
ENDÜSTRİYEL ARITMA ÇAMURLARINDAKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) SICAKLIK VE UV IŞINLARI ETKİSİYLE HAVAYA GEÇİŞİNİN İNCELENMESİ

*Gizem KARACA**
*Yücel TAŞDEMİR**

Alınma: 20.05.2015; düzeltme: 04.08.2015; kabul: 08.08.2015

Öz: Bu çalışmada, otomotiv endüstrisi arıtma çamurlarındaki poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) sıcaklık ve UV uygulamaları sonrasında hava ortamına geçişleri incelenmiştir. Deneysel çalışmalar için özel olarak tasarlanmış düzenekte yüksek enerjili UV-C lambaları kullanılmıştır. Poliüretan köpük (PUF) içeren kolonlar düzenek giriş ve çıkışına yerleştirilerek iç ortam havası 24 saat boyunca vakumlanmıştır. Düzenek girişindeki PUF kolonu dışarıdan düzeneğe giren PAH'ları tutarken düzenek çıkışındaki kolon ise buharlaşan PAH'ların örneklenmesi için kullanılmıştır. Deneysel çalışmalar 3 tekrarlı yapılmıştır. Tüm sıcaklık değerlerinde, çamurdan havaya geçen PAH'ların ortalama %82'sinin 3 halkalılarından oluştuğu tespit edilmiştir. Sıcaklık uygulamaları sonunda çamurdaki PAH'ların maksimum %57'si havaya geçmiştir (37°C'de-UV yokken). UV uygulamalarında ise bu değer %71'e ulaşmıştır (37 °C'de-UV varken). Çamurdan havaya geçen PAH miktarı sıcaklığın 8°C'den 37°C'ye yükselmesiyle artış göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Otomotiv Arıtma Çamuru, PAH, Sıcaklık, UV, Buharlaşma

Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Treatment Sludge to Air with the Effect of Temperature and UV Light

Abstract: In this study, the migration of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from the automotive industry treatment sludge to air with the effect of temperature and UV light were investigated. In the apparatus specifically designed for experimental studies, UV-C lamps with high energy were used as a light source. By placing the columns containing polyurethane foam (PUF) on the inlet and outlet of the apparatus, the inside air was vacuumed for 24 hours. While the inlet PUF column kept PAHs entering the apparatus, the outlet column was used to collection of the evaporated PAHs. All the experiments were repeated three times. Average 82% of migrated PAHs consisted of 3-ring compounds at all temperatures. While 57% of PAHs in the sludge migrated to air during temperature application (37 °C-without UV), this value increased to 71% during UV application (37°C-with UV). The amounts of migrated PAHs were increased with increasing of temperature from 8 °C to 37 °C.

Key Words: Automotive Treatment Sludge, PAH, Temperature, UV, Evaporation

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059, Nilüfer, Bursa
İletişim Yazarı: Gizem Karaca (geker@uludag.edu.tr)

1. GİRİŞ

Yarı uçucu organik bileşikler (YUOB'ler) grubunda yer alan poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), iki ya da daha fazla benzen halkasının lineer, açısız veya kümesel olarak düzenlenerek birleşmesiyle meydana gelmektedir (Baek ve ark. 1991). Petrol ve petrol türevi olan PAH'lar, kullanım esnasındaki hatalar ve ihmaller sonucunda, petrol dökülmesi ve fosil yakıtların (evsel ısınma, ulaşım, endüstriyel uygulamalar vb. sırasında) tamamen yanmadan atılmalarıyla çevreye verilmektedir (Lee ve ark. 2001 Yang ve ark.1998; Smith ve ark. 1996). Çevrede uzun süre kalma ve birikme eğiliminde olan bu kirleticiler biyolojik dengeyi bozarak çevreye ve canlılara zarar verebilmektedir (Li ve ark. 2006).

PAH'ların hidrofobik ve lipofilik yapıları gereği arıtma tesislerindeki aktif çamur kütesine bağlanarak çökelen çamur bünyesinde tutulması beklenmektedir (Trably ve Patureau, 2006; Beck ve ark. 1996). Toprağa uygulanmış çamur yapısındaki PAH'lar besin zinciri yoluyla insan vücuduna alındığında mutajenik/kanserojenik etki potansiyeline sahiptirler (IARC, 1986). Bu nedenle bu kirleticilerin çamur kütesinden uzaklaştırılması gerekir (Trably ve Patureau, 2006). PAH'ların çamur, toprak vb. matrikslerden uzaklaştırılmasında kullanılan yöntemlerden biri UV uygulamalarıdır. Kısa dalga boylu UV ışınları PAH'ları parçalayabilmek için gereken yüksek enerjiye sahiptir (Zhang ve ark., 2008; Guieysse ve ark., 2004). Farklı matrikslerdeki PAH bileşiklerinin yapısının UV ışınlarıyla değişime uğrayarak parçalandığı çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur (Karaca ve Taşdemir, 2014; Karaca, 2013; Dong ve ark., 2010; Zhang ve ark., 2008; Guieysse ve ark., 2004).

PAH'ların gerek biyolojik gerekse fotolitik yöntemlerle parçalanarak giderilmesi amacıyla yapılan çalışmalarda giderim sırasında buharlaşan PAH miktarları belirlenmemiştir (Zhang ve ark. 2008; Trably ve Patureau, 2006; Sayles ve ark. 1999). Oysaki PAH'ların parçalanarak giderimlerinin yanısıra buharlaşarak havaya geçen miktarlarının da bilinmesi çevresel taşınımlarının değerlendirilmesi açısından önem taşımaktadır (Hawthorne ve Grabanski, 2000). İlk bakışta, PAH'ların kaynama noktalarının yüksek olması sebebiyle kayda değer oranda buharlaşmayacağı zannedilebilir (Hawthorne ve Grabanski 2000). Ancak, bu kirleticilerin atmosferik sıcaklıklarda dahi buharlaştığı bilinen bir gerçektir. Nitekim, PAH'ların atmosferik dağılımları konusunda yapılan çalışmalarda 2-4 halkalı türlerin yüksek oranda buhar fazında buldukları tespit edilmiştir (Esen ve ark. 2008; Taşdemir ve Esen 2007; Vardar ve ark. 2004). Hatta daha yüksek moleküler ağırlığa sahip PAH'lar (5-6 halkalılar) dahi atmosferde rapor edilmiştir (Esen ve ark. 2008). Literatür çalışmalarının sonuçları açık veya kapalı ortamlarda gerçekleştirilecek PAH giderim uygulamaları sonunda hava ortamına PAH geçişinin ciddi boyutlarda olabileceğinin sinyallerini vermektedir.

Bu çalışmada, otomotiv endüstrisi arıtma çamurlarındaki PAH'ların sıcaklık ve UV ışınları etkisiyle havaya geçişleri araştırılmıştır. Bu kapsamda, Bursa ilinde faaliyet gösteren bir otomobil fabrikası arıtma tesisinden alınan arıtma çamuru örneklerinde PAH konsantrasyonları tespit edilmiş ve PAH'ların giderimi için gerçekleştirilen sıcaklık ve UV uygulamaları sırasında çamurda kalan ve hava ortamına geçen PAH miktarları belirlenmiştir. Ayrıca, çamurdan havaya geçen PAH'ların tür dağılımlarının sıcaklıkla değişimi incelenmiştir.

2. MATERYAL METOT

2.1. Çamur Örnekleme

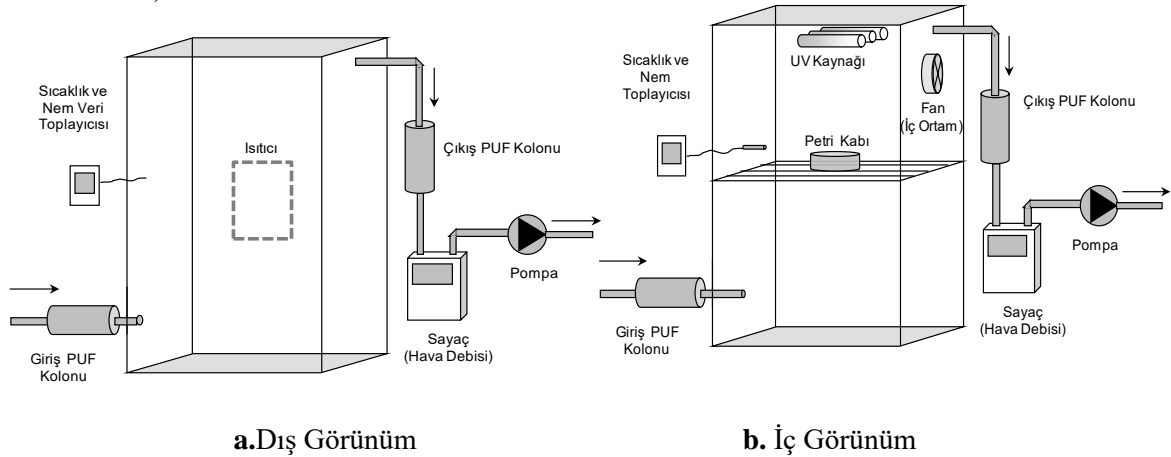
Sunulan çalışmada, Bursa ili'nde yer alan yıllık 360.000 otomobil üretim kapasitesine sahip bir otomotiv fabrikasında atıksu arıtma tesisinde çamur stabilizasyon ünitesi çıkışından çamur örnekleri alınmıştır. Arıtma tesisine 600 m³/gün debiyle gelen endüstriyel atıksuyun pH'ı 7,5 ve KOI değeri ≈1000 mg/L'dir. Bunun yanında 1000 m³/gün debiyle gelen evsel atıksuyun pH'ı 6,5 ve KOI'si de ≈225 mg/L dolaylarındadır. Atıksuyun arıtma sonrası KOI değeri 50

mg/L'dir. Son çöktürümde oluşan çamur, stabilizasyon işlemine tabi tutulup filtre preste suyu alınmaktadır. Tesiste oluşan yıllık toplam çamur miktarı 142 ton kadardır. Çamurdaki toplam PAH konsantrasyonu (\sum_9 PAH) Gaz Kromatografisi- Kütle Spektrometresi (GC-MS) ile ölçülmüştür. Çamurda \sum_9 PAH konsantrasyonu yaklaşık 4410 ng/g kuru madde (KM) kadar olup ağırlıklı olarak 3-4 halkalı türlerin bulunduğu tespit edilmiştir. Çamurun toplam organik karbon (TOK) içeriği %3'tür.

Çamur örneklerinin laboratuvarında 4 °C'de bekletilmesi durumunda PAH konsantrasyonlarında meydana gelecek değişimi belirlemek üzere örnekler teflon kapaklı cam şişelere konularak T=0 gün (başlangıç), T=30 gün ve T=45 gün boyunca buzdolabında bekletilmiştir. Bekleme süresi sonunda çamur örneklerindeki PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Sıcaklık ve UV uygulamalarında T=0. güne ait konsantrasyon değerleri başlangıç konsantrasyonları olarak kullanılmıştır.

2.2. UV Düzenegi

Deneyisel çalışmalarda kullanılan düzenek çalışma ekimiz tarafından özel olarak tasarlanmış ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir (Şekil 1). Isı ve ışık etkileşimlerini önlemek için düzenek bir dolap içine monte edilmiştir. Düzeneg'e PAH'tan arındırılmış hava vermek amacıyla, girişe poliüretan köpük (PUF) kolunu yerleştirilmiştir. Çıkışa yerleştirilen PUF kolunu da çamurdan havaya geçerek iç ortam havasında biriken PAH'ları örneklemek için kullanılmıştır. Tasarlanan düzenek bu özelliği ile literatürdeki benzerinden ayrılmaktadır (Zhang ve ark. 2008).



Şekil 1:
Deneyisel çalışma düzenegi

2.3. Sıcaklık ve UV Uygulamaları

Sıcaklık ve UV uygulamaları 3 tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklığın etkisini belirlemek üzere 8 °C, 15 °C ve 37 °C'de düzenek içinde bekletilen çamur örneklerinden havaya geçen PAH miktarları belirlenmiştir. Bunun yanı sıra iki sıcaklık değerinde (8 °C ve 37 °C) UV ışınları varken ve yokken çamurdaki PAH'ların havaya geçiş oranları tespit edilmiştir. Tüm deneylerde çamur örnekleri düzenek içinde 24 saat bekletilmiştir. Deneyisel uygulamalar sonunda GC-MS'te PAH konsantrasyonları ölçülmüştür.

Deneyisel çalışmalarda çamur örneklerinin düzenek içinde yerleştirileceği konumlar Lutron UV Radiometer-254 nm cihazıyla tespit edilmiştir. Bunun için, eşit ışık şiddetine sahip (0,6 mW/cm²) 3 nokta belirlenmiştir. Tüm çalışmalarda petri kapları bu noktalara yerleştirilmiştir. 3 petri kabının her birine 20 g ıslak çamur, 5 mm yüksekliğinde serilmiştir. Sıcaklık ve UV

uygulamaları sonunda çamurdaki PAH giderim verimleri aşağıdaki eşitlik kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\%PAH \text{ Giderim Verimi} = \frac{\text{Giriş PAH Kons.} \left(\frac{ng}{g KM} \right) - \text{Çamurda Kalan PAH Kons.} \left(\frac{ng}{g KM} \right)}{\text{Giriş Kons.} \left(\frac{ng}{g KM} \right)} \quad (1)$$

Giriş PAH Kons.: Sıcaklık ve UV uygulamaları öncesinde çamurdaki PAH konsantrasyonu (ng/g KM),

Çamurda Kalan PAH Kons.: 24 saatlik sıcaklık ve UV uygulamaları sonrasında çamurda kalan PAH konsantrasyonu (ng/g KM).

2.4. Çamurdan Buharlaşan PAH'ların Örneklenmesi

PUF kolonları düzenek giriş ve çıkışına yerleştirilerek iç ortam havası 0,8 m³/sa'lik debiyle vakumlanmıştır. Düzeneğe giren temizlenmiş hava içeride ~6 sn kalmıştır. Örneklemeden sonra PUF kartuşlar 1:1 (v/v) Aseton/Hegzan (ACE/HEX) karışımıyla 24 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyon sonrasında çamur örneklerine uygulanan işlemler, ekstrakte edilen PUF örneklerine de uygulanmıştır. PUF kartuşları ilk kullanımdan önce distile su, metanol (MeOH), ACE/HEX (1:1) ve diklorometan (DCM) ile 24 saat Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuş ve sonra 60 °C'de kurutulmuştur (Esen ve ark. 2006; Cindoruk ve Taşdemir 2007). Kartuşlar kullanıma kadar cam şişeler içinde derin dondurucuda muhafaza edilmiştir (Cindoruk ve Taşdemir 2007).

24 saatlik deneyler sonunda sıcaklık ve UV etkisiyle çamurdan havaya geçen PAH miktarları ve PAH geçiş oranları (%) aşağıdaki eşitlikler (Eşitlik 2 ve 3) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$\text{Havaya Geçen PAH Miktarı (ng)} = (\text{Havada Ölçülen PAH Kons.} (ng/m^3) * \text{Vakumlanan Hava Hacmi} (m^3)) \quad (2)$$

$$\%PAH \text{ Geçiş Oranı} = \frac{(\text{Havada Ölçülen PAH Kons.} \left(\frac{ng}{m^3} \right) * \text{Vakumlanan Hava Hacmi} (m^3)) * 100}{\text{Çamurdaki Giriş PAH Miktarı (ng)}} \quad (3)$$

Havada Ölçülen PAH Kons.: 24 saatlik sıcaklık ve UV uygulamaları sonunda düzenek iç ortam havasında ölçülen PAH konsantrasyonu (ng/m³)

Vakumlanan Hava Hacmi: 24 saatlik sıcaklık ve UV uygulamaları sırasında düzenekten vakumlanan hava hacmi (m³)

Çamurdaki Giriş PAH Kons.: Sıcaklık ve UV uygulamaları öncesinde çamurda bulunan PAH miktarı (ng)

2.5. Ekstraksiyon ve Diğer Ön İşlemler

PAH giderim uygulamaları sonunda havaya geçen PAH miktarları tespit edilmiştir. Bu çalışma kapsamında, US EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 9 PAH bileşiğinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bunlar, fenantren (Phe), antrasen (Ant), fluranten (Fl), piren (Pyr), benzo[a]antrasen (BaA), krisen (Chr), benzo[b]fluranten (BbF), benzo[k]fluranten, (BkF), benzo[a]piren (BaP)'dir. Tesisten alınan ham çamur örneği ve düzenekten çıkarılan arıtılmış çamur örnekleri 20 mL DCM/Petrol eteri (PE) (1/1) ilave edilerek ultrasonik banyoda ekstrakte edilmiştir. Ham çamur örneği ve arıtılmış çamur örneği arasındaki konsantrasyon farkından yola

çıkılarak çamurdaki PAH giderim oranı hesaplanmıştır. Düzenek giriş ve çıkışından alınan PUF örnekleri ise Soxhlet ekstraksiyonuna tabi tutulmuştur. Ekstraksiyondan sonraki aşamada, döner buharlaştırıcı ile solvent değişimi yapılarak PAH'lar HEX içine alınmıştır (Salihoğlu ve ark. 2012; Karaca ve Tasdemir 2011). Azot gazıyla hacmi 2 mL'ye indirilen örneklerde fraksiyonlarına ayırma işlemi yapılmıştır. Daha sonra PAH örneklerinin hacmi hafif azot gazı akımıyla 1 mL'ye indirilmiştir. Ekstraksiyon ve diğer işlemlerin detayları Karaca (2013) ve Salihoğlu ve ark. (2010) çalışmalarındaki gibidir.

2.6. Kalite Güvenilirliği / Kalite Kontrol

Şahit örnekler hazırlanarak örnek alımı sırasında ve laboratuvar çalışmalarında herhangi bir kirlenme olup olmadığı tespit edilmiştir. 5 g Na₂SO₄ kullanılarak hazırlanan şahit örneklerin sayısı toplam örnek sayısının %10'u kadardır (Karaca ve Taşdemir 2013).

Ekstraksiyondan önce örneklere 4 ng/mL olacak şekilde Standard Mix A (Naphthalene-d10, Acenaphthene-d10, Phenanthrene-d10, Chrysene-d12 ve Perylene-d12) PAH verim standardı ilave edilmiştir. GC-MS'teki ölçümlerden önce vialde alınan örneklere hacimdeki hatayı minimize etmek amacıyla 4 ng/mL Pyrene d-10 hacim düzeltme standardı eklenmiştir (Salihoğlu ve ark. 2012; Salihoğlu ve ark. 2010). PAH konsantrasyonları Agilent 7890 Model Gaz Kromatografisi (GC)'nin Agilent 5975C inert XL kütle seçicili detektörü (MSD) ile ölçülmüştür. Şahitlerin ortalamasına 3 standart sapma eklenerek her bir PAH türü için belirlenme sınırları (LOD) tespit edilmiştir (Stevens ve ark. 2003). GC-MS'teki PAH konsantrasyonlarının ölçümüne yönelik detaylı bilgiler literatürdeki gibidir (Karaca 2013; Salihoğlu ve ark. 2012; Karaca ve Taşdemir 2011). Ölçülen PAH değerleri verim ve hacim standartlarına göre düzeltilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Çamurdaki PAH'ların Türlendirilmesi

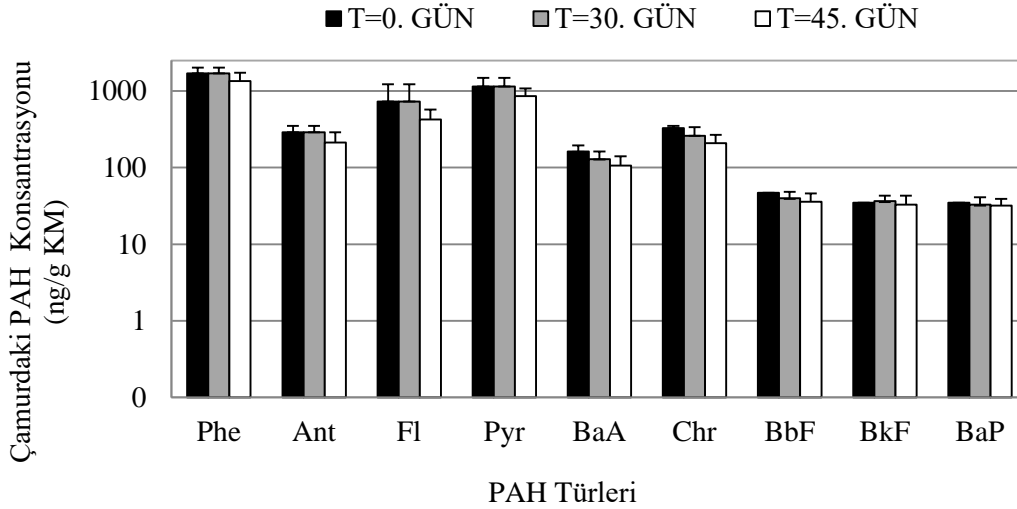
Otomotiv endüstrisinden kaynaklanan arıtma çamurlarındaki PAH miktarları ve tür dağılımları Şekil 2'deki gibidir. Belt pres filtre çıkışından alınan çamur örneklerinde \sum_9 PAH konsantrasyonu 4410 ng/g KM olup önceki çalışmamızdaki konsantrasyonlarla benzer seviyelerdedir (Salihoğlu ve ark. 2012). Salihoğlu ve ark. (2012) tarafından yapılan çalışmada 3 farklı otomotiv işletmesinde arıtma çamurundaki \sum_{12} PAH konsantrasyon değerlerinin 3000-19000 ng/g KM arasında değiştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, farklı arıtma tesisi çamurlarındaki (kentsel, gıda sanayi, metal sanayi vb.) PAH konsantrasyonları incelendiğinde en yüksek \sum_{12} PAH konsantrasyonlarının otomotiv çamurlarında olduğu görülmüştür.

Sunulan çalışmada, çamur örneklerinde 3-4 halkalı PAH türlerinin konsantrasyonlarının 5 halkalı PAH'larından daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Öyle ki, 3-4 halkalıların toplam konsantrasyonu 4350 ng/g KM iken 5 halkalıların 60 ng/g KM'dir. Arıtma tesisi yakınlarında atmosfere PAH salan bir kaynak olması durumunda hafif türlerin rüzgar etkisiyle taşınırken 4-6 halkalı PAH türlerinin su/atıksu, toprak gibi alıcı ortamlara çökmesi beklenir (Wang ve ark. 2014; Nadal ve ark. 2004). Diğer bir deyişle, kirletici kaynağa yakın olan arıtma tesislerinde su ve çamurda ağır PAH türlerinin baskın olması olasıdır. 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, kirletici kaynağa yakınlığa ve taze kirlilik girişi olup olmamasına bağlı olarak farklılık değişim gösterebileceği sonucuna varılmıştır.

Çamurdaki PAH miktarının zamana bağlı değişimi Şekil 2'deki gibidir. Çamurun 4 °C'de, değişen süreler boyunca beklemesiyle PAH miktarında kayda değer bir azalma olmadığı tespit edilmiştir. Öyle ki, tesisten alındığı gün Σ_9 PAH konsantrasyonu 4410 ng/g KM iken 30. ve 45. günlerde bu değer sırasıyla 3700 ve 3300 ng/g KM 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 kayda değer 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 kayda değer bir 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 ($p < 0,05$).



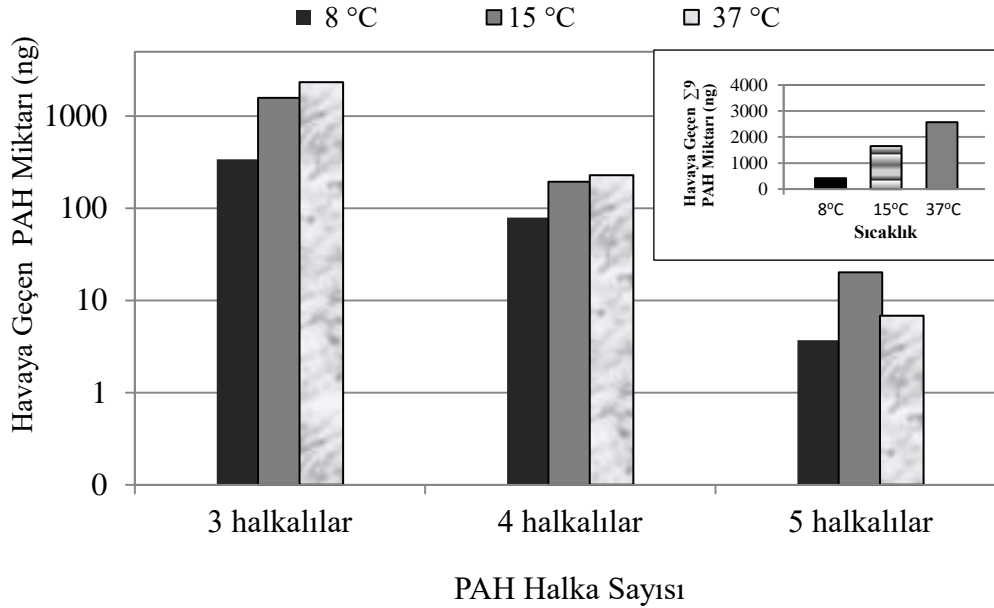
Şekil 2:
Çamurdaki PAH konsantrasyonunun zamana bağlı değişimi

3.2. Sıcaklık Uygulamaları

YUOB grubunda yer alan PAH'lar, uçuculuk özellikleri sebebiyle sıcaklığa bağlı olarak ortamdan buharlaşabilmektedir (Park ve ark. 2002). Literatürdeki çalışmalarda, sıcaklığın artmasıyla çamur, sediment gibi katı matrislerdeki PAH miktarlarının azaldığı ortaya konmuştur (Salihoğlu ve ark. 2012; Witt ve ark. 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 çalışmada, 8 °C, 15 °C ve 37 °C'de düzenek içinde bekletilen çamur örneklerinden havaya geçen PAH miktarlarının değişimi ortaya konmaya çalışılmıştır (Şekil 3).

Havaya geçen Σ_9 PAH miktarının sıcaklığın yükselmesiyle arttığı görülmüştür (Salihoğlu ve ark. 2012; Karaca ve Taşdemir 2011).

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 %17'sini, 5 ve 6 halkalılar (BbF, BkF, BaP, InP, DahA, BghiP) ise yaklaşık %1'ini oluşturmaktadır. 5 halkalı türler, 3-4 halkalı PAH'lara nazaran yüksek moleküler ağırlıklı ve uçuculuk özelliği az olan bileşiklerdir. Bu nedenle 5 halkalılarının havaya geçen miktarlarının daha düşük olması makul bir sonuçtur. Farklı matrikslerdeki 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). 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 ve 4 halkalı türlerin çamurdan havaya geçen miktarlarının sıcaklıkla arttığı görülmüştür. Sıcaklığın 8 °C'den 15 °C'ye çıkmasıyla 5 halkalılarının havaya geçen miktarlarının 4 ng'dan 21 ng'a çıktığı görülmüştür. Ancak, 37 °C'de havadaki 5 halkalılarının miktarında herhangi bir artış olmamıştır.

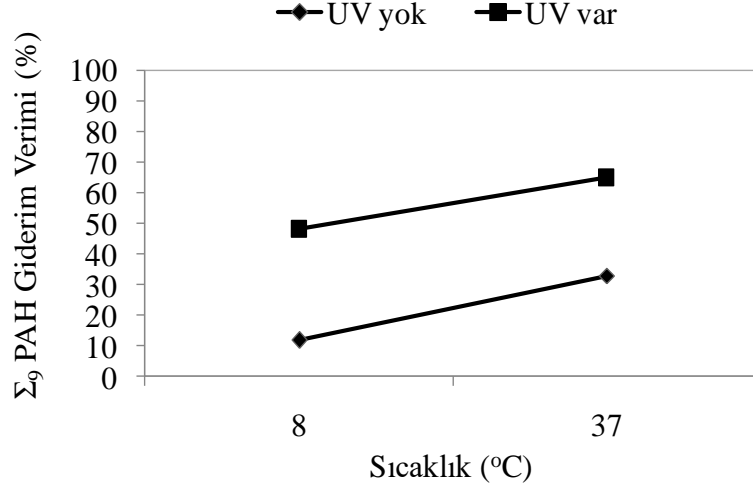


Şekil 3:
Arıtma çamurlarındaki PAH'ların havaya geçişine sıcaklığın etkisi

3.3. 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 (Karaca ve Taşdemir, 2013). 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 da toprak sediment gibi katı matrikslerdeki

PAH'ların UV uygulamalarıyla giderilebildiği görülmüştür (Zhang ve ark. 2008; Jonsson ve ark. 2007). Çamurdaki PAH giderimi ile ilgili daha detaylı açıklamalar Karaca ve Taşdemir (2013) makalesinde yer almaktadır.

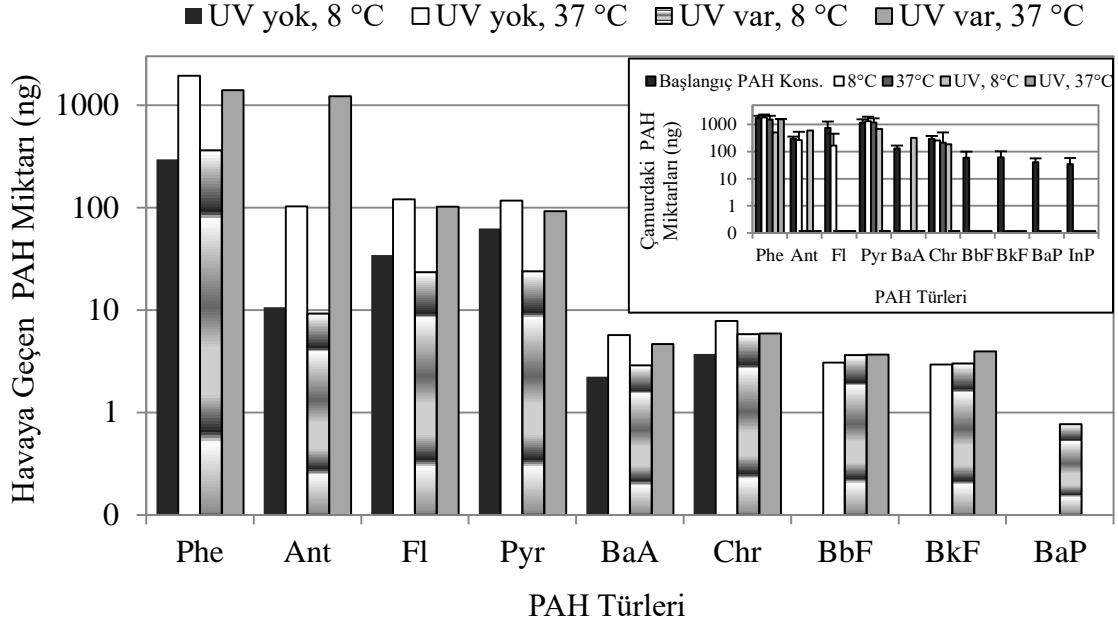


Şekil 4:
Toplam PAH giderim veriminin sıcaklığa bağlı değişimi

UV ışınları varken ve yokken otomotiv arıtma çamurundan havaya geçen PAH miktarları Şekil 5'teki gibidir. Ortalama 8 °C ve 37 °C sıcaklıkta, UV lambaları kapalı olan düzenekte 24 saat bekletilen çamurlardan havaya buharlaşan Σ_9 PAH miktarları başlangıçta çamurda bulunan PAH miktarının sırasıyla, %10 ve %51'i kadardır. Aynı sıcaklıklarda, UV lambaları açıkken çamurdaki PAH'ların %11 ve %71'i havaya geçiş yapmıştır. PAH giderim verimleri ve çamurdan havaya geçiş oranları kıyaslandığında 37 °C'deki uygulamalarda, çamurdan uzaklaştırılan miktardan daha fazla miktarda PAH'ın çamurdan havaya geçtiği tespit edilmiştir. Bu durumun, incelenen 9 PAH türü dışındaki PAH'ların veya diğer organik bileşiklerin fotoparçalanmayla hafif PAH türlerine dönüşüp buharlaşması sebebiyle meydana geldiği tahmin edilmektedir (Salihoğlu ve ark. 2012; Karaca ve Taşdemir, 2011). Zira hafif PAH türlerinin (örneğin; Ant) konsantrasyonlarında önemli artışlar olmuştur. Çalışılan çamurda incelenen 9 PAH türünün dışında da birçok PAH türü ve diğer organik kirleticiler vardır. İşte bu türlerin bizim hedeflediğimiz PAH türlerine 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 beklenir. Bunlar, fotoparçalanmayla PAH'ların farklı bileşiklere dönüşmesi ve ağır PAH türlerinin hafif türlere dönüşmesidir (Salihoğlu ve ark. 2012; Wang ve ark 2009; Guieysse ve ark. 2004). Çamurdaki PAH giderim verimleri artarken havaya geçen kirlilik miktarının da artması buharlaşmaya ve fotoparçalanma sürecinde ağır PAH türlerinin hafif türlere dönüşmesine ve sonrasında hafif türlerin buharlaşarak havaya geçişine 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. Sunulan çalışmada, 37 °C'deki UV uygulamaları sonunda çamurdaki Phe miktarında herhangi bir azalma olmazken diğer 8 PAH türünün %100 verimle giderilmiş olması (Şekil 5), fotoparçalanma sonunda 4-6 halkalı türlerin 3 halkalı hafif bir tür olan Phe'ye dönüştüğünü destekleyen bir veri olarak değerlendirilmiştir (Karaca ve Taşdemir 2013). Bunun

yanı sıra, buharlaşan Ant miktarının başlangıçta çamurda bulunan Ant miktarından yüksek olması da tür dönüşümü ve akabinde buharlaşmayla açıklanabilir. Benzer şekilde, Hawthorne ve Grabanski (2000) tarafından yapılan çalışmada, katı matrislerdeki PAH giderim sürecinde parçalanma mekanizması kadar buharlaşmanın da etkili olduğu ortaya konmuştur.



Şekil 5:

UV Işınlarnın Arıtma Çamurlarındaki PAH'ların Havaya Geçişine Etkisi

Şekil 5 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. Şekil 5'te 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 Σ₉ PAH miktarı 435 ng iken 37 °C'de bu değer 2840 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.

4. TARTIŞMA

Toprak, çamur gibi kirlenmiş katı matrislerdeki PAH'ların giderimi için bazı alternatif yöntemler mevcuttur. Ancak bu yöntemlerin uygulanması esnasında PAH'ların buharlaşma yoluyla çevresel taşınımının ne düzeyde gerçekleştiği tam olarak bilinmemektedir. Sunulan çalışmada, otomotiv endüstrisi arıtma çamurlarında PAH kirliliğinin farklı yöntemlerle giderimi esnasında hava ortamına geçiş oranları belirlenerek bu konuda literatüre katkı sağlanması

amaçlanmıştır. Bu kapsamda, UV ışınlarının ve sıcaklığın otomotiv çamurlarındaki PAH'ların havaya geçişine etkileri değerlendirilmiştir.

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 %82, %17 ve %1 olarak belirlenmiştir. Hafif türlerin ağır türlerden daha fazla çamurdan hava ortamına geçme eğiliminde olduğu ortaya konmuştur. Sıcaklık artışıyla çamur içindeki PAH miktarının azaldığı ve havaya geçen PAH miktarının arttığı tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında incelenen otomotiv işletmesinde yılda yaklaşık 142 kuru ton arıtma çamuru oluşmaktadır. Çamurların UV uygulamasına tabi tutulması durumunda buharlaşarak havaya geçecek \sum_9 PAH miktarının yaklaşık 0,4 kg/yıl kadar olması beklenmektedir. Bu sonuçlar, yalnız bir otomotiv işletmesinden havaya verilen \sum_9 PAH miktarlarını ifade etmektedir. Bursa'nın önemli bir sanayi kenti olması sebebiyle oluşan toplam endüstriyel arıtma çamurunun çok büyük miktarlarda olduğu tahmin edilmektedir. Bu bilgiler 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. TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'nun UAP(M) 2009/20 nolu projesi tarafından desteklenmiştir. Melike BALLICA'ya laboratuvar aşamasındaki özverili çalışmalarını için teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Baek, S., Field, R.A., Goldstone, M.E., Kirk, P.W., Lester, J.N. ve Perry, R.A. (1991) A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior, *Water, Air and Soil Pollution*, 60, 279-300.
2. Beck, A., Johnson, D. ve 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.
3. Blanchard, M., Teil, M.J., Ollivon, D., Legenti, L. ve Chevreuil M. (2004) Polycyclic aromatic hydrocarbons and polychloro biphenyls in wastewaters and sewage sludges from the Paris area (France), *Environmental Research*, 95, 184-197.
4. Cindoruk, S.S. ve Tasdemir, Y. (2007) Deposition of atmospheric particulate PCBs in suburban site of Turkey, *Atmospheric Research*, 85, 300-309.
5. Dong, D., Li, P., Li, X., Xu, C., Gong, D., Zhang, Y., Zhao, Q. ve 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.
6. Esen, F., Cindoruk, S.S. ve Tasdemir, Y. (2006) Ambient concentrations and gas/particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in an urban site in Turkey, *Environmental Forensics*, 303-312.
7. Esen, F., Tasdemir, Y. ve 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 (3-4), 243-255.
8. Guieysse, B., Viklund, G., Toes, A.C. ve Mattiasson, B. (2004) Combined UV-Biological degradation of PAHs, *Chemosphere*, 55, 1493-1499.

9. Hawthorne, S.B. ve Grabanski, C.B. (2000) Vaporization of PAHs from sediments at ambient conditions, *Environmental Science and Technology*, 34, 4348-4353.
10. Huang, X.Y., Chen, J.W., Gao, L.N., Ding, G.H., Zhao, Y.Z. ve 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.
11. IARC- International Agency for Research on Cancer (1986). PAH as occupational carcinogens In: Bjorseth, A., Becker, G. (Eds.), PAH Work Atmosphere Occurrence and Determination. CRC Press, Boca Raton, FL, 1-13.
12. Ireland, J.C., Dávila, B. ve Moreno, H. (1995) Heterogeneous photocatalytic decomposition of polyaromatic hydrocarbons over titanium dioxide, *Chemosphere*, 30, 965- 984.
13. Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., Bavel, B., Lundstedt, S., Haglund, P. ve Tysklind, M. (2007) Degradation of PAHs in contaminated soils by Fenton's reagent: A multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties, *Journal of Hazardous Materials*, 149, 86-96.
14. Karaca, G. ve Taşdemir, Y. (2014) Migration of PAHs in food industry sludge to the air during removal by UV and TiO₂, *Science of the Total Environment*, 488-489, 356-361.
15. Karaca, G. (2013) Arıtma Çamurları ve Nilüfer Çayı Sedimentindeki Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Seviyelerinin Belirlenmesi ve Giderimlerinin Araştırılması, *Doktora Tezi*, Danışman: Yücel Taşdemir, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
16. Karaca, G. ve Taşdemir, Y. (2013) Effects of temperature and photocatalysts on removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from automotive industry sludge, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 33, 380-395.
17. Karaca, G. ve Taşdemir, Y. (2011) Effect of diethylamine on PAH removal from municipal sludge under UV Light, *Fresenius Environmental Bulletin*, 20, 1777-1784.
18. Lee, S.C., K.F. Ho, L.Y. Chan, B. Zielinska ve Chow J.C. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds In urban atmosphere of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 35(34), 5949-5960.
19. Li, G., Xia, X., Yang, Z., Wang, R. ve Voulvoulis N. (2006) Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China, *Environmental Pollution*, 144, 985-993
20. Nadal, M., Schuhmacher, M. ve Domingo, J.L. (2004) Levels of PAHs in soil and vegetation samples from Tarragona County, Spain, *Environmental Pollution*, 132 (1):1-11.
21. Nadal, M., Wargent, J.J., Jones, K.C., Paul, N.D., Schuhmacher M. ve Domingo J.L. (2006) Influence of UV-B radiation and temperature on photodegradation of PAHs: Preliminary results. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55, 241-252.
22. Park, S.S., Kim, Y.J., Kang, C.H. (2002) Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, 36, 2917-2924.
23. 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.
24. Salihoğlu, N.K., Salihoğlu, G., Taşdemir, Y., Cindoruk, S. S., Yolsal, D., Ogulmus, R. ve Karaca, G. (2010) Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sludge from

- municipal and industrial wastewater treatment plants, *Archives Environmental Contamination Toxicology*, 58, 523-534.
25. Sayles G.D., Acheson, C.M., Kupferle M.J., Shan Y., Zhou, Q., Meier, J.R., Chang L. ve Brenner R.C. (1999) *Environmental Science and Technology*, 31, 4310-4317.
 26. 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. ve Wong, P.K. (2005) Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Pollution*, 134, 97-11
 27. Smith, D.J.T. ve Harrison, R.M. (1996) Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere, *Atmospheric Environment*, 30(14), 2513-2525.
 28. Stevens, J., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T. ve Jones, K.C. (2003) PAHs, PCBs, PCNs, OCPs, synthetic musks, and polychlorinated n-alkanes in U.K. sewage sludge: survey results and implications, *Environmental Science and Technology*, 37, 462-467.
 29. Trably, E. ve Patureau, D. (2006) Successful treatment of low PAH- contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors, *Environmental Science and Pollution Research*, 13, 170-176.
 30. Vardar, N., Tasdemir, Y., Odabasi, M. ve Noll, K.E. (2004) Characterization of atmospheric concentrations and partitioning of PAHs in the Chicago atmosphere, *Science of the Total Environment*, 327, 163-17
 31. Wang, C.F., Wang, X.P., Gong, P. ve Yao, T.D. (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbons in surface soil across the Tibetan Plateau: Spatial distribution, source and air-soil exchange, *Environmental Pollution*, 184, 138-144.
 32. Wang, Y., Liu, C.S., Li, F.B., Liu, C.P. ve Liang, J.B. (2009) Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbon pyrene by iron oxide in solid phase, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 716-723.
 33. Wang, D., Chen, J., Xu, Z., Qiao, X. ve 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.
 34. Witt, G. (1995) Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 31, 237-248.
 35. Yang, H.H., Lee W.J., Chen S.J. ve Lai S.O. (1998) PAH emission from various industrial stacks, *Journal of Hazardous Materials*, 60 (2), 159-174.
 36. Zhang, L., Li, P., Gong, Z. ve Xuemei, Li, (2008) Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light, *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3), 478-484.
 37. Zhang, L., Pei-Jun, L., Gong, Z. ve Adeola O. (2006) Photochemical behaviour of Benzo(a) pyrene on soil surfaces under UV light irradiation, *Journal of Environmental Science*, 18, 1226-1232.