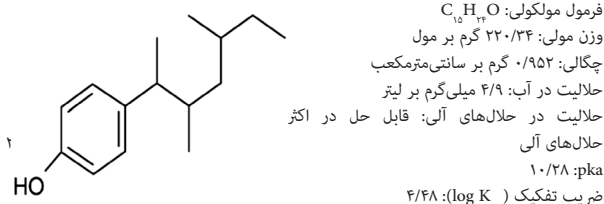
نونیل فنل اتوکسیلات‌ها<sup>۷</sup> خانواده بزرگ نونیل فنل هستند و از مواد فعال سطحی مقرون به صرفه با عملکرد خوب به‌شمار می‌روند. نونیل فنل اتوکسیلات‌ها کاربرد وسیعی در صنعت، موسسات، مراکز تجاری و خانگی، شوینده‌ها، مواد مصرفی در خشکشویی‌ها، مواد شیمیایی کشاورزی مانند آفت‌کش‌ها، وسایل آرایشی و بهداشتی، رنگ، امولسیفایرها، عوامل مرطوب‌کننده، پخش‌کننده و غیراستاتیکی، دمولسیفایرها و حلال‌ها دارند (Soares و همکاران، ۲۰۰۸؛ US Environmental Protection Agency، ۲۰۱۰). خروجی سالانه نونیل فنل اتوکسیلات‌ها به ۵۰۰ هزار تن رسیده و ۶۰ درصد آن به محیط‌های آبی تخلیه می‌شود (Liu و همکاران، ۲۰۱۳).

نونیل فنل<sup>۸</sup> یک ترکیب زیست‌ستیز و از آلکیل فنل‌های انسان ساخت است (Asimakopoulos و همکاران، ۲۰۱۲). ۶۵ درصد مصرف اصلی این ماده در آنتی‌اکسیدان‌ها، افزودنی‌های روغنی و مواد فعال سطحی حاوی نونیل فنل اتوکسیلات‌ها است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). نونیل فنل بیشتر در تولید نونیل فنل اتوکسیلات‌ها و ۳-۴ نونیل فنل فسفیت استفاده می‌شود (US Environmental Protection Agency، ۲۰۱۰). از طرفی نونیل فنل در تولید رزین‌های فنولی و آلکیل فنول اتوکسیلات‌ها کاربرد دارد و به‌صورت گسترده در مواد فعال سطحی، پخش‌کننده‌ها، امولسیفایرها و شوینده‌های صنعتی در

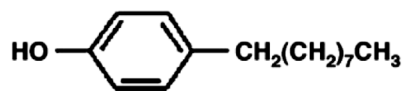
صنایع لاستیک، سرامیک، روغن، کاغذ، چرم، آفت‌کش، تولیدات مراقبت فردی و ... استفاده می‌شود (Sheikh و همکاران، ۲۰۱۷). تولید سالانه نونیل فنل ۱۵۴۲۰۰ تن در سال ۲۰۰۱ در آمریکا، ۷۳۵۰۰ تن در سال ۲۰۰۲ در اروپا، ۱۶۵۰۰ تن در سال ۲۰۰۱ در ژاپن و ۱۶۰۰۰ تن در چین در سال ۲۰۰۴ می‌باشد (Peng و همکاران، ۲۰۱۶). در ایران واحدهای فعال تولید نونیل فنل با ظرفیت تولید سالانه ۱۷۰۰۰ تن (۹۰۰۰ تن در استان مرکزی، ۴۰۰۰ تن در اصفهان و ۴۰۰۰ تن در قزوین) مشغول به فعالیت هستند (بی‌نام، ۱۳۹۹).

### • منشأ نونیل فنل

نونیل فنل یک ترکیب زیست‌ستیز مشتمل بر یک حلقه فنولی و یک زنجیره ۹ کربنی است و ساختار شاخه‌ای و مولکولی به همراه خصوصیات شیمیایی آن در شکل‌های (۱) و (۲) آورده شده است. در محیط طبیعی به‌صورت مایع زرد کم رنگ و آب‌گریز است و از آلکیلاسیون فنول تحت کاتالیزور اسیدی به‌صورت صنعتی تولید می‌شود. مخلوط نهایی شامل بیش از ۲۲ ایزومر است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). وجود نونیل فنل در طبیعت به فعالیت‌های انسانی برمی‌گردد (Omeroglu و Sanin، ۲۰۱۴). منابع اصلی نونیل فنل در محیط‌زیست، تخلیه پساب صنایع و پساب خانگی و همچنین رواناب سطحی هستند (Peng و همکاران، ۲۰۱۶). از آنجایی که این ماده پس از استفاده به تصفیه‌خانه‌های فاضلاب و طبیعت باز می‌گردد و قابل تجزیه زیستی به‌صورت کامل نمی‌باشد، جذب آن توسط موجودات بالا می‌رود (Sanin و Omeroglu، ۲۰۱۴). این ماده در طبیعت پایدار با نیمه عمر ۶۰ سال، آب‌گریز (به دلیل log kow بالا برابر با ۴/۴۸) است و با حلالیت کم در آب به سطوح آلی خاک، رسوب و لجن می‌چسبد (Korsman و همکاران، ۲۰۱۵؛ Rozalska و همکاران، ۲۰۱۵). منشأ اصلی نونیل فنل در محیط‌زیست ناشی از تخریب نونیل فنل اتوکسیلات‌ها است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). باتوجه به نقش اساسی نونیل فنل در ساخت پلاستیک، وجود باقی مانده‌های پلاستیک در دریاها و محیط‌های آبی به‌عنوان آلاینده‌های پایدار و مقاوم به تجزیه زیستی با حجم سالانه ۲/۶ تا ۶/۴ میلیون تن اثر مهمی بر محیط‌زیست دارد (Staniszewska و همکاران، ۲۰۱۶).



شکل ۱- ساختار شاخه‌ای نونیل فنل و خصوصیات شیمیایی آن (Soares و همکاران، ۲۰۰۸)



شکل ۲- ساختار مولکولی ۴-نونیل فنل  
(Asimakopoulos و همکاران، ۲۰۱۲)

#### • اثرات نونیل فنل

موادشیمیایی مخرب غدد درون‌ریز گروه متنوعی از مواد شیمیایی صنعتی ساخت بشر هستند که در محیط‌زیست رها و باروری انسان‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند (Sheikh و همکاران، ۲۰۱۷). نونیل فنل ماده سمی، سرطان‌زا و مختل‌کننده غدد درون‌ریز است که در صورت مواجهه انسان با این ماده خارش در بخش‌های چشم و پوست را به همراه ناراحتی‌های تنفسی در پی دارد (Sanin و Omeroglu، ۲۰۱۴). ایجاد سرطان‌های پستان و پروستات، اثرات منفی بر تولید مثل، ایمنی و سیستم اعصاب مرکزی ماهی‌ها، خفاش‌ها، پرندگان و انسان‌ها و اثرات غیرمعمول بر جنین و نوزادان (Ho و Watanabe، ۲۰۱۷؛ Wang و همکاران، ۲۰۱۵) این ماده به اثبات رسیده و دلیل اصلی آن قدرت نونیل فنل در تقلید از اواستروژن است (Sanin و Omeroglu، ۲۰۱۴). نونیل فنل همراه با اثرات سمی باعث از بین رفتن غدد درون‌ریز پستانداران، ماهی‌ها و بی‌مهرگان می‌شود (Hernandez-Raquet و همکاران، ۲۰۰۷). از طرفی این ترکیبات در غلظت‌های کم موجب بروز خصوصیات جنس ماده در موجودات و در غلظت‌های بالا باعث سرطان می‌شوند (Rozalska و همکاران، ۲۰۱۵).

#### • سمیت و تجمع زیستی

اخیراً مطالعات زیادی در خصوص سمیت نونیل فنل انجام شده است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). نونیل فنل برای ماهی‌ها، بی‌مهرگان و گیاهان آبی بسیار سمی است (US Environmental Protection Agency، ۲۰۱۰). مطالعات نشان می‌دهند، حتی دریافت ۰/۰۱ میلی‌گرم نونیل فنل در روز موجب اختلال در انواع سلول‌ها و اندام‌های بدن خواهد شد. از طرفی مطالعات نشان می‌دهد، نونیل فنل در مواد غذایی با غلظت ۰/۱ تا ۱۹/۴ میکروگرم بر کیلوگرم وجود دارد و میزان جذب روزانه آن برای هر فرد بالغ ۷/۵ میکروگرم در روز تخمین زده شده است. نونیل فنل با غلظت بین ۰/۵ تا ۰/۶۷ میلی‌گرم بر کیلوگرم در گوشت خوک، مرغ و گاو وجود دارد. آلوده شدن مواد غذایی به نونیل فنل بستگی به میزان استفاده از مواد ضدعفونی‌کننده در صنعت فراوری غذایی، کاربرد آفت‌کش‌ها، موم اندودکردن سبزیجات و ورود تری‌فسفات و دیگر ترکیبات نونیل فنل از مواد موجود در بخش بسته‌بندی مواد غذایی دارد (Soares و همکاران، ۲۰۰۸).

نتایج برخی از تحقیقات گذشته مانند وجود ۱۹ تا ۸۵ نانوگرم نونیل فنل در هر گرم چربی در مواجهه غیرشغلی با این ماده (Muller و همکاران، ۱۹۹۸)، وجود نونیل فنل در ۵۱ درصد از نمونه‌های ادرار ۳۹۴ فرد بالغ (Calafat و همکاران، ۲۰۰۵)، اثرات مخرب نونیل فنل بر باروری موش‌های نر و ماده (Vazquez-Duhalt و همکاران، ۲۰۰۵)، وجود ۴-نونیل فنل در شیر انسان به مقدار ۳۲ نانوگرم بر میلی‌لیتر (Ademollo و همکاران، ۲۰۰۸)، وجود نونیل فنل در ۲۰ زن اسپانیایی مورد آزمایش در مواجهه غیرشغلی (Lopez-Espinosa و همکاران، ۲۰۰۹)، وجود ۴-نونیل فنل در شیر ۵۹ فرد باتوجه‌به روغن پخت و پز مصرفی و مصرف تولیدات گوشتی فرآوری شده (Chen و همکاران، ۲۰۱۰)، وجود ۴-نونیل فنل در میکروزوم‌های کبد افراد (Deng و همکاران، ۲۰۱۰)، اثرات مخرب غلظت کم نونیل فنل بر آزاد سازی سیتوکین از بافت جفت انسان و ایجاد اختلالات باروری (Bechi و همکاران، ۲۰۱۰)، تعیین میزان نونیل فنل در ادرار مردان و رابطه با اثرات مخرب آن بر باروری (Choi و همکاران، ۲۰۱۲)، اثر نونیل فنل بر ساختار ژن‌های مربوط به کبد، آبخش، هیپوتالاموس، غده هیپوفیز و سلول‌های بویایی شاه ماهی آزاد آتلانتیک<sup>۱</sup> (Robertson و McCormick، ۲۰۱۲)، اثرات سمی نونیل فنل بر کبد موش با افزایش سرم آلکالین فسفات (Kazemi و همکاران، ۲۰۱۶)، اثرات نونیل فنل بر سلول‌های غیر تومورژنیک پروستات انسان (Forte و Di Lorenzo، ۲۰۱۶)، اثرات نونیل فنل بر تعادل هورمونی و آسیب‌شناسی ماهی در معرض خطر قزل‌آلای قهوه‌ای خزر<sup>۱۱</sup> و استفاده از این ماهی به‌عنوان بیواندیکاتور نونیل فنل (Shirdel و همکاران، ۲۰۱۶)، اثرات منفی نونیل فنل بر باروری جنس نر ماهی زبرا<sup>۱۱</sup> (Tang و همکاران، ۲۰۱۷)، حساسیت ماهی مداکا<sup>۱۲</sup> (یک نوع ماهی آکواریومی آب شیرین در کشور ژاپن) در برابر نونیل فنل با ایجاد ناهنجاری در شکل و تعداد گلبول‌های قرمز (Sayed و همکاران، ۲۰۱۸)، صدمات وارد بر دی.ان.آ توسط نونیل فنل (Noorimotlagh و همکاران، ۲۰۱۷)، عوارض نونیل فنل بر معیوب کردن رشد شاخه‌های عصبی سلول‌های مخچه‌ای نوزاد (You و همکاران، ۲۰۱۸)، اثرات مخرب نونیل فنل بر ماهی کپور معمولی<sup>۱۳</sup> (مرتضوی و همکاران، ۱۳۹۱)، تاسماهی ایرانی<sup>۱۴</sup> (جمشیدی و همکاران، ۱۳۹۲)، ماهی زبرا سیچلید<sup>۱۵</sup> (مکتبی و همکاران، ۱۳۹۲)، ماهی شانگ زردباله<sup>۱۶</sup> (نادری و همکاران، ۱۳۹۳) و کپورکوی<sup>۱۷</sup> (حسین زاده صحافی و همکاران، ۱۳۹۶) گواه اثرات منفی نونیل فنل بر انسان و سایر موجودات زنده است.

## • آنالیز و اندازه‌گیری نونیل فنل

آنالیز نونیل فنل اتوکسیلات‌ها و نونیل فنل در غذا و محیط‌زیست موضوع بسیار مهم در راستای حفاظت از محیط‌زیست و ضمانت بهداشت غذایی است. روش‌های مختلفی برای آماده‌سازی نمونه مانند استخراج میکرو فاز جامد<sup>۱۸</sup>، استخراج فاز جامد مغناطیسی<sup>۱۹</sup>، استخراج میکرو فاز مایع<sup>۲۰</sup> وجود دارد (Li و همکاران، ۲۰۱۸). اندازه‌گیری نونیل فنل توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی همراه با ردیابی اسپکترومتری جرمی<sup>۲۱</sup> و کروماتوگرافی مایع همراه با ردیابی اسپکترومتری جرمی، الکتروشیمیایی<sup>۲۲</sup>، فلورسانس<sup>۲۳</sup> و ماوراء بنفش<sup>۲۴</sup> انجام می‌شود (Asimakopoulos و همکاران، ۲۰۱۲). همچنین از روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا<sup>۲۵</sup> و روش‌های مولکولی نیز در این خصوص استفاده شده است (Zeng و همکاران، ۲۰۱۳). روش‌های دیگر مانند اسپکترومتری جرمی یونیزه الکترواسپری کروماتوگرافی مایع<sup>۲۶</sup>، حسگرهای ایمن و ... برای اندازه‌گیری نونیل فنل به کار می‌روند (Zhou و همکاران، ۲۰۱۳). این روش‌ها با حساسیت بالا و محدودیت‌های کم عمل ردیابی را انجام می‌دهند اما در عین حال زمان‌بر، نیازمند تجهیزات پیچیده و کاربر متخصص هستند (Zeng و همکاران، ۲۰۱۳). به‌عنوان مثال روش الکتروشیمیایی با فوایدی همچون واکنش سریع، هزینه کم، حساسیت بالا و ردیابی به موقع بسیار مورد توجه قرار گرفته است (Zeng و همکاران، ۲۰۱۳).

## قوانین و مقررات مربوط به نونیل فنل

کشورهای اروپایی با اقدام علیه استفاده از ترکیبات نونیل فنلی از طریق انعقاد موافقت‌نامه بین صنعت و دولت، موجب کاهش استفاده و تولید مشتقات نونیل فنل شده‌اند. به دنبال آن نونیل فنل و اتوکسیلات‌های آن به‌عنوان مواد خطرناک اولیه<sup>۲۷</sup> برگزیده مصرف شدند، در حال حاضر استفاده از آنها تحت کنترل است. در حال حاضر آژانس حفاظت از محیط‌زیست خطرات ناشی از نونیل فنل را پذیرفته و راهنمایی برای کیفیت آب تهیه کرده است. با این حال کشورهای زیادی مانند چین، هند و کشورهای آمریکای جنوبی به تولید و مصرف ترکیبات نونیل فنلی در مقادیر بالا بدون اتخاذ تمهیداتی برای کاهش یا حذف، به مصرف آنها ادامه می‌دهند (Soares و همکاران، ۲۰۰۸).

نونیل فنل یکی از فراوان‌ترین و سمی‌ترین آلکیل فنل‌ها از سال ۱۹۹۶ در فهرست مقررات کنترل مواد سمی ایالات متحده آمریکا قرار گرفته است. غلظت آستانه نونیل فنل برای ایجاد اثرات منفی بر باروری ۱۰ میکروگرم بر لیتر است و توسط کشورهای اروپایی و ایالات متحده آمریکا به‌عنوان استاندارد محیط‌زیستی شناخته شده است (Liu و همکاران، ۲۰۱۳). معیار کیفیت حاد و مزمن آب برای گونه‌های آب شیرین به ترتیب ۲۸ و ۶/۶ میکروگرم بر لیتر و برای گونه‌های آب شور

به ترتیب ۷ و ۱/۷ میکروگرم بر لیتر است (Environmental Protection Agency، ۲۰۱۰). نونیل فنل از سال ۲۰۰۰ در فهرست مواد خطرناک با الویت توسط کمیسیون رهنمود ای سی/۶۰۰/۲۸<sup>۲۸</sup> قرار گرفت (Asimakopoulos و همکاران، ۲۰۱۲). از سال ۲۰۰۳ سیاست کاهش در اتحادیه اروپا برای ۴- نونیل فنل اجرا شد و غلظت نونیل فنل در آب به ۲ میکروگرم در لیتر رسیده است (Peng و همکاران، ۲۰۱۶). امروزه برخی از کشورها از جمله کشورهای آسیایی علی‌رغم علم به تمامی مشکلات موجود، همچنان به استفاده از این مواد ادامه می‌دهند (Asimakopoulos و همکاران، ۲۰۱۲). از آنجایی‌که در ایران و در بخش‌های آب و فاضلاب اندازه‌گیری میزان آلاینده نونیل فنل نمی‌شود، در این خصوص استاندارد جداگانه‌ای دیده نشده و در صورت نیاز، از استانداردهای آژانس حفاظت از محیط‌زیست ایالات متحده تبعیت می‌شود.

## • جایگزین‌های نونیل فنل

با وجود محدودیت‌های زیاد، به دلیل کارایی و عملکرد بالای این ماده، جایگزین مناسبی برای آن یافت نشده و بسیاری از کشورها اقدامی برای ممنوعیت یا کاهش استفاده از آن انجام نداده‌اند (Gao و همکاران، ۲۰۱۶). آلکیل فنل اتوکسیلات‌ها می‌توانند جایگزین نونیل فنل اتوکسیلات‌ها باشند (US Environmental Protection Agency، ۲۰۱۰). در اکثر کشورهای اروپایی، کانادایی و ژاپن نونیل فنل اتوکسیلات‌ها با سایر مواد فعال سطحی به‌ویژه الکل اتوکسیلات‌ها جایگزین شده‌اند. اگر چه این مواد کارایی کمتری دارند اما از نظر محیط زیستی به دلیل تجزیه سریع‌تر ایمن هستند. ترکیبات حاصل از تخریب الکل اتوکسیلات‌ها در آب حلالیت کمی دارند و توسط جامدات لجن فاضلاب قابل جذب هستند (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). از جایگزین‌های دیگر می‌توان به گلوکز بر پایه مشتقات کربوهیدرات مانند آلکیل پلی گلوکزآمید، گلوکامید و اکسیدهای گلوکامین اشاره کرد. استفاده از این جایگزین‌ها در بازار بستگی به هزینه و کارایی آنها دارد. بسیاری از این جایگزین‌ها پایداری و سمیت کمتری دارند (US Environmental Protection Agency، ۲۰۱۰).

## • سرنوشت نونیل فنل

سرنوشت نونیل فنل در محیط‌های مختلف (آب سطحی، رسوب، خاک و هوا) به‌صورت بالقوه توسط خصوصیات فیزیکوشیمیایی نونیل فنل موثر بر تخریب آن کنترل می‌شود (Soares و همکاران، ۲۰۰۸):

- سرنوشت ترکیبات نونیل فنل در مراکز تصفیه فاضلاب:  
در سال‌های گذشته فاضلاب شهری به‌عنوان منبع مهم جایگزین

آب شناخته می‌شد و استفاده مجدد از فاضلاب تصفیه شده علی‌رغم اینکه برای مردم و محیط‌زیست مشکلات بهداشتی دارد، برای کنترل بحران کمبود منابع آب و مشکلات ناشی از افزایش جمعیت راه موثری بود (Hao و همکاران، ۲۰۰۸). در کشورهای مختلف میزان نونیل فنل موجود در پساب بسته به میزان استفاده از شوینده‌های دارای نونیل فنل اتوکسیلات‌ها، متفاوت است (Hernandez-Raquet و همکاران، ۲۰۰۷). چگونگی تصفیه ترکیبات نونیل فنل فاکتور مهمی برای پیش‌بینی سرنوشت محیط‌زیستی این ترکیبات است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). از آنجایی‌که تصفیه‌خانه‌های فاضلاب با هدف حذف کربن آلی و مواد مغذی نظیر نیترژن و فسفر، طراحی شده‌اند، آلاینده‌های میکرو به صورت ناقص، حذف و در نهایت به آب‌های سطحی راه می‌یابند (Qiang و همکاران، ۲۰۱۳). حدود ۶۰ تا ۶۵ درصد از ترکیبات نونیل فنل ورودی به تصفیه‌خانه فاضلاب در نهایت به محیط‌زیست رها می‌شوند و بیش از ۹۰ درصد نونیل فنل همراه با لجن تخلیه می‌شود (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). از آنجایی‌که لجن به صورت معمول به عنوان خاک کشاورزی در بسیاری از کشورها به منظور اصلاح ساختار خاک و افزودن مواد مغذی به آن مصرف می‌شود، با اضافه نمودن آلاینده‌های آلی میکرو به صورت ناخواسته اثرات محیط‌زیستی نامطلوبی را به دنبال دارد (Yang و همکاران، ۲۰۱۴). اکثر روش‌های دفع لجن علاوه بر هزینه بالا، آلودگی محیط‌زیست را به دنبال دارند. بنابراین روش‌های جایگزین مانند کمپوست کردن و تثبیت هوازی پیشنهاد شده است. توده‌های کمپوست هوادهی شده، میزان نونیل فنل کمتری دارند. البته باید به تصفیه شیرابه حاصل از توده کمپوست جهت جلوگیری از آلودگی‌های بعدی اقدام کرد. در تصفیه هوازی اگرچه مصرف انرژی زیاد است، اما ترکیبات نونیل فنلی تا حد خوبی حذف می‌شوند (Soares و همکاران، ۲۰۰۸).

**- سرنوشت نونیل فنل در آب‌های سطحی، رسوبات و اقیانوس‌ها:**  
منبع اصلی نونیل فنل در آب‌های سطحی، اقیانوس‌ها و رسوبات با تخلیه پساب تصفیه‌خانه‌های فاضلاب شهری و صنعتی و سایر فعالیت‌های انسان ساخت مانند تخلیه آب و رواناب ارتباط تنگاتنگ دارد. میزان نونیل فنل در پساب تصفیه‌خانه فاضلاب با غلظت‌های متوسط ۷۹۰ نانوگرم بر لیتر، در محیط اطراف رودخانه‌های آلوده ۰/۸ تا ۰/۱ میلی‌گرم بر لیتر، سیستم‌های سپتیک ۱/۲ گرم بر لیتر، در ارتباط با فعالیت‌های کشاورزی ۰/۱۶ تا ۰/۳۸ میکروگرم در لیتر، شیرابه محل دفن زباله و پساب صنعتی ۲۸۰-۱۰۰۰ نانوگرم بر لیتر بوده است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸؛ Wang و همکاران، ۲۰۱۵). باتوجه به تغییرات فصلی، غلظت نونیل فنل در آب رودخانه بین ۰/۷ تا ۱۵ میکروگرم بر لیتر تغییر می‌کند به طوری که در فصل تابستان

به دلیل افزایش میزان تخریب نونیل فنل اتوکسیلات‌ها غلظت بالاتری دارد. سایر عوامل مانند دبی آب، نرخ رسوب‌گذاری، اندازه ذرات و نرخ تجزیه موثر هستند.

نونیل فنل پس از رسیدن به محیط آبی در رسوبات تجمع می‌یابد که مواد آلی موجود در رسوبات شاخص مهمی در تجمع آن است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). حذف و کاهش آلاینده‌ها از آب سطحی به دلیل محدودیت دما، منابع کربن و اکسیژن آهسته انجام می‌شود و آلاینده‌ها اجازه خواهند داشت تا چندین کیلومتر بعد از منبع آلودگی انتشار و تا چند دهه پایدار بمانند. تجزیه زیستی مرحله اساسی در تصفیه نونیل فنل پس از ورود به آب است که عوامل موثر بر آن دما، غلظت نونیل فنل، میزان اکسیژن، خصوصیات هیدرولوژیکی محیط و میزان رسوبات می‌باشند (Soares و همکاران، ۲۰۰۸).

براساس مطالعات انجام شده در کشورمان، میزان نونیل فنل در مصب رودخانه‌های سواحل غربی دریای خزر ۱/۴۷-۳/۴۸ میکروگرم بر لیتر (گنجعلی و همکاران، ۱۳۹۷)، در رسوبات رود کارون ۰/۲۱-۲/۴۳ میکروگرم بر گرم (بابایی و همکاران، ۱۳۹۳)، در رسوبات سطحی جنوب غربی دریای خزر (کیاشهر-آستارا) ۱۶/۴۱-۱۷۴/۴۸ نانوگرم بر گرم (رشیدی یزدکی و ریاحی بختیاری، ۱۳۹۲) و در رسوبات تالاب انزلی ۲۹ میکروگرم بر گرم (مرتضوی و همکاران، ۱۳۹۱) برآورد شده است. براساس آمار موجود در مطالعه Soares و همکاران (۲۰۰۸)، میزان نونیل فنل موجود در آب رودخانه ۱/۴ میکروگرم بر لیتر و در رسوبات ۱ میلی‌گرم بر کیلوگرم بیان شده است. با مقایسه آمار یاد شده، مقدار قابل توجهی نونیل فنل در رسوبات و آب رودخانه‌های شمال کشور به ویژه منطقه انزلی وجود دارد.

#### - سرنوشت نونیل فنل در خاک:

وجود نونیل فنل در خاک به فعالیت‌های انسانی مانند کاربرد لجن فاضلاب، دفن زباله و نشتهای شیرابه از محل دفن زباله بستگی دارد. موضوع اصلی مربوط به بازیافت لجن فاضلاب برای استفاده در زمین‌های کشاورزی به دلیل حاصلخیزکردن و اصلاح بافت خاک است. میزان لجن بازیافتی و مورد استفاده توسط کشاورزان دامارکی در سال ۲۰۰۲ تقریباً ۶۶ درصد کل تولید بوده که اهمیت مطالعه در خصوص وجود و سرنوشت آلاینده‌هایی مانند نونیل فنل تجمع یافته در لجن فاضلاب را نشان می‌دهد. از طرفی تبخیر نونیل فنل از خاک و سیالیت آن در خاک کم است (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). میزان مهاجرت نونیل فنل به جنس سنگ، شرایط اکسیداسیون و احیا<sup>۳</sup> رداکس و میزان کربن آلی در محل بستگی دارد (Wang و همکاران، ۲۰۱۵).

#### - سرنوشت نونیل فنل در اتمسفر:

اندازه‌گیری نونیل فنل در اتمسفر در اواخر سال‌های ۱۹۹۰ به

دلیل وجود مقادیر بالاتر از حد انتظار نونیل فنل در نواحی ساحلی و شهری (۷۰-۲/۲ نانوگرم بر مترمکعب) به دلیل افزایش PCBs و PAHs شناخته شد (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). نونیل فنل با فراریت متوسط در اتمسفر به سرعت توسط رادیکال‌های هیدروکسیل تخریب شده و پایدار نیست (US Environmental Protection Agency، ۲۰۱۰). وجود نونیل فنل در هوا با فعالیت‌های انسانی مانند عملیات موجود در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب براساس کار بخش هوادهی، ایجاد آبروسل‌ها در هوا و کاهش کیفیت هوا در این مراکز رابطه مستقیم دارد (Soares و همکاران، ۲۰۰۸). بعد از ورود نونیل فنل به اتمسفر از طریق باران و برف مجدد به اکوسیستم آبی و خاکی وارد می‌شود (Soares و همکاران، ۲۰۰۸).

### روش‌های حذف و کاهش نونیل فنل

نونیل فنل به‌عنوان یکی از آلاینده‌های سمی حاصل از فعالیت‌های انسان به دلیل خاصیت آب‌گریزی، نیمه عمر بالا و قابلیت تجمع زیستی در رسوبات و موجودات زنده باید در محیط‌زیست کنترل شود. روش‌های مختلفی برای حذف این ماده آلی از پساب پیشنهاد و مطالعه شده و به شرح ذیل ارائه می‌شود:

- **هوادهی بیولوژیکی:** هوادهی بیولوژیکی نقش مهمی در حذف نونیل‌فنل به میزان ۸۹ درصد دارد. بیشترین میزان حذف نونیل‌فنل در بیوراکتور هوادهی در حضور لجن فعال هوادهی شده انجام می‌شود. تبدیل زیستی نونیل فنل در شرایط هوادهی به وجود نیترات در پساب به‌عنوان پذیرنده الکترون بستگی دارد که بدون حضور آن تجزیه زیستی نونیل‌فنل صورت نمی‌گیرد (Ho و Watanabe، ۲۰۱۷).

- **لخته‌سازی:** فرایند لخته‌سازی در بخش تصفیه اولیه، سرمایه‌گذاری و هزینه عملیات و تولید آلاینده‌های ثانویه حاصل از عمل گندزدایی را کاهش می‌دهد. در فرایند لخته‌سازی غلظت بالای آلاینده موجب افزایش راندمان حذف می‌شود. بنابراین، از آنجایی‌که غلظت نونیل فنل در آب‌های طبیعی در حد میکروگرم بر لیتر است، این روش کارایی ضعیفی دارد. مولکول‌های نونیل‌فنل در آب به دو صورت جذب شده بر روی ذرات معلق غیرآلی و یا پیوند یافته با مواد آلی طبیعی و آزاد در محلول یافت می‌شوند. ذرات معلق غیرآلی و مواد آلی طبیعی با فرایند لخته‌سازی از آب حذف می‌شوند و نونیل فنل فقط به‌صورت آزاد در آب باقی می‌ماند که جذب بهتر این مواد با استفاده از مواد پلیمری صورت می‌پذیرد. خصوصیات لخته‌سازها نظیر بار سطحی و آب دوستی یا آب‌گریزی آنها برای جذب نونیل فنل بسیار مهم است. باتوجه‌به منفی شدن

پی‌اچ آب به دلیل حضور آلاینده‌های آلی، برای افزایش راندمان حذف نونیل‌فنل باید از گروه‌های کاتیونی قوی بر روی لخته‌سازها جهت ارتقای بار سطحی آنها بهره‌جست (Yang و همکاران، ۲۰۱۶).

- **انعقاد:** کاربرد اصلی انعقاد برای حذف کل جامدات معلق و کلونیدها از پساب است. فرایند انعقاد موجب حذف ۹۰ درصدی ترکیبات فنولی به دلیل خاصیت آب‌گریزی آنها و  $\log_{K_{ow}}$  نزدیک به ۴/۸ می‌شود. راندمان انعقاد به ترکیبات پساب، منعقدکننده‌ها، پی‌اچ و شرایط اختلاط بستگی دارد (Ho و Watanabe، ۲۰۱۷).

- **اسمز معکوس:** در این روش غشاهای مورد استفاده، مقدار کمی از مولکول‌های آلی کوچک را عبور می‌دهند. بنابراین، استفاده از این روش همراه با فرایند جذب توسعه یافته است. اسمز معکوس، یک نوع روش برای جداسازی جامدات محلول و یون‌ها از محلول‌های آبی است. به‌طورکلی، غشاهای به کار رفته در اسمز معکوس آب را از خود عبور داده و مواد محلول مانند یون‌ها را حذف می‌کنند. افزایش فشار از میزان عبور مواد فنولی می‌کاهد (Mohammadi و همکاران، ۲۰۱۵).

- **تصفیه غشایی:** در صنعت از این روش برای تصفیه آلاینده‌های سمی مانند فلزات سنگین، ترکیبات فنلی و رنگ‌ها استفاده می‌شود. در حال حاضر، روش تصفیه با غشاء به‌صورت گسترده‌ای در فازهای آبی و گازی کاربرد دارد. مزایای این روش تولید کم آلاینده‌های ثانویه، نیاز به تجهیزات ساده و مصرف انرژی کم است. با این وجود، استفاده از این روش موانعی مانند کوتاه بودن عمر مفید غشاها را دارد (Raza و همکاران، ۲۰۱۹).

- **تجزیه نوری:** تجزیه نوری، یکی از روش‌های اصلی برای تجزیه آلاینده‌های آلی در آب‌های سطحی است که با ریسک اکولوژیکی همراه است. تجزیه نوری آلاینده‌ها به دو صورت مستقیم و غیرمستقیم انجام می‌شود. در حالت مستقیم، تخریب نوری آلاینده پس از جذب فوتون‌ها از اشعه و در حالت غیرمستقیم، تغییر شکل ماده بر اثر واکنش سریع با دیگر ترکیبات یا رادیکال‌هایی مانند هیدروکسیل و کربنات اتفاق می‌افتد. مطالعات مختلف کاهش میزان نونیل‌فنل در آب را نشان می‌دهد. البته زمان تجزیه نونیل‌فنل وابسته به پارامترهای زیست‌محیطی متفاوت است و نیترات، یون فریک و بی‌کربنات نقش مهمی در این امر دارند (Peng و همکاران، ۲۰۱۶). شایان ذکر است، تجزیه نوری، فوتوکاتالیتیکی و فتوشیمیایی ترکیبات نونیل‌فنل اتوکسیلات‌ها در محلول‌های آبی با استفاده از اشعه ماوراءبنفش، اشعه گاما و یون‌های مختلف در شرایط متفاوت هنوز ناکارآمد است (Wang و همکاران، ۲۰۱۷).

- **اکسیداسیون پیشرفته:** این روش به‌عنوان یکی از روش‌های موثر برای تخریب آلاینده‌های آلی است. اکسیداسیون

پیشرفته، روشی شیمیایی بر پایه تولید رادیکال‌های فعال مانند هیدروکسیل است. این بخش شامل مجموعه‌ای از روش‌ها مانند استفاده از فنتون، فوتوفنتون، اشعه ماوراءبنفش همراه با پراکسید هیدروژن، اشعه ماوراءبنفش همراه با دی‌اکسیدتیتانیوم، ازن و اشعه گاما می‌شود (Bhatti و Iqbal، ۲۰۱۵). فتوکاتالیز یکی از تکنیک‌های موثر در اکسیداسیون پیشرفته است که در آن از فوتوکاتالیست‌هایی مانند دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل خصوصیات منحصر به فرد آن استفاده می‌شود (Tang و همکاران، ۲۰۲۰).

- **جذب زیستی:** ضایعات کشاورزی و صنعتی به‌عنوان جاذب‌های ارزان، فراوان و در دسترس قابل استفاده هستند. میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری، قارچ و جلبک قادر به حذف برخی آلاینده‌ها از محلول‌های آبی هستند که این پدیده بیولوژیکی، جذب زیستی نامیده می‌شود. جذب زیستی، شامل فرایندهای وابسته به متابولیسم در دیواره سول می‌شود. جذابیت این روش به دلیل هزینه کم و عملکرد خوب موادی است که فراوان و ضایعاتی هستند. مکانیسم پیوند آلاینده با بیومس، به ماهیت شیمیایی آلاینده (نوع، اندازه و باریونی)، نوع بیومس، آماده‌سازی آن، خصوصیات سطح ویژه بیومس و شرایط زیست‌محیطی (پی‌اچ، دما، قدرت یونی، رقابت لیگاندهای آلی و غیرآلی) برمی‌گردد. آلاینده‌های آلی و آب‌گریز حتی در غلظت‌های کم تمایل زیادی به تجمع بر روی سلول‌های میکروبی و لجن دارند که آلاینده‌های فنولی نیز از آن دسته‌اند (Aksu و Gonen، ۲۰۰۴).

- **جذب توسط نانو جاذب‌ها و نانوذرات:** با توجه به اهمیت حذف آلاینده نونیل‌فنل از پساب، روش جذب به دلایل مختلفی مانند سهولت، تنوع، سازگاری با محیط‌زیست، کاربرد وسیع، اقتصادی بودن و عدم ایجاد آلاینده‌های ثانویه به‌صورت گسترده‌ای در مراکز تصفیه پساب‌هایی که حاوی مواد مختل‌کننده غدد درون‌ریز هستند، استفاده می‌شود (Javadi و همکاران، ۲۰۲۰). این روش محدودیت‌هایی همچون مشکل دسترسی به این جاذب‌ها در سطح تجاری و عدم داشتن ظرفیت بالای جذب یک جاذب برای تمامی انواع آلاینده‌ها را دارد که باید از جاذب‌های مختلف با خصوصیات

متفاوت برای انواع آلاینده‌ها استفاده کرد (Santhosh و همکاران، ۲۰۱۶). در میان انواع جاذب‌ها، کربن فعال به دلیل داشتن تخلخل و سطح مقطع ویژه بالا جاذب خوبی معرفی شده است. در دهه اخیر، نانوساختارهای کربنی به دلیل شکل خوب ظاهری در مقیاس نانو و خصوصیات منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی (Chowdhury و Balasubramanian، ۲۰۱۴) از جمله خصوصیات الکتریکی و دمایی آن‌ها، سطح مقطع بالا، حجم بالای منافذ، عملکرد خوب، اصلاح آسان شیمیایی و یا فیزیکی و ظرفیت بالا، جهت جذب آلاینده‌های آلی و غیرآلی در تصفیه پساب مورد توجه می‌باشد (Santhosh و همکاران، ۲۰۱۶).

در کل کاهش و حذف مواد مختل‌کننده غدد درون‌ریز با هوادهی، اشعه ماوراءبنفش، اکسیداسیون پیشرفته، اسمز معکوس، تصفیه غشایی، انعقاد، تجزیه زیستی، جذب و یا ترکیب این روش‌ها امکان‌پذیر است. اما تمامی این روش‌ها با محدودیت‌هایی مانند حذف هم‌زمان چندین ماده شیمیایی مختل‌کننده غدد درون‌ریز (Tapia-Orozco و همکاران، ۲۰۱۶)، تولید محصولات جانبی سمی به‌ویژه در روش اکسیداسیون، نگهداری و تعمیر تجهیزات مربوطه (Yang و همکاران، ۲۰۱۶)، نیاز به سرمایه‌گذاری بالا و هزینه عملیاتی بالا دارد. از روش‌های دیگر می‌توان به اکسیداسیون ازنی، تجزیه الکتروشیمیایی و اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی اشاره کرد (Tapia-Orozco و همکاران ۲۰۱۶؛ Xin و همکاران، ۲۰۱۴). واکنش‌های میکروبی و استفاده از باکتری‌ها و قارچ‌ها در زیست‌پالایی توجه زیادی را به خود معطوف نموده است، البته هیچ یک قادر به حذف کامل این ماده نیستند (Krupinski و همکاران، ۲۰۱۴). روش جذب، یکی از روش‌های مناسب با راندمان بالا در حذف مواد فنل دار است (Zhao و همکاران، ۲۰۱۵). در این میان جذب الکتروشیمیایی با نیاز کم به انرژی و بازده بالا، روش محیط‌زیستی می‌باشد. جاذب‌های کربنی متخلخل مانند کربن فعال، آیروژل‌های کربنی و نانولوله‌های کربنی به دلیل بالا بودن سطح مقطع، هدایت بالا و پایداری الکتروشیمیایی پیشنهاد خوبی هستند (Li و همکاران، ۲۰۱۴). روش‌های حذف نونیل‌فنل همراه با نمونه‌های مطالعاتی در جدول (۱) ارائه شده است.



جدول ۱- فهرست خلاصه مطالعات انجام شده در خصوص جذب و کاهش نونیل فنل

منبع	ماده یا عامل حذف	روش حذف
Cheng و همکاران، (۲۰۱۹) Lou و همکاران، (۲۰۱۹) Dong و همکاران، (۲۰۱۹) Duan و همکاران، (۲۰۱۸) Medvedeva و همکاران، (۲۰۱۷) Janicki و همکاران، (۲۰۱۶) Sole و Matamoros، (۲۰۱۶) Rozalska و همکاران، (۲۰۱۵) Zhang و همکاران، (۲۰۱۵) Krupinski و همکاران، (۲۰۱۴) Yang و همکاران، (۲۰۱۴) Wang و همکاران، (۲۰۱۴) Catapane و همکاران، (۲۰۱۳) Hsu و همکاران، (۲۰۱۳) Zhou و همکاران، (۲۰۱۳a) Gao و همکاران، (۲۰۱۱) Gu و همکاران، (۲۰۰۸)	جلبک Dictyosphaerium باکتری روی زغال چوب بامبو و wood زغال چوب بامبو به همراه Fe <sub>۳</sub> O <sub>۳</sub> باکتری اسیدوژنیک در لجن فعال فاضلاب سیانوباکتر ۱۱۱۳ Planktothrix Agardhii قارچ Umbelopsis isabellina میکرو جلبک در بستر آلژینیک لارو قارچی با نام Metarhizium robertsii جلبک خالص، پلانکتون و مشتقات آنها قارچ رشته‌ای Aspergillus Versicolor کرم‌های خاکی و اجتماعات باکتریایی باکتری و میکروارگانیسم archaea Laccase تثبیت شده در قارچ Trametes versicolor میکروکپسول با سلول‌های باکتری تثبیت شده میکرو جلبک سبز Scenedesmus obliquus میکرو جلبک Chlorella Vulgaris آزاد و تثبیت شده هفت نوع باکتری ایزوله شده	جذب زیستی
Khatibikamal و همکاران، (۲۰۱۹) Bai و همکاران، (۲۰۱۸) Noorimotlagh و همکاران، (۲۰۱۸) Zhou و همکاران، (۲۰۱۷) Salimi و همکاران، (۲۰۱۷) Staniszewska و همکاران، (۲۰۱۶) Pan و همکاران، (۲۰۱۳)	دندریمر پلی آمیدوآمین بر سطح ماسه نانوذره Fe <sub>۳</sub> O <sub>۳</sub> در بستر باکتری sphingomonas کربن دوپه شده و دی اکسیدتیتانیوم نانو ذرات مغناطیسی Fe@MgAl-LDH کامپوزیت مغناطیسی کربن فعال باردار شده با نانوذرات اکسید آهن ذرات معلق و نانو دی‌اکسیدتیتانیوم نانوذرات مغناطیسی Fe <sub>۳</sub> O <sub>۳</sub> همراه با خاکستر فرار	نانو ذرات
Wang و همکاران، (۲۰۱۷) همکاران، (۲۰۱۶) Ashar Peng و همکاران، (۲۰۱۶)	تجزیه نوری با آهن دو و سه در محلول‌های آبی تجزیه با اشعه ماورابنفش و خورشیدی با استفاده از گل اکسیدروی اشعه ماوراء بنفش خورشیدی همراه با نیترات، یون آهن و بی کربنات	تجزیه نوری
Dzinun و همکاران، (۲۰۱۶)	غشای دو لایه فیبر توخالی به همراه PVDF/TiO <sub>۲</sub>	غشاء
Javadi و همکاران، (۲۰۲۰) You و همکاران، (۲۰۱۹) Fan و همکاران، (۲۰۱۸) Bechambi و همکاران، (۲۰۱۶) Jin و همکاران، (۲۰۱۵) kostura و همکاران، (۲۰۱۵) Zhao و همکاران، (۲۰۱۵) Zhou و همکاران، (۲۰۱۳b) Li و همکاران، (۲۰۱۴)	گرانول‌های آیروژل اکسید گرافن کیتوسان اکسیدگرافن کربن آیروژل همراه با فتوالکتروکاتالیست Bi <sub>۲</sub> WO <sub>۶</sub> نانومیله‌های نقره-اکسیدروی با اشعه ماورابنفش اکسیدگرافن احیا شده مغناطیسی جاذب Hydrotalcite و گونه کلسیم‌دار آن سیلیس متخلخل گرافن کیتوسان اصلاح شده با الکتروکربنی جذب الکتروشیمیایی بر نانو لوله کربنی	نانوجاذب

منبع	ماده یا عامل حذف	روش حذف
(Tang و همکاران، ۲۰۲۰)	اکسیداسیون فتوکاتالیتیکی روی نانولوله دی اکسیدتیتانیوم	اکسیداسیون پیشرفته
(Elshafi و همکاران، ۲۰۱۷)	فنتون و فلزات آهن، نیکل و مس صفر ظرفیتی	
(Wohlmuth da Silva و همکاران، ۲۰۱۵)	اکسیداسیون فتوالکتریکی	
(Bhatti و Iqbal، ۲۰۱۵)	اشعه گاما با $H_2O_2$	
(Karci و همکاران، ۲۰۱۴)	اکسیداسیون با $C-UV/H_2O_2$ و Photo-Fenton	
(Xin و همکاران، ۲۰۱۴)	تخریب فتوالکتروکاتالیتیکی در آب با فتوالکتود نانولوله $WO_3/TiO_2$	
(Wang و همکاران، ۲۰۱۴)	اکسیداسیون ازنی	
(Al-Ahmari و همکاران، ۲۰۱۸)	هماتیت و ژئوتیت	سایر جاذبها
(Yang و همکاران، ۲۰۱۶)	منعقدکننده پلیمری CMCND	
(Li و همکاران، ۲۰۱۱)	ترکیبات اسید هیومیک	
(Fan و همکاران، ۲۰۱۱)	جاذبهای آمین دار با اتصالات عرضی زیاد	
(Pan و همکاران، ۲۰۰۸)	جاذبهای کربنی	
(Yuet و Paria، ۲۰۰۷)	شن	
(Choi و همکاران، ۲۰۰۵)	انواع کربن فعال (کربن فعال گرانوله)	

#### جمع بندی

قوانین جدید، کاهش تولید آنها، جایگزینی با محصولات ایمن تر و تصفیه آلاینده های صنعتی در حد استانداردها با روش های مقرون به صرفه و نوین پیشنهاد می شود.

#### پی نوشت

- 1- Endocrine Disrupter Compounds (EDCs)
- 2- Surfactant
- 3- Para
- 4- OSPAR: The Convention for the Protection of the Marine Environment of the North-East Atlantic (Oslo and Paris commissions)
- 5- Exogene
- 6- Xenobiotic
- 7- Nonylphenol Ethoxylates (NPEs)
- 8- Nonylphenol (NP)
- 9- Atlantic salmon smolt
- 10- Salmo trutta caspius
- 11- Zebrafish
- 12- Medaka (*Oryzias latipes*)
- 13- Cyprinus carpio
- 14- Acipenser persicus
- 15- Cichlasoma nigrofasciatum
- 16- Acanthopagrus latus
- 17- Cyprinus carpio
- 18- Solid-Phase Microextraction (SPME)

باتوجه به افزایش جهانی تولید انواع مواد شیمیایی و اثرات منفی آنها بر محیط زیست، راه کار اصلی برای کاهش و حذف بسیاری از مواد شیمیایی مصرفی در صنعت و کاربردهای خانگی، تصفیه فاضلاب است. میزان کاهش نونیل فنل در تصفیه خانه های فاضلاب باتوجه به نوع منطقه و فرایند تصفیه بین ۹ تا ۹۴ درصد تخمین زده شده است. با وجود راهنمایی آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا برای تعیین میزان حد مجاز غلظت این ماده در محیط آبی اما کماکان موجودات آبی و زندگی انسان ها تحت تاثیر اثرات منفی این ماده است. حذف نونیل فنل از فاضلاب با افزودن فیلترهای کربن فعال، استفاده از اشعه ماوراءبنفش و ازن با تجهیزات موجود امکان پذیر و در عین حال گران است. از طرفی به دلیل ایجاد آلودگی محیط زیست و هزینه های بالای ناشی از دفع و استفاده مجدد از لجن فاضلاب، گزینه های کمپوست و تثبیت هوازی پیشنهاد شده است. در هر صورت قبل از ارتقای عملیات تصفیه خانه های فاضلاب با فناوری های تصفیه پیشرفته، باید فناوری های جایگزین مناسب مورد توجه قرار گیرد. در این خصوص بهترین و موثرترین روش، استفاده از تکنیک جذب به دلیل هزینه کم، عملیات آسان، سازگاری با محیط زیست و راندمان بالا در حذف مواد فنل دار با استفاده از موادی با خصوصیات منحصر بفرد فیزیکی و شیمیایی با کمترین میزان سمیت و با قابلیت سنتز آسان با مواد اولیه فراوان و در دسترس است. همچنین اندازه گیری مواد شیمیایی در راستای پیش بینی اثرات منفی بر محیط زیست، صدور

مکتبی، ط.، حسین‌زاده صحافی، ه. و صفائیان، ش. ۱۳۹۲. بررسی اثر اخلاگر هورمونی نونیل فنل اتوکسیلات بر میزان هورمون تستوسترون پلازما در ماهی زبرا سیچلید. مجله اقیانوس شناسی، ۴ (۱۶): ۷۷-۸۳.

نادری، م. صفاهیه، ع.، دهقان مدیسه، س.، ذوالقرنین، ح.، رجب زاده قطرمی، ا. و اوعیدسوند، س. ۱۳۹۳. اثر استروژنیک ۴- نونیل فنل بر سنتز ویتلوژنین در جنس نر نابالغ ماهی شانگ زردباله. مجله پژوهش های جانوری، ۲۷(۱): ۱۵۴-۱۴۳.

Ademollo N., Ferrara F., Delise M. and Fabietti, F. 2008. Nonylphenol and octylphenol in human breast milk. *Environ. Int.*, 34: 984-987.

Aksu Z. and Gonen F. 2004. Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochemistry*, 39: 599-613.

Al-Ahmari S.D., Watson K., Fong B.N. and Ruyonga H.A. 2018. Adsorption Kinetics of 4-n-Nonylphenol on Hematite and Goethite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6(4): 4030-4036.

Ashar A., Iqbal M., Ijaz A., Muhammad Zubair A., Qureshi K. and Nisar J. 2016. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO flower and pseudo-sphere: Nonylphenol ethoxylate degradation under UV and solar irradiation. *Journal of Alloys and Compounds*, 678: 126-136.

Asimakopoulos A., Thomaidis N. and Koupparis M. 2012. Recent trends in biomonitoring of bisphenol A, 4-t-octylphenol, and 4-nonylphenol. *Toxicology Letters*, 210(2): 141-154.

Bai N., Wang S., Sun P., Abuduaini R., Zhu X. and Zhao Y. 2018. Degradation of nonylphenol polyethoxylates by functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle-immobilized *Sphingomonas* sp. Y2. *Science of The Total Environment*, 615(15), 462-468.

Barhoumi M., Beurroies I., Demoyet R., Said H. and Hanna K. 2003. Coadsorption of Alkylphenols and nonionic surfactants onto Kalonite. *Colloid Surf. A.*, 219(1-3): 25-33.

Bechambi O., Najjar W. and Sayadi S. 2016. The nonylphenol degradation under UV irradiation in the presence of Ag-ZnO nanorods: effect of parameters and degradation pathway. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 60: 496-501.

Bechi N., Ietta F., Romagnoli R., Jantra S., Cencini M. and Galassi G. 2010. Environmental levels of para-nonyl-

19- Magnetic Solid-Phase Extraction (MSPE)

20- Liquid Phase Microextraction (LPME)

21- Mass spectrometric detection

22- Electrochemical detection (ECD)

23- Fluorescence detection (FLD)

24- Ultra-Violet (UV) detection

25- High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

26- Liquid chromatography electrospray

27- Priority Hazardous Substances (PHS)

28- Commission Directive 2000/60/EC

29- Redox: reduction-oxidation

## منابع

بابایی، ع.، نظری خوراسگانی، ز.، احمدپور، ا. و حسین زاده، م. ۱۳۹۳. مطالعه و پهنه‌بندی آلودگی رسوبات رودخانه کارون به ترکیبات آلکیل فنلی مختل کننده غدد درون ریز. مجله سلامت و محیط، فصلنامه علمی پژوهشی انجمن علمی بهداشت محیط ایران، ۷ (۴): ۵۶۹-۵۷۸.

بی‌نام. ۱۳۹۹. طرح تولید نونیل فنل. گروه مهندسين مشاور پارس رابین، <https://etarh.com>.

جمشیدی، ش.، کلباسی، م.ع.، صادقی زاده، م.ر. و یزدانی ساداتی، م. ۱۳۹۲. تاثیر نونیل فنل بر تغییرات بیان ژن های ویتلوژنین و زوناپلوسیدا ۳۰۱ در بافت‌های کبد، طحال، آبشش و عضله تاسماهی ایرانی. فصلنامه علمی علوم و فنون شیلات، ۲(۲): ۱۰-۱.

حسین زاده صحافی، ه.، امانی نژاد، پ. و سلطانی، م. ۱۳۹۶. بررسی اثر ۴- نونیل فنل بر شاخص های هیپاتوسوماتیک، گنادوسوماتیک و تغییرات سطح پلاسمایی IgM و فعالیت لیزوزیم در ماهی نابالغ ایمنوگلوبولین کپورکوی. نشریه توسعه آبی پروزی، ۱۱ (۴): ۲۹-۴۴.

رشیدی یزدکی، س. و ریاحی بختیاری، ع. ۱۳۹۲. بررسی غلظت ترکیبات شبه استروژنی ۴-نونیل فنل و اکتیل فنل و بیس فنل A در رسوبات سواحل جنوب غربی دریای خزر (کیاشهر-آستارا). مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ۲۳ (۱۰۹): ۲۴۸-۲۵۶.

گنجعلی، س.، زبردست رستمی، ح.، کاظمی، ع.، صاحبی، ز. و سبحان اردکانی، س. ۱۳۹۷. بررسی آلودگی بیسفنول A و نونیل فنل در مصب رودخانه های سواحل جنوب غربی دریای خزر. فصلنامه علوم و تکنولوژی محیط زیست، ۲۰ (۷۷): ۴۹-۶۲.

مرتضوی، ث.، اسماعیلی ساری، ع. و ریاحی بختیاری، ع. ۱۳۹۱. ارزیابی غلظت ترکیبات شبه استروژنی ۴-نونیل فنل و بیس فنل A در کبد و عضله ماهی و رسوبات تالاب انزلی و بررسی اثرات آنها در ماهی کپور معمولی با استفاده از بیومارکر ویتلوژنین. پایان‌نامه دکترای تخصصی رشته محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس.

- obic fermentation for short-chain fatty acids production. *Bioresource Technology*, 268: 692-699.
- Dulov A., Dulova N. and Trapido M. 2013. Photochemical degradation of nonylphenol in aqueous solution: The impact of pH and hydroxyl radical promoters. *J. Environ. Sci.*, 25: 1326-1330.
- During R.-F., Krahe S. and Gath S. 2002. Sorption behavior of Nonylphenol in Terrestrial soils. *Environ. Sci. Tech.*, 36(19): 4052-4057.
- Dzinun H., Othman M. I., Puteh M., Rahman M. and Jaafar J. 2016. Photocatalytic degradation of nonylphenol using co-extruded dual-layer hollow fibre membranes incorporated with a different ratio of TiO<sub>2</sub>/PVDF. *Reactive and Functional Polymers*, 99: 80-87.
- Elshafei G., Yehia F., Eshaq G. and ElMetwally A. 2017. Enhanced degradation of nonylphenol at neutral pH by ultrasonic assisted-heterogeneous Fenton using nano zero valent metals. *Sep. Purif. Technol.*, 178: 122-129.
- Fan J., Yang W. and Li A. 2011. Adsorption of phenol, bisphenol A and nonylphenol ethoxylates onto hypercrosslinked and aminated adsorbents. *Reactive and Functional Polymers*, 71(10): 994-1000.
- Fan Z., Shi H., Zhao H. and Cai J. 2018. Application of carbon aerogel electrosorption for enhanced Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> photoelectrocatalysis and elimination of trace nonylphenol. *Carbon*, 126: 279-288.
- Forte M. and Di Lorenzo M. 2016. Nonylphenol effects on human prostate non tumorigenic cells. *Toxicology*, 357-358: 21-32.
- Gao Q., Wong Y. and Tam N. 2011. Removal and biodegradation of nonylphenol by immobilized *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, 102(22): 10230-10238.
- Gao D., Li Z., Guan J. and Liang H. 2016. Seasonal variations in the concentration and removal of nonylphenol ethoxylates from the wastewater of a sewage treatment plant. *Journal of Environmental Sciences*, In Press.
- Gu X., Zhang Y., Zhang J., Yang M., Hideyuki T. and Yoi-chi K. 2008. Degradation behaviors of nonylphenol ethoxylates by isolated bacteria using improved isolation method. *Journal of Environmental Sciences*, 20: 1025-1027.
- Hao R.X., Zhou Y.W., Cheng Sh.Y., Li J.B., Zhao M., Chen X. and Yao N. 2008. The accumulation of nonylphenol are able to affect cytokine secretion in human placenta. *Environ. Health Perspect*, 118(3): 427-431.
- Calafat A., Kuklenyik Z., Reidy J., Caudill S., Ekong J. and Needham L. 2005. Urinary concentrations of bisphenol A and 4-nonylphenol in a human reference population. *Environ. Health Perspect.*, 113: 391-395.
- Catapane M., Nicolucci C., Menale C., Mita L., Rossi S., Mita D. G. and Diano N. 2013. Enzymatic removal of estrogenic activity of nonylphenol and octylphenol aqueous solutions by immobilized laccase from *Trametes versicolor*. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249: 337-346.
- Chen G.-W., Ding W.-H., Ku H.-Y., Chao H.-R., Chen H.-Y. and Huang M.-C. 2010. Alkylphenols in human milk and their relations to dietary habits in central Taiwan. *Food Chem. Toxicol.*, 48: 1939-1944.
- Cheng Q., Zhou Q., Jin Z., Jiang Y., Xu L., Jiang H. and Zhao Y. 2019. Bioaccumulation, growth performance, and transcriptomic response of *Dictyosphaerium* sp. after exposure to nonylphenol. *Science of the Total Environment*, 687: 416-422.
- Choi K.J., Kim S.G., Kim C.W. and Kim S.H. 2005. Effects of activated carbon types and service life on removal of endocrine disrupting chemicals: amitrol, nonylphenol, and bisphenol-A. *Chemosphere*, 58: 1535-1545.
- Choi H., Kim J., Im Y., Lee S. and Kim Y. 2012. The association between some endocrine disruptors and hypospadias in biological samples. *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 47(13): 2173-21739.
- Chowdhury S. and Balasubramanian R. 2014. Recent advances in the use of graphene-family nano adsorbents for removal of toxic pollutants from wastewater. *Advances in Colloid and Interface Science*, 204: 35-56.
- Deng P., Zhong D., Nan F., Liu S., Li D. and Yuan T. 2010. Evidence for the bioactivation of 4-nonylphenol to quinone methide and orthobenzoquinone metabolites in human liver microsomes. *Chem. Res. Toxicol.*, 23: 1617-1628.
- Dong C.D., Chen C.W., Tsai M.L., Chang S.Y. and Hung C.M. 2019. Degradation of 4-nonylphenol in marine sediments by persulfate over magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*, 281: 143-148.
- Duan X., Wang X., Xie J., Feng L., Yan Y. and Wang F. 2018. Acidogenic bacteria assisted biodegradation of nonylphenol in waste activated sludge during anaer-

- freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity. *Chemical Engineering Journal*, 241: 43-51.
- Kazemi S., Mousavi Kani S.N., Ghasemi-Kasman M., Aghapour F. and Moghadamnia A. 2016. Nonylphenol induces liver toxicity and oxidative stress in rat. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 479(1): 17-21.
- Khatibikamal V., Torabian A., Ahmad panahi H. and Baghdadi M. 2019. removal of nonylphenol from water: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 367: 357-364.
- Korsman J., Schipper A., Vos M., Heuvel-Greve M., Vethaak A. and Voogt P. 2015. Modeling bioaccumulation and biomagnifications of nonylphenol and its ethoxylates in estuarine-marine food chains. *Chemosphere*, 138(33): 9- 27.
- Kostura B., Skuta R., Placha D., Kukutschova J. and Matyssek D. 2015. Mg-Al-CO<sub>3</sub> hydrotalcite removal of persistent organic disruptor Nonylphenol from aqueous solutions. *Applied Clay Science*, 114: 234-238.
- Krupinski M., Janicki T., Pałecz B. and Długonski J. 2014. Biodegradation and utilization of 4-n-nonylphenol by *Aspergillus versicolor* as a sole carbon and energy source. *Journal of Hazardous Materials*, 280: 678-684.
- Kurinobu S., Tsurasaki K., Natui Y., Kimata M. and Hasegawa M. 2007. Decomposition of pollutants in wastewater using magnetic photocatalytic particles. *J. Magn. Mater.*, 310: 1025-1027.
- Langford K. and Lester J. 2002. Fate and behavior of endocrine disruptors in wastewater. *Endocrine Disruptors in Wastewater and Sludge Treatment Processes*. CRC Press .
- Li C., Berns A., Schaffer A., Sequaris J., Vereecken H. and Ji R. 2011. Effect of structural composition of humic acids on the sorption of a branched nonylphenol isomer. *Chemosphere*, 84(4): 409-414.
- Li C., Jin F. and Snyder S. 2018. Recent advancements and future trends in analysis of nonylphenol ethoxylates and their degradation product nonylphenol in food and environment. *Trends in Analytical Chemistry*, 107: 78-90.
- Li H., Jiku F. and Shroder H. 2000. Assessment of the pollutant elimination efficiency by gas chromatography mass spectrometry liquid chromatography mass spectrometry in a wastewater recycling process. *Chemosphere*, 70(5): 783-790.
- Hernandez-Raquet G., Soef A., Delgenès N. and Balaguer P. 2007. Removal of the endocrine disrupter nonylphenol and its estrogenic activity in sludge treatment processes. *Water Research*, 41(12): 2643-2651.
- Ho H. and 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. *Water*, MDPI.
- Hsu F., Wang Z. and Chang B. 2013. Use of microcapsules with electrostatically immobilized bacterial cells or enzyme extract to remove nonylphenol in wastewater sludge. *Chemosphere*, 91(6): 745-750.
- Hyunook K., Guisu P., Myongin Y., Eunjung K., Yongkook H. and Colosimo M. 2007. Oxidation of nonylphenol in water using O<sub>3</sub>. *Res. J. Chem, Environ.*, 11: 7-12.
- Iqbal M. and Bhatti I. 2015. Gamma radiation/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of a nonylphenol ethoxylates: Degradation, cytotoxicity, and mutagenicity evaluation. *Journal of Hazardous Materials*, 299: 351-360.
- Iwasaki S., Fukuhara T., Abe I., Yanagi J., Mouri M. and Iwashima Y. 2002. Adsorption of Alkylphenols onto microporous carbon prepared from coconut shell. *Synth. Mat.*, 125: 207-211.
- Janicki T., Krupinski M. and Długonski J. 2016. Degradation and toxicity reduction of the endocrine disruptor nonylphenol, 4-tert-octylphenol and 4-cumylphenol by the non-ligninolytic fungus *Umbelopsis isabellina*. *ioresource Technology*, 200: 223-229.
- Javadi E., Baghdadi M., Taghavi L. and Ahmad Panahi H. 2020. Removal of 4-nonylphenol from Surface Water and Municipal Wastewater Effluent Using Three-Dimensional Graphene Oxide-Chitosan Aerogel Beads. *International Journal of Environmental Research*, 14: 513-526.
- Jin Z., Wang X., Sun Y., Ai Y. and Wang X. 2015. Adsorption of 4-n-Nonylphenol and Bisphenol-A on Magnetic reduced graphene oxide: A combined experimental and theoretical studies. *Environ. Sci. Tech.*, 49(15): 9168-9175.
- Karci A., Arslan-Alaton I., Bekbolet M., Ozhan G. and Alpertunga B. 2014. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic

- and Fakher R. 2017. An updated systematic review on the possible effect of nonylphenol on male fertility. *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, 24(4): 3298–3314.
- Noorimotlagh Z., Kazeminezhad I., Jaafarzadeh N., Ahmadi M. and Ramezani Z. 2018. Nonylphenol degradation using immobilized carbon-doped TiO<sub>2</sub> (Rutile/Anatase) under visible illumination: effect of operational parameters and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal*, Available online.
- Omeroglu S. and Sanin F.D. 2014. Fate and degradation kinetics of nonylphenol compounds in aerobic batch digesters. *Water Research*, 64: 1-12.
- Pan B., Lin D. and Mashayekhi H. 2008. Adsorption and Hysteresis of Bisphenol A and 17 $\alpha$ -Ethinyl Estradiol on Carbon Nanomaterials. *Environ. Sci. Technol.*, 42(15): 5480–5485.
- Pan J., Li L., Hang H., Ou H., Zhang L. and Yan Y. 2013. Study on the nonylphenol removal from aqueous solution using magnetic molecularly imprinted polymers based on fly-ash-cenospheres. *Chem. Eng. J.*, 223: 824-832.
- Paria S. and Yuet P. 2007. Adsorption of Non-ionic Surfactants onto Sand and Its Importance in Naphthalene Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46(1): 108–113.
- Paune F., Caixach J., Espadaler I., Om J. and Rivera J. 1998. Assessment on the removal of organic chemicals from raw and drinking water at a Llobregat River water works Plant using GAC. *Water Res.*, 32: 3313-3324.
- Peng J., Wang G., Zhang D., Zhang D. and Li X. 2016. Photodegradation of nonylphenol in aqueous solution by simulated solar UV-irradiation: The comprehensive effect of nitrate, ferric ion and bicarbonate. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 326: 9-15.
- Qiang Z., Dong H., Zhu B., Qu J. and Nie Y. 2013. A comparison of various rural wastewater treatment processes for the removal of endocrine-disrupting chemicals (EDCs). *Chemosphere*, 92(8): 986-992.
- Raza W., Lee J., Raza N., Luo Y., Kim K.H. and Yang J. 2019. Removal of phenolic compounds from industrial waste water based on membrane-based technologies. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 71: 1-18.
- Robertson L. and McCormick S. 2012. The effect of nonylphenol on gene expression in Atlantic salmon spectrometry and – tandem mass spectrometry-comparison of conventional and membrane assisted biological wastewater treatment processes. *J. Chromatogr.*, 889: 155-176.
- Li X., Chen S., Li L., Quan X. and Zhao H. 2014. electrochemically enhanced adsorption of nonylphenol on carbon nanotubes: Kinetics and isotherms study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 415: 159-164.
- Liu Y., Dai X. and Wei J. 2013. Toxicity of the xenoestrogen nonylphenol and its biodegradation by the alga *Cyclotella caspia*. *Journal of Environmental Sciences*, 25(8): 1662-1671.
- Lin Y., Yang C., Tuan N. and Huang S. 2016. Diversity of octylphenol polyethoxylate-degrading bacteria: With a special reference to *Brevibacterium* sp. TX4. *Int. Biodeterior, Biodegrad.*, 115: 55–63.
- Llorca-Porcel J., Martinez-Parreno M., Martinez-Soriano E. and Valor I. 2009. Analysis of chlorophenols, bisphenol-A, 4-tert-octylphenol and 4 nonylphenols in soils by means of ultrasonic solvent extraction and stir-bar sorptive extraction with in situ derivatization. *J. Chromatogr. A*, 1216(32): 5955-5961.
- Lopez-Espinosa M., Freire C., Arrebola J., Navea N., Taoufiki J. and Fernandez M. 2009. Nonylphenol and octylphenol in adipose tissue of women in Southern Spain. *Chemosphere*, 76: 847–852.
- Lou L., Qian H., Lou Y., Lu J., Hu B. and Lin Q. 2019. Adsorption and degradation in the removal of nonylphenol from water by cells immobilized on biochar. *Chemosphere*, 228: 676-684.
- Medvedeva N. and Tatyana Zaytseva I.K. 2017. Cellular responses and bioremoval of nonylphenol by the bloom-forming cyanobacterium *Planktothrix agardhii* 1113. *Journal of Marine Systems*, 171: 120-128.
- Mohammadi Sh., Kargari A., Sanaeepur H., Abbassian Kh., Najafi A. and Mofarrah E. 2015. Phenol removal from industrial wastewaters: a short review. *Desalination and Water Treatment*, 53(8): 2215-2234.
- Muller S., Schmid P. and Schlatter C. 1998. Pharmacokinetic behavior of 4-nonylphenol in humans. *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, 5: 257–265.
- Nagasaki, S., Nakagawa, Y. and Tanaka, A. 2003. Sorption of nonylphenol on Na-Montmorillonite. *Colloid Surf. A.*, 230(1-3): 131-139.
- Noorimotlagh Z., Jaafarzadeh N., Ahmadimoghdam M.

- 1049.
- Sole A. and Matamoros V. 2016. Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater by microalgae co-immobilized in alginate beads. *Chemosphere*, 164: 516–523.
- Staniszewska M., Graca B. and Nehring I. 2016. The fate of bisphenol A, 4-tert-octylphenol and 4-nonylphenol leached from plastic debris into marine water – experimental studies on biodegradation and sorption on suspended particulate matter and nano-TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*, 145: 535-542.
- Su D., Zhang Y., Wang Z., Wan Q. and Yang N. 2017. Decoration of graphene nano platelets with gold nanoparticles for voltammetry of 4-nonylphenol. *Carbon*, 117: 313-321.
- Synder S., Wert E., Rexing D., Zegers R. and Drury D. 2006. Ozone oxidation of endocrine disruptors and pharmaceuticals in surface water and waste water. *Ozone Sci. Eng.*, 28: 445-460.
- Tang Ch., Huang X., Wang H., Shi H. and Zhao G. 2020. Mechanism investigation on the enhanced photocatalytic oxidation of nonylphenol on hydrophobic TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Journal of Hazardous Materials*, 382: 121017.
- Tang Z., Sun D., Qian C., Chen Q. and Sun S. 2017. Lycium barbarum polysaccharide alleviates nonylphenol exposure induced testicular injury in juvenile zebrafish. *International Journal of Biological Macromolecules*, 104: 618-623.
- Tapia-Orozco N., Ibarra-Cabrera R., Tecante A., Gimeno M., Parra R. and Garcia-Arrazola R. 2016. Removal strategies for endocrine disrupting chemicals using cellulose-based materials as adsorbents: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(3): 3122-3142.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2010. Nonylphenol (NP) and Nonylphenol Ethoxylates (NPEs) Action Plan. RIN 2070-ZA09.
- Vazquez-Duhalt R., Marquez-Rocha F., Pnce E., Licea A. and Viana M. 2005. Nonylphenol, an integrated vision of a pollutant. *Appl. Ecol. Environ. Res.*, 4: 1–25.
- Wang L., Zhang J., Duan Z. and Sun H. 2017. Fe(III) and Fe(II) induced photodegradation of nonylphenol polyethoxylate (NPEO) oligomer in aqueous solution and toxicity evaluation of the irradiated solution. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 142: 36-43.
- Rozalska S., Sobon A., Pawlowska J., Wrzosek M. and Dlugonski J. 2015. Biodegradation of nonylphenol by a novel entomopathogenic *Metarhizium robertsii* strain. *Bioresour. Technol.*, 191: 166-172.
- Salimi J., Kakavandi B., Babaei A., Takdastan A., Alavi N. and Neisi A. 2017. Modeling and optimization of nonylphenol removal from contaminated water media using a magnetic recoverable composite by artificial neural networks. *Water Sci Technol.*, 75(8): 1761-1775.
- Santhosh C., Velmurugan V., Jacob G., Jeong S., Grace A. and Bhatnagar A. 2016. Role of nanomaterials in water treatment applications: A review. *Chemical Engineering Journal*, 306:1116–1137.
- Sayed A., Kataoka C., Oda S., Kashiwada S. and Mitani H. 2018. Sensitivity of medaka (*Oryzias latipes*) to 4-nonylphenol subacute exposure; erythrocyte alterations and apoptosis. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 58: 98-104.
- Scognamiglio V., Antonacci A., Patrolecco L., Lambrea M., C. Litescu S. and Ghuge S. 2016. Analytical tools monitoring endocrine disrupting chemicals. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 80: 555–567.
- Sharma V., Anquandah G.K., Yngard R., Kim H., Fekete J. and Bouzek K. 2009. Nonylphenol, octylphenol, and bisphenol-A in the aquatic environment: A review on occurrence, fate, and treatment. *J. Environ. Sci. Heal.*, 44: 423-442.
- Sheikh I., Tayubi I., Ejaz A., Ganaie M., Bajouh O. and AlBasri S. 2017. Computational insights into the molecular interactions of environmental xenoestrogens 4-tert-octylphenol, 4-nonylphenol, bisphenol A (BPA), and BPA metabolite, 4-methyl-2, 4-bis (4-hydroxyphenyl) pent-1-ene (MBP) with human sex hormone-binding globulin. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135: 284–291.
- Shirdel I. and Kalbassi M. 2016. Effects of nonylphenol on key hormonal balances and histopathology of the endangered Caspian brown trout (*Salmo trutta caspius*). *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology and Pharmacology*, 183–184: 28-35.
- Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E. and Lester J. 2008. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters. *Environment International*, 34(7): 1033–

- tal fate of alkylphenols and alkylphenols ethoxylates: a review. *Environ Int.*, 28: 215-226.
- You M., Gu W., Li M., Qiu Z. and Wang Y. 2018. Perinatal exposure to nonylphenol impairs dendritic outgrowth of cerebellar Purkinje cells in progeny. *Chemosphere*, 211: 758-766.
- You X., He M., Cao X., Wang P., Wang J. and Li L. 2019. Molecular dynamics simulations of removal of nonylphenol pollutants by graphene oxide: Experimental study and modeling. *Applied Surface Science*, 475: 621-626.
- Zeng L., Zhang A., Zhu X., Zhang C., Liang Y. and Nan J. 2013. Electrochemical determination of nonylphenol using differential pulse voltammetry based on a graphene-DNA-modified glassy carbon electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 703: 153-157.
- Zhang C., Li Y., Wang C., Niu L. and Cai W. 2016. Occurrence of endocrine disrupting compounds in aqueous environment and their bacterial degradation: a review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 46(1): 1-59.
- Zhang D., Ran Y., Cao X., Mao J., Cui J. and Schmidt-Rohr K. 2015. Biosorption of nonylphenol by pure algae, field-collected planktons and their fractions. *Environmental Pollution*, 198: 61-69.
- Zhao Y., Song J., Wu D., Tang T. and Sun Y. 2015. One-step synthesis of hydrophobic mesoporous silica and its application in nonylphenol adsorption. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 86: 1-4.
- Zhou Q., Lei M., Li J. and Zhao K. 2017. Sensitive determination of bisphenol A, 4-nonylphenol and 4-octylphenol by magnetic solid phase extraction with Fe@MgAl-LDH magnetic nanoparticles from environmental water samples. *Separation and Purification Technology*, 182: 78-86.
- Zhou G., Peng F., Yang B. and Ying G. 2013a. Cellular responses and bioremoval of nonylphenol and octylphenol in the freshwater green microalga *Scenedesmus obliquus*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 87: 10-16.
- Zhou W., Zhao B., Huang X. and Yang X. 2013b. Electrochemical Determination of 4-Nonylphenol on Graphene-Chitosan Modified Glassy Carbon Electrode. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41(5): 675-680.
- toxicology and Environmental Safety, 140: 89-95.
- Wang S., Wu W., Liu F., Yin S., Bao Z. and Liu H. 2015. Spatial distribution and migration of nonylphenol in groundwater following long-term wastewater irrigation. *Contam Hydrol.*, 177-178: 85-92.
- Wang Z., Yang Y., Sun W., Xie S. and Liu, Y. 2014a. Nonylphenol biodegradation in river sediment and associated shifts in community structures of bacteria and ammonia-oxidizing microorganisms. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 106: 1-5.
- Wang X., Lv Y., Li M., Liu H. 2014b. Removal of Nonylphenol from Water by Ozone. *Advanced Materials Research*, 859: 357-360.
- Wohlmuth S., Lanferdini Bordignon G., Viegas C., Siqueira Rodrigues M., Arenzon A. and Bernardes A. 2015. Treatment of solutions containing nonylphenol ethoxylate by photoelectrooxidation. *Chemosphere*, 119: S101-S108.
- Xin Y., Gao M., Wang Y. and Ma D. 2014. Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanotube array photoelectrodes. *Chemical Engineering Journal*, 242: 162-169.
- Xing W., Zhui S.P., Gao X. and Yuan X. 2009. Adsorption behavior of Nonylphenol Ethoxilate on ordered mesoporous carbons. *Acta Chim. Sin.*, 67: 1771-1778.
- Xu P., Lai C., Zeng G., Huang D., Chen M. and Song B. 2018. Enhanced bioremediation of 4-nonylphenol and cadmium co-contaminated sediment by composting with *Phanerochaete chrysosporium* inocula. *Biore-sour, Technol*, 250: 625-634.
- Yamada K., Tamara T., Azaki Y., Kashiwada Y., Hata Y. and Higashida K. 2009. Removal of Linear and branched p-alkylphenols from aqueous solutions by combined use of melB and chitosan beads. *J. Polym. Environ.*, 17: 95-102.
- Yang C., Tang S., Chen L. and Chang B. 2014. Removal of nonylphenol by earthworms and bacterial community change. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 96: 9-17.
- Yang Z., Ren K., Guibal E., Jia S., Shen J. and Zhang X. 2016. Removal of trace nonylphenol from water in the coexistence of suspended inorganic particles and NOMs by using a cellulose-based flocculant. *Chemosphere*, 161: 482-490.
- Ying G., Williams B. and Kookana R. 2002. Environmen-