

**ARITMA ÇAMURLARI VE NİLÜFER ÇAYI SEDİMENTİNDEKİ
POLİAROMATİK HİDROKARBON (PAH) SEVİYELERİNİN
BELİRLENMESİ VE GİDERİMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gizem KARACA



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ARITMA ÇAMURLARI VE NİLÜFER ÇAYI SEDİMENTİNDEKİ
POLİAROMATİK HİDROKARBON (PAH) SEVİYELERİNİN
BELİRLENMESİ VE GİDERİMLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Gizem KARACA

Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİMDALI

BURSA-2013
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Gizem KARACA tarafından hazırlanan "Aritma amurları ve Nilüfer ayı Sedimentindeki Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Seviyelerinin Belirlenmesi ve Giderimlerinin Araştırılması" adlı tez çalışması aşığıdaki jüri tarafından oy birliğı/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman	:Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR
Başkan	:Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı
Üye	:Prof. Dr. Cevdet DEMİR Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Anabilim Dalı
Üye	:Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı
Üye	:Doç. Dr. Güray SALİHOĞLU Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı
Üye	:Yrd. Doç. Dr. Uğur KURT Yıldız Teknik Üniversitesi İnşaat Fakültesi Çevre Mühendisliğı Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Kadri ARSLAN
Enstitü Müdürü
11/02/2013

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
 - görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
 - başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili esere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
 - atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
 - kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
 - ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı
- beyan ederim.**

11/02/2013

Gizem KARACA

ÖZET

Doktora Tezi

ARITMA ÇAMURLARI VE NİLÜFER ÇAYI SEDİMENTİNDEKİ POLİAROMATİK HİDROKARBON (PAH) SEVİYELERİNİN BELİRLENMESİ VE GİDERİMLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Gizem KARACA

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

Bu çalışmada, polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'lar) arıtma çamurlarındaki, sentetik katı matrikslerdeki (Na_2SO_4), organik (torf) ve inorganik (bentonit) katı matrikslerdeki konsantrasyonları belirlenmiş ve alternatif giderim yöntemleri değerlendirilmiştir. Bu çalışma kapsamında, Bursa'da işletilen bazı evsel ve endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden çamur örnekleri alınmış ve PAH giderim uygulamaları özel olarak tasarlanan düzenekte gerçekleştirilmiştir. Arıtma çamurlarında UV-C ışınlarının kullanımıyla elde edilen en yüksek giderim verimleri kentsel çamurlarda %21, otomotiv çamurunda %65, gıda ve organize sanayi bölgesi çamurlarında ise sırasıyla %95 ve %36'dır. Çamurlara titanyum dioksit/dietilamin (TiO_2/DEA) ilave edilmesiyle PAH giderim verimleri %100'e kadar yükselmiştir. Tüm çamur örneklerinde PAH giderim uygulamaları sırasında buharlaşarak giderilen PAH'ların %90'dan fazlasının 3-4 halkalı türlerden oluştuğu tespit edilmiştir. UV, UV- TiO_2 ve UV-DEA uygulamalarıyla bentonitteki PAH'ların sırasıyla %75, %75 ve %88'nin giderildiği görülmüştür. Torf örneklerinde ise giderim oranları çok düşük olup maksimum giderim (%30) UV-DEA uygulamalarıyla sağlanmıştır. Na_2SO_4 'teki PAH giderim uygulamalarında ise UV ışınlarının kullanımıyla PAH'ların %95'nin giderilebildiği ve örneklere DEA'nin ilave edilmesiyle bu değer %100'e ulaştığı görülmüştür.

Bu çalışma kapsamında, Bursa için önemli bir su kaynağı olan Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH konsantrasyonlarının bölgesel ve mevsimsel değişimleri de belirlenmiştir. Nilüfer Çayı sedimentindeki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel olarak büyük değişim gösterdiği (15-9600 ng/g katı madde-KM) tespit edilmiş ve konsantrasyonların kış döneminde maksimum değerlere ulaştığı görülmüştür. Nilüfer Çayı sedimentindeki kirlilikte hem pirolitik kaynakların hem de petrojenik kaynakların etkili olduğu ortaya konmuştur.

Anahtar Kelimeler: Arıtma çamuru, sediment, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH), buharlaşma, sıcaklık, titanyum dioksit (TiO_2), dietilamin (DEA), torf, bentonit
2013, xiii +195 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

DETERMINATION OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON (PAHs) LEVELS IN TREATMENT SLUDGE, NILUFER CREEK SEDIMENT AND INVESTIGATION OF REMOVAL METHODS

Gizem KARACA

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Environmental Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR

In the present study, the concentrations of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the treatment sludges, in the synthetic solid matrices (Na_2SO_4), in the organic (peat) and inorganic (bentonite) solid matrices were determined and alternative removal methods were evaluated. Within this scope, sludge samples were taken from several municipal and industrial wastewater treatment plants in Bursa and PAH removal applications were carried out at a specially designed apparatus. The highest removal efficiencies obtained in the treatment with using of UV-C lights were 21% in the municipal sludge samples, 65% in the automotive sludge samples, 95% and 36% in the food and organized industrial site, respectively. With the addition of titanium dioxide/diethylamine (TiO_2/DEA) to the sludge samples, the PAH removal efficiencies increased to 100%. More than 90% of all the PAH species in the sludge samples removed by evaporating during the PAH removal applications were determined to be composed of 3-4-rings species. It was observed that with the UV, UV- TiO_2 and UV-DEA applications, PAHs in the bentonite were removed at the ratios of 75%, 75% and 88%, respectively. However, in the peat samples, the removal ratios were very low and the maximum removal (30%) was achieved through the UV-DEA applications. Moreover, during PAH removal applications in the Na_2SO_4 , it was observed that with the use of the UV lights, 95% of the PAHs were removed, and with the addition of DEA to the samples, this value increased to 100%. It was determined that the total PAH concentrations in the

Furthermore, the regional and the seasonal changes of PAH concentrations in the sediment of Nilüfer Creek, an important source of water for Bursa, were determined. Nilüfer Creek sediment showed great seasonal changes (15-9600 ng/g dry matter) and the concentrations reached maximum values during the winter. It was revealed that both pyrolytic sources and petrogenic sources had an effect on the pollution in the Nilüfer Creek sediment.

Key Words: Treatment sludge, Sediment, Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH), Evaporation, Temperature, Titanium Dioxide (TiO_2), Diethylamine (DEA), Peat, Bentonite

2013, xiii + 195 pages.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın planlanması, yürütülmesi ve sonuçlandırılması aşamalarında bana yol gösteren, tüm aşamalarda beni motive ederek çalışmalarımı şevkle yapmamı sağlayan ve her konudaki tecrübelerini aktarak ufkumu açan çok değerli hocam Prof. Dr. Yücel TAŞDEMİR'e, tez izleme çalışmalarında beni dinleyen ve değerli bilgileri ile katkıda bulunan hocam Prof. Dr. Cevdet DEMİR'e, örneklerin GC-MS'teki okumalarının yapılmasında ve gerek ders döneminde gerekse tez izleme çalışmalarında desteğini esirgemeyen Doç. Dr. S. Sıddık CİNDORUK'a, bu yaşıma kadar desteği ile hep yanımda olan ve tez çalışmamın her döneminde ihtiyacım olan her an yardımına koşan, çalışkanlığını ve yardımseverliğini her zaman örnek aldığım çok kıymetli babam Mustafa EKER'e, maddi-manevi desteğiyle deneysel çalışma sürecini ve tez çalışmamın son dönemlerini en güzel şekilde geçirmemi sağlayan, sevgili kardeşim Gözde EKER'e, sevgi dolu yüreğiyle ve sayısız fedakarlıklarıyla beni büyüten ve doktora sürecinde oğlumu büyütürken bana verdiği destekle yükümü hafifleten, kolum kanadım olan ve hakkımı hiçbir zaman ödeyemeyeceğim çok kıymetli annem Fatma EKER'e, varlığıyla bana detek olan, sakin duruşunu her zaman takdir ettiğim hayat arkadaşım, sevgili eşim Selim KARACA'ya, gözlerinde sevginin güzelliğini ve masumiyetin ışığını gördüğüm, gülüşüyle içimi ısıtan, biricik akıllı oğlum Kerem KARACA'ya sonsuz minnet ve teşekkürlerimi sunarım.

İlk göreve başladığım günden bu yana mesleki tecrübelerini canı gönülden aktaran, toyluklarımı ve hatalarımı her zaman güzele çevirerek kariyerimde ve hayat yolunda en güzel şekilde ilerlememe vesile olan, doktora projemin planlanması sırasında fikirleri ve bakış açılarıyla ufkumu açan ve aralarında olmaktan mutluluk duyduğum kıymetli Doç. Dr. Güray SALİHOĞLU'na ve Öğr. Gör. Dr. N. Kamil SALİHOĞLU'na çok teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın yürütülmesi sırasında desteklerini esirgemeyen Melike BALLICA'ya, Emel YILDIRIM'a ve diğer lisans öğrencilerimize, Nilüfer Çayı sediment örneklerinin alınmasında yardımcı olan Doğu Atıksu Arıtma Tesis'i'nin tüm çalışanlarına teşekkür ederim.

Ayrıca, lisans ve lisanüstü eğitim öğretim hayatım boyunca bana emeği geçmiş hocalarıma, o günleri birlikte paylaştığım arkadaşlarıma, doktoramın ders ve tez döneminde özellikle teknik konularda çok desteğini gördüğüm arkadaşım Aşkın BİRGÜL'e teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için gerekli maddi desteği UAPM 2009/20 no'lu proje ile sağlayan Uludağ Üniversitesi BAP Yönetim Birimine teşekkürlerimi sunarım.

Ve emeği geçen ismini yazamadığım daha nice görünmez kahramanların tümüne en içten teşekkürlerimi sunarım.

Gizem KARACA

11/02/2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
2.KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1.Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar.....	3
2.1.1.PAH'ların kaynakları.....	4
2.1.2.PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	4
2.1.3.PAH'ların insan sağlığına olan etkileri.....	9
2.1.4. Polisiklik aromatik hidrokarbonların çevresel döngüsü ve akıbeti.....	10
2.2.Foto-Parçalanma ve Özellikleri.....	12
2.2.1.Atomların uyarılması ve fotoparçalanma süreci.....	13
2.2.2.Fotoparçalama uygulamalarında katkı maddelerinin kullanımı.....	16
2.2.2.1.UV uygulamalarında titanyum dioksit kullanımı.....	17
2.2.2.2.DEA'nin foto-parçalanma sürecindeki rolü.....	21
2.3.Fenton Prosesi.....	22
2.3.1.İleri oksidasyon ve fenton prosesinin özellikleri.....	22
2.3.2.Fenton prosesini etkileyen faktörler.....	23
2.3.3.Fenton prosesinin kullanım alanları.....	24
2.4.PAH'lar için Alıcı Su ve Sediment Ortamı: Nilüfer Çayı Örneği.....	25
2.4.1.Nilüfer çayının özellikleri.....	27
2.4.2.Nilüfer çayı su kalitesini etkileyen faktörler ve kirletici kaynaklar.....	29
2.5. PAH Giderim Çalışmalarında Kullanılan İnorganik (Bentonit) ve Organik (Torf) Matriksler.....	29
3.MATERYAL METOT.....	31
3.1.Aritma Çamurlarının Örneklenmesi.....	31
3.1.1. Kentsel arıtma çamurlarının örneklenmesi.....	31
3.1.2. Otomotiv arıtma çamurlarının örneklenmesi.....	32
3.1.3. Gıda arıtma çamurlarının örneklenmesi.....	34
3.1.4. Organize sanayi arıtma çamurlarının örneklenmesi.....	34
3.2. PAH Giderim Uygulamaları için Tasarlanan UV Düzeneği ve Özellikleri.....	35
3.3. Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları.....	37
3.3.1. Düzenekte gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları.....	37
3.3.1.1. Kentsel çamurlardaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar.....	37
3.3.1.2.Otomotiv çamurlarındaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar.....	39
3.3.1.3.Gıda çamurlarındaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar.....	40
3.3.1.4.Organize sanayi bölgesi çamurlarındaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar.....	41
3.3.2.Çamurlardan ve diğer katı matrikslerden buharlaşan PAH'ların örneklenmesi.....	42
3.3.3. Açık hava koşullarında gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları.....	43
3.4.PAH'ların Sentetik Atıklardan (Na ₂ SO ₄), Organik (Torf), İnorganik (Bentonit) Matrikslerden Giderimi ile İlgili Çalışmalar.....	43
3.4.1. Sentetik katı matriksteki (Na ₂ SO ₄) PAH giderim uygulamaları.....	43
3.4.2. Torftaki (organik matriks) PAH giderim uygulamaları.....	45

3.4.3. Bentonitteki (inorganik matriks) PAH giderim uygulamaları	45
3.5. Arıtma Çamurlarındaki PAH'lar için Kütle Dengesi Çalışmaları	46
3.6. Nilüfer Çayı Sedimentlerinin Örneklenmesi.....	47
3.6.1.Örnekleme noktalarının belirlenmesi.....	47
3.7.Temizleme Prosedürü.....	50
3.8. Örneklerin Ekstraksiyonu.....	51
3.8.1. Çamur örneklerinin ekstraksiyonu	51
3.8.1.1. Kentsel, otomotiv ve gıda çamurlarının ekstraksiyonu.....	51
3.8.1.2. Organize sanayi bölgesi çamurlarının ekstraksiyonu.....	51
3.8.2. PUF örneklerinin ekstraksiyonu.....	52
3.8.3.Sodyum sülfat örneklerinin ekstraksiyonu.....	52
3.8.4. Torf, bentonit ve cidar örneklerinin ekstraksiyonu	53
3.8.6.Sediment örneklerinin ekstraksiyonu	53
3.9. Örneklerin Yoğunlaştırılması.....	54
3.10. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma.....	54
3.11. Gaz Kromatograf-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) Analizi.....	55
3.12.Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği	56
3.12.1.Örnek toplamadaki uygulamalar	56
3.12.2.Ekstraksiyon	56
3.12.3.Analitik standartlar	57
3.12.3.1.Kalibrasyon standartları	57
3.12.3.2.Verim (surrogate) standartları	57
3.12.3.3.Hacim düzeltme (internal) standartları.....	57
3.12.3.4.Bulunma sınır değeri	58
4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	59
4.1.Kentsel Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları.....	59
4.1.1.UV ve sıcaklığın kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi.....	59
4.1.2. TiO ₂ 'in kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi.....	63
4.1.3.DEA'nin kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi	66
4.1.4.Açık hava uygulamalarıyla kentsel çamurdaki PAH'ların giderilmesi.....	69
4.1.4.1.Açık havadaki TiO ₂ uygulamaları.....	69
4.1.4.2.Açık havadaki DEA uygulamaları	71
4.1.5. PAH'ların kentsel çamurdan buharlaşması	72
4.1.5.1.UV-TiO ₂ uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH'lar	72
4.1.5.2.UV-DEA uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH'lar	73
4.1.6. Kentsel çamurlardaki PAH'ların gideriminde Fenton ve Fenton benzeri uygulamalar.....	74
4.1.6.1. H ₂ O ₂ ile PAH'ların giderimine sıcaklığın etkisi (H ₂ O ₂ =4,9 M, FeSO ₄ = 0)	74
4.1.6.2. Fenton uygulamasında sıcaklığın PAH'ların giderimine etkisi (H ₂ O ₂ /FeSO ₄ =10).....	75
4.1.6.3. Açık hava koşullarının (güneş ışığının) ve UV-C'nin PAH'ların giderimine etkisi	77
4.1.6.4. Fenton uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH miktarları.....	78
4.1.6.5. Demir sülfatın PAH giderimine etkisi.....	79
4.1.6.6. Asitle parçalamayla ve H ₂ O ₂ ile PAH'ların giderimi	81
4.1.7 Kentsel çamurlardaki PAH'lar için kütle dengesi.....	82
4.1.7.1. Sıcaklık uygulamaları.....	82

4.1.7.2.UV uygulamaları.....	84
4.1.7.3. UV-TiO ₂ uygulamaları.....	85
4.1.7.4. UV-DEA uygulamaları	87
4.2. Otomotiv Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları.....	89
4.2.1.UV ve sıcaklığın otomotiv çamurlarındaki PAH'ların giderimine etkisi	89
4.2.2.TiO ₂ 'in otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi.....	92
4.2.3. DEA'nin otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi	93
4.2.4.Açık hava uygulamalarıyla otomotiv çamurlarındaki PAH'ların çamurdan giderilmesi.....	95
4.2.4.1.Hava ortamındaki PAH'ların etkisi.....	95
4.2.4.2. UV'nin etkisi	97
4.2.4.3.Açık hava-TiO ₂ uygulamaları	97
4.2.4.4. Açık hava-DEA uygulamaları.....	99
4.2.5. PAH'ların otomotiv çamurundan buharlaşması.....	101
4.2.5.1.UV uygulamaları sırasında PAH'ların otomotiv çamurundan buharlaşması....	101
4.2.5.2.UV-TiO ₂ uygulamaları sırasında PAH'ların otomotiv çamurdan buharlaşması	101
4.2.5.3.UV-DEA uygulamaları sırasında PAH'ların çamurdan buharlaşması.....	102
4.2.7. Otomotiv arıtma çamurlarındaki PAH'lar için kütle dengesi	103
4.2.7.1. Çamurdaki PAH'ların türlendirilmesi.....	103
4.2.7.2. Sıcaklık uygulamaları.....	105
4.2.7.3.UV uygulamaları.....	108
4.2.7.4. UV-DEA uygulamaları	111
4.2.7.5. UV-TiO ₂ uygulamaları.....	113
4.2.7.6. Giderim uygulamalarında sırasında PAH'arın kütle dağılımları.....	115
4.3. Gıda Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları	118
4.3.1. Sıcaklık uygulamaları.....	118
4.3.2.UV uygulamaları.....	119
4.3.3.UV-TiO ₂ uygulamaları.....	120
4.4. Organize Sanayi Bölgeleri Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları.....	123
4.4.1.Sıcaklık ve UV uygulamaları	123
4.4.2. UV-TiO ₂ uygulamaları.....	125
4.4.3.UV-DEA uygulamaları	126
4.4.4.Sanayi bölgesi çamurundan buharlaşan ve cidarlarda yoğunlaşan PAH konsantrasyonları	128
4.4.4.1.Sıcaklık ve UV uygulamaları	128
4.4.4.2. UV-TiO ₂ ve UV-DEA uygulamaları.....	130
4.4.5.Açık hava uygulamaları	132
4.4.5.1.TiO ₂ 'nin etkisi.....	132
4.4.5.2.DEA'nin etkisi	134
4.5.Sentetik Katı Matrkisteki (Na ₂ SO ₄) PAH Giderim Uygulamaları.....	135
4.5.1.Sıcaklık ve UV uygulamaları	135
4.5.2.UV-TiO ₂ uygulamaları.....	137
4.5.3.UV-DEA uygulamaları	139
4.5.4. Na ₂ SO ₄ 'tan buharlaşan PAH konsantrasyonlarının belirlenmesi	140
4.6. Organik (Torf) ve İnorganik (Bentonit) Matriklerindeki PAH Giderim Uygulamaları.....	142

4.6.1. Torf ve bentonit matrikslerinden PAH'ların giderimi	142
4.6.2. Torf ve bentonit matrikslerinde PAH'lar için kütle dengesi	148
4.6.3. Torf ve bentonitten buharlaşan PAH konsantrasyonları	151
4.7. Nilüfer Çayı Sedimentindeki PAH Konsantrasyonlarının Mevsimsel ve Bölgesel Dağılımı	152
4.7.1. Nilüfer Çayı sedimentindeki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları	152
4.7.2. Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel değişimi	154
4.7.3. Nilüfer sedimentindeki PAH'ların mevsimsel tür dağılımı	159
4.7.4. Sedimentteki PAH kompozisyonu	162
4.7.5. Temel bileşen analizi (PCA)	164
5. GENEL DEĞERLENDİRMELER	166
5.1.Kentsel Çamurlardaki PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler	166
5.1.1.UV uygulamaları	166
5.1.2. UV-TiO ₂ uygulamaları	167
5.1.3.UV-DEA uygulamaları	167
5.1.4.Fenton uygulamaları	168
5.1.5. Kütle dengesi çalışmaları	169
5.2.Otomotiv Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler	170
5.2.1. UV, UV-TiO ₂ , UV-DEA uygulamaları	170
5.2.2. Kütle dengesi çalışmaları	171
5.3.Gıda Çamuruyla Yapılan PAH Giderim Çalışmalarıyla İlgili Değerlendirmeler ...	172
5.4.NOSAB Çamuruyla Yapılan PAH Giderim Çalışmalarıyla İlgili Değerlendirmeler	174
5.5. Sentetik Katı Matriksteki (Na ₂ SO ₄) PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler	175
5.6.Torf ve Bentonitteki PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler	176
5.7. Nilüfer Çayı Sedimentindeki PAH Konsantrasyonlarıyla İlgili Değerlendirmeler	178
5.8.Farklı Matrikslerdeki PAH'ların Giderimleri İçin Alternatif Yöntemlerin Karşılaştırılması	180
KAYNAKLAR	184
ÖZGEÇMİŞ	196

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
±	Artı-Eksi Değeri
μ	Mikro
μg/m ² -gün	Mikro Gram/Metre Kare Gün
C ₆ H ₆	Benzen
EC	Etkili Konsantrasyon
e ⁻ _{CB}	İletkenlik Bandındaki Elektron
FeCl ₃	Demir (III) Klorür
FeSO ₄	Demirsülfat
g	Gram
h ⁺ _{VB}	Valans Bandındaki Boşluk
H ₂ O	Su
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
m ³ /sa	Metreküp/Saat
mg	Miligram
mL	Mililitre
mW/cm ²	Miliwatt/Santimetre Kare
Na ₂ SO ₄	Sodyum Sülfat
NaOH	Sodyum Hidroksit
ng	Nanogram
ng/g KM	Nanogram/Gram Katı Madde
ng/m ³	Nanogram/Metre Küp
°C	Santigrat Derece
OH ⁻	Hidroksil İyonu
OH [·]	Hidroksil Radikali
TiO ₂	Titanyum Dioksit
Σ	Toplam

Kısaltmalar**Açıklama**

ABD	Amerika Birleşik Devletleri
ACE	Aseton
BOI	Biyolojik Oksijen İhtiyacı
BUTAL	Bursa Test ve Analiz Laboratuvarı
DCM	Diklorometan
DEA	Dietilamin
EPA	Çevre Koruma Örgütü
GC-MS	Gaz Kromatograf- Kütle Spektrofotometresi
HEX	Hekzan
IARC	Uluslararası Kanser Araştırma Merkezi
IR	Kızıl Ötesi
KM	Katı Madde
KOK	Kalıcı Organik Kirletici
LOD	Bulunma Sınır Değeri
MeOH	Metanol
OCP	Organoklorlu Pestisit
OSB	Organize Sanayi Bölgesi
PAH	Polisiklik Aromatik Hidrokarbon
PCB	Poliklorlu Bifeniller
PCDD	Poliklorlu Dibenzodioxin
PE	Petrol Eter
PUF	Poliüretan Sünger
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TN	Toplam Azot
TOC	Toplam Organik Karbon
TP	Toplam Fosfor
UV	Ultraviyole (Mor ötesi)
XRF	X Işını Fotometresi
YUOB	Yarı Uçucu Organik Bileşik
Ort	Ortalama
SS	Standart Sapma
BUSKİ	Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi
PCA	Temel Bileşen Analizi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. PAH'ların çevresel döngüsü	11
Şekil 2.2. Elektromanyetikşpektrum	13
Şekil 2.3. TiO ₂ formları.....	18
Şekil 2.4. TiO ₂ 'nin fotokatalitik mekanizması.....	19
Şekil 3.1 UV düzeneği a)Dış Görünüm b)İç Görünüm.....	36
Şekil 3.2. Nilüfer çayı sediment örnekleme noktaları.....	48
Şekil 4.1. Çamurdaki PAH'ların giderimine UV ve sıcaklığın etkisi.....	60
Şekil 4.2. UV ve kontrol uygulaması sonrasında çamurdaki PAH konsantrasyonları....	61
Şekil 4.3. UV etkisiyle çamurdan giderilen PAH %'leri	62
Şekil 4.4.UV uygulaması sonrasında iç ortam havasındaki PAH konsantrasyonları	63
Şekil 4.5. UV ve UV-TiO ₂ uygulamaları sonrasında çamurdaki PAH konsantrasyonları a) 34 °C b)54 °C	64
Şekil 4.6. UV-DEA uygulamalarında çamurdaki PAH konsantrasyonları (38 °C)	66
Şekil 4.7. UV-DEA uygulamalarında çamurdaki PAH konsantrasyonları (53 °C)	68
Şekil 4.8. DEA kullanımıyla kentsel çamurdaki PAH konsantrasyonunun değışimi	69
Şekil 4.9. TiO ₂ içeren ve açık havada bekletilen çamur örneklerindeki PAH konsantrasyonları	70
Şekil 4.10. Açık havaya maruz kalan çamur örneklerindeki PAH konsantrasyonları	71
Şekil 4.11. UV-TiO ₂ uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH konsantrasyonları a) %0,5 TiO ₂ b)%20 TiO ₂	73
Şekil 4.12. UV-DEA uygulamaları sonunda çamurdan buharlaşan PAH miktarları a) %0,5 DEA b) %5 DEA	74
Şekil 4.13. H ₂ O ₂ ile PAH'ların giderimine sıcaklığın etkisi (pH=3, H ₂ O ₂ =4,9M, FeSO ₄ = 0M).....	75
Şekil 4.14. Fenton uygulamalarında sıcaklığın çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi (pH=3, H ₂ O ₂ /FeSO ₄ =10).....	76
Şekil 4.15. UV-C Işınlarnın ve Güneş Işığının PAH'ların Giderimine Etkisi.....	78
Şekil 4.16. Fenton uygulamaları sonunda çamurdan buharlaşan PAH türleri.....	79
Şekil 4.17. Fenton uygulamasında FeSO ₄ kullanımının PAH'ların giderimine etkisi (pH=3, H ₂ O ₂ =4,9 M) a) 17 °C b)36 °C	81
Şekil 4.18. Çamurdaki PAH'ların giderimine H ₂ O ₂ 'in etkisi (pH=3, FeSO ₄ =0 M, T=17°C).....	82
Şekil 4.19. Sıcaklığın etkisiyle kentsel çamurdaki PAH'ların havaya geçişi	83
Şekil 4. 20. UV'nin kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi a) 34 °C b) UV, 34 °C.....	85
Şekil 4.21. Farklı sıcaklıklardaki UV-TiO ₂ uygulamalarının kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi.....	87
Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklardaki UV-DEA uygulamalarının kentsel arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi.....	89
Şekil 4. 23. Sıcaklık ve UV uygulamalarında otomotiv çamurundaki PAH'ların seviyeleri	90
Şekil 4. 24. UV uygulamalarında TiO ₂ kullanımının otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi a) 15 °C b) 40 °C	93
Şekil 4.25. UV uygulamalarında DEA dozunun otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi a) 15 °C b)40 °C	94

Şekil 4.26. Açık hava koşullarının otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi	96
Şekil 4.27. UV'nin otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi	97
Şekil 4.28. Açık hava uygulamalarında TiO ₂ 'in otomotiv çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi (10 °C) a) %0 TiO ₂ b) %5 TiO ₂ c) %20 TiO ₂	99
Şekil 4.29. Açık hava uygulamalarında DEA'nin otomotiv çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi (10°C) a) %0 DEA b) %5 DEA c) %20 DEA	100
Şekil 4.30. Sıcaklık değişimi ve UV uygulamaları sonunda otomotiv çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları	101
Şekil 4.31. UV-TiO ₂ uygulamalarında otomotiv çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları a)%5 TiO ₂ b)%20 TiO ₂	102
Şekil 4.32. UV-DEA uygulamalarında sıcaklık değişiminin otomotiv çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonlarına etkisi a)%5 DEA b)%20 DEA	103
Şekil 4.33. Otomotiv çamurundaki PAH konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi	105
Şekil 4. 34. Otomotiv çamurlarındaki PAH'ların havaya geçişine sıcaklığın etkisi	108
Şekil 4. 35. Toplam PAH giderim veriminin sıcaklığa bağlı değişimi	109
Şekil 4.36. UV'nin otomotiv çamurundaki PAH'ların havaya geçişine etkisi	110
Şekil 4. 37. Farklı sıcaklıklardaki UV-DEA uygulamalarının otomotiv çamurundaki PAH'ların havaya geçişine etkisi	113
Şekil 4.38. Farklı sıcaklıklardaki UV- TiO ₂ uygulamalarının otomotiv çamurundaki PAH'ların havaya geçişine etkisi	115
Şekil 4.39. Gıda çamurundaki PAH'ların havaya geçişine sıcaklığın etkisi a) 20 °C b) 40 °C	119
Şekil 4. 40. UV'nin gıda çamurundaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi a) 35 °C b) UV, 40 °C	120
Şekil 4.41. Farklı sıcaklıklardaki UV-TiO ₂ uygulamalarının gıda çamurundaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi	123
Şekil 4. 42. Sıcaklık ve UV uygulamaları sonunda sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonları	124
Şekil 4.43. UV-TiO ₂ uygulamaları sonunda sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonları a) 15 °C b) 45 °C	126
Şekil 4.44. UV-DEA Uygulamaları sonunda sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonları a) 15 °C b) 45 °C	128
Şekil 4.45. Sıcaklık ve UV uygulamalarında sanayi bölgesi çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları	129
Şekil 4.46. Sıcaklık ve UV uygulamaları sonunda düzenek cidarlarındaki PAH konsantrasyonları	130
Şekil 4.47. Sanayi bölgesi çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları	131
Şekil 4. 48. Cidarlarında yoğunlaşan PAH konsantrasyonları	132
Şekil 4.49. Açık hava uygulamalarında TiO ₂ kullanımının sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi	134
Şekil 4.50. Açık hava uygulamalarında DEA kullanımının sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi	135
Şekil 4.51. PAH giderim uygulamaları sonunda Na ₂ SO ₄ 'taki PAH konsantrasyonları	137
Şekil 4.52. UV-TiO ₂ uygulamaları sonunda Na ₂ SO ₄ 'taki PAH konsantrasyonları a) %5 TiO ₂ b)%20 TiO ₂	138

Şekil 4.53. UV-DEA uygulamaları sonrasında Na ₂ SO ₄ 'taki PAH konsantrasyonları a) %5 DEA b)%20 DEA	140
Şekil 4.54. PAH giderim uygulamaları sırasında Na ₂ SO ₄ 'tan buharlaşan PAH konsantrasyonları a) UV Uygulamaları b) UV-TiO ₂ Uygulamaları	141
Şekil 4. 55. Torftaki PAH'ların giderim verimleri.....	144
Şekil 4. 56. Bentonitteki PAH'ların giderim verimleri	146
Şekil 4. 57. PAH'lar için kütle dengesi (Torf)	149
Şekil 4.58. PAH'lar için kütle dengesi (Bentonit)	150
Şekil 4.59. Torf ve bentonitten buharlaşarak havaya geçen PAH konsantrasyonları ...	151
Şekil 4.60. Nilüfer çayı sedimentindeki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları	152
Şekil 4.61. Toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel değişimi.....	159
Şekil 4.62. Nilüfer çayı sedimentindeki PAH'ların mevsimsel tür dağılımları	161
Şekil 4.63. Nilüfer çayı sedimenti için PCA analizi	165
Şekil 5.1. PAH giderimi ile çamurdan havaya PAH geçişi arasındaki ilişki	171

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. EPA tarafından önceliklendirilen 16 PAH türünün yapısı.....	6
Çizelge 2.2. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	8
Çizelge 2.3. PAH türlerinin halka sayısına göre dağılımı.....	10
Çizelge 2.4. UV çalışmalarında kullanılan katkı maddeleri	17
Çizelge 2.5. Deniz, nehir, liman sedimentlerindeki toplam PAH konsantrasyonları	27
Çizelge 3.1. Kentsel arıtma çamuru karakterizasyonu.....	32
Çizelge 3.2. Otomotiv çamurunun karakterizasyonu.....	33
Çizelge 3.3. Organize sanayi bölgesi çamurunun karakterizasyonu.....	35
Çizelge 3.4. Kentsel çamurlardaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler ..	38
Çizelge 3.5. Kentsel çamurlardaki PAH bileşiklerinin Fenton, Fenton benzeri ve foto- fenton prosesleriyle giderimi için yapılan deneyler	39
Çizelge 3.6. Otomotiv çamurlarındaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler	40
Çizelge 3.7. Gıda çamurlarındaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler ...	41
Çizelge 3.8. Organize sanayi bölgesi çamurlarındaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler	42
Çizelge 3.9. Sentetik katı matristeki (Na ₂ SO ₄) PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler	44
Çizelge 3.10. Torftaki ve bentonitteki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler	46
Çizelge 3.11. Nilüfer çayı sediment örnekleme noktaları ve özellikleri.....	47
Çizelge 3.11. Nilüfer çayı sediment örnekleme noktaları ve özellikleri (devam)	48
Çizelge 3.12. Nilüfer çayında kirlilik parametrelerinin mevsimsel değişimi	49
Çizelge 3.12. Nilüfer çayında kirlilik parametrelerinin mevsimsel değişimi (devam) ...	50
Çizelge 4.1. Otomotiv çamurlarında PAH'ların giderim uygulamaları öncesi ve sonrasında kütleli dağılımları (ng).....	117
Çizelge 4. 2. Deniz, nehir, liman sedimentlerindeki PAH konsantrasyonları.....	154
Çizelge 4. 3. Karakteristik PAH türleri için moleküler diagnostic oranları göre kaynak dağılımları	162
Çizelge 5. 1. Farklı matrislerde elde edilen PAH giderim verimleri.....	181

1.GİRİŞ

Sanayileşme ve yoğun trafik gibi antropojenik kaynaklardan veya volkanik patlamalar, orman yangınları gibi doğal yollardan atmosfere verilen emisyonlar atmosferi ve dolaylı bir biçimde toprak, su gibi alıcı ortamları kirletmektedir. Çevre kirliliğine sebep olan ve aynı zamanda canlılar için sağlık riski teşkil eden başlıca kirleticilerden biri PAH'lardır. PAH'lar, eksik yanma sonucu oluşan yarı uçucu organik bileşiklerdir (YUOB). Rüzgâr ile uzun mesafelere kolayca taşınabilen PAH'lar, mutajen veya kanserojen özellikleri ve yüksek uçuculukları sebebiyle kontrol altına alınması gereken bir kirletici grubudur (Park ve ark. 2002). Atmosferdeki PAH'ların çökme yoluyla toprak, sediment, çamur gibi matrislere geçiş yaptığı gözönünde bulundurulmalı ve tüm alıcı ortamlardan giderimi sağlanmaya çalışılmalıdır.

Nüfus artışı ve hızlı kentleşme sebebiyle atıksu miktarı ve buna bağlı olarak oluşan çamur hacmi her geçen yıl artmaktadır. Avrupa'da 2005 yılında 8 milyon ton (Trably ve Patureau 2006) Türkiye'de ise 2006 yılında 27 000 ton arıtma çamuru üretilmiştir (Salihoğlu ve ark. 2007). Çamur miktarındaki hızlı artış çamur yönetim sorunlarını da beraberinde getirmektedir. Arıtma çamurlarında bakteri, virus gibi patojenlerin ve ağır metallerin yanısıra PAH'lar, poliklorlu bifeniller (PCB'ler) gibi çeşitli YUOB de bulunmaktadır (Stevens ve ark. 2003, Blanchard ve ark. 2004). Bu bileşikler topraktan; yıkanarak, buharlaşarak, sudan; kanalizasyon sistemine katılmak suretiyle ve atmosferden, ıslak ve kuru çökme yoluyla atıksu arıtma tesislerine ulaşmaktadır (Stevens ve ark. 2003, Blanchard ve ark. 2004, Manoli ve Samara 1999). Bu kirleticilerin hidrofobik ve lipofilik yapıları gereği arıtma tesislerindeki aktif çamur kütesine bağlanarak çökelen çamur bünyesinde tutulması beklenmektedir (Trably ve Patureau 2006, Beck ve ark. 1996, Morris ve Lester 1994). Toprağa uygulanmış çamurun yapısındaki PAH'lar besin zinciri yoluyla insan vücuduna alındığında mutajenik/kanserojenik etki potansiyeline sahip oldukları için bu kirleticilerin uygun yöntemler kullanılarak çamur kütesinden uzaklaştırılması gerekmektedir (Trably ve Patureau 2006, IARC 1986).

Arıtma çamurlarındaki PAH miktarıyla ilgili çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Salihoğlu ve ark., 2010, Abad ve ark. 2005, Blanchad ve ark. 2004, Stevens ve ark. 2003) Ancak

PAH'ların çamurdan giderimine yönelik araştırmalar sınırlı sayıdadır (Flotron ve ark. 2005, Trably ve Patureau, 2006). Arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderimi, canlı yaşamı için risk teşkil eden bu kirleticinin kontrol altına alınması ve azaltılması açısından büyük önem taşımaktadır. PAH'ların giderimi konusu, uluslararası bilim dünyası için güncel bir araştırma alanı olup çamur gibi alıcı ortamlardaki PAH kirliliğinin farklı teknolojiler kullanılarak giderimine yönelik kapsamlı araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bu çalışmanın başlıca amaçları aşağıda sıralanmıştır;

1. Bursa'da işletilen bazı evsel ve endüstriyel atıksu arıtma çamurlarında PAH'ların tür dağılımının ve konsantrasyonlarının belirlenmesi,
2. Atıklardan PAH'ların giderimi için kullanılacak uygun bir dzeneğın tasarlanması,
3. Arıtma çamurlarında kurutma, UV uygulamaları ve kimyasal metotlarla PAH'ların giderilebilirliğinin belirlenmesi,
4. Uygulanan metotlar sonrası buharlaşan, çamurda kalan ve yoğuşan PAH türlerinin ve miktarlarının tayin edilmesi,
5. Katkı maddesi türü (Titanyum dioksit ve Dietilamin) ve dozları ile sıcaklık değışiminin PAH giderimine etkilerinin araştırılması,
6. Sentetik katı matrikslerdeki (Na_2SO_4), organik (torf) ve inorganik (bentonit) matrikslerdeki PAH'ların giderilebilirliğinin araştırılması,
7. Sentetik katı matrikslerdeki, organik ve inorganik matrikslerdeki PAH'ların giderimine UV ışınlarının, katkı maddesi kullanımının ve sıcaklık değışiminin etkilerinin belirlenmesi,
8. Nilüfer ayı'nda PAH kirlilik seviyelerinin bölgesel ve mevsimsel değışiminin belirlenmesi ve olası kirlilik kaynaklarının tespit edilmesidir.

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1.Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar

PAH'lar günümüzde kimyasal kanserojenlerin en geniş sınıfı olarak bilinir (Köseler 2008, Bjørseth ve Ramdahl 1985). 1976 yılında 30'dan fazla PAH bileşiği ve yüzlerce PAH türevinin kanserojenik etkilere sahip olduğu bildirilmiştir. Çok halkalı aromatik bileşikler, yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, bunlara bağlı olarak çeşitli elementler içerebilen farklı fonksiyonel gruplar taşıyan bileşiklerin oluşturduğu bir gruptur. Bu bileşiklerin içerisinde önemli bir grup olan PAH'lar, yine yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, fakat karbon ve hidrojen harici bir element taşımayan bileşiklerdir (WHO 1998). PAH'lar, iki ya da daha fazla benzen halkasının lineer, açısız veya kümesel olarak düzenlenerek birleşmesiyle meydana gelmektedir (Karakas ve ark. 2004).

PAH'lar, fosil yakıtların tam yanmaması sonucu çevreye atılan, petrol ve petrol türevlerinde bulunan tehlikeli organik kirleticilerdir. PAH'ların çoğu çevrede uzun süre kalmaları ve birikimleri sonucu, çevre kirlenmesine sebep olurlar ve biyolojik dengeyi bozarlar. Petrol ve petrol türevi olan PAH'lar, kullanım esnasındaki hatalar ve ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların (evsel ısınma, ulaşım, endüstri vb. sırasında) tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye bulaşan ve sucul ve karasal ekosistemlerde uzun süre kalabilen çevresel organik bileşikler sınıfındadırlar.

Çevre ortamında 100'den fazla farklı PAH bileşiği bulunmaktadır (Lodovici ve ark. 2003). Onların spesifik karakteristikleri, yüksek uçuculukları, mutajen veya kanserojen özellikleri, rüzgâr ile uzun mesafelere kolayca taşınabilmeleri çok düşük konsantrasyonlarda dahi PAH'ları önemli kirletici grubu kılmaktadır (Park ve ark. 2002). Bu özellikleri nedeniyle PAH'lar, ABD'nin Temiz Hava Yasasında anılan 188 toksik hava kirletici listesinde yer almaktadır (NAQETR 1996).

2.1.1.PAH'ların kaynakları

PAH kaynakları doğal ve antropojenik olarak ikiye ayrılırlar. Doğal kaynakları, orman yangınları, volkanik patlamalar, doğal petrol sızıntıları ve biyogenik emisyonlar oluşturmaktadır. Antropojenik kaynaklar, sabit ve hareketli kaynaklar şeklinde sınıflandırılabilir. Hareketli kaynaklar dizel ve benzin gibi fosil yakıt yakan araçlardır Sabit kaynaklar içinde evsel ısıtma sistemleri (fosil yakıtların yakıldığı kalorifer kazanları, sobalar gibi), endüstriyel aktiviteler amacıyla kullanılan fosil yakıtların yakıldığı buhar kazanları, kalorifer kazanları, kireç ocakları; enerji üretim tesisleri ve atık yakma tesisleri sayılabilir (Karakaş ve ark 2004). Gıda, deri, bitkisel yağ, sabun, kimya, metal, plastik, boya ve tekstil gibi endüstri atıklarının, PAH gibi kalıcı organik kirleticileri içerdiği bilinmektedir. Endüstriyel bacalardan verilen PAH'ların miktarları yakıt ve katkı tipine, üretim prosesi ve hava kirliliği kontrol ekipmanları gibi birçok faktöre bağlıdır. Klasik hava kirletici kontrol cihazlarının PAH'ların gideriminde etkili olmadığı bilinmektedir. Bu nedenle her bir endüstriyel prosesin bacasından verilen PAH emisyonları geniş bir aralıkta değişmektedir.

Gemilerin atıkları, tankerlerle yapılan petrol, fuel-oil ve akaryakıt taşınımları sırasında çevreye yayılan petrol ürünleri, özellikle evsel ısıtma ve ulaşım sonucu kirlenen şehir havası, sedimentlerden yayılan doğal petrol ürünleri diğer PAH kaynakları arasında yer almaktadır (Ma ve ark. 2001, Schneider ve ark. 2001). Hayvan ve bitki dokularında, sedimentte, toprakta, havada, yüzey sularında, içme sularında, endüstriyel sularda ve yer altı sularında bulunan PAH'lar çevreye geniş çapta yayılmış olması sebebiyle canlılar doğada bulunan PAH'lara maruz kalmaktadırlar.

2.1.2.PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

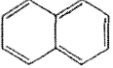
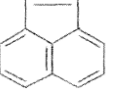
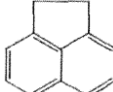

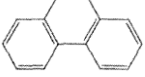
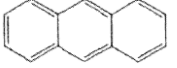
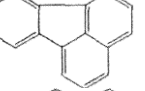
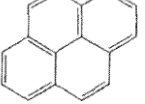
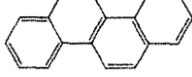
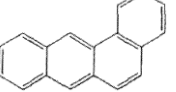
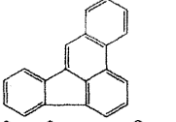
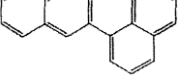
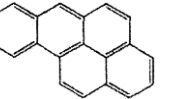
Benzen (C_6H_6) aromatik bileşiklerin en basiti olup, PAH bileşikleri benzen halkalarının farklı şekillerde birbirlerine bağlanmalarından oluşurlar. Halkalı yapıdaki Benzen bileşiğinde altı karbon birbirine bağlanmıştır. Her bir karbon bir hidrojene bağlıdır ve halka düzlemine dik bir p orbitali taşır (Fesseden ve ark. 2000). Bir molekülün aromatik olabilmesi için halkalı ve düzlemsel olması gerekir. Halka yada halkalardaki her bir atomun halka düzlemine dik p orbitali bulunmalıdır. Aromatik olabilmesi için diğer bir

kural da π elektron sayısının n tamsayı olmak üzere $(4n+2)$ olmasıdır. Benzende bu sayı altıdır (Fesseden ve ark. 2000).

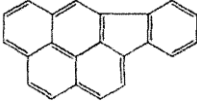
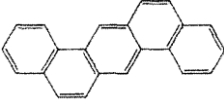
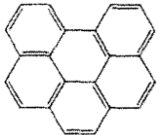
PAH'ların halka şeklindeki yapılarıyla düz zincir yapısındaki içeren alifatiklerden ayrılırlar. PAH'lar, saf bileşik halinde genellikle renksiz, beyaz veya soluk sarı yeşil renklidir. Zayıf güzel bir kokuya sahip olmaları sebebiyle aromatik olarak adlandırılırlar (Fesseden ve ark. 2000). Çoğunluğu yüksek kaynama ve erime noktasına sahiptir ve hepsi oda sıcaklığında katı formdadır. Saf suda çözünürlükleri de oldukça düşüktür. PAH'lar polar değildir. Bu nedenle suda çok zor çözünürler. Molekül ağırlığı arttıkça sudaki çözünürlükleri artmaktadır. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çok çeşitli olması, konjüge elektron sistemlerine sahip olmaları ile açıklanabilir. PAH'ların buhar basınçları molekül ağırlıkları arttıkça azalmaktadır. Bu özelliği sayesinde atmosferdeki partiküllere rahat bir şekilde adsorblanmaktadır (Karakas ve ark. 2004).

EPA, 16 PAH'ı temel kirleticiler olarak belirlemiştir. Bunlar naftalen, asenaften, asenaften, floren, fenantren, antrasen, floranten, piren, krisen, benzo(a)antrasen, benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, benzo(a)piren, indeno(1,2,3-c,d)piren, benzo(g,h,i)perilen ve dibenzo(a,h)antrasen. Başlıca temel kirletici olan PAH'ların bulunduğu artıklar canlı ekosistemine zarar vermektedir (Mastral ve ark. 2003). Çizelge 2.1.'de EPA'nın önceliklendirdiği 16 PAH türünün yapısal formları, molekül formülleri, kanserojeniteleri ve Çizelge 2.2.'de PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri verilmiştir (Karakas ve ark. 2004).

Çizelge 2.1. EPA tarafından önceliklendirilen 16 PAH türünün yapısı

PAH	Molekül Formülü	Halka Sayısı	Yapısı	^a Karsinojenitesi
Naftalen (NaP)	C ₁₀ H ₈	2		D
Asenaftilen (Ace)	C ₁₂ H ₈	3		-
Asenaften (Act)	C ₁₂ H ₁₀	3		-
Floren (Fln)	C ₁₃ H ₁₀	3		D
Fenantren (Phe)	C ₁₄ H ₁₀	3		D
Antrasen (Ant)	C ₁₄ H ₁₀	3		D
Floranten (Fl)	C ₁₄ H ₁₀	4		D
Piren (Pyr)	C ₁₆ H ₁₀	4		D
Krizen (Chr)	C ₁₈ H ₁₂	5		B2
Benz(a)antrasen (BaA)	C ₁₆ H ₁₀	4		B2
Benzo(b)floranten (BbF)	C ₁₈ H ₁₂	5		B2
Benzo(k)floranten (BkF)	C ₂₀ H ₁₂	5		B2
Benzo(a)piren (BaP)	C ₂₀ H ₁₂	5		B2

Çizelge 2.1. EPA tarafından önceliklendirilen 16 PAH türünün yapısı (devam)

PAH	Molekül Formülü	Halka Sayısı	Yapısı	^a Karsinojenitesi
Indeno(1,2,3-c,d)piren (InP)	C ₂₂ H ₁₂	6		B2
Dibenz(a,h)antrasen (DahA)	C ₂₂ H ₁₄	5		B2
Benzo(g,h,i)perilen (BghiP)	C ₂₂ H ₁₂	6		D

D: yetersiz veri nedeniyle insan karsinojenitesine göre sınıflandırılmamış

B2: büyük olasılıkla insanda karsinojen

a: U.S. EPA 1999

Çizelge 2.2. PAH'ların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Bileşik	Molekül Ağırlığı	Renk	Erime Noktası °C	Buharlaşma Noktası °C	Buhar Basıncı Pa (25°C)	Yoğunluk (g/cm ³)	Çözünürlük 25 °C (µg/litre)	Henry Sabiti 25 °C (kPa)
(NaP)	202,3	Mat sarı	108,8	375	1.2×10^{-3}	1,252	260	$6,5 \times 10^{-4}$ (20 °C)
(Ace)	152,2	-	92-93	265-275	$2,9 \times 10^{-2}$ mm-Hg (20 °C)	-	$3,93 \times 10^3$	$1,45 \times 10^{-3}$ (*)
(Act)	154,2	Beyaz	95	279	$2,9 \times 10^{-1}$	1,024	$3,93 \times 10^3$	$1,48 \times 10^{-2}$
(Fln)	166,2	Beyaz	115-116	295	8×10^{-2}	1,203	$1,98 \times 10^3$	$1,01 \times 10^{-2}$
(Phe)	178,2	Renksiz	100,5	340	$1,6 \times 10^{-2}$	0,98	$1,29 \times 10^3$	$3,98 \times 10^{-3}$
(Ant)	178,2	Renksiz	216,4	342	8×10^{-4}	1,283	73	$7,3 \times 10^{-2}$
(Fl)	202,3	Mat sarı	108,8	375	$1,2 \times 10^{-3}$	1,252	260	$6,5 \times 10^{-4}$ (20 °C)
(Pyr)	202,3	Renksiz	150,4	393	6×10^{-4}	1,271	135	$1,1 \times 10^{-3}$
(Chr)	228,3	Renksiz	253,8	448	$8,4 \times 10^{-5}$ (20 °C) ²	1,274	2,0	$1,05 \times 10^{-6}$ (*)
(BaA)	228,3	Renksiz	160,7	400	$2,8 \times 10^{-5}$	1,226	14	1×10^{-6} (*)
(BbF)	252,3	Renksiz	168,3	481	$6,7 \times 10^{-5}$ (20 °C) ²	-	1,2 (20 °C)	$5,1 \times 10^{-5}$
(BkF)	252,3	Mat sarı	215,7	480	$1,3 \times 10^{-8}$ (20 °C) ²	-	0,76	$4,4 \times 10^{-5}$ (20 °C)
(BaP)	252,3	Sarımtırak	178,1	496	$7,3 \times 10^{-7}$	1,351	3,8	$3,4 \times 10^{-5}$
(InP)	276,3	Mat sarı-yeşil	278,3	545	$1,4 \times 10^{-8}$	1,329	0,26	$2,7 \times 10^{-5}$ (20 °C)
(DahA)	278,4	Renksiz	262	-	1×10^{-10} mm-Hg (20 °C)	1,282	0,5	$7,3 \times 10^{-8}$
(BghiP)	276,3	Sarı	163,6	536	$1,3 \times 10^{-8}$	-	62	$2,9 \times 10^{-5}$

*:(atm·m³/mol)

2.1.3.PAH'ların insan sağlığına olan etkileri

PAH'lar besin zinciri yoluyla insan vücutuna geçerek özellikle yağ dokularında birikmekte, stres ve açlık neticesinde kana geçip, uzun yıllar sonra bile toksik etkilerini göstermektedir (Demir ve Demirbağ 1999). Bu bileşikler, tümör başlatıcı, geliştirici ve ilerletici özellikleri olan potansiyel kanserojenlerdir. Deney hayvanlarında yapılan çalışmalarda, bu maddelerin bağışıklık sistemini baskılayıcı oldukları ve insanlarda akciğer, mesane ve deri kanserine neden oldukları görülmüştür. Bazı PAH bileşikleri ve bunların metabolitleri hücre bolunmesini kontrol eden mekanizmalar üzerinde onarılamaz hasarlara yol açarak balık ve memelilerde tümör oluşumuna, dolayısıyla kansere yol açmaktadırlar. PAH'lar yağ dokuda çözünebildiklerinden biyoakümülyasyon vasıtasıyla besin zincirine girebilmektedirler. Özellikle benzo(a)antrasen, krizen, benzo(b+ k)floranten ve benzo(a)piren insanlar üzerinde olası kanserojenik etkileri olan PAH bileşikleri olarak bilinmektedirler (Gaga 2004).

PAH'lar polar olmayan, lipofilik özelliği olan bileşikler olduğundan canlıların yağlı organlarında daha fazla birikirler. Bu bileşikler vücuda alındıktan sonra vücutta bulunan enzim sistemlerinin yardımı ile metabolize olurlar. Metabolize olurken elektrik yüklü olarak açığa çıkan aktif gruplar DNA, RNA, protein gibi aktif uçları olan büyük moleküllere bağlanarak bu moleküllerin yapısını bozarlar. Bu da hücrelerdeki iletişimi bozduğu için kansere neden olmaktadır. PAH'lar kanserojenik özelliklerine göre Çevre Koruma Örgütü ve uluslararası kanser araştırma kuruluşu tarafından aşağıdaki şekilde değerlendirilmiştir;

Çevre Koruma Örgütü (EPA): benz(a)antrasen, ve benzo(a)piren benzo(b)floranten, benzo(k)floranten, krizen, dibenzo(a,h)antrasen ve indeno(1,2,3-c,d)piren'in insanlar için muhtemelen kanserojen olarak sınıflandırılırken, acenaphthylene, antrasen, benzo(g,h,i)perilen, floranten, floren, fenantren ve piren'in insanlar için kanserojen olarak sınıflandıramamışlardır. Asenaften, IARC ve EPA tarafından kanserojenik etkisi bakımından sınıflandırılmamıştır. EPA tarafından önceliklendirilen PAH türlerinin halka sayısına göre dağılımı Çizelge 2.3.'teki gibidir.

Çizelge 2.3. PAH türlerinin halka sayısına göre dağılımı

Halka Sayısı	Türler
2 halkalı	Nap
3 halkalı	Ace, Act, Fln, Phe, Ant
4 halkalı	Fl, Pyr, BaA, Chr
5 halkalı	BbF, BkF, BaP, DahA
6 halkalı	InP, BghiP

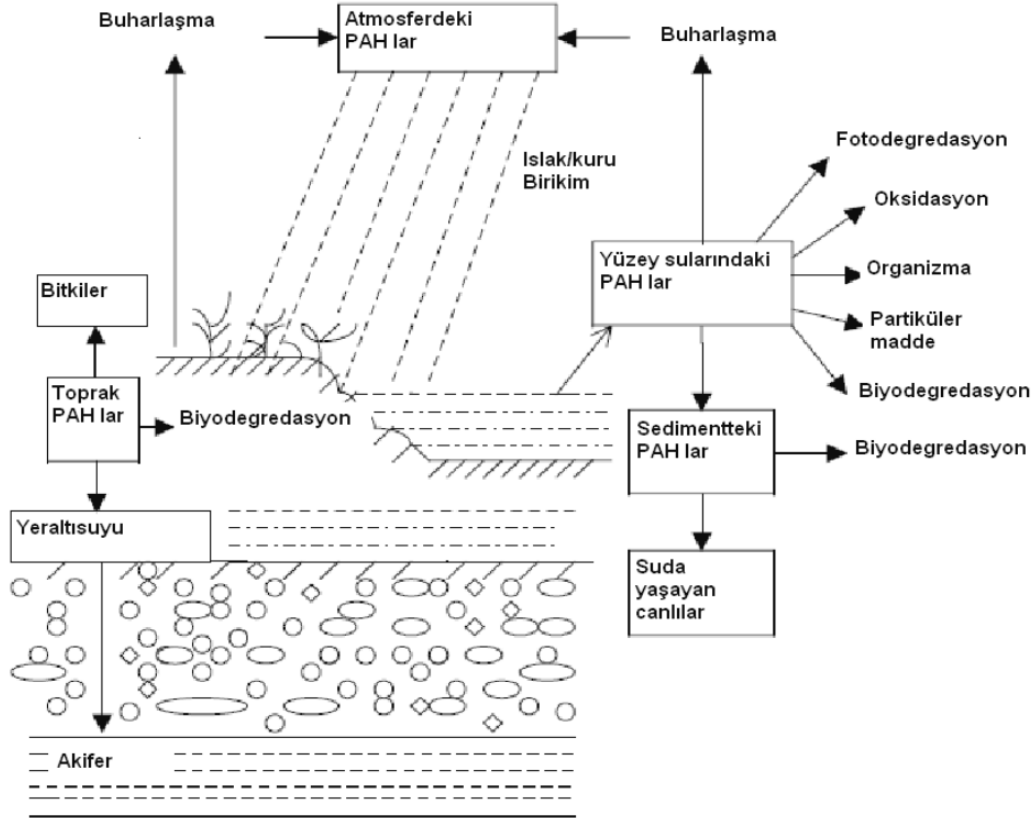
2.1.4. Polisiklik aromatik hidrokarbonların çevresel döngüsü ve akıbeti

1900'lü yıllara kadar PAH'ların oluşumu ve bozulumu arasında doğal bir denge bulunmaktaydı; volkanik patlamalar, pirolitik reaksiyonlar ve açık yanma sonucu oluşan PAH'lar, fotoparçalanma ve biyolojik dönüşümlerle dengelenmekteydi. Ancak hızla artan endüstriyel gelişim ve enerji kaynağı olarak fosil yakıt kullanımının artışı ortama salınan PAH miktarının ortamdan giderilen PAH miktarından fazla olmasına neden olmuştur ve bu doğal denge bozulmuştur.

PAH bileşikleri atmosfere salındıktan sonra atmosferdeki partiküler maddelere tutunurlar. Bu bileşiklerin atmosferde bulunma süreleri ve farklı yerlere taşınmaları partikül çapına, meteorolojik koşullara ve atmosfer fiziğine bağlı olarak değişmektedir (Eisler 2000). Atmosfere salınan PAH bileşikleri kuru ve ıslak birikimle kara ve su yüzeyine taşınırlar. Su yüzeyine taşınan PAH'ların bir kısmı buharlaşarak tekrar atmosfere geri döner, diğer kısmı fotoparçalanma, oksidasyon ve biyodegradasyona uğrar, bir kısmı canlı bünyesine alınır, bir kısmı suda askıda kalır, geri kalan kısmıda sedimentte birikir. Sedimentte biriken PAH'ların bir kısmı biyolojik olarak bozunur, kalan kısmı da suda yaşayan canlıların bünyesine alınır.

Kara yüzeyine ulaşan PAH'ların bir kısmı da su yüzeyindekiler gibi buharlaşır, bir kısmı biyolojik bozunmaya uğrar, geri kalan kısmı yer altı sularına karışır oradan da akifere ulaşır. Su yüzeyinde bulunan PAH'lar için en önemli bozunma prosesleri bakterilerce gerçekleştirilen biyoparçalanma, fotoparçalanma, oksidasyondur (Eisler

2000, Rathore ve Sherma 1993). PAH'ların çevresel döngüsünün şematik gösterimi Şekil 2.1.deki gibidir (Yu 2005). PAH'lar gıda zinciri ile balıklara, balıklardan da insanlara geçerler. Balıklardaki birikimden daha fazla insanlarda birikime neden olur. Balıkların ve insanların yağ dokularında uzun yıllar kalmakta, uzun yıllar sonra bile toksik etkilerini göstermektedirler (Demir ve Demirbağ 1999).



Şekil 2.1. PAH'ların çevresel döngüsü

PAH'lar, sediment ve toprak kompozisyonlarında bulunan organik fazlar tarafından absorblanırlar. Kirletilmiş bölgelerde, yer altı sularında PAH'lara rastlanmış olmasına rağmen, toprak katmanındaki absorblanma ve aerobik biyodegradasyondan dolayı PAH bileşiklerinin yer altı suyuna sızabilen miktarları önemsenmeyecek düzeydedir. Ancak PAH bileşiklerinin, sucul ortamlarda aerobik biyodegradasyonu oldukça yavaştır ve biyodegradasyon hızları, bileşiklerin yapılarındaki halka sayıları arttıkça azalmaktadır. Bunlara ek olarak PAH'lar hidrolize karşı oldukça dayanıklıdır (Park ve ark. 1990, Wild ve ark. 1991).

2.2.Foto-Parçalanma ve Özellikleri

Foto-parçalanma, parçalanabilir moleküllerin doğal/yapay ışınları absorbe etmesiyle daha küçük parçalara ayrılması sürecidir. Güneş ışığıyla foto parçalanma birçok organik kirleticilerin gideriminde etkili olan doğal bir arıtma sürecidir (Sawney 1986). Ancak YUOB'ler 300 nm'nin üzerindeki dalga boyuna sahip ışınları absorblayamamakta ve tam parçalanma gerçekleşmemektedir (Hawari ve ark. 1992). Bu nedenle YUOB gibi bazı organik maddeler büyük dalga boyuna sahip ışınlarla parçalanabilirken bazılarının parçalanması için ise kısa dalga boyuna sahip yüksek enerjili ışınlar ihtiyaç duyulmaktadır. Dalga boyu 200 ile 400 nm arasında olan ışınım morötesi ışın (UV) olarak adlandırılırlar. Çeşitli organiklerin parçalanmasında kullanılan bu ışınlar kendi aralarında farklı dalga boylarına sahip gruplardan oluşmaktadır. Bu sınıflandırma aynı şekilde fizikçiler tarafından, yakın UV (320-380 nm), orta UV (200-320 nm) ve vakum UV'si (10-200 nm) olarak da uygulanabilmektedir.

UV-A Işını

Dalga boyu 320-400 nm arasındadır. UV ışınları içinde dalga boyu en fazla ve enerjisi en az olan ışınlardır. Bu nedenle insan sağlığına etkileri açısından en az zararlı olan ışın grubudur. Güneş kaynaklı UV-A ışınları atmosfer tarafından tutulmamakta, camdan geçebilmektedir.

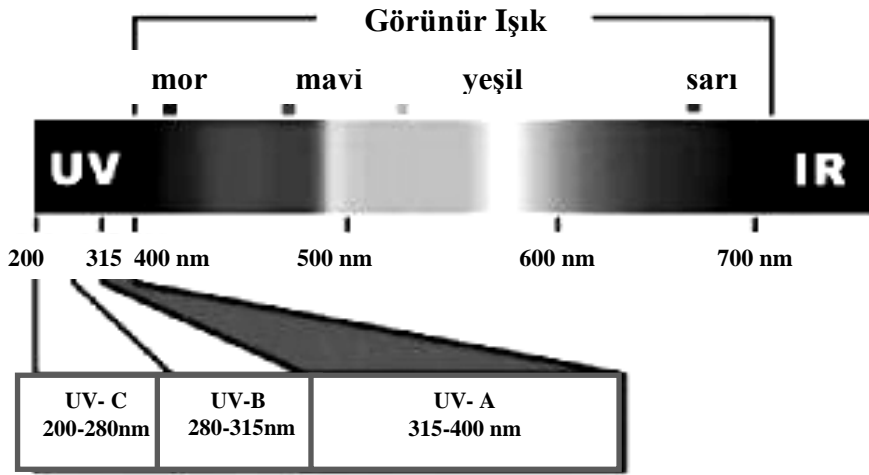
UV-B Işını

Dalga boyu 280-320 nm arasında olan ve hem enerji hem de dalga boyu açısından UV bandının ortasında yer alan ışınlardır. UV-A'dan yaklaşık 1000 kez daha güçlüdür. Biyolojik olarak zararlı olan UV-B radyasyonu stratosferik ozonun konsantrasyonuna bağlı olarak yer yüzeyine ulaşmaktadır. Bu ışınların en önemli etkisi insanların bağışıklık sistemini zayıflatmasıdır.

UV-C Işını

Dalga boyu 200-280 nm arasında UV'nin C bandında, dalga boyu en kısa, enerjisi en yüksek olan ışınlardır. Deri veya göz ile teması sonucunda kansere yol açmaktadır. Koruyucu önlemler alınmadan hiçbir şekilde UV-C radyasyonuna maruz kalınmamalıdır (Oppenlander 2002)

Elektromanyetik dalga elektrik ve manyetik alanların enine hareketidir. Işık ısınlarının elektromanyetik dalga yapısı J. C. Maxwell tarafından keşfedildi, daha sonra elektromanyetik dalganın diğer tipleri keşfedildi. Elektromanyetik dalgaların çok geniş bir dalga boyu aralığında olduğu, daha sonra yapılan elektromanyetik dalga keşifleri ile daha da iyi anlaşıldı. Elektromanyetik spektrum olarak adlandırılan bu geniş dalga boyu aralığı Şekil 2.2’de görülmektedir.



Şekil 2.2. Elektromanyetik spektrum

Elektromanyetik ışının farklı tiplerinin yalnızca dalga boyu ve frekansında farklılık vardır, diğer yönlerdeki tüm özellikleri birbirine benzerdir. Frekansları farklı olduğu için enerjileri de farklılık göstermektedir.

2.2.1. Atomların uyarılması ve fotoparçalanma süreci

Işın katı, sıvı veya gaz tabakasından geçtiğinde, bazı frekanslar absorpsiyon ile seçici olarak ortamdan alınmaktadır. Bu süreçte ışın enerjisi atom, iyon veya moleküllere aktarılmaktadır. Absorpsiyon bu parçacıkları normal oda sıcaklığı hali yani temel halden alarak bir veya daha çok sayıdaki yüksek enerjili uyarılmış hüllere çıkarmaktadır. Işının absorblanabilmesi için uyarıcı foton enerjisinin, tam olarak absorpsiyon yapan türlerin temel hali ile uyarılmış hüllerinden biri arasındaki enerji farkına eşit olması gerekir (March 1985).

Atomların dışarıdan hiç enerji almamış hallerine " Temel Hal " denir. Temel haldeki bir atoma enerji vererek elektronunu üst seviyelerden birisine çıkarma işlemi atomu uyarma olarak tanımlanmaktadır.

Atomların uyarılma yöntemlerinden bir tanesi foton bombardımanıdır. Fotonlar ile atomların uyarılabilmesi için; fotonun enerjisi atomun herhangi bir uyarılma enerjisine eşit olmalıdır. Fotonun enerjisi atomun uyarılma enerjilerinden birisine eşit değilse, foton atom ile esnek çarpışarak foton enerji kaybetmeden atomdan ayrılmaktadır. Fotonun enerjisi atomun uyarılma enerjilerinden birisine eşit ise; esnek olmayan çarpışma gerçekleşmektedir. Atom fotonu soğurmakta yani foton kaybolmaktadır. Bu sırada üst seviyelerden birine uyarılmaktadır. Fotonun soğurulabilmesi için fotonun enerjisi atomun kendisinin yayabileceği enerjiye eşit olmalıdır.

Fotokimyasal bir reaksiyonda, reaksiyon veren molekül önce ışık absorblayarak, elektronik olarak uyarılmış düzeye geçmektedir. Uyarılmış durumda olan molekül bu fazla enerjisini bir şekilde kaybetmek zorundadır. Uzun süre bu uyarılmış koşullarda kalmaz (March 1985). Tüm foto-reaksiyonlar, fotondaki ışık enerjisinin absorblanmasına bağlı olarak gerçekleşmektedir. E her bir fotonun enerjisi olup aşağıdaki eşitlikle hesaplanmaktadır:

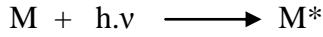
$$E= h.v \quad (2.1)$$

h: Planck sabiti ($6,63.10^{-34}$ j/s)

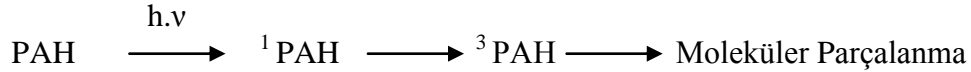
v: ışık frekansını ifade eder.

Molekül ışıktan gelen enerjiyle farklı düzeylerde elektronik olarak uyarılmaktadır. Enerji miktarı arttıkça uyarılma da artar. Yeterli uyarılma gerçekleştiği anda molekül foto-kimyasal olarak reaktif hale gelmektedir. Işık reaksiyonları bir fotonun ($h.\gamma$) bir molekül (M) tarafından absorblanmasıyla meydana gelir. Absorbsiyondan sonra molekülün enerji düzeyi yükselmekte ve uyarılmış bir molekül (M^*) haline gelmektedir. Burada, uyarılmış molekül (M^*) uyarılmamış molekülden (M) daha farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahiptir (Dhol 2005, March 1985). Uyarılmış yapı, uzun süre bu halde kalmaz. Enerjisini etrafına vererek temel enerji düzeyine dönmek ya da bir üst enerji düzeyine çıkmak ister. Enerjisini verirken parçalanma olayı gerçekleşebilir.

Nitekim foto-parçalanma sürecinde PAH gibi bileşiklerin gideriminin bu yolla gerçekleştiği düşünülmektedir (March 1985).



Molekülün özelliklerindeki bu farklılaşma farklı absorpsiyon bantlarında elektronların hareket etmesinden kaynaklanmaktadır. Işıyla uyarılma ile bir elektron yüksek orbitalde bulunurken diğer düşük orbital ya boş kalır veya bir tane elektron taşır. Uyarılma durumu singlet S_1 ve triplet T_1 olarak isimlendirilir. UV uygulamalarında PAH bileşikleri, UV ışınlarıyla uyarılınca singlet uyarılma durumuna (^1PAH) daha sonra triplet uyarılma durumuna geçerek (^3PAH) haline gelebilir ve sonra foto-parçalanma ürünlerine dönüşür. Reaksiyonlar aşağıda gösterildiği gibidir.



(^3PAH) uyarılma düzeyinden sonra farklı radikallerin zincirleme reaksiyonları sonrasında moleküler parçalanma gerçekleşir. Böylelikle organik PAH bileşiklerinin foto-parçalanması gerçekleşmiş olur. PAH bileşiklerindeki çift bağlardan bir tanesi π bağı diğeri ise σ bağıdır. UV ışınları, farklı PAH türlerindeki π bağlarını aynı anda uyarabilir. O bağı enerjisine eşit enerjinin dışarıdan sağlanması aynı anda uyarılmanın olması için yeterlidir. Bu şekilde farklı türlerin moleküler parçalanması eş zamanlı olarak gerçekleşir ve parçalanma sonunda enerji sönmemesi tamalanmış olur (March 1985). Uyarılmış durumdaki molekül ortamdaki herhangi bir çözücü veya katalizör gibi katkı maddeleriyle elektron alışverişine girerek parçalanma sürecini daha etkili hale getirebilir.

PAH, PCB gibi YUOB molekülünün UV vb. ışınlarla parçalanması fotoparçalanma olarak tanımlanmaktadır. Foto-parçalanmanın verimi çok sayıda değişkene bağlı olarak değişir (Dhol 2005). Bunların başlıcaları:

1. Işığın dalga boyu ve şiddeti
2. Katalizör kullanımı ve kullanılan katalizörün tipi ve konsantrasyonu
3. Kirleticinin fiziksel formu (katı, sıvı, buhar)

Molekölün bir elektronik uyarılma durumundan diğerine geçmesi için gerekli olan enerji miktarının fazla olması ışığın frekansının da o derece fazla olmasını gerektirir. Işığın dalga boyuyla frekans arasındaki ilişki aşağıdaki eşitlikle ifade edilebilir.

$$\lambda = c/v \quad (2.2.)$$

λ : Dalga boyu (nm)

c: Işık hızı ($3 \cdot 10^8$ m/sn)

v: Işık frekansı (1/zaman)

Parçalanması güç olan maddeler için frekansı büyük dalga boyu küçük olan yüksek enerjili ışınlar kullanılması uygun olacaktır. PCB, PAH gibi organik maddeler bu grupta yer almakta olup yüksek enerjili UV ışınları bu maddeleri etkin bir şekilde parçalayabilmektedir (Zhang ve ark. 2008, Ohura ve ark. 2008, Guieysse ve ark. 2004, Kubat ve ark. 2000).

2.2.2. Fotoparçalama uygulamalarında katkı maddelerinin kullanımı

Organik maddelerin foto-parçalanmasında etkili olan unsurlardan biri katkı maddesi kullanımıdır. Bunlar, ışık enerjisinin YUOB molekülüne aktarılmasına yardımcı olurlar. Özellikle 300 nm'den yüksek dalga boyuna sahip ışınların absorblanmasında bu maddeler önemli role sahiptirler. Katkı maddeleri elektron kaynağı gibi davrananlar, boyalar ve katalistler olmak üzere üç temel grupta toplanırlar.

Temel olarak valans bandı ile iletkenlik bandı arasındaki potansiyel farkı 3 eV'tan az olan yarı iletkenler fotokatalitik aktivite gösterirler. Işığın absorplanması ile iletkenlik bandında elektron yoğunluğu meydana gelir. Bu şekilde uyarılmış haldeki molekül redoks reaksiyonu verebilecek yapılarla reaksiyona girer. Aminler, TiO_2 , alkali alkoller, metil mavisi gibi katkı maddelerinin kullanımı, organik maddelerin UV ile parçalanma prosesine katkı sağlar. Örneğin amin gibi elektron kaynaklarının altı klorlu benzeni parçalayarak kuantum ürünlerini oluşma miktarını arttırdığı görülmüştür (Freeman ve ark. 1986). UV uygulamalarında kullanılan bir diğer madde grubu da katalizörlerdir. Bu bileşikler UV ışığını absorbe ederek klorlu organiklerin foto-parçalanma hızını arttıırırlar. TiO_2 , çinko oksit, demir(III) klorür ve alüminyum klorür kullanılan

katalistlerin başlıcalarıdır. Titanyum dioksit tarafından ışınların absorblaması oksit yüzeyindeki reaksiyon oluşumunu tetikleyerek PCB'lerin parçalanmasını hızlandırır. TiO₂'in toprak gibi katı matrikslerde PCB (Huang ve Hong 2000, Borello ve Pramauro 1989, Zhang ve ark. 1993), PAH (Zhang ve ark. 2008, Quan ve ark. 2005) ve pestisit (Higarashi ve Jardim 2002) gibi kalıcı organik kirleticilerin foto-parçalanmasını sağladığı görülmüştür. Bu foto-katalistin bir başka katı matriks olan çamurdaki PAH'ların foto-parçalanma sürecini de hızlandırması beklenmektedir. UV çalışmalarında kullanılan katkı maddeleri ve kullanım şekilleri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

Çizelge 2.4. Literatürde UV çalışmalarında kullanılan katkı maddeleri

Katkı Maddesi	Form	Matriks	Kaynak
TiO ₂	Toz	Sentetik	Zhao ve ark. 2004
TiO ₂	Toz	Toprak	Quan ve ark. 2005
TiO ₂	Toz	Toprak	Higarashi ve Jardim 2002
DEA	Çözelti	Taşıyıcı yağ	Lin ve ark. 2004
DEA	Çözelti	Sentetik	Lin ve ark. 2004
H ₂ SO ₄	-	Toprak	Zhang ve ark. 2008
NaOH	-	Toprak	Zhang ve ark. 2008
FeSO ₄ ve H ₂ O ₂	Çözelti	Toprak	Silva ve ark. 2009
FeSO ₄ ve H ₂ O ₂	Çözelti	Çamur	Neyens ve Baeyens 2003
FeSO ₄ ve H ₂ O ₂	Çözelti	Toprak	Kawahara ve ark. 1995

2.2.2.1.UV uygulamalarında titanyum dioksit kullanımı

TiO₂, günlük hayatımızda yer alan en önemli malzemelerden biri olup, boyalarda, kozmetikte ve gıda ürünlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. TiO₂'in fotokatalitik aktivite (Fujishima ve Honda 1972) özelliğinin keşfedilmesi ile bu malzemenin kullanım alanları daha da genişlemiştir. Şekil 2.3.'te TiO₂'nin farklı formlardaki şekilleri ve taramalı elektron mikroskopunda (SEM) çekilen görüntüsü yer almaktadır.



TiO₂ (kristal formu)

TiO₂ (toz formu)

TiO₂ (SEM görüntüsü)

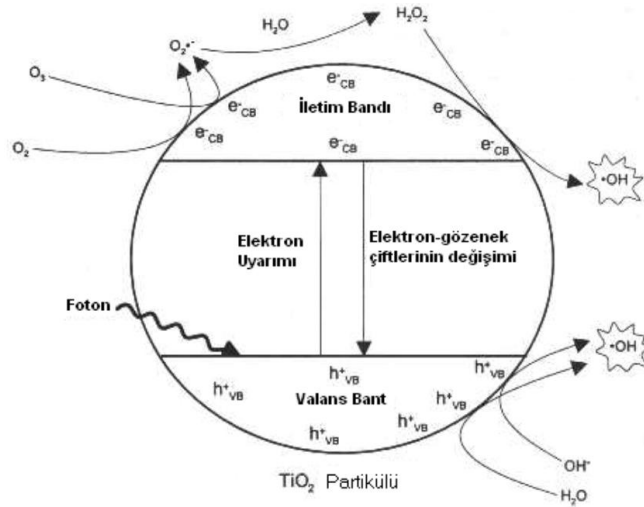
Şekil 2.3. TiO₂ formları

TiO₂, büyük yüzey alanı, asidik ve bazik ortamlardaki kararlı yapısı, kolay temin edilebilmesi ve toksik etkileri olmaması nedeniyle en sık kullanılan foto katalistler arasında yer almaktadır. Frank ve Bard (1977), TiO₂ tozları ile su içerisindeki siyanürü parçalayarak arıtma konusundaki ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmanın ardından, sulardaki organik ve inorganik kirliliğin arıtılması üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Ollis ve Al-Ekabi 1993, Matthews 1988, Tanguay ve ark. 1989, Taraba ve ark. 1986). Etkin bir foto-katalizör olan titanyum dioksitin toprak gibi katı matrikslerde PCB (Huang ve Hong 2000, Borello ve Pramauro 1989, Zhang ve ark. 1993), PAH (Zhang ve ark. 2008, Quan ve ark. 2005) ve pestisit (Higarashi ve Jardim 2002) gibi kalıcı organiklerin foto-parçalanmasını hızlandırdığı bilinmektedir. Bu foto-katalistin bir başka katı matriks olan çamurdaki PAH'ların foto-parçalanma sürecini de hızlandırması beklenmektedir. Nitekim, arıtma çamurlarında UV ışınlarıyla birlikte fotokatalizörlerin kullanımıyla YUOB'lerin foto-parçalanma sürecinin hızlandırılabilirdiği çeşitli araştırmacılar (Higarashi ve Jardim 2002, Lin ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008, Quan ve ark. 2005) tarafından belirtilmektedir.

TiO₂'in Fotokatalitik Aktivitesi: Katı yapılar içinde atomlar veya moleküller, kısa mesafede periyodik olarak yerleştiklerinde kristalleri oluştururlar. Kristaller içinde atomların bulunabileceği izinli ve izinsiz (yasak) enerji bandları bulunur. İzinli enerji bandları ikiye ayrılır. Bunlardan değerlik elektronlarının yer aldığı enerji bandına valans bandı, valans bandının üstünde yer alan ve tümü ile boş olan enerji bandına ise iletkenlik bandı denir (Anonim 1998). İzinli olmayan banda ise yasak enerji band aralığı denir ve kristal içerisinde valans bandı ile iletkenlik bandı arasında bulunur (Şekil 2.4).

Hareket halinde olması nedeniyle her yörünge üzerindeki elektronlar belirli bir enerjiye sahiptir. Eğer herhangi bir yolla elektronlara, sahip olduğu enerjinin üzerinde bir enerji uygulanırsa, ara yörüngedeki elektron bir üst yörüngeye geçer. Valans elektrona uygulanan enerji ile de elektron atomu terk eder. Yukarıda belirtildiği gibi valans elektronun serbest hale geçmesi, o maddenin iletkenlik kazanması demektir. Valans elektronlara enerji veren etkenlerden bir tanesi ışıktır.

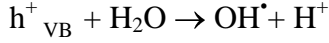
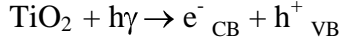
TiO₂ yarıiletkeni yasak bant aralığı enerjisine eşit veya yasak bant aralığı enerjisinden daha yüksek bir enerji ile uyarılırsa valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar. Valans bandında pozitif yüklü bir boşluk oluşur. OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri, TiO₂ yüzeyine en çok adsorblanan maddelerdir. Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile hidroksil radikali (OH[·]) oluşturmak üzere oksidasyonu mümkündür (Turchi ve Ollis 1990). Oluşan bu radikal çok güçlü bir oksidant olup birçok organik malzemeyi oksitlemek için kullanılabilir (Fujishima ve ark. 1999).



Şekil 2.4. TiO₂'nin fotokatalitik mekanizması

TiO₂ için yasak bant enerjisi 3,2 eV'tur. Bu değeri aşmak için gerekli dalga boyunun 387,5 nm'den küçük olması gerekmektedir. TiO₂'nin basitleştirilmiş fotokatalitik mekanizması Şekil 2.4'te özetlenmiştir. Ancak birincil fotokatalitik mekanizmanın aşağıdaki gibi olduğu düşünülmektedir (Al-Ekabi ve Seprone 1988). TiO₂ taneciği

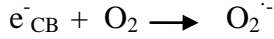
yüzeyinde, bant boşlukları H₂O ve OH⁻ ile reaksiyona girerek aşağıdaki denklemde görüldüğü gibi OH[•] radikalini oluştururlar.



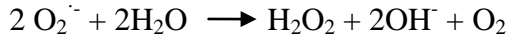
e^-_{CB} : İletkenlik bandındaki elektron

h^+_{VB} : Valans bandındaki boşluk

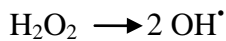
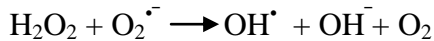
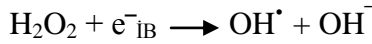
Buna ilave olarak iletim bandındaki elektron da O₂ ile reaksiyona girerek aşağıdaki şekilde süperoksit (O₂^{-•}) anyonik radikalleri oluşturur.



O₂^{-•} de H₂O ile reaksiyona girerek •OH, OH⁻ ve O₂ oluşturur.



H₂O₂'in herhangi bir reaksiyonla parçalanması OH[•] meydana getirmektedir. H₂O₂, elektron-boşluk çiftlerinin yeniden birleşmesini azaltan ve OH[•] meydana getiren elektron alıcısı olarak davranmaktadır (Akbal ve Balkaya 2002).



Ticari olarak piyasada satılmakta olan toz TiO₂'ler içerisinde foto-katalitik aktivitesi en yüksek olanlar yapısının yaklaşık %80-90'ı anataz kalanı ise rutilden oluşan ve Degussa P25 olarak isimlendirilen TiO₂ tozlarıdır (Satterfield 1991).

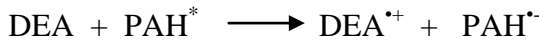
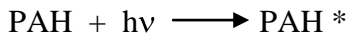
TiO₂'in karakteristik özelliklerinden bir tanesi, boşlukların oksidasyon güçlerinin, uyarılan elektronların redükleme güçlerinden daha fazla olmasıdır. Katalistin yüzeyinde, sıkıca yapışmış olan (adsorplanmış) yaklaşık tek bir su molekülü tabakası vardır. Adsorbe olan su molekülleri boşluklar tarafından oksitlendiğinde, yüksek oksitleme gücüne sahip OH[•] oluşur. Bu radikaller, başlangıçta serbest radikaller oluşturarak, sonradan organik bileşiklerle reaksiyona girerler. Ortamda moleküler oksijen olduğu

zaman, paylaşılmamış bir elektronu olduğu için, organik peroksil radikalleri oluşturarak serbest radikallerle reaksiyona girerler. Bu radikaller, zincir reaksiyonlarda yer alırlar. Kısa bir süre içerisinde organik bileşikleri parçalarlar (Fujishima ve ark. 1999).

Sulu TiO₂ suspansiyonlarında, aromatik maddelerin parçalanmasına ilişkin literatürde önerilen iki mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan birinde aromatik halka doğrudan partikül yüzeyinde oluşmuş olan OH[•] radikalleri ile reaksiyona girer diğerinde ise önce TiO₂'e bir elektron transferi gerçekleşir daha sonra oluşan radikale su etki ederek bir proton koparılır. İki mekanizmada da sonuçta hidroksisikloheksadienil tipli bir radikal oluşur. Bu radikalın daha sonra birbirini takip eden hidrosillenme reaksiyonları ile aromatik madde parçalanır.

2.2.2.2.DEA'nin foto-parçalanma sürecindeki rolü

DEA foto-parçalanma reaksiyonlarını aktive ederek organik bileşiklerin parçalanma sürecine katkı koyan bir foto-katalizördür. UV ile organik maddelerin parçalanma sürecinde elektron kaynağı görevi görür. YUOB'den olan PAH bileşiği ışınla uyarılınca (PAH^{*}) haline gelir. Uyarılmış durumdaki (PAH^{*}) yüksek enerjili ve kararsız olduğu için ortamdaki foto-katalizörle etkileşime girmek ister (March 1985). DEA'deki bağ yapmamış olan (non-bonding orbitaldeki) elektronlardan alarak (-) yüklü PAH radikalini ve (+) yüklü DEA radikalini oluşturur. Gerçekleşen olası reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



PAH radikali yüksek enerjili ve kararsız halde olduğu için molekül içinde parçalanmaya uğramakta ve ağır türlerin hafif türlere dönüşmesine neden olmaktadır. Hafif PAH türleri de yüksek buhar basınçları sebebiyle genellikle buldukları matrikste buharlaşma eğilimindedir. Parçalanma süreci sona erdiğinde DEA, aromatik sistemden veya ortamdaki sudan vb. elektron alarak başlangıçtaki haline döner ve bu süreçten herhangi bir değişime uğramadan çıkar.

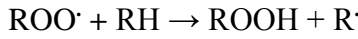
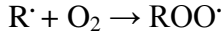
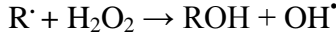
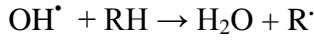
2.3.Fenton Prosesi

2.3.1.İleri oksidasyon ve fenton prosesinin özellikleri

İleri oksidasyon proseslerinde organiklerin oksitlenmesi iki kademe gerçekleşmektedir. Birinci kademe, OH[•] radikalının üretimi, İkinci kademe ise üretilen bu OH[•] radikallerinin organik maddeleri oksitlemesi ve kimyasal dekompozisyonun gerçekleşmesidir. Bu durum aşağıda basitçe formüle edilmiştir. UV uygulaması sırasında üretilen radikaller OH[•] radikali ile sınırlı kalmayıp farklı anyonik ve katyonik radikaller de üretilebilmektedir. Oluşan radikaller ile moleküler parçalanma sağlanarak organik bileşiklerin oksitlenmesi gerçekleşmektedir (Dhol 2005).

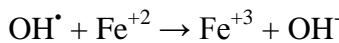
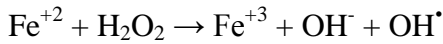
Organik madde + OH[•] → Oksitlenmiş Organik Madde

Yapılan çalışmalarda organik maddeden hidrojen atomunun koparılması ile oksidasyonu için genel bir kimyasal denklem oluşturulmuştur. Organiklerin hidroksil radikallerince ayrışması için genel bir denklem sistemi verilmiştir. Bu reaksiyonlar:

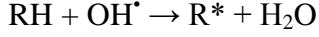


Bir ileri oksidasyon prosesi olan Fenton metodu, 1894 yılında H.J.H. Fenton tarafından keşfedilmiş bir metottur. Bu reaksiyonda, Fe²⁺ ve hidrojen peroksit (H₂O₂) arasındaki zincirleme reaksiyonlar sonucu OH[•] radikalleri meydana gelmektedir. Oluşan OH[•] radikalleri oldukça yüksek oksitleme gücüne sahiptirler. Hidrojen peroksit ferro iyonu sistemi "Fenton reaktifi" olarak bilinmektedir.

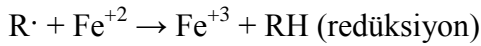
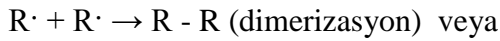
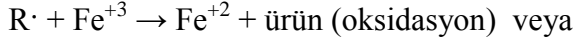
H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonları kuvvetli asidik ortamda genellikle daha karardır. H₂O₂ ve Fe²⁺ iyonları organik madde içeren bir sistemine eklenirse kuvvetli asidik ortamda kompleks redoks reaksiyonları gerçekleşir.



Oluşan OH[•] radikalleri ortamdaki organiklerle (RH) reaksiyona girerek yeni organik radikallerin oluşumuna neden olmaktadır;



Buradan itibaren üç ayrı reaksiyon ihtimali mevcuttur:



2.3.2.Fenton prosesini etkileyen faktörler

Fenton prosesi etkileyen faktörler; Fe⁺², Fe⁺³, H₂O₂ konsantrasyonları, pH, sıcaklık ve organik ve inorganik kirleticilerin miktarıdır. Bu parametreler reaksiyon verimini tayin etmektedir. Önemli parametrelerden başlıcaları aşağıda detaylı olarak ele alınmıştır.

a) pH

Fenton prosesiyle kirleticilerin parçalanmasında etkili parametrelerden biri pH'tır (Kang ve Hwang 2000). pH değeri 3,5'tan düşük olduğu zaman, hidrojen peroksit ve Fe²⁺ daha karardır. Yapılan çalışmalarda, çoğunlukla optimum pH olarak 3 olarak bulunmuştur (Neyens ve Baeyens 2003, Kuo 1992). Bunun yanında bazı araştırmacılar toprak gibi katı matrkislerde nötral pH'larda asit ilave olmaksızın oksidasyonun gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır (Silva ve ark. 2009). pH değeri 3'ten düşük olduğunda ise [Fe⁺²(H₂O)]⁺² oluşumu meydana geldiğinden daha az OH[•] radikali üretilmektedir.

b) Demir İyonu Konsantrasyonu

Demir iyonu konsantrasyonunun artmasıyla parçalanma hızı artar. Ancak, belli konsantrasyonun üzerinde parçalanma hızı oldukça azdır. Çamur, toprak gibi yapısında belli oranlarda demir içeren katı matrikslerdeki Fenton uygulamalarında demir ilavesi yapılmaksızın atık matriksin içindeki demir ile hidrojen peroksitin reaksiyona girerek

OH[•] radikali oluşturmaya katkıyla kirlilik gideriminin sağlanabildiği tespit edilmiştir (Watts ve ark. 1999).

c) Hidrojen Peroksit Konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun artmasıyla genellikle kirleticilerin parçalanma hızı artmaktadır (Kang ve Hwang 2000). Ancak, fazla miktarda hidrojen peroksit ortamda olduğunda, OH[•] radikalleriyle reaksiyona gireceğinden tavsiye edilmemektedir.

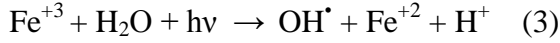
d) Sıcaklık

Fenton prosesinde diğer etkin bir parametre sıcaklıktır. Atıksuda yapılan bir çalışmada 30 °C sıcaklık optimum olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 10 °C'dan 40 °C'ye artmasıyla parçalanma veriminin değişmediği, 40 °C üzerinde hidrojen peroksitin su ve oksijene parçalanmasının artmasından dolayı soğutma işleminin yapılması gerektiği bulgulanmıştır (Rivas ve ark. 2001). Ancak katı matrikslerdeki Fenton uygulamalarında sıcaklığın etkisine yönelik çalışmaların sınırlı sayıdadır.

2.3.3.Fenton prosesinin kullanım alanları

Fenton prosesi günümüze kadar çok farklı alanlarda kullanılmıştır. Çokay ve Şengül (2006), 2,4-dikloro fenolün Fenton prosesiyle 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda tamamen parçalanabildiğini tespit etmiştir. Casero ve ark. (1996), aromatik aminleri Fenton yöntemiyle kimyasal olarak ayırıştırarak %100'e yakın giderim verimi elde etmişlerdir (Casero ve ark. 1996). Bu yöntemin PAH'ların biyolojik olarak parçalanabilirliğini de arttırdığı görülmüştür (Nam ve ark. 2001).

Toprak gibi katı matrikslerde ortamdaki mevcut demir kullanılarak dışarıdan demir ilave edilmeksizin gerçekleştirilen Fenton-Benzeri uygulamalar da organik maddelerin oksidasyonunda kullanılmaktadır (Jung ve ark. 2009). Bunun yanında, Foto-Fenton uygulamalarıyla organik maddelerin parçalanma oranları arttırılmaktadır (Neyens ve Baeyens 2003). Foto-Fenton uygulamalarıyla aşağıdaki reaksiyon gereği hem daha fazla OH[•] radikali üretilmekte hem de reaksiyon ortamında daha fazla Fe⁺²'nin bulunması sağlanmaktadır (Will ve ark. 2004).



Fenton prosesi günümüze kadar çok farklı alanlarda kullanılmıştır. Gau ve Chang (1996), çöp sızıntı sularındaki organiklerin düşük moleküler fraksiyonlarının Fenton prosesiyle FeCl_3 'den daha iyi giderildiğini ortaya koymuştur. Çokay ve Şengül (2006), 2,4-dikloro fenolün Fenton prosesiyle 120 dakikalık reaksiyon süresi sonunda tamamen parçalanabildiğini tespit etmiştir. Casero ve ark. (1996), aromatik aminleri Fenton yöntemiyle kimyasal olarak ayrıştırarak %100'e yakın giderim verimi elde etmişlerdir (Casero ve ark. 1996). Bu yöntemin PAH'ların biyolojik olarak parçalanabilirliğini de arttırdığı görülmüştür (Nam ve ark. 2001). PAH'larla kirlenmiş toprakların Fenton prosesiyle iyileştirilmesine yönelik çok sayıda çalışma mevcuttur (Silva ve ark. 2009, Jonsson ve ark. 2007, Flotron ve ark. 2005). Ancak, arıtma çamuru ve sediment gibi katı matrislerde PAH'ların gideriminde Fenton prosesinin kullanılabilirliğine yönelik çalışmalar sınırlı sayıdadır (Tokumura ve ark. 2007, Flotron ve ark. 2005, Mustranta ve Viikari 1993). Benzer şekilde, Foto-Fenton ve Fenton-Benzeri proseslerin PAH'larla kirlenmiş toprakların iyileştirilmesi (Jonsson ve ark. 2007) ve arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderimi için kullanılmaya başlanması da yakın tarihe dayanmaktadır (Flotron ve ark. 2005).

2.4.PAH'lar için Alıcı Su ve Sediment Ortamı: Nilüfer Çayı Örneği

Deniz, göl, nehir gibi su sistemlerindeki sedimentler, PAH'lar için alıcı ortam vazifesi görürler. Bu bileşikler, hidrofobik ve kararlı kimyasal yapılarından dolayı hızlı bir şekilde partiküller üzerine sorblanma eğilimindedirler (Wang ve ark. 2001). Çözünürlükleri 10^{-7} - 10^{-10} mol.m⁻³ arasında değişen ve yüksek oktanol su ayırım katsayısına sahip olan PAH'ların, yoğun olarak askıda katı maddelerde (AKM) ve sedimentlerde birikim yaptığı çeşitli araştırmacılar tarafından tespit edilmiştir (Arzayus ve ark. 2001, Bixian ve ark. 2001). Uluslararası kanser araştırma merkezi tarafından da (IARC) belirtildiği üzere, sediment vb. ortamlardaki PAH'lar besin zinciri yoluyla insan vücuduna alındığında mutajenik/karsinojenik etkilerinin gözlenme riski bulunduğu ifade edilmiştir (IARC 1986). Bu nedenle PAH'ların sucul ortamlara girişinin kontrol altına alınması büyük önem taşımaktadır (Trably ve Patureau 2006).

Alıcı su ortamlarındaki PAH'ların kaynakları, emisyonların sucul ortamlara atmosferik çökeltmeleri (Shi ve ark. 2005, Mc Veety ve Hites 1988), yağ döküntüleri ve asfalt, kaster yağları (Golomb ve ark. 2001), şehirlerdeki ve endüstriyel bölgelerdeki yüzeysel akış suları, deniz taşıtları, petrol arama ve çıkarma işlemleri (Haynes ve Johnson 2000) atıksu deşarjı olarak sıralanabilir. Bu kaynaklar, fosil yakıt vb.'nin eksik yanmasıyla ilişkiliyse pirolitik kaynak, ham yağın, petrol ürünlerinin doğrudan deşarjı ve cadde tozlarının (araçlardan sızan yağlar) kanalizasyonla taşınımıyla ilişkiliyse petrojenik kaynak olarak sınıflandırılmaktadır (Doong ve Lin 2004, Zakaria ve ark. 2000, Guo ve ark. 2007). PAH'ların önemli kaynaklarından biri endüstriyel faaliyetlerdeki yanma prosesleridir. Bu nedenle, literatürdeki çalışmalarda, sanayinin geliştiği bölgelerde hava, su ve sediment gibi alıcı ortamlardaki PAH kirliliğın belirlenmesine öncelik verildiği görülmektedir. Farklı ülkelerde, Boston-MA, Hamilton-Canada (Marvin ve ark. 2000), Tianjin-Çin (Shi ve ark. 2005) gibi sanayi kentlerindeki su ve sediment ortamlarında PAH konsantrasyonlarını belirleme çalışmaları yapılmıştır. Dünya genelindeki çalışmalar daha çok Çin, Amerika, Kanada, Japonya gibi üretimin yoğun olduğu ülkelerde görülmektedir. Nüfusun hızla arttığı ve endüstriyel faaliyetlerin yoğunlaştığı Türkiye'de ise sedimentlerdeki PAH konsantrasyonlarıyla ilgili sınırlı sayıda çalışma mevcuttur (Ünlü ve ark. 2010, Ünlü ve Alpar 2006, Tolun ve ark. 2006, Karakaş ve Pekey 2005, Karakaş ve ark. 2004). Dünyada akarsuda, gölde, körfezlerde ve limanlarda sedimentteki PAH konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik yapılan çalışmalarda ölçülen PAH konsantrasyonları Çizelge 2.5.'teki gibidir.

Çizelge 2.5. Deniz, nehir, liman sedimentlerindeki toplam PAH konsantrasyonları

Ülke	Tür Sayısı	PAH (ng/g KM)		Kaynak
		Aralık	Ortalama	
Shallow Gölü, Çin	16	2091-4094		Qiao ve ark. (2008)
Daliao Nehri, Çin	12	946-12 000		Guo ve ark. (2007)
Pearl Nehri, Çin	18	189-637	362	Luo ve ark. (2006)
Tianjing Nehri, Çin	16	787-194 300	10 980	Shi ve ark. (2005)
GaoNehri, Tayvan	16	8-356	81	Doong ve Lin (2004)
Jiulong Hal., Çin	16	59-1177	334	Maskaoui ve ark. (2002)
Nehir, Malezya	25	4-924		Zakaria ve ark. (2002)
Santander Körfezi, İspanya	16	20-344600		Viguri ve ark. (2002)
Narragansett Körfezi	41	569-216 000		Hartmann ve ark. (2004)
Boston Limanı, ABD	12	35 000-54 910		Wang ve ark. (2001)
Kyeonggi Körfez, Kore	24	9-1400	120	Kim ve ark. (1999)
Kitimat Limanı, Kanada	15	310-528000	66 700	Simpson ve ark. (1996)
San Franciso Körfez, USA	17	16-20 748	7457	Pereira ve ark. (1996)
Victoria Limanı, Çin	8	700-26 100	5277	Hong ve ark. (1995)
Casco Körfezi, ABD	23	2653-27 680	2900	Kennicutt ve ark. (1994)
Nilüfer Çayı, Türkiye	12	15-9600		Bu çalışma

2.4.1. Nilüfer çayının özellikleri

Bursa (40° 183'N, 29° 131'E), 2 500 000 kişilik nüfusuyla (TÜİK 2010) Türkiye'nin önemli metropollerinde yer alan bir sanayi şehridir. Bursa, Türkiye'de 1960 yılında ilk organize sanayi bölgesinin kurulduğu sanayi geçmişi Osmanlı İmparatorluğu'na kadar uzanan bir şehirdir. Yıllar içerisinde çeşitli evsel ve endüstriyel kirleticilerin atmosfere, toprağa ve yüzeysel sular gibi alıcı ortamlara kontrolsüz verilmesi çevre kirliliğinin gün geçtikçe artmasına neden olmuştur. Bursa ilinin en önemli su kaynaklarından ve alıcı su ortamlarından olan Nilüfer Çayı kentin simgelerinden biridir. Uludağ'ın kuzey eteklerinden doğan Nilüfer Çayı kuzey batıya doğru oldukça dar bir vadi içinde akmaktadır. 680 km² 'lik su toplama havzasına sahip olan çay yıllık 233 000 000 m³ lük bir su verimine sahiptir. Nilüfer Çayı, Uluabat gölünü drene eden derenin de katıldığı Susurluk Çayı ile birleşerek Karacabey Boğazı

civarında Marmara Denizi'ne dökülmektedir (DSİ 2010). Nilüfer Çayı, kompleks bir havza olup tek bir kaynaktan doğup akan bir yapıya sahip değildir. Ana besleyici kaynak olan Uludağ'ın havzayı besleyen yapısı sebebiyle birçok farklı kol ana kol haline gelmiştir. Bu ana kollar gerek kentsel yerleşim bölgelerinden gerekse sanayiden geçmekte olup kirletici kaynaklara maruz kalmaktadır.

2005 verilerine göre Nilüfer Havzası'na deşarj olan evsel ve evsel atıksu hatlarına karışan bir kısım endüstriyel nitelikli atıksu ile depolama sahası sızıntı suyundan gelen Biyokimyasal Oksijen İhtiyacı (BOİ₅) yükü yılda 35630 ton, Toplam Azot (TN) yükü yılda 7136 ton, Toplam Fosfor (TP) yükü yılda 1367 ton olarak belirlenmiştir. Bu değerler Marmara Denizi'ne ulaşan evsel nitelikli atıksu yükünün yaklaşık %12'sini oluşturmaktadır. Nilüfer Havzası'ndan Marmara Denizi'ne endüstriyel nitelikli atıksular nedeniyle yılda 5 856 ton BOİ₅ (Marmara Denizi'ne ulaşan endüstriyel kaynaklı atıksuların %36'sı), 696 ton Toplam Azot (Marmara Denizine ulaşan endüstriyel kaynaklı atıksuların %13'ü), 93 ton Toplam Fosfor (Marmara Denizine ulaşan endüstriyel kaynaklı atıksuların %16'sı), diğere atıksu kaynaklarından ise yılda 1 231 ton BOİ₅, 248 ton TN, 44 ton TP taşındığı ortaya konulmuştur (MEMPIS 2007).

Artan endüstriyel çalışmalar Bursa havzasını besleyen su kaynaklarının gün geçtikçe kirlenmesine neden olmaktadır. Nilüfer Çayına deşarj edilen kentsel atıksuların ancak %65-70'i arıtılarak çaya verilmektedir. Atıksuların kalan %30-35'lik kısmı ise doğrudan Nilüfer Çayına karışmaktadır. Ayrıca bu havza, drenaj suları, dere yataklarına atılan katı atıklar, erozyonun sebep olduğu kirlenme ve atmosferdeki kirleticilerin yarı uçucu organik bileşikler (YUOB) vb. yüzeysel sulara karışması yoluyla da kirlenmektedir. Nilüfer Çayında su kalitesini izlemeye ve kirlilik parametrelerini takibe yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Karaer ve Küçükballı 2006, Dere ve ark. 2006, Yılmaz ve ark. 1998). Ancak sudaki birçok kirleticinin nihai ortamı olan sedimentteki kirlilik seviyelerinin tespitine yönelik detaylı bir çalışma mevcut değildir. Organize sanayi bölgesinin (OSB) kurulduğu 1960'ların sonundan 1990'lara kadar arıtılmadan Nilüfer Çayına deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksular Nilüfer Çayında önemli miktarda sediment tabakasının oluşmasına ve bu sedimentin ağır metaller gibi tehlikeli kirleticileri bünyesinde biriktirmesine neden olmuştur (Güleryüz ve ark. 2008). Deşarj

edilen kirletici kaynaklar göz önünde bulundurulduğunda sedimentte YUOB gibi organik kirleticilerin de bulunması beklenmektedir.

2.4.2. Nilüfer çayı su kalitesini etkileyen faktörler ve kirletici kaynaklar

Nilüfer Çayı, gerek evsel gerekse endüstriyel atıksuların büyük çoğunluğunun doğrudan deşarjına maruz kalmaktadır. Bursa'daki mevcut Doğu ve Batı Atıksu Arıtma Tesisleri kabaca bir hesapla ancak şehir atıksuyunun %60'ını arıtabilmektedir. Bu arıtma tesislerinin stabilizasyon havuzlarından ibaret olduğu göz önüne alındığında, bu tesislerin su kalitesinin korunmasına katkılarının, düşük verimleri ile, çok sınırlı olduğu anlaşılabilir. Diğer yandan Bursa'nın endüstriyel açıdan oldukça zengin olması ve çevreye yeterli duyarlılığın gösterilmemesi sebebiyle Nilüfer Çayı endüstriyel bir kirliliğe maruz kalmaktadır. Ayrıca Nilüfer Çayı Havzası, tarımsal alanların sulanması sonucu zirai ilaç ve gübrelemeden etkilenen drenaj suları, dere yataklarına atılan katı atıklar, erozyonun sebep olduğu kirlenme ve hava kirliliğine neden olan gazların yüzeysel sulara karışması ile de kirlenmektedir.

2.5. PAH Giderim Çalışmalarında Kullanılan İnorganik (Bentonit) ve Organik (Torf) Matrisler

Bentonit, volkanik orijinli kayaçların devitrifikasyonu veya asit volkanik kayaçların hidrotermal bozulmasıyla meydana gelen doğal inorganik bir malzemedir (Chimeddorj 2007). Bentonit; kristal yapısını oluşturan tetrahedral ve oktahedral katların içinde bulunan Si^{+4} ile Al^{+3} 'ün kısmen daha düşük değerlikli metal iyonları ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan (-) yük fazlalığı sayesinde (+) yüklü kinetik tanecikleri yüzeyinde tutabilmektedir (IPCS 2005). Yumuşak, plastik ve porözlü yapıdaki bentonit, endüstriyel uygulamalarda sıkça kullanılmaktadır (Diaz-Nava ve ark. 2012, Holtzer ve ark. 2012). Bunun yanında, bentonitin çevresel uygulamalarda adsorban olarak kullanıldığı da bilinmektedir.

Yeryüzündeki faaliyetler sonucunda inorganik oluşumlar (bentonit oluşumu vb.) meydana geldiği gibi organik başkalaşım da gerçekleşmektedir. Tarımsal faaliyetlerde sıkça kullanılan torf bu şekilde oluşan organik bir matristir (Ghehsareh ve

ark. 2011). Sulak alanlarda bitkisel ölü maddelerin yığılması ve kısmen parçalanmasıyla oluşan torf, koloidal yapılar içermesi nedeniyle, toprağın fiziksel özelliklerini düzeltir, su ve besin maddelerinin tutulmasına yardımcı olur (Kaşka ve Yılmaz 1974). Kılıç (2005) tarafından yapılan çalışmada Türkiye'deki 3 farklı bölgeden elde edilen torfların organik madde içeriklerinin %55-%57 arasında değiştiği tespit edilmiştir. Nitekim bu çalışmada kullanılan torfun organik madde içeriği yaklaşık %50 seviyelerindedir.

Organik ve inorganik matrikslerdeki PAH'ların farklı yöntemlerle giderimi konusunda literatürdeki çalışmalar sınırlı sayıdadır. Bentonit, torf gibi farklı ortamlarda yapılacak PAH giderim çalışmalarıyla bu konuda literatüre katkı konulmuş olacaktır.

3.MATERYAL METOT

3.1.Aritma Çamurlarının Örneklenmesi

3.1.1. Kentsel arıtma çamurlarının örneklenmesi

Bursa ilinde yer alan ve eşdeğer nüfusu 585 000 kişi olan kentsel atıksu arıtma tesisi belt filtre pres çıkışından çamur örnekleri alınmıştır. Örnekler, alüminyum kapaklı cam kavanozlarla laboratuvara getirilmiş ve denemeler aynı gün gerçekleştirilmiştir. Arıtma tesisine gelen atıksuların %35'i endüstriyel %65'i evsel kaynaklı olup giriş suyunun toplam debisi 87 500 m³/gün'dür. Atıksuyun giriş KOI değeri 600-700 mg/L arıtma sonrası KOI değeri ise 50 mg/L'dir. Çamurdaki toplam PAH konsantrasyonu GC-MS'te ölçülmüş çamurun pH, katı madde ve toplam organik karbon (TOC) değerleri standard metotlarda belirtildiği şekilde belirlenmiştir. Çamurda, EPA'nın önceliklendirdiği 16 PAH türün miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Ancak bu türlerden NaP, Ace, Act, ve Fln türleri metodoloji gereği tespit edilememiştir. Diğer arıtma çamuru örnekleri (otomotiv, gıda vb.) için de bu durum geçerlidir. Çalışılan kentsel çamur örneklerinde giriş \sum_{12} PAH değeri 1339 ng/g katı madde (KM) olarak ölçülmüştür. Çamurların pH'sı 7,5 katı madde içeriği %25, TOC değeri ise %33'tür. TOC ölçümü, Shimadzu TOC Analyzer TOC-V CPN'nin SSM-5000 modülüyle 5310B metoduna göre yapılmıştır.

Uçucu madde, sabit karbon ve kül içerikleri kısa analiz yöntemi ile LECO TGA701 Termogravimetrik Analiz Cihazı kullanılarak ASTM D 5142-04 metoduna göre belirlenmiştir. Arıtma çamurundaki sabit karbon miktarı çamurların nem, uçucu madde ve kül içeriği toplamının 100'e eşit olması esas alınarak hesapla bulunmuştur. Değerler kütlece % cinsinden Çizelge 3.1.'de verilmiştir. Elementel analizle arıtma çamuru örneklerinin karbon, hidrojen, azot, oksijen ve kükürt (CHNOS) içerikleri (% w/w) LECO Truspec CHN-S elementel analiz cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Arıtma çamurlarının C, H, N içeriği ASTM D 5373-02 test yöntemine göre, S içeriği ASTM D 4239-05 test yöntemine göre belirlenmiş olup O içeriği toplam kütlede diğer elementlerin kütlelerinin ve külün farkı alınarak hesaplanmıştır. Değerler kütlece % cinsinden verilmiştir. Çamurun 550 °C'de yakılmasıyla ele geçen kütledeki inorganik elementlerin yarı kantitatif analizi Philips PW-2404 model dalga boyu dağılımlı X-Işını Floresan Spektrofotometre (XRF) cihazı ile saptanmıştır. Çamurun üst ısı değeri

analizi (kuru bazda) ASTM D5865 metoduna göre LECO- AC350 marka kalorimetrik bomba ile yapılmış, alt ısı değerleri ise ASTM D 240 metoduna göre üst ısı değeri ve H % kütle değeri kullanılarak hesaplanmıştır. Çamur karakterizasyonu aşağıdaki çizelgede verildiği gibidir.

Çizelge 3.1. Kentsel arıtma çamuru karakterizasyonu

Parametre	Değer (%)
Kısa analiz	
Nem	25
Uçucu madde	60,65
TOK	33
Kül	24,44
Elementel analiz	
	Değer (%)
	5,27
C	38,03
N	6,56
O	24,64
S	1,06
Üst ısı değeri (MJ/kg)	15,69
Alt ısı değeri (MJ/kg)	14,57
Element	
	Değer (%)
Al=4,439	K=4,946
As=0,005	Mg=5,106
Ba=0,112	Mn=0,094
Ca=13,540	Na=0,007
Cl=0,055	P=13,014
Cr=0,146	S=0,591
Cu=0,073	Si=9,547

3.1.2. Otomotiv arıtma çamurlarının örneklenmesi

Bursa ilinde yer alan yıllık 360 000 otomobil üretim kapasitesine sahip bir otomotiv fabrikasında atıksu arıtma tesisinde oluşan çamurlardaki PAH'ların farklı yöntemlerle giderilebilirliği araştırılmıştır. Arıtma tesisine 600 m³/gün debiyle endüstriyel atıksuyun pH'ı 7,5 ve KOI değeri 1000 mg/L'dir. Bunun yanında 1000 m³/gün debiyle gelen evsel atıksu girişi yapılmakta olup bu atıksuyun pH'ı 6,5 ve KOI'si de ≈225 mg/L

dolaylarındadır. Atıksuyun giriş KOI değeri ≈ 650 mg/L, arıtma sonrası KOI değeri ise 50 mg/L'dir. Tesiste boyahane ve mekanik yüzey işlem atıksuları ön arıtmadan geçtikten sonra sırasıyla dengeleme, fizikokimyasal arıtma ve biyolojik arıtma ünitelerine gelmektedir. Yağmur suları ve evsel atıksularda kum ve yağ tutucu ünitesinin ardından biyolojik arıtma havuzuna verilmektedir. Son çökeltimde oluşan çamur stabilizasyon işlemine tabi tutulup filtre preste suyu alınmaktadır. Tesiste oluşan çamur miktarı 0,45 kg/otomobil olup yıllık toplam çamur miktarı 142 090 kg/yıl kadardır. PAH çalışmaları için 2010 yılında çamur stabilizasyon ünitesi çıkışından çamur örnekleri alınmıştır. Örnekler, bez çuvallarda 1 saat bekletilerek suyu alındıktan sonra alüminyum kapaklı cam kavanozlarla laboratuvara getirilmiş ve ön işlemler 24 saat içinde tamamlanmıştır. Çamurda, EPA'nın önceliklendirdiği 16 PAH türü ölçülmüştür. Ancak bu türlerden BbF, BkF, BaP, InP, DahA ve BghiP türlerinin çamurda bulunmadığı tespit edilmiştir. Toplam PAH konsantrasyonu (\sum_{10} PAH) GC-MS'te ölçülmüş çamurun pH ve katı madde (KM) değerleri standart metotlara göre belirlenmiş olup pH'ı 7,5 katı maddesi %20'dir. Diğer analizler ise TÜBİTAK-BUTAL laboratuvarlarında yaptırılmıştır. Otomotiv çamurunun karakterizasyonu ile ilgili detaylı bilgiler Çizelge 3.2.'de verildiği gibidir.

Çizelge 3.2. Otomotiv çamurunun karakterizasyonu

Parametre	Değer
Katı Madde	%25
Nikel*	7,4 mg/L
Bakır*	0,1 mg/L
Çinko *	3,7 mg/L
Toplam Krom*	0,03 mg/L
Kızdırma Kaybı	%39
Toplam Organik Karbon	<%3
Σ_9 PAH	3980 ng/g KM

*: Bu analizler TÜBİTAK-BUTAL Laboratuvarlarında TSEN12457-7 metoduna göre yaptırılmıştır.

3.1.3. Gıda arıtma çamurlarının örnekleme

Bursa'da faaliyet gösteren bir gıda işletmesinde atıksu arıtma tesisi çamurlarındaki PAH'ların UV uygulamalarıyla giderilebilirliği araştırılmıştır. Çamur örnekleri belt filtre pres çıkışından alınmıştır. Örnekler, alüminyum kapaklı cam kavanozlarla laboratuvara getirilmiş ve arıtma uygulamaları aynı gün gerçekleştirilmiştir. Arıtma tesisinde sırasıyla dengeleme, nötralizasyon, havalandırma ve çöktürme üniteleri yer almaktadır. Tesiste oluşan arıtma çamuru miktarı 50 kuru ton/yıl dolaylarındadır. Çamurda, EPA'nın önceliklendirdiği 16 PAH türü ölçülmüştür. Ancak bu türlerden Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DahA ve BghiP türlerinin çamurda bulunmadığı tespit edilmiştir. Çamurda, \sum_5 PAH türü için konsantrasyon değeri 440 ng/g KM olarak ölçülmüştür. pH (Method 4500-H⁺) ve katı madde değerleri (Method 5310B) standart metotlara göre belirlenmiştir. Çamurun pH'sı 7,5 ve katı madde içeriği %20 olarak hesaplanmıştır.

3.1.4. Organize sanayi arıtma çamurlarının örnekleme

Bursa'da faaliyet gösteren bir organize sanayi bölgesindeki atıksu arıtma tesisinde çamur dekantör ünitesinden çamur örnekleri alınmıştır. Örnekler, alüminyum kapaklı cam kavanozlarla laboratuvara getirilmiş ve arıtma uygulamaları aynı gün gerçekleştirilmiştir. Çamurda, \sum_8 PAH türü için konsantrasyon değeri 3268 ng/ g KM olarak ölçülmüştür. pH (Method 4500-H⁺) ve katı madde değerleri (Method 5310B) standart metotlara göre belirlenmiştir. Çamurun pH'sı 8, katı madde içeriği ortalama %20 olarak hesaplanmıştır. Bu çamurunun karakterizasyonu ile ilgili detaylı bilgiler Çizelge 3.3.'te verildiği gibidir.

Çizelge 3.3. Organize sanayi bölgesi çamurunun karakterizasyonu

Parametre	Değer
Katı Madde	%20
İnorganik Madde (CaCO ₃ ve NaCl)	%13
Mineral Yağ	%0,3
Demir	%1,5
Çinko	%1,7
∑ ₈ PAH	3268 n/g KM

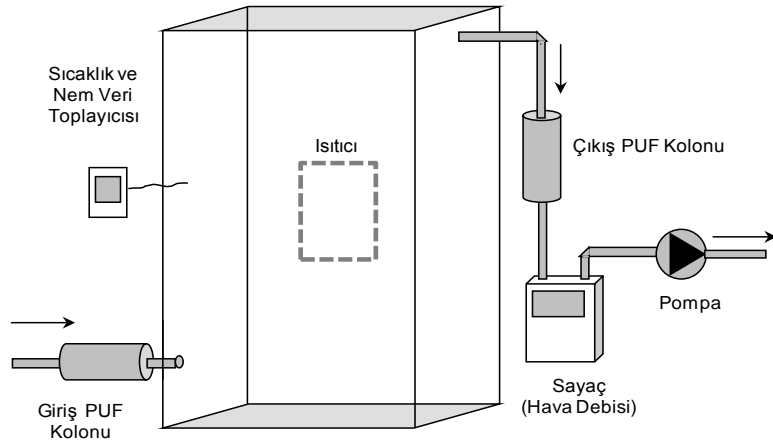
İlgili Organize Sanayi Bölgesi sınırları içinde faaliyet gösteren, firmalardan (genellikle Alkali-Asit Kaplama tesisleri) konsantre asit/alkali atıksular, konsantre yağlı atıksular, sürekli yıkama suları ortak arıtma tesisine gelmektedir. Kimyasal arıtmadan geçirilen atıksular çöktürme havuzlarına alınmaktadır. Çamur yoğunlaştırma havuzu tabanında yoğunlaştırılan çamur, dekantör terfi pompaları vasıtası ile dekantöre gönderilmekte ve katyonik polielektolit dekantöre otomatik olarak dozlanmaktadır.

3.2. PAH Giderim Uygulamaları için Tasarlanan UV Düzeneği ve Özellikleri

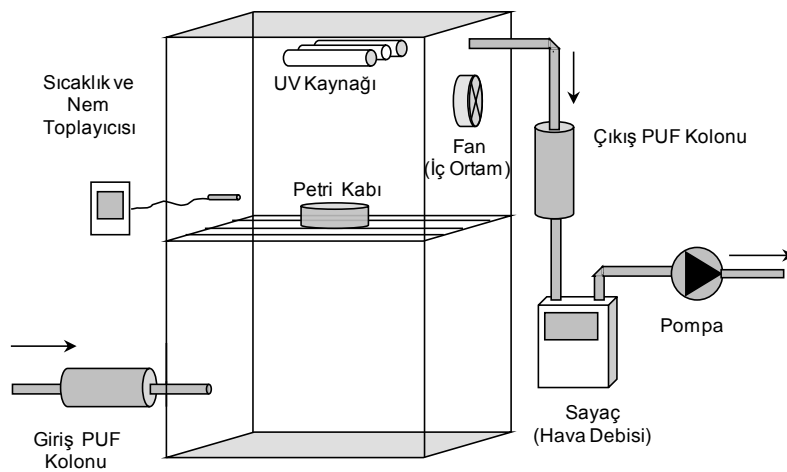
UV çalışmalarında kullanılan düzenek Şekil 3.1’de görülmektedir. Bu düzeneğe, literatürde yer alan ve katı matrislerdeki UV uygulamaları için kullanılan düzeneklerden (Zhang ve ark. 2008, Zhao ve ark. 2004) farklı olarak iç ortam havası PAH’lardan arındırılmaktadır. Dış ortam havasındaki PAH konsantrasyonlarının kayda değer seviyelerde olduğu göz önünde bulundurulduğunda, düzeneğe giren havanın PAH’lardan temizlenmesi önem arz etmektedir. Bunun için düzeneğin girişine bir PUF kolonu yerleştirilmiştir. Bu sayede, düzeneğe giren hava PAH’lardan arındırılmış olmaktadır. Bu sayesinde, çamurdan buharlaşan PAH’ların tutulduğu PUF örneklerine dış ortam havasındaki PAH’ların girişim yapması tamamen önlenmektedir.

Düzenek UV-C ışınlarının ve sıcaklığın PAH bileşikleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla tasarlanmış ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. PAH ile girişimi önlemek için düzeneğe organik içeriği olmayan malzemeler kullanılmıştır. Toplam 24 W gücünde 3 adet 254 nm UV-C (Philips TUV G8T5) lamba 2’şer cm aralıkla düzeneğin

tavanına monte edilmiştir. Düzenek boyutları 45 x 30 x 55 (en x boy x yükseklik) cm'dir. Girişe yerleştirilen PUF kolonu ile düzenek içine alınan hava PAH'tan tamamen arındırılmıştır. Böylece havadaki PAH'lardan çamura bir geçişin olması önlenmiştir. Giren hava düzenekte yaklaşık 6 sn kalmasıyla çamurun temas ettiği havanın devamlı olarak temiz kalması sağlanmıştır. İç ortam havasını homojenize etmek amacıyla sağ yan yüzeye metal fan yerleştirilmiştir. Çamur örnekleri 8 cm çaplı cam petri kaplarına serilip ızgara şeklinde tasarlanan rafa yerleştirilmiştir. Raf ile UV kaynağı arasındaki mesafe 18 cm'dir. İç ortam sıcaklığı düzenek dış yüzeyine monte edilen ısıtıcı vasıtasıyla kontrol edilmiştir. Düzenek içindeki nem ve sıcaklık takibi HOBO-S-Thb M002 marka sensör ile yapılmış ve veriler H21-002 HOBO veri derleyicide toplanmıştır.



a)



b)

Şekil 3.1 UV düzenegi a)Dış Görünüm b)İç Görünüm

3.3. Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları

3.3.1. Düzenekte gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları

Deneysel çalışmalarda çamur örneklerinin düzenek içinde yerleştirileceği konumlar Lutron UV Radiometer-254 nm cihazıyla tespit edilmiştir. Bunun için, eşit ışık şiddetine sahip ($0,6 \text{ mW/cm}^2$) 3 nokta belirlenmiştir. Tüm çalışmalarda petri kapları bu noktalara yerleştirilmiştir. 3 petri kabının herbirine 5 mm yüksekliğinde çamur serilmiştir. Böylelikle tüm deneysel çalışmaların 3 tekrarlı yapılması sağlanmıştır. 24 saatlik uygulamalar sonunda örnekler PAH analiz işlemlerine tabi tutulmuş ve GC-MS'te PAH ölçümleri yapılmıştır.

3.3.1.1. Kentsel çamurlardaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar

Kentsel çamurlardaki PAH giderim uygulamaları kapsamında yapılan çalışmalar Çizelge 3.4'te verilmiştir. Deneysel çalışmalarda her bir petri kabına 20 g ıslak çamur serilmiştir. Deney 1-2'de petri kaplarına serilen çamur örnekleri iki farklı sıcaklıkta (19°C , 36°C) düzenekte bekletilmiştir. Deney 3-4'te çamur düzeneğe yerleştirildikten sonra iki farklı sıcaklıkta (34°C , 54°C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir. Deney 5-8'de, çamura TiO_2 eklendikten sonra düzeneğe serilmiş ve iki farklı sıcaklıkta (34°C , 54°C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir. Son olarak, deney 9-12 örneklerinde UV-DEA uygulamaları yapılmış olup çamura ağırlıkça %0,5 ve %5 oranında DEA dozlandıktan sonra iki farklı sıcaklık değerinde (38°C ve 53°C) UV ışınlarına tabi tutulmuştur.

3 tekrarlı deneylerde, ışıktan izole bir ortamda bekletildikleri için karanlık kontrol olarak düşünülen örneklerin bulunduğu ortam sıcaklığının karşılaştırılan diğer örneklerin ortam sıcaklığından farklı olması nedeniyle ayrıca tek tekrarlı doğrulama deneyi yapılmıştır. Böylece hazırlanan kontrol örneğinin üzerindeki sıcaklık faktörünün etkisi elimine edilmiştir. UV- TiO_2 çalışmalarında, kuru çamur miktarının ağırlıkça %0,5'i ve %20'si kadar TiO_2 (Degussa P 25, yüzey alanı $\approx 50 \text{ m}^2/\text{g}$, ortalama çapı 20 nm) çamura dozlanmıştır. UV-DEA uygulamalarında da molekül formülü $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_3$ olan DEA kullanılmıştır.

Çizelge 3.4. Kentsel çamurlardaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler

Deney No.	UV	Sıcaklık (°C)*	TiO ₂ Dozu (%)	DEA Dozu (%)
1	-	-	-	-
2	-	-	-	-
3a	+	-	-	-
3b	+	-	-	-
4	+	+	-	-
5	+	-	0,5	-
6	+	-	20	-
7	+	+	0,5	-
8	+	+	20	-
9	+	-	-	0,5
10	+	-	-	5
11	+	+	-	0,5
12	+	+	-	5

*: Düzenekte ölçülen 24 saatlik ortalama sıcaklık değerleri
3a, 3b: 3 nolu Gruptaki deneyler farklı zamanlarda tekrarlanmıştır.
Deney 1: Düşük sıcaklık (-): 19 °C
Deney 2: Düşük sıcaklık (-): 36 °C
Deney 3,5,6: Düşük sıcaklık (-): 19°C
Deney 4,7,8: Yüksek sıcaklık (+): 54°C
Deney 9, 10: Düşük sıcaklık (-): 38°C
Deney 11,12: Yüksek sıcaklık (+): 54°C

Fenton, Fenton- Benzeri ve Foto-Fenton uygulamaları kapsamında deneyler yapılarak, sıcaklığın, güneş ışınlarının, H₂O₂ ve FeSO₄.7H₂O'nun çamurdaki PAH'ların giderimine etkileri belirlenmiştir. Bu kapsamda yapılan çalışmaların detayları Çizelge 3.5'teki gibidir.

Çizelge 3.5. Kentsel çamurlardaki PAH bileşiklerinin Fenton, Fenton benzeri ve foto-fenton prosesleriyle giderimi için yapılan deneyler

Çalışmanın Amacı	Değişkenler
Fenton-Benzeri Uygulamada Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi	pH: 3, Fe: İlave edilmedi, H ₂ O ₂ : 4,9 M, T: 17°C
	pH: 3, Fe: İlave edilmedi, H ₂ O ₂ :4,9 M, T: 36°C
Fenton Uygulamasında Sıcaklığın Etkisinin Belirlenmesi	pH: 3, Fe: 0,49 M, H ₂ O ₂ : 4,9 M, T: 17°C
	pH: 3, Fe: 0,49 M, H ₂ O ₂ :4,9 M, T: 36°C
Açık Hava Koşullarının (Güneş Işığının) ve UV-C'nin Etkisinin Belirlenmesi	pH: 3, Fe: 0,49 M, H ₂ O ₂ : 4,9 M, Güneş Işığı
	pH: 3, Fe: 0,49 M, H ₂ O ₂ :4,9 M, UV-C
FeSO ₄ 'ın Etkisinin Belirlenmesi	pH: 3, Fe: İlave edilmedi, H ₂ O ₂ :4,9 M, T: 17°C,
	pH: 3, Fe: 0,49 M, H ₂ O ₂ :4,9 M, T: 17°C,
	pH: 3, Fe: İlave edilmedi, H ₂ O ₂ :4,9 M, T: 36°C,
	pH: 3, Fe: 0,49 M, H ₂ O ₂ :4,9 M, T: 36°C
H ₂ O ₂ 'nin Etkisinin Belirlenmesi	pH: 3, Fe: İlave edilmedi, H ₂ O ₂ : 0M, T: 17°C
	pH: 3, Fe: İlave edilmedi, H ₂ O ₂ : 4,9 M, T: 17°C

3.3.1.2. Otomotiv çamurlarındaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar

UV, UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında, test edilen değişkenler ve çalışma koşulları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Çamur örnekleri dört farklı uygulamaya tabi tutulmuştur. Deney 1 ve 2'de, petri kaplarına serilen çamur örnekleri iki farklı sıcaklıkta (8 °C, 37 °C) düzeneğe bekletilmiştir. Deney 3 ve 4'te, çamur düzeneğe yerleştirildikten sonra iki farklı sıcaklıkta (8 °C, 37 °C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir. Deney 5-8'de ise, çamura TiO₂ eklendikten sonra düzeneğe serilmiş ve iki farklı sıcaklıkta (15°C, 40 °C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir. Son olarak deney 9-12'de, çamura DEA eklendikten sonra düzeneğe serilmiş ve iki farklı sıcaklıkta (15 °C, 40 °C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.6. Otomotiv çamurlarındaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler

Deney No.	UV	Sıcaklık (°C)*	TiO ₂ Dozu (%)	DEA Dozu (%)
1	-	-	-	-
2	-	+	-	-
3	+	-	-	-
4	+	+	-	-
5	+	-	5	-
6	+	+	5	-
7	+	-	20	-
8	+	+	20	-
9	+	-	-	5
10	+	+	-	5
11	+	-	-	20
12	+	+	-	20

*: Düzenekte ölçülen 24 saatlik ortalama sıcaklık değerleri

Deney 1,3: Düşük sıcaklık (-): 8 °C

Deney 2,4: Yüksek sıcaklık (+):37 °C

Deney 5,7,9,11: Düşük sıcaklık (-): 15 °C

Deney 6,8,10,12: Yüksek sıcaklık (+): 40 °C

3.3.1.3.Gıda çamurlarındaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar

Gıda çamurlarında PAH konsantrasyonları kentsel ve otomotiv çamurlarındaki toplam PAH konsantrasyonuna nazaran oldukça düşük seviyelerdedir. Bu nedenle gıda çamurundaki PAH giderim çalışmalarında fotokatalizör olarak yalnız TiO₂'nin kullanılabilirliği incelenmiştir. UV ve UV-TiO₂ uygulamalarında, test edilen değişkenler ve çalışma koşulları Çizelge 3.7'de verilmiştir. Deney 1 ve 2'de, petri kaplarına serilen çamur örnekleri iki farklı sıcaklıkta (19 °C, 35 °C) düzenekte bekletilmiştir. Deney 3 ve 4'te, çamur düzeneğe yerleştirildikten sonra iki farklı sıcaklıkta (22 °C, 40 °C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir. Deney 5-8'de ise, çamura TiO₂ eklendikten sonra düzeneğe serilmiş ve iki farklı sıcaklıkta (20 °C, 40 °C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.7. Gıda çamurlarındaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler

Deney No.	UV	Sıcaklık (°C)*	TiO ₂ Dozu (%)
1	-	-	-
2	-	+	-
3	+	-	-
4	+	+	-
5	+	-	5
6	+	-	20
7	+	+	5
8	+	+	20

*: Düzenekte ölçülen 24 saatlik ortalama sıcaklık değerleri

Deney 1: Düşük sıcaklık (-): 20 °C

Deney 2: Yüksek sıcaklık (+): 35 °C

Deney 3, 5, 6: Düşük sıcaklık (-): 20 °C

Deney 4,7,8: Yüksek sıcaklık (+): 40 °C

3.3.1.4. Organize sanayi bölgesi çamurlarındaki PAH'ların giderilmesi için yapılan çalışmalar

Organize sanayi bölgesi artıma çamurlarında gerçekleştirilen PAH giderim uygulamalarında test edilen değişkenler ve çalışma koşulları Çizelge 3.8'de verilmiştir. Deney 1 ve 2'de, petri kaplarına serilen çamur örnekleri iki farklı sıcaklıkta (15 °C, 35 °C) düzenekte bekletilmiştir. Deney 3 ve 4'te, çamur düzeneğe yerleştirildikten sonra iki farklı sıcaklıkta (15 °C, 45 °C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir. Deney 5-12'de ise, çamura TiO₂ ve DEA eklendikten sonra düzeneğe serilmiş ve iki farklı sıcaklıkta (15 °C, 45 °C) UV uygulaması gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 3.8. Organize sanayi bölgesi çamurlarındaki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler

Deney No.	UV	Sıcaklık (°C)*	TiO ₂ Dozu (%)	DEA Dozu (%)
1	-	-	-	-
2	-	+	-	-
3	+	-	-	-
4	+	+	-	-
5	+	-	5	-
6	+	+	5	-
7	+	-	20	-
8	+	+	20	-
9	+	-	-	5
10	+	+	-	5
11	+	-	-	20
12	+	+	-	20

*: Düzenekte ölçülen 24 saatlik ortalama sıcaklık değerleri

Deney 1,3,5,7,11: Düşük sıcaklık (-): 15 °C

Deney 2: Yüksek sıcaklık (+):35 °C

Deney 9: Düşük sıcaklık (-): 25 °C

Deney 4,6,8,10,12: Yüksek sıcaklık (+): 45 °C

3.3.2.Çamurlardan ve diğer katı matrikslerden buharlaşan PAH'ların örneklenmesi

Düzenek içindeki PAH giderim uygulamaları sırasında çamurdan buharlaşan PAH miktarını belirlemek için iç ortam havası yaklaşık 0,8 m³/sa debiyle vakumlanarak paslanmaz çelikten imal edilmiş kolonlardan (giriş ve çıkış PUF'lar) geçirilmiştir. Girişteki kolonuna yerleştirilen PUF ile havadaki PAH bileşiklerinin tutulması sağlanmıştır. Çıkışta PUF kolonu ise çamurlardan buharlaşan PAH'ların tutulması için kullanılmıştır.

3.3.3. Açık hava koşullarında gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları

Çamur örnekleri düzeneğe yerleştirilirken eş zamanlı olarak bir grup örnek de açık havada 24 saat bekletilmiştir. Çamur örnekleri TiO₂ ve DEA ilave edilerek düzenekte bekletildiği gibi açık hava koşullarında da bekletilmiştir. Bu çalışmayla, çamurun doğal hava koşullarına maruz kalmasının PAH'ların giderimi üzerindeki etkisinin belirlenmesi amaçlanmıştır.

Organize sanayi bölgesi çamurlarının açık havada bekletilmesi sırasında çamur ağırlığı kadar Na₂SO₄ petri kabına serilerek çamur örnekleriyle aynı çalışma koşullarına maruz bırakılmıştır. Bu şekilde havadan sentetik katı matrikse çökelen PAH miktarları belirlenmiştir.

3.4.PAH'ların Sentetik Atıklardan (Na₂SO₄), Organik (Torf), İnorganik (Bentonit) Matrikslerden Giderimi ile İlgili Çalışmalar

3.4.1. Sentetik katı matriksteki (Na₂SO₄) PAH giderim uygulamaları

Literatürde, çeşitli katı matrikslerde deneyler yapılmıştır. Ancak özellikle arıtma çamurlarındaki birçok safsızlıktan dolayı deneyler sonrasında bazı PAH türlerine dönüşümler gözlenmiştir. Bu girişimleri önlemek için inert yapısı nedeniyle denemelerde Na₂SO₄ tercih edilmiştir. Bu çalışmada, özel olarak tasarlanan bir düzenekte, sentetik bir katı atık olan sodyum sülfattan (Na₂SO₄'tan) PAH'ların çeşitli yöntemlerle giderimi araştırılmıştır. Sıcaklığın, UV-C ışınlarının, farklı dozlarda TiO₂ ve DEA kullanımının (%5 ve %20) PAH giderim sürecine etkileri ortaya konulmuştur. Ayrıca bu işlemler sonucu buharlaşan PAH tür ve miktarı belirlenmiştir.

Bu çalışmada, PAH'lar sentetik olarak katı matrikse ilave edilmiş ve sıcaklığın, UV'nin ve fotokatalizör kullanımının PAH'ların giderimi üzerindeki etkilerinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, katı matriks olarak pH'sı 6 olan Na₂SO₄ kullanılmıştır. Na₂SO₄, 450 °C'de bir gece bekletildikten sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Bu sayede olası tüm organikler Na₂SO₄'tan uzaklaştırılmıştır. 20 gr Na₂SO₄ cam petri kabına serilmiş ve üzerine 1000 ng/μL'lik PAH Mix 63 standartından (Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Fl, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DahA ve BghiP içeren) 1 mL

ilave edilmiştir. PAH dozlanan Na₂SO₄ örnekleri, sıcaklık (25 °C, 40 °C, 54 °C), UV (UV Açık-Kapalı), UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarına ayrı ayrı tabi tutulmuştur. Sıcaklık ve UV çalışmalarında, hazırlanan örnek (TiO₂ veya DEA ilave edilmeksizin) düzeneğe yerleştirilmiştir. UV-TiO₂ uygulamalarında, hazırlanan karışıma sırasıyla kuru ağırlığın %5 ve %20'si kadar TiO₂ ilave edildikten sonra 1-2 dakika karıştırılmış ve elde edilen homojen karışım düzeneğe yerleştirilmiştir. Benzer şekilde UV-DEA uygulamalarında da hazırlanan karışıma kuru ağırlığın %5 ve %20'si kadar DEA ilave edilip karıştırıldıktan sonra hazırlanan örnekler düzeneğe yerleştirilmiş ve 24 saat boyunca UV ışığına maruz bırakılmıştır. PAH giderim uygulamalarında, test edilen değişkenler ve çalışma koşulları Çizelge 3.9'da verilmiştir. 24 saatlik uygulamalar sonunda, düzenekten çıkarılan NaSO₄ ve PUF örnekleri PAH analiz işlemlerine tabi tutulmuştur. Örneklerdeki PAH konsantrasyonları GC-MS'te ölçülmüştür.

Çizelge 3.9. Sentetik katı matristeki (Na₂SO₄) PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler

Deney No.	UV	Sıcaklık (°C)	TiO ₂ Dozu (%)	DEA Dozu (%)
1	-	-	-	-
2	-	+	-	-
3	+	-	-	-
4	+	+	-	-
5	+	-	5	-
6	+	+	5	-
7	+	-	20	-
8	+	+	20	-
9	+	-	-	5
10	+	+	-	5
11	+	-	-	20
12	+	+	-	20

*: Düzenekte ölçülen 24 saatlik ortalama sıcaklık değerleri aşağıdaki gibidir:

Deney 1, 3,5,7,9,11: Düşük sıcaklık (-): T=25°C

Deney 2: Yüksek sıcaklık (+): T=40°C

Deney 4,6,8,10,12: Yüksek sıcaklık (+): T= 54°C

3.4.2. Torftaki (organik matriks) PAH giderim uygulamaları

Organik matriksteki PAH giderim çalışmaları için, pH'sı 6 ve katı madde içeriği %50 olan torf kullanılmıştır. Torfun yapısındaki hümik ve fülvik asit varlığı Başkaya (1975)'ya göre belirlenmiştir. Kullanılan torf örneğinin zengin humik asit içeriğine sahip olduğu ve az miktarda fülvik asit de içerdiği görülmüştür.

PAH giderim uygulamaları için 20 g torf örneği cam petri kabına serilerek üzerine 1000 ng/ μ L'lik PAH Mix 63 standartından (Nap, Ace, Act, Fln, Phe, Ant, Fl, Pyr, BaA, Chr, BbF, BkF, BaP, InP, DahA ve BghiP içeren) 1 mL ilave edilmiştir. PAH dozlanan torf örnekleri, sıcaklık (25°C), UV (UVAçık-Kapalı), UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarına ayrı ayrı tabi tutulmuştur. UV-TiO₂ uygulamalarında, torf örneğine kuru ağırlığın %5'i kadar TiO₂ ilave edilerek hazırlanan karışım cam petri kabına serilerek düzeneğe yerleştirilmiştir (Salihoğlu ve ark. 2012, Karaca ve Taşdemir 2011). Benzer şekilde, UV-DEA uygulamalarında da kuru ağırlığın %5'i kadar DEA ilave edilerek örnekler hazırlanmıştır. 24 saatlik uygulamalar sonunda, torf ve torftan buharlaşan PAH'ların toplandığı PUF ve cidar örnekleri alınarak PAH analiz işlemlerine tabi tutulmuştur. 24 saatlik uygulamalar sonunda, tüm örnekler PAH analiz işlemlerine tabi tutulmuş ve GC-MS'te PAH konsantrasyonları ölçülmüştür.

3.4.3. Bentonitteki (inorganik matriks) PAH giderim uygulamaları

İnorganik matriksteki PAH giderim çalışmaları için, pH'sı 7,5 ve katı madde içeriği %100 olan bentonit kullanılmıştır. Bentonite katı madde içeriği %50 olacak şekilde saf su ilavesi yapılmıştır. Bu işlem ile bentonit ve torfun katı madde içeriklerinin eşitlenmesi amaçlanmıştır. Organik ve inorganik matrikslerin katı madde içeriği açısından birbirine benzer hale getirilmesi ile PAH giderim verimlerinin sağlıklı bir biçimde kıyaslanabilmesi sağlanmıştır. Bentonit örnekleriyle gerçekleştirilen deneysel çalışmalardaki işlem sırası aşağıdaki gibi özetlenebilir. İlk olarak, bentonit örneğine saf su ilave edilip cam spatula ile karıştırılarak katı madde içeriği %50'ye getirilmiştir. İkinci aşamada, bentonite PAH dozlanmıştır. Örnekler ilave edilen PAH miktarı ve gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları torf örneklerinde olduğu gibidir. Torf ve

bentonitteki PAH giderim uygulamalarında test edilen değişkenler ve çalışma koşullarının detayları izelge 3.10'daki gibidir.

Çizelge 3.10. Torftaki ve bentonitteki PAH bileşiklerinin giderimi için yapılan deneyler

Deney No.	Matriks	UV	TiO ₂ Dozu (%)	DEA Dozu (%)
1	Torf	-	-	-
2	Torf	+	-	-
3	Torf	+	5	-
4	Torf	+	-	5
5	Bentonit	-	-	-
6	Bentonit	+	-	-
7	Bentonit	+	5	-
8	Bentonit	+	-	5

PAH giderim uygulamaları sırasında düzenekte ölçülen 24 saatlik ortalama sıcaklık 25 °C'dir.

3.5. Arıtma amurlarındaki PAH'lar için Kütle Dengesi alışmaları

Bu kapsamda, ilk olarak arıtma çamurlarındaki toplam PAH konsantrasyonu belirlenmiştir. 24 saatlik PAH giderim uygulamaları sonrasında çamurda kalan ve buharlaşan toplam PAH miktarları tespit edilmiştir. Çamurun kuru ağırlığı vasıtasıyla PAH konsantrasyonundan (ng/g KM) PAH kütlesine (ng) geçiş yapılmıştır. Buharlaşan PAH konsantrasyonları ng/m³ biriminde hesaplanmış ve vakumlanan hava debisi (m³/sa) ile çarpılarak buharlaşan PAH miktarı ng birimine çevrilmiştir. 24 saatlik PAH giderim uygulamaları sonunda çamurda kalan ve havaya geçen PAH miktarlarının toplamı, başlangıçta çamurda bulunan toplam PAH miktarıyla kıyaslanarak değerlendirmeler yapılmıştır.

Sıcaklığın, foto-katalizör türü ve dozunun PAH giderim verimlerine ve PAH'ların havaya geçişine etkileri araştırılmıştır. Farklı alışma koşullarında, 24 saat sonunda arıtma çamurlarından giderilen ve havaya geçen PAH miktarları karşılaştırılarak

PAH'ların çevresel taşınımının minimize edildiği bir PAH giderim uygulaması ortaya konmuştur.

3.6. Nilüfer Çayı Sedimentlerinin Örneklenmesi

3.6.1.Örnekleme noktalarının belirlenmesi

Nilüfer Çayı üzerinde belirlenen 8 farklı noktada sedimentlerdeki PAH konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla Kasım 2009 - Haziran 2010 tarihleri arasında mevsimsel yüzey sediment örnekleri alınmıştır. Örnek alınan noktaların belirlenmesinde dikkat edilen kriterler sırasıyla; Nilüfer Çayı ve yan kollarına yapılan atıksu deşarjları, Nilüfer Çayı ve yan kollarındaki fiziksel kirlilik, örnek alınan noktanın, örnek almaya uygun olması, Nilüfer Çayı'na karışan yan kolların durumları, örnek alınacak noktanın hangi bölgeleri temsil etmekte olduğudur. Örnek alma noktaları ve bu noktaların özellikleri kısaca Çizelge 3.11'de anlatılmıştır.

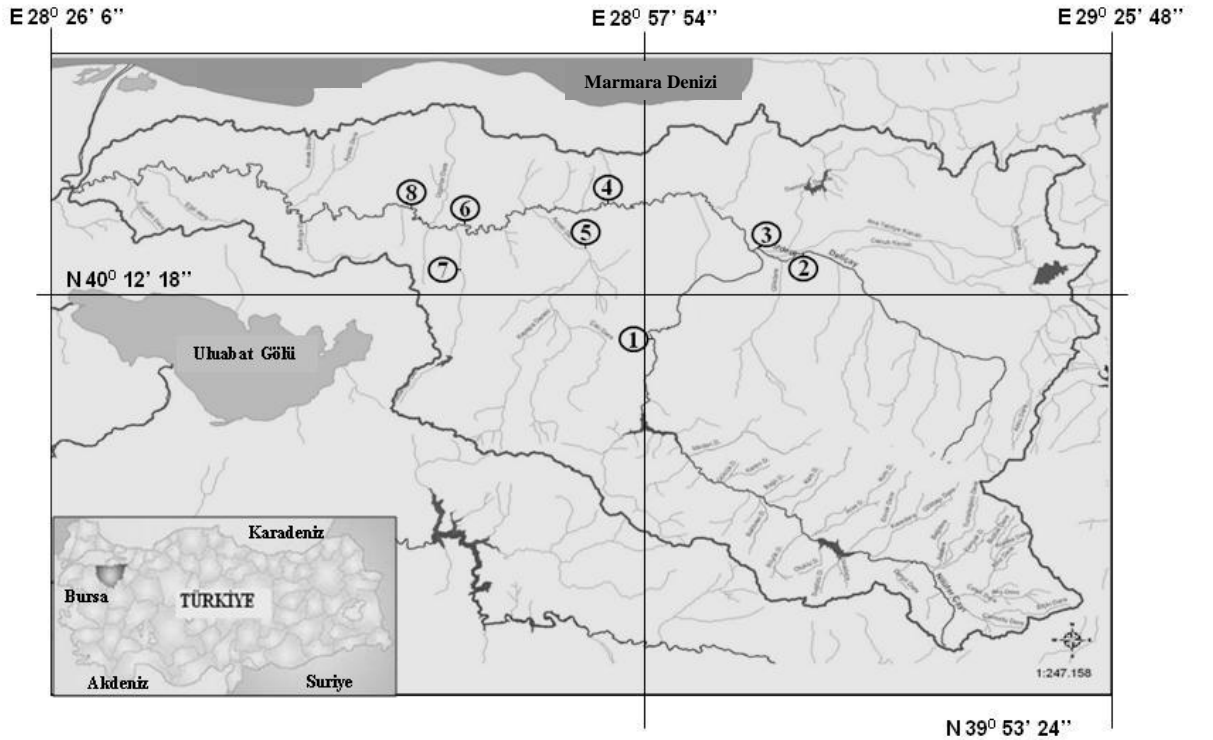
Çizelge 3.11. Nilüfer çayı sediment örnekleme noktaları ve özellikleri

ÖRNEK ALMA NOKTASI	TANIMLAMA
N1	Nilüfer çayının doğduğu Gümüştepe mevkiidir. Bu bölgede örnek alımları, baraj yolu Gümüştepe piknik alanı içinden yapılmıştır. Bu bölgeden alınan örnekler, su kalitesi standartlarına göre daha iyi olması beklenmektedir.
N2	Doğu Atıksu Arıtma tesisi deşarjından önce, Deliçay üzerinden örnekler alınmıştır. Çay üzerindeki kirlilik yükü Kestel ve Gürsu bölgelerindeki evsel ve endüstriyel kirlilik yüklerini taşımaktadır. Bu noktada Deliçayın suyu henüz Nilüfer ile birleşmemiştir.
N3	Panayır deresi üzerinden örnekler alınmıştır. Bu bölgede, evsel kirlilik göze çarpmaktadır. Ancak, Panayır bölgesinden sonra, endüstriyel kirlenme başlamaktadır. Panayır bölgesi, özellikle Kestel, Gürsu ve Barakfaki' den gelen sanayi atıksularını taşıdığı için, Nilüfer Deresi'nin ana kirleticisi konumundadır.
N4	Nilüfer Çayı üzerinde Ayvalı Deresi karışımından öncedir.
N5	Nilüfer Çayına henüz bağlanmadan önce, Ayvalı deresi üzerinde Batı Atıksu Arıtma Tesisi deşarjından sonra örnekler alınmıştır. Çay üzerinde Organize Sanayi Bölgesi ve NOSAB' ın atıksu deşarjlarının ve Batı Atıksu Arıtma Tesisi deşarjının kirlilik yüklerini taşımaktadır. Ayrıca bireysel işletmelerin arıtma yapılmadan deşarj ettikleri atıksularını, evsel ve endüstriyel kirlilik yüklerini de kapsamaktadır.

Çizelge 3.12. Nilüfer çayı sediment örnekleme noktaları ve özellikleri (devam)

ÖRNEK ALMA NOKTASI	TANIMLAMA
N6	Nilüfer Çayının Ayvalı Deresi ile birleşmesinden sonra PAH konsantrasyonlarının değişimi gözlenmesi amacıyla belirlenmiş bir örnek alma noktasıdır. İzmir Yoluna paralel, İrfaniye Köyü yolu köprü üzerinden örnekler alınmıştır.
N7	Hasanağa deresi üzerinde, İzmir yolunda Penguen Gıda Fabrikasını geçtikten sonra, yol üstündeki Has Tavuk Tesisleri' nin girişinde bulunan köprü üzerinden alınmıştır.
N8	Hasanağa deresinin Nilüfere bağlandığı ve atıksu deşarjının yoğun olduğu bir bölgedir. Bu nokta, Bursa kent içindeki deşarjların yapıldığı son noktadır ve tüm kirlilik yükünü temsil edici bir noktadır.

Şekil 3.2’de, Nilüfer çayı ve yan kolları üzerinde bulunan yukarıda tanımlanmış olan örnek alma noktaları numaralandırılarak gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Nilüfer çayı sediment örnekleme noktaları

Sediment örneklerinin alındığı tarihlerde Nilüfer Çayı atıksu örnekleri de alınarak karakterizasyon çalışmaları yapılmıştır. pH, sıcaklık, iletkenlik, KOİ ve toplam ağır metal değerleri standart metotlara göre belirlenmiş olup elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12’de verildiği gibidir. pH ve sıcaklık Metler Toledo portatif tip pH metre ile, iletkenlik taşınabilir VTV marka iletkenlik ölçerle örnek alındığı anda ölçülmüştür. AKM; Standard Metot- 2540D’ye göre KOİ değeri Kromosülfürik asit yöntemi ile belirlenmiş ve ağır metaller ICP cihazıyla ölçülmüştür.

Çizelge 3.13. Nilüfer çayında kirlilik parametrelerinin mevsimsel değişimi

		İlkbahar							
Parametre	Birim	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
pH	-	8,13			7,95	7,22	7,74	7,53	7,46
Sıcaklık	°C	11,6	10,2	10,3	11,7	12,9	11,6	12,6	11,8
İletkenlik	µS/cm	223	552	552	479	779	377	403	441
Ç.O	mg/L	10,0	7,8	8,0	8,8	8,5	8,2	10,0	6,8
BOİ ₅	mg/L	-	17	36	9	12	16	9	14
KOİ	mg/L	<15	43	69	23	33	32	23	30
AKM	mg/L	10	28	36	22	7	53	35	59
NH ₃ -N	mg/L	0,27	0,87	1,85	1,53	6,98	1,35	0,99	2,33
PO ₄ -P	mg/L	0,4	0,17	0,8	0,6	0,9	0,6	1,0	0,6
NO ₂ -N	mg/L	0,005	0,081	0,042	0,031	0,066	0,093	0,018	0,079
NO ₃ -N	mg/L	0,49	0,58	1,26	1,66	0,76	1,06	1,65	1,28
		Yaz							
		N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
pH	-	8,66	7,89	7,48	7,85	8,04	7,86	8,19	7,8
Sıcaklık	°C	17,4	18,7	19,7	23,6	23,2	21,0	23,8	21,7
İletkenlik	µS/cm	469	803	659	1504	1390	1021	943	1109
Ç.O	mg/L	10,0	5,0	4,8	3,8	5,4	0,8	3,9	2,2
BOİ ₅	mg/L	5	34	26	38	30	35	28	36
KOİ	mg/L	13	75	55	76	65	89	66	86
AKM	mg/L	3	28	27	85	50	53	40	55
NH ₃ -N	mg/L	0,59	3,80	3,50	2,38	6,97	5,20	3,28	6,80
PO ₄ -P	mg/L	0,2	0,48	0,5	1,8	0,9	0,8	0,8	1,1
NO ₂ -N	mg/L	0,014	0,027	0,033	0,223	0,118	0,055	0,102	0,046
NO ₃ -N	mg/L	1	0,2	0,4	1,3	1,1	0,4	0,8	0,9
		Sonbahar							
		N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
pH	-	8,38	8,52	8,05	7,89	7,65	7,79	7,93	7,73
Sıcaklık	°C	13,9	13,8	15,0	15,5	17,8	14,3	15,4	14,4
İletkenlik	µS/cm	245	984	722	826	987	499	427	567
Ç.O	mg/L	8,6	5,9	5,7	6,6	6,5	5,8	7,5	4,7
BOİ ₅	mg/L	4	21	33	9	8	13	8	12
KOİ	mg/L	10	58	89	25	26	38	23	33
AKM	mg/L	29	43	51	33	15	68	27	62
NH ₃ -N	mg/L	0,42	5,30	1,94	1,15	1,98	1,37	1,27	1,89
PO ₄ -P	mg/L	0,4	0,7	1,0	0,6	2,0	0,8	0,6	0,8
NO ₂ -N	mg/L	0,006	0,121	0,076	0,140	0,072	0,066	0,055	0,116
NO ₃ -N	mg/L	0,5	0,6	0,7	1,4	1,4	0,7	0,5	1,9

Çizelge 3.14. Nilüfer çayında kirlilik parametrelerinin mevsimsel değişimi (devam)

		Kış							
		N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8
pH	-	7,21	7,20	7,03	7,21	7,21	7,21	7,21	7,21
Sıcaklık	°C	13,60	12,0	12,10	15,60	15,7	15,00	13,90	13,9
İletkenlik	µS/cm	358	1829	1994	2100	1821	1559	2210	1508
Ç.O	mg/L	7,2	5,6	4,3	2,6	3,5	1,9	3,7	2,3
BOİ ₅	mg/L	5	48	58	26	24	29	85	33
KOİ	mg/L	33,7	264	256	169	140	160	242	155
AKM	mg/L	12	121	122	39	35	38	104	60
NH ₃ -N	mg/L	0,51	10,00	10,16	15,14	11,68	8,88	20,47	11,34
PO ₄ -P	mg/L	0,3	1,8	1,4	2,4	1,3	1,2	2,6	1,7
NO ₂ -N	mg/L	0,006	0,015	0,015	0,206	0,151	0,066	0,006	0,133
NO ₃ -N	mg/L	1	0,4	0,4	0,4	0,3	1,2	0,5	0,1

3.7.Temizleme Prosedürü

Sediment ve çamur örneklemede ve PAH analizlerinde kullanılacak tüm cam malzemeler, kimyasallar ve ekipmanlar aşağıda anlatıldığı üzere temizleme işlemlerine tabi tutulmuştur.

Cam Malzemelerin Temizliği

Tüm cam malzemeler birkaç kez musluk suyuyla yıkanmıştır. Daha sonra sırasıyla metanol (MeOH) ve Diklorometan (DCM) ile çalkalanıp etüvde kurutulmuştur. Cam malzemeler kurutulduktan sonra alüminyum folyo ile sarılarak hava ile teması engellenmiştir.

Sodyum Sülfat (Na₂SO₄), Soxhlet Aparatları, Örnek Şişeleri ve Viallerin Temizliği

Sodyum sülfat (Na₂SO₄) ve Soxhlet aparatları beherde ağızları alüminyum folyo ile gevşek bir şekilde kapatıldıktan sonra 450 °C'lik fırında 1 gece bekletilmiştir. Desikatörde soğutulan Na₂SO₄ cam şişede muhafaza edilmiştir. Diğer cam malzemeler ağızları alüminyum folyo ile sarılı bir şekilde kullanıma kadar saklanmıştır.

PUF Temizliği

PUF, ilk kullanımdan önceki temizleme işlemi şu şekilde özetlenebilir: PUF Soxhlet içine yerleştirildikten sonra sırasıyla saf su, MeOH, DCM ve ACE/HEX karışımı ile 24 saat ekstrakte edilmiştir. Ekstraksiyondan alınan PUF alüminyum folyo ile sarılmış bir

behere konularak 50 °C'de kurutulmuştur. Oda sıcaklığına geldikten sonra cam bir kavanoza alınmış ve buzdolabında saklanmıştır.

Düzeneğin ve PUF Kolonlarının Temizliği

Düzeneğin içi ve PUF kolonları her kullanım öncesinde DCM ile ıslatılmış kağıt havluyla temizlenmiştir. Düzenek kapağı örnek konuluncaya kadar kapalı tutulmuş ve PUF kolonlarının ağzı alüminyum folyo ile sarılarak hava ile teması önlenmiştir.

3.8. Örneklerin Ekstraksiyonu

3.8.1. Çamur örneklerinin ekstraksiyonu

3.8.1.1. Kentsel, otomotiv ve gıda çamurlarının ekstraksiyonu

Filtre pres çıkışından alınıp cam kavanozlarda laboratuara getirilen 5 kg'lık çamur örnekleri cam bagetlerle 5-10 dakika karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Çamurdan 5 gram tartılarak hacimce 1/1 oranında diklorometan/petroleter'inden (DCM/PE) oluşan 20 mL'lik solvent karışımı ilave edilmiştir. Düzenekten çıkarılan çamur örneklerine de aynı işlem uygulanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar GC- Grade özelliktedir. DCM (Merck, M106054), PE (Merck, M101769) ve Hekzan (HEX) (Merck, M104371) kullanılan başlıca kimyasallardır. Ekstraksiyon öncesinde örneklere 4µg standart Mix A verim standard eklenerek Elma S 80H elmasonic marka ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte olan örnekler 110 mm çaplı glass microfiber filtrelerden çamur şişede kalacak şekilde süzildükten sonra şişede kalan çamur örneğinin üzerine tekrar 20 mL DCM/PE(1/1) eklenmiş, ikinci kez ekstraksiyona tabi tutularak süzülmüştür. Çamur örneği bulunan şişelere üçüncü kez 20 mL DCM/PE eklendikten sonra 30 dakika daha ekstrakte edilerek süzülmüştür.

3.8.1.2. Organize sanayi bölgesi çamurlarının ekstraksiyonu

Filtre pres çıkışından alınıp cam kavanozlarda laboratuara getirilen 5 kg'lık çamur örneği cam bagetlerle 5-10 dakika karıştırılarak homojen hale getirilmiştir. Çamurdan 5 g tartılarak hacimce 1/1 oranında Aseton/Hekzan'dan (ACE/HEX) oluşan 30 mL'lik

solvent karışımı ilave edilmiştir. Çamur örnekleri 3.8.1.1'deki gibi iki kez ekstrakte edilmiştir. Diğer çamur örneklerinden farklı olarak bu örneklere tekrar 30 mL ACE/HEX eklenerek 1 gece dondurucuda bekletilmiştir. Örnekler üçüncü kez 20 mL ACE/HEX eklendikten sonra 30 dakika daha ekstrakte edilip süzülerek ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır.

3.8.2. PUF örneklerinin ekstraksiyonu

24 saatlik PAH giderim uygulamaları sırasında çamurdan buharlaşan PAH miktarını belirlemek için düzenek içindeki hava yaklaşık 0,8 m³/sa debiyle vakumlanarak paslanmaz çelikten imal edilmiş kolonlardan geçirilmiştir. Giriş PUF kolonuna yerleştirilen poliüretan köpük (PUF) ile havadaki PAH bileşiklerinin tutulması sağlanmıştır. Bu sayede çamurların bulunduğu ortama sadece PAH'lardan arındırılmış temiz hava verilmiştir. Çıkıştaki PUF ise çamurlardan buharlaşan PAH'ların tutulması için kullanılmıştır. 24 saatlik PAH giderim uygulaması sonunda düzenek kapatıldıktan sonra kolonların içinde bulunan PUF'lar cımbız yardımıyla alınarak Soxhlet düzeneğine yerleştirilmiştir. Örnekler sırasıyla 250 mL ACE/HEX ve 1mL verim standardı eklenip 24 saat ekstrakte edilmiştir.

3.8.3.Sodyum sülfat örneklerinin ekstraksiyonu

PAH giderim uygulamaları sonunda (t=24 saat), düzenekten çıkarılan Na₂SO₄ örnekleri ekstrakte edilerek PAH analiz işlemlerine tabi tutulmuştur. Örnekler, 50 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ve 1mL verim standardı ilave edilmiştir. Solvent ve verim standardı eklenen Na₂SO₄ örnekleri orbital çalkalayıcıda 280 rpm'de bir gece çalkalanmıştır. Daha sonra, ultrasonik banyoda 30 dak. boyunca ekstrakte edilmiştir. Bu süre sonunda örnekler filtrelerden Na₂SO₄ kısmı şişede kalacak şekilde süzölmüş ve şişede kalan örnek üzerine tekrar 50 mL ACE/HEX (1/1) eklenerek ikinci kez ekstraksiyona tabi tutulmuştur. İkinci ekstraksiyondan sonra süzme işlemi tekrarlanmış ve Na₂SO₄'ın üzerine tekrar 50 mL ACE/HEX eklenerek 1 gece dondurucuda bekletilmiştir. 3. kez gerçekleştirilen 30 dak.'lık ekstraksiyon sonrasında örnekler süzülerek ekstraksiyon işlemi tamamlanmıştır.

UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında, petri kabına serilen Na₂SO₄'ın üzerine belirlenen miktarda TiO₂/DEA ilave edildikten sonra 1000 ng/μL'lik PAH Mix 63 standartından \sum_{16} PAH miktarı 2000 ng olacak şekilde hazırlanan karışımdan 1 mL eklenip düzeneğe yerleştirilmiştir. 24 saat sonunda düzeneden çıkarılan örnekler yukarıdaki paragrafta anlatılan prosedüre tabi tutularak ekstrakte edilmiştir.

3.8.4. Torf, bentonit ve cidar örneklerinin ekstraksiyonu

PAH giderim uygulamaları sonunda (t=24 saat), düzeneden çıkarılan torf ve bentonit örnekleri ekstrakte edilerek PAH analiz işlemlerine tabi tutulmuştur. Düzenek cidarları 5 mL ACE/HEX ile ıslatılmış kağıt havlu ile silinerek cidarlarda yoğunlaşmış PAH'ların örnekleme sağlanmıştır. Kağıt havlu (cidar örneği), torf ve bentonit örnekleri gibi analiz edilmiştir. Tüm örneklere, 50 mL ACE/HEX (1/1) karışımı ve 1mL verim standardı ilave edilmiştir. Solvent ve verim standardı eklenen örnekler orbital çalkalayıcıda 280 rpm'de bir gece çalkalandıktan sonra ultrasonik banyoda 15 °C sıcaklıkta 30 dak. boyunca ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte olan örnekler filtreden katı kısım şişede kalacak şekilde süzildükten sonra şişede kalan örneğin üzerine tekrar 50 mL ACE/HEX (1/1) eklenerek ikinci kez ekstraksiyona tabi tutulup süzülmüştür. Örneğe 3. kez 50 mL ACE/HEX ilave edilerek 1 gece dondurucuda bekletilmiş ve 3. kez gerçekleştirilen 30 dak.'lık ekstraksiyon sonrasında örnekler süzülerek su alma işlemine geçilmiştir.

3.8.6.Sediment örneklerinin ekstraksiyonu

Sediment örnekleri alındıktan sonra 24 saat içinde PAH analiz işlemlerine başlanmıştır. 5 g tartılan sediment örneğine hacimce 1/1 oranında DCM/PE'den oluşan 20 mL'lik solvent karışımı ve 1mL verim standardı ilave edilerek ekstraksiyona tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon işlemi ultrasonik banyoda 30 dak.'lık aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Birinci 30 dak.'lık ekstraksiyonun sonunda örnekler filtrelerden sediment kısmı şişede kalacak şekilde süzildükten sonra şişede kalan sediment üzerine tekrar 20 mL DCM/PE (1/1) eklenmiş ve ikinci kez ekstraksiyona tabi tutulmuştur. İkinci 30 dak.'lık ekstraksiyondan sonra süzme işlemi tekrarlanmış ve sedimentin üzerine tekrar 20 mL

DCM/PE eklenerek 1 gece dondurucuda bekletilmiştir. Bir gün sonra gerçekleştirilen 30 dak.'lık ekstraksiyon sonrasında örneklerin süzülmesiyle ekstraksiyon tamamlanmıştır.

3.9. Örneklerin Yoğunlaştırılması

Bu aşamada, solvent hacmi azaltılarak PAH konsantrasyonu arttırılmıştır. Döner buharlaştırıcı ile solvent değişimi yapılarak örnekler HEX içine alınmıştır. DCM/PE ve ACE/HEX çözümleri döner buharlaştırıcıda 30 rpm hızla 26 °C su sıcaklığında buharlaştırılarak hacimleri yaklaşık 5 mL'ye kadar azaltılmıştır. Örnek şişesinde kalan PAH'ı almak için 15 mL HEX eklenip çalkalanarak buharlaştırıcıya ilave edilmiş ve hacim tekrar 5 mL' ye indirilmiştir. Örneği içeren 5 mL'lik HEX çözeltisi ve döner buharlaştırıcı balonunun çalkalanmasında kullanılan 15 mL HEX amber renkli örnek şişesine aktarılmıştır. Döner buharlaştırıcıdan çıkan örneğin hacmi, yavaş bir azot gazı akımı ile 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Bir sonraki aşamaya kadar şişeler etiketlenip dondurucuda muhafaza edilmiştir.

3.10. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma

Azot gazıyla hacimleri 2 mL'ye düşürülen örnekler, aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla cam yünü, 3 g Silisik asit, 2 g Alümina ve 1 cm yüksekliğinde Na₂SO₄ bulunan ve sırasıyla 20 mL DCM ile 20 mL PE geçirilerek temizlenmiş olan 1,5 cm çaplı cam kolondan geçirilerek fraksiyonlarına (PAH, PCB) ayrılmıştır. Temizleme kolonunda kullanılan kimyasalların deaktivasyon ve aktivasyonları aşağıda belirtilen şekilde yapılmıştır.

Silisik asit'in hazırlanması:

Aktivasyon: Silisik asit (Fluka 60780) 105 °C'lik fırında ağzı alüminyum folyo hafifçe sarılı olan beherde bir gece bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar desikatörde bekletilmiştir.

Deaktivasyon: Ağırlıkça %3 olacak şekilde (3 g silisik asite enjektör ile 100 µL) saf su ilave edilmiştir. Şişe yan tutularak homojen bir karışım elde edilen kadar karıştırılmış ve

teflon kapaklı amber renkli şişelerde saklanmıştır. Deaktive edilen kimyasallar 12 saat içinde kullanılmıştır.

Alümina'nın Hazırlanması:

Aktivasyon: Alümina (Fluka 17994) ağzı alüminyum folyo hafifçe sarılı olan beherde 450 ± 20 °C'lik fırında bir gece bekletilmiştir. Oda sıcaklığına gelene kadar bekletilmiştir.

Deaktivasyon: Ağırlıkça %6 olacak şekilde (2 g silisik asite enjektör ile 120 µL) ile saf su ilave edilmiştir. Şişe yan tutularak homojen bir karışım elde edilen kadar karıştırılmış ve teflon kapaklı amber renkli şişelerde saklanmıştır. Deaktive edilen kimyasallar 12 saat içinde kullanılmıştır.

Fraksiyonlara Ayırma ve Hacim Azaltma:

Temizleme kolonu önce 20 mL DCM ardından 20 mL PE ile yıkanarak olası kirliliklere karşı temizlenmiştir. Ardından 2 mL HEX içinde bulunan örnek kolona boşaltılmıştır. Kolonun altına PCB fraksiyonunu toplayacak 40 mL'lik şişe konulmuştur. 2 mL'lik örnek süzöldükten sonra 25 mL PE kolona ilave edilmiş ve aynı şişede toplanmıştır. PE tamamen süzöldükten sonra kolonun altındaki şişe değiştirilmiş ve kolona 25 mL DCM eklenmiştir. DCM ile toplanan örnek ise PAH bileşiklerini içeren fraksiyondur. PAH örnekleri azot düzeneğine yerleştirilerek 3 aşamada gerçekleşen hacim azaltma işlemi yapılmıştır. İlk aşamada, azot gazıyla örneklerin hacimleri yaklaşık 5 mL' ye indirilmiştir. İkinci aşamada örnekler üzerine tekrar 15 mL HEX eklenerek hacim 5 mL' ye indirilmiştir ve son aşamada örnek üzerine 3. kez 15 mL HEX eklenip örnek hacmi 1 mL' ye düşürülmüştür. Örnekler gaz kromatograf (GC) PAH analizine tabi tutulmak üzere teflon kapaklı şişelere (vial) alınmış ve etiketlenerek derin dondurucuda saklanmıştır.

3.11. Gaz Kromatograf-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) Analizi

PAH' ların miktarlarının tayin edilmesi için gaz kromatograf-kütle spektrofotometresi (GC-MS) kullanılmıştır. Agilent marka HP 6890N model GC yine Agilent marka 5973

inert MSD model kütle seçicili dedektör ile donatılmıştır. Kılcal kolon olarak Agilent 19091s-433 marka ve HP5-MS model (30 m, 0.25 mm, 0.25 µm) kolon kullanılmıştır. PAH analizinden önce, GC-MS cihazının verdiği sonuçların lineerliğini tanımlayabilmek için yedi konsantrasyon değerine göre (0.01, 0.1, 0.5, 1.25, 2.5, 5, ve 10 g/mL) kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri 0,99 mertebesindedir. Cihazın performansı 24 saatte bir midpoint kalibrasyon standardının analizlenmesiyle kontrol edilmiştir. PAH sonuçları çamur/sediment vb. matriksin katı maddesine göre düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g KM biriminde verilmiştir.

3.12.Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

Bu tez çalışmasında, uluslararası literatürde kabul görmüş yöntemler kullanılarak deneysel çalışmalarda kullanılan yöntemin ve elde edilen sonuçların doğru ve güvenilir olması sağlanmıştır (Taşdemir 1997, Cotham ve Bidlemann 1995, Franz 1994). Kalite kontrol ve kalite güvenilirliği kapsamında, örnek toplama, ekstraksiyon, standartlar, LOD ve şahitler için yapılan uygulamalar aşağıdaki bölümde ayrıntılı olarak açıklanmıştır.

3.12.1.Örnek toplamadaki uygulamalar

Örnek sayısının %10'u kadar şahit alınarak örnekleme ve ön işlemler sırasında kirlenmenin olup olmadığı ve PAH türleri için LOD değerleri tespit edilmiştir. Arıtma tesisinden çamur örneklerinin alımı esnasında 10 g NaSO₄ içeren amber renkli şişenin ağzı açık tutularak şahitler alınmıştır. Örneklerine uygulanan tüm deneysel işlemler şahitlere de uygulanmıştır.

3.12.2.Ekstraksiyon

Katı örnekler ultrasonik banyoda, PUF örnekleri ise Soxhlet aparatında ekstrakte edilmiştir. Soxhlet ekstraktör, şişeler, cam balonlar ve cam boncuklar herhangi bir bulaşmayı önlemek için her kullanım sonrasında DCM ile yıkanmıştır. Ekstraksiyon süresi sonunda örnekler teflon kapaklı amber renkli şişelere konarak derin dondurucuda saklanmıştır. Ultrasonik ekstraksiyonda, banyo suyu sürekli tazelenerek su sıcaklığının 15 °C'yi geçmemesi temin edilmiştir. Çamur, sediment vb. katı matriks örnekleri ve

PUF'lar belirlenen hacimde çözen ve verim standardı ilavesi yapıldıktan sonra ekstraksiyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

3.12.3. Analitik standartlar

3.12.3.1. Kalibrasyon standartları

Kullanılan kalibrasyon standardı 16 adet PAH türünü içermektedir. Kalibrasyon eğrisinin oluşturulması için 6 ayrı konsantrasyon (0,04, 0,4, 1, 4, 6, 10 µg/mL) seviyeleri için çözeltiler hazırlanmıştır. GC-MS ölçümlerinde, örnek analizine başlamadan önce altı adet kalibrasyon seviyelerinden ortadaki bir seviye için GC-MS' de okuma yapıp daha önce okunan değerden şaşma olup olmadığı kontrol edilmiştir.

3.12.3.2. Verim (surrogate) standartları

Örneklerin ekstraksiyon, yoğunlaştırma, temizleme, fraksiyonlarına ayırma ve şişeleme işlemleri sırasında meydana gelebilecek kayıplarını hesaplamak için verim (Surrogate) standardı kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminden önce tüm örnekler 4 mg/L konsantrasyonunda naftelen-d8, asenaften-d10, fenantren-d10, krizen-d12 ve perilen-d12'den oluşan surrogate standardı (Dr. Ehrenstorfer) ilave edilmiştir.

Surrogate türüne göre verimleri hesaplanan PAH türleri; naftelen-d8 (NaP, Ace'nin standardı), asenaften-d10 (Act, Fln'nin standardı), fenantren-d10 (Phe, Ant, Fl, Pyr ve BaA'nın standardı), krizen-d12 (Chr, BbF, BkF ve BaP'nin standardı) ve perilen-d12 (InP, DahA ve BghiP'nin standardı) olarak sıralanabilir.

Bazı çalışma gruplarında, NaP, Ace, Act ve Fln için konsantrasyon değerleri verim değerlerinin çok düşük çıkması sebebiyle (<5%) verilememiştir. Diğer türler için verim değerlerinin ise %30 - %120 arasında değiştiği tespit edilmiştir.

3.12.3.3. Hacim düzeltme (internal) standartları

Hacim düzeltme amacıyla, kentsel çamur, otomotiv ve gıda çamuru örnekleriyle, sediment örneklerinin her birine GC-MS enjeksiyonundan hemen önce 4 ng/mL Pyrene

d-10 ilave edilmiştir. Bu standart, örnek şişesindeki örnek hacmini doğru bir şekilde belirleyebilmek amacıyla kullanılmıştır.

3.12.3.4.Bulunma sınır değeri

Her örnekte her PAH türüne ait miktar belirlendikten sonra bu değer LOD değeri ile kıyaslanmıştır. Şahitlerde ölçülen PAH miktarının (ng) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile belirlenme sınır değeri hesaplanmıştır (LOD= ortalama + 3 x standart sapma). PAH miktarı LOD değerinden küçük çıktığında veriler ihmal edilmiştir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1.Kentsel Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları

4.1.1.UV ve sıcaklığın kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi

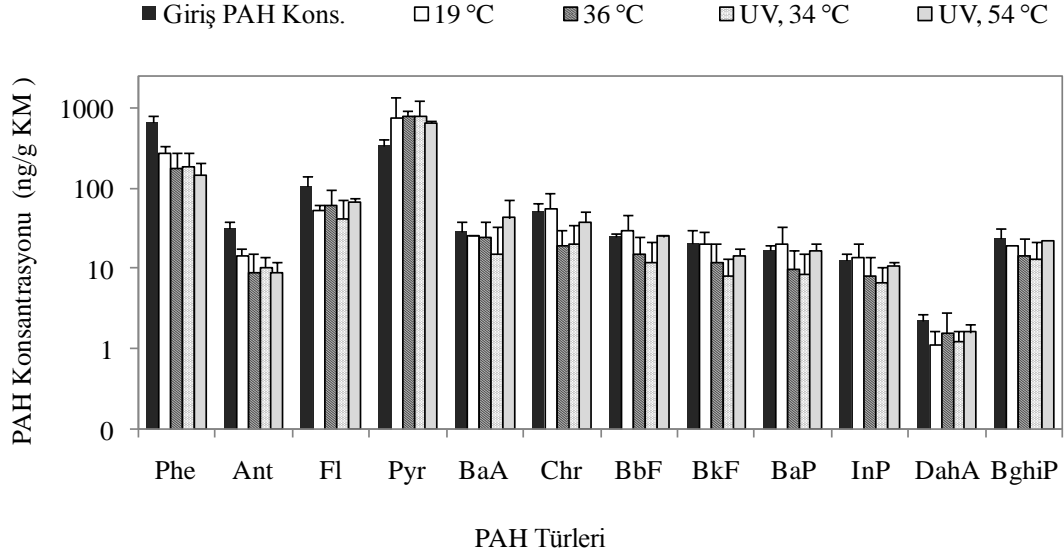
Kentsel atıksu arıtma tesisten alınan çamurda 12 PAH bileşiği için konsantrasyon değerleri ve farklı çalışma koşullarında 24 saat sonunda çamurda kalan PAH konsantrasyonları Şekil 4.1'deki gibidir.

UV ve termostat kapalı konumdayken sıcaklık 19 °C'dir. UV kapalı ve termostat açıkken ise sıcaklık 36 °C'dir. 19 °C'de, 24 saat sonunda çamurdaki toplam PAH miktarı %2, 36 °C'de ise %12 azalmıştır. Deney sonunda çamur katı maddesinin 19 °C'de %52'ye, 36 °C'de %93'e ulaştığı görülmüştür. 24 saat içinde çamur suyunun buharlaşma miktarları kaydedilmiş ve buharlaşma oranı fazla olan örneklerin katı maddesinin de daha yüksek çıktığı tespit edilmiştir. Çamurda kalan PAH konsantrasyonu ile çamur katı maddesi arasında yüksek korelasyon ($r^2=0,924$, $p<0.01$) bulunduğu görülmüştür.

Deney 2'de çamurdaki 3 halkalı türlerin miktarı %69 azalırken 4-6 halkalı türlerde %0 ile %62 arasında azalma olmuştur. 4-6 halkalı türlerin ortalama uzaklaşma oranı %12'dir. Sıcaklığın 19 °C'den 36 °C'ye yükselmesiyle 3 halkalı hafif türlerin (Phe, Ant) çamurdan uzaklaşma oranının %56'dan %69'ye çıktığı görülmüştür. 4-6 halkalı türlerin ortalama uzaklaşma oranı ise %5'ten %12'ye yükselmiştir. 19 °C ve 36 °C'deki çalışmalarda, PAH'ların giderimi için herhangi bir kimyasal katkı kullanılmamış veya UV uygulaması yapılmamıştır. Buradaki tek değişken sıcaklıktır. Bu nedenle, sıcaklığın 19 °C'den 36 °C'ye yükselmesiyle çamurdaki PAH miktarındaki azalmanın buharlaşma mekanizması gereğince gerçekleştiği tahmin edilmektedir.

UV uygulanmadığında, 3 halkalı hafif türlerin (Phe, Ant) çamurdaki miktarının sıcaklığın 19 °C'den 36 °C'ye yükselmesiyle 194,14 ng/g KM'ye düştüğü görülmüştür. Ağır türlerin uzaklaşma oranının sıcaklıkla daha az artış gösterdiği tespit edilmiştir. UV uygulandığında ise sıcaklığın 34 °C'den 54 °C'ye yükselmesiyle 3 halkalı türlerin çamurdaki miktarı 155,82 ng/g KM'ye kadar düşmüştür. Çamurdaki 4-6 halkalı PAH

türlerinin konsantrasyonunda azalma tespit edilmemiştir. Hafif PAH bileşiklerinin uçuculuğu ağır türlerden daha fazladır (Wang ve ark. 2005) ve sıcaklığın yükselmesiyle bileşiklerin buharlaşması artmaktadır. Beklendiği gibi hafif PAH türlerinin sıcaklık artışıyla çamurdan giderildiği tespit edilmiştir.



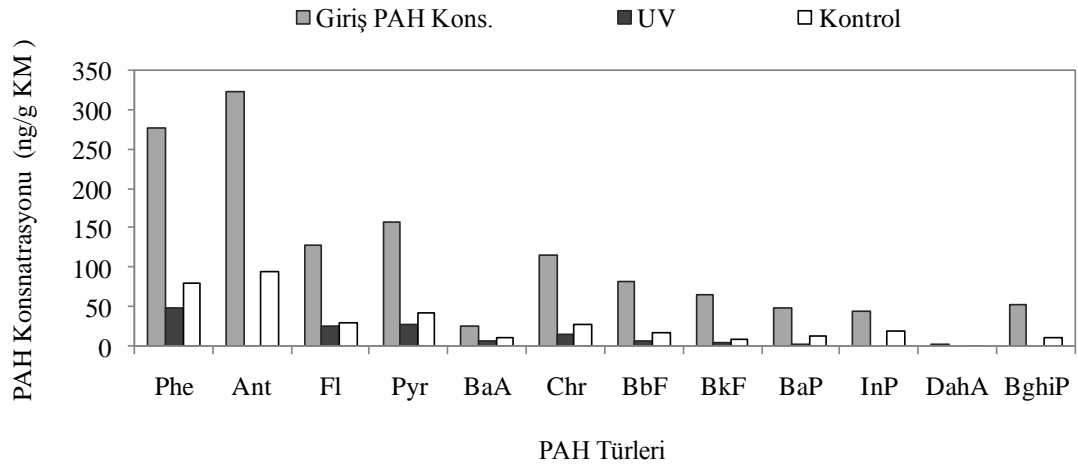
Şekil 4.1. Çamurdaki PAH'ların giderimine UV ve sıcaklığın etkisi

UV açık ve termostat kapalıyken sıcaklık 34 °C'dir. Bu durumda çamurdaki toplam PAH seviyesi giriş değerinin %15 altına düşmüştür. UV ve termostatın açık olması durumundaysa düzenek içi sıcaklığı 54 °C'ye yükselmiştir. Bu şartlarda toplam PAH miktarındaki azalma %21'dir. Sıcaklık artışıyla, çamurda kalan toplam PAH miktarının daha az olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun hafif türlerin (3 halkalı), sıcaklığın yükselmesiyle daha fazla giderilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çalışmada kullanılan çamur, şartlandırma işleminden sonra tesisten alınmış ve UV uygulamasına tabi tutulmuştur. Dursun ve Dentel (2009) arıtma çamurlarına uygulanan şartlandırma işlemi sonrasında çamurun jel yapısı kazandığını ortaya koymuşlardır. Jel modeli çamurun şartlandırılmasını ve susuzlaştırılmasını açıklamada yeni bir yaklaşım getirmektedir (Dursun ve Dentel 2009). Jel modeli çamurdaki kirleticilerin hareketinin açıklanmasında da kullanılabilir. Gerek çamur jel yapısı gerekse şartlandırma ve susuzlaştırma için kullanılan koagülant ve flokulantların oluşturduğu yapı sebebiyle UV ışınlarının çamurdaki PAH'ların gideriminde, sentetik PAH parçalanma çalışmaları ve

diğer matrislerdeki (sıvı, toprak) PAH giderim çalışmalarındaki kadar başarılı olamadığı görülmüştür. Bunun yanında, uygulanan UV şiddetinin artırılmasının PAH'ların çamurdan giderimini kolaylaştıracağı tahmin edilmektedir. Literatürdeki araştırmalar ışık şiddetindeki artışın PAH'ların parçalanmasını arttırdığını göstermiştir (Quan ve ark. 2005, Kwon ve ark. 2009). Çamura göre nispeten temiz bir matris olan toprakta 15 cm mesafeden uygulanan 1 mW/cm²'lik UV şiddetinin PAH'ların parçalanmasında başarılı olduğu görülmüştür (Zhang ve ark. 2008).

34 °C'deki UV uygulamasıyla eş zamanlı olarak gerçekleştirilen kontrol çalışması ile UV ve diğer mekanizmalar gereğince çamurdan giderilen PAH miktarlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Şekil 4.2'de UV'ye maruz kalan ve UV uygulanmayan kontrol örneklerinin 24 saat sonundaki PAH konsantrasyonları görülmektedir. Buna göre, tüm türlerde her iki durumda da giderimin gerçekleştiği görülmüştür. Beklenildiği üzere UV uygulanan örneklerde kalan PAH miktarının daha az olduğu tespit edilmiştir. UV uygulanmayan örneklerde sıcaklığın etkisiyle PAH'ların buharlaşarak çamurdan giderildiği sonucuna varılmıştır. Bu iki grup örnekten yola çıkılarak sadece UV ışınlarının etkisiyle giderilen % PAH miktarı hesaplanarak elde edilen değerler Şekil 4.3 'te verilmiştir.

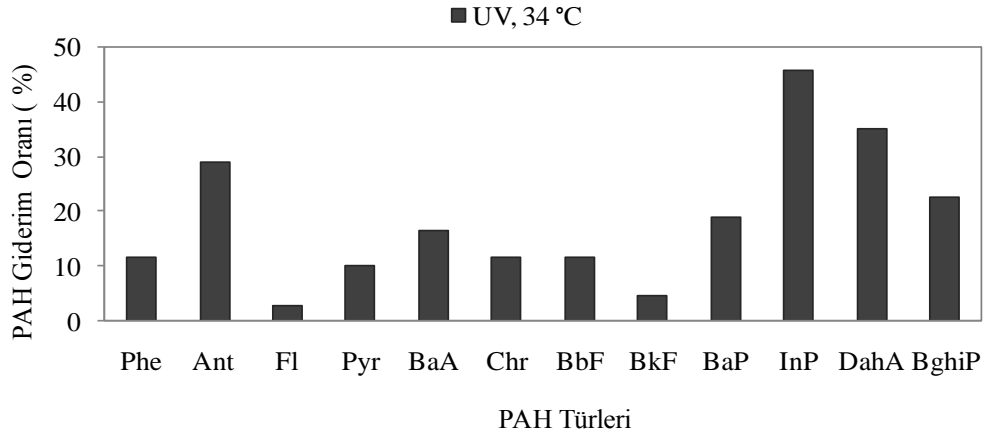


Şekil 4.2. UV ve kontrol uygulaması sonrasında çamurdaki PAH konsantrasyonları

UV uygulamasında elde edilen giderim değerlerinden kontrol çalışmasında elde edilen giderimleri çıkarmak suretiyle bu değerler elde edilmiş ve Şekil 4.3'te gösterilmiştir.

UV'nin hafif PAH türlerinden ziyade InP, DahA, BghiP gibi ağır türlerin foto-

parçalanmasında etkili olduğu görülmüştür. Çeşitli araştırmacılar (Guieysse ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008) katı matrikslerde, ağır PAH türlerinin (5-6 halkalı) UV ışığını hafif türlerden daha kolay absorbe edebilmeleri sebebiyle daha fazla foto-parçalanmaya uğradığını belirtmektedirler. Sıvı matrikslerde ise önce hafif türler (3 halkalı) parçalanırlar (Kwon ve ark. 2009). Bu çalışma bulguları da literatür verilerini doğrulamaktadır.

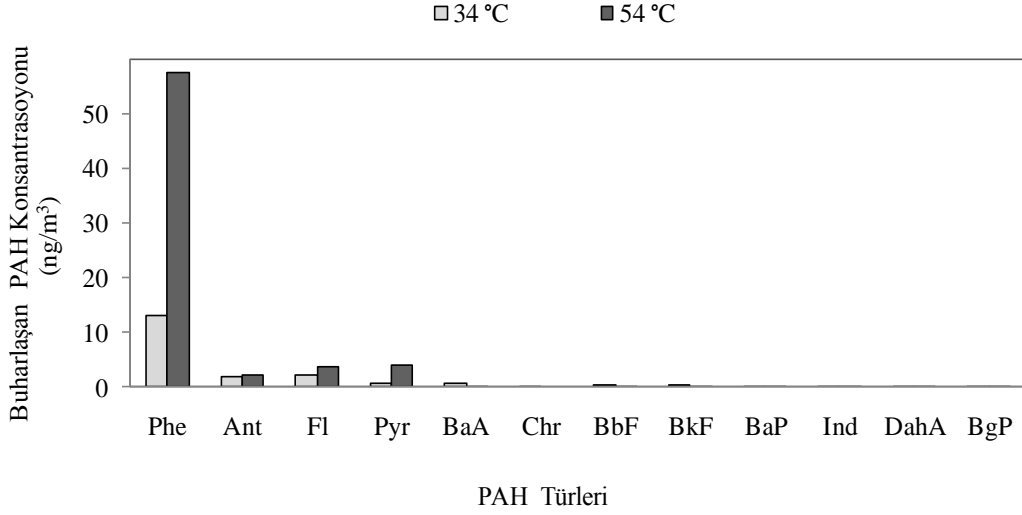


Şekil 4.3. UV etkisiyle çamurdan giderilen PAH %'leri

UV açıkken düzenek içindeki sıcaklığın 34 °C'den 54 °C'ye yükselmesiyle 5 ve 6 halkalı türlerin gideriminin sıcaklıkla doğru orantılı olarak artmadığı tespit edilmiştir. Sıcaklığın 54 °C'ye ulaşmasıyla çamur üst yüzeyinde kabuksu, sert bir yapının oluştuğu gözlemlenmiştir. Çamur kurutma uygulamalarında, bu kabuksu yapının buharlaşmayı engellediği ve bu nedenle problem teşkil ettiği bilinmektedir (Qasım 1999). Bu yapının, PAH'ların çamurdan atmosfere geçişini sınırlayıcı bir tabaka görevi görerek 5-6 halkalı bileşiklerin katı matriksten uzaklaşmasını zorlaştırdığı düşünülmektedir. Hafif türlerin (3 halkalı) yüksek uçuculuk özellikleri sayesinde kabuksu yapı oluşmadan buharlaşabildikleri tahmin edilmektedir.

UV uygulaması sonrasında iç ortam havasında Phe, Ant, Fl ve Pyr türleri tespit edilmiştir (Şekil 4.4). 3 halkalı hafif PAH türlerinin (Phe, Ant) çamurdan buharlaşarak iç ortam havasına geçtiği ve 5-6 halkalı ağır türlerin foto-parçalanmayla 3-4 halkalı hafif türlere (Phe, Ant, Fl, Pyr, BaA vb.) dönüştüğü ve daha sonra buharlaştığı sonucuna varılmıştır. Sıcaklığın 34 °C'den 54 °C'ye yükselmesiyle Phe'nin iç ortam havasındaki

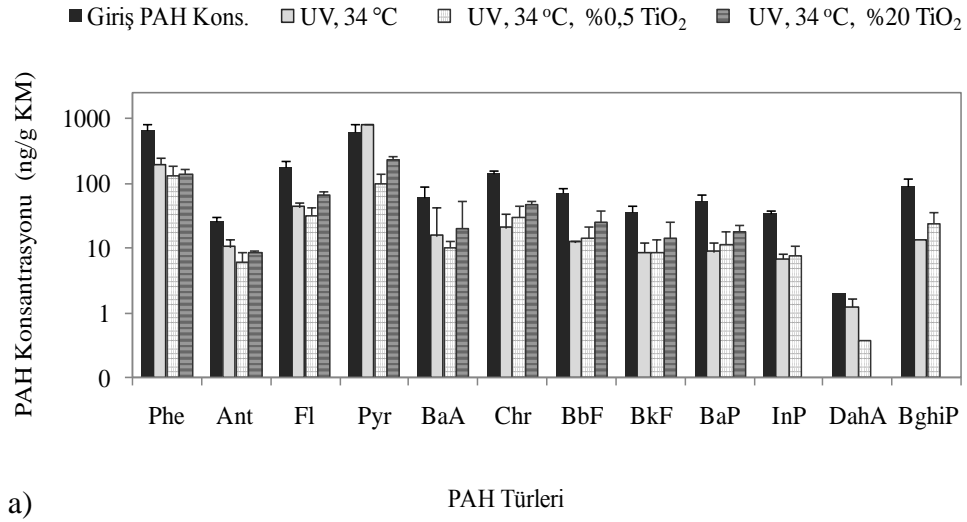
konsantrasyonunun yaklaşık %300 dolaylarında arttığı tespit edilmiştir. Bu durum sıcaklık artışına bağlı olarak buharlaşmanın da artmasıyla ilişkilendirilmiştir.



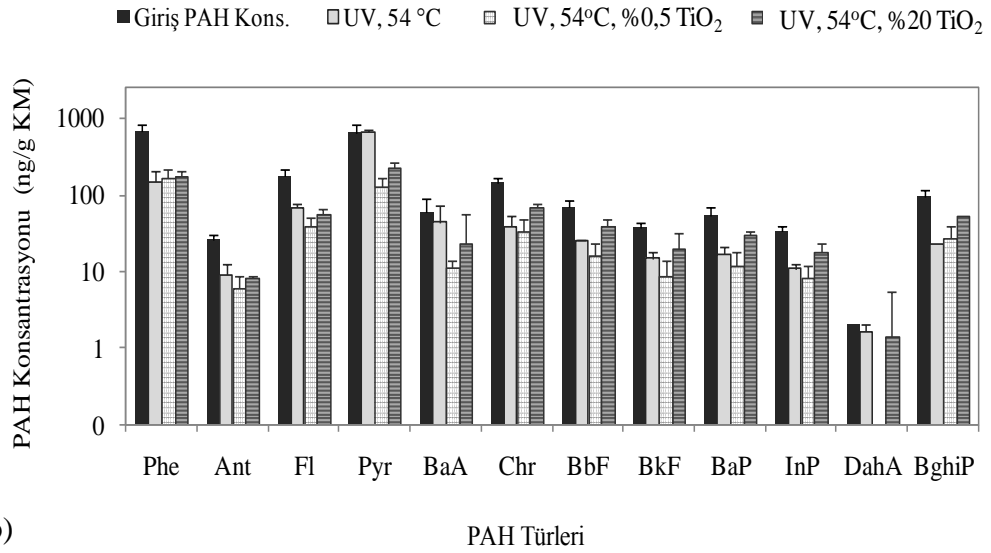
Şekil 4.4.UV uygulaması sonrasında iç ortam havasındaki PAH konsantrasyonları

4.1.2. TiO₂'in kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi

UV uygulamalarında foto-katalizör olarak TiO₂ kullanılan çamurlarda PAH konsantrasyonlarındaki değişim Şekil 4.5'te görülmektedir. 34 °C'de toplam PAH konsantrasyonlarındaki azalma %0,5 ve %20 TiO₂ için sırasıyla %71 ve %57 iken 54 °C'de bu değerler %77 ve %63'e ulaşmıştır. Sıcaklık artışının reaksiyon hızını arttırdığı gözönünde bulundurulduğunda (Cebe, 1995) PAH'ların foto-parçalanma oranında da artış olması makul bir sonuçtur.



a)



b)

Şekil 4.5. UV ve UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında çamurdaki PAH konsantrasyonları
a) 34 °C b) 54 °C

Titanyum dioksit (TiO₂), dalga boyu 387,5 nm'den kısa olan ışınları absorbladığında negatif yüklü elektronlar ile pozitif yüklü hücreler çiftinin (elektronlar (e⁻) ve hücreler (h⁺)) oluştuğu bilinmektedir (Fujishima ve ark. 1999). Pozitif boşluklar aracılığıyla su molekülünden OH[•] oluşturulur (Dhol 2005, Quan ve ark. 2005, Kawahara ve ark. 1995). Hidroksil OH[•] radikalleri de organik bileşikleri parçalamaktadır (Quan ve ark. 2005). Bu çalışmada kullanılan kentsel çamurun nem içeriği %75'tir. Çamurdaki su moleküllerinin, TiO₂ varlığında UV ışınlarının etkisiyle oluşan pozitif hücre tarafından

oksitlenip OH[•] radikalini oluşturmuş olabileceği düşünülmektedir. Ayrıca çamur yüzeyinde atmosferden adsorblanan O₂ ile iletim bandındaki elektronlar arasındaki reaksiyonlarla O₂^{•-} radikali oluşmuş olabilir (Quan ve ark. 2005). Reaksiyona girme isteği fazla olan bu radikallerin çamurdaki PAH bileşiklerini parçalamış olduğu tahmin edilmektedir.

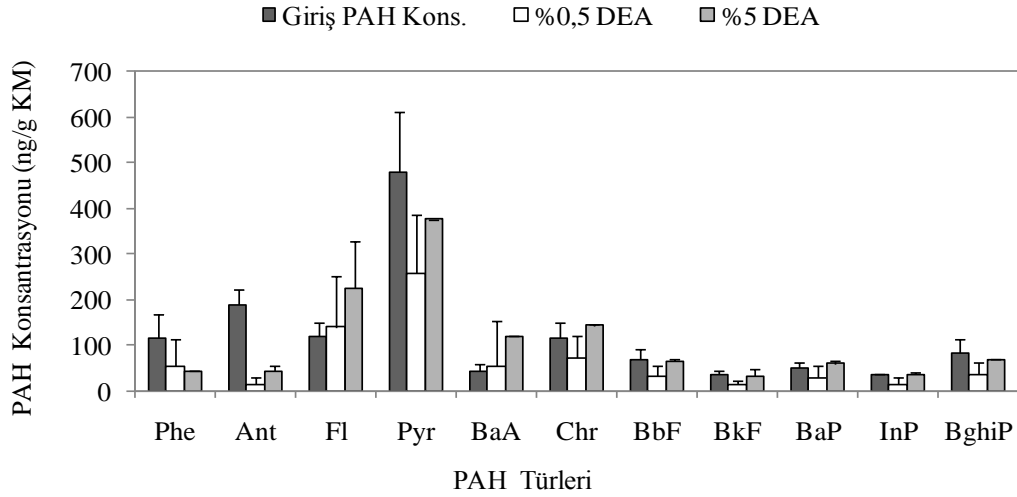
UV uygulamalarında, organik bileşiklerin parçalanması için gerekli katalizör yüzey alanının sağlanması önemli bir husustur (Zhang ve ark. 2008). Toprak örnekleriyle yapılan UV uygulamalarında, TiO₂ kullanımıyla %50'nin üzerinde PAH (Zhang ve ark. 2008) ve pestisit giderimi sağlanmıştır (Quan ve ark. 2005, Higarashi ve Jardim 2002). Bu çalışmada da, %0,5 TiO₂ kullanıldığında çamurdaki toplam PAH miktarında %77 seviyelerinde bir azalma sağlanmıştır. Buna dayanılarak, ağırlıkça %0,5 TiO₂ kullanımıyla, parçalanma için gerekli yüzey alanının sağlanabildiği ifade edilebilir. 50 m²/g yüzey alanına sahip olan TiO₂, ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürmüş ve ürettiği OH[•] radikalleri sayesinde organiklerin parçalanmasını sağlamıştır.

34 °C'deki ve 54 °C'deki uygulamalarda, TiO₂ dozunun %0,5'ten %20'ye yükselmesinin TiO₂'in katalizleme etkisini azalttığı tespit edilmiştir. Bu durumun, TiO₂ kütlesinin artışının UV ışınlarının saçılmasına ve ışığın reaksiyon ortamı tarafından absorpsiyonunun azalmasına sebep olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. TiO₂'in spesifik yüzey alanının yüksek olması katalizör yüzeyindeki aktif merkezlerin sayısının ve buna bağlı olarak katalizörün aktivitesinin de yüksek olması anlamına gelmektedir (Cebe 1995). Bununla birlikte doz aşımalarında ters etkilerinin de görülmesi muhtemeldir. Nitekim, Karaca ve Taşdemir (2011) kentsel çamurlardaki UV uygulamasında DEA dozunun %0,5'ten %5'e yükselmesinin PAH giderimini olumsuz etkilediğini tespit etmiştir (Karaca ve Taşdemir 2011). Zhang ve ark. (2008) tarafından yapılan çalışmada TiO₂'in artan dozlardaki kullanımlarının, ışığın saçılmasına sebep olduğu ifade edilmiş ve TiO₂'in %0,5'ten %3'e çıkışıyla dahi bu etkinin meydana geldiği vurgulanmıştır (Zhang ve ark. 2008). Benzer şekilde Dong ve ark. (2010), TiO₂ dozunun %2'den %4'lere yükselmesiyle PAH giderim oranlarının azaldığını tespit etmiş ve bu durumun fazla miktardaki TiO₂'in UV ışınlarının katı matrikse nüfuzunu azaltmasıyla ilişkili olduğunu belirtmiştir (Dong ve ark 2010). Bunların yanısıra,

katalizörlerin belli bir dozdan sonra reaksiyonları katalizleme etkisini kaybettiği bilinmektedir (Cebe 1995). Bu çalışmada da, katalizör yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünlerinin reaktantla rekabete girerek katalizörün kapiler gözeneklerine difüze olması ve etkinliğini kaybetmiş olması söz konusu olabilir.

4.1.3.DEA'nin kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi

Çamur kuru ağırlığının %0,5'i ve %5'i kadar DEA kentsel çamura ilave edilmiştir. Çamur örnekleri sırasıyla, ortalama 38 °C ve 53 °C sıcaklıktaki düzenekte 24 saat UV-C ışınlarına maruz bırakılmıştır. Örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de verildiği gibidir.



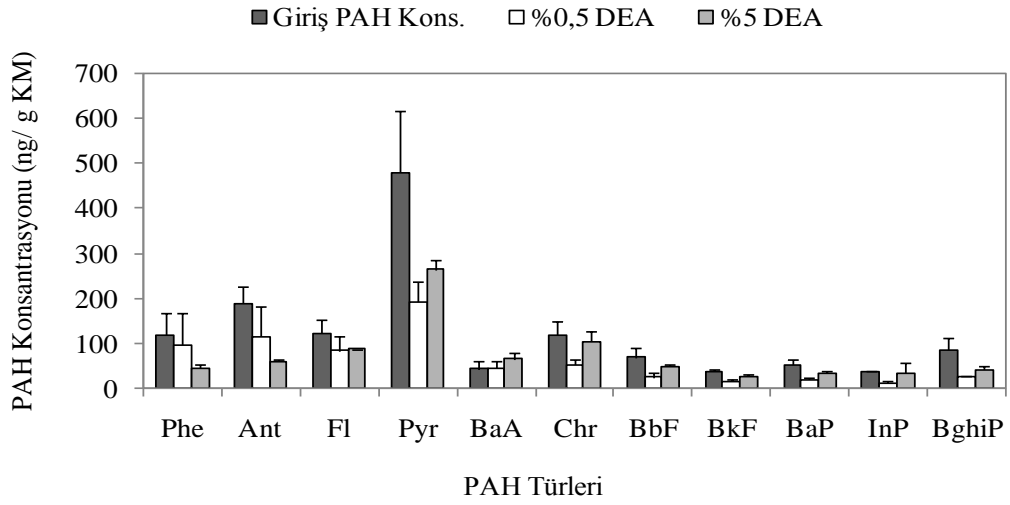
Şekil 4.6. UV-DEA uygulamalarında çamurdaki PAH konsantrasyonları (38 °C)

UV lambaları açıkken termostat kapatıldığında düzenek içindeki ortalama sıcaklık değeri $38 \pm 3,6$ °C olarak ölçülmüştür. Bu durumda her bir çamur için belirlenen katı madde miktarları %96 (%0,5 DEA) ve %85 (%5 DEA) olarak tespit edilmiştir. %0,5 ve %5 DEA kullanımıyla ortalama olarak sırasıyla yaklaşık %46 ve %10 oranlarında PAH çamurdan giderilmiştir. DEA dozundaki artışın PAH giderimini azalttığı görülmüştür. Benzer şekilde Lin ve ark. (2004), DEA dozundaki %5'lik artışın 24 saat sonunda transformer yağındaki PCB giderimini olumsuz etkilediğini ortaya koymuştur. Ancak 30. saatten sonra DEA dozundaki artışın PCB giderimindeki olumsuz etkisi ortadan kalkmış hatta 60. saatte %10 DEA ile %5 DEA kullanımına nazaran daha fazla PCB'in

yağdan giderildiği görülmüştür. Katalizörlerin belli bir doza kadar reaksiyonları katalize ettiği ve bir noktadan sonra etkinliğinin azaldığı hatta ortadan kalktığı bilinmektedir. Burada da DEA dozunun %0,5'ten %5'e çıkmasıyla PAH gideriminin azalmasının katalizör etkinliğinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Çamurdaki Fl konsantrasyonunun UV uygulaması sonunda DEA dozuna bağlı olarak arttığı tespit edilmiştir. 38 °C'de, 24 saatlik parçalanma sürecinde 5-6 halkalı ağır PAH türlerinin 4 halkalı tür olan Fl'ye dönüşmüş olabileceği tahmin edilmektedir. Foto-parçalanma sürecinde organik maddeler daha hafif olan türlere dönüşerek konsantrasyon artışına sebep olabilmektedir (Guieysse ve ark. 2004, Dhol 2005, Ireland ve ark. 1995). Guieysse ve ark. (2004) tarafından yapılan bir çalışmada toprak ekstraktlarında, UV ile parçalanma sonucunda BaP'nin BaA'e dönüşmüş olabileceği belirtilmiştir. Benzer şekilde, Ireland ve ark. (1995) tarafından Fl konsantrasyonunun UV uygulaması sonrası giriş değerinin üzerine çıktığı tespit edilmiştir. 53 °C'de DEA kullanımı durumunda benzer bir artış görülmemiştir. Fl'nin, sıcaklığın 53 °C'ye yükselmesiyle çamurdan buharlaştığı ve bu nedenle çamurda kalan miktarın girişteki miktardan düşük olduğu belirlenmiştir.

38 °C'deki PAH giderim uygulamalarında, çamura %0,5 DEA ilavesiyle 3-4 halkalı türler %44, 5-6 halkalı bileşikler ise %55 oranında giderilebilmiştir. UV ışınlarının katı matrikslerde 5-6 halkalı PAH bileşiklerine 3-4 halkalı türlerden daha fazla nüfuz ettiği bilinmektedir (Guieysse ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008). DEA'nin UV'nin etki ettiği grup olan ağır bileşikler üzerinde etkili olması beklenmektedir. Elde edilen sonuçlar, UV uygulaması sırasında DEA kullanımıyla ağır türlerin daha fazla giderildiğini göstermiştir. %5 DEA kullanımında ise giderim oranları 3-4 halkalılarda %11, 5-6 halkalılarda ise %4 olarak tespit edilmiştir. DEA dozundaki artışın özellikle ağır PAH bileşiklerinin giderimini azalttığı sonucuna varılmıştır.



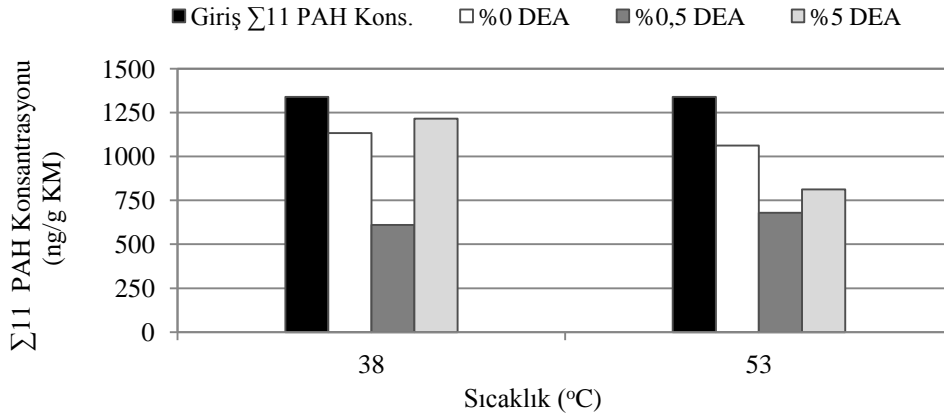
Şekil 4.7. UV-DEA uygulamalarında çamurdaki PAH konsantrasyonları (53 °C)

UV lambaları ve termostat açıkken ortalama sıcaklık 53 °C±5'ye ulaşmıştır. Bu durumda, çamur kuru miktarları %21'den %97'ye (%0,5 DEA) ve %21'den %90'a (%5 DEA) değişmiştir. %0,5 ve %5 oranında DEA kullanımıyla çamurdaki toplam PAH konsantrasyonlarının sırasıyla %51 ve %37 azaldığı tespit edilmiştir. 53 °C'de çamurdan giderilen PAH miktarlarının 38 °C'dekinden daha yüksek olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışıyla PAH'ların buharlaşmasının artmasının buna sebep olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, sıcaklık artışıyla PAH'ların foto-parçalanma hızının artmış olabileceği düşünülmektedir (Zhang ve ark. 2010). Kimyasal reaksiyon hızları sıcaklığın yükselmesiyle artış göstermektedir. Bir çeşit kimyasal reaksiyon olan foto-parçalanma reaksiyonlarının da sıcaklık artışıyla hızlanması beklenir. Nitekim, Zhang ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın yükselmesiyle Py'nin giderim oranının arttığı görülmüş ve bu durum yüksek sıcaklıkta foto-kimyasal reaksiyon hızının artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Her iki DEA dozunda da BaA konsantrasyonunun 24 saat sonunda giriş değerinin üzerine çıktığı görülmüştür. Bu durumun foto-parçalanma sonucunda meydana gelmesi muhtemel tür dönüşümlerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir (Guieysse ve ark. 2004). Guieysse ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada toprak ekstraktlarında, UV ile parçalanma sonucunda Bap'nin BaA'ne ve Pyr'e dönüştüğünü ve bu nedenle zaman içinde BaA ve Pyr konsantrasyonlarında artış olduğu görülmüştür.

53 °C'deki UV uygulama sonuçları değerlendirildiğinde; çamur kuru ağırlığının %0,5'i kadar DEA kullanımının çamurdaki PAH'ların UV teknolojisiyle giderilmesinde %5 DEA'den daha etkili olduğu görülmüştür.

Toplam PAH konsantrasyonundaki değişim açısından DEA'nin etkisi değerlendirildiğinde, çamur kuru ağırlığının %0,5'i kadar DEA kullanımıyla Σ_{11} PAH giderim veriminin en yüksek değere (yaklaşık %50) ulaştığı görülmüştür (Şekil 4.8). DEA dozunun %5'e çıkmasıyla toplam PAH gideriminin artması beklenirken azaldığı görülmüş ve bu durumun önceki paragraflarda da anlatıldığı üzere katalizörlerin/sensitizörlerin belli bir doza kadar etkili olmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.



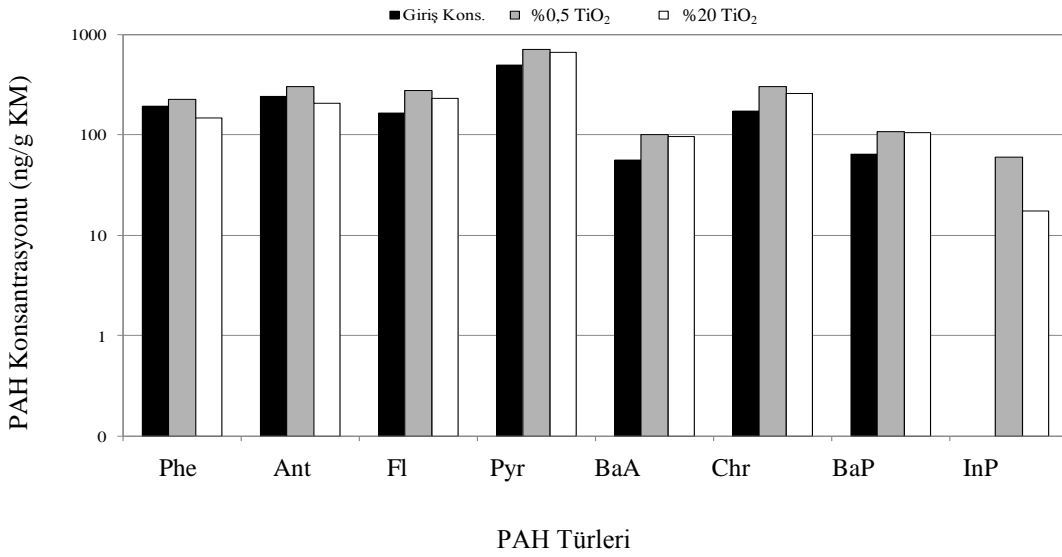
Şekil 4.8. DEA kullanımıyla kentsel çamurdaki PAH konsantrasyonunun değişimi

4.1.4. Açık hava uygulamalarıyla kentsel çamurdaki PAH'ların giderilmesi

4.1.4.1. Açık havadaki TiO₂ uygulamaları

Çamura sırasıyla %0,5 ve %20 oranında TiO₂ eklenerek açık havada yapılan PAH giderim çalışmalarında 24 saat sonunda çamurda kalan PAH konsantrasyonları Şekil 4.9'daki gibidir. Buna göre her iki TiO₂ dozunda da, tüm türlerin konsantrasyonlarında artış olduğu tespit edilmiştir. TiO₂'in 387,5 nm dalga boyundan daha kısa ışınlarla fotokatalitik olarak aktif hale geldiği bilinmektedir (Al-Ekabi ve Seprone 1988). Işık spektrumunda yer alan görünür ışığın dalga boyu aralığı ise yaklaşık olarak 400-800 nm

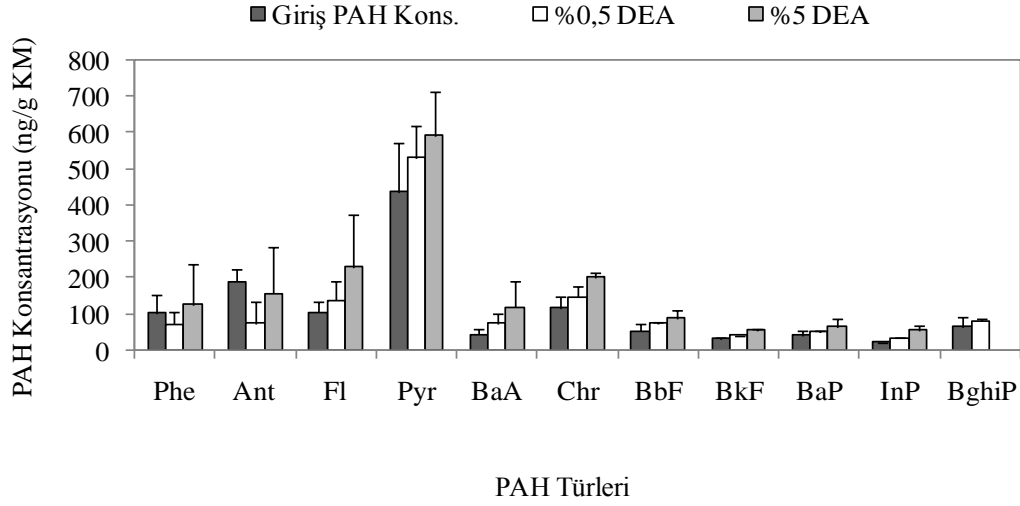
arasında değişmektedir. Güneş ışığından yeryüzüne ulaşan ışınların dalga boyunun ≥ 290 nm olduğu bilinmektedir (Dabrowska ve ark. 2008). Açık havada 24 saat boyunca çamura nüfuz eden ışınların içinde UV ışınları çok az miktardadır. Buna bağlı olarak TiO_2 'in foto-katalizör olarak aktif hale gelemediği ve bu nedenle çamurdaki PAH'ların foto-parçalanmasının gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. 24 saat sonunda çamurdaki PAH konsantrasyonlarının artışı da atmosferdeki PAH'ların çamur yüzeyine çökmesiyle ilişkilendirilmiştir. Karaca ve Taşdemir (2011) tarafından yapılan çalışmada da DEA ilave edilen kentsel çamurların açık havada 24 saat bekletilmesi sonunda çamurdaki PAH miktarlarında artış görülmüş ve bu durumun atmosferik çökmeden kaynaklandığı düşünülmüştür (Karaca ve Taşdemir 2011). Zira, Taşdemir ve Esen (2008) Bursa'da yaptıkları bir çalışmada su yüzeyine $31 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}$ seviyesinde toplam PAH çökmesinin olduğunu belirlemişlerdir. Bu sonuç atmosferden büyük mertebelerde bir PAH taşınımının olduğunu kanıtlamaktadır.



Şekil 4.9. TiO_2 içeren ve açık havada bekletilen çamur örneklerindeki PAH konsantrasyonları

4.1.4.2. Açık havadaki DEA uygulamaları

Kuru ağırlığın %0,5 ve %5'i kadar DEA ilave edilen çamur örnekleri açık havada bekletilmiştir. Başlangıçta ve 24 saat sonunda çamurdaki PAH konsantrasyonları aşağıdaki şekilde (Şekil 4.10) gösterilmiştir.



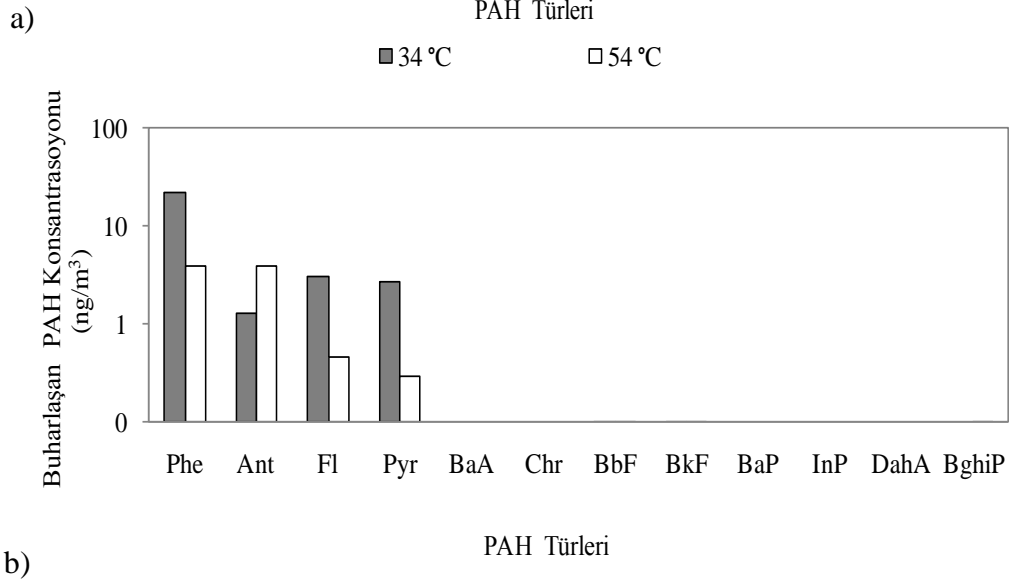
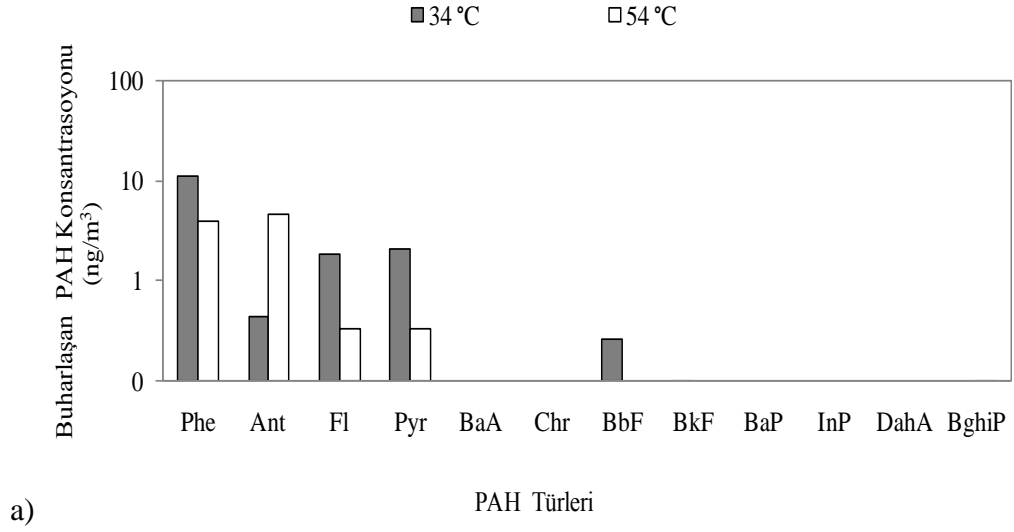
Şekil 4.10. Açık havaya maruz kalan çamur örneklerindeki PAH konsantrasyonları

Açık havada bekletilen çamur örneklerindeki PAH miktarının 24 saat sonunda -%15 ile %175 arasında değişen oranlarda değişim gösterdiği görülmüştür. Sadece Ant türünde bir azalma olduğu diğer PAH bileşiklerinin miktarlarının giriş değerlerinin üzerine çıktığı tespit edilmiştir. Örneklerin başlangıçtaki ve 24 saat sonundaki katı madde oranları sırasıyla %21 ve %38'dir. Açık havada 24 saat sonunda çamurdaki PAH miktarının artmasının havadaki PAH bileşiklerinin çökerek çamura geçmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Zira, Taşdemir ve Esen (2008) Bursa'da yaptıkları bir çalışmada su yüzeyine $31 \mu\text{g}/\text{m}^2\text{-gün}$ seviyesinde toplam PAH çökmesinin olduğunu belirlemişlerdir. Bu sonuç atmosferden büyük mertebelerde bir PAH taşınımının olduğunu kanıtlamaktadır (Taşdemir ve Esen 2008). Suya göre çok daha fazla organik madde içeren çamur iyi bir alıcı ortam vazifesi görmüş olabilmektedir. %0,5 DEA eklenerek hazırlanan örneklerde, 24 saat sonunda çamurdaki Phe ve Ant türlerinin konsantrasyonlarında sırasıyla %28 ve %61 azalma olduğu tespit edilmiştir. Bu iki hafif türün çamurdaki miktarının azalmasının buhar basınçlarına bağlı olarak gerçekleşen buharlaşmadan kaynaklandığı düşünülmektedir.

4.1.5. PAH'ların kentsel çamurdan buharlaşması

4.1.5.1.UV-TiO₂ uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH'lar

%0,5 ve %20 TiO₂ içeren çamurlardaki UV uygulamalarında sıcaklık artışının iç ortam havasındaki PAH miktarını azalttığı tespit edilmiştir. %0,5 TiO₂ çamura ilave edildiğinde 34 °C'de buharlaşan toplam PAH miktarı 15 ng/m³ iken 54 °C'de bu değer 10 ng/m³'tür. Benzer şekilde, %20 TiO₂ uygulamalarında da sıcaklığın artmasıyla buharlaşan PAH miktarının 29 ng/m³'ten 8 ng/m³'e düştüğü görülmüştür. TiO₂, UV ışınlarını absorbladığında OH^{*} radikallerini oluşturarak organik maddelerin parçalanma sürecine katkı koymaktadır (Zhang ve ark. 2008). Bu radikaller PAH bileşikleriyle reaksiyona girerek hidroksil katılması yoluyla farklı bileşiklerin oluşmasına sebep olabilmektedir (Quan ve ark. 2005). TiO₂ ilave edilen örneklerde sıcaklık artışıyla PAH giderim oranlarının artış gösterdiği ve %77'lere ulaştığı tespit edilmiştir. Ancak çamurdan buharlaşan PAH miktarlarının sıcaklık artışıyla ters orantılı olarak değişim gösterdiği görülmüştür. Bu durum, PAH'ların TiO₂ varlığında, UV uygulamalarında olduğu gibi PAH'ların kendi içinde tür dönüşümüne uğramaktan ziyade hidroksilasyon (hidroksil katılımı) reaksiyonlarını gerçekleştirdiğini ve farklı ara türlerin oluştuğunu düşündürmüştür. Aksi takdirde sıcaklığın artmasıyla buharlaşma oranlarının da yükselmesi beklenirdi. Nitekim, UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında çamurda kalan PAH konsantrasyonları değerlendirildiğinde (Şekil 4.11) tür dönüşümü olduğunu gösteren herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bu durumla ilgili açıklamalara kütle dengesi çalışmalarının yer aldığı Bölüm 4.1.7'de detaylı olarak yer verilmiştir.

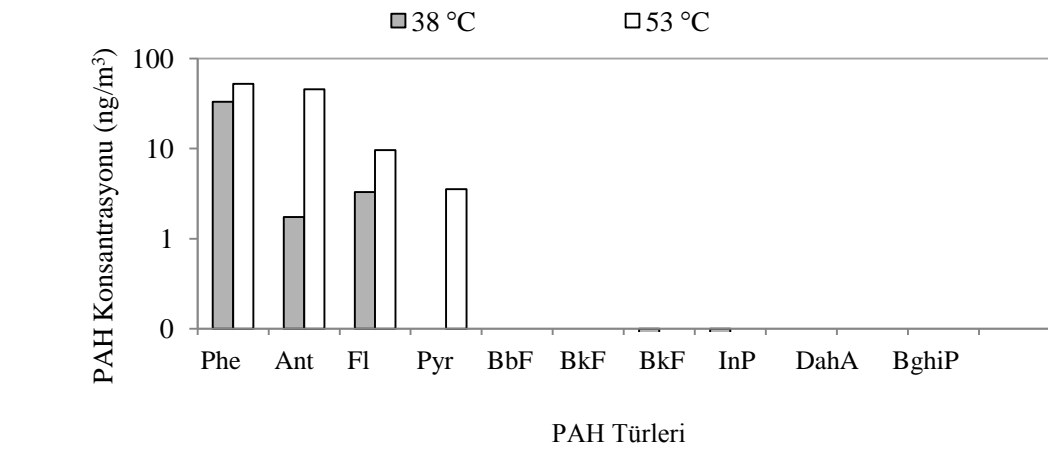
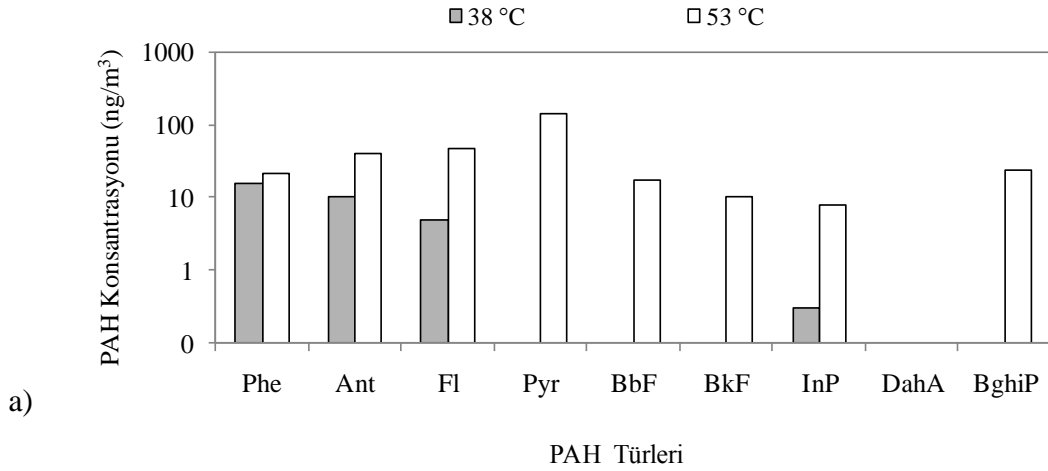


Şekil 4.11. UV-TiO₂ uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH konsantrasyonları
a) %0,5 TiO₂ b) %20 TiO₂

4.1.5.2. UV-DEA uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH'lar

DEA ilave edilen örneklerde 3-4 halkalı PAH türlerinin buharlaşarak iç ortam havasına geçtiği tespit edilmiştir (Şekil 4.12). Hafif türlerin uçuculuğu ağır türlere nazaran daha fazladır (Wang ve ark. 2005). Bu nedenle 3-4 halkalı türlerin daha çok buharlaşması beklenen bir sonuçtur. Şekil 4.12'de %0,5 DEA kullanıldığında 24 saat sonunda çamurdan buharlaşan PAH miktarının sıcaklıkla artış gösterdiği görülmüştür. 38 °C'de 12 ng/m³ konsantrasyonunda PAH buharlaşırken sıcaklığın 53 °C'ye ulaşmasıyla bu

değer 37 ng/m³ 'e yükselmiştir. %5 DEA kullanıldığında çamurdan buharlaşan PAH miktarı 38 °C'de 10 ng/m³ ve 53 °C'de ise 121 ng/m³ olarak ölçülmüştür.



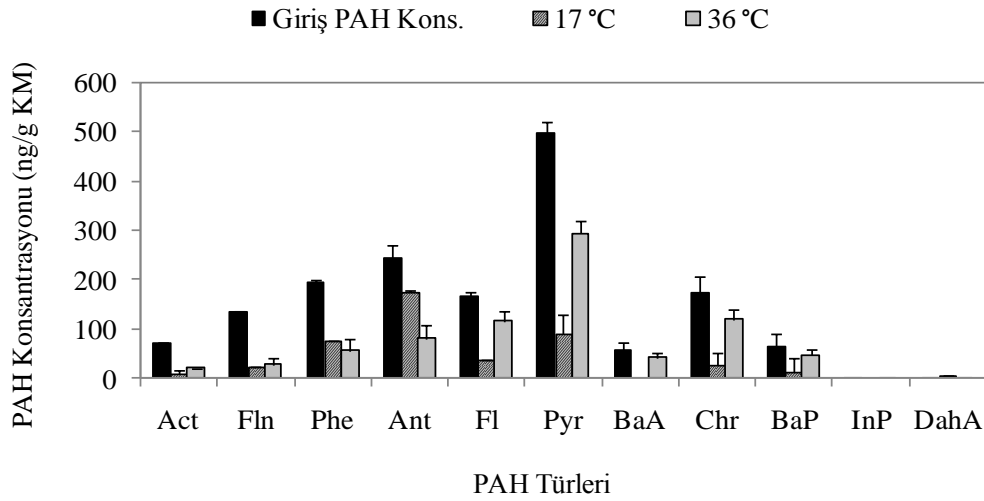
Şekil 4.12. UV-DEA uygulamaları sonunda çamurdan buharlaşan PAH miktarları a) %0,5 DEA b) %5 DEA

4.1.6. Kentsel çamurlardaki PAH'ların gideriminde Fenton ve Fenton benzeri uygulamalar

4.1.6.1. H₂O₂ ile PAH'ların giderimine sıcaklığın etkisi (H₂O₂=4,9 M, FeSO₄= 0)

Çamurun pH'sı H₂SO₄ ile 3'e getirilip 4,9 M H₂O₂ çamura ilave edilerek termostat ayarı yapıldıktan sonra örnekler düzeneğe yerleştirilmiştir. 24 saat sonunda çamurda kalan PAH konsantrasyonları Şekil 4.13'teki gibidir. UV ve termostat kapalıyken ortalama sıcaklık 17±2 °C olup çamurda kalan toplam PAH miktarı 461 ng/g KM'dir. Termostat

açıkken sıcaklık $36 \pm 2,5$ °C'ye yükselmekte ve toplam 1016 ng/g KM PAH çamurda bulunmaktadır. Diğer bir deyişle 17 °C ve 36 °C'de sırasıyla %71 ve %37 oranında PAH'ın çamurdan giderildiği tespit edilmiştir. Sıcaklıkla toplam PAH giderimi arasında ters ilişki olduğu görülmüştür. Katı matrikslerde 10-30 °C aralığında sıcaklık artışının PAH'ların foto-parçalanma oranlarını arttırdığı bilinmektedir (Zhang ve ark. 2010, Maliszewzka-Kordybach 1993). Momanni (2003) tarafından yapılan Fenton çalışmasında, sıcaklığın 5 °C'den 20 °C'ye çıkmasıyla organik kirleticilerin daha fazla giderildiği tespit edilmiştir. Ancak sıcaklığın 40 °C'lere ulaşmasıyla Fenton veriminin azalması beklenmektedir (Momanni 2003, Rivas ve ark. 2001). Bu çalışmada da anlık sıcaklık değerlerinin 40 °C'ye ulaşmasıyla H_2O_2 'nin muhtemel parçalanmasına bağlı olarak PAH gideriminin azaldığı sonucuna varılmıştır. 4-6 halkalı türler düşük sıcaklıkta, 3 halkalı türler ise yüksek sıcaklıkta çamurdan daha kolay uzaklaşmıştır. Hafif türlerin buharlaştıkları, yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların düşük sıcaklıkta H_2O_2 ve çamurdaki demir varlığında parçalandıkları tespit edilmiştir.



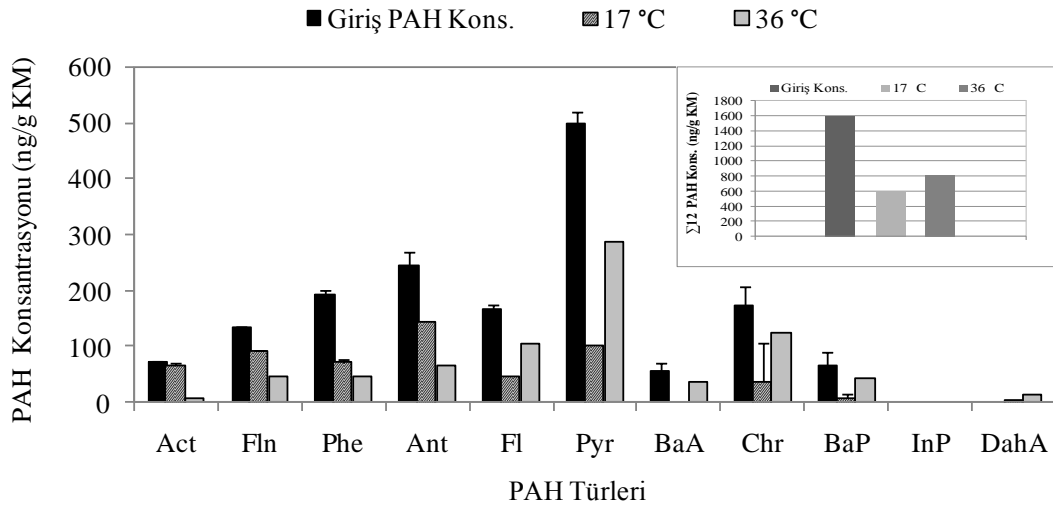
Şekil 4.13. H_2O_2 ile PAH'ların giderimine sıcaklığın etkisi (pH=3, $H_2O_2=4,9M$, $FeSO_4= 0M$)

4.1.6.2. Fenton uygulamasında sıcaklığın PAH'ların giderimine etkisi ($H_2O_2/FeSO_4=10$)

H_2SO_4 ile pH 3'e getirilip $H_2O_2/FeSO_4$ oranı 10 olacak şekilde sırasıyla $FeSO_4$ ve H_2O_2 çamura dozlandıktan sonra örnekler düzeneğe yerleştirilerek sıcaklık ayarları yapılmış ve 24 saat sonunda çamurda kalan PAH konsantrasyonları belirlenmiştir (Şekil 4.14).

Termostat kapalıyken düzenek içindeki ortalama sıcaklık 17 ± 2 °C olup 24 saat sonunda çamurdaki toplam PAH konsantrasyonu 1600 ng/g KM'den 579 ng/g KM'ye düşerek %63 oranında giderilmiştir. Termostat açık konumdayken ortalama sıcaklık 36 °C olarak ölçülmüştür. Çamurda kalan toplam PAH konsantrasyonu ise 867 ng/g KM olup giderim verimi %45'tir. Sıcaklığın artması Fenton-Benzeri uygulamasında olduğu gibi Fenton prosesini de olumsuz etkilemiştir. Düzenek içindeki 24 saatlik ortalama sıcaklık 36 °C olmasına rağmen anlık sıcaklıkların 40 °C'yi geçtiği zamanlar olmuştur. Örneğin, 5. saat sonunda sıcaklık 40 °C'ye ulaştığında ortamdaki H₂O₂'nin parçalanmaya başlamasıyla etkinliğinin azaldığı düşünülmüştür (Rivas ve ark. 2001).

3 halkalı türler yüksek sıcaklıklarda çamurdan daha fazla uzaklaşmıştır. Bu bileşiklerin sıcaklık artışına bağlı olarak yüksek buhar basınçları sebebiyle buharlaştığı tespit edilmiştir (WHO 1998). 3 halkalı hafif türlerin ağır türlere nazaran ortalama %90 daha fazla buharlaştığı görülmüştür. 4 halkalı türler ise sıcaklığın yükselmesiyle çamurdan daha az buharlaşmıştır. Bu durumda, çamur yüzeyinde oluşan kabuksu yapının engelleyici etkisinin de rol oynadığı tahmin edilmektedir.



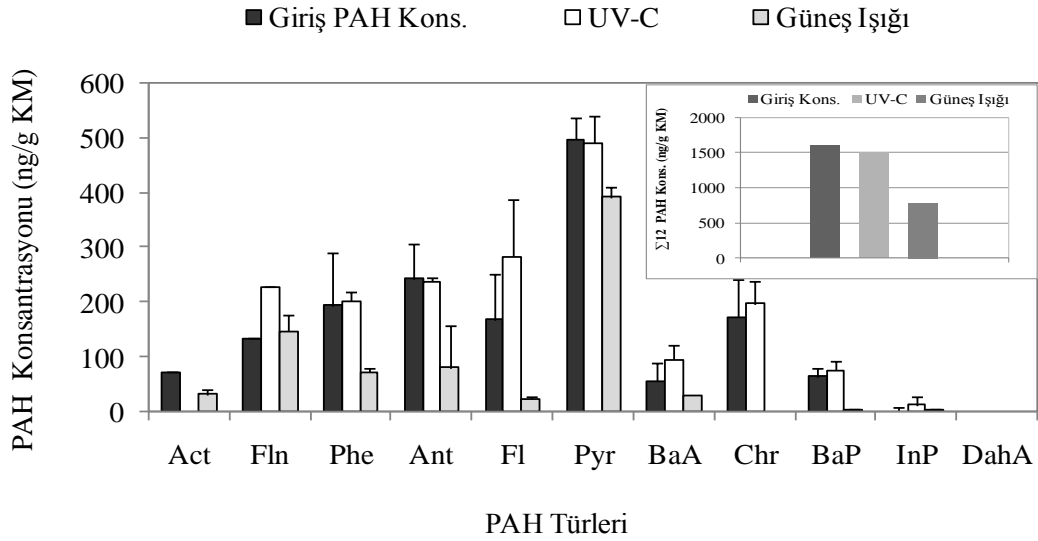
Şekil 4.14. Fenton uygulamalarında sıcaklığın çamurdaki PAH'ların giderimine etkisi (pH=3, H₂O₂/FeSO₄=10)

4.1.6.3. Açık hava koşullarının (güneş ışığının) ve UV-C'nin PAH'ların giderimine etkisi

Açık hava koşullarına maruz kalan çamurlarda 24 saat sonunda toplam PAH miktarında %60 azalma sağlanmıştır. Düzenekte, UV-C ışınları ($\lambda=200-280$ nm) varlığında gerçekleştirilen Foto-Fenton uygulamalarında ise PAH giderimi sağlanamamıştır (Şekil 4.15). Toprak, sediment gibi katı matrikslerde UV-A dalga boylarındaki ($\lambda=320-380$ nm) ışınların organik maddeleri oksitleme gücünün yüksek olduğu bilinmektedir (Tokumura ve ark. 2007, Silva ve ark. 2009). Chu ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada, farklı endüstriyel atıksularda UV-C ışınları kullanılarak gerçekleştirilen Foto-Fenton uygulamalarında diklora fenol, meti parathion gibi kirleticilerin giderim oranlarının yüksek olduğu tespit edilmiştir (Chu ve ark. 2005). Literatürdeki veriler ışığında, atık matriks tipinin ve karakterizasyonunun Foto-Fenton uygulamalarında kullanılacak olan dalga boyunun belirlenmesi için önem taşıdığı ve kentsel çamurlardaki Foto-Fenton uygulamalarında UV-C ışınlarının kullanımının etkili olmadığı sonucuna varılmıştır.

Foto-Fenton uygulamalarında $Fe^{+3}(OH)^{+2}$ kompleksinin radyolojik bozunmasıyla daha fazla OH⁻ radikalinin üretilmesi sağlanmaktadır. Sunulan çalışmada da 254 nm dalga boylu UV-C ışınlarının demir komplekslerinin bozunmasında etkili olmadığı görülmüştür. Foto-Fenton uygulamalarının PAH'ların gideriminde etkili olamamasının nedenlerinden birinin çamurda bulunan anyonlar olduğu düşünülmektedir. Fosfat, sülfat gibi anyonların asidik ortamda serbest haldeki demirle kompleksler oluşturarak Fenton reaksiyonlarını inhibe ettiği (Siedlecka ve ark. 2007) ve bunun yanında demir hidroksi komplekslerinin ışınların matrikse nüfuz etme oranlarını azalttığı bilinmektedir. Kentsel atıksu çamurunda, demir komplekslerinin oluşması ve bu komplekslerin UV-C ışınlarını absorbe etmiş olmaları mümkündür. Bu durum, PAH'lara nüfuz eden UV ışık şiddetini azaltır. Işık şiddetindeki bu olası azalma PAH'ların giderilememesinin bir diğer nedeni olarak değerlendirilebilir. Benzer şekilde, Azak (2012) tarafından, yarı uçucu organiklerden olan organoklorlu pestisitlerin (OCP) Foto-Fenton uygulamalarıyla giderimi konusunda yapılan çalışmada, Foto-Fenton uygulamasındaki UV ışık şiddetinin OCP giderimi için önem taşıdığı bulgulanmıştır. Salihoğlu ve ark., (2012)

tarafından yapılan çalışmada, kentsel arıtma çamurundaki PAH'ların giderilmesinde, H₂O₂ ve demir kullanılmaksızın yalnız UV-C ışınlarının uygulanmasıyla %21 oranında PAH giderimi elde edilmiştir. Sunulan çalışmada, çamura H₂O₂ ve demir ilave edildikten sonra UV ışınlarının uygulanmasıyla ortamda bulunan demirin oluşturduğu muhtemel komplekslerin, PAH'larla rekabet ederek UV ışığını absorbe etmeleri de söz konusu olabilir.

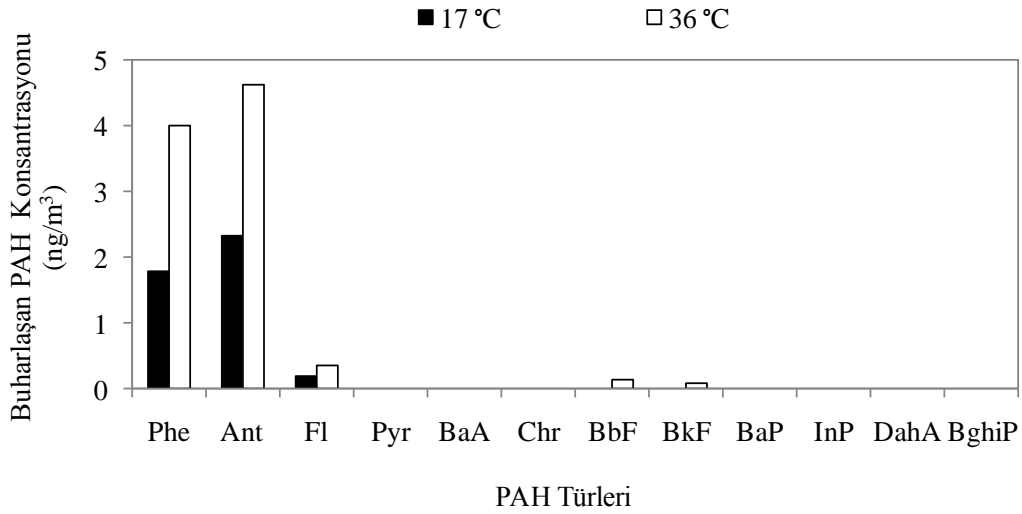


Şekil 4.15. UV-C Işınlarının ve Güneş Işığının PAH'ların Giderimine Etkisi (H₂O₂/FeSO₄= 10, pH=3)

4.1.6.4. Fenton uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH miktarları

Fenton uygulamaları sırasında, düzenek içindeki hava vakumlanarak PUF kolonundan geçirilmiştir. Σ₉ PAH türü için elde edilen sonuçlar Şekil 4.16'daki gibidir. Act ve Fl'nin buharlaşma miktarları verim değerlerinin düşük çıkması sebebiyle verilememiştir. PUF örneklerinde yapılan PAH analiz sonuçlarına göre hafif türler yüksek sıcaklıkta daha fazla buharlaşmıştır. 17 °C'de çamurdan buharlaşan 3 halkalı türlerden Phe ve Ant'nin toplam miktarı 90 ng iken 36 °C'de bu değer yaklaşık 150 ng'dır. Bu türler 5-6 halkalı türlere nazaran sıcaklık artışından daha fazla etkilenmiş olup sıcaklığın yaklaşık 20 °C yükselmesiyle toplam buharlaşma miktarının yaklaşık iki katına çıktığı görülmüştür. Phe ve Ant'nin çamurdaki giriş konsantrasyonları göz önünde bulundurulduğunda Fenton uygulamalarında çamurdan buharlaşarak giderilen

toplam Phe ve Ant miktarı 17 °C ve 36 °C’de sırasıyla %20 ve %35’tir. Sıcaklığın artmasıyla bu türlerin gideriminde buharlaşma mekanizmasının daha etkili hale geldiği tespit edilmiştir. PUF örneklerinde 6 halkalı türlere rastlanmamıştır. Bu türlerin düşük buhar basınçları sebebiyle buharlaşma eğilimi göstermemeleri beklenen bir sonuçtur (WHO 1998). Nitekim, Salihoğlu ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada da kentsel arıtma çamurundaki PAH’ların UV ile giderimi uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH’lar arasında 6 halkalı türler olan InP ve BghiP’nin yer almadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.16. Fenton uygulamaları sonunda çamurdan buharlaşan PAH türleri

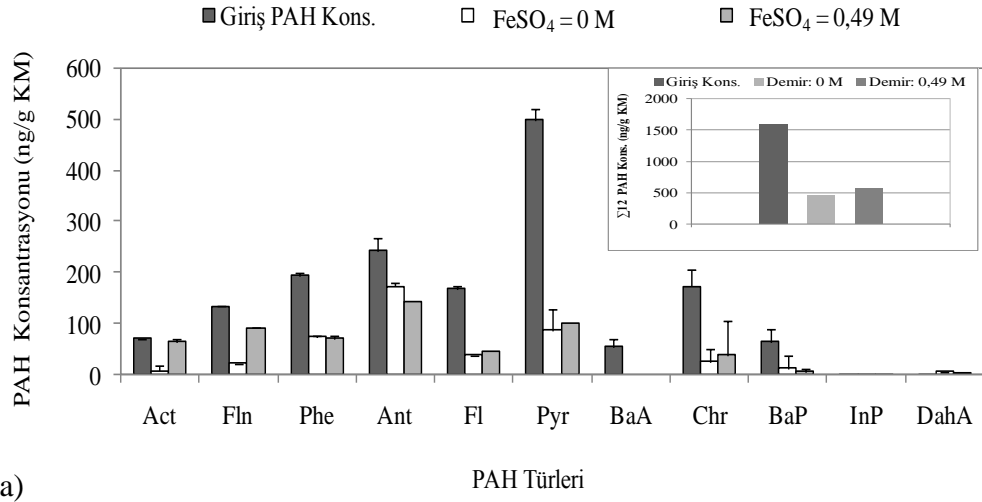
4.1.6.5. Demir sülfatın PAH giderimine etkisi

Bu çalışma grubunda, çamur örneklerinin pH’ı H₂SO₄ ile 3’e düşürülüp 4,9 M H₂O₂ eklenmiştir. Termostat ayarı yapıldığında 24 saatlik ortalama sıcaklıklar sırasıyla 17 °C ve 36 °C olarak kaydedilmiştir. Bir grup çamur örneğine 0,49 M FeSO₄ dozlanırken diğer gruba ise FeSO₄ ilave edilmemiştir. Çamurlar 24 saat sonunda düzenekten çıkarılıp PAH analizine tabi tutulmuştur. Farklı PAH türleri için elde edilen konsantrasyonlar Şekil 4.17’deki gibidir.

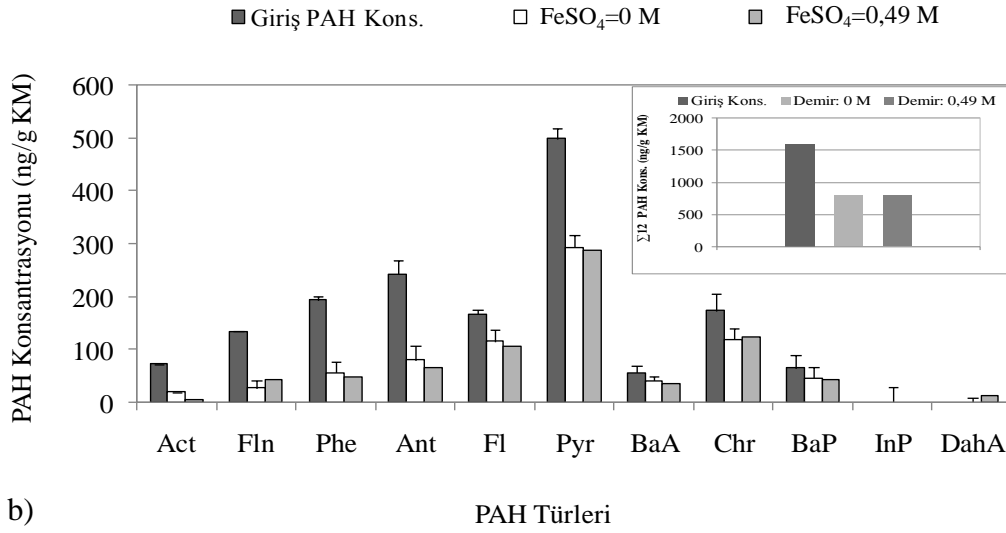
17 °C’de H₂O₂ varlığında çamurdaki toplam PAH miktarı %71 azalmıştır. H₂O₂ ile birlikte FeSO₄’ın da çamura ilave edilmesiyle çamurdaki PAH miktarı 579 ng/g KM’ye düşmüştür (%63 azalma). Bu sıcaklıkta, FeSO₄ ilavesi olmaksızın yüksek oranda PAH gideriminin sağlanabileceği sonucuna varılmıştır. 36 °C’de de FeSO₄ ilavesinin

çamurdaki toplam PAH giderimine katkısının kayda değer seviyelerde olmadığı görülmüştür. Burada, ortamdaki fazla Fe^{+2} 'nin, oluşan OH^{\bullet} radikaliyle reaksiyona girerek radikalın sönmelenmesine (quenching) sebep olduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde Flotron ve ark. (2005) katı matrikse eklenen demirin PAH giderim oranlarını arttırmadığını tespit etmişlerdir. Hatta, ilave edilen fazla demirin OH^{\bullet} radikalının sönmelenmesine sebep olduğu vurgulanmıştır.

Toprak, çamur gibi katı matriksteki demir içeriğinin H_2O_2 ile reaksiyona girerek OH^{\bullet} radikalini oluşturmak suretiyle oksidasyon prosesine dahil olabileceği çeşitli araştırmacılar tarafından rapor edilmiştir (Silva ve ark. 2009, Watts ve ark. 1999, Lin ve Gurol 1998, Venkatadri ve Peters 1993). Bu çalışmada, kentsel çamurdaki mevcut elementel demir miktarının $6,43 \pm 4,94$ mg/kg seviyelerinde olduğu tespit edilmiştir. Çamurdaki mevcut demir katalizörlüğünde OH^{\bullet} radikallerinin üretildiği ve böylece PAH gideriminin sağlandığı düşünülmüştür. $36^{\circ}C$ 'de, hafif türler olan Act, Fln, Phe ve Ant bileşikleri $17^{\circ}C$ 'ye nazaran çamurdan daha fazla uzaklaşmıştır. Yüksek sıcaklıktaki buharlaşmayla bu türlerin çamurdan daha fazla giderildiği görülmüştür. Nitekim PUF sonuçları da 3 halkalı hafif türlerin iç ortam havasında daha fazla biriktiğini göstermiştir.



a)



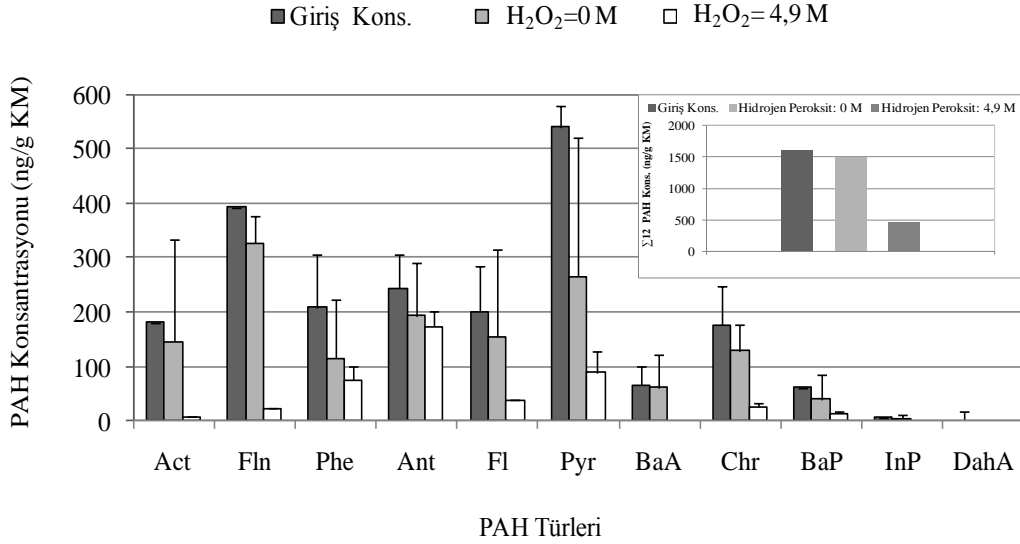
b)

Şekil 4.17. Fenton uygulamasında FeSO₄ kullanımının PAH'ların giderimine etkisi (pH=3, H₂O₂=4,9 M) a) 17 °C b) 36 °C

4.1.6.6. Asitle parçalamayla ve H₂O₂ ile PAH'ların giderimi

Çamur pH'sı H₂SO₄ ile 3'e getirilip H₂O₂ ilave edilince 24 saat sonunda çamurda kalan toplam PAH miktarı 461 ng/g KM'ye inerek %71 giderim sağlanmıştır (Şekil 4.18). H₂O₂ 'nin çamura ilave edilmesiyle PAH miktarında önemli ölçüde azalma sağlandığı tespit edilmiş olup bu verilerin literatürle uyumlu olduğu görülmüştür (Alderman ve ark. 2007). H₂O₂ kullanılmadığı durumda ise asitle parçalanmayla çamurdaki toplam PAH miktarında %23 azalma sağlanmıştır. pH 3'te 4,9 M H₂O₂ ilavesinin toplam PAH

giderimini %48 arttırdığı görülmüştür. PAH gideriminde asitle parçalamadan ziyade H₂O₂ varlığında gerçekleşen oksidasyonun etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



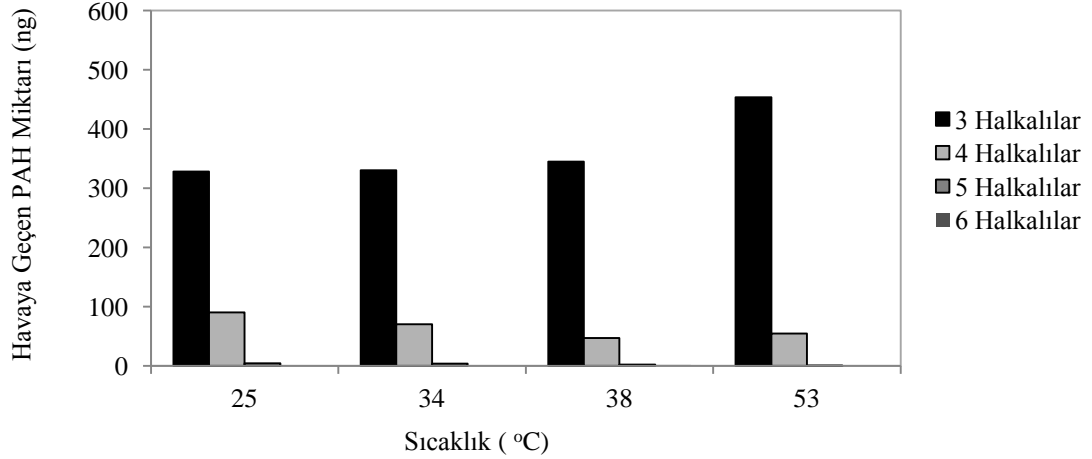
Şekil 4.18. Çamurdaki PAH'ların giderimine H₂O₂'in etkisi (pH=3, FeSO₄=0 M, T=17°C)

4.1.7 Kentsel çamurlardaki PAH'lar için kütle dengesi

4.1.7.1. Sıcaklık uygulamaları

Çamurdaki PAH'ların giderimi konusunda yapılan çalışmalar 25-53 °C aralığında gerçekleştirilmiştir. 24 saatlik uygulamalar sonrasında, çamurdan havaya geçen PAH'ların sıcaklığa bağlı dağılımları Şekil 4.19'daki gibidir. Sıcaklık artışına bağlı olarak buharlaşan PAH miktarlarında artışlar söz konusu olmuştur. Genel olarak, PAH'ların halka dağılımı incelendiğinde baskın olan türlerin 3 halkalılar (Phe ve Ant) olduğu görülmüştür. Öyle ki, havaya geçen PAH'ların %80'den fazlasının 3 halkalı türler olduğu tespit edilmiştir. Hafif türlerin, yüksek buhar basınçlarına bağlı olarak, ağır türlerden daha fazla buharlaşma eğiliminde olduğu bilinmektedir (Huang ve ark. 2004, Wang ve ark. 2005). Bu durum, sıcaklık artışıyla havaya geçen 3 halkalı hafif türlerin miktarının artmasının başlıca nedeni olarak değerlendirilebilir. 4 halkalılar (Fl, Pyr, BaA ve Chr) havaya geçen toplam PAH'ların ortalama %15'ini, 5 ve 6 halkalılar (BbF, BkF, BaP, InP, DahA, BghiP) ise yaklaşık %1'ini oluşturmaktadır. 3 halkalı PAH türlerinin çamurdan havaya geçen miktarlarının sıcaklıkla arttığı tespit edilmiştir.

Sıcaklığın 25 °C'den 53 °C'ye yükselmesiyle havadaki 3 halkalıların miktarında %25 artış tespit edilmiştir. 4 halkalı PAH'ların havaya geçiş miktarında ise istatistiksel olarak bir artış gözlenmemiştir.



Şekil 4.19. Sıcaklığın etkisiyle kentsel çamurdaki PAH'ların havaya geçişi

PAH giderim uygulamalarında (UV yok, UV var, UV-TiO₂, UV-DEA), çalışma koşullarının farklı olmasına rağmen havaya geçen PAH miktarının sıcaklığa bağlı olarak arttığı gözlenmiştir. Aşağıda her bir PAH giderim uygulaması sonrasında havaya geçen PAH miktarları detaylı olarak sunulmuştur.

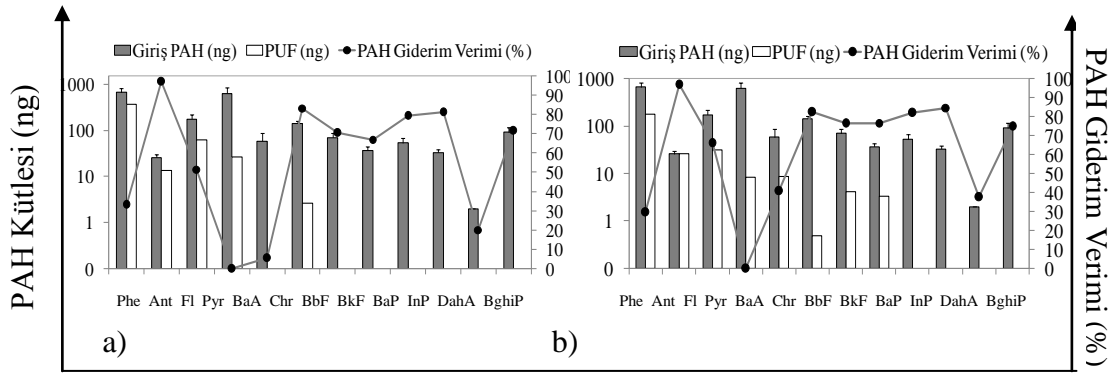
34 °C'de UV yokken ve varken gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonrasında havaya geçen PAH'ların dağılımları incelendiğinde, 3 halkalı (Phe ve Ant) PAH miktarının UV yokken %80'ini UV varken ise %91'ini oluşturduğu tespit edilmiştir. Öte yandan, UV yokken 34 °C'de 24 saat bekletilen çamur örneklerinden hava ortamına geçen PAH'ların %20'sini 4 halkalı (Fl, Pyr, BaA, Chr) oluştururken 5-6 halkalıların (BbF, BkF, BaP, InP, DahA, BghiP) havaya geçmediği tespit edilmiştir. Aynı sıcaklıktaki UV uygulamaları sonrasında ise havaya geçen PAH'ların %6'sını 4 halkalı %3'ünü ise 5 halkalı türler oluşturmuştur. UV uygulamasıyla, 5 halkalı BbF ve BkF türleri de hava ortamına geçmiştir. 6 halkalı türler ise hava örneklerinde bulunmamıştır.

UV-DEA uygulamaları sonrasında çamurdan havaya geçen PAH'ların dağılımları değerlendirildiğinde her iki sıcaklıkta da 3 halkalı PAH'ların baskın türler olduğu görülmüştür. 38 °C'deki uygulamalarda hava örneklerinde 3, 4 ve 5 halkalı türler %88, %10 ve %2 oranında bulunurken 53 °C'de 3, 4 ve 5 halkalılar %92, %5 ve %2 olacak şekilde dağılım göstermiştir.

UV- TiO₂ uygulamaları sonrasında havadaki PAH'ların tür dağılımları incelendiğinde, UV ve UV-DEA uygulamalarında olduğu gibi havada 3 halkalı hafif türlerin ağır türlerden daha fazla buldukları tespit edilmiştir. 25 °C'de, çamurdan havaya geçen PAH'ların dağılımı %73 (3 halkalılar), %25 (4 halkalılar) ve %2 (5 halkalılar) iken 53 °C'de bu dağılım %90, %10 ve %0'dır. Sıcaklık artışıyla uçuculuğu fazla olan 3-4 halkalılarının hava örneklerindeki 5 dağılımlarının artış gösterdiği sonucuna varılmıştır.

4.1.7.2.UV uygulamaları

Kentsel çamurlardaki toplam PAH miktarı, çamur örneklerinin 24 saat boyunca ortalama 34 °C sıcaklıkta ve UV-ışınlarından izole edilmiş bir ortamda bekletilmesiyle %40 oranında azalmıştır. Bu koşullarda PAH gideriminde etkili olan esas mekanizmanın sıcaklığa bağlı buharlaşma olduğu ifade edilebilir. Benzer şekilde, Wang ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada katı matriksteki PAH miktarının zaman içinde buharlaşarak azaldığı bulgulanmıştır. Aynı sıcaklıktaki UV uygulaması ile toplam PAH giderimi %45'e yükselmiştir. UV uygulaması sonrasında, özellikle 4-6 halkalı türlerin giderimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Katı matrikslerde, UV-C ışınlarının ağır türlere daha kolay nüfuz ederek giderimi kolaylaştırdığı literatürden bilinmektedir (Guieysse ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008). Bu nedenle, UV uygulamalarıyla PAH giderimindeki %3'lük artışın 4-6 halkalı bileşiklerin giderimiyle sağlanması makul bir sonuçtur. Nitekim, Şekil 4.20'de görüldüğü üzere, UV uygulamasıyla 4-6 halkalı türlerin gideriminde artış olduğu tespit edilmiştir.



PAH Türleri

Şekil 4. 20. UV'nin kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi
a) 34 °C b) UV, 34 °C

34 °C'de, çamurdan havaya geçen toplam PAH miktarı, UV yokken ve UV varken sırasıyla 468 ng ve 259 ng'dır. Diğer bir deyişle, 24 saat sonunda, başlangıçtaki toplam PAH miktarının sırasıyla %23 ve %13'ü havaya geçmiştir. UV uygulaması sonrasında giderim veriminin artmasıyla havaya geçen PAH miktarının azalması, PAH'ların bir kısmının foto-parçalanma sonrasında başka bileşiklere dönüşmüş olduğunu göstermektedir. Farklı matrislerde (hava, toprak vb.) PAH'ların ortamdaki radikallerinin veya singlet düzeyde uyarılmış oksijenin etkisiyle PAH-dione bileşiklerine dönüşebildiği bilinmektedir (Wang ve ark. 2009, Sotero ve Arce 2008, Fiorelli ve Arce 2005). Sunulan çalışmada da, UV uygulaması sonrasında, çamurdaki PAH miktarı azalırken fotoparçalanma ürünü olarak farklı bileşik gruplarının oluşmasıyla havadaki PAH miktarının da azaldığı düşünülmektedir. Bunun yanında, 4 halkalı bazı türlerin foto-parçalanmayla 3 halkalı türlere dönüştüğü (Guieysse ve ark. 2004, Ireland ve ark. 1995) ve akabinde buharlaştığı tahmin edilmektedir. UV uygulaması sonrasında havadaki Ant miktarının giriş miktarından yüksek olmasını da bu şekilde açıklamak mümkündür.

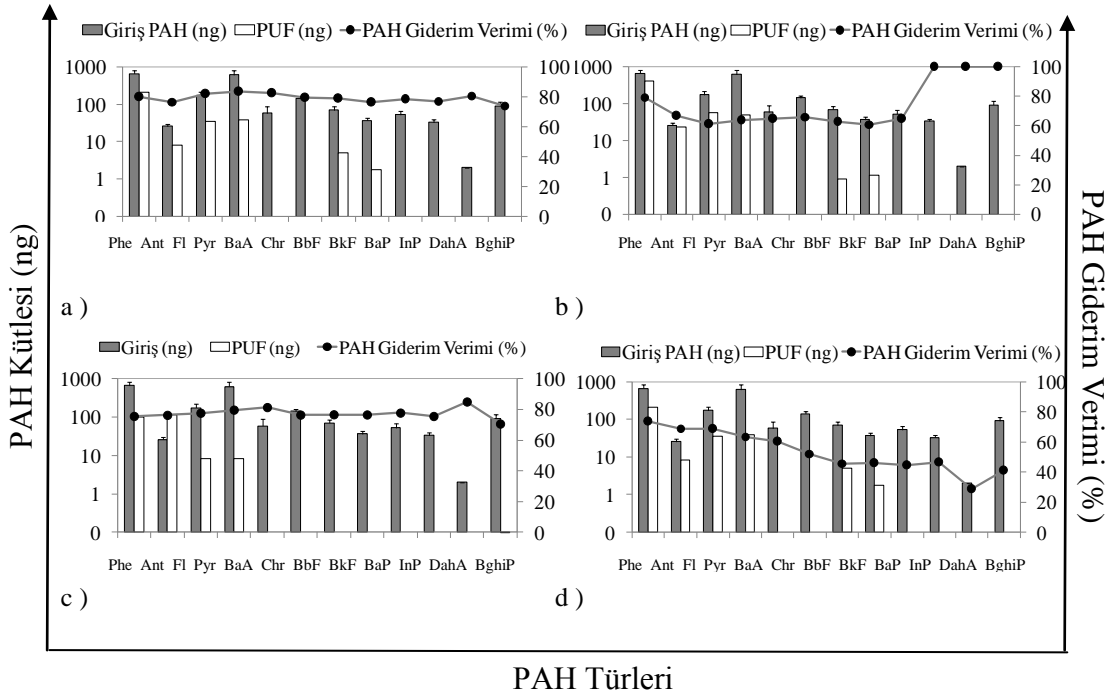
4.1.7.3. UV-TiO₂ uygulamaları

UV-TiO₂ uygulamalarında, en yüksek giderim verimi 54 °C'de, %0,5 TiO₂ içeren örneklerde elde edilmiştir (%77). TiO₂ dozunun artmasıyla toplam PAH giderim verimlerinin azaldığı görülmüştür. Çamura ilave edilen TiO₂ miktarının artması ışığın

saçılıp çamura nüfuz edememesine sebep olmuş olabilir (Zhang ve ark. 2008). Bunun yanında, katalizörlerde yüzey zehirlenmesi de gerçekleşebilmektedir (Cebe 1985). Çamur kuru ağırlığının %0,5'i ve %5'i oranında TiO₂ içeren çamur örneklerinin 24 saat UV ışığına maruz kalması sonucunda havaya geçen toplam PAH %'si, 34 °C'de sırasıyla %15 ve %17 iken 54 °C'de %12 ve %11 olarak hesaplanmıştır. Burada, UV-DEA uygulamalarından farklı olarak buharlaşan PAH miktarının sıcaklık artışıyla yükselmediği görülmüştür. PAH'ların, reaksiyona girme isteği çok yüksek olan radikallerin etkisiyle buharlaşmaya fırsat kalmaksızın parçalanarak ortamdan giderilmesinin bu duruma sebep olduğu düşünülmüştür. Nitekim, Wang ve ark. (2005) tarafından yapılan çalışmada, PAH'ların foto-parçalanmasının buharlaşmadan daha hızlı gerçekleştiği ifade edilmiştir (Wang ve ark. 2005).

54°C'deki UV uygulamalarında, DEA ve TiO₂'in PAH giderimine etkileri karşılaştırıldığında Σ₁₂ PAH için ortalama verim değerlerinin sırasıyla %25 ve %70 olduğu görülmüştür. PAH gideriminin yüksek olduğu UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında, havaya geçen toplam PAH miktarı UV-DEA'dekine kıyasla daha azdır (Şekil 4.21). Bu durum, TiO₂'in UV ışınlarını absorbe etmesiyle foto-parçalanma reaksiyonları sonunda PAH bileşiklerinin ara bileşiklere dönüştüğünü göstermiştir (Oliveira ve ark. 2004, Dabrowska ve ark. 2008). Wen ve ark. (2003) tarafından PAH'ların foto-parçalanması konusunda yapılan UV-TiO₂ çalışması sonrasında Phe ve Pyr'nin fenantrenialdehit ve 1,6-pirendione bileşiklerine dönüştüğü ortaya konmuştur. Bir başka çalışmada, UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında, 3-5 halkalı PAH'ların farklı bileşiklere dönüştüğü ve örneklerin EC₅₀ toksisite testlerine göre toksik özellik taşımadığı vurgulanmıştır (Woo ve ark. 2009). Bunun yanında, bazı araştırmacılar PAH'ların foto-parçalanması sonucunda oluşan ürünlerin PAH'lar gibi toksik özellik taşıyabileceğini de ifade etmiştir (Kot-Wasik ve ark. 2004, Mallakin ve ark. 2000).

UV-TiO₂ uygulamalarında, PAH gideriminin yüksek olması ve havaya verilen PAH miktarının az olması bir avantaj olarak değerlendirilebilir. Bu nedenle, foto-katalizör olarak TiO₂ kullanımının çamur ve atmosferin PAH kirliliğini minimize etmek açısından DEA'ne nazaran daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.21. Farklı sıcaklıklardaki UV-TiO₂ uygulamalarının kentsel çamurdaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi

a) %0,5 TiO₂, 34 °C
c) %0,5 TiO₂, 54 °C

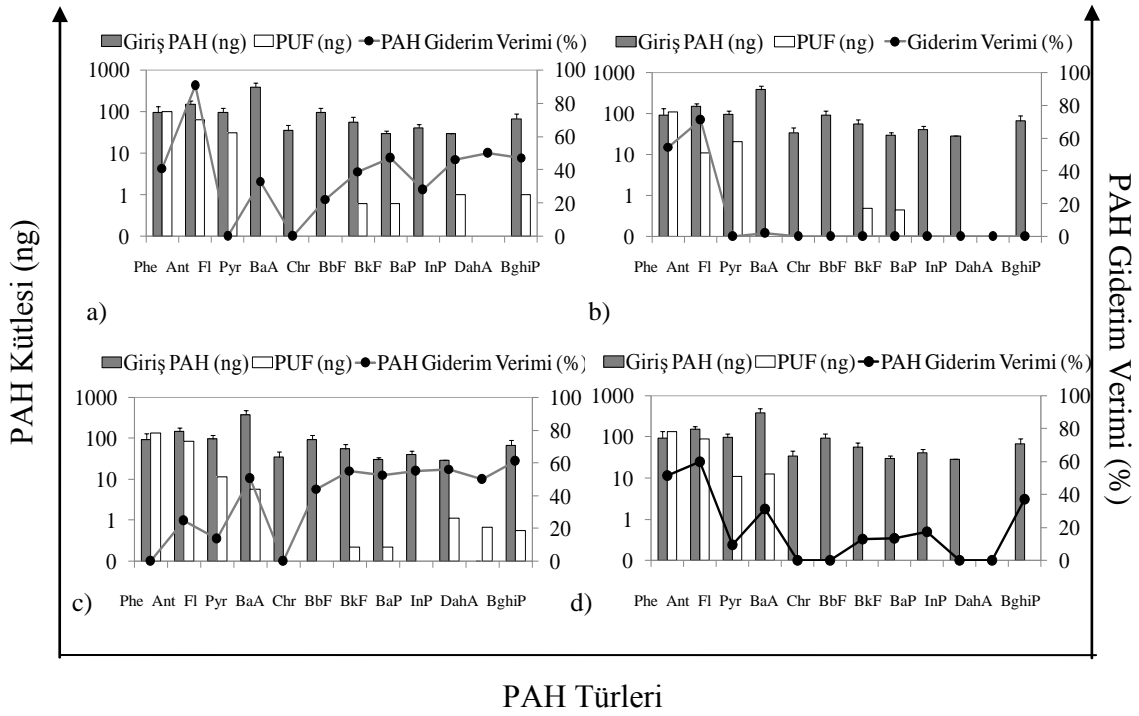
b) %20 TiO₂, 34 °C
d) %20 TiO₂, 54 °C

4.1.7.4. UV-DEA uygulamaları

Çamur örneklerine, kuru ağırlığın %0,5'i kadar DEA ilave edilerek ortalama 38 °C'de, gerçekleştirilen UV-DEA uygulaması sonunda kütleli olarak %40 oranında PAH giderimi sağlanmış olup çamurda kalan Σ_{12} PAH miktarı 700 ng'dır. Çamura ilave edilen DEA miktarının %5'e çıkmasıyla PAH giderim oranı %10'a düşmüştür. DEA dozundaki artışa bağlı olarak PAH giderim verimlerinin azalmasının katalizör zehirlenmesi sebebiyle meydana geldiği tahmin edilmektedir. Nitekim, katalizörlerin belli dozların üzerinde sistemi inhibe edici yönde davrandıkları bilinmektedir (Cebe 1995). Kentsel çamurlardaki PAH'ların gideriminde DEA'nin etkileri konusundaki detaylı değerlendirmeler Karaca ve Taşdemir (2011) çalışmasında yer almaktadır.

38 °C'de, %0,5 ve %5 DEA ilave edilen çamur örneklerinde çamurdan iç ortam havasına geçen Σ_{12} PAH miktarları sırasıyla 196 ng ve 243 ng olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.22). Bu değerler çamurda başlangıçta bulunan toplam PAH miktarının kütleli olarak sırasıyla %18 ve %22'sine tekabül etmektedir. Ortalama sıcaklık değerinin 53 °C'ye yükselmesiyle çamurdan hava ortamına geçen toplam PAH miktarları %0,5 ve %5 DEA içeren örneklerde sırasıyla 200 ve 260 ng seviyelerine ulaşmıştır. Diğer bir deyişle, başlangıçtaki toplam PAH'ın sırasıyla %19 ve %24'ü havaya geçmiştir. Her iki DEA dozu için sıcaklık artışıyla çamurdan havaya geçen PAH miktarının arttığı görülmüştür. Burada, özellikle hafif türlerin buharlaşma mekanizmasıyla çamurdan gideriminin etkili olduğu sonucuna varılmıştır (Salihoğlu ve ark. 2012, Karaca ve Taşdemir 2011).

Literatürdeki çalışmalarda, pestisit, PCB gibi YUOB'lerin foto-parçalanmasında katkı maddesi olarak DEA'nin kullanılabilirliği incelenmiştir (Lin ve ark. 2004, Lin ve ark. 2000). Lin ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada PCB'lerin DEA'den elektron alarak anyonik bir radikale dönüştüğü ve deklorinasyon reaksiyonları sonrasında az klorlu PCB bileşiklerine dönüştüğü ortaya konmuştur. Sunulan çalışmada, çok halkalı PAH türlerinin az halkalı türlere dönüşmüş olması muhtemeldir. PAH giderim verimleri değerlendirildiğinde, çamura DEA ilavesinin Σ_6 PAH miktarından maksimum %50 azalma sağladığı tespit edilmiştir. TiO₂ ilavesiyle ise bu değer %77'lere çıkabilmektedir. Ayrıca çamurdan havaya PAH geçişinin de olduğu dikkate alındığında DEA'den ziyade TiO₂'nin otomotiv çamura ilave edilmesinin doğru bir yaklaşım olacağı kanısına varılmıştır.



Şekil 4.22. Farklı sıcaklıklardaki UV-DEA uygulamalarının kentsel arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi

- a) %0,5 DEA, 38 °C b) %5 DEA, 38 °C
c) %0,5 DEA, 53 °C d) %5 DEA, 53 °C

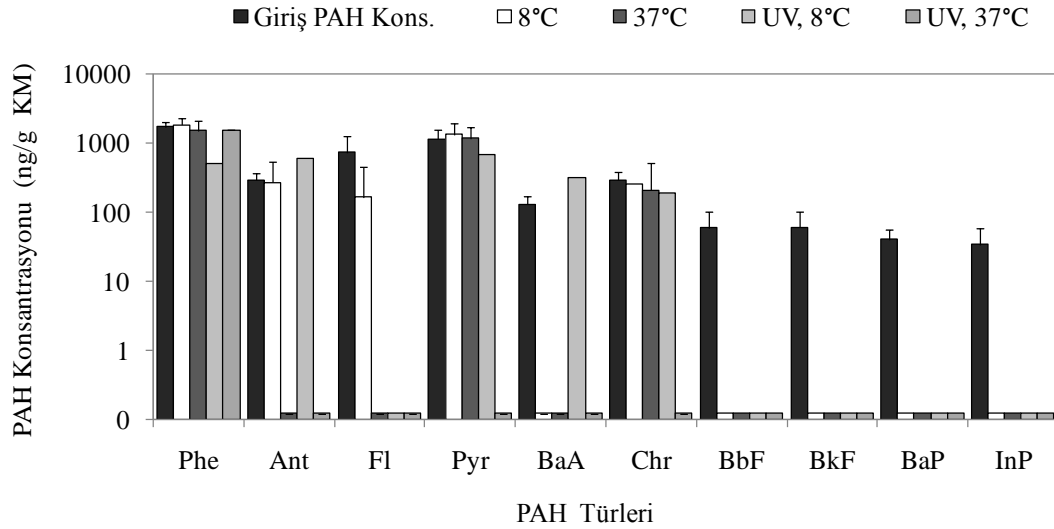
4.2. Otomotiv Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları

4.2.1. UV ve sıcaklığın otomotiv çamurlarındaki PAH'ların giderimine etkisi

UV ve termostat kapalı konumdayken düzenek içindeki sıcaklık 8 ± 2 °C'dir. UV kapalı ve termostat açıkken ise sıcaklık 37 ± 4 °C'dir. 8 °C'de 24 saat sonunda çamurdaki toplam PAH (Σ_{10} PAH) miktarı %12, 37 °C'de ise %33 azalmıştır (Şekil 4.23). Deney sonunda çamur katı maddesinin 8 °C'de %37'ye, 37 °C'de %88'e ulaştığı belirlenmiştir. 24 saat içinde çamur suyunun buharlaşma miktarları 8 °C'de %56 ve 37 °C'de %80 olarak ölçülmüştür. Çamur suyunun buharlaşmasıyla, katıya bağlanma eğilimi olan PAH bileşiklerine UV ışınları daha kolay nüfuz etmiş ve PAH giderim oranları yükselmiştir. Öyle ki, UV uygulamasıyla 3 halkalı türlerin gideriminde ortalama %72

artış sağlanırken katıya bağlanma eğilimi 3 halkalılarından daha fazla olan 4 halkalı türlerin gideriminde ortalama %97 artış sağlanmıştır (Şekil 4.23).

8 °C’de, 3 halkalı türlerde (Phe, Ant) giderim tespit edilmezken sıcaklığın 37 °C’ye yükselmesiyle 3 halkalı hafif türlerin %24’nün çamurdan giderildiği görülmüştür. 4 halkalı türlerin (Fl, Pyr, BaA ve Chr) çamurdan uzaklaşma oranı ise sıcaklık artışıyla %26’dan %41’e yükselmiştir. 8 °C ve 37 °C çalışmalarında tek değişken sıcaklıktır. Düzeneğin ışıktan izole olduğu gözönüne bulundurulduğunda bu iki çalışma grubu için foto-parçalanma mekanizmasının etkili olması mümkün değildir. Bu nedenle, sıcaklığın yükselmesiyle PAH’ların buharlaşma mekanizması gereğince azaldığı ifade edilebilir. Çeşitli araştırmacılar, katı matrislerdeki PAH’ların UV ile gideriminde sıcaklık artışının PAH giderimini kolaylaştırdığını ortaya koymuştur (Nadal ve ark. 2006, Zhang ve ark. 2010). Bu çalışmayla, yalnız sıcaklığın etkisiyle giderilebilen PAH miktarları ve türleri tespit edilerek literatüre katkı konulmuştur.



Şekil 4. 23. Sıcaklık ve UV uygulamalarında otomotiv çamurundaki PAH’ların seviyeleri

UV açık ve termostat kapalı konumdayken ortalama sıcaklık 8 °C’dir. UV ve termostat açıkken ise sıcaklık 37 °C’dir. UV-8°C’de 24 saat sonunda çamurdaki toplam PAH miktarı %48, UV-37°C’de ise %65 azalmıştır. Deney sonunda çamur katı maddesinin

UV-8°C'de %90'a, UV-37°C'de %92'ye ulaştığı görülmüştür. Beklenildiği üzere, katı madde oranının artışı PAH giderimini de arttırmıştır.

8 °C'deki UV uygulamalarında 24 saat sonunda çamurda kalan PAH miktarı 2280 ng/g KM iken 37 °C'de bu değer 1526±39 ng/g KM'dir. UV ışınlarının çamurdaki PAH'ların gideriminde 37 °C'de, 8 °C'ye nazaran daha etkili olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışı kimyasal reaksiyonların hızlanmasını sağlamaktadır (Cebe 1995). Nadal ve ark. (2006), sıcaklığın 10 °C'den 20 °C'ye yükselmesiyle PAH'ların daha hızla ve kolay foto-parçalanmaya uğradığını bulgulamıştır. Parçalanma hızının, UV ve sıcaklık artışının sinerjistik etkisine bağlı olarak yükseldiği ifade edilmiştir (Nadal ve ark. 2006). Literatürdeki diğer çalışmalarda da farklı matrikslerde (hava, toprak, çimen vb.) PAH'ların parçalanmasında sıcaklık artışının önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir (Zhang ve ark. 2010, Coover ve Sims 1987, Maliszewska-Kordybach 1993, Park ve ark. 2002).

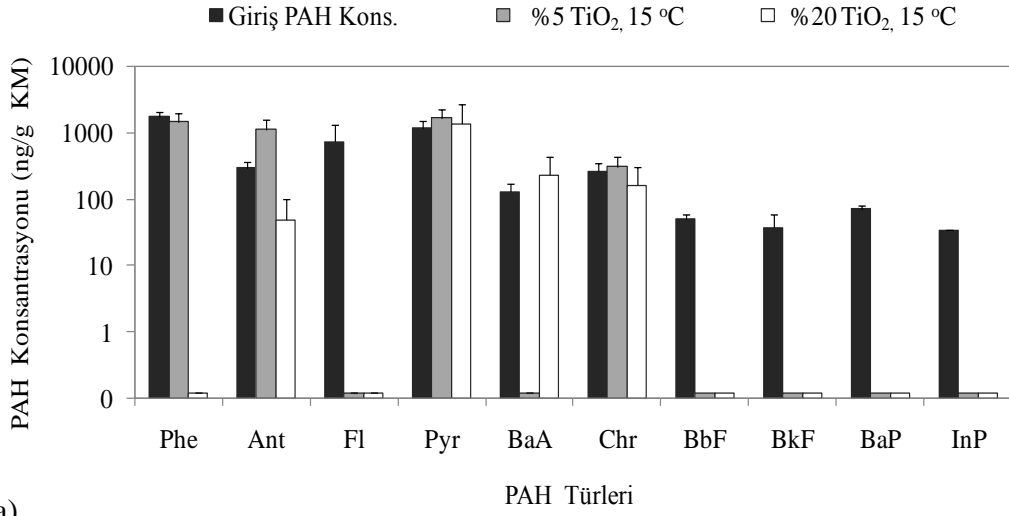
Bu çalışmada, UV uygulamalarının farklı PAH türleri üzerindeki etkisi ele alındığında, özellikle Phe, Pyr ve Chr konsantrasyonlarındaki değişim incelenmeye değerdir. Bu türler dışındaki PAH'ların konsantrasyon değişiminde UV'nin etkisinin nispeten daha az olduğu tespit edilmiştir. 8 °C'de UV lambaları kapalıyken Phe, Pyr ve Chr türleri için giderim verimleri sırasıyla %0, %0 ve %20 olarak hesaplanmıştır. UV lambalarının açık konuma getirilmesiyle bu türlerin çamurdaki miktarlarında sırasıyla %70, %70 ve %71 oranlarında azalma kaydedilmiştir. 37 °C'de UV lambaları kapalıyken Phe, Pyr ve Chr konsantrasyonları sırasıyla %11, %0, %0 oranında azalırken, UV lambaları açıldığında ise her üç türde %100 giderim sağlanmıştır. Bu sonuçlar, UV ışınlarının 4 halkalı türlerin çamurdan gideriminde etkili olduğunu ortaya koymuştur. Ant, Fl ve BaA konsantrasyon değişimleri de bu bulguyu desteklemektedir. Dong ve ark. (2010), Nadal ve ark. (2006), UV uygulamasıyla Pyr'nin Phe, Fl gibi türlerden daha kolay foto-parçalanmaya uğradığını tespit etmiştir. Otomotiv çamurunda yalnız 3-4 halkalı türler bulunmaktadır. Nispeten ağır türler olan 4 halkalı bileşiklerin UV ile çamurdan daha fazla giderilmeleri literatür bilgileriyle paralellik gösterir niteliktedir (Guieysse ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008).

UV uygulamalarında sıcaklık artışı 3 halkalıların giderimini 4 halkalıların giderimini göre daha az etkilemiştir. Katı matrikslerde, PAH'ların molekül ağırlığı arttıkça UV ışınlarının nüfuzunun da arttığı bilinmektedir (Guieysse ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008). Buna bağlı olarak sıcaklığın UV'nin daha iyi nüfuz ettiği dört halkalı türlerin gideriminde daha etkili olduğu tespit edilmiştir. UV uygulamalarında sıcaklığın 8 °C'den 37 °C'ye yükselmesiyle Pyr ve Chr türlerinin çamurdan tamamen giderildiği tespit edilmiştir. Pyr ve Chr'nin parçalanma reaksiyonları sonunda hidroksilli, oksijenli vb. farklı ara türlere (Kubat ve ark. 2000, Wang ve ark. 2009, Oliveira ve ark. 2004) veya daha hafif PAH türlerine (Guieysse ve ark. 2004, Ireland ve ark. 1995) dönüşmüş olması mümkündür. Farklı matrikslerde Pyr hidroksifenantren'e (Liang 2006, Kim ve ark. 2005) veya oksijenli Pireno'ya (Wang ve ark. 2009), Chr 1,4, 5-6 krizen-quinone'ya (Xu ve ark. 2010) dönüştüğü tespit edilmiştir.

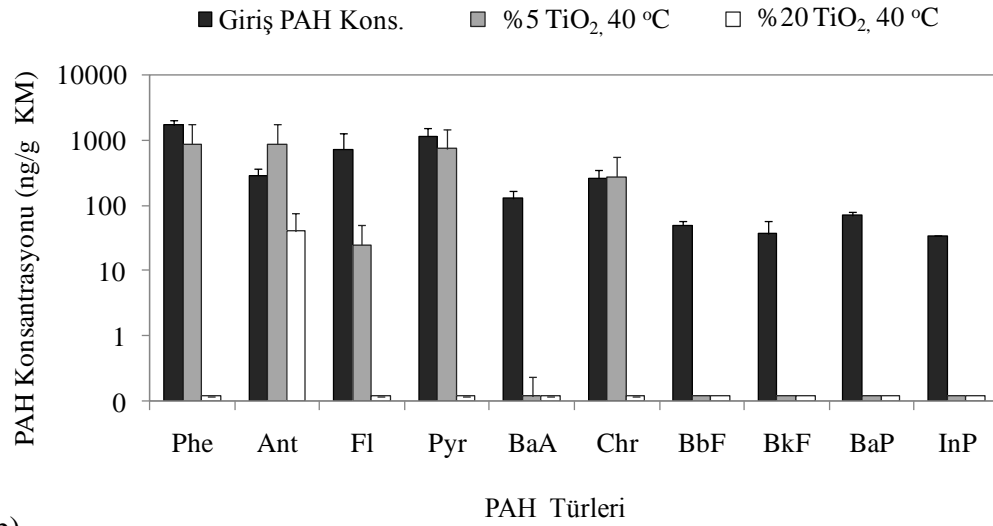
4.2.2. TiO₂'in otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi

UV-TiO₂ uygulamalarında çamurlardaki PAH konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.24'teki gibidir. TiO₂ ilave edilmeyen örneklerde, 8 °C ve 37 °C'deki UV uygulamalarında sırasıyla %48 ve %65 oranında PAH'lar çamurdan giderilmiştir. 15 °C'de toplam PAH konsantrasyonundaki azalma %5 ve %20 TiO₂ için sırasıyla %0 ve %60 iken 40 °C'de bu değerler %37 ve %98'e ulaşmıştır. Yüksek sıcaklıklarda, katalizör dozundaki artışa bağlı olarak PAH'ların foto-parçalanma sürecinin kolaylaştığı sonucuna varılmıştır (March, 1985). %20 TiO₂ ile toplam PAH miktarının %98'nin çamurdan giderilmesi maksimum giderim için uygun TiO₂ dozunun %20 olduğunu göstermiştir.

TiO₂ yüzeyine en çok OH⁻ iyonları ve H₂O molekülleri adsorblanmaktadır (Şam ve ark. 2007). Hem asidik hem de bazik koşullarda yüzeydeki OH⁻ ve H₂O gruplarının TiO₂'in valans bant boşlukları ile OH[•] oluşturmak üzere oksidasyonu gerçekleşir (Turchi ve Ollis 1990). Kentsel arıtma çamuruyla yapılan çalışmada olduğu gibi bu çalışmada da, TiO₂'in yüzeyde adsorbladığı H₂O ve çamurun yüksek pH'ından kaynaklanan OH⁻ iyonlarıyla reaksiyona girmek suretiyle OH[•] radikalleri ürettiği düşünülmektedir (Salihoğlu ve ark. 2012).



a)



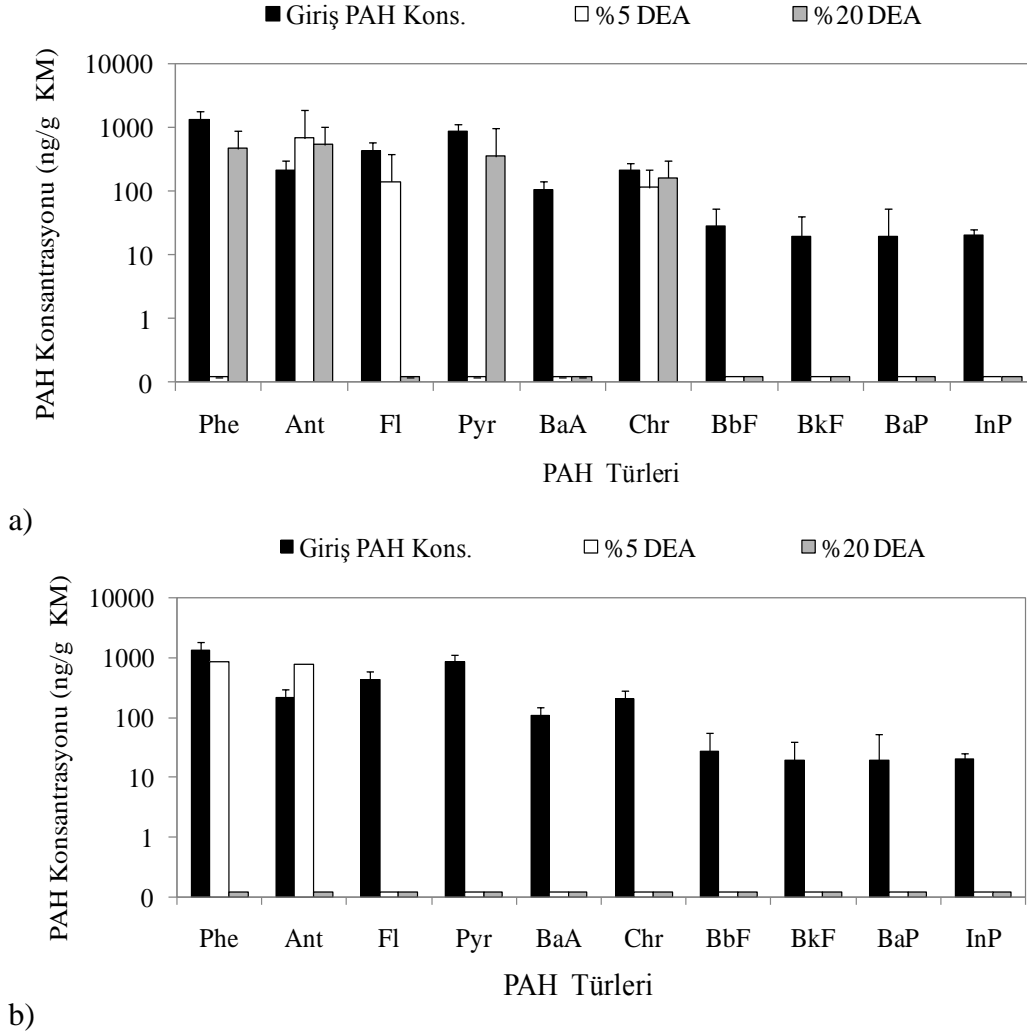
b)

Şekil 4. 24. UV uygulamalarında TiO₂ kullanımının otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi a) 15 °C b) 40 °C

4.2.3. DEA'nin otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi

Çamur kuru ağırlığının %5'i ve %20'si kadar dietilamin (DEA) ilave edilen örnekler, ısıtmasız (15 °C) ve ısıtmalı (40 °C) düzenekte 24 saat UV-C ışınlarına maruz bırakılmıştır. Örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.25'teki gibidir. 8 °C ve 37 °C'de UV ışınlarıyla, katalizör kullanılmadan yapılan PAH giderim çalışmalarında, çamurdaki toplam PAH miktarındaki giderim oranları sırasıyla %48 ve

%65'tir. 40 °C'deki UV-DEA uygulamalarında ise PAH giderimi %100'e ulaşmış olup DEA'nin bu sıcaklıkta etkili bir foto-sensitizatör olduğu görülmüştür.



Şekil 4.25. UV uygulamalarında DEA dozunun otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi a) 15 °C b)40 °C

15 °C'de, DEA dozundaki değişimin PAH'ların giderimine etkisi tür bazında farklılık göstermiştir. %5 DEA kullanıldığında \sum_{10} PAH giderim verimi %71, %20 DEA kullanıldığında ise %53'tür. 40 °C'de ise %5 DEA ilavesiyle PAH'ların %50'si giderilirken, %20 DEA ilavesiyle PAH'ların tümü çamurdan giderilmiştir. Bu çalışmada, YUOB grubunda yer alan PAH'ların parçalanma sürecinin, değişen sıcaklıklardaki DEA uygulamalarından farklı şekilde etkilenebileceği görülmüştür.

15 °C'de %20 DEA ilavesiyle %53 oranında Σ_{10} PAH çamurdan giderilirken, %40 40°C'de bu değerin %100'e ulaşması, DEA'nin foto-katalizör olarak yüksek sıcaklıkta daha etkili olduğunu göstermiştir. Benzer şekilde, TiO₂ eklenen otomotiv çamurlarında yüksek sıcaklıkta daha fazla PAH'ın çamurdan giderildiği tespit edilmiştir. Bunun yanında, Karaca ve Taşdemir (2011), DEA ilave edilen kentsel arıtma çamurunda da PAH miktarının sıcaklık artışına bağlı olarak azaldığını ortaya koymuştur.

TiO₂ kullanımında olduğu gibi çamura DEA ilave edilmesi durumunda da, 24 saat sonunda çamurda kalan Ant konsantrasyonlarının, giriş değerinin üzerine çıktığı tespit edilmiştir. 4-5 halkalı türlerin veya çamurda bulunan diğer PAH türlerinin foto-parçalanmayla kısmen 3 halkalı türlerden olan Ant'ye dönüşerek konsantrasyon artışına sebep olduğu düşünülmektedir.

4.2.4.Açık hava uygulamalarıyla otomotiv çamurlarındaki PAH'ların çamurdan giderilmesi

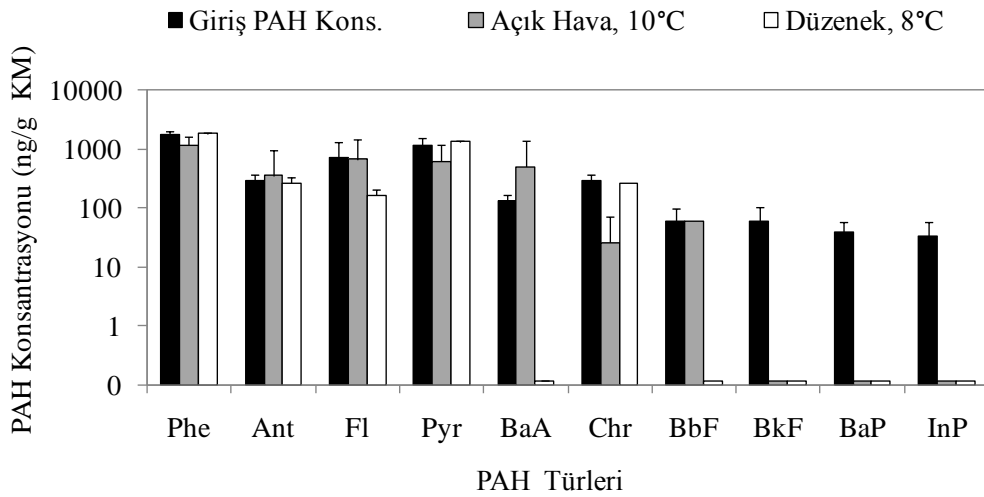
Düşük sıcaklık koşullarında, çamurun açık ve kapalı alanlara serilmesi ve UV ışınlarına maruz kalması durumunda meydana gelecek PAH giderimlerinin karşılaştırılması amacıyla 3 farklı çalışma yapılmış olup 24 saat sonundaki konsantrasyonlar Şekil 4.26'daki gibidir.

4.2.4.1.Hava ortamındaki PAH'ların etkisi

Açık havada ortalama sıcaklık değeri 10±4 °C olarak hesaplanmış ve bu ortamda giderilen PAH miktarları, düzenekte 8°C'de giderilen PAH miktarlarıyla karşılaştırılmıştır. Açık hava koşullarında toplam PAH miktarında %25 azalma sağlanırken düzenekte bekletilen çamurdaki PAH miktarında ancak %4 düzeyinde azalma olduğu dikkati çekmiştir. Açık havada, güneş ışınlarının çamura nüfuz etmesiyle PAH'ların foto-parçalanmayla giderilmesi gerçekleşebilir (Niu ve ark. 2007). Bunun yanında, buharlaşma mekanizması da PAH gideriminde etkili olmuş olabilir. Güneşten gelip yeryüzüne ulaşan ışınların yaklaşık %9'nun UV ışını olduğu bilinmektedir (Diffey 2002). Açık havada bekletilen çamur örnekleri günün 8-9 saatlik kısmında güneş ışığına maruz kalmıştır. Bir önceki yıl meteoroloji istasyonunda yapılan

ölümlerde, yılın bu döneminde 08:00 ile 17:00 saatleri arasında güneş ışınlarının etkili olduğu ve maksimum ışık şiddetinin 900 watt/m² civarlarında olduğu görülmüştür.

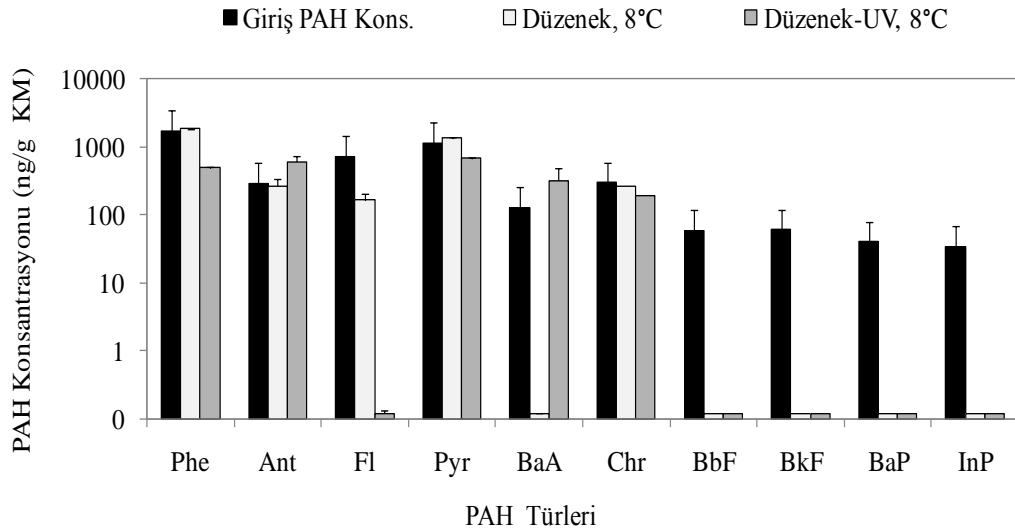
Açık havada 24 saat bekletilen çamurlarda Ant ve BaA türlerinin konsantrasyonlarında artış olduğu tespit edilmiştir. Atmosferik çökeltmenin konsantrasyon artışına sebep olduğu düşünülmektedir. Tüm PAH türlerinde belli miktarlarda çökeltme gerçekleşmiş olabilir. Ancak, giderilen miktarın çökeltenden fazla olması durumunda konsantrasyonlar giriş değerinin üzerine çıkmamıştır. Ant ve BaA türlerinde ise çökeltelen miktarın giderilenden daha fazla olduğu söylenebilir. Deney günü yapılan dış ortam hava ölçümlerinde Ant ve BaA türlerinin konsantrasyonları sırasıyla 0,04 ng/m³ ve 0,05 ng/m³'tür. Taşdemir ve Esen (2008) Bursa'da yaptıkları bir çalışmada su yüzeyine yaklaşık 30 µg/m²-gün seviyesinde toplam PAH çökeltmesinin olduğunu belirlemişlerdir. Ant ve BaA türleri için akı değerleri sırasıyla 0,95 µg/m²-gün ve 0,23 µg/m²-gün olarak hesaplanmıştır (Taşdemir ve Esen 2008). Bu sonuç atmosferden su yüzeylerine veya içinde organik madde oranı yüksek arıtma çamurlarına büyük mertebelerde PAH taşınımının olduğunu kanıtlamaktadır. Kentsel çamurlarla yapılan çalışma sonucunda, açık havada bekletilen çamurlarda PAH miktarının başlangıçtaki değerinin üzerine çıktığı tespit edilmiştir (Karaca ve Taşdemir 2011).



Şekil 4.26. Açık hava koşullarının otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi

4.2.4.2. UV'nin etkisi

Çamur örnekleri PAH'tan arındırılmış bir havanın bulunduğu düzenek ortamında UV ışıkları kapalı iken 24 saat bekletildiğinde PAH konsantrasyonunda kayda değer bir değişim olmazken aynı sıcaklıkta UV ışınlarına maruz bırakıldığında %45 giderim verimi elde edilmiştir (Şekil 4.27). İç ortam havasının PAH içermemesi sebebiyle açık hava ortamındaki örneklerden farklı olarak düzenekte bekletilen çamurlarda çökellemeyle ilgili herhangi bir bulguya rastlanmamıştır. Bunun yanında düzenekte UV ışınları varlığında PAH'ların yarıya yakınının giderilmesi etkin bir foto-parçalanmanın gerçekleştiğini göstermiştir. UV-C ışınlarının çamur içine absorbe edilmesi ve elektronların uyarılmasıyla gerçekleşen bir dizi parçalanma reaksiyonu sonucu çamurdaki PAH'ların giderilmesi makul bir sonuçtur (Zhang ve ark. 2008, Guieysse ve ark. 2004).



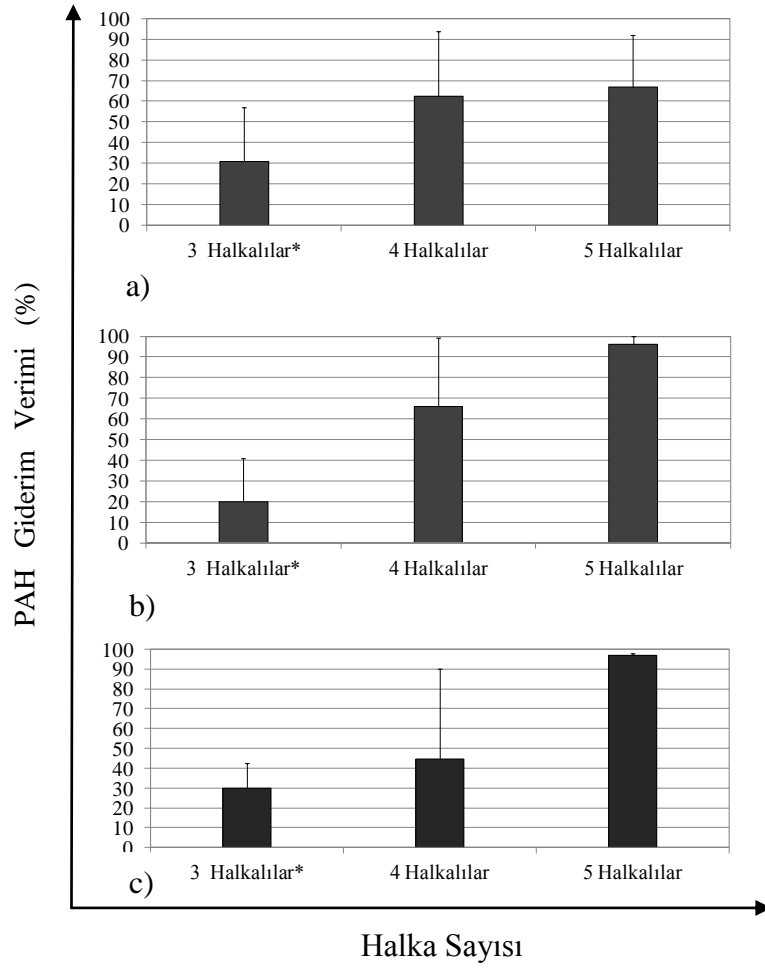
Şekil 4.27. UV'nin otomotiv çamurundaki PAH'ların giderimine etkisi

4.2.4.3. Açık hava-TiO₂ uygulamaları

Çamur kuru ağırlığının %5 ve %20 oranında TiO₂ eklenerek açık havada yapılan PAH giderme çalışmalarında ölçülen konsantrasyonlar Şekil 4.28'deki gibidir. %5 TiO₂ dozu için toplam PAH giderim verimi %10 ve %20 TiO₂ dozu için ise bu değer %32'dir. TiO₂ miktarının %20'ye çıkması PAH giderimini arttırmıştır. PAH'ların etkin bir şekilde parçalanması için TiO₂ tarafından gerekli yüzey alanının sağlanması önemli bir

hususdur (Zhang ve ark. 2008). Toprak gibi matrislerde %0,5, %1 gibi düşük oranlarda TiO₂ kullanımının fotoparçalanma için yeterli olduğu görülmüştür (Zhang ve ark. 2008, Quan ve ark. 2005). Toprağa nazaran çok daha kompleks bir matris olan çamur için yüksek oranlarda TiO₂ kullanımının gerekli olduğu söylenebilir. Nitekim, sunulan çalışmada, kuru ağırlığın %20'si kadar TiO₂ ilavesiyle daha fazla miktarda PAH'ın çamurdan giderilebildiği tespit edilmiştir. 50 m²/g yüzey alanına sahip olan TiO₂'nin ışık enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürdüğü ve ürettiği OH^{*} radikalleri sayesinde PAH'ların parçalanmasını sağladığı ifade edilebilir (Hoffman ve ark. 1995).

15 °C'de, düzenekte UV-C ışınları varlığında çamura %5 ve %20 TiO₂ eklendiğinde Σ_{10} PAH miktarında sırasıyla %0 ve %60 giderim sağlanırken açık havada bu değerler sırasıyla %10 ve %32'dir. TiO₂'in, günün belli saatlerinde çamura nüfuz eden güneş ışınlarıyla katalistleme özelliğinin UV ile katalistleme özelliğine nazaran daha düşük olduğunu ortaya koymuştur. TiO₂ 'in ancak 388 nm'den kısa dalga boylu ışınları etkili bir şekilde absorblayabildiği (Fujishima ve ark. 1999) dikkate alındığında açık havada PAH gideriminin daha az olması makuldür. TiO₂ ilave edilen çamur örneklerindeki 3,4,5 halkalı PAH türlerinin konsantrasyon dağılımları incelendiğinde halka sayısı arttıkça giderim verimlerinin de attığı tespit edilmiştir. TiO₂, ışık enerjisini hafif türlere nazaran daha kolay absorblayan 5 halkalı ağır PAH türlerinin gideriminde daha etkili olmuştur (Guieysse ve ark. 2004). Çamurda diğer türlere nazaran daha düşük konsantrasyonlarda bulunan BbF, BkF, BaP ve Inp'nin açık hava koşullarında tamamen giderildiği tespit edilmiştir. Her iki TiO₂ dozunda da 24 saat sonundaki Ant miktarı başlangıçtaki konsantrasyonunun üzerine çıkmıştır. Bu sonuç, Şekil 4.27'deki Ant verileriyle benzerlik göstermektedir.



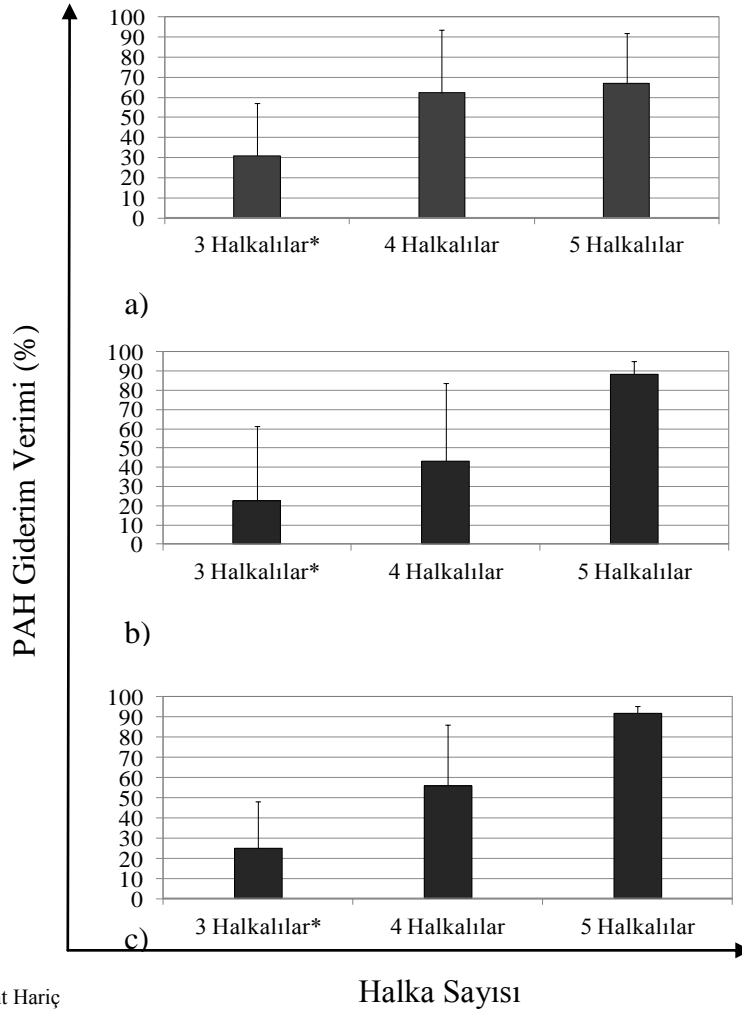
*: Ant Hariç

Şekil 4.28. Açık hava uygulamalarında TiO₂'in otomotiv çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi (10 °C) a) %0 TiO₂ b) %5 TiO₂ c) %20 TiO₂

4.2.4.4. Açık hava-DEA uygulamaları

DEA ilave edilerek açık havada bekletilen çamurlarda 24 saat sonunda çamurdaki PAH konsantrasyonları Şekil 4.29'daki gibidir. %5 ve %20 DEA ilavesiyle toplam PAH konsantrasyonlarında sırasıyla %0 ve %8 oranında azalma sağlanmıştır. DEA, elektron transferiyle zincirleme foto-parçalanma reaksiyonlarını başlatarak PAH giderim sürecine katkı koymaktadır (Lin ve ark. 2004). Elektron transferinin gerçekleşebilmesi için DEA'nın, yapısındaki azotta bulunan elektronun koparılmasını sağlayacak bir enerjiyle uyarılması gerekir. Sınırlı bir süre boyunca çamura nüfuz eden güneş ışınlarının enerjisi, UV-C ışınlarının enerjisinden daha düşüktür. Dolayısıyla PAH bileşiklerinin açık hava koşullarında daha az parçalanması makul bir sonuçtur. Her iki

DEA dozunda 3 halkalı türlerin giderim verimlerinin ortalaması sıfırdır. 4 ve 5 halkalı türlerde ise %5 DEA dozu için %43 ve %88, %20 DEA dozu için ise %56 ve %92 olarak hesaplanmıştır. Katalizör ilave edilmeyen örneklerde 4 ve 5 halkalı türlerin giderim verimleri ise %62 ve %67'dir. Bu veriler ışığında, DEA'nin yalnızca 5 halkalı türlerin giderim verimini arttırdığı tespit edilmiştir. 5 halkalı türlerin çamurdaki miktarı, toplam PAH miktarının yalnızca %2'si kadar olduğu için DEA ilavesi toplam PAH giderimine katkı koymamıştır. Atmosferden çamura gerçekleşebilecek muhtemel çökelmeler çamurdaki PAH giderim sürecini olumsuz etkilemiş olup Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de görülen Ant türündeki konsantrasyon artışı DEA içeren örneklerde de gözlemlenmiştir.



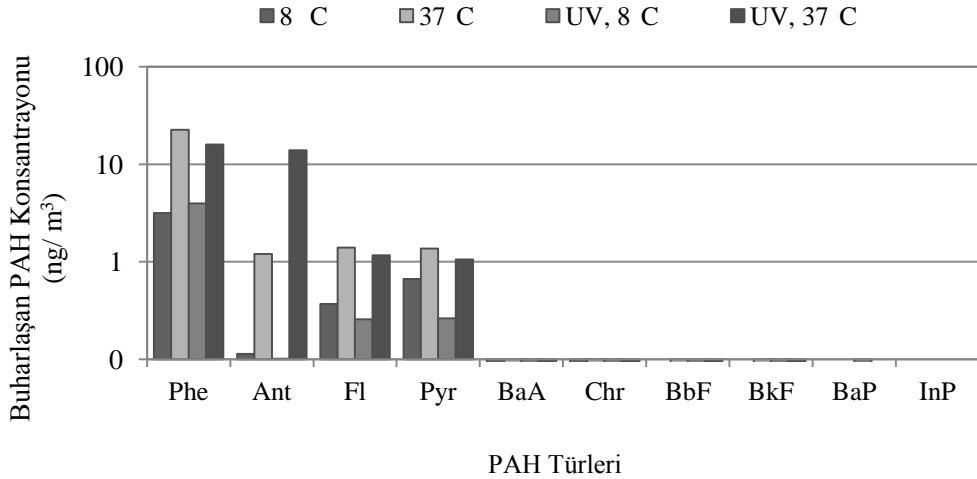
*: Ant Hariç

Şekil 4.29. Açık hava uygulamalarında DEA'nin otomotiv çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi (10°C) a) %0 DEA b) %5 DEA c) %20 DEA

4.2.5. PAH'ların otomotiv çamurundan buharlaşması

4.2.5.1.UV uygulamaları sırasında PAH'ların otomotiv çamurundan buharlaşması

UV ışıkları kapalı ve açıkken gerçekleştirilen PAH giderim çalışmalarında 24 saat süresince düzenekten vakumlanan havada tespit edilen PAH türleri ve konsantrasyon değerleri Şekil 4.30'daki gibidir. 24 saat sonunda iç ortam havasında 3-4 halkalı türler tespit edilmiştir. Beklenildiği üzere 3 halkalı türlerin buharlaşma oranlarının 4 halkalılarından yüksek olduğu görülmüştür. UV lambaları kapalıyken sıcaklığın 8 °C'den 37 °C'ye yükselmesiyle buharlaşan Σ_{10} PAH konsantrasyonu 5 ng/m³'ten 30 ng/m³'e yükselmiştir. UV uygulaması sonrasında bu değer 8 °C'de 5 ng/m³ ve 37 °C'de 32 ng/m³ olarak hesaplanmıştır.

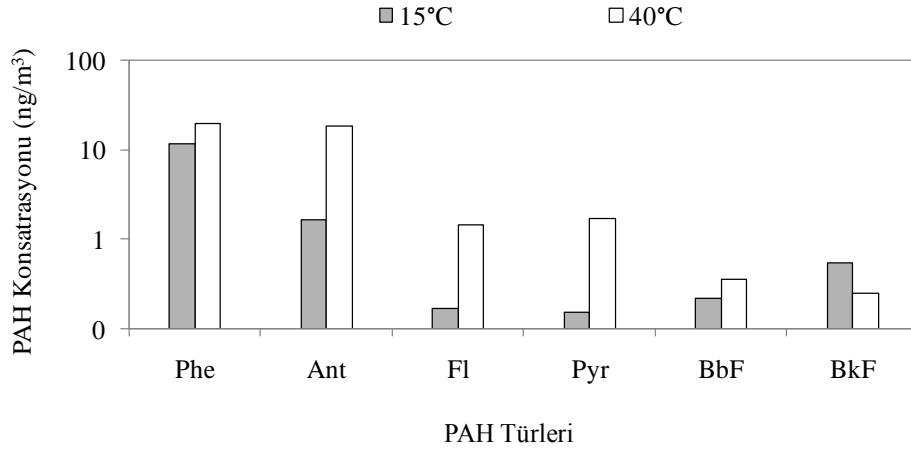


Şekil 4.30. Sıcaklık değişimi ve UV uygulamaları sonunda otomotiv çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları

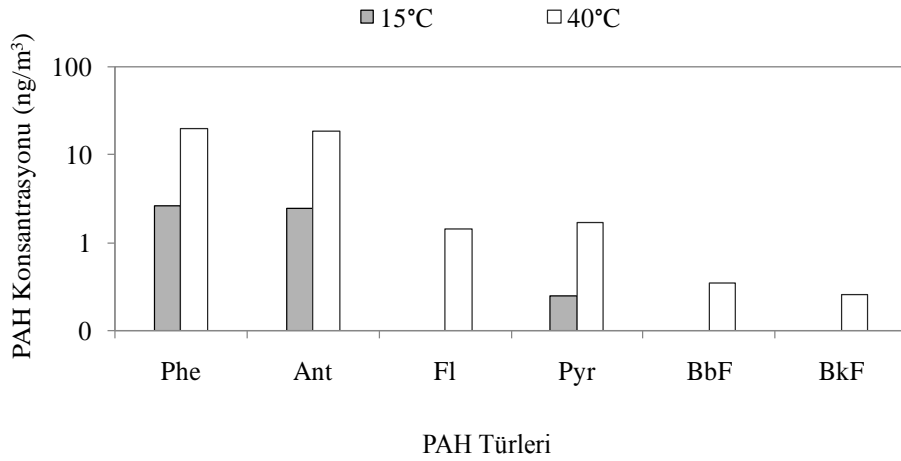
4.2.5.2.UV-TiO₂ uygulamaları sırasında PAH'ların otomotiv çamurdan buharlaşması

UV-TiO₂ uygulamalarında 24 saat sonunda çamurdan buharlaşan PAH konsantrasyonları Şekil 4.31'deki gibidir. %5 TiO₂ içeren çamurlardan 15 °C'de buharlaşan PAH miktarı 14 ng/m³ iken 40 °C'de bu değer 42 ng/m³'tür. Benzer şekilde %20 TiO₂ içeren çamurlarda da sıcaklığın 15 °C'den 40 °C'ye çıkmasıyla buharlaşan PAH miktarının 5 ng/m³'ten 42 ng/m³'e yükselmiştir. Her iki TiO₂ dozunda da iç ortam

havasındaki konsantrasyonlar sıcaklıkla artış göstermiştir. Bunun yanında farklı TiO₂ dozlarında buharlaşan PAH miktarlarının eşit seviyelerde olduğu görülmüş olup TiO₂ miktarının buharlaşma üzerinde kayda değer bir etkisi olmamıştır.



a)



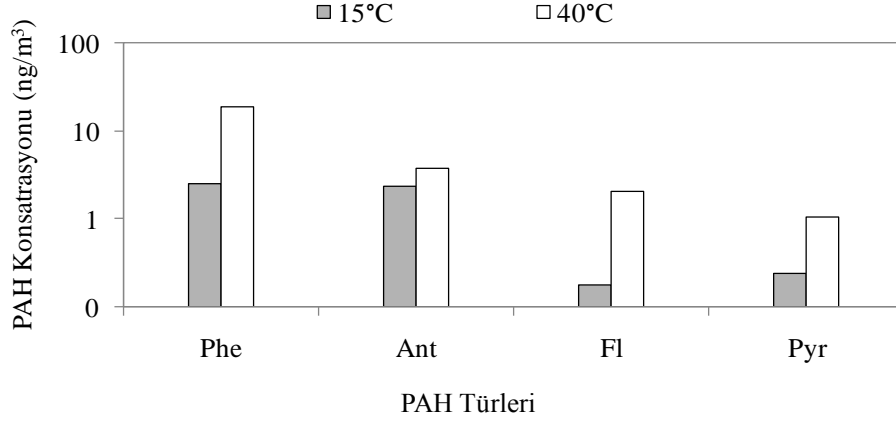
b)

Şekil 4.31. UV-TiO₂ uygulamalarında otomotiv çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları a)%5 TiO₂ b)%20 TiO₂

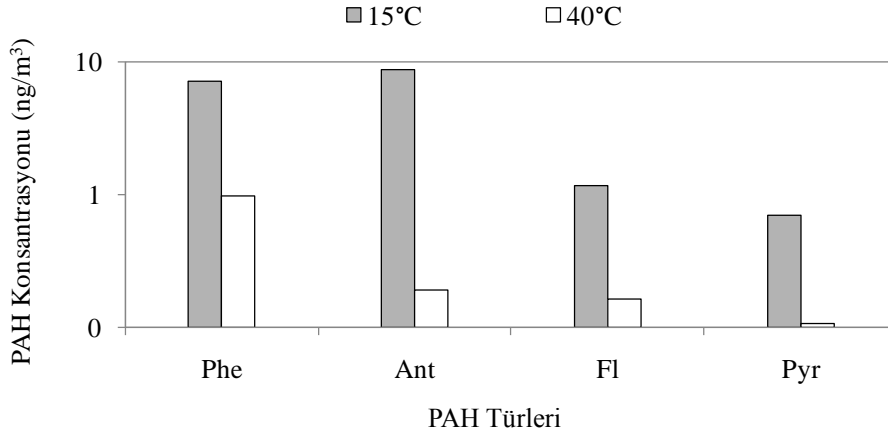
4.2.5.3.UV-DEA uygulamaları sırasında PAH'ların çamurdan buharlaşması

%5 DEA dozunda sıcaklık artışı iç ortam havasına geçen PAH miktarını arttırmıştır (Şekil 4.32). %20 DEA dozunda ise sıcaklık artışıyla buharlaşan PAH miktarı azaltmıştır. DEA'nin yüksek sıcaklık ve yüksek dozda PAH'ları daha fazla giderirken buharlaşan PAH miktarının azalması, PAH'ların foto-parçalanma süreci sonunda hafif türlere dönüşerek buharlaşmak yerine farklı bileşiklere oluşturduğunu düşündürmüştür. Aksi takdirde yüksek sıcaklıkta PAH giderim oranının artışıyla paralel olarak foto-

parçalanma ve buharlaşma neticesinde daha fazla miktarda PAH'nin düzenek iç ortam havasında tespit edilmesi beklenirdi.



a)



b)

Şekil 4.32. UV-DEA uygulamalarında sıcaklık değişiminin otomotiv çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonlarına etkisi a)%5 DEA b)%20 DEA

4.2.7. Otomotiv arıtma çamurlarındaki PAH'lar için kütle dengesi

4.2.7.1. Çamurdaki PAH'ların türlendirilmesi

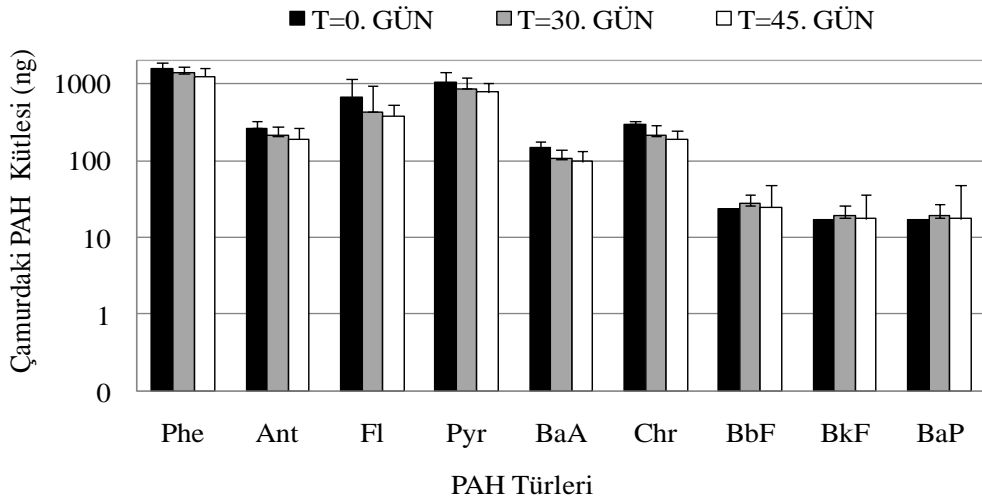
Otomotiv arıtma çamurlarındaki PAH'ların tür dağılımları ve konsantrasyon değerleri Şekil 4.33'deki gibidir. Belt pres filtre çıkışından alınan çamur örneklerinde \sum_9 PAH konsantrasyonu 3980 ng/g KM olup önceki çalışmamızdaki konsantrasyonlarla benzer seviyelerdedir (Salihoğlu ve ark. 2012). Salihoğlu ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada 3 farklı otomotiv işletmesinde arıtma çamurundaki \sum_{12} PAH konsantrasyon değerlerinin 3000-19 000 ng/g KM arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı

arıtma tesisi çamurlarındaki (kentsel, gıda sanayi, metal sanayi vb.) PAH konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek Σ_{12} PAH konsantrasyonlarının otomotiv çamurlarında olduğu görülmüştür.

Sunulan bu çalışmada, çamur örneklerinde 3-4 halkalı PAH türlerinin konsantrasyonlarının 5 halkalı PAH konsantrasyonlarından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Öyle ki, 3-4 halkalıların toplam konsantrasyonu 3920 ng/g KM iken 5 halkalıları 60 ng/g KM'dir. Su ortamındaki hafif PAH türlerinin konsantrasyonlarının buharlaşma ve parçalanma yoluyla zaman içinde azalması ve sediment, çamur gibi katı matrislere daha çok ağır PAH türlerinin (5-6 halkalıları) geçiş yapması beklenebilir (Shi ve ark. 2005). Ancak ortama taze kirlilik girişi olması durumunda katı matristeki PAH profilinde hafif türler de baskın hale gelebilir (Shi ve ark. 2005). Blanchard ve ark. (2004) tarafından yapılan çalışmada Paris'in farklı bölgelerinden alınan arıtma çamuru örneklerinde ağırlıklı olarak 3-4 halkalı türlerin bulunduğu tespit edilmiştir. Salihoğlu ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise otomotiv çamurlarında en çok 4 halkalı türlerin bulunduğu görülmüştür. Sunulan bu çalışmada ise otomotiv çamurlarında, 3-4 halkalı PAH'ların baskın olduğu dikkati çekmektedir. Bu verilere dayanılarak arıtma çamurundaki PAH'ların tür dağılımının tesisin yapısına, örnek alma ve analizleme süreçlerine bağlı olarak farklılık gösterebileceği sonucuna varılmıştır.

Çamurdaki PAH miktarının ve tür dağılımının zamana göre değişimini belirlemek amacıyla çamur örnekleri teflon kapaklı cam şişelerde buzdolabında belirlenen sürelerde T=0 gün (başlangıç), T=30 gün, T=45 gün 4°C sıcaklıkta bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çamur örneklerindeki PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Çamurdaki PAH miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 4.33'teki gibidir. Çamurun beklemesiyle PAH miktarında kayda değer bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Öyle ki, tesisten alındığı gün Σ_9 PAH miktarı 3980 ng iken 30. ve 45. günlerde bu değer sırasıyla 3210 ve 2905 ng olarak hesaplanmıştır. PAH konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi T testi ile istatistiksel olarak değerlendirilmiştir. Buna göre, 0. ve 30. gün için, 0. ve 45. gün için ve 30. ile 45. günler için karşılaştırmalar yapılmış ve çamurdaki PAH miktarının zamana bağlı değişiminin istatistiksel olarak önemli olmadığı tespit edilmiştir ($p < 0.05$).

Farklı PAH türlerinin konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi incelendiğinde, 3-4 halkalı türlerin konsantrasyonlarının 30. ve 45. Gün sonunda azaldığı, 5 halkalı türlerin konsantrasyonlarında ise herhangi bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. 3-4 halkalı hafif türler 5-6 halkalı türlere nazaran daha düşük moleküler ağırlıklı olup uçuculuk özellikleri daha fazladır (Wang ve ark. 2005, Huang ve ark. 2004). Dolayısıyla, 30. ve 45. gün sonunda çamurdaki 3-4 halkalı PAH türlerinin kısmen buharlaşarak havaya karışmaları mümkündür. Nispeten ağır türler olan 5-6 halkalı PAH'ların uçuculuk özelliklerin az olması sebebiyle çamurdaki miktarlarında azalma olmadığı düşünülmektedir. Tür bazında PAH konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi istatistiksel olarak değerlendirildiğinde 3, 4 ve 5 halkalı türlerin konsantrasyonlarındaki değişimin istatistiksel olarak önem taşımadığı görülmüştür ($p < 0.05$).



Şekil 4.33. Otomotiv çamurundaki PAH konsantrasyonlarının zamana bağlı değişimi

4.2.7.2. Sıcaklık uygulamaları

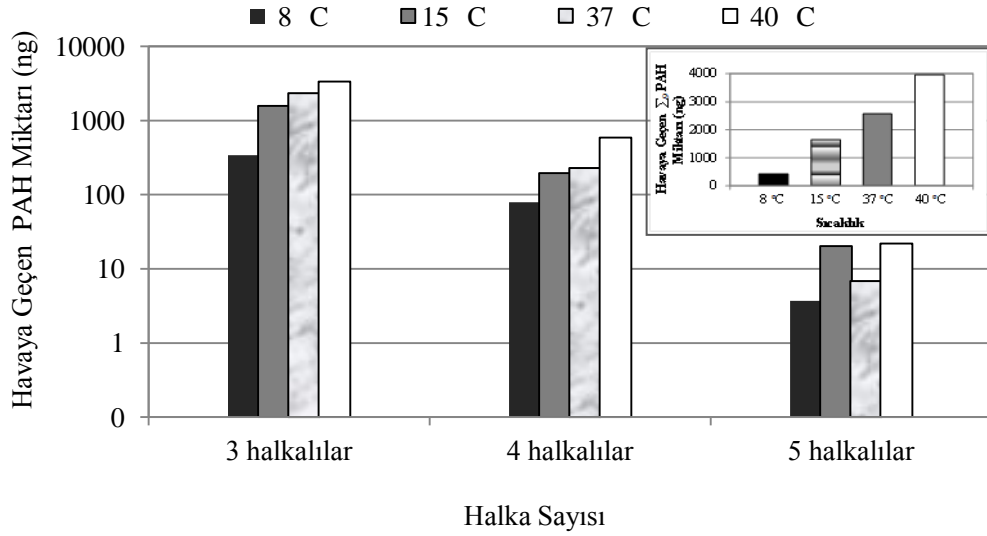
YUOB grubunda yer alan PAH'lar, uçuculuk özellikleri sebebiyle sıcaklığa bağlı olarak ortamdaki buharlaşabilmektedir (Park ve ark. 2002). Literatürdeki çalışmalarda, sıcaklığın artmasıyla çamur, sediment gibi katı matrislerdeki PAH miktarlarının azaldığı ortaya konmuştur (Salihoğlu ve ark. 2012, Witt 1995). Ayrıca, Karaca ve Taşdemir (2011) tarafından kentsel arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderimi

konusunda yapılan çalışmada, sıcaklığın 38 °C'den 53 °C'ye çıkmasıyla PAH'ların buharlaşma oranlarının üç kat arttığı görülmüştür. Sunulan bu çalışmada, PAH giderim çalışmaları 8 °C, 15 °C, 37 °C ve 40 °C'de gerçekleştirilmiştir. Bu sıcaklıklarda yapılan tüm deneysel çalışmalarda elde edilen verilerin ortalaması alınarak sıcaklık artışıyla çamurdan havaya geçen PAH miktarlarının değişimi ortaya konmaya çalışılmıştır. 24 saatlik uygulamalar sonrasında, çamurdan havaya geçen PAH'ların sıcaklığa bağlı dağılımları Şekil 4.34'teki gibidir. Farklı çalışma koşullarında (UV, katalizör kullanımı vb.) havaya geçen PAH miktarının sıcaklığın yükselmesiyle arttığı görülmüştür (Salihoğlu ve ark. 2012, Karaca ve Taşdemir 2011). Benzer şekilde, Zhang ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın yükselmesiyle Py'nin topraktan giderim oranının arttığı tespit edilmiştir. Atmosferik PAH konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı değişiminin incelendiği çalışmalarda da sıcaklık artışıyla gaz fazındaki PAH konsantrasyonlarının arttığı belirlenmiş olup sunulan çalışma verileriyle paralellik göstermektedir (Esen ve ark. 2008, Taşdemir ve Esen 2007).

Tüm sıcaklık değerlerinde, buharlaşan PAH'ların ortalama %82'sinin 3 halkalılarından (Phe ve Ant) oluştuğu tespit edilmiştir. Diğer bir deyişle çamurdan havaya geçen PAH'ların ağırlıklı olarak hafif türler olduğu görülmüştür. 4 halkalılar (Fl, Pyr, BaA ve Chr) havaya geçen toplam PAH'ların ortalama %14'ünü, 5 ve 6 halkalılar (BbF, BkF, BaP, InP, DahA, BghiP) ise yaklaşık %1'ini oluşturmaktadır. Bu verilere dayanılarak, havaya geçen PAH miktarlarının halka sayısı arttıkça azaldığı sonucuna varılmıştır. 8 °C ve 40 °C'deki sıcaklık uygulamaları sırasında havaya geçen PAH'lardan 3 halkalıların oranı sırasıyla %80 ve %85'tir. 3 halkalı türlerin çamurdan havaya geçen miktarlarının sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Farklı matrikslerdeki PAH'ların incelendiği çalışmalarda da, hafif PAH türlerinin buharlaşma isteklerinin ağır türlerden daha fazla olduğu ortaya konmuştur (Wang ve ark. 2005, Huang ve ark. 2004, Hawthorne ve Grabanski 2000). PAH türlerinin havadaki miktarının artmasında sıcaklığa bağlı buharlaşmanın etkin bir mekanizma olduğu ifade edilebilir. Şekil 4.34'te en fazla buharlaşma ile uzaklaşan PAH türünün 3 halkalı türler olduğu görülmektedir. Bu oran 8 °C'de 3, 4 ve 5 halkalı türler için sırasıyla 340 ng, 80 ng ve 4 ng'dır. Öte yandan sıcaklığın 40 °C'ye çıkmasıyla bu değerler sırasıyla 3340 ng, 590 ng ve 22 ng olmuştur. Hawthorne ve Grabanski (2000) tarafından yapılan çalışmada, 60 °C'de sedimentteki

PAH'lardan 3 halkalı olanların buharlaşma oranlarının %90'lara ulaştığı bulgulanmıştır. Benzer şekilde Karaca ve Taşdemir (2011), kentsel çamurlardaki 3 halkalı PAH'ların buharlaşma oranlarının sıcaklıkla arttığını tespit etmiştir. 3 halkalılarda olduğu gibi 4 halkalı türlerin havaya geçen miktarları da sıcaklığın yükselmesiyle artış göstermiştir. Öyle ki, 8 °C'de havaya geçen miktar 80 ng iken 40 °C'de bu değer 590 ng kadardır. 5 halkalı türler, 3-4 halkalı PAH'lara nazaran yüksek moleküler ağırlıklı ve uçuculuk özelliği az olan bileşiklerdir. Bu nedenle havaya geçen miktarların daha düşük olması makul bir sonuçtur (Şekil 4.34). Sıcaklığın 8 °C'den 15 °C'ye çıkmasıyla 5 halkalılıların havaya geçen miktarlarının 4 ng'dan 21 ng'a çıktığı görülmüştür. Ancak, 15 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda havadaki 5 halkalılıların miktarında herhangi artış olmamıştır.

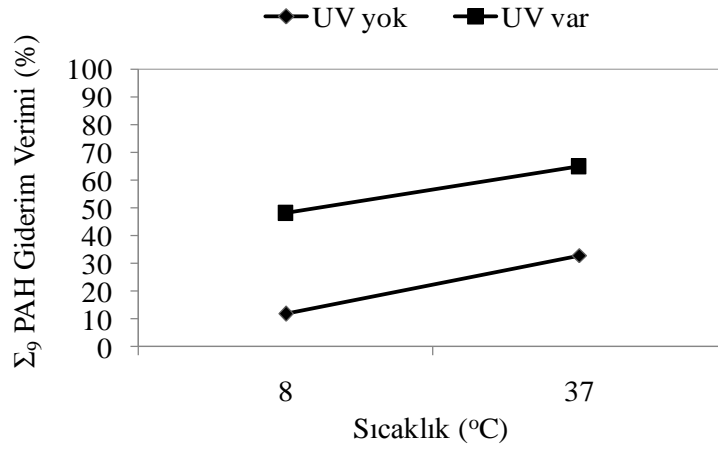
UV lambaları kapalı iken gerçekleştirilen sıcaklık uygulamalarında 24 saatlik ortalama sıcaklık değerleri 8 °C ve 37 °C'dir. Ortalama 8 °C sıcaklıktaki düzenekte bekletilen çamur örneklerinde Σ_9 PAH miktarının %12 oranında azaldığı tespit edilmiştir. Ortalama sıcaklık değerinin 37 °C'ye çıkmasıyla Σ_9 PAH miktarında %33 azalma sağlanmıştır. Bu deney grubunda ışık ve katkı maddesi kullanılmadığı için PAH gideriminde etkili olabilecek tek mekanizma sıcaklığa bağlı buharlaşmadır. Buharlaşma, farklı matrikslerdeki PAH'ların gideriminde etkili olan proseslerden bir tanesidir (Dabrowska ve ark. 2008, Hawthorne ve Grabanski 2000). Özellikle düşük moleküler ağırlıklı türlerin buharlaşma isteklerinin daha fazla olduğu göz önünde bulundurulduğunda PAH gideriminin nispeten hafif türler aracılığıyla gerçekleşmesi beklenmektedir (Wang ve ark. 2005; Hawthorne ve Grabanski 2000). Nitekim, Şekil 5'te, sıcaklık artışıyla 3 ve 4 halkalı PAH türlerinin çamurdan giderim oranlarının arttığı görülmektedir.



Şekil 4. 34. Otomotiv çamurlarındaki PAH'ların havaya geçişine sıcaklığın etkisi

4.2.7.3.UV uygulamaları

8 °C ve 37 °C'de (UV yokken) Σ_9 PAH için giderim verimleri sırasıyla %12 ve %33 iken UV uygulaması sonrasında, Σ_9 PAH için giderim verimleri artmış olup sırasıyla %48 ve %65 olarak belirlenmiştir (Şekil 4.35). Dolayısıyla, UV ışınlarının kullanımı toplam PAH giderim veriminin artmasını sağlamıştır. UV ışınlarının PAH'ların fotoparçalanması için gerekli olan enerjiye sahip olduğu bilinmektedir (Zhang ve ark. 2008, Jonsson ve ark. 2007, Guieysse ve ark. 2004). Literatürdeki çalışmalarda toprak sediment gibi katı matrikslerdeki PAH'ların UV uygulamalarıyla giderilebildiği görülmüştür (Zhang ve ark. 2008, Jonsson ve ark. 2007). Sunulan çalışmada elde edilen sonuçlar literatürle benzerlik göstermiş olup 8 °C ve 37 °C'de UV ışınlarının kullanımıyla daha yüksek PAH giderim verimleri elde edilmiştir.

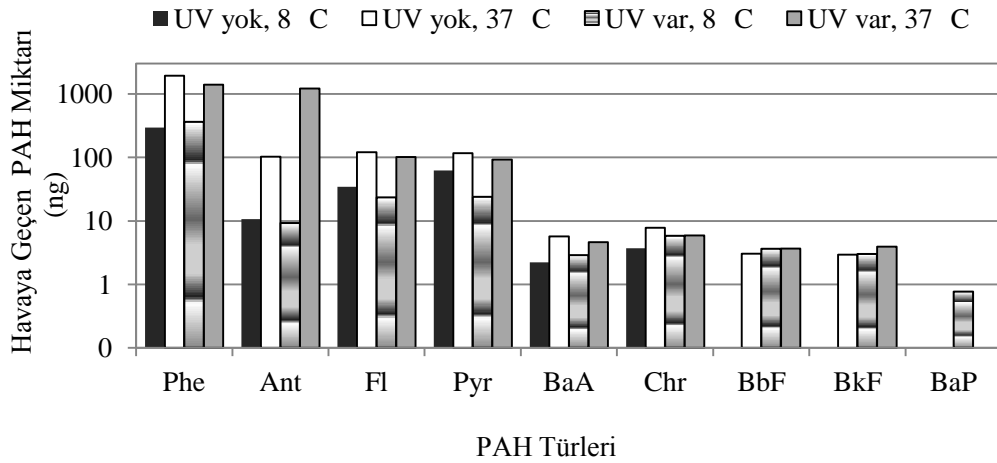


Şekil 4. 35. Toplam PAH giderim veriminin sıcaklığa bağlı değişimi

Ortalama 8 °C ve 37 °C sıcaklıkta, UV lambaları kapalı olan düzenekte 24 saat bekletilen çamurlardan havaya buharlaşan Σ_9 PAH miktarları sırasıyla 410 ng ve 2260 ng olup başlangıçta çamurda bulunan PAH miktarının sırasıyla, %12 ve %79'u kadardır. Aynı sıcaklıklarda, UV lambaları açıkken havaya geçen Σ_9 PAH miktarlarının sırasıyla 425 ng ve 2829 ng'a yükseldiği tespit edilmiştir (Şekil 4.36). Diğer bir deyişle çamurdaki PAH'ların %11 ve %71'i havaya geçiş yapmıştır. 37 °C'deki uygulamalarda, çamurdan giderilen miktardan daha fazla miktarda PAH'ın çamurdan havaya geçtiği görülmüştür. Bu durumun, incelenen 9 PAH türü dışındaki PAH'ların veya diğer organik bileşiklerin foto-parçalanmayla hafif PAH türlerine dönüşüp buharlaşması sebebiyle meydana geldiği tahmin edilmektedir. Zira hafif PAH türlerinin (örneğin; Ant) konsantrasyonlarında önemli artışlar olmuştur (Salihoğlu ve ark. 2012, Karaca ve Taşdemir 2011). Çalışılan çamurda incelen 9 PAH türünün dışında da birçok PAH türü ve diğer organik kirleticiler vardır. İşte bu türlerin bizim hedeflediğimiz PAH'larımıza dönüşümlerinin olması muhtemeldir. Nitekim, PAH giderim çalışmaları sırasında ağır türlerin hafif türlere dönüşebileceği çeşitli araştırmacılar tarafından vurgulanmıştır (Salihoğlu ve ark. 2012, Guieysse ve ark. 2004, Ireland ve ark. 1995).

Genel olarak arıtma çamurlarındaki PAH giderim uygulamalarında iki temel sürecin gerçekleşmesi beklenebilir. Bunlar, fotoparçalanmayla PAH'ların farklı bileşiklere dönüşmesi veya ağır PAH türlerinin hafif türlere dönüşmesi olarak özetlenebilir (Salihoğlu ve ark. 2012, Wang ve ark. 2009, Oliveira ve ark. 2004, Guieysse ve ark.

2004). Çamurdaki PAH giderim verimleri artarken havaya geçen kirlilik miktarının da artması buharlaşmayı ve fotoparçalanma sürecinde ağır PAH türlerinin hafif türlere dönüştüğünü ve sonrasında hafif türlerin buharlaşarak havaya geçtiğini işaret etmektedir. Buna karşın, giderim verimi artarken havaya geçen PAH miktarında kayda değer bir yükseliş olmuyorsa bu durumda PAH'ların farklı bileşik gruplarına dönüşümü veya yok olması söz konusu olabilir. 37 °C'de çamurdaki Phe miktarında herhangi bir azalma olmazken diğer 8 PAH türünün %100 verimle giderilmiş olması, fotoparçalanma sonunda 4-6 halkalı türlerin 3 halkalı hafif bir tür olan Phe'ye dönüştüğünü destekleyen bir veridir. Bunun yanı sıra, buharlaşan Ant miktarının başlangıçta çamurda bulunan Ant miktarından yüksek olması da tür dönüşümü ve akabinde buharlaşmayla açıklanabilir. Nitekim, Hawthorne ve Grabanski (2000) tarafından yapılan çalışmada, katı matrikslerdeki PAH giderim sürecinde parçalanma mekanizması kadar buharlaşmanın da etkili olduğu ortaya konmuştur.



Şekil 4.36. UV'nin otomotiv çamurundaki PAH'ların havaya geçişine etkisi

Şekil 4.36 incelendiğinde PAH'ların moleküler ağırlığı arttıkça havaya geçiş oranlarının azaldığı görülmüştür. Ayrıca sıcaklık artışı ve UV ışınlarının kullanımının havadaki PAH miktarını da arttırdığı tespit edilmiştir. Yüksek sıcaklıkta daha fazla PAH'ın buharlaşması beklenen bir sonuçtur (Salihoğlu ve ark. 2012, Karaca ve Taşdemir 2011, Hawthorne ve Grabanski 2000). Şekil 4.36'da görüldüğü üzere, özellikle 3 halkalı PAH türlerinin hava ortamına geçişi sıcaklıkla artış göstermiştir. Öyle ki, 8 °C'de hava

ortamına geçen PAH'ların %85'i 3 halkalı türler iken 37°C'de bu değer %92'ye ulaşmıştır. UV uygulamaları sırasındaki sıcaklık artışı da hava ortamındaki PAH miktarını arttırmıştır. 8 °C'de hava ortamına geçen Σ_9 PAH miktarı 425 ng iken 37 °C'de bu değer 2829 ng'a ulaşmıştır. Burada, sıcaklık ve foto-parçalanmadaki artışın sinerjistik bir etki göstermiş olduğu ifade edilebilir (Nadal ve ark. 2006). Fotoparçalanma hızındaki artışa bağlı olarak daha fazla hafif PAH türünün oluşarak buharlaşması muhtemeldir. Literatürdeki çalışmalarda, UV uygulamalarında PAH'ların fotoparçalanma hızının sıcaklığın yükselmesiyle arttığı vurgulanmıştır (Nadal ve ark. 2006, Zhang ve ark. 2006). Nadal ve ark (2006) tarafından yapılan çalışmada, sıcaklığın 10 °C'den 20 °C'ye yükselmesiyle PAH'ların daha kolay parçalandığı ifade edilmiştir. Benzer şekilde Zhang ve ark (2006), PAH'ların fotoparçalanma hızının 30 °C'de 20 °C'dekinden yüksek olduğunu tespit etmiştir.

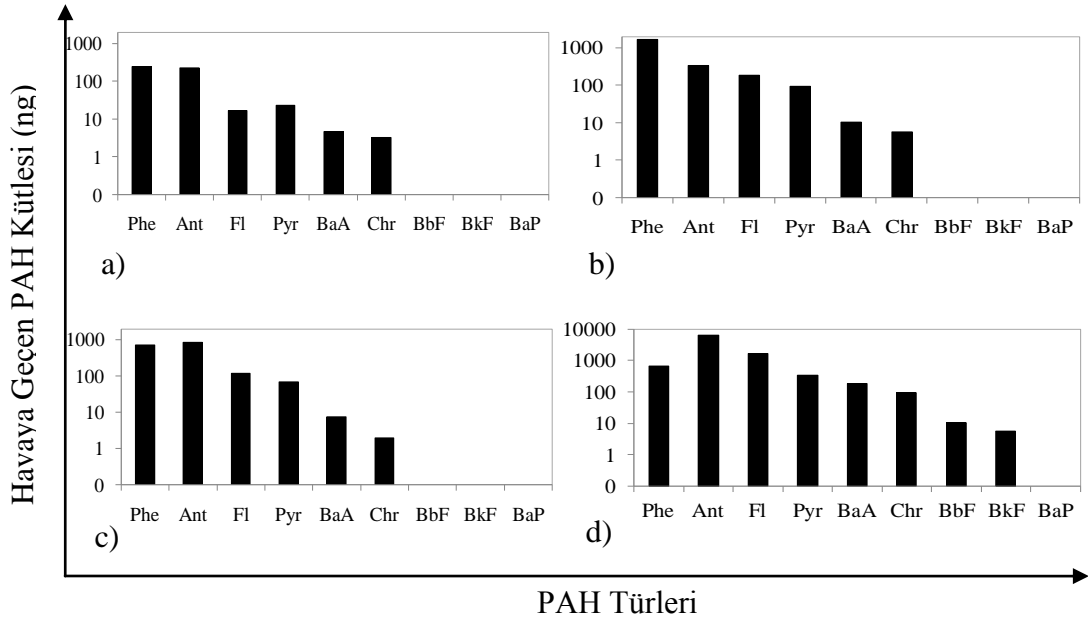
37 °C'de, UV ışınlarının kullanımıyla özellikle Pyr ve Chr türlerinin gideriminde artış görülmüştür. Literatürdeki çalışmalarda, su, kar, bitki yaprağı gibi farklı matrislerdeki fotoparçalanma uygulamalarında Pyr'nin parçalanma oranlarının Phe türüne nazaran yüksek ve yarılanma sürelerinin daha kısa olduğu görülmüştür. Sunulan çalışmadaki verilerin literatürle paralellik gösterdiği tespit edilmiş olup bu türlerin diğer türlere nazaran daha fazla parçalandığı ortaya konmuştur.

4.2.7.4. UV-DEA uygulamaları

Şekil 4.37'de UV-DEA uygulamaları sırasında çamurdan havaya geçen PAH miktarları verilmiştir. Çamur örneklerine, kuru ağırlığın %5'i kadar DEA ilave edilerek ortalama 15 °C'de gerçekleştirilen UV uygulamasıyla %68 oranında PAH giderimi sağlanmıştır. Çamura ilave edilen DEA dozunun %20'ye çıkmasıyla PAH giderim oranı %80'e yükselmiştir. 40 °C'deki uygulamalarda ise, %5 DEA ilave edilen çamurda toplam PAH miktarında %50 azalma sağlanırken %20 DEA ilavesiyle çamurdaki Σ_9 PAH türünün tamamının giderildiği görülmüştür. 40 °C'de DEA içermeyen örneklerde UV uygulaması sonrasında Σ_9 PAH giderim veriminin %65 olduğu dikkate alındığında, DEA'nin ancak %20 dozunda etkili bir fotosensitizör olduğu görülmektedir.

DEA'nin farklı kirleticilerin fotoparçalanmayla gideriminde etkili bir katkı maddesi olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur. Bu çalışmalarda, DEA kullanımıyla, fluorophenyl azides, poliklorlu bifenil (PCB) gibi kirleticilerin fotoparçalanma oranlarının arttığı rapor edilmiştir (Lin ve ark. 1996). Sunulan çalışmada, DEA'nin, elektron kaynağı görevi görerek foto-parçalanma sürecine katkıda bulunmuştur (Freeman ve ark. 1986, Lin ve ark. 2004).

UV uygulamalarında olduğu gibi UV-DEA uygulamaları sonunda da, sıcaklık artışıyla buharlaşarak havaya geçen PAH miktarı artmıştır. 15 °C'de %5 DEA ve %20 DEA içeren örneklerde 24 saat sonunda hava ortamına geçen Σ_9 PAH %'lerinin sırasıyla, %20 ve %80 olduğu görülmüştür. Havadaki PAH miktarlarının, çamurdan giderilen miktarlarını geçmediği görülmüştür. 40 °C'deki uygulamalar sonunda ise, %5 DEA içeren örneklerde çamurdan havaya geçen PAH oranı %64 olup giderim oranından yüksektir. %20 DEA ilave edilen örneklerde PAH giderim oranı %100 iken çamurdan havaya geçen PAH miktarı %100'ün üzerine çıkmıştır. Bu veriler ışığında, UV-DEA uygulamalarında, ağır PAH türlerinin veya diğer organik bileşiklerin kısmen hafif türlere dönüşerek buharlaşmasının esas giderim mekanizması olduğu ifade edilebilir. Aksi takdirde fotoparçalanma sonunda ara türler olarak adlandırılan farklı bileşik gruplarının oluşması (Wang ve ark. 2009, Sotero ve Arce 2008, Fioressi ve Arce 2005) ve havaya PAH geçişinin daha düşük seviyelerde olması beklenirdi.



Şekil 4. 37. Farklı sıcaklıklardaki UV-DEA uygulamalarının otomotiv çamurundaki PAH'ların havaya geçişine etkisi

a) %5 DEA, 15 °C

b) %5 DEA, 40 °C

c) %20 DEA, 15 °C

d) %20 DEA, 40 °C

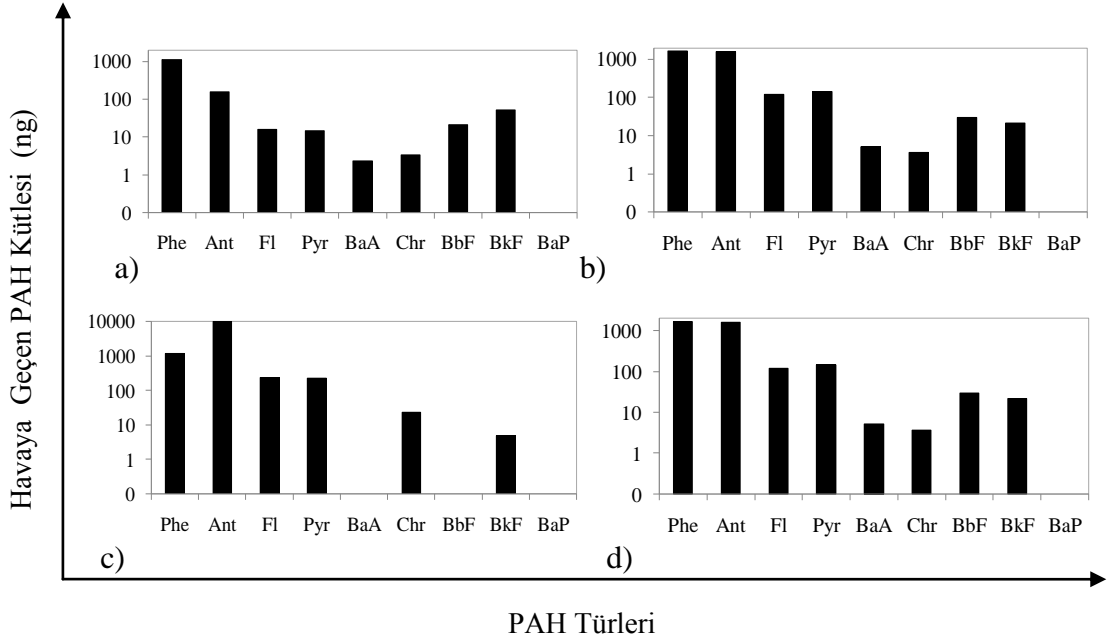
4.2.7.5. UV-TiO₂ uygulamaları

Çamura, %5 oranında TiO₂ ilave edilerek 15°C ve 40°C'de gerçekleştirilen UV uygulamaları sonunda PAH giderim verimleri sırasıyla %5 ve %37 olarak belirlenmiş olup otomotiv çamurlarındaki PAH'ların giderimi için %5 TiO₂ ilavesinin yeterli olmadığı görülmüştür. %20 TiO₂ ilave edilen örneklerde ise 15°C ve 40°C'deki UV uygulamaları sonunda çamurdaki toplam PAH miktarında sırasıyla %40 ve %98 oranında azalma sağlanmıştır. TiO₂ dozundaki ve sıcaklıktaki artış, PAH'ların fotoparçalanmasını ve buharlaşmasını arttırmıştır. Sıcaklığın yükselmesiyle PAH'ların çözünürlüğünün ve buhar basıncının arttığı ve katı matris tarafından sorbsiyonunun azaldığı bilinmektedir. Ayrıca yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hızlarının artışı da PAH giderimini kolaylaştırmaktadır (Zhang ve ark. 2006, Andray ve ark. 2003). Zhang ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada 20, 25 ve 30 °C'de gerçekleştirilen UV-TiO₂

uygulamalarında BaP'in parçalanma hızının 30 °C'de maksimuma ulaştığı ve giderim oranının arttığı vurgulanmıştır.

UV-TiO₂ uygulamaları sırasında çamurdan havaya geçen PAH miktarları Şekil 4.38'deki gibidir. Çamur kuru ağırlığının %5'i ve %20'si oranında TiO₂ içeren çamur örneklerinin 24 saat UV ışığına maruz kalması sonucunda havaya geçen toplam PAH %'si, 15 °C'de sırasıyla %35 ve %373 iken 40 °C'de %100 ve %101 olarak hesaplanmıştır. TiO₂ dozundaki ve sıcaklıktaki artış, Σ_9 PAH giderim veriminin ve havaya geçen PAH miktarının artmasına sebep olmuştur. Çamurdan havaya geçen PAH miktarlarının beklenenden daha yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Öyle ki, 15 °C'de %5 TiO₂ ilavesiyle %5 oranında PAH gideriliyorken çamurdaki PAH'ın %35'nin havaya geçtiği görülmüştür. 40 °C'de ise giderim oranı %37 ve havaya geçen PAH oranı %100'dür. Yine, 15 °C ve 40 °C'deki uygulamalarda %20 TiO₂ içeren örneklerde çamurdaki PAH'ların sırasıyla %40'ı ve %98'i giderilirken hava ortamına geçen PAH miktarının, başlangıçta çamurda bulunan PAH miktarından dahi yüksek olduğu tespit edilmiştir. Daha önce de ifade edildiği üzere, incelen 9 PAH türü (Σ_9 PAH) dışındaki PAH bileşiklerinin ve/veya diğer organik bileşiklerin foto-parçalanma reaksiyonları sonunda bu 9 türe dönüşmesi mümkündür. Havadaki PAH miktarlarının dağılımı incelendiğinde (4-6 halkalı) ağır PAH türlerinin 3 halkalı türlere (özellikle Ant'ye) dönüştüğü düşünülmektedir.

Çeşitli araştırmacılar, fotokatalizör olarak TiO₂'nin kullanıldığı çalışmalarda PAH'ların fotoparçalanma reaksiyonları sonunda farklı bileşik gruplarına dönüştüğünü göstermiştir (Woo ve ark. 2009, Kot-Wasik ve ark. 2004, Wen ve ark. 2003). Sunulan çalışmada da, TiO₂'in UV ışınlarını absorbe etmesiyle oluşan OH[•] radikallerinin varlığında PAH bileşikleri PAH-dione, PAH-quinone bileşiklerine dönüşmüş olabilir. Ancak, fotoparçalanma sürecinde yalnız bu mekanizmanın etkili olması durumunda çamurdan hava ortamına geçen PAH miktarının da azalması beklenir. Halbuki Şekil 4.38 incelendiğinde havaya geçen PAH miktarlarının oldukça yüksek seviyelerde olduğu dikkati çekmektedir. Bu verilere dayanılarak, otomotiv çamurlarındaki UV-TiO₂ uygulamalarında, hidrosilasyon reaksiyonlarının yanısıra tür dönüşümlerinin de önemli ölçüde gerçekleşmiş olduğu kanısına varılmaktadır.



Şekil 4.38. Farklı sıcaklıklardaki UV- TiO₂ uygulamalarının otomotiv çamurundaki PAH'ların havaya geçişine etkisi

a) %5 TiO₂, 15°C

b) %5 TiO₂, 40°C

c) %20 TiO₂, 15°C

d) %20 TiO₂, 40°C

4.2.7.6. Giderim uygulamalarında sırasında PAH'arın kütesel dağılımları

PAH giderim uygulamaları öncesinde, çamurdaki 9 PAH türünün miktarları (ng) belirlenmiştir. Sıcaklık, UV, UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarından sonra çamurda kalan ve havaya geçen PAH kütleleri (ng) hesaplanmıştır. Düzenek içine giren havanın PUF kartuş yardımıyla PAH'lardan temizlendiği göz önünde bulundurulduğunda, ortamdaki tek PAH kaynağının çamur olduğu ifade edilebilir. Her bir 24 saatlik çalışma sonunda PAH'ların yok olması, çamurda kalması veya havaya geçiş yapması beklenir. Dolayısıyla, çamurda kalan ve havaya geçen PAH miktarlarının toplamı 24 saat sonundaki toplam PAH kütesini vermektedir (Eşitlik 3.1). Eşitlik 3.1'de, PAH giderim uygulaması öncesinde ortamdaki toplam PAH miktarı ($\sum_{\text{Giriş}} \text{PAH}$), PAH giderim uygulaması sonrasında ortamdaki toplam PAH miktarı ($\sum_{\text{Çıkış}} \text{PAH}$) olarak gösterilmiştir.

$$\sum_{\text{Giriş}} \text{PAH} = \sum_{\text{Çıkış}} \text{PAH} \quad (3.1)$$

$$P1 + P2 = P3 + P4$$

(P1) İç ortam havasındaki PAH miktarı =0 ng (P2) Başlangıçta çamurdaki PAH miktarı (ng)
(P3) 24 saat sonunda çamurda kalan PAH miktarı (ng) (P4) Buharlaşarak havaya geçen PAH miktarı (ng)

Sıcaklık, UV UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarından sonra çamurda kalan PAH miktarları dikkate alınarak yapılan PAH giderim hesaplamalarında, 3, 4 ve 5 halkalı türler için belli oranlarda giderim sağlandığı görülmektedir (Çizelge 4.1). Ancak hava geçen PAH miktarlarının da hesaplamalara katılmasıyla hemen hemen tüm deneyler sonunda (UV var, 8°C ve %5 DEA-15 °C uygulamaları hariç) çıkıştaki toplam 3 halkalı PAH miktarının girişteki toplam 3 halkalı PAH miktarından fazla olduğu, dolayısıyla (-) giderim verimi değerlerinin elde edildiği dikkati çekmektedir (Tablo 2). Bu bilgiler ışığında, PAH'ların akıbetinin doğru bir şekilde değerlendirilebilmesi için çamurdan havaya geçen miktarların da dikkate alınması gerektiği anlaşılmaktadır. Aksi takdirde PAH'ların ortam değiştirerek havaya geçiş yaptığı göz ardı edilecek ve PAH'ların çamurdan yok oldukları düşünülerek gerçekçi olmayan bir değerlendirme yapılmış olacaktır.

Çizelge 4.1 incelendiğinde, özellikle UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamaları sonrasında 3 halkalı PAH'ların toplam miktarlarında (çamur+PUF) önemli ölçüde artış olduğu tespit edilmiştir. Tüm PAH giderim uygulamaları sonunda özellikle 3 halkalı Ant türünün ortamdaki miktarının arttığı görülmüştür. UV-DEA uygulamaları sonrasında çıkıştaki toplam 3 halkalı PAH miktarı $\sum_{\text{Giriş}}$ 3 halkalı PAH miktarının %391 üzerine çıkmıştır (-%391 giderim).

UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında bu değer %537'ye kadar yükselmiştir (-%537 giderim). UV-DEA uygulamalarında PAH'lar arası tür dönüşümüne bağlı olarak maksimum giderimin gerçekleştiği 40 °C'deki uygulama sonunda, UV-TiO₂ uygulamalarında ise PAH gideriminin ve ara türlerin oluşumun nispeten az olmasına olması beklenen 15 °C'deki uygulamalar sonunda havaya geçen PAH miktarlarının 100 000 ng'lara ulaştığı dikkati çekmiştir. Bu veriler, TiO₂ ve DEA varlığında gerçekleşen UV uygulamalarında, çamurdan PAH giderimi fazla iken, ağır PAH türlerinin ve/veya diğer organik bileşiklerin Phe, Ant gibi 3 halkalı PAH türlerine

dönüşüp buharlaşarak ortamdaki 3 halkalı PAH'ların miktarının artmasına sebep olduğu tezini destekler niteliktedir (Salihoğlu ve ark. 2012, Guieysse ve ark 2004).

Σ_9 PAH miktarı açısından değerlendirmeler yapıldığında, sıcaklık artışıyla ve UV ışınlarının kullanımıyla 24 saat sonunda ortamdaki Σ_9 PAH miktarının arttığı tespit edilmiştir. $\Sigma_{Giriş}$ PAH 3539 ng iken 37 °C'de UV ışınları varlığında $\Sigma_{Çıkış}$ PAH değeri 4350 ng'dır. UV-DEA uygulamaları sonunda $\Sigma_{Çıkış}$ PAH değerlerinin 8898 ng'a kadar yükseldiği tespit edilmiştir. UV-TiO₂ uygulamaları sonunda ise ortamdaki $\Sigma_{Çıkış}$ PAH miktarı 12401 ng'a ulaşmıştır. Diğer bir deyişli, UV-TiO₂/DEA uygulamaları sırasında gerçekleşen reaksiyonlar ve etkileşimler neticesinde ortamdaki Σ_9 PAH miktarındaki artışın UV uygulamaları sonundaki artıştan daha fazla olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.1. Otomotiv çamurlarında PAH'ların giderim uygulamaları öncesi ve sonrasında kütleli dağılımları (ng)

UV YOK, 8 °C						UV, 8 °C							
Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)	Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)
		ÇAMUR	PUF						ÇAMUR	PUF			
3	1797	2096	308	2404	-17	-34	3	1853	1100	371	1471	41	-21
4	1684	1486	97	1583	12	6	4	1674	676	47	723	60	57
5	58	0	0	0	100	100	5	74	0	7	7	100	90
UV YOK, 37 °C						UV, 37 °C							
Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)	Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)
		ÇAMUR	PUF						ÇAMUR	PUF			
3	1797	1512	2038	3550	16	-98	3	1797	1527	2626	4152	15	-131
4	1684	1167	238	1404	31	17	4	1684	0	195	195	100	88
5	58	0	6	6	100	90	5	58	0	8	8	100	87
%5 DEA, 15 °C						%20 DEA, 15 °C							
Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)	Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)
		ÇAMUR	PUF						ÇAMUR	PUF			
3	1410	673	468	1142	52	19	3	1410	999	1577	2577	29	-83
4	1153	140	40	180	88	84	4	1153	350	187	536	70	53
5	60	0	0	0	100	100	5	60	0	0	0	100	100
%5 DEA, 40 °C						%20 DEA, 40 °C							
Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)	Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)
		ÇAMUR	PUF						ÇAMUR	PUF			
3	1410	1613	2002	3615	-14	-156	3	1410	0	6925	6925	100	-391
4	1153	0	281	281	100	76	4	1153	0	1957	1957	100	-70
5	60	0	0	0	100	100	5	60	0	16	16	100	73
%5 TiO ₂ , 15 °C						%20 TiO ₂ , 15 °C							
Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)	Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)
		ÇAMUR	PUF						ÇAMUR	PUF			
3	1797	2558	1302	3860	-42	-115	3	1797	49	11400	11448	97	-537
4	1684	1638	31	1669	3	1	4	1684	474	474	948	72	-44
5	58	0	75	75	100	-30	5	58	0	5	5	100	91
%5 TiO ₂ , 40 °C						%20 TiO ₂ , 40 °C							
Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)	Halka Sayısı	GİRİŞ	ÇIKIŞ		TOPLAM ÇIKIŞ	% GİDERİM (ÇAMUR)	% GİDERİM (ÇAMUR+PUF)
		ÇAMUR	PUF						ÇAMUR	PUF			
3	1797	40	3253	3293	98	-83	3	1797	40	3253	3293	98	-83
4	2125	0	276	276	100	87	4	2125	0	276	276	100	87
5	24	0	24	24	100	4	5	24	0	30	30	100	-25

4.3. Gıda Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları

4.3.1. Sıcaklık uygulamaları

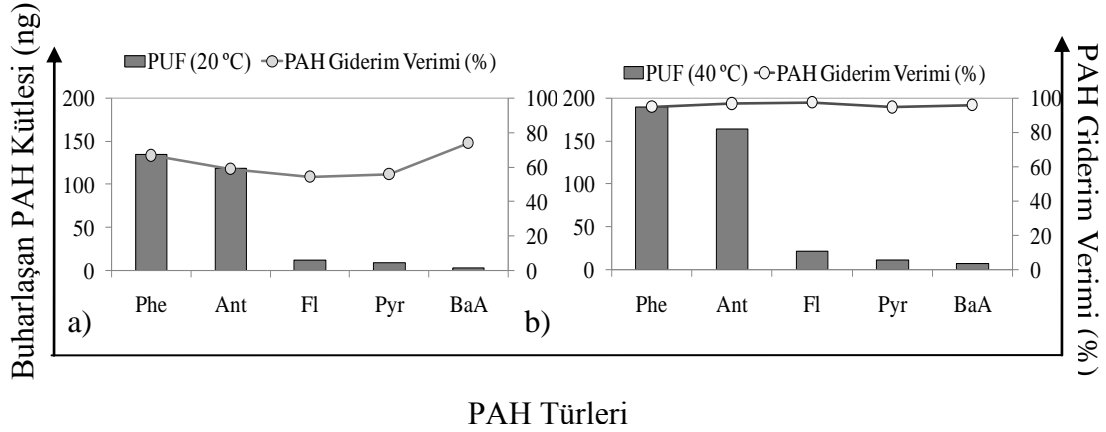
Yaklaşık 20 °C ve 40 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonrasında çamurdan havaya geçen PAH miktarları Şekil 4.39'daki gibidir. 20 °C ve 40 °C'deki tüm giderim çalışmaları (UV ve UV-TiO₂) sonrasında ölçülen PAH miktarlarının ortalamaları alınarak havaya geçen miktarlar belirlenmiş ve sıcaklığın PAH'ların çamurdan havaya geçişine etkisi ortaya konmuştur. Bunun yanında, bu bölümün sonunda UV ve UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında havaya geçen PAH'ların dağılımları ayrıntılı olarak ele alınmıştır.

Şekil 4.39'da görüldüğü üzere, havaya geçen PAH'ların %90'dan fazlasını 3 halkalı türler oluşturmaktadır. 3 halkalı türlerin yüksek buhar basınçlarına bağlı olarak buharlaşma isteklerinin daha fazla olduğu bilinmektedir (Huang ve ark. 2004). Bu türlerin hava ortamındaki miktarlarının yüksek olması çamurdan daha fazla buharlaştıklarını göstermiştir.

Ortalama sıcaklıkların 20 °C'den 40 °C'ye yükselmesiyle hava ortamındaki 3 halkalı PAH'ların miktarı ortalama 100 ng artarken 4 halkalı türlerin toplam miktarında ise 20 ng'lık bir yükselme tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında, PAH giderim uygulamalarında, havaya geçen PAH miktarının sıcaklığa bağlı olarak arttığı sonucuna varılmıştır. Atmosferik PAH konsantrasyonlarının sıcaklığa bağlı değişiminin incelendiği çalışmalarda sıcaklık artışıyla havaya geçen PAH konsantrasyonlarının arttığı görülmüş olup sunulan çalışma verileriyle paralellik göstermektedir (Chen ve ark. 2011, Tremolada ve ark. 2009).

Havadaki PAH'ların tür dağılımları incelendiğinde, UV yokken ve UV varken, hafif türlerin ağır türlerden daha fazla havaya geçtikleri tespit edilmiştir. UV yokken çamurdan havaya geçen PAH'ların %92'sini 3 halkalı Phe ve Ant türleri oluşturmaktadır. Geriye kalan %8'i de 4 halkalıdır. UV uygulaması sonrasında havadaki PAH'ların dağılımı incelendiğinde %70'inin 3 halkalı türlerden %30'unun da 4 halkalıdan meydana geldiği görülmüştür. Yüksek buhar basınçları sebebiyle buharlaşma isteği daha fazla olan 3 halkalı PAH'ların çamurdan hava ortamına daha

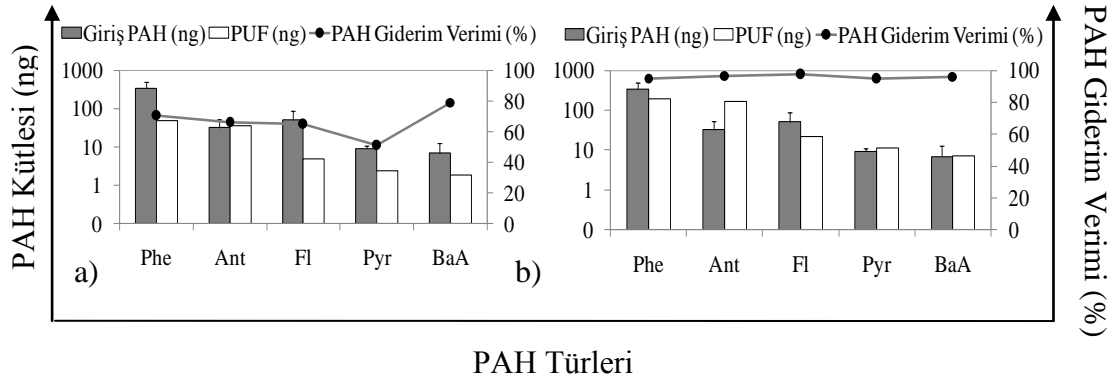
fazla geçmeleri beklenen bir sonuçtur. 20 °C ve 40 °C'deki UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında da, UV uygulamalarındaki gibi hafif türlerin baskın olduğu görülmüştür. 20 °C'deki uygulamalarda hava örneklerinde 3 ve 4 halkalı türler %91, %9 oranında bulunurken 40 °C'de 3 ve 4 halkalılar sırasıyla %96 ve %4 olacak şekilde dağılım göstermiştir. Sıcaklık artışıyla, buharlaşma isteği fazla olan Phe ve Ant türlerinin geçen miktarlarının arttığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.39. Gıda çamurundaki PAH'ların havaya geçişine sıcaklığın etkisi a) 20 °C b) 40 °C

4. 3.2.UV uygulamaları

Gıda çamurlarında Σ_5 PAH türü için konsantrasyon değeri 440 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Örnekler ortalama 35 °C'deki düzenekte 24 saat bekletildiğinde Σ_5 PAH miktarında %69 azalma sağlanmıştır. Ancak, UV uygulaması (40 °C) sonrasında giderim oranı %95'e ulaşmıştır (Şekil 4.40). UV uygulamasının PAH'ların foto-parçalanmayla giderimini en az %26 oranında daha arttırdığı çalışmalarımızda tespit edilmiştir. UV ışınlarının katı matrislerdeki PAH'ların giderimini arttırdığı bilinmekte olup elde edilen veriler literatürle uyumludur (Karaca ve Taşdemir 2011, Zhang ve ark. 2008, Jonsson ve ark. 2007). Nitekim, kentsel çamurda Σ_{11} PAH türü için %21 (Salihoğlu ve ark. 2012), otomotiv çamurunda Σ_5 PAH türü için %65 giderim verimi elde edilmiş olup UV ışınlarının kullanımının tüm çamur türlerinde PAH giderim verimlerini arttırdığı görülmüştür.



Şekil 4. 40. UV'nin gıda çamurundaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi
a) 35 °C b) UV, 40 °C

PAH giderim uygulamaları sonrasında çamurdan havaya geçen PAH miktarları UV yokken 93 ng ve UV varlığında ise 395 ng olarak hesaplanmıştır. Diğer bir deyişle, çamurdaki toplam PAH'ın sırasıyla, %21 ve %91'inin havaya geçtiği görülmüştür. PAH giderim sürecinde, foto-parçalanma ve buharlaşma olmak üzere iki temel mekanizmanın etkili olduğu düşünülmektedir. Ortalama sıcaklıklardaki 5 °C'lik yükselmenin buharlaşma oranını arttırdığı ifade edilebilir (Wang ve ark. 2005). Foto-parçalanma ile PAH'ların %95'i giderilirken çamurdan havaya geçen PAH oranının %91 olması, UV etkisiyle giderilen PAH'ların çamur ortamından hava ortamına geçiş yaptığını göstermiştir. Nitekim, UV uygulaması sonrasında giderimdeki artışla beraber 5 tür için hava ortamındaki PAH miktarlarında da artış görülmüştür. Bu süreçte, 4 halkalı PAH'ların veya çamurda bulunan diğer PAH türlerinin, organik bileşiklerin 3 halkalı PAH türlerine dönüştüğü ve akabinde buharlaştığı tahmin edilmektedir. UV uygulaması sonrasında havadaki Ant miktarının (ng) giriş miktarından yüksek olmasını da bu şekilde açıklamak mümkündür.

4.3.3.UV-TiO₂ uygulamaları

Çamur kuru ağırlığının %5 ve %20'si kadar TiO₂ ilave edilen çamur örneklerine 24 saat UV uygulanarak PAH'lar giderilmeye çalışılmıştır. UV-TiO₂ uygulamalarıyla elde edilen PAH giderim verimleri ve 24 saat sonunda havaya geçen PAH miktarları Şekil 4.41'deki gibidir. %5 ve %20 oranında TiO₂ içeren örneklerde 20 °C'deki PAH giderim

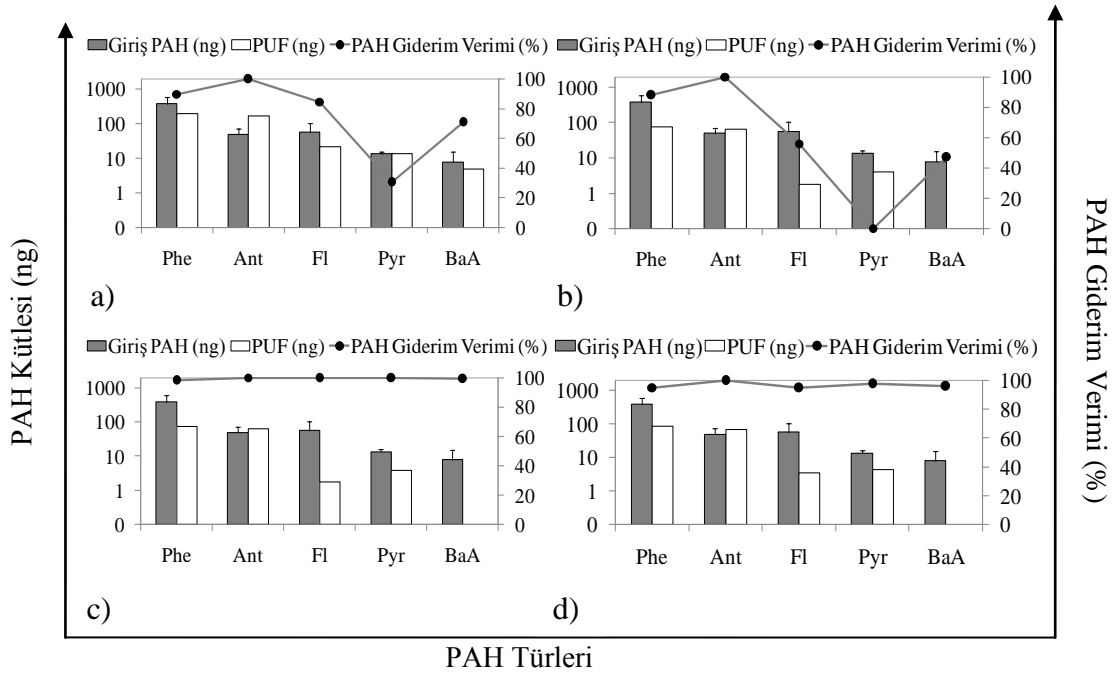
verimleri %87 ve %72 iken, 40 °C'deki verim değerleri %95 ve %71 olarak belirlenmiştir. Sıcaklık artışının, özellikle 4 halkalı Pyr giderimini arttırdığı görülmüştür. Yüksek sıcaklıklarda foto-parçalanma reaksiyonlarının hızlanması beklenir (Zhang ve ark. 2010, Park ve ark. 2002, Maliszewska-Kordybach 1993). Buna bağlı olarak PAH giderim verimlerinin başta UV'nin daha kolay nüfuz ettiği 4 halkalı türler olmak üzere tüm PAH'lar için artması makul bir sonuçtur.

%20 gibi yüksek dozdaki TiO₂ kullanımıyla çamurdaki PAH giderim oranları daha düşük bulunmuştur. Benzer şekilde Zhang ve ark. (2006) tarafından yapılan çalışmada, toprakta PAH giderimi için %0,5 TiO₂ dozunun yeterli olduğu, doz artışının giderim oranlarını arttırmadığı görülmüştür (Zhang ve ark. 2006). Sunulan çalışmada, katalizör dozunun %5'ten %20'ye yükselmesiyle yani ortamdaki TiO₂ taneciklerinin artmasıyla UV ışığın saçılarak çamura nüfuzunun azalmasının PAH giderim oranlarının düşmesine sebep olduğu tahmin edilmektedir (Zhang ve ark. 2008). UV- TiO₂ uygulamalarında ortam pH'sının da PAH giderimi için önem taşıdığı dikkate alınmalıdır. Gimeno ve ark. (2007) tarafından yapılan çalışmada pH 5'te düşük TiO₂ dozları PAH gideriminde etkili iken pH 2'de TiO₂ dozunun artmasıyla foto-parçalanma prosesinin hızlandığı ortaya konmuştur. Bizim çalışmamızda, pH 7'de %5 TiO₂ dozunun PAH giderimi için yeterli olduğu görülmüştür.

Çamur kuru ağırlığının %5'i oranında TiO₂ içeren örneklerin düzenekte 24 saat UV ışığına maruz kalması sonucunda çamurdaki PAH'ların havaya geçme oranları 20 °C'de %78 ve 40 °C'de %25 olarak hesaplanmıştır. Öte yandan, çamur kuru ağırlığının %20'si oranında TiO₂ içeren örneklerle yapılan UV deneylerinde PAH'ların havaya geçme oranları 20 °C'de %25 ve 40 °C'de %32 olarak belirlenmiştir. Yüksek sıcaklıkta (40 °C) PAH'ların giderim verimlerinin daha yüksek ve hava ortamına geçme oranlarının daha düşük olduğu görülmüştür. Sıcaklığın yükselmesiyle havadaki PAH'ların artması beklenirken tam tersi bir durumla karşılaşmıştır. Bu durum, foto-parçalanma mekanizmasının buharlaşma mekanizmasından daha etkili olduğunu göstermiştir. TiO₂'in UV ışınlarını absorbe etmesiyle başlayan ve oluşan OH[•] radikallerinin PAH'ları parçalamasıyla devam eden foto-parçalanma reaksiyonları sonunda PAH bileşiklerinin, intermediate türler olarak da adlandırılan ara bileşiklere dönüştüğü tahmin edilmektedir

(Wang ve ark 2009, Oliveira ve ark. 2004, Kubat ve ark. 2000). Aksi takdirde foto-parçalanma sonrasında PAH'ların hafif türlere dönüşmesi ve sıcaklık etkisiyle buharlaşarak hava ortamına geçmesi beklenirdi.

Gıda çamurlarındaki PAH'lar, UV ve UV-TiO₂ uygulamalarının her ikisinde de %95 oranında giderilmiştir. İki uygulama sonrasında giderim verimleri aynı olmasına karşın 24 saat sonunda çamurdan hava ortamına geçen toplam PAH miktarlarında büyük farklılık olduğu dikkati çekmektedir. Öyle ki, UV uygulaması sonrasında 395 ng PAH havaya geçerken UV-TiO₂ uygulamasında havaya geçen PAH miktarı 145 ng'dır. UV uygulamalarında çamura TiO₂ ilave edilmediğinde foto-parçalanma reaksiyonları sonrasında ağır PAH türlerinin hafif türlere dönüşerek buharlaştığı ve bu sayede giderim oranlarıyla havaya geçen PAH miktarının dengelendiği görülmüştür. Çamura TiO₂ ilave edilerek gerçekleştirilen UV uygulamalarındaki foto-parçalanmada ise OH• radikalleriyle hidroksilasyon olarak adlandırılan reaksiyonların gerçekleştiği ve buna bağlı olarak 24 saat sonunda çamur ve hava ortamındaki PAH miktarlarının azaldığı tahmin edilmektedir. Bazı araştırmacılar PAH'ların foto-parçalanması sonucunda oluşan ürünlerin PAH'lar gibi toksik özellik taşıyabileceğini de ifade etmiştir (Kot-Wasik ve ark. 2004, Mallakin ve ark. 2000). 24 saatlik deneyler sonunda elde edilen verilere dayanılarak, UV- TiO₂ uygulamasının, çamurda yüksek oranda PAH giderimi sağlayan ve havaya geçen PAH miktarlarını azaltan diğer bir deyişle kirlilik taşınımını sınırlayan bir PAH giderim alternatifi olduğu kanısına varılmıştır.



Şekil 4.41. Farklı sıcaklıklardaki UV-TiO₂ uygulamalarının gıda çamurundaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkisi

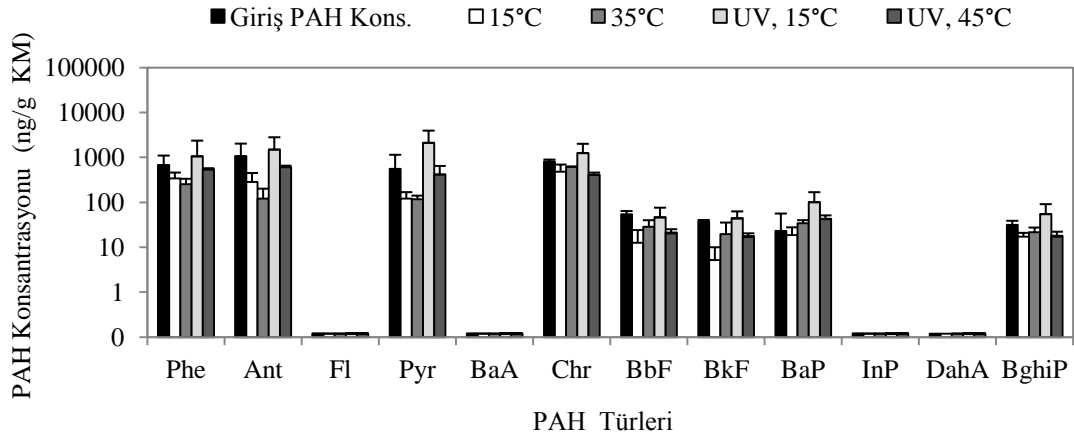
a) %5 TiO₂, 20 °C b) %20 TiO₂, 20 °C c) %5 TiO₂, 40 °C d) %20 TiO₂, 40 °C

4.4. Organize Sanayi Bölgeleri Arıtma Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamaları

4.4.1. Sıcaklık ve UV uygulamaları

UV ve termostat kapalı konumdayken düzenek içindeki sıcaklık 15 °C'dir. UV kapalı ve termostat açıkken ise sıcaklık 35 °C'dir. 15 °C'de 24 saat sonunda çamurdaki Σ_{12} PAH miktarı %60, 35 °C'de ise %64 azalmıştır (Şekil 4.42). 15 °C'de, 3 halkalı türlerde (Phe, Ant) %64 giderim tespit edilirken sıcaklığın 35 °C'ye yükselmesiyle bu oranın %80'e ulaştığı görülmüştür. 4, 5 ve 6 halkalı türler için ise 15 °C ve 35 °C'deki giderim verimleri sırasıyla, %56, %58, %26 ve %46, %9, %8'dir. Bu iki çalışmada tek değişken sıcaklıktır. Bu nedenle, sıcaklığın yükselmesiyle PAH'ların buharlaşma mekanizması gereğince azaldığı ifade edilebilir. Bu çalışmayla, sanayi bölgelerinde oluşan arıtma

çamurlarının kapalı ve kontrollü bir ortamda 24 saat bekletilmesiyle çamurdaki mevcut PAH'ların yarından fazlasının giderilebildiği ortaya konmuştur.



Şekil 4. 42. Sıcaklık ve UV uygulamaları sonunda sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonları

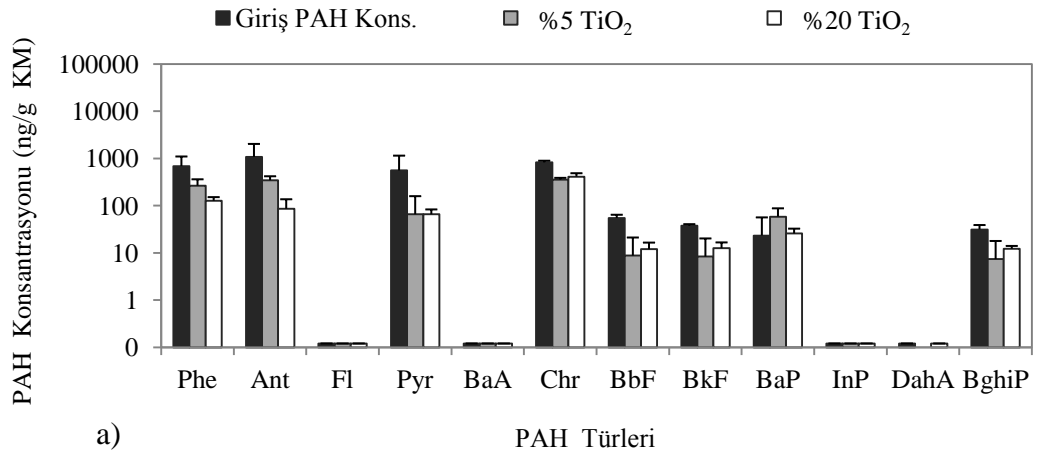
UV açık ve termostat kapalı konumdayken ortalama sıcaklık 15 °C'dir. UV ve termostat açıkken ise sıcaklık 45 °C'dir. 15 °C'deki UV uygulamalarında 24 saat sonunda çamurdaki PAH miktarında %87'lik artış olmuştur. Diğer bir deyişle herhangi bir şekilde PAH giderimi sağlanamamıştır. Düzenek içindeki havanın PAH'lardan tamamen arındırıldığı ve düzeneğin dış ortamdan tamamen izole edildiği göz önünde bulundurulduğunda dış ortamdan çamura herhangi bir şekilde PAH girişiminin olması mümkün değildir. Bu nedenle, çamurdaki farklı bileşik gruplarının UV ışınlarının etkisiyle parçalanarak incelenen PAH türlerine dönüştüğü tahmin edilmektedir. Ayrıca, kentsel ve otomotiv çamurlarında olduğu gibi bu çamurda da ağır PAH türlerinin hafif türlere dönüşmüş olması söz konusu olabilir. Sıcaklığın 45 °C'ye yükselmesiyle Σ_{12} PAH miktarında %36'lık bir azalma tespit edilmiştir. Burada, yüksek sıcaklıkta buharlaşmaya ve foto-parçalanma reaksiyonlarının hızlanmasına bağlı olarak PAH giderim verimlerinin arttığı düşünülmektedir. 45 °C'deki UV uygulamaları sonunda, tür bazında PAH giderim verimleri incelendiğinde özellikle 3 ve 4 halkalı PAH türlerinin miktarlarındaki azalmanın diğer halka gruplarındakine nazaran daha fazla olduğu görülmektedir. 45 °C'deki UV uygulaması sonunda 3 ve 4 halkalı türlerin toplam

miktarında %34 ve %40 oranında azalma olurken 15 °C’de ise olası dönüşümler neticesinde 3 ve 4 halkalılarının miktarında %45 ve %140 oranında artış gerçekleşmiştir. Yukarıdaki verilerden, sanayi bölgesi çamurlarındaki PAH miktarının azalmasının (%36) ancak 45 °C’deki UV uygulamalarıyla mümkün olacağı anlaşılmaktadır.

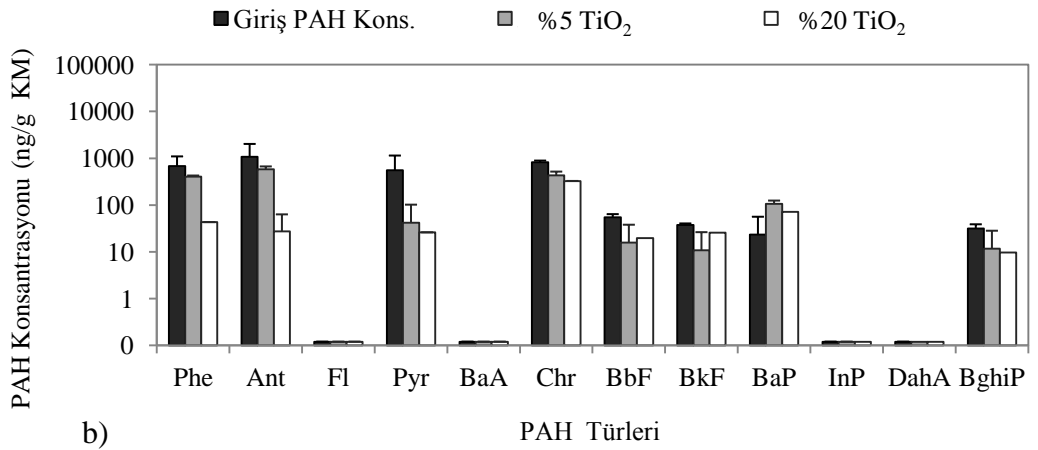
4.4.2. UV-TiO₂ uygulamaları

UV-TiO₂ uygulamalarında çamurdaki PAH konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.43’teki gibidir. TiO₂ ilave edilmeyen örneklerdeki UV uygulamalarında en fazla %65 giderim verimi elde edilmiştir. 15 °C’de Σ_{12} PAH konsantrasyonundaki azalma %5 ve %20 TiO₂ içeren örnekler için sırasıyla %65 ve %77 iken 40 °C’de bu değerler %51 ve %83’tür. %20 TiO₂ ile toplam PAH miktarının %83’nün çamurdan giderilebilmesi maksimum giderim için uygun TiO₂ dozunun %20 olduğunu göstermiştir. Bu çamurdaki giderim sonuçları otomotiv çamuruyla benzerlik göstermiş olup her iki çamur tipinde de sıcaklık ve doz artışıyla daha yüksek PAH giderim verimleri elde edilmiştir. Halbuki kentsel ve gıda çamurlarında %0,5 ve %5 oranında TiO₂ içeren örneklerde PAH giderim verimleri daha yüksek çıkmıştır. Bu veriler, çamur tipi ve karakterizasyonuna bağlı olarak kullanılacak optimum TiO₂ dozunun farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur.

Farklı halka grupları için PAH giderim verimleri incelendiğinde 3-4 halkalı türlerin giderim verimlerinin daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. 15 °C’de, %5 ve %20 oranında TiO₂ içeren örneklerde 3, 4, 5 ve 6 halkalı türler için giderim verimleri sırasıyla, %65, %69, %17, %69 ve %87, %65, %45, %47 iken 40 °C’de bu değerler sırasıyla, %43, %65, %0, %52 ve %96, %74, %0, %61’dir. 5 halkalı türlerden olan BaP’nin 24 saat sonundaki konsantrasyonunun giriş değerinin üzerine çıkmış olması 5 halkalı türlerin giderim verimi değerlerini olumsuz etkilemiştir. Olası tür dönüşümlerinin çamurdaki BaP konsantrasyonunun artmasına neden olduğu tahmin edilmektedir.



a)



b)

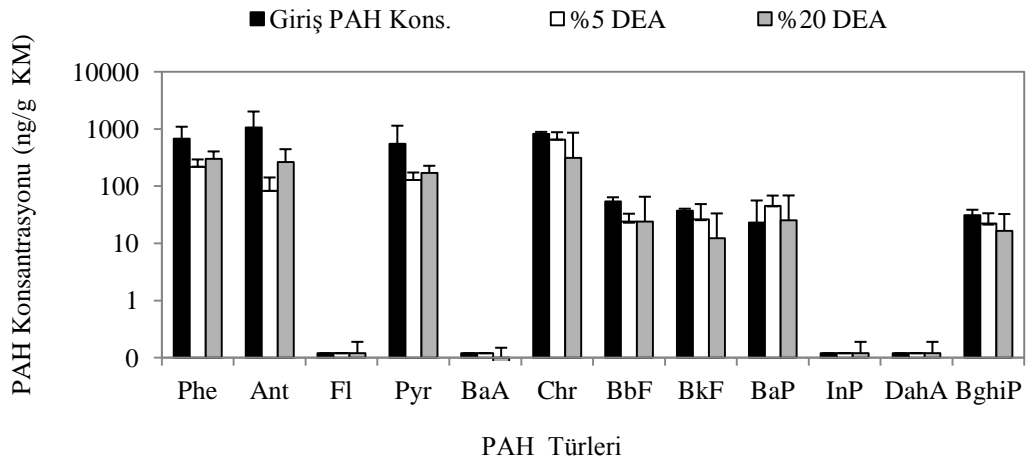
Şekil 4.43. UV-TiO₂ uygulamaları sonunda sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonları a) 15 °C b) 45 °C

4.4.3. UV-DEA uygulamaları

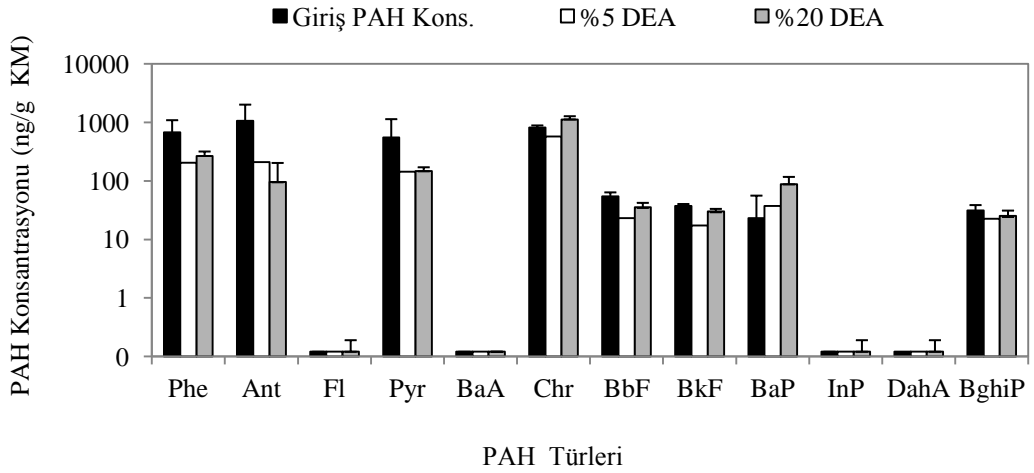
UV lambaları açıkken termostat kapatıldığında düzenek içindeki ortalama sıcaklık değeri 15 °C olarak ölçülmüştür (Yalnızca %5 DEA uygulamasında 25 °C'dir). Düşük sıcaklıkta (15-25 °C) %5 ve %20 DEA kullanımıyla sırasıyla %64 ve %62 oranlarında PAH çamurdan giderilmiştir. Yüksek sıcaklıktaki (45 °C) giderim verimleri ise %5 ve %20 DEA için sırasıyla %65 ve %45'tir. UV-DEA uygulamalarında, otomotiv ve kentsel çamurdaki çalışmalardan farklı olarak sıcaklık artışının PAH giderimine kayda değer bir katkısının olmadığı görülmüştür (Şekil 4.44). Ayrıca, DEA dozundaki artış da

PAH giderim verimlerini yükseltmemiştir. Benzer şekilde kentsel ve otomotiv çamurlarındaki PAH giderim uygulamalarında, DEA dozunun %5'in üzerine çıkmasıyla PAH'ların parçalanma oranlarında azalma tespit edilmiştir. Dolayısıyla her üç çamur tipi için düşük dozlarda (%0,5-%5) DEA kullanımının PAH'ların giderimi çalışmaları için daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Burada çalışma süresininin de önem taşıdığı vurgulanmalı ve ileride yapılacak araştırmalarda farklı sürelerdeki PAH giderim uygulamaları için DEA dozunun etkileri detaylı bir biçimde araştırılmalıdır. Nitekim, Lin ve ark.. (2004) tarafından PCB gideriminde DEA etkilerinin araştırıldığı çalışmada, DEA dozundaki %5'lik artışın 24 saat sonunda transformer yağındaki PCB giderimini olumsuz etkilediği ortaya konmuştur. Ancak 30. saatten sonra DEA dozundaki artışın PCB giderimindeki olumsuz etkisi ortadan kalkmış hatta 60. saatte %10 DEA ile %5 DEA kullanımına nazaran daha fazla PCB'in yağdan giderildiği görülmüştür.

UV-DEA uygulamalarında, %5 ve %20 DEA içeren örneklerde tüm sıcaklıklarda 3 halkalı türlerin giderim verimleri diğer halka gruplarınıninkine kıyasla daha yüksek çıkmıştır. 15 °C'de, %5 ve %20 oranında DEA içeren örneklerde 3, 4, 5 ve 6 halkalı türler için giderim verimleri sırasıyla, %82, %43, %0, %4 ve %67, %64, %33, %30 iken 40 °C'de bu değerler sırasıyla, %76, %47, %15, %4 ve %79, %7, %0, %52'dir. UV-TiO₂ uygulamalarında olduğu gibi UV-DEA uygulamalarında da 5 halkalı türlerin giderilemediği dikkati çekmektedir. 5 halkalı türler arasında yer alan BaP konsantrasyonunun 24 saat sonunda artması bu duruma sebep olmuştur. Bu veri, farklı bileşik gruplarının fotoparçalanmayla BaP'ye dönüştüğünü destekler niteliktedir.



a)



b)

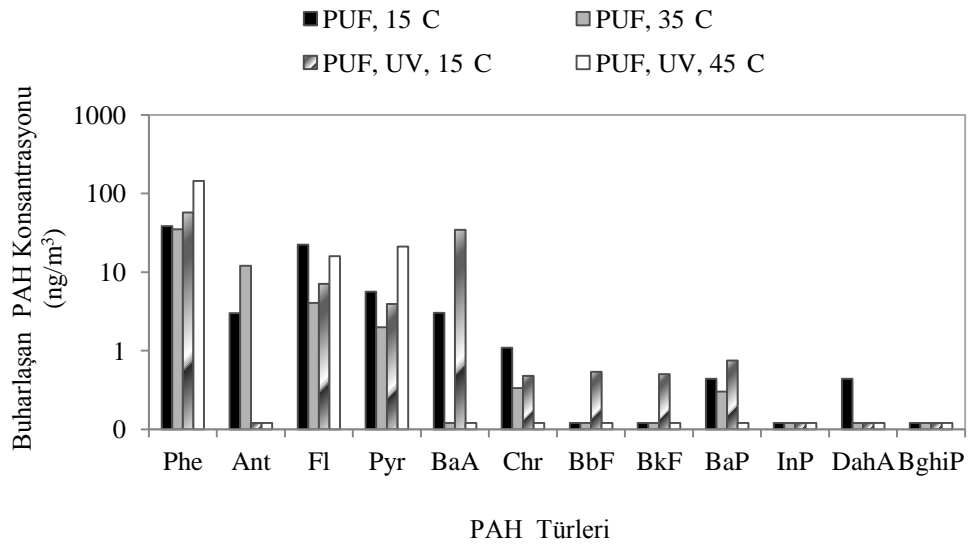
Şekil 4.44. UV-DEA Uygulamaları sonunda sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonları a) 15 °C b) 45 °C

4.4.4.Sanayi bölgesi çamurundan buharlaşan ve cidarlarda yoğuşan PAH konsantrasyonları

4.4.4.1.Sıcaklık ve UV uygulamaları

UV ışıkları kapalı ve açıkken gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonunda çamurdan buharlaşan PAH türleri ve konsantrasyon değerleri Şekil 4.45'teki gibidir. UV uygulamalarında, 24 saat sonunda iç ortam havasında 3-5 halkalı türler tespit edilmiştir. Sıcaklık uygulamalarında ise yalnız 3-4 halkalı türlerin buharlaştığı

görülmüştür. Sıcaklık ve UV uygulamalarında, buharlaşan türlerin %50'den fazlası 3 halkalı türlerden oluşmuştur. PAH türlerinde halka sayısı arttıkça moleküler ağırlık artmakta ve uçuculuk özelliği azalmaktadır (Wang ve ark., 2005). Hafif türlerin konsantrasyonunun daha fazla olması uçuculuk özelliklerine bağlanabilir. Kentsel, otomotiv ve gıda çamurlarında da buharlaşan PAH'ların büyük çoğunluğunun 3 halkalı hafif türlerden oluştuğu tespit edilmiş olup buharlaşmanın çamur tipinden ziyade PAH türlerinin uçuculuk özelliğine bağlı olduğu ortaya konmuştur. UV lambaları kapalıyken 15 °C ve 35 °C'de buharlaşan Σ_{12} PAH miktarı 74 ng/m³ ve 55 ng/m³'tür. UV uygulaması sırasında 15 °C'de 105 ng/m³ ve 45 °C'de 185 ng/m³ PAH iç ortam havasında tespit edilmiştir.

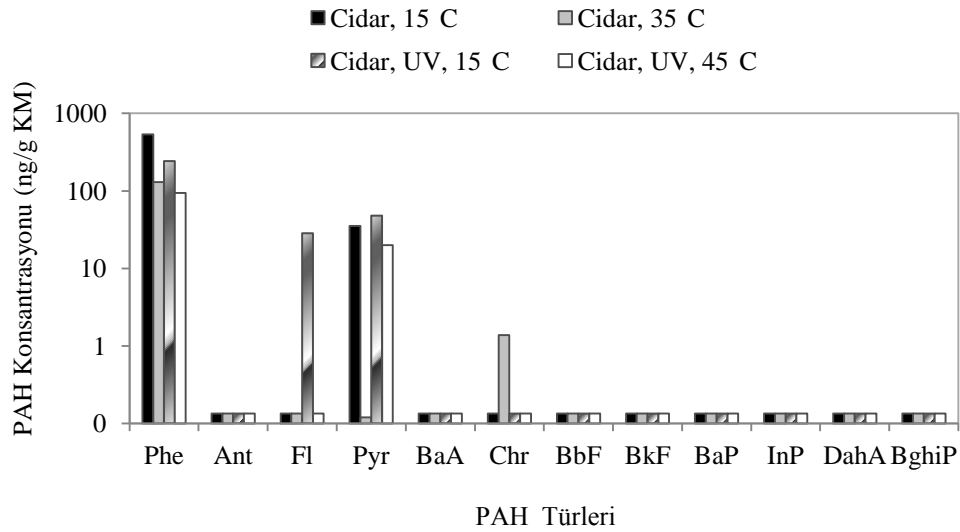


Şekil 4.45. Sıcaklık ve UV uygulamalarında sanayi bölgesi çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları

Sıcaklık ve UV uygulamaları sonunda düzenek cidarları temizlenerek cidarlarda biriken PAH'lar örneklenmiştir. 24 saat sonunda cidarlarda ölçülen PAH konsantrasyonları Şekil 4.46'daki gibidir. Sıcaklık ve UV uygulamaları sırasında düzenek cidarlarında 3-4 halkalı PAH türleri bulunmuştur. Özellikle 3 halkalı türlerden Phe'nin ve 4 halkalı türlerden Pyr konsantrasyonunun yoğunlaşma miktarlarının diğer türlere nazaran yüksek olduğu tespit edilmiştir. Çamurdan buharlaşan türlerin büyük kısmını 3-4 halkalı türlerin oluşturduğu dikkate alındığında düzenek cidarlarında da bu türlerin birikiminin

fazla olması makuldür. PAH'ların cidarlarda tutunmasının aşağıdaki gibi gerçekleştiği düşünülmektedir;

- Yüksek buhar basıncına sahip olan 3-4 halkalı hafif türler buharlaşma yoluyla çamurdan havaya geçer.
- Düzenek içindeki 24 saatlik ortalama nispi nem değeri %73 seviyelerindedir. Düzenek içindeki cidarlarında oluşan nemlenme PAH'ların cidarlarda tutunması için bir yüzey oluşturur,
- İç ortam havasındaki PAH'ların bir kısmı PUF kolonuna gitmeden düzenek cidarlarındaki nemli yüzeyde tutulur.

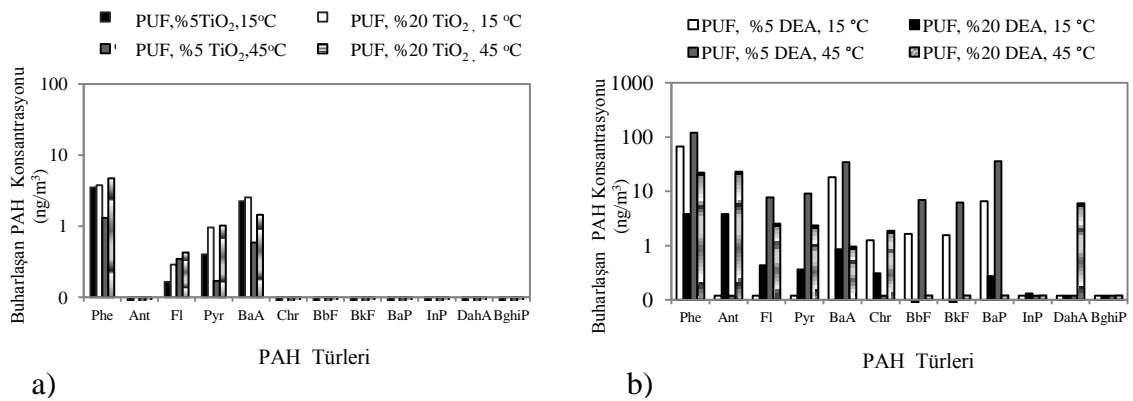


Şekil 4.46. Sıcaklık ve UV uygulamaları sonunda düzenek cidarlarındaki PAH konsantrasyonları

4.4.4.2. UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamaları

UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında çamurdan buharlaşan PAH konsantrasyonlarının sıcaklık ve çalışılan dozlarla bağlı olarak farklılık gösterdiği tespit edilmiş olup elde edilen sonuçlar Şekil 4.47'de verildiği gibidir. %5 TiO₂ içeren örneklerde 15 °C'de 97 ng/m³, 45 °C'de ise 37 ng/m³ PAH çamurdan havaya geçmiştir. %20 TiO₂ dozu için bu değerler sırasıyla, 116 ng/m³ ve 117 ng/m³'tür. PAH gideriminin yüksek olduğu %20 TiO₂ dozunda çamurdan havaya geçen PAH miktarları da daha fazladır. UV-DEA uygulamalarının sonuçları incelendiğinde, %5 DEA içeren örneklerde sıcaklığın 25 °C'den 45 °C'ye çıkmasıyla buharlaşan PAH miktarı 97

ng/m³'ten 221 ng/m³'e yükselmiştir. %20 DEA içeren örneklerde ise 15 °C'de 10 ng/m³, 45 °C'de ise 53 ng/m³ PAH çamurdan buharlaşmıştır. UV-TiO₂ uygulamalarında olduğu gibi UV-DEA uygulamalarında da PAH gideriminin fazla olduğu DEA dozunda (%5) havaya geçen PAH miktarı daha yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlar, otomotiv çamurlarındakilerle benzerlik göstermiştir. UV-TiO₂/DEA uygulamalarında, PAH gideriminin fazla olduğu çalışma koşullarında çamurdaki PAH ların bir kısmının parçalanarak Phe, Ant gibi hafif türlere dönüşüp buharlaştığı bunun yanında bir kısım PAH'ların radikallerle etkileşime girerek PAH-dione, PAH-quinone gibi farklı bileşik gruplarını oluşturduğu düşünülmektedir. Benzer şekilde, kentsel ve gıda çamurlarında elde edilen sonuçlar UV-TiO₂ uygulamaları neticesinde PAH giderim verimleri artarken havaya geçen PAH miktarlarının azaldığını göstermiş olup bu durum OH[•] radikali varlığında PAH'ların farklı bileşik gruplarına dönüşmüş olmasına bağlanmıştır (Wang ve ark 2009, Oliveira ve ark. 2004, Kubat ve ark. 2000)

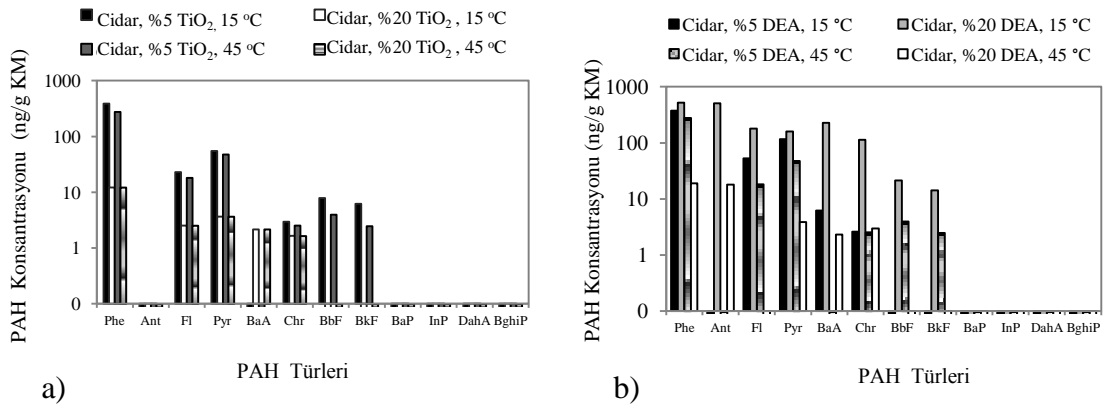


Şekil 4.47. Sanayi bölgesi çamurundan buharlaşan PAH konsantrasyonları

a)UV-TiO₂ Uyg. b) UV-DEA Uyg.

Sıcaklık ve UV uygulamalarında olduğu gibi UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında da cidarlarda yoğuşan PAH'ların büyük çoğunluğu 3 halkalı türlerden oluşmaktadır (Şekil 4.48). TiO₂ ilave edilen örneklerde buharlaşan PAH'ların ortalama %76'sının 3 halkalı Phe ve Ant türlerinden oluştuğu tespit edilmiştir. UV-DEA uygulamalarında bu değer %65 seviyelerindedir. UV-TiO₂ uygulamalarında %5 TiO₂ içeren örneklerde 15 °C ve 45°C'de, cidarlarda biriken Σ₁₂ PAH konsantrasyonları sırasıyla, 485 ve 351 ng/g KM, %20 TiO₂ içeren örneklerde bu değerler sırasıyla, 1106 ng/g KM ve 22 ng/g KM'dir.

Düşük sıcaklıkta cidarlardaki PAH birikiminin daha fazla olduğu görülmüştür. %5 DEA içeren örneklerde 15 °C ve 45 °C’de sırasıyla 553 ng/g KM ve 26 ng/g KM kadar PAH birikimi olurken %20 DEA içeren örneklerde bu değerler sırasıyla, 1138 ng/g KM ve 47 ng/g KM’dir. 24 saatlik süreçte düzenek içinde ölçülen ortalama nispi nem değerleri UV-TiO₂ uygulamalarında %69, UV-DEA uygulamalarında %74’tür. Düzeneğin cidarlarında oluşan ve deneyler esnasında gözlemlenen nemli yüzeyde PAH birikiminin özellikle 15 °C’de yüksek seviyelerde olduğu görülmüştür. Sıcaklık ve UV uygulamalarında olduğu gibi bu uygulamalarda da sıcaklık artışı cidarlardaki PAH birikimini sınırlamıştır.



Şekil 4. 48. Cidarlarında yoğuşan PAH konsantrasyonları

a) UV-TiO₂ Uyg. b) UV-DEA Uyg.

4.4.5.Açık hava uygulamaları

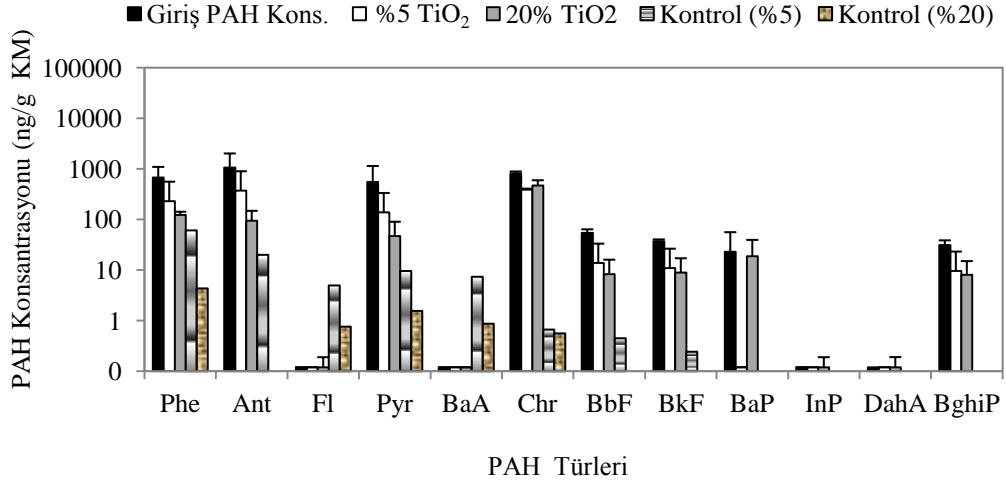
4.4.5.1.TiO₂'nin etkisi

Çamura, kuru ağırlığın %5 ve %20'si oranında TiO₂ eklenerek açık havada yapılan PAH giderim çalışmaları sonunda çamur ve kontrol örneklerinde ölçülen PAH konsantrasyonları Şekil 4.49'daki gibidir. %5 TiO₂ dozu için toplam PAH giderim verimi %64 ve %20 TiO₂ dozu için %76'dır. UV-TiO₂ uygulamalarında olduğu gibi açık hava-TiO₂ uygulamalarında da TiO₂ miktarındaki artışla daha fazla PAH çamurdan giderilmiştir. Bu sonuçlar, otomotiv çamurlarındaki sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Açık hava uygulamalarında, TiO₂'nin etki mekanizması gereği, ışık

enerjisini kimyasal enerjiye dönüştürdüğü ve ürettiği OH^{*} radikalleri sayesinde PAH'ların parçalanmasını sağladığı tahmin edilmektedir (Hoffman 1995).

Açık hava uygulamalarında, çamur ağırlığı kadar (30 g) Na₂SO₄ petri kabına serilerek çamur örnekleriyle aynı koşullara maruz bırakılmıştır. Bu örnekler kontrol örneği olarak tanımlanmıştır. %5 TiO₂ içeren çamur örneklerinin kontrol örneği; kontrol (%5), %20 TiO₂ içeren çamur örneklerinin ki ise kontrol (%20) olarak gösterilmiştir. 24 saat sonunda, kontrol (%5) örneğindeki \sum_{12} PAH konsantrasyonu 105 ng/g KM'dir. Kontrol (%20) örneğinde ise bu değer 8 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. İki farklı gün yapılan uygulamalarda kontrol örneklerindeki PAH miktarlarının büyük değişim gösterdiği dikkati çekmiştir. Başlangıçta kontrol örneklerinde PAH bulunmadığı dikkate alındığında bu örneklerdeki PAH'ların kaynağının atmosferik çökeltme olduğu ifade edilebilir. Buradan yola çıkarak çamur örneklerine de atmosferik çökeltme yoluyla PAH geçişi olduğu anlaşılmaktadır.

Halka bazında değerlendirmeler yapıldığında TiO₂'in 3-4 halkalı türler üzerinde nispeten daha etkili olduğu tespit edilmiştir. Öyle ki, %5 ve %20 TiO₂ içeren örneklerde 3, 4, 5 ve 6 halkalı PAH türleri için giderim verimleri sırasıyla, %65, %61, %73, %60 ve %87, %70, %61, %65 olarak hesaplanmıştır. %5 TiO₂ içeren örneklerde 3-4 halkalı türlerin daha yüksek oranda giderilmesi beklenirdi. Ancak, o günkü hava koşullarında çökeltme oranlarının yüksek olmasının sonuçları olumsuz etkilediği düşünülmektedir. Nitekim, kontrol (%5) sonuçları incelendiğinde, 3-4 halkalı türlerin havadan çökeltme oranlarının kontrol (%20)'ye nazaran daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Özet olarak, organize sanayi bölgesi arıtma çamuru ile açık hava koşullarında ve UV düzenğinde yapılan PAH giderim çalışmalarında TiO₂'nin 3-4 halkalı türler üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.



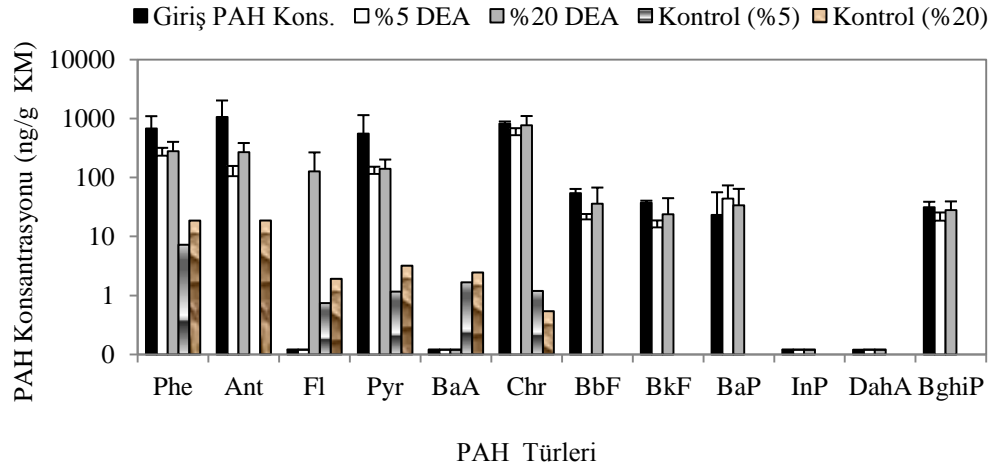
Şekil 4.49. Açık hava uygulamalarında TiO₂ kullanımının sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi

4.4.5.2.DEA'nin etkisi

DEA ilave edilerek açık havada bekletilen çamurlarda 24 saatlik bekleme süresi sonunda çamurda kalan PAH konsantrasyonları Şekil 4.50'deki gibidir. %5 ve %20 DEA ilavesiyle toplam PAH konsantrasyonlarında sırasıyla %67 ve %47 oranında azalma sağlanmıştır. Açık hava-DEA uygulamalarında UV-DEA uygulamalarında olduğu gibi %5 oranında DEA ilavesinin PAH giderimi için daha uygun olduğu görülmüştür.

Her iki DEA dozu için hazırlanan kontrol örnekleri aşağıdaki şekilde gösterilmiştir. %5 DEA içeren örneklerle çalışılan gün hazırlanan kontrol örneği; kontrol (%5), %5 DEA içeren örneklerle çalışılan gün hazırlanan kontrol örneği ise kontrol (%20). Kontrol (%5) ve kontrol (%20) örneklerinde ölçülen \sum_{12} PAH konsantrasyonları sırasıyla 12 ng/g KM ve 45 ng/g KM'dir. Kontrol örneklerindeki PAH miktarlarının farklı çıkmasındaki tek etken o günkü hava koşullarıdır. Burada, Kontrol (%20) örneğinde daha yüksek PAH konsantrasyonlarının ölçülmüş olması havadan PAH çökmesinin o gün daha fazla olduğunu ortaya koymuştur. Bu verilere dayanılarak, %20 DEA içeren çamur örneklerde 24 saat sonunda, PAH konsantrasyonlarının %5 DEA içeren

örneklerdekinden yüksek çıkmasında havadan PAH çökmesinin de etkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.50. Açık hava uygulamalarında DEA kullanımının sanayi bölgesi çamurundaki PAH konsantrasyonlarına etkisi

4.5.Sentetik Katı Matrkisteki (Na₂SO₄) PAH Giderim Uygulamaları

4.5.1.Sıcaklık ve UV uygulamaları

UV ve termostat kapalı konumdayken düzenek içindeki sıcaklık 25 °C'dir. UV kapalı ve termostat açıkken ve UV açık ve termostat açıkken ortalama sıcaklıklar sırasıyla 40 °C ve 54 °C'ye yükselmiştir. 24 saatlik PAH giderim uygulamaları sonunda Na₂SO₄ örneklerindeki 12 PAH türü için ölçülen konsantrasyon değerleri (ng/g KM) Şekil 4.51'deki gibidir.

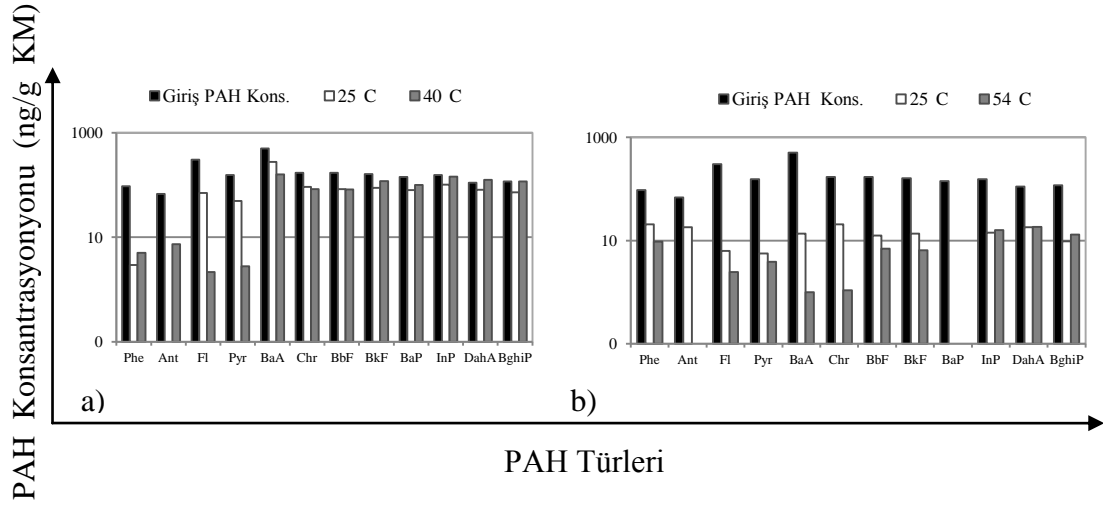
Ortalama 25 °C sıcaklıkta (UV kapalı, termostat kapalı) 24 saat bekletilen Na₂SO₄ örneklerinde \sum_{12} PAH için giderim verimi %53'tür. Sıcaklığın 40 °C'ye çıkarılmasıyla bu değer %58'e yükselmiştir. Öte yandan 25 °C'deki UV uygulamaları sonunda örnekteki \sum_{12} PAH konsantrasyonunun %93 oranında azaldığı tespit edilmiştir. 54 °C'deki UV uygulamalarında \sum_{12} PAH giderim verimi %95 olup yaklaşık 30°C'lik sıcaklık artışı PAH'ların parçalanma sürecine %2 düzeyinde katkı koymuştur. Benzer şekilde, sıcaklık uygulamalarında 40 °C'deki PAH giderim veriminin 25 °C'dekinden yüksek olduğu görülmüştür. Sıcaklığın yükselmesiyle buharlaşmaya ve reaksiyonların

hızlanmasına bağlı olarak PAH'ların fotoparçalanma oranlarının artması makul bir sonuçtur. Nitekim, literatürdeki çalışmalarda da sıcaklığın yükselmesiyle PAH giderim verimlerinin arttığı ortaya konmuştur (Zhang ve ark. 2010, Nadal ve ark. 2006). Sıcaklığın artışıyla özellikle 3-4 halkalı PAH türleri konsantrasyonlarında azalma olmuştur. 5-6 halkalı türlere nazaran uçuculuk özelliği fazla olan bu türlerin yüksek buhar basınçları sayesinde buharlaşarak ortamdan uzaklaştığı ifade edilebilir (Salihoğlu ve ark. 2012, Karaca ve Taşdemir 2011, Dabrowska ve ark. 2008).

Salihoğlu ve ark (2012) tarafından kentsel arıtma çamurlarında PAH'ların giderimi konusunda yapılan çalışmada, ortalama 54 °C'deki düzenekte gerçekleştirilen UV uygulamaları sonunda \sum_{12} PAH için giderim verimi %21'i geçmemiştir. Çalışma koşulları ve kullanılan düzenek sunulan bu çalışmadakiyle aynı olup iki çalışma arasındaki tek fark çalışılan matrikstir. Na₂SO₄'a nazaran çok daha kompleks bir atık matriks olan ve birçok farklı kirleticiyi bünyesinde barındıran arıtma çamurlarında UV uygulamalarının gerçekleştirilmesinin daha güç olduğu görülmektedir. Sunulan bu çalışmada, yüksek enerjili UV-C ışınlarının Na₂SO₄'taki PAH'lara yeterince nüfuz ettiği tespit edilmiş olup çalışılan katı matriksin özelliklerinin ve bileşiminin UV uygulamaları için büyük önem taşıdığı sonucuna varılmıştır. Benzer şekilde, literatürdeki diğer çalışmalar, matriks yapısının (Shao ve ark. 2010, Niu ve ark. 2007) ve organik kompozisyonunun (Jang ve Mcdow 1995) PAH'ların foto-parçalanma sürecini etkilediğini ortaya koymuştur.

25 °C'deki PAH konsantrasyonları incelendiğinde UV ışınlarının 3 halkalılarından ziyade 4, 5 ve 6 PAH türleri üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Öyle ki, UV kapalı iken 3, 4, 5 ve 6 halkalı türlerin giderim verimleri sırasıyla %97, %12, %31 ve %23'tür. UV açıkken bu değerler %70, %92, %91, %89 olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde 54 °C'deki UV uygulamalarında da 4-6 halkalı türlerin gideriminde artış olduğu dikkati çekmiştir. Çeşitli araştırmacılar, UV ışınlarının PAH türleri tarafından absorblanma özelliklerinin sıvı ve katı matrikslerde farklılık gösterdiğini bulgulamıştır. Sıvı matrikslerde 3 halkalı hafif türlerin katı matrikslerde ise 5-6 halkalı ağır türlerin UV ışınlarını daha kolay absorbladığı tespit edilmiştir (Salihoğlu ve ark. 2012, Kwon ve ark. 2009, Nadal ve ark. 2006, Guieysse ve ark. 2004, Zhang ve ark. 2008). Sunulan çalışma verilerinin literatürle uyumlu olduğu görülmüş ve katı matrikslerdeki UV

uygulamalarında PAH'ların halka sayısı arttıkça giderim veriminin arttığı tespit edilmiştir.



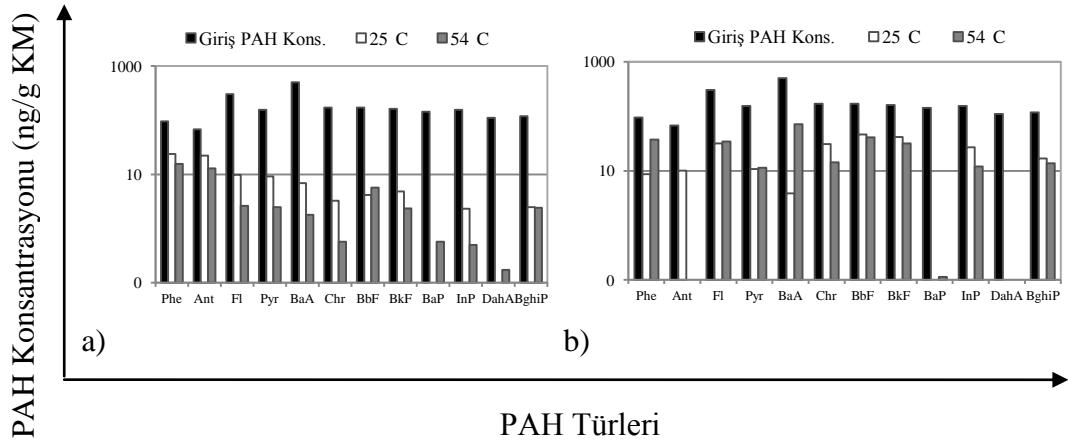
Şekil 4.51. PAH giderim uygulamaları sonunda Na₂SO₄'taki PAH konsantrasyonları
a) Sıcaklık Uygulamaları b) UV Uygulamaları

4.5.2.UV-TiO₂ uygulamaları

UV-TiO₂ uygulamaları sonunda Na₂SO₄ örneklerindeki PAH konsantrasyonları Şekil 4.52'deki gibidir. TiO₂ içeren örneklerde PAH giderim verimi maksimum %95 seviyelerindedir. TiO₂'in, dalga boyu 385 nm'den kısa olan ışınları absorblamasıyla negatif yüklü elektronlar ile pozitif yüklü hücreler çifti (elektronlar (e⁻) ve hücreler (h⁺)) oluşmaktadır. Bir dizi reaksiyon sonucunda oluşan hidroksil radikalinin (OH[•]) (Dhol 2005, Quan ve ark. 2005, Fujishima ve ark. 1999, Kawahara ve ark. 1995) ortamdaki organik bileşikler parçaladığı bilinmektedir (Quan ve ark. 2005). Sunulan çalışmada, TiO₂'nin etki mekanizmalarından bir tanesinin OH[•] radikaliyle PAH'ların parçalanması olduğu ifade edilebilir. Ayrıca, Na₂SO₄ yüzeyinde atmosferden adsorblanan O₂ ile ortamdaki elektronlar arasındaki reaksiyonlarla O₂^{-•} radikali oluşmuş olabilir (Quan ve ark. 2005). Reaksiyona girme isteği fazla olan bu radikallerin lipofilik özellikteki PAH bileşiklerinin parçalanmasında rol almış olması da mümkündür.

25 °C'deki UV-TiO₂ uygulamalarında, %5 ve %20 TiO₂ içeren örneklerde Σ₁₂ PAH türü için giderim verimleri sırasıyla %91 ve %90 iken 40 °C'de bu değerler %95 ve %89'dur. %5 TiO₂ içeren örneklerde yüksek sıcaklıklardaki UV-TiO₂ uygulamalarında

daha fazla PAH ortamdan giderilmiştir. Sıcaklığın yükselmesiyle katalizör etkinliğinin artması beklenen bir sonuçtur (March 1985) Benzer şekilde, Zhang ve ark. (2010) ile Nadal ve ark. (2006) tarafından yapılan UV-TiO₂ çalışmalarında, sıcaklık artışıyla PAH giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir. Örneklere ilave edilen TiO₂ dozunun %5'ten %20'ye çıkarılmasıyla PAH'ların foto-parçalanma süreci olumsuz etkilenmiştir. TiO₂ miktarındaki artış UV ışınlarının saçılmasına ve bu da ışığın reaksiyon ortamı tarafından absorpsiyonunun azalmasına sebep olmuştur. Bu nedenle TiO₂ oranlarındaki artışına bağlı olarak PAH giderim verimlerinin düştüğü tahmin edilmektedir (Salihoğlu ve ark. 2012, Dong ve ark. 2010, Zhang ve ark. 2008). Bunun yanında, katalizörlerde yüzey zehirlenmesi de gerçekleşebilmektedir (Cebe 1995). Burada, TiO₂ yüzeyinde oluşan reaksiyon ürünlerinin reaktantla rekabete girip katalizörün kapiler gözeneklere difüze olarak yüzey zehirlenmesine yol açmış olabileceği de gözardı edilmemelidir (Cebe 1995).



Şekil 4.52. UV-TiO₂ uygulamaları sonunda Na₂SO₄'teki PAH konsantrasyonları
a) %5 TiO₂ b) %20 TiO₂

UV-TiO₂ uygulamalarında TiO₂'nin 4-6 halkalı PAH türlerinin gideriminde 3 halkalılardan daha etkili olduğu görülmüştür. Diğer bir deyişle, TiO₂, UV ışınlarının daha kolay nüfuz ettiği türlerde etkili olmuştur. Salihoğlu ve ark. (2012) tarafından yapılan PAH giderim uygulamalarında da TiO₂ kullanımıyla özellikle ağır PAH türlerinin giderim oranlarının arttığı tespit edilmiştir. %5 TiO₂ içeren örneklerde tüm halka grupları için sıcaklığın yükselmesiyle PAH giderim verimleri artmıştır. 25 °C'de 3, 4, 5 ve 6 halkalı türlerin giderim verimleri sırasıyla, %72, %97, %98 ve %98 iken 54

°C’de bu değerler, %82, %99, %99 ve %99’dur. Ancak, %20 TiO₂ içeren örneklerde bu şekilde bir artış kısmen (4-5 halkalılarda) görülmüştür. Yüksek dozda TiO₂ kullanımının PAH giderim sürecindeki olumsuz etkilerinden dolayı bu tarz farklılıkların olduğu ifade edilebilir.

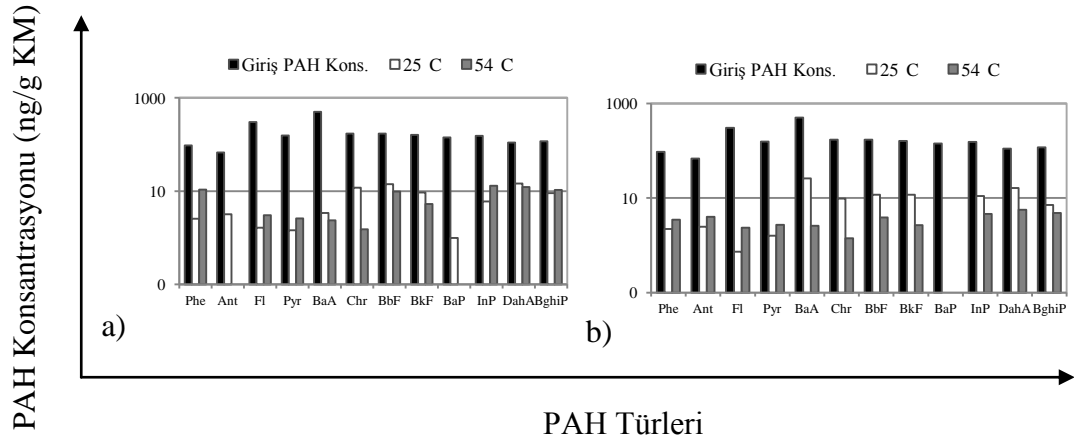
4.5.3.UV-DEA uygulamaları

Bu grupta yer alan Na₂SO₄ örneklerine %5 ve %20 oranında DEA dozlanmıştır. Örnekler, 25 °C ve 54 °C’deki düzenekte 24 saat UV-C ışınlarına maruz bırakılmıştır. Örneklerdeki PAH konsantrasyonlarının değişimi Şekil 4.53’te verildiği gibidir. 54°C’deki UV-DEA uygulamalarında \sum_{12} PAH giderim verimi %99’a ulaşmış olup DEA’nin bu sıcaklıkta etkili bir foto-sensitizatör olduğu belirlenmiştir. DEA, elektron transferiyle zincirleme foto-parçalanma reaksiyonlarını başlatarak PAH giderim sürecine katkı koymaktadır (Lin ve ark. 2004). Bunce ve ark. (1978), PCB’lerin DEA’deki bağ yapmamış olan non-bonding orbitaldeki elektronlardan alarak (-) yüklü PCB radikalini ve (+) yüklü DEA radikalini oluşturduğunu ifade etmiştir. PAH’lar, birçok yönden PCB’lerle benzer özellik taşıyan YUOB’lerden olduğu için DEA’nin PAH’ların foto-parçalanması sürecindeki etkisinin PCB’lerle benzer olduğu düşünülmektedir.

25°C’deki deneysel çalışmalarda, %5 ve %20 DEA içeren örneklerdeki \sum_{12} PAH giderim verimleri sırasıyla %91 ve %95’tir. 54°C’de ise %5 DEA ilavesiyle PAH’ların %93’ü giderilirken, %20 DEA ilavesiyle PAH’ların %99 ortamdan uzaklaştırılmıştır. Diğer bir deyişle sıcaklık ve doz artışı PAH’ların ortamdan daha kolay giderilmesini sağlamıştır. UV-DEA uygulamalarında yüksek sıcaklıklarda buharlaşma ve foto-parçalanma reaksiyonlarının hızlanmasına bağlı olarak PAH giderim verimlerinin arttığı tahmin edilmektedir. Benzer şekilde, Karaca ve Taşdemir (2011) tarafından yapılan çalışmada, kentsel çamurdaki UV-DEA uygulamalarında sıcaklığın 38°C’den 53°C’ye çıkmasıyla \sum_{12} PAH giderim veriminin %46’dan %51’e yükseldiği tespit edilmiştir.

Na₂SO₄’taki UV ışınları ile PAH giderimi uygulamalarında, %20 DEA dozunun %5 DEA dozundan daha etkili olduğu görülmüştür. Literatürdeki 24 saatlik YUOB giderim uygulamaları, matriks tipine bağlı olarak optimum DEA dozunun değişim gösterdiğini

ortaya koymuştur (Karaca ve Taşdemir Basımda, Karaca ve Taşdemir 2011, Lin ve ark. 2004). Kentsel çamurlardaki UV uygulamalarında, %0,5 DEA içeren örneklerdeki PAH giderim verimlerinin %5 DEA içeren örneklerdekinden yüksek olduğu görülmüştür (Karaca ve Taşdemir 2011). Otomotiv çamurlarında ise DEA dozunun %5'ten %20'ye yükselmesiyle PAH giderim verimlerinin arttığı tespit edilmiştir (Karaca ve Taşdemir Basımda).

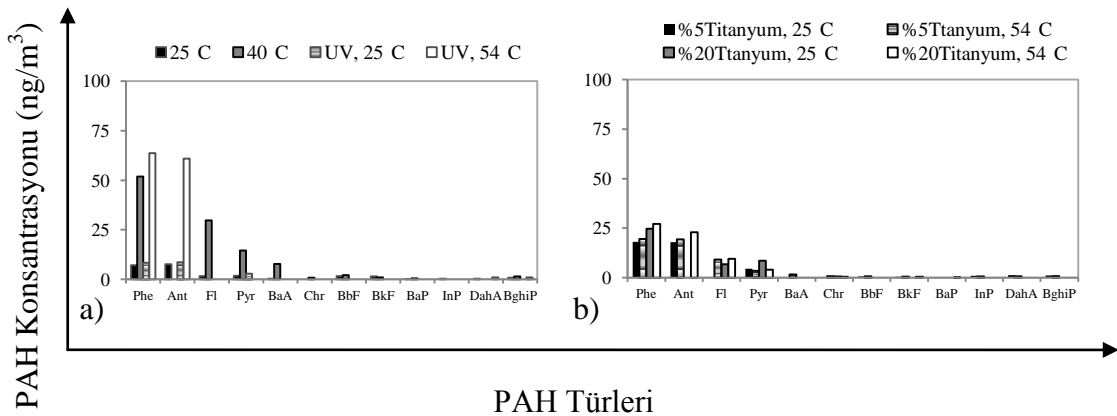


Şekil 4.53. UV-DEA uygulamaları sonrasında Na_2SO_4 'teki PAH konsantrasyonları a) %5 DEA b) %20 DEA

4.5.4. Na_2SO_4 'tan buharlaşan PAH konsantrasyonlarının belirlenmesi

PAH giderim uygulamaları sırasında Na_2SO_4 'tan buharlaşan PAH miktarlarını belirlemek için düzenek içindeki hava vakumlanarak PUF kolonlarından geçirilmiştir. 24 saatlik deneysel çalışmalar sonunda Na_2SO_4 'tan buharlaşan PAH konsantrasyonları Şekil 4.54'teki gibidir. UV-DEA uygulamaları sırasında 12 PAH türünde herhangi bir buharlaşmaya rastlanmamıştır. Zira denemelerde çok yüksek giderme verimleri gözlenmiştir. Bu nedenle Şekil 4.54'te UV-DEA uygulama sonuçları yer almamaktadır. PAH giderim uygulamaları sırasında Na_2SO_4 'tan buharlaşan PAH'ların %99'unun 3-4 halkalı türlerden oluştuğu tespit edilmiştir. PAH'ların moleküler ağırlıkları arttıkça uçuculuk özellikleri azalmaktadır (Wang ve ark. 2005). Moleküler ağırlığı fazla olan türlerin (5-6 halkalılar) katı matrikse bağlanma istekleri daha fazla iken düşük moleküler ağırlıklı türler (3-4 halkalılar) buharlaşma eğilimindedir (Shi ve ark. 2005, Huang ve ark. 2004). Dolayısıyla, 3-4 halkalı PAH türlerinin nispeten ağır türler olan 5-6 halkalılara nazaran hava ortamına daha fazla geçmeleri beklenen bir sonuçtur.

UV ve UV-TiO₂ uygulamalarında 24 saat sonunda Na₂SO₄'tan buharlaşan PAH miktarının sıcaklıkla artış gösterdiği görülmüştür (Şekil 4.54). UV uygulamalarında, 25 °C'de 20,1 ng/m³ PAH buharlaşırken 54 °C'de bu değer 126,6 ng/m³'e yükselmiştir. %5 TiO₂ içeren örneklerde buharlaşan PAH miktarı 25 °C'de 45,4 ng/m³ ve 54 °C'de ise 57,4 ng/m³ olarak ölçülmüştür. %20 TiO₂ içeren örneklerde ise bu değerler sırasıyla 40,5 ve 64,8 ng/m³'tür. PAH'ların buharlaşmasına TiO₂ dozundan ziyade sıcaklık artışının etki ettiği görülmüştür. 54 °C'deki UV-TiO₂ uygulamalarında havaya geçen PAH miktarı UV uygulamalarındakine nazaran düşük seviyelerdedir. UV-TiO₂ uygulamalarında, TiO₂'in UV ışınlarını absorbe etmesiyle başlayan ve oluşan OH⁻ radikallerinin PAH'ları parçalamasıyla devam eden foto-parçalanma reaksiyonları sonunda PAH bileşiklerinin, ara bileşiklere dönüşmüş olması muhtemeldir (Wang ve ark 2009, Oliveira ve ark. 2004). Aksi takdirde foto-parçalanma sonrasında ağır PAH türlerinin hafif türlere dönüşmesi ve sıcaklık etkisiyle buharlaşarak hava ortamına geçmesi beklenirdi. Wen ve ark. (2003) tarafından PAH'ların foto-parçalanması konusunda yapılan UV-TiO₂ çalışması sonrasında Phe'nin phenanthrenedialdehyde bileşiğine dönüştüğünü ortaya konmuştur (Wen ve ark. 2003). Bir başka çalışmada, UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında, 3-5 halkalı PAH'ların PAH-dione bileşiklerine dönüştüğü bulgulanmıştır (Woo ve ark. 2009).



Şekil 4.54. PAH giderim uygulamaları sırasında Na₂SO₄'tan buharlaşan PAH konsantrasyonları a) UV Uygulamaları b) UV-TiO₂ Uygulamaları

4.6. Organik (Torf) ve İnorganik (Bentonit) Matrikslerindeki PAH Giderim Uygulamaları

4.6.1. Torf ve bentonit matrikslerinden PAH'ların giderimi

Bu çalışmada, organik (torf) ve inorganik (bentonit) matrikslerdeki PAH'ların çeşitli yöntemlerle giderilebilirliği araştırılmıştır. Bu kapsamda, sıcaklık ve UV uygulamalarının PAH giderimine etkisi incelenmiş ve UV uygulamalarında foto-katalizör kullanımıyla giderilen PAH miktarları belirlenmiştir. Torf ve bentonit matrikslerindeki 3-6 halkalı PAH'lar için elde edilen giderim verimleri Şekil 4.55 ve Şekil 4.56'daki gibidir.

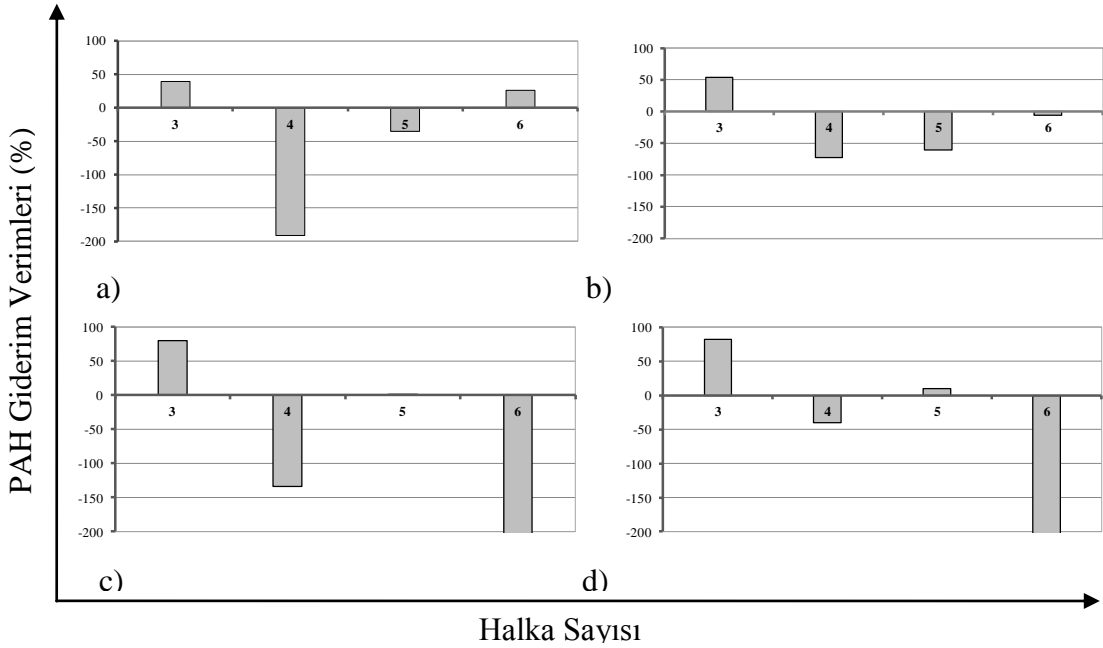
UV ve sıcaklık termostatu kapalı konumdayken düzenek içindeki ortalama sıcaklık 25 °C'dir. Bu sıcaklıkta düzenekte 24 saat bekletilen torf örneklerinde yalnız 3 halkalı PAH'lar (Phe, Ant) giderilmiştir. 4-5 halkalı türlerin konsantrasyonlarında ise artış görülmüştür. Benzer durum UV ve UV-TiO₂ uygulamalarında da karşımıza çıkmaktadır. UV-DEA uygulamalarında ise torftaki Σ_{12} PAH miktarının %30 azaldığı tespit edilmiştir. Toprak gibi katı matrikslerde organik içeriğin PAH, PCB gibi yarı uçucu organik bileşiklerin (YUOB'lerin) sorbsiyonu açısından önem taşıdığı bilinmektedir (Salihoğlu ve ark. 2011, Heywood ve ark. 2006, Hong ve ark. 2003). Hwang ve Cutright (2002) ile Luthy ve ark. (1997), PAH'ların katı matriksteki organik madde tarafından sorblandığını ortaya koymuştur.

PAH'ların özelliklerinden dolayı, organik madde içeriği yüksek olan torflardan PAH'ların gideriminin güçlükle gerçekleşmesi beklenmektedir. Nitekim, bu çalışmada, torftaki PAH giderim verimlerinin oldukça düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 4-5 halkalı PAH türlerinin artması dikkat çekici bir sonuç olup bu durumun torfun yapısındaki humik asitlerin parçalanmasından ve bazı yapıtaşlarının ekstraksiyon materyaline karışmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Islak ve rutubetli ortamda yetişen bitkisel atıkların toprakta yığılması ve kısmen parçalanmasıyla oluşan torf doğal bir hümik asit kaynağıdır. Torfların hümik asit oranları ve nitelikleri farklılık göstermekte (L'opez ve ark. 2012, Huang ve ark. 2008) olup, bu değer organik toplam

karbonun %5-30'u arasında değişebilmektedir. Bu çalışmada kullanılan torfun hümik ve fülvik asit içerdiği kalitatif olarak belirlenmiştir. Hümik asitin temel yapıtaşları PAH'ların da yapıtaşı olan benzen (5 ve 6'lı) aromatik halkalarıdır. Çok sayıda halka yapılı yapıtaşları içeren humik asitin yapısındaki bağlar bazı fiziksel ve kimyasal etkileşimler (kimyasal bileşiklerle temas, enerji uygulaması vb.) sonucunda kısmen veya tamamen parçalanabilmektedir (Imai ve ark. 2009, Katsumata ve ark. 2008, Al-Rasheed ve Cardin 2003). Katsumata ve ark. (2008), H₂O₂ ve demir içeren ortamda 15 saatlik UV uygulaması sonunda humik asitlerin %80'nin parçalandığını tespit etmiştir. Benzer şekilde, Al-Rasheed ve Cardin (2003), UV-TiO₂ uygulamalarıyla humik asitlerin %90'nın foto-parçalanmaya uğradığını ortaya koymuştur. Sunulan çalışmada, humik ve/veya fülvik asitlerin parçalanmasıyla muhtemel yeni PAH türlerinin oluşumunun torftaki 4-5 halkalı PAH miktarının artmasına sebep olduğu dūřünülmektedir. Düzenek içine alınan havanın PAH'lardan tamamen arındırıldığı ve örneklein dışarıdan herhangi bir PAH bulaşmasına maruz kalmadığı göz önünde bulundurulduğunda, torftaki PAH'ların miktarındaki artışın, torfun yapısındaki hümik asitlerin kimyasal dönüşümünden kaynaklandığını dūřündürmektedir.

Ortalama 25 °C'deki düzenekte (UV kapalı iken) bekletilen torf örneğinde 3 halkalı türler için toplam giderim %39 iken 4-5 halkalı türlerin giderilmediği tespit edilmiştir. Sıcaklığa bağlı giderimin esas olarak 3 halkalı hafif PAH türlerinde gerekleşiği görölmüştür. Halka sayısı arttıķça moleküler ağırlığın artmasına ve buhar basıncının azalmasına bağlı olarak giderim oranlarının azalması beklenen bir sonuçtur (Huang ve ark. 2004). Benzer şekilde, Richordson ve Aitken (2011) tarafından topraktaki PAH'ların zamana bağlı değişiminin incelendiği çalışmada, PAH'ların desorbsiyon oranlarının halka sayısı arttıķça azaldığı tespit edilmiştir. Öte yandan, 25 °C'deki UV uygulanmasıyla, 3 halkalı türlerin toplam giderim verimi %53'e yükselmiştir. UV ışınları, 3 halkalı PAH'ların giderimini arttırmıştır. Bunun yanında, 4-6 halkalı PAH'ların UV ışınlarıyla etkili bir şekilde giderilemediği hatta Fl ve Pyr gibi 4 halkalı PAH'ların torftaki miktarlarında 24 saatlik UV uygulaması sonunda artış olduğu tespit edilmiştir. UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında 3 halkalı türlerin giderim verimleri sırasıyla %79 ve %82 iken 4-6 halkalı türlerin toplam miktarında herhangi bir azalma görölmemiştir. Bu veriler ışığında, torftaki PAH giderim uygulamalarında TiO₂ ve DEA

kullanımının, yalnız 3 halkalı hafif türlerin giderim sürecine katkı koyduğu kanısına varılmıştır. Yukarıda da belirtildiği gibi, UV, UV-fotokatalizör vb. uygulamalarla torfun yapısındaki humik asitlerin polimerize yapısındaki olası kopmaların yeni PAH bileşiklerinin oluşumuna ve torftaki toplam 4-6 halkalı PAH miktarının artmasına sebep olduğu düşünülmektedir.



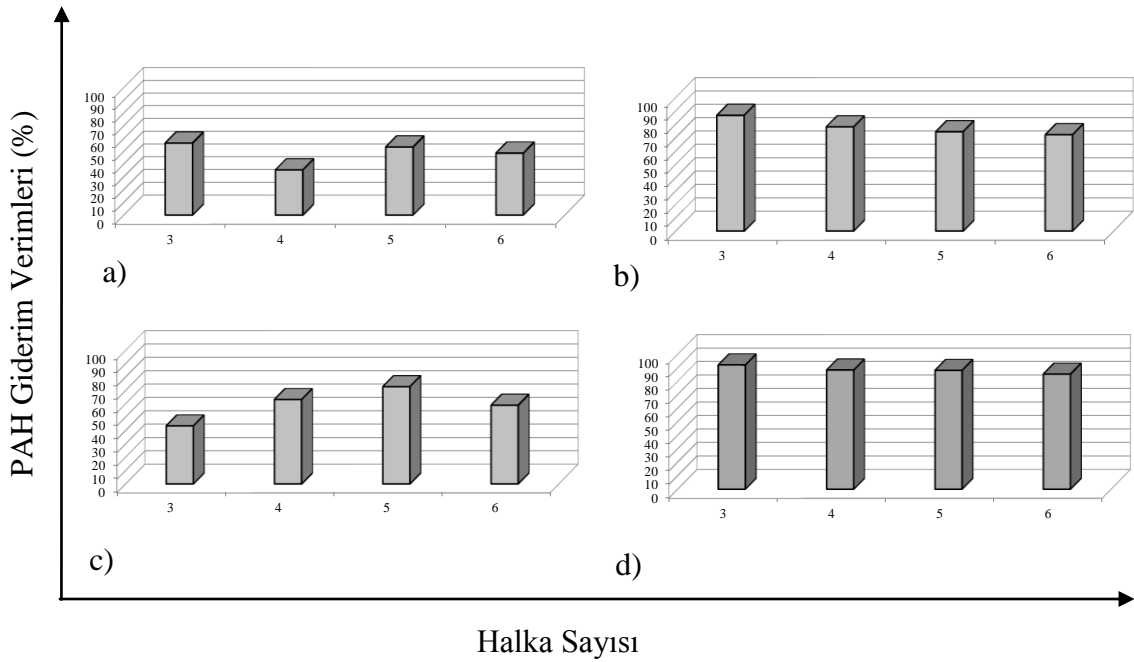
Şekil 4. 55. Torftaki PAH'ların giderim verimleri

a) Sıcaklık Uyg. b) UV Uyg. c) UV-TiO₂ Uyg. d) UV-DEA Uyg.

İnorganik bir matriks olan bentonitteki PAH giderim uygulamaları sonunda 3-6 halkalı türler için elde edilen giderim verimleri Şekil 4.56'daki gibidir. UV kapalı iken düzenekte bekletilen örneklerde Σ_{12} PAH miktarında %44 azalma sağlanırken bu değer UV açıldığında %75'e yükselmiştir. Kuru ağırlığın %5'i kadar TiO₂ ilave edilen bentonit örneklerinde toplam PAH giderim verimi %75'i aşmazken, örneklere DEA'nin ilave edilmesiyle toplam PAH konsantrasyonunda %88 azalma olmuştur.

Ortalama 25°C'deki düzenekte 24 saat bekletilen bentonit örneğinde 3, 4, 5 ve 6 halkalı türler için giderim verimleri sırasıyla %56, %35, %50 ve %48 olarak hesaplanmıştır. UV varlığında bu değerler %86, %78, %74 ve %72'ye yükselmiştir. Tüm halka grupları için PAH giderim verimlerinin UV ışınlarının kullanılmasıyla arttığı tespit edilmiştir.

Bentonite kuru ağırlığın %5'i kadar TiO_2 ilave edilmesiyle giderim verimlerinde herhangi artış olmazken (%43, %63, %72, %58) UV-DEA uygulamalarıyla en yüksek PAH giderim verimlerine ulaşılmıştır. Öyle ki, 3, 4, 5 ve 6 halkalı türler için elde edilen verim değerleri sırasıyla %92, %88, %88 ve %85'tir. Bentonit, yüklü kinetik taneciklerle temel kimyasal etkileşim mekanizması gereği, yüzeyindeki (-) yükler sayesinde inorganik ve organik katyonlarla ortamın izoelektrik noktasının üzerindeki pH değerlerinde kimyasal bağ oluşturarak (Weber ve ark. 1965) katyon tutucu gibi davranır. Ancak izoelektrik noktanın altındaki pH'larda (-) yüklü tanecikleri yüzeyinde tutabilir hale gelir. Bu nedenle, PAH gibi yüksüz moleküllerin bentonit yüzeyinde elektriksel çekim kuvvetiyle tutunması beklenmemektedir. Bentonitin taneciklerle bir diğer etkileşimi de fiziksel yolla olmaktadır. Bentonit kristal yapısı nedeniyle az veya çok su ile genişler (IPCS 2005, Tetik 2001). Su ile muamele edilen bentonitin katmanları arasındaki boşluklar, su ve suda çözünen maddelerle doymuş hale gelmektedir. Bunun yanında, suda çözünmeyen maddelerin de bu yapı içerisinde ve Bentonit tanecikleri arasında fiziksel olarak (kimyasal bağ olmaksızın) hapsolabileceği düşünülmektedir. Sunulan çalışmada kullanılan bentonit, beyaz renkli olması sebebiyle şişme özelliği yüksek olan bentonit grubunda yer almaktadır (Tetik 2001). Bentonitteki PAH'ların suyun ortama ilave edilmesiyle Bentonit tanecikleri katmanlar arasında rastgele dağılmış olabileceği tahmin edilmektedir. UV ve fotokalizör kullanılarak gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonunda elde edilen giderim verimlerinin yüksek olması (>%75), PAH'ların bentonit yüzeyinde elektriksel çekimle tutunmaktan ziyade katmanlar ve tanecikler arasında fiziksel olarak serbestçe dağıldığını düşündürmektedir.



Şekil 4. 56. Bentonitteki PAH'ların giderim verimleri

a) Sıcaklık Uyg. b) UV Uyg. c) UV-TiO₂ Uyg. d) UV-DEA Uyg.

UV ışınlarının bentonitteki PAH'ların parçalanma sürecine olumlu katkısı olduğu tespit edilmiştir. Kısa dalga boylu UV ışınları PAH'ları parçalayabilmek için gereken yüksek enerjiye sahiptir (Zhang ve ark. 2008, Guieysse ve ark. 2004). Bu ışınlar, radikal varlığında PAH'ların yapısındaki benzen halkasını kırmak suretiyle foto-parçalanmayı sağlamaktadır (Kubat ve ark. 2000). Farklı matrikslerdeki PAH bileşiklerinin yapısının UV ışınlarıyla (Guieysse ve ark. 2004, Ohura ve ark. 2008) değişime uğradığı rapor edilmiş ve toprak, atıksu gibi matrikslerden PAH'ların başarıyla giderildiği ortaya konmuştur. Bunun yanında, Salihoğlu ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada, arıtma çamuru gibi kompleks matrikslerden PAH'ların 0,6 mW/cm² ışık şiddetine sahip UV ışınlarıyla gideriminin sınırlı seviyede (%21) gerçekleştiği tespit edilmiştir. Sunulan bu çalışmada, aynı düzenek benzer koşullar (UV şiddeti, UV kaynağına mesafe, örnek kalınlığı vb.) altında çalıştırılmış ve inorganik bir katı matriks olan bentonitten PAH giderim oranlarının %75 seviyelerine ulaştığı görülmüştür. Bu sonuç da, ortamdaki kirlilik profili ve bileşenlere bağlı olarak PAH'ların foto-parçalanma oranlarınının değiştiğini göstermesi açısından önemlidir. Nitekim, birçok araştırmacı,

çalışılan matriksin özelliklerinin PAH'ların foto-parçalanma oranlarını etkilediğini ortaya koymuştur. Örneğin, Behymer and Hites (1988) tarafından yapılan çalışmada aktif karbon ve uçucu küldeki PAH'ların yarılanma sürelerinin fiziksel ve kimyasal kompozisyondaki farklılıklara bağlı olarak değişim gösterdiği bulgulanmıştır. Sunulan çalışmada kullanılan bentonitin, PAH'ları bünyesinde tutmaktan ziyade foto-parçalanmayla giderimini destekleyecek bir yapıya sahip olduğu görülmüştür.

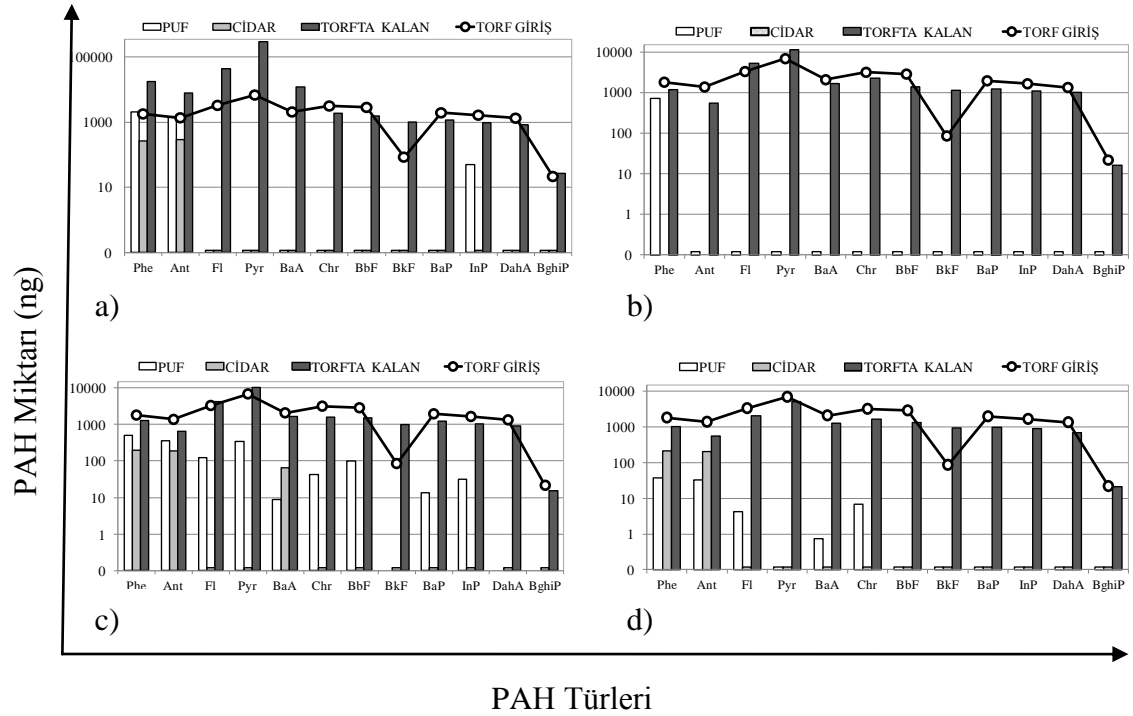
TiO₂'nin ve DEA'nin UV uygulamaları sırasındaki etki mekanizmaları incelendiğinde, foto-parçalama süreçlerindeki rollerinin farklı olduğu ifade edilebilir. Ortamdaki su moleküllerinin, TiO₂ varlığında UV ışınlarının etkisiyle oluşan photogenerated holes tarafından oksitlenip (OH[•]) radikalini oluşturması (Quan ve ark. 2005) ve reaksiyona girme isteği fazla olan bu radikallerin torf ve bentonitteki diğer organiklerle beraber PAH'ları da parçalaması beklenir. Lin ve ark. (1995) ile Lin ve ark. (1996) tarafından yapılan çalışmalarda DEA'nin, YUOB'lerden olan ve PAH'larla birçok yönden benzer özellik gösteren poliklorlu benzenlerin (PCB) foto-parçalanması sırasında elektron kaynağı gibi davrandığını ve (PCB^{•-}) radikalini oluşturarak parçalanma sürecine katkı koyduğunu ortaya koymuştur. PAH'ların giderimi için yapılan UV-DEA uygulamalarında da DEA'nin etki mekanizmasının PCB'lerdeki gibi olduğu düşünülmektedir. Fotonlarla uyarılan PAH'ların DEA'deki azotun non-bonding elektronlardan birini kendi yapısına alarak (PAH^{•-}) haline geldiği tahmin edilmektedir (Lin ve ark. 1995, Lin ve ark. 1996). Oluşan (PAH^{•-})'ın yüksek enerjili ve karasız olması sebebiyle moleküler parçalanmaya uğradığı ve böylelikle PAH giderim sürecinin tamamlandığı ifade edilebilir (Lin ve ark. 2004). Özetle, torf ve bentonitteki UV uygulamalarında TiO₂, (OH[•]) radikalini oluşturmak suretiyle PAH giderim sürecine katkı koyarken DEA ise elektron kaynağı görevi görmektedir (Freeman ve ark. 1986). Sunulan çalışmada, torf ve bentonitte UV ışınları varlığında gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları için DEA'nin TiO₂'ye nazaran daha etkili bir katalizör olduğu ortaya konmuştur. Karaca ve Taşdemir (2011) tarafından yapılan çalışmada, %0,5 oranında DEA ilave edilen kentsel çamurlardaki \sum_{12} PAH giderim verimi %40 olarak hesaplanmıştır. Aynı çamura %0,5 TiO₂ ilavesiyle \sum_{12} PAH miktarında %77 azalma sağlandığı tespit edilmiştir (Salihoğlu ve ark. 2012).

4.6.2. Torf ve bentonit matrislerinde PAH'lar için kütle dengesi

Torf örneklerindeki 24 saatlik PAH giderim uygulamaları sonunda torftan giderilen, havaya geçen ve düzenek cidarlarında biriken PAH miktarları (ng) Şekil 4.57'deki gibidir. 25 °C'de UV ışınlarından izole ortamda buharlaşarak havaya geçen PAH miktarı başlangıçta torfta bulunan \sum_{12} PAH miktarının %13'ü kadardır. Cidardaki birikim ise %2 seviyelerindedir. UV uygulamaları sonunda yalnızca Phe türünün PUF kolonunda tutulduğu tespit edilmiştir. Bu sonuç da, torftan giderilen 3 halkalı Phe'nin (%91 giderim) hava ortamına geçiş yaptığı sonucunu desteklemektedir. UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında düzeneğin iç cidarlarındaki PAH birikim oranları %1,7 ve %1,5 seviyelerindedir. Havaya geçen PAH miktarları ise UV-TiO₂ uygulamasında %5 iken UV-DEA uygulaması sonunda bu değer %1 olarak hesaplanmıştır. Diğer bir deyişle, torftaki UV uygulamalarında TiO₂ ve DEA kullanılması durumunda cidarda biriken ve havaya geçen PAH miktarlarının düşük seviyelerde olduğu görülmüştür. Bu durumun, foto-katalizör varlığında gerçekleşen parçalanma sürecinin mekanizmasından kaynaklandığı ifade edilebilir. Parçalanma sonucunda ara türlerin oluştuğu ve buna bağlı olarak torftaki PAH'lar giderilirken havaya ve düzenek cidarlarına herhangi bir PAH geçişi olmadığı düşünülmektedir. PAH giderim uygulamaları açısından dikkat edilmesi gereken husus oluşması muhtemel ara türlerin toksik olup olmamasıdır. Literatürdeki araştırmacıların bazıları, bu bileşiklerin toksik olduğunu ifade ederken (Kot-Wasik ve ark. 2004, Mallakin ve ark. 2000) Woo ve ark. (2009) ise oluşan ürünlerin EC₅₀ toksisite testine göre toksik özellik taşımadığını vurgulamıştır.

PAH giderim uygulamalarında genel olarak cidarlarda biriken PAH miktarının düşük seviyelerde olduğu ve buharlaşarak havaya geçen PAH'ların hafif türlerden oluştuğu görülmüştür. PAH giderim oranları oldukça düşük seviyelerde olup bazı türler için (-) giderim verimleri hesaplanmıştır. Öyle ki, 24 saat sonunda torftaki PAH miktarlarının (torfta kalan), başlangıçta torfta bulunan PAH miktarından (torf giriş) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.57'de görüldüğü üzere en yüksek \sum_{12} PAH giderim verimi UV-DEA uygulamasıyla elde edilmiş olup %30 seviyelerini geçmemektedir. Torftan buharlaşan, cidarlarda biriken ve torfta kalan PAH miktarlarının toplamının başlangıçta torfta bulunan PAH miktarından yüksek olması kütle dengesi açısından bir eşitsizlik

olduğunu göstermektedir ki bu durumun torfun yapısındaki humik asitlerin kısmen PAH'lara dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

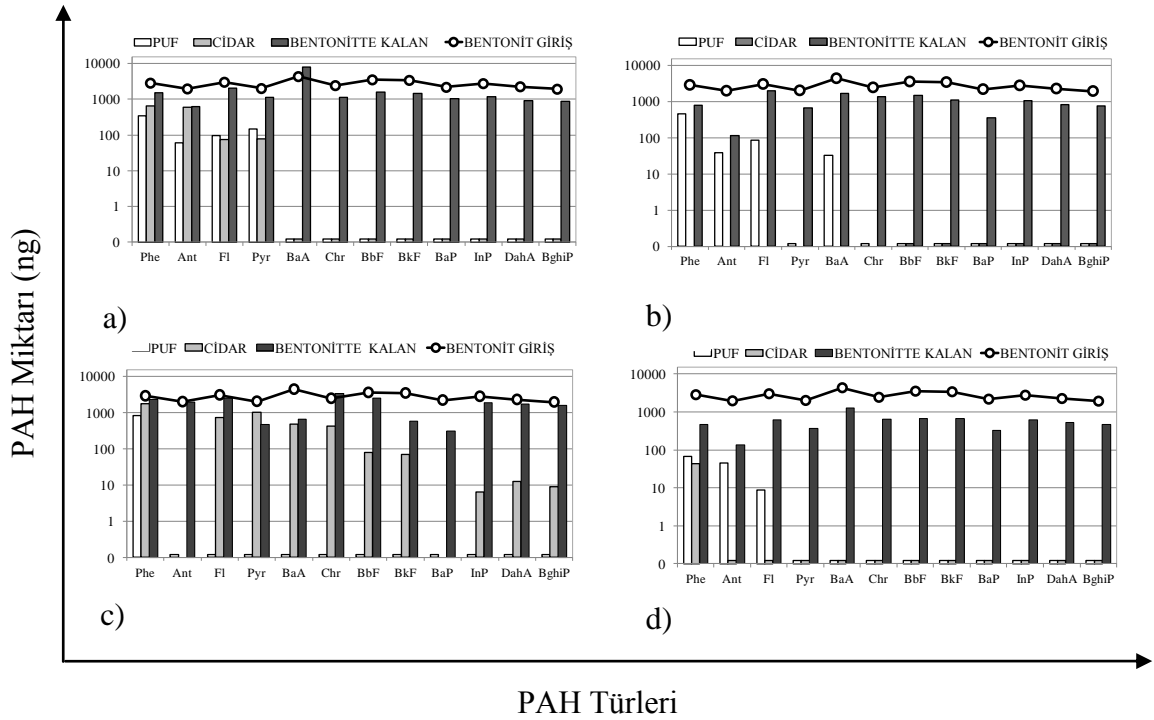


Şekil 4.57. PAH'lar için kütle dengesi (Torf)

a) Sıcaklık Uyg. b) UV Uyg. c) UV-TiO₂ Uyg. d) UV-DEA Uyg.

Bentonitteki PAH giderim uygulamaları sonunda elde edilen kütle dengesi verileri Şekil 4.58'deki gibidir. UV ışınlarından izole edilmiş bir ortamda (T=25 °C) 24 saat bekletilen bentonitteki Σ_{12} PAH miktarı %41 oranında azalmıştır. Bu koşullarda bentonitten havaya geçen Σ_{12} PAH miktarı (ng) başlangıçta bentonitte bulunan miktarın %2'si kadardır. Ayrıca, bentonitteki PAH'ların %5'i kadarının düzenek cidarlarında biriktiği tespit edilmiştir. 25 °C'deki UV uygulaması sonrasında Σ_{12} PAH için giderim verimi %75 iken, havaya geçen miktar %17 olarak hesaplanmıştır. UV-TiO₂ ile havaya geçen ve cidarda biriken Σ_{12} PAH miktarları (ng) %2 ve %13 iken UV-DEA uygulamaları sonrasında bu değerler sırasıyla %1 ve %0,1 seviyelerindedir. UV uygulamalarıyla havaya geçen PAH miktarının diğer uygulamalara kıyasla daha yüksek olduğu görülmüştür. Foto-parçalanmayla 5-6 halkalı türlerin üç halkalı türlere dönüşüp buharlaşmasının bu duruma sebep olduğu tahmin edilmektedir (Salihoğlu ve ark. 2012).

UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında ise radikal yapıların PAH molekülüyle reaksiyonu neticesinde PAH bileşikleri, PAH-dione, PAH-quinone bileşiklerine dönüşmüş olabilir (Woo ve ark. 2009, Kot-Wasik ve ark. 2004). Bu durumda, bentonitteki PAH'lar farklı bileşiklere dönüştüğü için hava ortamına geçen PAH miktarı sınırlandırılmış olur. Çeşitli araştırmacılar, foto-katalizör olarak TiO₂'nin kullanıldığı çalışmalarda PAH'ların foto-parçalanma reaksiyonları sonunda ara bileşiklere (intermediate compounds) dönüştüğünü göstermiştir (Woo ve ark. 2009, Kot-Wasik ve ark. 2004, Wen ve ark. 2003). Nitekim, ekibimiz tarafından yapılan bir çalışmada da (unpublished data) arıtma çamurlarındaki UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında çamurdan giderilen yüksek PAH miktarıyla kıyaslandığında havaya geçen toplam PAH miktarının düşük seviyelerde olduğu ortaya konmuştur. Sunulan bu çalışmada, PAH giderim uygulamaları sonunda düzenek cidarlarında çoğunlukla 3 halkalı hafif türlerin biriktiği ancak biriken PAH miktarlarının kayda değer seviyelerde olmadığı görülmüştür. PUF örneklerinde de 3 halkalı türlerin baskın olduğu göz önünde bulundurulduğunda (Şekil 4.59) cidarda biriken PAH'ların hafif türlerden oluşmuş olması makul bir sonuçtur.

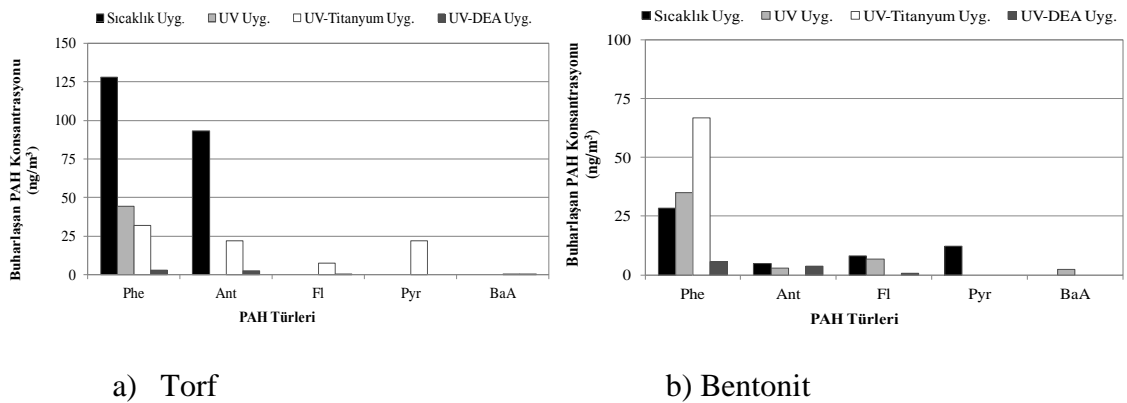


Şekil 4.58. PAH'lar için kütle dengesi (Bentonit)

a) Sıcaklık Uyg. b) UV Uyg. c) UV-TiO₂ Uyg. d) UV-DEA Uyg.

4.6.3. Torf ve bentonitten buharlaşan PAH konsantrasyonları

Ortalama 25 °C sıcaklıktaki düzenekte UV kapalı (Sıcaklık uyg.) ve açıkken (UV uyg.) gerçekleştirilen PAH giderim çalışmaları sonunda torf ve bentonitten buharlaşarak iç ortam havasına geçen PAH'lar PUF kolonunda yakalanmışlardır. Bu PAH'ların konsantrasyon değerleri Şekil 4.59'daki gibidir. Çalışmalar sonunda, iç ortam havasında sadece 3 ve 4 halkalı türler tespit edilmiştir. Torf matrisinde UV kapalı ve açıkken gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonunda yalnız 3 halkalı türlerin havaya geçiş yaptığı görülmüştür. Bentonitteki uygulamalarda ise 3 halkalı türler, havadaki toplam PAH miktarının sırasıyla %63 ve %81'ini oluşturmuştur. Torftaki UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamaları sonunda hava ortamındaki PAH'ların sırasıyla %64 ve %95'ni 3 halkalılar oluşturmuştur. Bentonit için bu değerler sırasıyla %100 ve %94 olarak hesaplanmıştır. Havaya geçen PAH'lar arasında 3 halkalı hafif türlerin konsantrasyonunun daha fazla olması uçuculuk özelliklerinden kaynaklanmaktadır (Wang ve ark. 2005). Düşük moleküler ağırlığına sahip PAH'lar yüksek buhar basınçları sebebiyle ortamdaki daha kolay buharlaşmaktadır (Huang ve ark. 2004). Farklı matrislerdeki PAH'ların incelendiği çalışmalarda, hafif PAH türlerinin buharlaşma isteklerinin ağır türlerden daha fazla olduğu ortaya konmuştur (Wang ve ark. 2005, Huang ve ark. 2004, Hawthorne ve Grabanski 2000). Benzer şekilde, Salihoğlu ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada da 3 halkalı PAH'ların çamurdan buharlaşarak havaya geçen miktarlarının 4-6 halkalı türlere nazaran yüksek olduğu tespit edilmiştir.

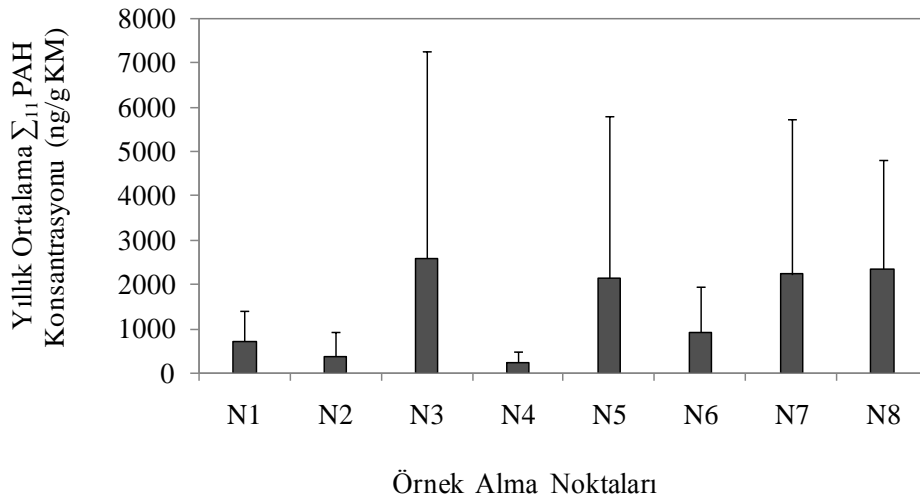


Şekil 4.59. Torf ve bentonitten buharlaşarak havaya geçen PAH konsantrasyonları

4.7. Nilüfer Çayı Sedimentindeki PAH Konsantrasyonlarının Mevsimsel ve Bölgesel Dağılımı

4.7.1. Nilüfer Çayı sedimentindeki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları

Sedimentteki yıllık ortalama PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimi Şekil 4.60'daki gibidir. Tüm bölgeler arasında en düşük yıllık ortalama PAH miktarı ve standart sapması Ayvalı deresi karışımından önce (N4) olup 239 ± 237 ng/g KM'dir. Ayvalı Deresi karışımından sonra (N6) 935 ± 1032 ng/g KM olarak hesaplanmıştır. N2'deki değerler ise 368 ± 545 'tir. N3, N5, N7 ve N8 noktaları PAH kirliliğinin yoğun olduğu bölgeler olup ort \pm ss değerleri sırasıyla 2598 ± 4667 , 2158 ± 3635 , 2239 ± 3517 , 2346 ± 3635 'tir. Yıllık ortalama PAH konsantrasyonunun en yüksek olduğu noktanın Buttım Panayır Karışımı sonrasında (N3) olduğu görülmüştür.



N1: Gümüştepe

N3: Panayır Deresi

N5: Batı Arıtma karışımı sonrası

N7: Hasanağa Deresi

N2: Doğu arıtma deşarjı öncesi

N4: Ayvalı Deresi karışımı öncesi

N6: Ayvalı Deresi Nilüfer karışımı sonrası

N8: Hasanağa Nilüfer karışımı sonrası

Şekil 4.60. Nilüfer çayı sedimentindeki yıllık ortalama PAH konsantrasyonları

Dünyada birçok akarsuda, gölde, körfezlerde ve limanlarda sedimentteki PAH konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda ölçülen PAH konsantrasyonları aşağıdaki çizelgedeki gibidir (Çizelge 4.2). Çalışmalarda özellikle EPA tarafından önceliklendirilen ve toksik, kanserojenik veya mutajenik olarak değerlendirilen 16 PAH türü üzerinde yoğunlaştığı tespit edilmiştir. Farklı ülkelerde nehir, körfez, liman gibi su ortamlarının sedimentlerinde yapılan PAH ölçüm çalışmalarında Doong ve Lin (2004) 8-356 ng/g KM, Wang ve ark. (2001) 35 000-54 910 ng/g KM, Qiao ve ark. (2008) 2091- 4094 ng/g KM aralıklarında değişen konsantrasyonlar ölçmüştür. Nilüfer Çayı sedimentindeki toplam PAH (Σ_{12}) konsantrasyonlarının bölgesel ve mevsimsel değişim aralığının 15-9600 ng/g KM olduğu belirlenmiştir. Bu değerler literatür sonuçlarıyla karşılaştırıldığında Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH konsantrasyonlarının beklenildiği üzere körfez, liman sedimentlerindeki kadar yüksek olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte haliç, nehir ve göl sedimentleriyle kıyaslandığında konsantrasyonların oldukça yüksek olduğu dikkati çekmektedir. Özellikle kış mevsiminde kirliliğin yoğun olduğu bölgelerde PAH konsantrasyonlarının yıllık ortalamaların yaklaşık 3,5 katına çıktığı tespit edilmiştir. Buna bağlı olarak, kış mevsiminde Nilüfer Çayı'ndaki PAH kirliliğinin diğer mevsimlere nazaran daha büyük bir risk teşkil ettiğini söylemek mümkündür.

Çizelge 4. 2. Deniz, nehir, liman sedimentlerindeki PAH konsantrasyonları

Ülke	Tür Sayısı	PAH (ng/g KM)		Kaynak
		Aralık	Ortalama	
Shallow Gölü, Çin	16	2091-4094		Qiao ve ark. (2008)
Daliao Nehri, Çin	12	946-12000		Guo ve ark. (2007)
Pearl Nehri Haliçi, Çin	18	189-637	362	Luo ve ark. (2006)
Tianjing Nehri, Çin	16	787-1943 000	10980	Shi ve ark. (2005)
Gao-Ping Nehri, Tayvan	16	8-356	81	Doong ve Lin (2004)
Jiulong Halici, Çin	16	59-1177	334	Maskaoui ve ark. (2002)
Nehir ve Haliç, Malezya	25	4-924		Zakaria ve ark. (2002)
Santander Körfezi, İspanya	16	20-344 600		Viguri ve ark. (2002)
Narragansett Körfezi	41	569-216 000		Hartmann and ark. (2004)
Boston Limanı, ABD	12	35 000-54 910		Wang ve ark. (2001)
Kyeonggi Körfezi, Kore	24	9-1400	120	Kim ve ark. (1999)
Kitimat Limanı, Kanada	15	310-528 000	66700	Simpson ve ark. (1996)
San Francisco Körfezi, USA	17	16-20 748	7457	Pereira ve ark. (1996)
Victoria Limanı, Hong Kong, Çin	8	700-26 100	5277	Hong ve ark. (1995)
Casco Körfezi, ABD	23	2653-27 680	2900	Kennicutt ve ark. (1994)
Nilüfer Çayı, Türkiye	12	15-9600		Bu çalışma

4.7.2. Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel değişimi

Nilüfer Çayı'nın farklı örnekleme noktalarında dört mevsim boyunca ölçülen PAH konsantrasyonlarında büyük salınımlar tespit edilmiş olup elde edilen değerler Şekil 4.61'deki gibidir. Yerel kirletici kaynaklar (kentsel ve endüstriyel atıksu deşarjları vb.) alıcı su ortamlarındaki PAH konsantrasyonlarında bölgesel farklılıklar oluşmasına neden olabilmektedir. (Zhou ve Maskaoui 2003). Bunun yanında, yan kolların ana kola

bağlanması veya mevsimsel yağışlarla debide meydana gelen ani artışlar da alıcı su ortamlarındaki PAH konsantrasyonlarını etkilemektedir (Guo ve ark. 2007, Shi ve ark. 2005). Bu çalışmada N3, N5, N7 ve N8 gibi bölgelerde evsel ve endüstriyel atıksuların Nilüfer Çayı'na karışmasının PAH konsantrasyonlarının artmasına neden olduğu görülmüştür. Diğer örnekleme bölgeleri olan N1 ve N2'de bölgesel kirlilik deşarjlarının olmaması veya nispeten az olması sebebiyle PAH konsantrasyonları daha düşük seviyelerde seyretmiştir.

Nilüfer Çayı'ndaki toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi Şekil 4.61'de görüldüğü gibidir. Mevsimsel sonuçlar incelendiğinde kış döneminde en yüksek konsantrasyonlara ulaştığı tespit edilmiştir. PAH'lar fosil yakıtların yakılması sonucunda yanma yan ürünü olarak ortaya çıkmaktadır (Juhasz ve Naidu 2000). Atmosferik PAH konsantrasyonları evsel ısınmadan meydana gelen üretime bağlı olarak mevsimden mevsime değişim göstermekte (Papageorgopoulou ve ark. 1999) ve kış aylarında ısınma kaynaklı PAH miktarı artmaktadır (Bae ve ark. 2002). Nitekim, Bursa'nın farklı bölgelerinde atmosferik PAH konsantrasyonlarını belirlemek üzere yapılan çalışmalarda kış mevsimindeki PAH konsantrasyonlarının yaz değerlerinin 10 katına ulaştığı tespit edilmiştir (Esen ve ark. 2008, Vardar ve ark. 2008). Sedimentteki PAH'ların önemli bir bölümünün atmosferik çökelme kaynaklı olduğu bilinmektedir (Zhou ve Maskaoui 2003). Dolayısıyla atmosferdeki konsantrasyonların yüksek olduğu kış döneminde sedimentteki PAH miktarının da diğer dönemlere göre daha yüksek çıkması beklenen bir sonuçtur. Nitekim, Taşdemir ve Esen (2007) tarafından Bursa'da yapılan çalışmada da, su yüzeyine maksimum kuru çökelmenin kış mevsiminde gerçekleştiği tespit edilmiştir. Kışın toplam çökelme akısının yaklaşık 60 000 ng/m²-gün seviyelerine ulaştığı görülmüştür (Taşdemir ve Esen 2007). Bunun yanısıra, modifiye edilmiş örneklemeyle 2008 yılında Bursa'da yapılan bir başka çalışmada da ıslak ve kuru çökelme akılarının kışın en yüksek değerlere ulaştığı tespit edilmiştir (Birgül ve ark. 2011).

Kış döneminde Ayvalı Deresi karışımından önce (N4:544 ng/g KM), Doğu arıtma deşarjı öncesinde (N2:1181 ng/g KM) ve Gümüştepe mevkiinde (N1:1400 ng/g KM) diğer bölgelere nazaran daha düşük PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Nilüfer

Çayı'nın Uludağ'ın eteklerinden aktığı ilk nokta olan Gümüştepe bölgesinde yoğun bir yerleşim bulunmamaktadır ve herhangi bir trafik yükü de mevcut değildir. Bu nedenle konsantrasyonların düşük çıkması makuldür. N4 bölgesinin, yerleşimin yoğunluğuna ve direkt atıksu deşarjına rağmen PAH kirliliğinin az olduğu bir bölge olması dikkat çekici bir sonuçtur. Bu duruma, yüksek debi ve hızlı su akışına bağlı seyrelmenin sebep olduğu düşünülmektedir (Guo ve ark. 2007, Shi ve ark. 2005). Nitekim, N4 örnekleme noktası ana kol üzerinde debinin fazla olduğu ve su akış hızının yüksek olduğu bir örnekleme bölgesidir. Batı Arıtma karışımı sonrasında (N5) ve Hasanağa deresinde (N7) yoğun PAH kirliliği belirlenmiş olup konsantrasyonlar sırasıyla 7600 ve 7500 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Batı arıtmanın Nilüfer'e karışımı sonrasında (N5) konsantrasyonların arttığı görülmektedir. Atıksuların alıcı su ortamlarına deşarjının sedimentteki PAH miktarını arttırdığı bilinmektedir (Doong ve Lin 2004). N5 bölgesinde toplam konsantrasyonun artması bu durumla ilişkilendirilebilir. Nilüfer Çayı'nın mansabı olan N8 noktasında PAH miktarı 4000 ng/g KM'ye düşmüştür. Burada N4 noktasında olduğu gibi ve su akış hızının artmasına bağlı olarak sedimentte PAH konsantrasyonlarının azaldığı tahmin edilmektedir. Karaer ve Küçükballı tarafından yapılan çalışmada (2006) Nilüfer Çayındaki debi değerlerinin bölgesel farklılık gösterdiği (0,1 m³/s – 41,73 m³/s) tespit edilmiş olup sudaki kirletici konsantrasyonlarının debi artışıyla azaldığı ortaya konmuştur (Karaer ve Küçükballı 2006). Kış sezonunda en fazla kirlenmenin Panayır Deresi'nde (N3) olduğu görülmüştür. N3 hattı boyunca su durgun olarak düşük bir hızla akmaktadır. Bu da çökeltme miktarına bağlı olarak kirliliğin sedimente geçişini kolaylaştırmaktadır. Bu bölgede N2 kolu ile doğu arıtmanın atıksularının birleşmesinden kaynaklanan yoğun kirliliğin ve ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımının da konsantrasyonun 9600 ng/g KM'ye ulaşmasında etkili olduğu tahmin edilmektedir. N3 bölgesinde yatak genişliği 27 m ve su derinliği 1 m kadardır. Mansap noktası olan N8'de ise yatak genişliği 22 m iken su derinliği maksimuma ulaşmış olup 4-5 m'yi bulmaktadır. Benzer yatak genişliklerine rağmen su derinliklerindeki farklılık sebebiyle hidrolik yarıçap N3 noktasında N8'dekinden daha yüksektir. Hidrolik yarıçaplar değerlendirildiğinde, akış hızları ile PAH'ların sedimente çökmesi arasında ters ilişki olduğu görülmüştür. Bu durum mansaptaki PAH kirliliğinin daha düşük çıkmasının sebebini açıkça ortaya koymaktadır.

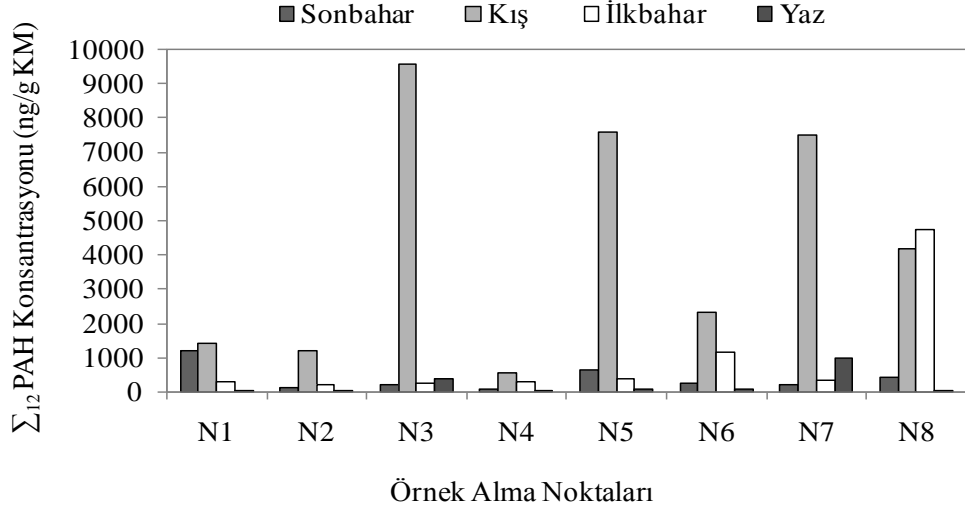
Yaz mevsiminde sedimentteki PAH miktarları en düşük seviyelerde olup diğer mevsimlerde yoğun kirlenmenin tespit edildiği N3 ve N7 noktalarında dahi 1000 ng/g KM'yi aşmamıştır. Panayır Deresi'nde (N3) ve Hasanağa'da (N7) PAH kirliliğinin diğer bölgelerden daha yoğun olduğu görülmüştür. Bu noktalardaki konsantrasyonlar sırasıyla 360 ve 965 ng/g KM olarak ölçülmüştür. N7 örnekleme noktasının, şehirlerarası trafiğin yoğun olduğu bölgede olması ve örnek alınan noktanın yola çok yakın ($\cong 1$ m kadar aşağısında) olmasının PAH konsantrasyonlarının yüksek çıkmasında etkili olduğu tahmin edilmektedir. Egzostan yoğun olarak atmosfere verilen PAH'ların kısa mesafede çökerek suya ve sedimente geçmesi mümkündür (Karakas ve ark. 2004). Esen ve ark. (2008) tarafından Bursa'da yapılan çalışmada trafiği yoğun olduğu bölgelerde atmosferdeki PAH konsantrasyonlarının arttığı görülmüştür (Esen ve ark. 2008). Taşdemir ve Esen (2008), Bursa'da, trafiğin yoğun olduğu bölgelerde gaz ve partikül fazdaki PAH'ların kuru çökme akılarının yüksek olduğunu özellikle kışın gaz faz için çökme akısının 50000 ng/ m²-gün'e ulaştığını vurgulamıştır (Taşdemir ve Esen 2008). Bunun yanında endüstriyel kaynaklı herhangi bir kaçak deşarj da PAH miktarında beklenmedik bir artışa neden olmuş olabilir.

Sıcaklığın yükselmesiyle PAH'ların sudaki çözünürlükleri artmakta (Schwarzenbach ve ark. 1993, Nakata ve ark. 2006) ve sedimente adsorbsiyon azalmaktadır (Wang ve ark. 2001). Wang ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın 5 °C'den 35 °C'ye çıkmasıyla PAH'ların sudaki çözünürlükleri 4-5 kat artarken sedimentteki toplam PAH konsantrasyonu azalmıştır. Nilüfer Çayı'ndaki PAH miktarının yaz mevsiminde düşmesinin nedenlerinden birinin ortalama su sıcaklığının yaklaşık 13 °C'den 20 °C'ye yükselmesine bağlı olarak gerçekleşen desorbsiyon olduğu düşünülmektedir. Bir diğer nedenin, ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımının azalması olduğu söylenebilir. Yazın, atmosfere salınan PAH miktarının azalmasıyla (Papageorgopoulou ve ark. 1999, Esen ve ark. 2008) çökme mekanizması gereğince su ortamına ve sedimente geçen PAH miktarı da düşmektedir (Zhou ve Maskaoui 2003). Sediment ve toprak gibi katı matrislerde başlıca PAH kaynağının atmosferik çökme olduğu dikkate alındığında mevsim değişiminin PAH konsantrasyonu üzerindeki etkileri daha iyi anlaşılmaktadır (Shi ve ark. 2005, Mc Veety ve Hites 1988). Sıcak ve güneşli havalarda buharlaşmaya

ve radyasyon şiddetinin artışına bağlı olarak foto-parçalanma da artmaktadır (Witt 1995). Bu durum sedimentteki PAH miktarının azalmasının bir sebebi olarak değerlendirilebilir. Ayrıca büyük sanayi işletmelerinin yaz mevsiminde bir aylık bir bakım dönemine girmeleri sebebiyle üretimi durdurmalarının veya yavaşlatmalarının da sedimentteki PAH konsantrasyonlarının azalmasında etkili olduğu düşünülmektedir. Nilüfer çayındaki KOI değerlerinin yaz döneminde düşmesi de endüstriyel deşarjların azalmasıyla ilişkilendirilebilir. 2006 yılında Nilüfer Çayındaki izleme çalışmalarda yaz döneminde kirlenici konsantrasyonlarının endüstriyel faaliyetlerin azalmasına bağlı olarak düşüş gösterdiğini tespit edilmiştir (Karaer ve Küçükballı 2006).

Geçiş dönemi olan sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde PAH konsantrasyonlarının yaz değerlerinden yüksek kış değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. İlkbaharda, tüm örnekleme bölgelerinde, kar sularının eriyerek debinin artmasına bağlı olarak meydana gelen seyrelmenin etkisiyle ve fosil yakıt tüketiminin azalmasıyla PAH miktarlarında kış dönemine nazaran ciddi azalmalar olduğu gözlenmiştir. Benzer şekilde, Karaer ve Küçükballı tarafından yapılan çalışmada (2006) karların eridiği ilkbahar mevsiminde, Nilüfer Çayının kimyasal yapısının değişime uğradığı ve toplam azot ve fosfor değerlerinin seyrelme etkisiyle azaldığı tespit edilmiştir (Karaer ve Küçükballı 2006).

Sonbahar döneminde Gümüştepe mevkinde rekreasyon amaçlı ziyaretlerin yoğunluğundan ötürü, trafiğin artışına ve mangal kömürünün tüketimine bağlı olarak toplam PAH konsantrasyonu 1190 ng/g KM olup aynı bölgedeki kış sezonu konsantrasyonlarına ulaşmıştır (Karakaş ve ark. 2004). Bu tür aktivitelerin sedimentteki PAH konsantrasyonlarını arttırdığı bilinmektedir (Ünlü ve ark. 2010). İlkbahar döneminde, Hasanağa Nilüfer karışımı sonrasında (N8) PAH konsantrasyonları maksimuma (4760 ng/g KM) ulaşmıştır.



- Örnek Alma Noktaları
- | | |
|----------------------------------|--|
| N1: Gümüştepe | N2: Doğu arıtma deşarjı öncesi |
| N3: Panayır Deresi | N4: Ayvalı Deresi karışımı öncesi |
| N5: Batı Arıtma karışımı sonrası | N6: Ayvalı Deresi Nilüfer karışımı sonrası |
| N7: Hasanağa Deresi | N8: Hasanağa Nilüfer karışımı sonrası |

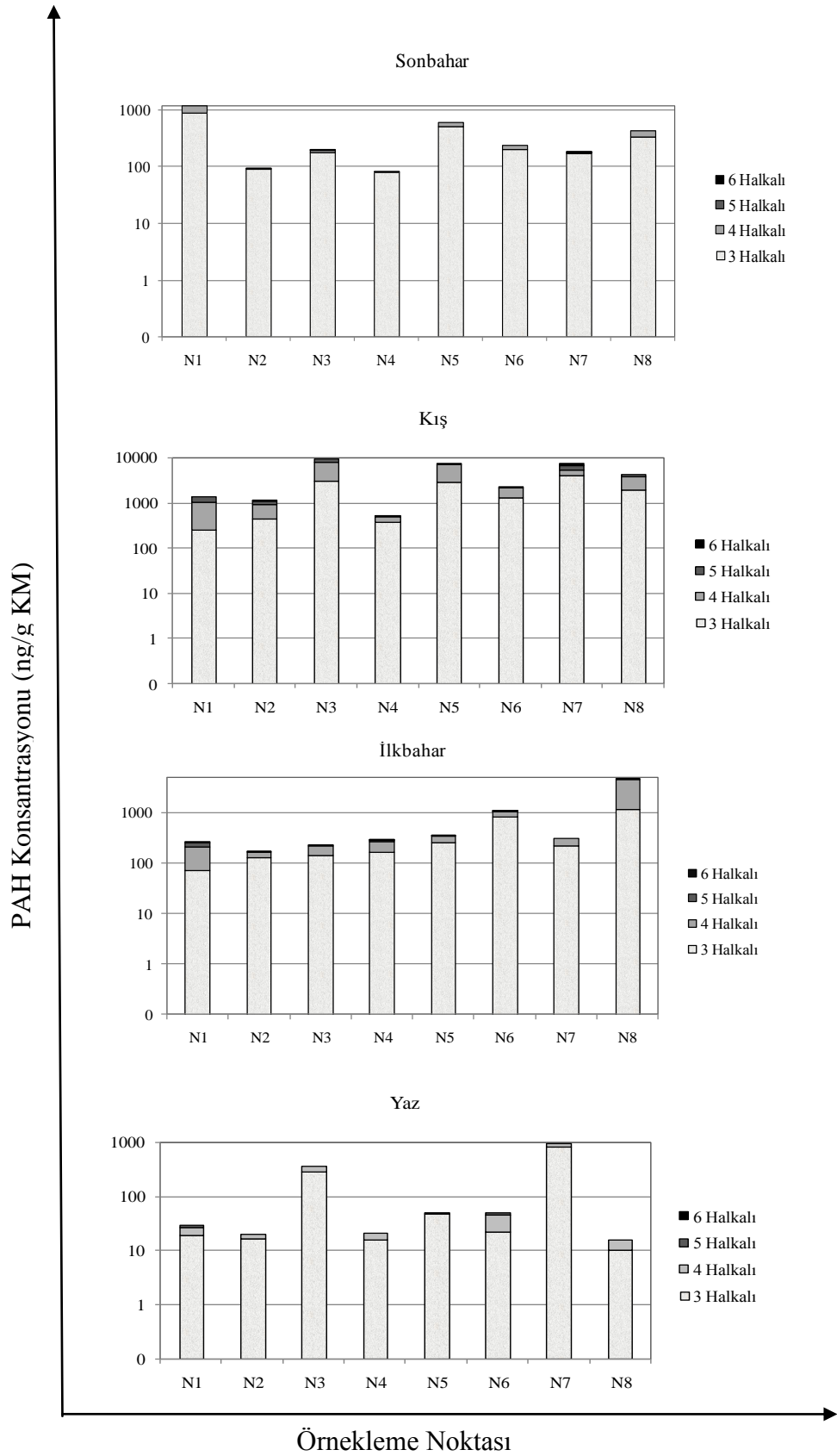
Şekil 4.61. Toplam PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel değişimi

4.7.3. Nilüfer sedimentindeki PAH'ların mevsimsel tür dağılımı

Dört mevsim için 8 örnekleme noktasındaki PAH'ların tür dağılımı Şekil 4.62'deki gibidir. Farklı örnekleme noktalarında mevsim değişimiyle konsantrasyonların farklılık arz ettiği ancak tür dağılımlarının benzerlik gösterdiği görülmüştür. Tüm mevsimlerde 3-4 halkalı türlerin baskın olduğu tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda, su ortamlarındaki (göl, körfez, nehir vb.) sedimentlerde tür dağılımlarının farklılık gösterdiği görülmüştür (Readman ve ark. 1987, Khim ve ark. 1999, Kannan ve ark. 2001). Bunun yanında, Guo ve ark. (2007), Shi ve ark (2005) ve Wang ve ark. (2001) tarafından yapılan çalışmalarda 2-4 halkalı PAH bileşiklerinin sedimentteki hakim olan türler olduğu ortaya konulmuştur. Düşük moleküler ağırlıklı (2-3 halkalılar) türler su ortamına karıştıktan belli bir süre sonra buharlaşmakta veya foto-parçalanmaya uğramaktadır (Guo ve ark. 2007). Buna bağlı olarak sudaki hafif PAH bileşiklerinin zaman içinde azalması, 4-6 halkalı ağır türlerin ise çökerek sedimentte adsorblanması beklenir (Shi ve ark. 2005). Bu bilgiler ışığında, sedimentte hafif türlerin baskın olmasının nehre sürekli kirlilik deşarjı olduğunu gösterirken, ağır türlerin (4-6

halkalılar) çoğunlukta olmasının ise kirliliğin su ortamına girişinin üzerinden zaman geçtiğini işaret ettiği söylenebilir (Shi ve ark. 2005). Bu çalışmada, 3-4 halkalı PAH'ların hakim türler olması Nilüfer Çayı'na sürekli deşarjların olduğunu doğrulamaktadır. Civardaki mevcut kirletici kaynaklar göz önünde bulundurulduğunda bu durum daha açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

PAH kirliliğinin en yoğun olduğu kış mevsiminde 8 örnekleme noktasındaki konsantrasyonların ortalamalarına göre sedimentteki tür dağılımları incelendiğinde 3 halkalı bileşiklerin toplam PAH miktarının %43'ünü, 4 halkalı türlerin %40'nı, 5 ve 6 halkalı ağır türlerin ise sırasıyla %13 ve %2'sini oluşturduğu tespit edilmiştir. En düşük PAH konsantrasyonlarının ölçüldüğü yaz döneminde bu değerler sırasıyla %74, %32, %1, %0'dır. İlbaharda %2, %37, %4 ve %0,9 sonbaharda ise %88, %20, %0,4 ve %0,05 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.62. Nilüfer çayı sedimentindeki PAH'ların mevsimsel tür dağılımları

4.7.4. Sedimentteki PAH kompozisyonu

Farklı PAH türlerinin veya türler toplamının oranları değerlendirilerek PAH kaynakları hakkında fikir sahibi olunabilir (Salihoğlu ve ark. 2010, Doong ve Lin 2004, Yunker ve ark. 2002). Literatürdeki çalışmalar sonucunda elde edilen moleküler diagnostic oranlar ve kaynak dağılımları Çizelge 4.3'teki gibidir. Termodinamik olarak daha stabil türler olan NaP, Fl_n, Phe ve Chr petrojenik türler, Fl, Pyr gibi bileşikler ise pirolitik türler arasında yer alır. Fl/Pyr oranı >1 pirolitik kaynak olarak değerlendirilirken <1 petrojenik kaynağa işaret eder (Doong ve Lin 2004). Benzer şekilde Fl/(Fl+Pyr) oranının <0,4 olması PAH'ların petrojenik kaynaklı Fl/(Fl+Pyr) >0,5 olması da PAH'ların pirolitik kaynaklı olduğunu gösterir. Ayrıca, Phe/Ant, Ant/(Ant+Phe), BaA/(BaA+Chr), Chr/BaA ve Inp/ (Inp+BghiP) oranları da değerlendirilerek PAH'ların kaynak dağılımları belirlenebilir.

Çizelge 4. 3. Karakteristik PAH türleri için moleküler diagnostic oranlara göre kaynak dağılımları

Oran	Değer	Kaynak	Kaynak
Phe/Ant	<10	Pirolitik	Yunker ve ark. 2002
	>10	Petrojenik	
Fl / (Fl + Pyr)	<0,4	Petrojenik	Guo ve ark. 2007
	0,4-0,5	Sıvı yakıtlar	
	>0,5	Kömür vb.(pirolitik)	
Ant/(Ant + Phe)	<0,1	Petrojenik	Yunker ve ark. 2002
	>0,1	Pirolitik	
	>0,35	Pirolitik	
BaA/(BaA + Chr)	<0,2	Petrojenik	Yunker ve ark. 2002
	>0,2	Petrojenik	
Chr/BaA	<1	Pirolitik	Budzinski ve ark. 1997
	>1	Petrojenik	
	<0,2	Petrojenik	
Inp/ (Inp + BghiP)	0,2-0,5	Petrokimya	Yunker ve ark. 2002
	> 0,5	Pirolitik	

İlkbaharda, tüm bölgelerde Phe/Ant oranı 10'dan yüksek Ant/(Ant+Phe) oranı ise 0,1'den küçük olup PAH'ların petrojenik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. N8 bölgesindeki Fl/(Fl+Pyr) oranı 0,4'ten küçük olup petrojenik kaynaklı PAH kirliliğini

göstermektedir. Diğer bölgelerde ise hem pirolitik hem de petrojenik kaynakların etkisi görülmüştür. Chr/BaA oranı sekiz bölgeden beş tanesinde 1'den büyük çıkmış olup petrojenik kaynağın ağırlıklı olarak etkili olduğu göstermiştir. Ağır türlerin sedimentte bulunmamasından ötürü Inp/(Inp+BghiP) değerleri değerlendirmeye alınmamıştır. Bu mevsimde PAH'ların çoğunlukla petrojenik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Şiddetli yağışlarla kentteki petrojenik kaynaklı PAH'ların sediment ortamına daha fazla taşınması muhtemeldir. Zakaria ve ark. (2002) tarafından Malezya'da yapılan çalışmada tropik sezonlarda sedimentteki PAH'ların önemli bir kısmının petrojenik kökenli olduğu görülmüş ve bu durum caddelerdeki yağ artıklarının yağışla su ve sedimente taşınmasıyla ilişkilendirilmiştir (Zakaria ve ark. 2002). Bu çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup yağışlı dönemlerde petrojenik kaynakların etkisi ön plana çıkmıştır.

Yaz mevsiminde sekiz bölgeden altısında Ant türüne rastlanmadığı için Phe/Ant oranı hesaplanmamıştır. Tüm örnekleme bölgelerinde Fl/(Fl+Pyr) ise 0,5'in üzerinde olup pirolitik kaynağa işaret etmektedir. BaA/(BaA+Chr) ve Chr/BaA oranları da pirolitik kaynağın etkisini doğrulamaktadır. Ant/(Ant+Phe) oranının 0,1'den küçük olması petrojenik kaynağın da sedimentteki kirlilikte etkili olduğunu göstermiştir.

Sonbahar mevsiminde, tüm bölgelerde Phe/Ant oranının 10'dan küçük, Fl/(Fl+Pyr) oranının 0,5'ten büyük olduğu görülmüştür. Her bir oran Nilüfer Çayının pirolitik kaynaklar tarafından kirlendiğini göstermektedir. Chr/BaA oranı N1 noktası haricinde diğer tüm noktalarda 1'den küçük çıkmıştır. Ayrıca, Ant/(Ant+Phe) ve BaA/(BaA+Chr) oranları da sırasıyla 0,1'den ve 0,35'ten büyük çıkarak bu sonucu doğrulamıştır. Bu mevsimde de sonbaharda olduğu gibi pirolitik kaynakların etkisinin ön plana çıktığı görülmüştür.

Kış mevsiminde tüm bölgelerde Phe/Ant oranı 10'dan küçük ve Chr/BaA oranı da 1'den büyük çıkmıştır (pirolitik). N1, N2 ve N3 bölgelerinde Fl/(Fl+Pyr) 0,5'ten büyükken (pirolitik), diğer bölgelerde ise 0,4-0,5 arasında kalmıştır. Ant/(Ant+Phe) oranı 0,1'den büyük olup pirolitik kaynağa işaret etmektedir. BaA/(BaA+Chr) oranları hem pirolitik hem de petrojenik kaynakların etkili olduğunu göstermiştir. N2 ve N7 noktaları dışında ağır türlerin sedimentte bulunmamasından ötürü Inp/ (Inp+BghiP)

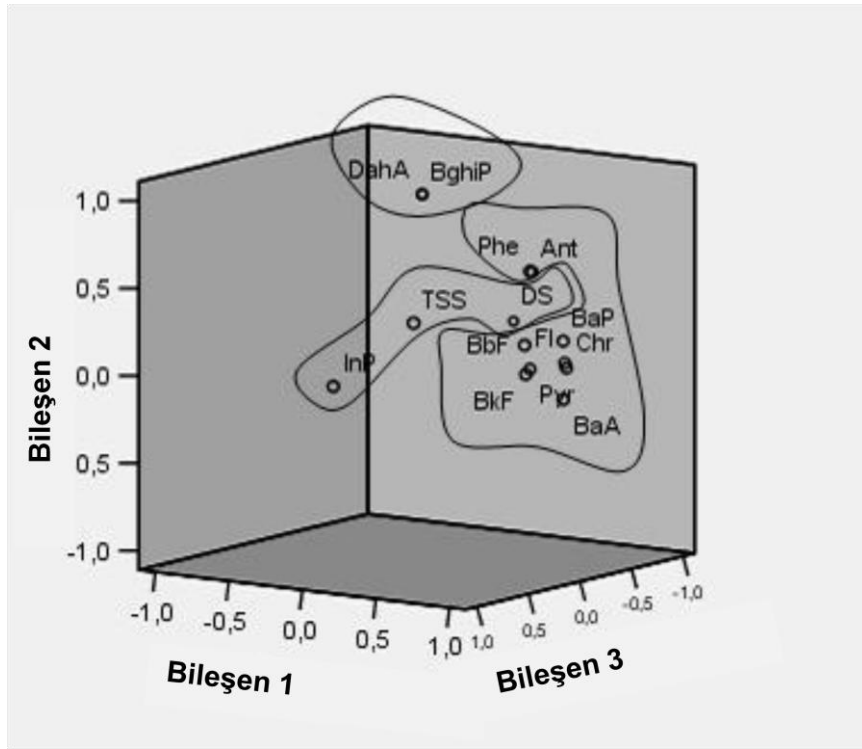
değerleri değerlendirmeye alınmamıştır. Sonuç olarak, bu mevsimde PAH'ların daha çok pirolitik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

Petrojenik PAH'lar genellikle, ham yağ sızıntılarından, benzin ve diesel yakıtlardan kaynaklanmaktadır. Bunlar, doğaya yayıldıklarında atmosferik taşınım ile çevreye dağılmakta ve nehir, deniz gibi su ortamlarına çökelmektedir. Bir diğer petrojenik PAH kaynağı da araçlardan sızan yağların caddelerden kanalizasyona ve buradan alıcı su ortamlarına karışmasıdır (Shi ve ark. 2005, Doong ve Lin 2004, Zakaria ve ark. 2002). Bunlar, su ortamlarındaki düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların da önemli kaynakları olarak değerlendirilebilir (Doong ve Lin 2004). Nilüfer Çayı'ndaki petrojenik PAH kaynaklarının da çoğunlukla cadde tozları olması muhtemeldir. Çünkü açık denizlerdeki gibi gemi vb.'den yağ sızması gibi durumların nehirlerde görülmesi mümkün değildir. Ancak, bunu doğrulamak için önümüzdeki dönemlerde ayrıntılı çalışmaların yapılması faydalı olacaktır. Pirolitik PAH'lar ise çoğunlukla, evsel ve endüstriyel amaçlı kullanılan fosil yakıtların eksik yanmasından kaynaklanmaktadır. Nilüfer Çayı civarında yerleşimin ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu örnekleme noktalarında, sedimentteki pirolitik PAH kaynaklarının yanma faaliyeti olduğu söylenebilir.

4.7.5. Temel bileşen analizi (PCA)

PCA analizi için PAH'lar halkalarına göre gruplandırılarak olası kaynaklar karakterize edilmeye ve türlerin birlikte bulunma eğilimleri belirlenmeye çalışılmıştır. Bu sırada sudaki toplam AKM ve sedimentin katı madde içeriği de birer indis olarak kullanılmıştır. Nilüfer Çayı sedimenti için elde edilen PCA grafiği Şekil 4.63'te görüldüğü gibidir. Bileşen 1, Bileşen 2 ve Bileşen 3'ün toplamı sedimentteki toplam varyansın %80'ini açıklamıştır. Bileşen 1 toplam varyansın %53'ünü açıklamakta olup Nilüfer sedimentindeki PAH kirliliğinin hem petrojenik hem de pirolitik kökenli olduğunu doğrulamıştır. Sedimentte petrojenik kaynağa işaret eden 3 halkalı türlerden Phe ve Ant'nin (Doong ve Lin 2004) pirolitik kaynağın varlığını gösteren dört-beş halkalı türlerle (Doong ve Lin 2004, Pereira ve ark. 1999) birarada bulunma eğilimi gösterdiği tespit edilmiştir. Bileşen 2'de toplam varyansın %17'sini açıklamaktadır. Bileşen 3 için ise bu değer yaklaşık %11'dir. İkinci ve üçüncü bileşenler pirolitik kaynağın etkisini ve ağır türlerin (5-6) birarada bulunma eğilimini ortaya koymuştur.

Gruplanan türlerin isimleri ve oluşturdukları gruplar şu şekilde özetlenebilir. 3 halkalı türlerden Phe ve Ant'nin 4-5 halkalı türler olan Fl, Chr, Pyr, BbF, BkF, BaP, BaA ile birlikte bulunma eğilimi olduğu tespit edilmiştir. Bununla beraber 5 halkalı DahA ile 6 halkalı olan BghiP birarada ayrıca bulunmak isteyen türler olarak sınıflandırılmıştır. Sudaki toplam AKM, sedimentin katı maddesi ve 6 halkalı bir tür olan InP'nin de birarada bulunduğu tespit edilmiştir Moleküler ağırlığı fazla olan ve çökelmeye meyilli bir tür olan InP'nin (Guo ve ark. 2007) katı madde ve toplam AKM ile birarada bulunma eğiliminde olması makul bir sonuçtur.



Şekil 4.63. Nilüfer çayı sedimenti için PCA analizi

5. GENEL DEĞERLENDİRMELER

Bu çalışmada, Bursa'daki bazı arıtma çamurlarındaki ve önemli su kaynaklarından olan Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH seviyelerini belirlemek ve çamurlardaki PAH'ların çeşitli metotlarla giderilebilirliğini ortaya koymak amaçlanmıştır. Ayrıca, farklı katı matrislerdeki (organik ve inorganik) PAH giderim seviyeleri belirlenmiş ve sentetik katı atıklardaki PAH'ların giderilebilirliği araştırılmıştır. Herbir çalışma grubunda elde edilen sonuçlara dayanılarak hazırlanan genel değerlendirmeler aşağıda ayrı başlıklar altında yer almaktadır. Deneysel çalışmalar sonucunda elde edilen verilerin kalite ve güvenilirliği uluslararası düzeyde kabul görmüş yöntemlere dayandırılmıştır. Ölçülen PAH konsantrasyonları, LOD değerinin üzerinde olup şahitler ile düzeltilmiştir.

5.1.Kentsel Çamurlardaki PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler

5.1.1.UV uygulamaları

- 19 °C ve 36 °C sıcaklıklarda düzenekte 24 saat bekletilen çamur örneklerinde Σ_{12} PAH miktarı sıcaklığın yükselmesiyle sırasıyla %2 ve %12 oranlarında azalmıştır. Çamur katı maddesindeki artış ile giderilen PAH miktarı arasındaki korelasyonun yüksek olduğu istatistiksel olarak ortaya konmuştur. UV uygulamasıyla çamurdaki toplam PAH miktarı en fazla %21 oranında azaltılabilmektedir.
- 3 halkalı hafif PAH türlerin (Phe, Ant) çamurdan buharlaşarak iç ortam havasına geçtiği ve 5-6 halkalı ağır PAH bileşiklerinin çamurdan havaya geçtikten sonra gaz fazdaki foto-parçalanmayla 3-4 halkalı hafif türlere (Phe, Ant, Fl, Pyr, BaA vb.) dönüştüğü düşünülmektedir.
- UV uygulaması sırasında sıcaklık artışıyla çamurdaki PAH'ların uzaklaşma oranlarının arttığı görülmüş ve 24 saat sonunda iç ortam havasında Phe, Ant ve Fl türleri tespit edilmiştir.
- UV'nin kentsel çamurdaki toplam PAH miktarını azaltmada yeterince etkili olmadığı sonucuna varılmıştır (%21 giderim). Bu durumun, uygulanan UV ışık şiddetinin yetersiz olmasından ve çamurun şartlandırma işlemi sonunda kazandığı yapının foto-parçalanma üzerindeki muhtemel olumsuz etkisinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

- UV'nin 3 halkalı hafif türlerden ziyade 4-6 halkalı türler üzerinde etkili olduğu tespit edilmiştir.
- UV uygulamasında, sıcaklığın 34 °C'den 54 °C'ye yükselmesiyle 4-6 halkalı türlerin çamurdan uzaklaşma oranları azalmıştır. Kurumayla çamur yüzeyinde meydana gelen kabuksu yapının bu türlerin atmosfere geçişini yavaşlattığı tahmin edilmektedir.
- UV uygulaması sırasında, Phe ve Fl dışındaki türlerde giriş kütle değerinin çıkış kütle değerinden büyük olduğu tespit edilmiştir. UV uygulamasıyla çamurdaki PAH bileşiklerinin belli oranlarda giderildiği daha önce de tartışılmıştır. Burada hava fazındaki PAH'ların çamurdaki kütleyle toplamının giriş değerinden küçük olması tür dönüşümü olduğunu doğrulamaktadır.

5.1.2. UV-TiO₂ uygulamaları

- UV uygulamasında TiO₂ kullanımının çamurdan giderilen PAH miktarını arttırdığı görülmüştür. Çamur kuru ağırlığın %0,5 ve %20'si kadar TiO₂ kullanımıyla çamurdaki toplam PAH konsantrasyonunda sırasıyla %77 ve %63 azalma sağlanmıştır. TiO₂ dozunun artmasıyla çamurdaki PAH'ların giderim oranında azalma olduğu görülmüştür. Bu azalmanın titanyum taneciklerinin UV ışınlarının saçılmasına ve ışığın reaksiyon ortamı tarafından absorpsiyonunun azalmasına sebep olmasından kaynaklanmış olabileceği tahmin edilmektedir.
- PAH giderim alternatifleri değerlendirildiğinde; 54 °C'de kuru ağırlığın %0,5'i TiO₂ katalizörlüğünde UV uygulamasıyla çamurdaki PAH miktarının en düşük seviyeye düştüğü tespit edilmiştir.
- Sıcaklığın 34 °C'den 54 °C'ye yükselmesiyle iç ortam havasına geçen PAH miktarının azaldığı görülmüştür. Hidroksilasyon reaksiyonlarının buna sebep olduğu düşünülmektedir.

5.1.3. UV-DEA uygulamaları

- DEA kullanımıyla kentsel çamurlardaki PAH bileşiklerinin yaklaşık %50 oranında giderildiği görülmüştür.

- 38 °C ve 53 °C'deki 24 saatlik arıtma periyodunda, çamur kuru ağırlığının %0,5'i kadar DEA kullanımıyla %5 DEA kullanımına nazaran daha fazla PAH giderimi sağlanmıştır. Bunun yanında DEA'nin yüksek sıcaklıklarda (53 °C) PAH bileşiklerini daha fazla parçaladığı tespit edilmiştir.
- Çamurdaki PAH'ların gideriminde düzenekte elde edilen verimler dış ortam şartlarındaki verimlere göre daha yüksek bulunmuştur. Bunda dış ortam havasındaki PAH'ların çamura geçişleri etkili olmuş olabilir.
- UV uygulaması sırasında, %0,5 ve %5 DEA ilave edilen örneklerdeki 3-4 halkalı hafif PAH türlerinin sıcaklık artışıyla buharlaşarak iç ortam havasına geçtiği tespit edilmiştir.
- PAH'ların buharlaşmasında DEA dozundan ziyade sıcaklık değişiminin etkili olduğu görülmüştür.

5.1.4.Fenton uygulamaları

- Fenton-Benzeri ve Fenton uygulamalarında sıcaklık artışıyla toplam PAH gideriminin azaldığı görülmüştür. Anlık sıcaklıkların 40 °C'ye ulaşmasıyla ortamdaki H₂O₂'nin parçalanarak etkinliğinin azalmasının buna sebep olduğu düşünülmüştür
- 254 nm dalga boyundaki UV-C ışınlarıyla gerçekleştirilen Foto-Fenton uygulamasının çamurdaki PAH'ların gideriminde başarılı olmadığı ancak güneş ışığıyla Foto-Fenton uygulamalarında %60 PAH giderim elde edilebildiği tespit edilmiştir.
- Fenton uygulamalarında, 3 halkalı türler yüksek sıcaklıklarda çamurdan daha fazla uzaklaşmıştır. Çamurdan buharlaşarak giderilen toplam Phe ve Ant miktarı 17 °C ve 36 °C'de sırasıyla %20 ve %35'tir. Sıcaklığın artmasıyla bu türlerin gideriminde buharlaşma mekanizmasının daha etkili hale geldiği tespit edilmiştir.

- Atık çamurun yapısında bulunan Fe^{+2} ve Fe^{+3} katalizörlüğünde, 4,9 M H_2O_2 ilavesiyle %71 oranında PAH giderimi sağlanmıştır. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ilavesinin çamurdaki PAH'ların gideriminde kayda değer bir etkisinin olmadığı sonucuna varılmıştır.
- pH 3'te 17 °C'de H_2O_2 ilavesiyle PAH gideriminin %48 artarak % 23'ten %71'lere ulaştığı tespit edilmiştir. Asitle parçalanma etkisiyle toplam PAH'ların %23'ü çamurdan giderilmiştir.

5.1.5. Kütle dengesi çalışmaları

Arıtma çamurlarındaki PAH'ları giderirken çamurdaki kirleticilerin hava ortamına geçişini de sınırlamak çevresel taşıyımı azaltmak açısından önem taşımaktadır. Giderim çalışmaları sonrasında çamurdaki kirletici miktarı azalırken hava ortamındaki kirliliğin artması istenmeyen bir durumdur.

Arıtma çamurları gibi katı matrislerde YUOB'lerin giderimini sağlamak için bazı alternatif yöntemler bulunmaktadır. Bu uygulamalarda, PAH gibi YUOB'lerin uçuculuk özelliklerine bağlı olarak havaya geçme isteklerinin yüksek olduğu gözönünde bulundurulmalı ve giderim çalışmaları kirleticilerin taşıyımı yönünden de değerlendirilmelidir. Sunulan çalışmada, sıcaklığın ve foto-katalizörlerin kentsel arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderim sürecine etkilerinin yanısıra giderim uygulamaları sırasında hava ortamına geçen PAH miktarları da belirlenmiştir.

PAH giderim uygulamalarında sıcaklık artışının havaya geçen PAH miktarını arttırdığı tespit edilmiştir. Hava ortamına geçen PAH'ların %80'den fazlasının 3 halkalı türler olduğu görülmüştür. UV uygulaması sonrasında, giderilen PAH miktarının yaklaşık yarısı kadar PAH havaya geçmiştir. UV uygulamasında, ağır PAH türlerinin (4-5 halkalılar) hafif türlere (3 halkalı) dönüşümünün ve foto-parçalanma sırasında farklı bileşik gruplarının oluşumunun PAH giderim sürecinde etkili olduğu düşünülmüştür. UV- TiO_2 uygulamalarında %70'in üzerinde PAH giderimleri elde edilirken havaya geçen PAH miktarının düşük seviyelerde olup %15'i geçmediği tespit edilmiştir. DEA ve TiO_2 içeren çamur örneklerindeki PAH giderim çalışmaları karşılaştırıldığında, UV-

TiO₂ uygulamalarıyla hem daha yüksek oranda PAH giderimi sağlandığı hem de havaya verilen PAH miktarının daha az olduğu görülmüştür. Bu veriler ışığında, UV-TiO₂ uygulamasının, çamur ve atmosferin PAH kirliliğini minimize etmek açısından uygun bir giderim alternatifi olduğu kanısına varılmıştır.

İleride yapılacak çalışmalarda, UV-TiO₂ uygulamaları için optimum doz belirlenip oluşan ürünlerin toksisitesi de araştırılarak daha detaylı değerlendirmeler yapılmalıdır. Bu esnada, sıcaklığın PAH giderim sürecine etkisi göz önünde bulundurulmalı ve optimum çalışma sıcaklığı belirlenerek havaya geçen PAH miktarı minimum düzeyde tutulmaya çalışılmalıdır.

5.2.Otomotiv Çamurlarındaki PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler

5.2.1. UV, UV-TiO₂, UV-DEA uygulamaları

- Bu çalışma grubunda elde edilen veriler neticesinde UV ışınlarının kentsel çamurdaki PAH'ların giderilmesinde 37 °C'de, 8 °C'ye nazaran daha etkili olduğu görülmüştür.
- Sıcaklık artışının özellikle 4 halkalı türlerin çamurdan giderilmesi için önemli bir parametre olduğu sonucuna varılmıştır (Zhang ve ark. 2010). Buharlaştırma oranı fazla olan çamurların katı madde içeriklerinin ve PAH giderim oranlarının da daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Katı matrkise bağlanma eğilimi olan PAH'ların ortamdaki su miktarı azaldıkça çamurdan daha fazla giderildiği görülmüştür.
- Yüksek sıcaklıklarda foto-katalizör kullanımı giderim sürecini kolaylaştırmış ve 40 °C'deki UV uygulamalarında PAH giderim oranları TiO₂ ilavesiyle %98'e, DEA ilavesiyle %100'e ulaşmıştır.
- Düzenekte UV ışınları kullanılmadan gerçekleştirilen deneyler sonucunda, çamurun kapalı bir alanda bekletilmesiyle PAH'ların ancak %10'unun giderilebileceği görülmüştür. Açık hava koşullarında bu değer %20

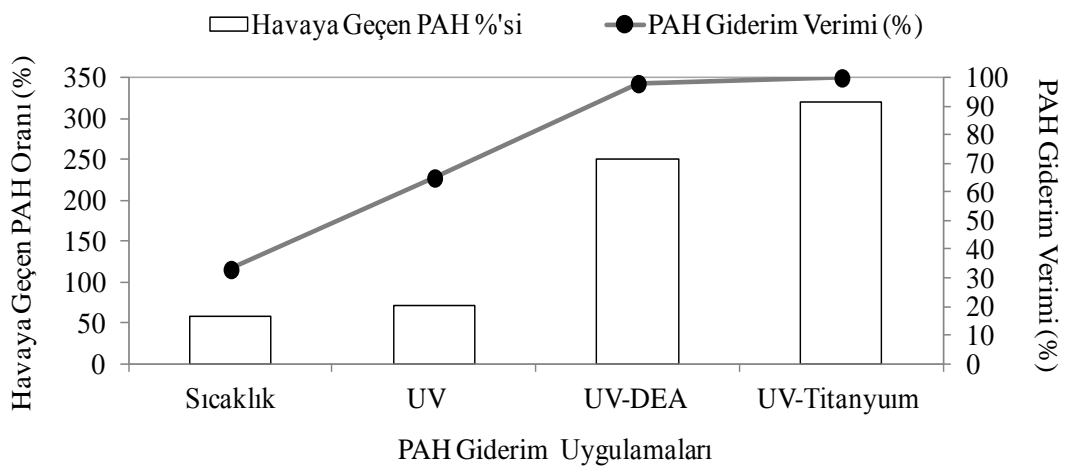
dolaylarındadır. Açık havada PAH gideriminin buharlaşma ve güneş ışığıyla parçalanma mekanizmalarıyla gerçekleştiği tahmin edilmiştir.

- Açık hava uygulamalarında foto-katalizörlerin (TiO_2 ve DEA) katalistleme özelliklerini yeterince gösteremediği tespit edilmiştir.

5.2.2. Kütle dengesi çalışmaları

Bu çalışmada, otomotiv endüstrisi arıtma çamurlarında PAH kirliliğinin farklı yöntemlerle giderimi esnasında hava ortamına geçiş oranları belirlenmiştir. Bu kapsamda, UV ışınlarının, sıcaklığın, DEA ve TiO_2 kullanımının otomotiv çamurlarındaki PAH'ların giderimine ve havaya geçişine etkileri değerlendirilmiştir.

Sıcaklık, UV, UV-DEA ve UV- TiO_2 uygulamaları sonrasında, çamurdaki PAH miktarı azalırken havaya geçen PAH'ların artması kirliliğin ortam değiştirmiş olduğunu göstermiştir (Şekil 5.1). Sıcaklık artışıyla çamur içindeki PAH miktarının azaldığı ve havaya geçen PAH miktarının arttığı tespit edilmiştir. UV ve sıcaklık artışının sinerjistik etkisiyle çamurdaki organikleri ve ağır PAH türlerinin parçalanarak hafif türlere dönüştüğü ve sonra buharlaşarak havaya geçtiği kanısına varılmıştır. Tüm giderim uygulamalarında, çamurdaki PAH'ların çevresel taşınımının (çamurdan havaya) önemli seviyelerde olduğu sonucuna varılmıştır.



Şekil 5.1. PAH giderimi ile çamurdan havaya PAH geçişi arasındaki ilişki

Çamurdan havaya geçen PAH bileşiklerinin tür dağılımı incelendiğinde 3 halkalı türlerin baskın olduğu görülmüştür. 3, 4 ve 5 halkalı PAH türlerinin buharlaşma sonucu havadaki ortalama dağılımları %85, %14 ve %1 olarak belirlenmiştir. UV, UV-DEA ve UV-TiO₂ uygulamalarında hafif türlerin ağır türlerden daha fazla çamurdan hava ortamına geçme eğiliminde olduğu ortaya konmuştur. UV-DEA ve UV-TiO₂ uygulamalarıyla çamurdan giderim artarken, havaya geçen oranlar çok artmakta ve çevreye zarar verme riski oluşturmaktadır.

Bu çalışma kapsamında incelenen otomotiv işletmesinde yılda yaklaşık 142 kuru ton arıtma çamuru oluşmaktadır. Çamurların UV uygulamasına tabi tutulması durumunda buharlaşarak havaya geçecek Σ_9 PAH miktarının yaklaşık 0,4 kg/yıl kadar olması beklenmektedir. UV-DEA ve UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında ise bu değerler sırasıyla, 0,3 ve 0,6 kg/yıl seviyelerinde olacaktır. Bu sonuçlar, yalnız bir otomotiv işletmesinden havaya verilen Σ_9 PAH miktarlarını ifade etmektedir. Bursa'nın önemli bir sanayi kenti olması sebebiyle oluşan toplam endüstriyel arıtma çamurunun çok büyük miktarlarda olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca, 2008 yılı verilerine göre Bursa'da oluşan yıllık kentsel çamur miktarının da 600 000 kuru ton civarındadır (Filibeli ve Ayol 2008). Sadece kentsel çamurların arıtımı sırasında yılda 1700 kg PAH atmosfere verilmiş olacaktır. Endüstriyel çamurların etkisiyle bu değerler çok daha yüksek seviyelere ulaşması mümkündür. Bu veriler ışığında, arıtma çamurlarındaki PAH'ların havaya geçişini sınırlayacak yöntemlerle gideriminin sağlanmasının gerekliliği daha iyi anlaşılmaktadır. Aksi takdirde, arıtma çamurları atmosferdeki PAH'lar için önemli bir kaynak olacaktır.

5.3.Gıda Çamuruyla Yapılan PAH Giderim Çalışmalarıyla İlgili Değerlendirmeler

Arıtma çamurlarındaki PAH'ların giderim uygulamaları sonrasında kirleticilerin ortam değiştirerek hava ortamına geçmesi havadaki kirlilik düzeyinin artmasına sebep olacaktır. Bu nedenle giderim çalışmalarının kirleticilerin taşınımı yönünden de değerlendirilmesi doğru bir yaklaşım olacaktır. Sunulan çalışmada, gıda sanayi arıtma çamurlarında PAH kirliliğinin giderimi incelenirken, kirleticilerin hava ortamına geçiş oranları da belirlenmiştir. Bu kapsamda, UV ışınlarının, sıcaklığın ve fotokatalizör

olarak TiO₂ kullanımının gıda çamurlarındaki PAH'ların havaya geçişine etkileri değerlendirilmiştir.

PAH giderim uygulamalarında, sıcaklık artışının çamurdan hava ortamına geçen PAH miktarını arttırdığı tespit edilmiştir. Hava ortamına geçen PAH'ların %90'dan fazlasının 3 halkalı türler olduğu görülmüştür. UV uygulamaları ile çamurdaki PAH'ların tamamına yakını (%95) ortamdaki giderilmiştir. Foto-parçalanma süreci sonunda çamurdaki PAH'ların %91'nin havaya geçtiği tespit edilmiştir. Bu nedenle, UV uygulaması ile çamurdaki PAH'ların gideriminden ziyade uzaklaştırmasının sağlandığı kanısına varılmıştır.

40 °C'deki UV-TiO₂ uygulamalarında, PAH'ların %95'i çamurdan giderilirken hava ortamına geçen PAH miktarının başlangıçtaki toplam kütlede yalnızca %25'i kadar olduğu görülmüştür. UV-TiO₂ uygulamaları sonrasında, PAH'ların foto-parçalanmayla farklı bileşik gruplarına dönüştüğü düşünülmüştür. UV- TiO₂ uygulaması, yüksek oranda PAH giderimi sağlayan ve aynı zamanda PAH kirliliğinin çevresel taşınımını sınırlayan bir giderim alternatifi olarak değerlendirilmiştir. İleride yapılacak çalışmalarda, UV-TiO₂ uygulamaları için optimum doz belirlenip oluşan ürünlerin toksisitesi de değerlendirilerek daha detaylı değerlendirmeler yapılabilir.

Örnek alınan gıda işletmesinde yılda yaklaşık 50 ton kuru arıtma çamuru oluştuğu göz önünde bulundurulduğunda, UV uygulaması sonrasında havaya verilen \sum_5 PAH miktarı 24 g/yıl kadar olacaktır. UV-TiO₂ uygulaması sonrasında ise bu değer 7 g/yıl seviyelerini geçmeyecektir. Bu sonuçlar, sadece bir gıda işletmesinden havaya verilen PAH miktarlarını ifade etmektedir. PAH'ların kontrolsüz bir biçimde havaya salınımı engellenerek atmosferik PAH konsantrasyonlarının global ölçekte problemler oluşturmasının önüne geçilmelidir. Burada, çamurlardaki PAH'ların gideriminde kirlilik taşınımını sınırlayan alternatiflerin kullanımına yönelik çalışmalar yapılmasının önemi bir kere daha anlaşılmaktadır. Aksi takdirde, arıtma çamurları atmosferdeki PAH'lar için bir kaynak gibi davranacaktır.

5.4.NOSAB Çamuruyla Yapılan PAH Giderim Çalışmalarıyla İlgili Değerlendirmeler

- Bu çalışmayla, sanayi bölgelerinde oluşan arıtma çamurlarının 35 °C sıcaklıkta, kapalı ve kontrollü bir ortamda 24 saat bekletilmesiyle çamurdaki mevcut PAH'ların yarıdan fazlasının uzaklaşabileceği ortaya konmuştur.
- 45 °C'deki UV uygulaması sonunda 3 ve 4 halkalı türlerin toplam miktarında %34 ve %40 oranında azalma olurken 15 °C'de ise olası dönüşümler neticesinde 3 ve 4 halkalıların miktarında %45 ve %140 oranında artış gerçekleşmiştir. Sanayi bölgesi çamurlarındaki PAH miktarının azalmasının ancak 45 °C'deki UV uygulamalarıyla mümkün olacağı anlaşılmaktadır.
- Sıcaklık ve UV uygulamalarında, buharlaşan türlerin %50'den fazlasının 3 halkalı türlerden oluştuğu görülmüştür. PAH'ların cidarlarda tutunmasının aşağıdaki gibi gerçekleştiği düşünülmektedir; Yüksek buhar basıncına sahip olan 3-4 halkalı hafif türler buharlaşma yoluyla çamurdan havaya geçer. Düzenek içindeki 24 saatlik ortalama nispi nem değeri %73 seviyelerindedir. Düzenegin iç cidarlarında oluşan nemlenme PAH'ların cidarlarda tutunması için bir yüzey oluşturur. İç ortam havasındaki PAH'ların bir kısmı PUF kolununa gitmeden düzenek cidarlarındaki nemli yüzeyde tutulur.
- %20 TiO₂ ile toplam PAH miktarının %83'nün çamurdan giderilebilmesi maksimum giderim için uygun TiO₂ dozunun %20 olduğunu göstermiştir. Bu çamurdaki giderim sonuçları otomotiv çamuruyla benzerlik göstermiş olup her iki çamur tipinde de sıcaklık ve doz artışıyla daha yüksek PAH giderim verimleri elde edilmiştir.
- %5 ve %20 DEA kullanımıyla sırasıyla %64 ve %62 oranlarında PAH çamurdan giderilmiştir. DEA dozundaki artış PAH giderim verimlerini yükseltmemiştir. Benzer şekilde kentsel ve otomotiv çamurlarındaki PAH giderim uygulamalarında, DEA dozunun %5'in üzerine çıkmasıyla PAH'ların parçalanma oranlarında azalma tespit edilmiştir.

- UV-DEA uygulamalarının sonuçları incelendiğinde, %5 DEA içeren örneklerde sıcaklığın 25 °C'den 45 °C'ye çıkmasıyla buharlaşan PAH miktarı 97 ng/m³'ten 221 ng/m³'e yükselmiştir. %20 DEA içeren örneklerde ise 15 °C'de 10 ng/m³, 45 °C'de ise 53 ng/m³ PAH çamurdan buharlaşmıştır.
- UV-TiO₂ uygulamalarında olduğu gibi UV-DEA uygulamalarında da PAH gideriminin fazla olduğu DEA dozunda (%5) havaya geçen PAH miktarı daha yüksek çıkmıştır.
- Organize sanayi bölgesi arıtma çamuru ile açık hava koşullarında ve UV düzeneğinde yapılan PAH giderim çalışmalarında TiO₂'nin 3-4 halkalı türler üzerinde daha etkili olduğu görülmüştür.
- Açık hava-DEA uygulamalarında UV-DEA uygulamalarında olduğu gibi %5 oranında DEA ilavesinin PAH giderimi için daha uygun olduğu görülmüştür.

5.5. Sentetik Katı Matriksteki (Na₂SO₄) PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler

Literatürdeki çalışmalarda, antropojenik olarak kirlenmiş toprakta, sedimentte ve atıksu arıtımı sonucunda oluşan arıtma çamuru gibi katı matrikslerde ileri oksidasyon yöntemleriyle gerçekleştirilen PAH giderim uygulamalarına rastlamak mümkündür. Atık matrikslerde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda, atığın yapısındaki birçok kirleticinin PAH'ların foto-parçalanma reaksiyonlarıyla girişim yapması ve/veya UV ışınlarını absorbe etmek için PAH'larla rekabet etmeleri söz konusu olabilir. Bu açıdan bakıldığında, sentetik atıksularda ve sentetik katı matrikslerde yapılan çalışmaların PAH giderim uygulamalarını sağlıklı bir şekilde değerlendirmek için önem taşıdığı anlaşılmaktadır. Sentetik atıksularda PAH'ların giderimine yönelik birçok çalışma mevcutken sentetik katı matrikslerde benzer uygulamalara rastlamak oldukça güçtür. Sunulan çalışma ile bu konuda literatüre katkı konulması amaçlanmış olup yapılan deneysel çalışmalardan elde edilen başlıca sonuçlar ve değerlendirmeler aşağıdaki gibidir:

- Sadece sıcaklık uygulamalarında (UV kapalı) \sum_{12} PAH miktarında en fazla %58 azalma olurken UV uygulamalarıyla bu değer %95'e kadar yükselmiştir. UV kapalı ve açıkken yapılan deneysel çalışmalarda, sıcaklığın yükselmesiyle \sum_{12} PAH giderim veriminin arttığı ortaya konmuştur.
- 25°C ve 54°C sıcaklıklarda gerçekleştirilen PAH giderim uygulamalarında, UV ışınlarının 3 halkalı (Phe, Ant) türlerden ziyade 4-6 halkalı PAH türlerinin gideriminde etkili olduğu tespit edilmiştir. Literatürde de belirtildiği üzere, katı matrislerde, UV ışınlarının ağır türler tarafından daha kolay absorblandığı rapor edilmiştir.
- Fotokatalizör olarak TiO₂'nin kullanımıyla %95 oranında PAH'ın giderildiği tespit edilmiştir. Örneğe ilave edilen TiO₂ miktarının %5'ten %20'ye çıkmasıyla \sum_{12} PAH giderim verimi azalmıştır. Yüksek TiO₂ dozunda, katalizör zehirlenmesi (poisoning effect) ve/veya UV ışınlarının saçılmasına (scattering effect) bağlı olarak PAH giderim verimlerinin azaldığı gözlenmiştir.
- UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarında 54°C'deki PAH giderim verimlerinin 25°C'dekinden daha yüksek olduğu (%20 TiO₂ hariç) tespit edilmiştir. Sıcaklık artışına bağlı olarak, buharlaşmanın ve parçalanma reaksiyon hızlarının artmasının PAH giderimini kolaylaştırdığı ifade edilebilir.
- Na₂SO₄'taki PAH giderim uygulamaları için DEA'nin TiO₂'den daha etkili bir katkı maddesi olduğu tespit edilmiş olup %20 DEA ilavesiyle PAH'ların %99'u giderilmiştir.
- PAH giderim uygulamaları sırasında Na₂SO₄'tan buharlaşan PAH'ların %99'unun 3-4 halkalı türlerden oluştuğu tespit edilmiştir. Ayrıca, UV ve UV-TiO₂ uygulamalarında Na₂SO₄'tan buharlaşarak havaya geçen PAH miktarının sıcaklıkla artış gösterdiği görülmüştür.

5.6.Torf ve Bentonitteki PAH Giderim Uygulamalarıyla İlgili Değerlendirmeler

Toprak, sediment, çamur gibi katı matrislerdeki PAH'ların giderimine yönelik birçok çalışma mevcuttur. Bu matrislerin yapısında, hem organik hem de inorganik

bileşenlerin bulunduğu dikkate alındığında, literatürdeki PAH giderim çalışmalarının organik ve inorganik bileşenlerin bir arada bulunduğu matrikslerde gerçekleştirildiği görülmektedir. Tamamen organik veya inorganik bir matriksten PAH'ların gideriminin incelendiği çalışmalar ise sınırlı sayıdadır. Sunulan çalışmada, organik (torf) ve inorganik (bentonit) matrikslerden PAH'ların giderimi araştırılmıştır. İki farklı matrikste sıcaklık ve UV uygulamaları gerçekleştirilmiş ve fotokatalizör kullanımının PAH'ların foto-parçalanma sürecine etkileri belirlenmiştir. Deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen başlıca sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- Torftaki PAH giderim verimlerinin oldukça düşük seviyelerde olduğu tespit edilmiştir. Özellikle 4-5 halkalı türlerin miktarının PAH giderim uygulamaları sonunda artması dikkat çekici bir sonuç olup bu durumun torfun yapısındaki humik asitlerin parçalanarak kısmen de olsa PAH'lara dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür.
- Bentonitte, UV ve fotokatalizör kullanılarak gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonunda elde edilen giderim verimlerinin yüksek olması (>%75), yüksüz olan PAH'ların bentonit yüzeyinde elektriksel çekimle tutunmaktan ziyade katmanlar ve tanecikler arasında fiziksel olarak hapsoldüğünü ve PAH giderim uygulamaları sırasında bentonittin yapısından kolaylıkla ayrılıp giderilebildiğini göstermiştir.
- Torftaki PAH giderim uygulamalarında TiO_2 ve DEA kullanımı yalnız 3 halkalı hafif türlerin giderim sürecine katkı koymuştur. DEA ilave edilen torf örneklerinde \sum_{12} PAH giderim verimi %30'dur. Bentonit örneklerinde ise DEA ilavesinin toplam \sum_{12} PAH miktarının %88 oranında azalmasını sağladığı tespit edilmiş olup torf ve bentonitteki PAH'ların giderimi uygulamaları için DEA'nin TiO_2 'den daha etkili bir katkı maddesi olduğu ortaya konmuştur.
- Torfta, UV kapalı ve açıkken gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonunda havaya geçen PAH'ların tamamı 3 halkalı türlerdir. Bentonitte, UV kapalı ve UV açıkken yapılan PAH giderim uygulamaları sonunda havaya geçen 3 halkalı türlerin miktarı toplam PAH miktarının sırasıyla %63 ve %81'ini oluşturmuştur. Her iki matriksteki UV- TiO_2 ve UV-DEA uygulamaları sonunda

benzer sonuçlar elde edilmiş olup hava ortamındaki PAH'ların büyük bir kısmının 3 halkalı türlerden oluştuğu görülmüştür.

5.7. Nilüfer Çayı Sedimentindeki PAH Konsantrasyonlarıyla İlgili Değerlendirmeler

Nilüfer Çayı, Türkiye'nin önemli metropollerinde yer alan Bursa'nın en önemli alıcı su ortamıdır. 1966 yılında Türkiye'de kurulan ilk OSB olan Bursa OSB'deki işletmelerin faaliyete geçmesiyle oluşan endüstriyel atıksular 1990'lı yılların sonuna kadar arıtılmadan Nilüfer Çayı'na deşarj edilmiştir. 1970'lerde Bursa'da faaliyete geçen Türkiye'nin iki büyük otomotiv fabrikası da atıksularını arıtmadan yaklaşık 20 yıl Nilüfer'e deşarj etmiştir. Nilüfer'in kirliliğinden sorumlu olan kurumlar tarafından sanayileşmenin ve kentleşmenin hızlı arttığı 1960-1990 yılları arasında dere ıslah çalışmaları yapılmıştır (DSİ 2010, BUSKİ 2010). Nilüfer Çayı'nın ana yatağının ve çaya bağlanan önemli dere yataklarının genişletilmesi ve iyileştirilmesi biçiminde yürütülen bu çalışmalar kapsamında dipten sıyrılan sediment dere kenarlarına serilmiş veya kontrolsüzce toprağa bırakılmıştır. 1990 sonlarında Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi (BUSKİ) tarafından yapılan ve halen işletilmekte olan arıtma tesislerinde de mevcut atıksuların tamamı arıtılmamaktadır. Kirlilik yükü bu denli yüksek olan bir alıcı su ortamında sudaki kirleticiler kadar çoğu zaman nihai alıcı ortam olan sedimentteki kirliliğin de ortaya konması kirlilik seviyesinin tespiti ve ıslah çalışmalarının planlanması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel değişiminin belirlenmesi ve olası kaynakların ortaya konması amaçlanmaktadır.

Çalışmadan elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- Nilüfer Çayı'nın farklı noktalarında PAH konsantrasyonlarında büyük salınımlar tespit edilmiştir. N3, N5, N7 ve N8 gibi bölgelerde evsel ve endüstriyel atıksu gibi kirliliklerin su ortamına karışmasının, yerleşimin yoğun olmasının PAH konsantrasyonlarının artmasına neden olduğu düşünülmektedir. Diğer örnekleme bölgelerinden olan N1, N2 gibi noktalarda yukarıda belirtilen şekliyle önemli

bölgesel kirlilik girdilerinin olmamasının PAH konsantrasyonlarının nispeten düşük seviyelerde çıkmasını sağladığı sonucuna varılmıştır.

- Nilüfer Çayı sedimentindeki toplam PAH (Σ_{12}) konsantrasyonlarının mevsimsel olarak büyük değişim göstermiştir (15-9600 ng/g KM). PAH konsantrasyonlarının kış döneminde maksimum değerlere ulaştığı görülmüştür.
- Kış sezonunda en yüksek PAH konsantrasyonu Panayır Deresi'nde (N3) elde edilmiştir. Bu bölgede debinin düşük olması, yoğun trafik ve atıksu deşarjı sebebiyle PAH miktarı 9600 ng/g KM'ye ulaşmıştır. Bunun yanında Hasanağa Deresi (N7:7500 ng/g KM) ve Batı Arıtma karışımı (N5:7600 ng/g KM) kirliliğin yoğun olduğu diğer bölgelerdir.
- Yaz mevsiminde sedimentteki PAH miktarları en düşük seviyelerde olup en kirli örnekleme noktasında dahi 1000 ng/g KM'yi aşmamıştır (N7 hariç). Sıcak ve güneşli havalarda buharlaşmanın ve radyasyon şiddetine bağlı olarak foto-parçalanmanın arttığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, yağışlar azaldığı için ıslak çökme ile suya ve sedimente PAH geçişi de azalmaktadır.
- Mevsimsel geçiş dönemi olan sonbahar ve ilkbaharda PAH konsantrasyonları yaz değerlerinden yüksek, kış değerlerinden düşüktür.
- Atıksu deşarjı, yerleşim bölgelerine yakınlık ve trafikten kaynaklanan kirliliğin sedimentteki PAH konsantrasyonlarının artışında etkili olduğu görülmüştür. Bunun yanında, debideki artışın ve suyun durgunluğunun da sedimentteki PAH miktarını etkilediği gözlemlenmiştir.
- Tüm mevsimlerde 3-4 halkalı türlerin baskın olduğu tespit edilmiştir. PAH kirlenmesinin en yoğun olduğu kış mevsiminde 3 halkalı bileşiklerin toplam PAH miktarının %43'ünü, 4 halkalı türlerin %40'unu, 5 ve 6 halkalı ağır türlerin ise %13 ve %2'sini oluşturduğu tespit edilmiştir. En düşük PAH konsantrasyonlarının ölçüldüğü yaz döneminde bu değerler sırasıyla %74, %32, %1 ve %0'dır. 3-4 halkalı PAH'ların hakim türler olması Nilüfer Çayı'na sürekli taze kirlilik girişi (deşarjı) ile ilişkilendirilmiştir.

- Moleküler Diagnostic oranlar değerlendirildiğinde Nilüfer Çayı'ndaki PAH kirliliğinin hem pirolitik hem de petrojenik kaynaklı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak ilkbaharda petrojenik kaynakların etkisi ön plana çıkmış olup bu durum caddelerdeki araçlardan sızan yağ artıklarının kanalizasyonla su ortamlarına olası taşınımıyla ilişkilendirilmiştir.
- PCA çalışmaları sonucunda bileşen 1'in toplam varyansın %53'ünün açıkladığı ve Nilüfer Çayı sedimentindeki kirlilikte hem pirolitik kayaların hem de petrojenik kaynakların etkili olduğu görülmüştür. Bunun yanısıra 6 halkalı ağır bir tür olan InP ile toplam AKM ve sedimentin katı maddesi bir grup oluşturarak ağır türlerin katı maddeye bağlama eğilimini doğrulamıştır.

Nilüfer Çayı yatağı boyunca daha detaylı kirlilik analizi çalışmalarının yapılması faydalı olacaktır. Bu çalışmalardan elde edilecek sonuçlara göre dip sedimentlerinde kirlilik değerlerinin tehlikeli sınırlarını aştığı bölgelerde oluşan sedimentler tehlikeli atık olarak değerlendirilmeli ve uygun yöntemlerle bertarafı sağlanmalıdır. İleride yapılacak araştırmalar kapsamında özellikle ıslah çalışmalarının yapıldığı bölgelerin yakın civarındaki toprakların da incelenmesinin yerinde bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir.

5.8.Farklı Matrislerdeki PAH'ların Giderimleri İçin Alternatif Yöntemlerin Karşılaştırılması

Bu çalışma kapsamında, 4 farklı matrisde PAH giderim uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Bu matrisler sırasıyla arıtma çamurları, organik matris (torf), inorganik matris (bentonit) ve sentetik katı matristir (sodyum sülfat). Arıtma çamurlarıyla yapılan çalışmalar kapsamında evsel ve endüstriyel arıtma tesislerinden çamur örnekleri alınmıştır. Kentsel, otomotiv, gıda ve organize sanayi arıtma çamurlarında PAH giderim uygulamaları yapılmıştır. Aşağıdaki çizelgede tüm matrislerde farklı koşullar için elde edilen \sum_{12} PAH giderim verimleri verilmiştir. Her bir matris için düşük ve yüksek sıcaklık değerleri değişmekte olup bu değerler materyal metot bölümünde ilgili çizelgelerde verilmiştir.

Çizelge 5.1. Farklı matrikslerde elde edilen PAH giderimleri

MATRİKS	Sıcaklık Uygulamaları		UV Uygulamaları		UV-TiO ₂ Uygulamaları		UV-DEA Uygulamaları		Açık Hava Uygulamaları				
	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık	Düşük Sıcaklık	Yüksek Sıcaklık	%5	%20	%5	%20	Katkı Yok	%5 TiO ₂	%20 TiO ₂	%5 DEA	%20 DEA
Kentsel Çamur	2	12	15	21	77*	63	51*	37**	-	0*	0	0*	0**
Otomotiv Çamuru	12	33	48	65	37	98	50	100	25	10	32	0	8
Gıda Çamuru	-	69	85	95	95	71	-	-	75	90	35	-	-
Organize Sanayi Çamuru	60	64	0	36	51	83	65	45	-	64	76	67	47
Sentetik Katı Matriks	53	58	93	95	95	95	89	93	99	-	-	-	-
Organik Matriks	0	-	0	-	0	0	0	30	-	-	-	-	-
İnorganik Matriks	44	-	75	-	75	-	88	-	-	-	-	-	-

*Kentsel çamur örnekleri için düşük TiO₂ ve DEA dozu %0,5'tir.

**Kentsel çamur örnekleri için yüksek DEA dozu %5'tir.

-:Deney yapılmamıştır.

Çizelge 5.1'de 24 saatlik PAH giderim uygulamaları (sıcaklık, UV ve açık hava uygulamaları) sonunda hesaplanan PAH giderim verimleri incelendiğinde genel olarak en yüksek PAH giderimlerinin UV-fotokatalizör uygulamaları neticesinde elde edildiği tespit edilmiştir. Kentsel, gıda ve sanayi bölgesi çamurlarında UV-TiO₂ uygulamaları sonunda, otomotiv çamurlarında ise UV-DEA uygulamaları sonunda çamurda kalan PAH miktarları en düşük seviyelerdedir. Arıtma çamurlarında fotokatalizör kullanılmaksızın sadece UV ışınlarıyla PAH giderimlerinin yalnız gıda çamurlarında %90'nın üzerine çıktığı görülmüştür. Kentsel çamur ve organize sanayi bölgesi çamurlarında UV ışınlarının tek başına kullanımının PAH giderimi için yeterli olmadığı tespit edilmiştir.

UV ışınlarının etkisi organik ve inorganik matrikslerde de farklılık arz etmiştir. Öyle ki, torftaki PAH'lar UV ışınlarıyla giderilemezken bentonitteki PAH giderim verimlerinin UV uygulaması sonunda %75'lere ulaştığı tespit edilmiştir. PAH'ların, torf ve bentonitteki davranışı farklılık göstermiştir. Torfun yapısındaki organik bileşiklerin giderim uygulamaları sırasında incelenmekte olan PAH türlerine dönüştüğü gözlenmiştir. İnorganik matriks olan bentonitte PAH'ların fiziksel yolla tutulduğu ve giderim uygulamaları sırasında bentonitten kolayca uzaklaştırıldığı kanatine varılmıştır.

Yalnız UV ışınlarının kullanımıyla en yüksek giderim verimleri sentetik katı matriks olan sodyum sülfat örneklerinde elde edilmiş olup toplam PAH giderim verimi %95 seviyesindedir. Bu matrikste herhangi bir başka kirlilik bulunmaması dolayısıyla UV ışınlarının PAH'lara kolayca nüfuz ederek giderilebilmesini sağladığı sonucuna varılmıştır. Bu yapıda herhangi bir organik içerik bulunmamasının PAH'ların matriksten giderilmesini kolaylaştıran başlıca unsurlardan olduğu tahmin edilmektedir. Diğer bir deyişle, arıtma çamurları gibi kompleks matrikslerdeki organik içeriğin PAH'ların çamurdan giderilmesini güçleştirdiği düşünülmüştür.

Arıtma çamurlarında ve sentetik katı matrikste gerçekleştirilen UV-TiO₂ ve UV-DEA uygulamalarının hemen hemen hepsinde yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen uygulamalar sonunda, düşük sıcaklıklardaki uygulamalara nazaran daha yüksek PAH giderim verimleri elde edilmiştir. Yukarıdaki çizelgede UV-TiO₂ ve UV-DEA

uygulamaları için verilen PAH giderim verimleri yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilen uygulamalar neticesinde elde edilen sonuçlardır. Kentsel ve gıda çamurlarında düşük TiO_2 dozlarının, otomotiv ve organize sanayi çamurlarında ise yüksek TiO_2 dozlarının PAH gideriminde daha etkili olduğu tespit edilmiştir. UV-DEA uygulamalarında da uygun doz, çamur tipine göre değişiklik arz etmiştir. Kentsel ve sanayi çamurlarında düşük dozda DEA (%0,5 ve %5) kullanımıyla daha yüksek PAH giderim verimleri elde edilirken, otomotiv çamurunda ise DEA dozunun %20'ye çıkmasıyla toplam PAH giderim verimi %100'e ulaştığı görülmüştür. Bu veriler ışığında, uygun fotokatalizör dozunun çamurdan çamura farklılık gösterdiği kanaatine varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Abad, E., Martinez, K., Planas, C., Palacios, O., Caixach, J., Rivera, J. 2005.** Priority organic pollutant assessment of sludges for agricultural purposes. *Chemosphere*, 61: 1358–1369.
- Akbal, F., Balkaya, N. 2002.** Toksik Organik Kirleticilerin Gideriminde İleri Oksidasyon Teknolojileri, Derleme Yazısı, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Kurupelit-Samsun.
- Alderman, N.S., Adeola L., Guessan, N., Nymana, M.C., 2007.** Effective Treatment of PAH Contaminated Superfund Site Soil with The Peroxy-acid Process. *Journal of Hazardous Materials*, 146: 652–660.
- Al-Ekabi, H., Seprone, N. 1988.** Kinetic studies in heterogeneous photocatalysis I. photocatalytic degradation of chlorinated phenols in areated solutions over TiO₂ supported on a glass matrix. *J. Phys. Chem.*, 92: 5726-5731.
- Al-Rasheed, R., Cardin, D.J. 2003.** Photocatalytic degradation of humic acid in saline waters, Part 1. Artificial seawater: influence of TiO₂, temperature, pH, and air-flow. *Chemosphere*, 51: 925–933.
- Anonim, 1998.** Advanced photochemical oxidation process, Handbook, US. EPA, Washington, DC.
- Arzayuy, K.M., Dickhut, R.M., Canuel, E.A. 2001.** Fate of atmospherically deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chesapeake bay. *Environmental Science and Technology*, 35: 2178-2183.
- Azak, H., 2012.** İleri oksidasyon prosesiyle sulardan pestisit gideriminin araştırılması. *Doktora Tezi*, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Türkiye.
- Bae, S.Y., Yi, S.M., Kim, Y.P. 2002.** Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korean. *Atmospheric Environment*, 36: 5491-5500.
- Başkaya, H.S. 1975.** Untersuchungen u“ber die organischen stoffe in tu“rkischen teebo“den sowie deutschen basalt- und lockerbraunerden. *G“ottinger Bodenkundliche Berichte*, 37: 1–182.
- Beck, A., Johnson, D., Jones., K. 1996.** The Form and bioavailability of non-ionic organic chemicals in sewage sludge-amended agricultural soils. *Science of Total Environment*, 185: 125-149.
- Behymer, T.D., Hites, R.A. 1988.** Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons adsorbed on fly ash, *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1311-1319.
- Birg“ul, A., Taşdemir, Y., Cindoruk, S.S. 2011.** Atmospheric wet and dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) determined using a modified sampler. *Atmospheric Research*, 101: 341–353.
- Bixian, M., Jiano, F., Gan, Z., Zheng, L., Yushun, M., Guoying, S., Xingmin, W. 2001.** PAHs in sediments from the pearl river and estuary China. Spatial and Temporal Distribution and Sources . *Applied Geochemistry*, 16: 1429-1445.
- Bj“orseth, A., Ramdahl, T. 1985.** Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Volume 2, Marcel Dekker, New York.
- Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L., Chevreuil, M. 2004.** Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorobiphenylsin wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France). *Environmental Research*, 95: 184-197.

- Borello, M.C., Pramauro, E. 1989.** Photocatalytic degradation of DDT mediated in aqueous semiconductor slurries by simulated sunlight. *Environ Toxicol Chem.*, 8: 997-1002.
- Budzinski, H., Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., Garrigues, P. 1997.** Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine*
- Bunce, N.J., Kumar, Y., Ravanal, L., Safe, S. 1978.** Photochemistry of chlorinated biphenyls in isooctane solution. *J. Chem. Soc.*, 2: 880-884.
- Bursa Su ve Kanalizasyon İdaresi (BUSKİ) Faaliyet Raporu, 2010.**
- Casero, İ., Dolores, S., Rubio, S. and Dolores, P.B. 1996.** Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent. *Water Research*, 31: 1985-1995.
- Cebe, M., 1995.** Physicochemistry Volume II: Fundamental Concepts in Reaction Kinetics. Uludag University Press, Turkey.
- Chen, Y., Feng, Y., Xiong, S., Liu, D., Wang, G., Sheng, G. 2011.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere of Shanghai, China, *Format Environ Monit Assess.*, 172: 235-247.
- Chimeddorj, M. 2007.** Farklı bentonitlerin nem alıcı (desikant) özelliklerinin belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- Chu, W., Kwan, C. Y., Chan, K.H., Kam, S.K. 2005.** A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by Photo-Fenton-Like oxidation. *Journal of Hazardous Materials*, 121: 119-126.
- Çokay, E., Şengül, F. 2006.** Toksik kirleticilerin ileri oksidasyon prosesleriyle arıtımı DEÜ. *Fen ve Mühendislik Dergisi*, 8: 1-9.
- Coover, M.P., Sims, R.C. 1987.** The effect of temperature on polycyclic aromatic hydrocarbon persistence in an unacclimated agricultural soil. *Hazard Waste Hazard Mater.*, 4: 69-82.
- Cotham, W.E., Bidleman, T.F. 1995.** Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in air at an urban and a rural site near Lake Michigan. *Environmental Science and Technology*, 29: 2782-2789.
- Dabrowska, D., Wasik, A.K., Namiesnik, J. 2008.** Stability studies of selected PAHs in different organic solvents and identification of their transformation products, polish *J. of Environ. Stud.*, 17: 17-24.
- Demir, İ., Demirbağ, Z. 1999.** Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Biyolojik Olarak Parçalanması. *Tr. J. of Biology*, 23: 293-302
- Dere, Ş., Dalkıran, N., Karacaoğlu, D., Elmacı, A., Dülger, B., Şentürk, E. 2006.** Relationships among epipellic diatom taxa, bacterial abundances and water quality in a highly polluted stream catchment in Bursa-Turkey. *Environ. Monit. Assess.*, 112: 1-22.
- Devlet Su İşleri (DSİ) Faaliyet Raporu, 2010.**
- Dhol, A.S. 2005.** An investigation of a photochemical approach for the remediation of PCB-contaminated soils, Degree of Master of Science in Engineering, University of Calgary.
- Diaz-Nava, M.C., Olguin, M.T., Solache-Rios, M. 2012.** Adsorption of phenol onto surfactants modified bentonite. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 74: 67-75.
- Diffey, B.L. 2002.** Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods*, 28: 4-13.

- Dong, D., Li, P., Li, X., Xu, C., Gong, D., Zhang, Y., Zhao, Q., Li, P. 2010.** Photocatalytic degradation of phenanthrene and pyrene on soil surfaces in the presence of nanometer rutile TiO₂ under UV-irradiation. *Chemical Engineering Journal*, 158: 378–383.
- Doong, R., Lin, Y. 2004.** Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surface sediment and water from Gao-Ping river. *Taiwan Water Research*, 38: 1733-1744.
- Dursun, D.; Dentel, S.K. 2009.** Toward the conceptual and quantitative understanding of biosolids conditioning: The gel approach. *Water Science and Technology*, 59: 1679-1685.
- Eisler, R., 2000.** Handbook of Chemical Risk Assessment Health Hazards to Humans Plants and Animals, Chapter 25. Lewis Publisher, Washington D.C.
- Esen, F., Taşdemir, Y., Vardar, N. 2008.** Atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa-Turkey. *Atmospheric Research*, 88: 243–55.
- Fesseden, R.J., Fesseden, J.S., Logou, M.V. 2000.** Organic chemical. Güneş Kitabevi, Ankara.
- Filibeli, A., Ayol, A. 2008.** Global Atlas of excreta, wastewater sludge and biosolids management: moving forward the suitable and welcome uses of a global resource: Sludge/biosolid management in Turkey, Ed.: LeBlanc, R.J., Matthews, P., Richard, R.P. Kenya., s.527
- Fioressi, S., Arce, R. 2005.** Photochemical transformations of benzo[e]pyrene in solution and adsorbed on silica gel and alumina surfaces. *Environmental Science and Technology*, 39: 3646-3655.
- Flotron, V., Delteil, C., Padellec, Y., Camel, V. 2005.** Removal of Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil, Sludge and Sediment Samples Using the Fenton's Reagent Process. *Chemosphere*, 59: 1427-1437.
- Frank, S.N., Bard, A.J. 1977.** Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solution at TiO₂ powder. *Journal of American Chemical Society*, 99: 303-304.
- Franz, T.P. 1994.** Deposition of semivolatile organic chemicals by snow. *Doktora Tezi*, University of Minnesota, ABD.
- Freeman, P.K., Srinivasa, R., Campbell, J.A., Denizer, M.L. 1986.** The photochemistry of polyhooarenes. 5. Fragmentation pathways in polychlorobenzen radical anion. *Journal of American Chemical Society*, 1008: 5531-5536.
- Fujishima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T. 1999.** TiO₂ *Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc Publishers, Japan.
- Fujishima, A., Honda, K. 1972.** Electrochemical photolysis of water at a semiconductor
- Gaga, E.E. 2004.** Investigation of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) deposition in Ankara. *Doktora Tezi*, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.
- Ghehsareh, A.M., Borji, H., Jafarpour, M. 2011.** Effect of some culture substrates (date-palm peat, cocopeat and perlite) on some growing indices and nutrient elements uptake in greenhouse tomato. *African Journal Of Microitology Research*, 5: 1437-1442.
- Gimeno, O., Rivas, F.J., Bletran, F.J., Carbajo, M. 2007.** Photocatalysis of Fluorene adsorbed onto TiO₂. *Chemosphere*, 69: 595-604.

- Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M., Rooney, T. 2001.** Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters. *Atmospheric Environment*, 35: 6245-6258.
- Guieysse, B., Viklund, G., Toes, A.C., Mattiasson, B. 2004.** Combined UV-biological degradation of PAHs. *Chemosphere*, 55: 1493-1499.
- Güteryüz, G., Arslan, H., Çelik, C., Güçer, Ş., Kendall, M. 2008.** Heavy metal content of plant species along Nilüfer stream in industrialized Bursa City-Turkey. *Water Air and Soil Pollution*, 195: 275–284.
- Guo, W., He, M., Yang, Z., Lin, C., Quan, X., Wang, H. 2007.** Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from daliiao river watershed China. *Chemosphere*, 68: 93-104.
- Hartmann, P.C., Quinn, J.G., Cairns, R.W., King, J.W. 2004.** The distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in Narragansett Bay surface sediments. *Marine Pollution Bulletin*, 48: 359–370.
- Hawari, J., Demeter, A., Samson, R. 1992.** Sensitized Photolysis of PCBs in Alkaline 2 propanol: Dechlorination of Aroclor 1254 in soil samples by solar radiation. *Env. Sci. Technol.* 2, 26, 2022-2027.
- Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B. 2000.** Vaporization of PAHs from sediments at ambient conditions. *Envi. Sc. Technol.*, 34: 4348-4353.
- Haynes, D., Johnson, J.E. 2000.** Organochlorine, heavy metal and polyaromatic hydrocarbon pollutant concentrations in the great barrier reef (Australia) environment a review. *Marine Pollution Bulletin*, 41: 267-278.
- Heywood, E., Wright, J., Wienburg, C.L., Black, H.I.J., Long, S.M., Osborn, D., Spurgeon, D.J. 2006.** Factors influencing the national distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in British soils. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 7629-7635.
- Higarashi, M.M., Jardim, F.W. 2002.** Remediation of pesticide contaminated soil using TiO₂ mediated by solar light. *Catalysis Today*, 76: 201–207.
- Hoffman, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W. 1995.** Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95: 69-96.
- Holtzer, M., Grabowska, B., Zymankowska-Kumon, S., Kwasniewska-Krolikowska, D., Danko, R., Solarski, W., Bobrowski, A. 2012.** Harmfulness of moulding sands with bentonite and lustrous carbon carriers. *Metalurgija*, 51: 437-440.
- Hong, H., Xu, L., Zhang, L., Chen, J.C., Wong, Y.S., Wan, T.S.M. 1995.** Environmental fate and chemistry of organic pollutants in the sediments of Xiamen and Victoria Harbours. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 229–236.
- Hong, L., Ghosh, U., Mahajan, T., Zare, R.N., Luthy, R.G. 2003.** PAH sorption mechanism and partitioning behavior in lamp black-impacted soils from former oil-gas plant sites. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3625–3634.
- Huang, Q., Hong, C.S. 2000.** Photocatalytic degradation of PCBs in soil-water systems containing surfactant. *Chemosphere*, 41: 871-879.
- Huang, X.Y., Chen, J.W., Gao, L.N., Ding, G.H., Zhao, Y.Z., Schramm, K.W. 2004.** Data evaluations and quantitative predictive models for vapor pressures of polycyclic aromatic hydrocarbons at different temperatures. *SAR and QSAR in Environmental Research*, 15: 115–125.

- Huang, Y.Y., Wang, S.L., Liu, J.C., Tzou, Y.M., Chang, R.R., Chen, J.H. 2008.** Influences of preparative methods of humic acids on the sorption of 2,4,6-trichlorophenol. *Chemosphere*, 70: 1218–1227.
- Hwang, S., Cutright, T.J. 2002.** Impact of clay minerals and DOM on the competitive sorption/desorption of PAHs. *Soil Sediment Contam. J.*, 11(2): 269– 91.
- IARC, 1986.** PAH as occupational carcinogens, In: A. Bjørseth, G., Becker, Ed. PAH Work Atmosphere Occurrence and Determination, CRC Press, Boca Raton, 1–13 pp.
- Imai, D., Dabwan, A.H.A., Kaneco, S., Katsumata, H., Suzukic, T., Katob, T., Ohta, K. 2009.** Degradation of marine humic acids by ozone-initiated radical reactions. *Chemical Engineering Journal*, 148: 336-341.
- IPCS, 2005.** Environmental Health Criteria 31 Bentonite, Kaolin and Selected Clay Minerals, WHO.
- Ireland, J.C., Davila, B., Moreno, H. 1995.** Heterogeneous photocatalytic decomposition of PAHs over titanium dioxide. *Chemosphere*, 30: 965-984.
- Jang, M., Mcdow, S. 1995.** Benz(a)anthracene photodegradation in the presence of known organic constituents of atmospheric. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2654-2660.
- Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., Van Bavel, B., Lundstedt, S., Haglund, P., Juhasz, A.L., Naidu, R. 2000.** Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: A review of the microbial degradation of benzo (a) pyrene. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 45: 57-88.
- Jung, Y.S., Lim, W.T., Park, J.Y., Kim, Y.H. 2009.**“Effect of pH on Fenton and Fenton-Like Oxidation, *Environmental Technology*, 30: 183-190.
- Kang, Y.W., Hwang, K. 2000.** Effect of Reaction Conditions on The Oxidation Efficiency in The Fenton Process. *Water Research*, 10: 2786-2790.
- Kannan, K., Kober, J.L., Kang, Y.S., Masunaga, S., Nakanishi, J., Ostaszewski, A., Giesy, J.P. 2001.** Polychlorinated naphthalenes, biphenyls, dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans as well as polycyclic aromatic hydrocarbons and alkylphenols in sediment from the detroit and rouge rivers, Michigan USA. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 20: 1878-1889.
- Karaca, G., Taşdemir, Y. Basımda.** Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from industrial sludges in ambient air conditions: Automotive industry. *Journal of Environmental Science and Health: Part A*.
- Karaca, G., Taşdemir, Y., 2011.** Effect of Diethylamine on PAH removal from municipal sludge under UV light. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20: 1777-1784.
- Karaer, F., Küçükbalı, A. 2006.** Monitoring of water quality and assessment of organic pollution load in the Nilüfer stream Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 114: 391–417.
- Karakaş, D., Pekey, B. 2005.** Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface sediments of Izmit Bay (Turkey). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 85: 433-442.
- Karakaş, D., Pekey, B., Karakoç, F.T., Tolun, L., Morkoç, E., Tüfekçi, H., Yakupoğlu, G., Yakan, H. 2004.** İzmit körfezine giren kanserojenik, polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) kaynak ve seviye tespiti. TÜBİTAK-YDABAG-101Y111 NOLU Proje Kesin Raporu, İzmit.
- Kaşka, N., Yılmaz, M. 1974.** Bahçe Bitkileri Yetiştirme Tekniği. Çukurova Üniversitesi, Ziraat Fakültesi Yayınları, No: 79, Ders Kitapları, No:2, A.Ü. Basımevi , 1974, Ankara.

- Katsumata, H., Sada, M., Kaneco, S., Suzuki, T., Ohta, K., Yobiko, Y. 2008.** Humic acid degradation in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 137: 225–230.
- Kawahara, F.K., Davila, B., Abed, S.R., Vesper, S.J., Ireland, J.C., Rock, S. 1995.** Polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) release from soil during treatment with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 31: 4131-4142.
- Kennicutt, II, M.C., Wade, T. L., Presley, B. J., Requejo, A.G., Brooks, J.M., Denoux G.J. 1994.** Sediment contaminants in Casco bay, Maine: inventories, sources, and potential for biological impact. *Environmental Science and Technology*, 28: 1–15.
- Khim, J.S., Kannan, K., Villeneuve, D.L., Koh, C.H., Giesy, J.P. 1999.** Characterization and distribution of trace organic contaminants in sediment from Masan bay, Korea. 1. Instrumental Analysis. *Environmental Science and Technology*, 33: 4199-4205.
- Kılıç, N. 2005.** Örtü toprağı olarak farklı torfların ve değişik dozlardaki kalsiyum klorür kullanımının mantarın verim ve kalitesine etkisi. *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova üniversitesi, Bahçe Bitkileri Anabilim Dalı, Adana, Türkiye.
- Kim, G.B., Maruya, K.A., Lee R.F., Lee J.H., Koh, C.H., Tanabe, S. 1999.** Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments from Kyeonggi bay, Korea. *Marine Pollution Bulletin*, 38: 7–15.
- Kim, Y.H., Freeman, J.P., Moody, J.D., Engesser, K.H., Cerniglia, C.E. 2005.** Effects of pH on the degradation of phenanthrene and pyrene by *Mycobacterium vanbaalenii* PYR-1. *Appl. Microbiol Biotechnol.*, 67: 275–285.
- Köseler, M.D. 2008.** Büyükçekmece Gölü'nde polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH) konsantrasyonunun belirlenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, İTÜ, İstanbul, Türkiye.
- Kot-Wasik, A., Dabrowska, D., Namie'snik, J. 2004.** Photodegradation and biodegradation study of benzo(a)pyrene in different liquid media. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168: 109–115,
- Kubat, P., Civis, S., Muck, A., Barek, J., Zima, J. 2000.** Degradation of Pyrene by UV radiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry*, 132: 33-36.
- Kuo, W.G., 1992.** Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent. *Wat. Res.*, 26: 881-886.
- Kwon, S.H., Kim, J. H., Cho, D. 2009.** An Analysis method for degradation kinetics of lowly concentrated PAH solutions under UV light and Ultrasonication. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 15: 157-162.
- L'opez, R., Gondar, D., Antelo, J., Fiol, S., Arce, F. 2012.** Study of the acid-base properties of a peat soil and its humin and humic acid fractions. *European Journal of Soil Science*, 63: 487–494.
- Leyva, E., Saredo, R. 1998.** Photochemistry of fluorophenyl azides in diethylamine. *Tetrahedron*, 54(26): 7367-7374.
- Liang, Y. 2006.** Pyrene degradation by *mycobacterium* sp. KMS: Biochemical pathway, enzymatic mechanisms, and humic acid effect. *Ph.D. Thesis*, Utah State University, USA.
- Lin, S.S., Gurol, M.D., 1998.** Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: Kinetics, mechanism and implications. *Environ. Sci. Technol*, 32: 1417–1423.
- Lin, Y., Gupta, G., Baker, J. 1995.** Photodegradation of PCBs congeners using simulated sunlight and diethylamine. *Chemosphere*, 31(5): 3323-3344.

- Lin, Y., Gupta, G., Baker, J. 1996.** Photodegradation of Aroclor 1254 using diethylamine and simulated sunlight. *Journal of Hazardous Materials*, 45(2-3): 259-264.
- Lin, Y.J., Lin, C., Yeh, K.H.J., Lee, A. 2000.** Photodegradation of the herbicides butachlor and ronstar using natural sunlight and diethylamine. *Bulletien Environ. Contam. Toxicol.* 64: 780-785.
- Lin, Y.J., Teng, L.S., Lee, A., Chen, Y.L. 2004.** Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls. *Chemosphere*, 55: 879–884.
- Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P. 2003.** Polycyclic aromatic hydrocarbons air levels in Florence, Italy, and their correlation with other air pollutants. *Chemosphere*, 50: 377-382.
- Luo, X.J., Chen, S.J., Mai, B.X., Yang, Q.S., Sheng, G.Y., Fu, J.M. 2006.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the pearl river estuary and adjacent coastal areas. China. *Environmental Pollution*, 139: 9–20.
- Luthy, R.G., Aiken, G.R., Brusseau, M.L., Cunningham, S.D., Gschwend, P.M., Pignatello, J.J., Reinhard, M., Traina, S.J., Weber Jr., W.J., Westall, J.C. 1997.** Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 3341-3347.
- Ma, M., Feng, Z., Guan, C., Ma, Y., Xu, H., Li, H. 2001.** DDT, PAH and PCB in sediments from the inertidal zone of the Bohai Sea and the Yellow Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 132–136.
- Maliszewska-Kordybach, B., 1993.** The effect of temperature on the rate of disappearance of polycyclic aromatic Hydrocarbons from Soils. *Environmental Pollution*, 79: 15-20.
- Mallakin, A., Dixon, D. G., Greenberg, B. M., 2000.** Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation. *Chemosphere*, 40: 1435-1441.
- Manoli, E., Samara, C. 1999.** Occurrence and mass balance of PAHs in the Thessaloniki sewage treatment plant. *Journal of Environmental Quality*, 28: 176-187.
- March, J., 1985.** Advanced Organic Chemistry, Reactions, Mechanisms and Structures, Chapter 7. Photochemistry, 3rd Edition, 202-217 pp.
- Marmara Çevre Ana Planı ve Yatırım Stratejisi (MEMPIS), 2007**
- Marvin, C.H., Mc Carry, B.J., Villella, J., Allan, L.M., Bryant, D.W. 2000.** *Chemosphere*. 41: 979-988.
- Maskaoui, K., Zhou, J.L., Hong, H.S., Zhang, Z.L. 2002.** Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and western Xiamen sea, China. *Environmental Pollution*, 118: 109–122.
- Mastral, A.M., Callen, M.S., Murillo, R., Garcia, T. 2000.** Organic Atmospheric Pollutants: Polycyclic Hydrocarbons.
- Matthews, R.W. 1988.** Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *Journal of Catalysis*, 111: 264-272.
- Mc Veety, B.D., Hites, R.A. 1988.** Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach. *Atmospheric Environment*, 22: 511-536.
- Momanni, F., 2003.** Universitat De Barcelona Facultat De Química Departament D' Enginyeria Química I Metal·Lúrgia Directed by Dr. Santiago Esplugas Barcelona. *Doktora Tezi*.

- Morris, S., Lester, N. 1994.** Behaviour and fate of PCBs in a pilot wastewater treatment plant. *Water Research* 28: 41553-1561
- Mustranta, A., Viikari, L., 1993.** Dewatering of activated sludge by an oxidative treatment. *Water Science and Technology*, 28: 213-221.
- Nadal, M., Wargent, J.J., Jones, K.C., Paul, N.D., Schuhmacher, M., Domingo, J.L. 2006.** Influence of UV-B radiation and temperature on photodegradation of PAHs : preliminary results. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55: 241-252.
- Nakata, H., Kannan, K., Nasu, T., Cho, H.S., Sinclair, E., Takemura, A. 2006.** Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake Sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems. *Environmental Science Technology*, 40: 4916-4921.
- Nam, K., Rodriguez, W., Kukor, J.J. 2001.** Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere*, 45: 11-20.
- National Air Quality and Emission Trends Report (NAQETR). 1996**
- Neyens, E. and Baeyens, J. 2003.** A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, B98: 33-50.
- Niu, J., Sunb, P., Schrammc, K. 2007.** Photolysis of polycyclic aromatic hydrocarbons associated with fly ash particles under simulated sunlight irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 186: 93-98.
- Ohura, T., Amagai, T., Makino, M. 2008.** Behaviour and prediction of photochemical degradation of chlorinated PAHs in cyclohexane. *Chemosphere*, 70: 2110-2117.
- Oliveira, A. S., Vieira Ferreira, L. F., Da Silva, J. P., Moreira, J. C. 2004.** Surface photochemistry: Photodegradation study of pyrene adsorbed onto microcrystalline cellulose and silica. *Int. J. Photoenergy*, 6: 205-213.
- Ollis, D.F., Al-Ekabi, H. 1993.** Photocatalytic Oxidation of Organic Solutes over Titanium Photocatalysis in TiO₂ Surfaces: Principles, Photocatalytic Deposition of Metal Ions onto Photocatalytic Oxidation of Cyanide Ion in Purification and Treatment of Water and Air, *Elsevier, Amsterdam*.
- Oppenlander, T. 2002.** Photochemical Purification of Water and Air, advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts Wiley-vch, p45
- Papageorgopoulou, A., Manoli, E., Touloumi, E., Samara, C. 1999.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of Greek Towns in relation to other atmospheric pollutants. *Chemosphere*, 39: 2183-2199.
- Park, K.S., Sims, R.C., Dupont, R.R., Doucette, W.J., Matthew, J.E. 1990.** Fate of PAH compounds in two soil types: influence of volatilization, abiotic loss and biological activity. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 9: 187-195.
- Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H. 2002,** Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36: 2917-2924.
- Pereira, W.E., Hostettler, F.D., Luoma, S.N., Green, A., Fuller, C., Anima, R.J. 1999.** Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco bay, California. *Marine Chemistry*, 64: 99-113.
- Pereira, W.E., Hostettler, F.D., Rapp, J.B. 1996.** Distributions and fate of chlorinated pesticides, biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments along a

contamination gradient from a point-source in San Francisco bay, California. *Marine Environmental Research*, 41: 299–314.

Qasim, S.R. 1999. Wastewater Treatment Plants Planning, Design and Operation, Crc Press LLC.

Qiao, M., Huang, S., Wang, Z. 2008. Partitioning characteristics of PAHs between sediment and water in Shallow lake. *Journal of Soils and Sediments*, 8: 69-73.

Quan, X., Zhao, X., Chen, S., Zhao, H., Chen, J., Zhao, Y. 2005. Enhancement of p,p0-DDT photodegradation on soil surfaces using TiO₂ induced by UV-light, *Chemosphere*, 60: 266–273.

Rathore, H.S., Sherma, J., 1993. Handbook of cohromatography: liquid chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. CRC Press, United States of America.

Readman, J.W., Mantoura, R.F.C., Rhead, M.M. 1987. A rocard of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) pollution obtained from accreting sediments of the tamar estuary, UK: Evidence for nonequilibrium behaviour of PAH. *Science of the Total Environment*, 66: 73-94.

Richardson S.D., Aitken, M.D. 2011. Desorbtion and bioavailability of PAHs in contaminated soil subjected to long term in situ biostimulation. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30: 2674-2681.

Rivas, F.J., Beltran, F.J., Gimeno, O., Frades, J., 2001. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49: 1873-1880.

Rocha, O.R., Dantas, R.F., Duarte, M.M., Duarte, M.M.L., Silva, V.L. 2010. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. *Chemical Engineering Journal*, 157: 80–85.

Salihoğlu, G., Salihoğlu, N.K., Aksoy E., Taşdemir, Y. 2011. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. *Journal of Environmental Management*, 92: 724-732.

Salihoğlu, K., Salihoğlu, G., Taşdemir, Y., Cindoruk, S.S., Yolsal, D., Ogulmus, R., Karaca, G. 2010. Comparison of polycyclic aromatichydrocarbons levels in sludges from municipal and industrial wastewater treatment plants. *Archieves of Environmental Contamination Toxicology*, 58: 523–534.

Salihoğlu, N.K., Karaca, G., Salihoğlu, G., Taşdemir, Y. 2012. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from municipal sludge using UV light. *Desalin. Water Treat.*, 44: 324-333.

Salihoğlu, N.K., Pinarli, V., Salihoğlu, G. 2007. Solar drying management in Turkey, *Renewable Energy*, 32: 1661-1675.

Şam, E.D., Ürgen, M., Tepehan, F.Z. 2007. TiO₂ fotokatalistleri, İstanbul Teknik Üniversitesi Dergisi 6: 81-92, 2007

Satterfield, C.N. 1991. Heterogeneous catalysis in industrial practice; 2nd, McGraw-Hill, New York.

Sawney, B.L. 1986. Chemistry and properties of PCB in relation to environmental effects. In: PCB and the environment. Waid Js 8ed., CRC Pres, Boca Raton, FL. 1986, 56-58 pp.

Schneider, A.R., Stapleton, H.M., Cornwell, J., Baker, J.E. 2001. Recent declines in PAH, PCB, and Toxaphene levels in the Northern Great Lakes as determined from high resolution sediment cores. *Environmental Science and Technology*, 35: 3809-3815.

- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D. 1993.** Environmental Organic Chemistry. Wiley, New York.
- Shao, J., Chen, J., Xie, Q., Wang, Y., Li, X., Hao, C. 2010.** Electron-accepting potential of solvents determines photolysis rates of polycyclic aromatic hydrocarbons: Experimental and density functional theory study. *J. Hazard. Mater.*, 179: 173–177.
- Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Fan, W., He, X.C., Zuo, Q., Wu, S.P., Li, B.G., Cao, J., Liu, W.X., Xu, F.L., Wang, X.J., Shen, W.R. Wong, P.K. 2005.** Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environmental Pollution*, 134: 97-111.
- Siedlecka, E.M., Wieckowska, A., Stepnowski, P. 2007.** Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 147: 497–502.
- Silva, P.T.S., Silva, V.L., Neto, B.B. 2009.** Marie-Odile Simonnot, Phenanthrene and pyrene oxidation in contaminated soils using Fenton's reagent. *Journal of Hazardous Materials*, 161: 967–973.
- Simpson, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J. 1996.** Composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor-Canada. *The Science of the Total Environment*, 181: 265–278.
- Sotero, P., Arce, R. 2008.** Major products in the photochemistry of perylene adsorbed in models of atmospheric particulate matter. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 199: 14–22.
- Stevens, J., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C. 2003.** PAHs, PCBs, PCNs OCPs, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 462-467.
- Tanguay, J.F., Suib, S.L., Coughlin, R.W. 1989.** Dichloromethane photodegradation using titanium catalysts. *Journal of Catalysis*, 117: 335-347.
- Taraba, K., Haraba, K., Murata, S. 1986.** TiO₂ Powder. *Solar Energy*, 36: 159-161.
- Taşdemir, Y. 1997.** Modification and evaluation of water surface sampler to investigate the dry deposition and air-water exchange of polychlorinated biphenyls (PCBs). *Doktora Tezi*, Illinois Institute of Technology, Chicago, IL, ABD.
- Taşdemir, Y., Esen, F. 2007.** Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*, 41: 1288–1301.
- Taşdemir, Y., Esen, F. 2008.** Deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their mass transfer coefficients determined at a trafficked site. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 55: 191–198.
- Taşdemir, Y., Odabaşı, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Murphy, T.J., Holsen, T.M. 2004.** Dry deposition fluxes and velocities of PCBs associated with particles. *Atmospheric Environment*, 38: 2444-2456.
- Tetik, Ş. 2001.** Killer üzerine asit boyalarının adsorbsiyonunun incelenmesi. *Yüksek Lisans Tezi*, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, Türkiye.
- Tokumura, M., Sekine, M., Yoshinari, M., Znad, H.T., Kawase, Y. 2007.** Photo-Fenton Process for Excess Sludge Disintegration. *Process Biochemistry*, 42: 627-633.
- Tolun, L., Martens, D., Okay, O.S., Schramm, K.W. 2006.** Polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in coastal sediments of the İzmit Bay (Marmara Sea): Case studies before and after the İzmit earthquake. *Environment International*, 32: 758-765.

- Trably, E., Patureau, D. 2006.** Successful treatment of low PAH- contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors. *Environmental Science and Pollutant Research*, 13: 170-176.
- Tremolada, P., Parolini, M., Binelli, A., Ballabio, C., Comolli, R., Provini, A. 2009.** Seasonal changes and temperature-dependent accumulation of polycyclic aromatic
- Turchi, C.S., Ollis, D.F. 1990.** Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanism involving hydroxyl radical attack", *Journal of Catalysis*, 122: 178-192.
- Ünlü, S., Alpar, B. 2006.** Distribution and sources of hydrocarbons in surface sediments of Gemlik bay, Marmara Sea, Turkey. *Chemosphere*, 64: 764-777.
- Ünlü, S., Alpar, B., Öztürk, K., Vardar, D. 2010.** PAHs in the surficial sediments from lake İznik spatial distributions and sources. *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 85: 573-580.
- Vardar, N., Noll, K. 2003.** Atmospheric PAH concentrations in fine and coarse particles. *Environ. Monit. Assess.*, 87: 81-92.
- Vardar, N., Esen, F., Taşdemir, Y. 2008.** Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey. *Environmental Pollution*, 155: 298-307.
- Venkatadri, R., Peters, R.W. 1993.** Chemical Oxidation Technologies: Ultraviolet Light Hydrogen Peroxide, Fentons Reagent, and Titanium Dioxide-assisted Photocatalysis. *Hazard. Waste Hazard. Mater*, 10: 107-131.
- Viguri, J., Verde, J., Irabien, A. 2002.** Environmental assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) in surface sediments of the Santander bay, Northern Spain. *Chemosphere*, 48: 157-165.
- Wang, D., Chen, J., Xu, Z., Qiao, X., Huang, L. 2005.** Disappearance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sorbed on Surfaces of Pine (*Pinus Thunbergii*) needles under irradiation of sunlight: Volatilization and Photolysis. *Atmospheric Environment*, 39: 4583-4591.
- Wang, X.C., Zhang, Y.X., Chen, R.F. 2001.** Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediment from Boston Harbor, United States. *Marine Pollution Bulletin*, 42: 1139-1149.
- Wang, Y., Liu, C.S., Li, F.B., Liu, C.P., Liang, J.B. 2009.** Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase. *Journal of Hazardous Materials*, 162: 716-723.
- Wang, Y., Zhang, Q., Lv, J., Li, A., Liu, H., Li, G., Jiang, G. 2007.** Polybrominated diphenyl ethers and OCPs in sewage sludge of wastewater treatment plants in China. *Chemosphere*, 68: 1683-1691.
- Watts, R.J., Udell, M.D., Kong, S.G., Leung, S.W. 1999.** Fenton-like Soil Remediation Catalysed by Naturally Occurring Iron Minerals. *Environ. Eng. Sci.*, 16(1): 93-103.
- Weber, J.B., Perry, P.W., Upchurch, R.P. 1965.** The influence of temperature and time on the adsorption of paraquat, diquat, 2,4-D and prometone by clays, charcoal and an anion exchange resin. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 29: 678-688.
- Wen, S., Zhao, J., Sheng, G., Fu, J., Peng, P. 2003.** Photocatalytic reactions of Pyrene at TiO₂/water interfaces. *Chemosphere*, 20: 111-119.
- WHO (World Health Organization) 1998.** Guidelines for Drinking-water Quality, Petroleum Products in Drinking water.

- Wild, S.R., Berrrow, M.L., Jones, K.C. 1991.** The Persistence of PAHs in Sewage Sludge amended Agricultural Soils, *Environmental Pollution*, 72 : 141-145.
- Will, I.B.S., Moraes, J.E.F., Teixeira, A.C.S.C., Guardani, R., Nascimento, C.A.O. 2004.** Photo Fenton degradation of wastewater containing organic compounds in solar reactors. *Separation and Purification Technology*, 34: 51-57.
- Witt, G. 1995.** Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31: 237-248.
- Woo, O. T., Chung, W. K., Wong, K. H., Chow, A. T., Wong, P. K. 2009.** Photocatalytic oxidation of PAHs: Intermediates identification and toxicity testing. *Journal of Hazardous Materials*, 168: 1192-1199.
- Xu, J., Yan, J., Wang, X., Yu, H., Milliken, T. 2010.** Photochemical reaction of chrysenes in acetonitrile/water. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 24: 249-256.
- Yilmaz, A., Özer, U., Aksoy, S., Torunoğlu, T. 1998.** Evaluation of heavy metal contents, polyaromatic petroleum hydrocarbons and some inorganic pollutants in the south Marmara rivers, Turkey. *Fresenius Environment Bulletin*, 7: 269-276.
- Yu, M.H. 2005.** Environmental toxicology: Biological and health effects of pollutants, N Chapter 11: Volatile Organic Compounds, 2nd ed., CRC Press Inc., USA.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. 2002.** PAHs in the Fraser river basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry*, 33: 489-515.
- Zakaria, M.P., Horinouchi, A., Tsutsumi, S., Takada, H., Ismail, A. 2000.** Oil pollution in the straits of Malacca, Malaysia: Application of molecular markers for source identification. *Environmental Science and Technology*, 34: 1189-1196.
- Zakaria, M.P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E., Kumata, H. 2002.** Distribution of PAHs in rivers and estuaries in Malaysia: A widespread input of petrogenic PAHs. *Environmental Science and Technology*, 36: 1907-1918.
- Zhang, J.J., Scudato, R.J., Pagano J.J., Roberts, R.N. 1993.** Photodecomposition of PCBs in aqueous systems using TiO₂ as catalyst. *Chemosphere*, 26: 1213-1223.
- Zhang, L., Li, P., Gong, Z., Xuemei, Li. 2008.** Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *Journal of Hazardous Materials*, 158: 478-484.
- Zhang, L., Xu, C., Chen, Z., Li, X., Li, P. 2010.** Photodegradation of Pyrene on Soil Surfaces under UV light Irridation. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1-3): 168-172.
- Zhang, L., Li, P., Gong, Z., Oni Adeola, A. 2006.** Photochemical behavior of benzo[a]pyrene on soil surfaces under UV light irradiation. *Journal of Environmental Sciences*, 18: 1226-1232.
- Zhao, X., Quan, X., Zhao, H., Chen, S., Zhao, Y., Chen, J. 2004.** Different effects of humic substances on photodegradation of *p,p*-DDT on soil surfaces in the presence of TiO₂ under UV and visible light. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 167: 177-183.
- Zheng, X.J., Blais, J.F., Mercier, G., Bergeron, M., Drogui, P. 2007.** PAH removal from Spiked municipal wastewater sewage sludge using biological, chemical and electrochemical treatments. *Chemosphere*, 68: 1143-1152.
- Zhou, J.L., Maskaoui, K. 2003.** Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya bay, China. *Environmental Pollution*, 121: 269-281.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Gizem KARACA
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa, 15.10.1979
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Çelebi Mehmet Lisesi (Y.Dil Ağırlıklı) 1997
Lisans : Uludağ Üniversitesi 2001
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi 2004

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Uludağ Üniversitesi Mühendislik Mimarlık
Fakültesi Çevre Mendenliği Bölümü, 2002 -
İletişim (e-posta) : geker@uludag.edu.tr

ULUSLAR ARASI YAYINLARI

SCI ve SCI-Expanded indekslerince taranan dergilerde yayınlanan veya yayına kabul edilen tam metin özgün araştırma makaleleri

- 1. Karaca, G., Taşdemir, Y. (Basımda).** Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in industrial sludges came from automotive industry:ambient environmental Cconditions. *Journal of Environmental Science and Health: Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*.
- 2. Salihoğlu, N.K., Karaca, G., Salihoğlu, G., Taşdemir, Y. 2012.** Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from municipal sludge using UV light. *Desalination and Water Treatment*, 44: 324-333
- 3. Karaca G., Taşdemir Y., 2011.** Effect of Diethylamine on PAH removal from municipal sludge under UV light. *Fresenius Environmental Bulletin*, 20: 1777-1784.
- 4. Salihoğlu, K., Salihoğlu, G., Taşdemir Y., Cindoruk S.S., Yolsal, D., Ogulmus, R. Karaca, G. 2010.** Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sludges from municipal and industrial wastewater treatment plants. *Archieves of Environmental Contamination Toxicology*, 58: 523-534.
- 5. Salihoğlu, G.,Pınarlı V., Salihoğlu, N.K., Karaca, G. ,2007.** Properties of steel foundry electric arc furnace dust solidified/stabilized with Portland cement. *Journal of Environmental Management*, 85: 190-197.
- 6. Pınarlı, V., Karaca, G., Salihoğlu, G., Salihoğlu, N.K., 2005.** Stabilization and solidification of waste phosphate sludge using Portland cement and fly ash as cement substitute. *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 40: 1763-1774.

ULUSAL YAYINLARI

1. **Salihoğlu, G., Karaca, G., 2010.** Çevresel uygulamalarda çimento kullanımı: Tehlikeli atık bertarafı. Çimento ve Beton Dünyası 15, 60-68.
2. **Pınarlı, V., Salihoğlu, G., Eker, G., Salihoğlu, N.K., 2004.** Çelik endüstrisi baca tozlarında çinko ve kurşun stabilizasyonu. Çevre Bilimleri Dergisi, Hacettepe Üniversitesi Çevre Uygulama ve Araştırma Merkezi 7, 1-6.

KONGRE FAALİYETLERİ (ULUSLAR ARASI)

1. **Karaca G. Taşdemir Y. 2012.** Migration of PAHs in food industry sludge to the air during removal by UV and TiO₂. Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales 4th International Symposium and IUAPPA Regional Conference, 10-13 September 2012 Istanbul – Turkey.
2. **Karaca, G.,Taşdemir, Y. 2010.** Effect of diethylamine on PAH removal from municipal sludge under UV light. Uluslararası Sürdürülebilir Su ve Atıksu Sempozyumu, 26-28 Ekim 2010, Konya/Türkiye (Bu bildiri Fresenius Environmental Bulletin dergisinde basılmıştır)
3. **Gülçiçek, G., Toroz I., Alp K., Hanedar A., Avşar E., Karaca G. 2011.** The study of applicability of limit values for PAHs on soil in Turkey. Second International Conference on Air Pollution and Combustion, 19-23 September 2011, Antalya/Türkiye.
4. **Salihoğlu, G., Karaca, G. 2007.** Cement use for environmental purposes: hazardous waste treatment. Third International Sustainability in Cement and Concrete Symposium, 21-23 Mayıs 2007, İstanbul/Türkiye.

KONGRE FAALİYETLERİ (ULUSAL)

1. **Karaca, G., Taşdemir, Y., Salihoğlu, N.K. 2012.** Kentsel arıtma çamurlarındaki poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) uzaklaştırılmasında Fenton uygulamaları. 4. Ulusal Katı Atık Yönetimi Kongresi, UKAY 2012, 17-20 Ekim 2012, Antalya.
2. **Salihoğlu, N.K., Salihoğlu, G., Cindoruk, S.S., Karaca, G., Yolsal, D., Oğulmuş, R., Taşdemir, Y. 2009.** Bursa'daki atıksu arıtma tesislerinde oluşan çamurlarda çok halkalı aromatik hidrokarbonların (PAH) seviyeleri. Türkiye'de Katı Atık Yönetimi Sempozyumu (TÜRKAY), 15-17 Haziran 2009, İstanbul..
3. **Pınarlı, V., Karaca, G., Ünlü, H., 2006.** Otomotiv endüstrisi tehlikeli atıklarının çimento fabrikalarında ek yakıt olarak geri kazanımı. 3. Otomotiv Teknolojileri Kongresi, 26-28 Haziran 2006, Bursa.
4. **Salihoğlu, N.K., Pınarlı, V., Eker, G., Söl, Z., 2003.** Otomotiv endüstrisi atık çamurlarının kimyasal fiksasyonu, stabilizasyonu ve solidifikasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi Mühendislik Fakültesi 2. Ulusal Katı Atık Kongresi, 7-9 Mayıs 2003, İzmir.

Yayınlarla ilgili diğer bilgiler yayın listesinde yer almaktadır.