

ALICI SU ORTAMLARINDAKİ ÇOK HALKALI AROMATİK HİDROKARBON (PAH'LAR) KONSANTRASYONLARININ BÖLGESEL DEĞİŞİMİ: NİLÜFER ÇAYI ÖRNEĞİ

Gizem EKER*
Yücel TAŞDEMİR*

Alınma: 19.02.2015; düzeltme: 09.07.2015; kabul:16.05.2016

Öz: Bu çalışmada, Bursa'nın en önemli su kaynaklarından olan Nilüfer Çayı'ndaki PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişiminin, tür dağılımının ve olası kaynaklarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Nilüfer Çayı'nın 6 farklı noktasından alınan yüzeysel su örnekleri ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuş ve PAH konsantrasyonları gaz kromatografisi-kütle spektrometresinde (GC-MS) ölçülmüştür. Toplam 12 (\sum_{12}) PAH bileşiğine ait konsantrasyonların 334-840 ng/L aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir. Örnek alınan bölgeler içinde en yüksek \sum_{12} PAH konsantrasyonu Doğu Atıksu Arıtma Deşarjı sonrasında yer alan (N2) örnekleme bölgesinde 840 ng/L olarak ölçülmüştür. Rekreasyon bölgesi olan Gümüştepe'nin (N1) de PAH kirliliği açısından ikinci sırada yer aldığı tespit edilmiştir. Yüzeysel su örneklerinde yalnız 3-4 halkalı PAH türlerinin bulunduğu görülmüş olup 5 ve 6 halkalı türlere rastlanmamıştır. Ortalama \sum_{12} PAH konsantrasyonlarının %93'ünün 3 halkalı türlerden (Phe, Ant), %7'sinin ise 4 halkalı türlerden (Fl, Pyr, BaA ve Chr) oluştuğu tespit edilmiştir. PAH türlerinin moleküler tanımlama oranları değerlendirildiğinde Nilüfer Çayı'ndaki kirliliğin büyük ölçüde pirolitik (yanma) kaynaklı olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Nilüfer Çayı, PAH Bileşikleri, Tür Dağılımları, Kaynakları

Spatial Variations of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentrations in the Receiving Water Environment: The Nilüfer Creek

Abstract: The objective of this study was to identify the spatial variations in PAH concentrations in the surface water samples, to determine the distribution of PAH species and their possible sources in the Nilüfer Creek which is one of the most important water resources in Bursa. Surface water samples taken from 6 different locations on the Nilüfer Creek were ultrasonically extracted and PAH content of the samples were measured by using a gas chromatography- mass spectrometry (GC-MS). Spatial total 12 (\sum_{12}) PAH concentration profiles were in the range of 334-840 ng/L. The highest \sum_{12} PAH levels was measured as 840 ng/L in the sampling point (N2) located after East Wastewater Treatment Plant discharge. Gümüştepe recreation area (N1) was in the second order with regards to PAH levels. It was observed that only 3- and 4-ring species existed in the samples. 5- and 6-ring species were not detected. 3 ring species (Phe, Ant) constitute 93% of the \sum_{12} PAH content, 4 ring species (Fl, Pyr, BaA and Chr) constitute 7%. The diagnostic ratios of PAH species suggested that the pollution in the Nilüfer Creek is mostly pyrolytic.

Keywords: Nilüfer Creek, PAH Compounds, Compositions, Sources

* Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, 16059 Nilüfer, Bursa.
İletişim Yazarı: Yücel Taşdemir (tasdemir@uludag.edu.tr)

1. GİRİŞ

Çok halkalı aromatik hidrokarbon (PAH) bileşikleri, fosil yakıtlar ve katı atıklar gibi organik maddelerin tam yanmaması sonucunda insan aktivitelerinin bir sonucu olarak antropojenik kaynaklardan veya orman yangınları, volkanik patlamalar, doğal petrol sızıntıları gibi doğal yollardan alıcı ortamlara giren yarı uçucu organik bileşikler (YUOB)dir (Karakaş ve ark., 2004; Lee ve ark., 2001; Smith ve Harrison 1996). PAH'lar çevrede uzun süre kalmaları ve birikimleri sonucu, çevre kirlenmesine sebep olurlar ve biyolojik dengeyi önemli ölçüde etkilerler (Sprovieri ve ark., 2007; Li ve ark., 2006; Karakoç ve ark., 2002).

Tam olarak arıtılmadan deşarj edilen atıksular, yüzeysel akış suları, deniz taşıtları, petrol arama ve çıkarma işlemleri (Haynes ve ark. 2000), yağ döküntüleri (Golomb ve ark., 2001) ve özellikle emisyonların sucul ortamlara ıslak/kuru çökelmeleri (Shi ve ark., 2005) alıcı su ortamlarındaki başlıca PAH kaynakları arasında yer almaktadır. Bu kaynaklar, ham yağın, petrol ürünlerinin doğrudan deşarjı ve cadde tozlarının (araçlardan sızan yağlar) kanalizasyonla taşınımıyla ilişkiliyse petrojenik kaynak, fosil yakıtların eksik yanmasıyla ilişkiliyse pirolitik kaynak olarak sınıflandırılmaktadır (Guo ve ark., 2007; Doong ve Lin 2004; Zakaria ve ark. 2000).

Uluslararası kanser araştırma merkezi (IARC) tarafından belirtildiği üzere, su, sediment vb. ortamlardaki PAH'lar besin zinciri yoluyla insan vücuduna alındığında mutajenik/kanserojenik etkilerinin gözlenme riski mevcuttur (IARC, 1986). PAH'lar başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler (Castellano ve ark., 2003). Hayvanlar üzerinde yapılan bir araştırmada PAH'ların mutajenik ve kanserojenik etkilerinin yanında farklı zehirli özelliklerinin de olduğu görülmüştür (Castellano ve ark., 2003). Belirtilen olumsuz sağlık etkilerinden ötürü PAH'ların hava, su, toprak gibi tüm ortamlara girişinin kontrol altına alınması büyük önem arz etmektedir (Trably ve Patureau, 2006).

Endüstriyel faaliyetlerdeki yanma prosesleri PAH'ların önemli kaynakları arasında yer almaktadır. Bu nedenle, araştırmalar sanayinin geliştiği bölgelerde alıcı ortamlardaki PAH kirliliğinin belirlenmesine öncelik vermektedirler. Üretimin yoğun olduğu birçok ülkede yüzey suyu ve sedimentteki PAH kirlilik seviyesini belirlemeye yönelik araştırmalar yapılmıştır (Gustafson ve Dickhut, 1997; Chen ve ark. 2004; Doong ve Lin 2004; Shi ve ark., 2005). Türkiye'de yapılan çalışmalar ise sınırlı sayıda (Karaca ve Taşdemir, 2014; Karakoç ve ark. 2004) olup alıcı su ortamlarında yapılacak çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır.

Bursa ($40^{\circ} 183'N$, $29^{\circ} 131'E$), 2.787.000 kişilik nüfusuyla (TÜİK, 2015) Türkiye'nin önemli metropoller arasında yer alan bir sanayi şehridir. Bursa ilinin en önemli su kaynaklarından ve alıcı su ortamlarından olan Nilüfer Çayı kentin simgelerinden biridir. Nilüfer Çayı, 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 kirliletiçi kaynaklara maruz kalmaktadır.

Nilüfer Çayı'na deşarj edilen kentsel atıksuların bir kısmı arıtılmaksızın doğrudan çaya karışmaktadır. Bu durum, farklı kirliletiçi parametrelerin alıcı ortamda birikimine sebep olmaktadır. Nilüfer Çayı'nda su kalitesini izlemeye ve kirlilik parametrelerini takibe yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Karaca ve Taşdemir, 2014; Karaer ve ark., 2006; Dere ve ark., 2006; Yılmaz ve ark., 1998). Ancak sudaki YUOB (PAH, poliklorlu bifenil-PCB vb.) kirlilik seviyesinin tespitine yönelik herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bu bileşiklerin ortamdaki mevcudiyetini belirlemek, risk değerlendirmesi yapmak ve kirliliğinin giderilmesi için gerekli önlemleri almak açısından önemli bir konudur.

Bu çalışmada, Bursa'da yer alan Nilüfer Çayı'ndaki PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimlerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, 6 farklı örnekleme noktasında toplam 12 (\sum_{12}) PAH konsantrasyonu ve baskın olan PAH türleri belirlenmiştir. Bunun yanında, farklı

türlerin moleküler tanımlama oranları kullanılarak PAH kirliliğinin olası kaynakları ortaya konmaya çalışılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Örnekleme Noktalarının Belirlenmesi ve Su Örneklerinin Alınması

Nilüfer Çayı üzerinde belirlenen 6 farklı noktadan sonbahar mevsiminde yüzeysel su örnekleri alınmıştır. Tüm noktalarda 0-1m'lik derinlikten 2 L'lik yüzeysel su örnekleri alınmıştır. Bunun için paslanmaz çelikten yapılan bir örnekleyici kullanılmıştır. Su örnekleri anlık olarak alınmıştır. Her bir noktadan alınan su örnekleri teflon kapaklı amber renkli cam şişelerle 1 saat içinde laboratuvara getirilmiş ve analize kadar 4°C'de muhafaza edilmiştir. Örnekler PAH analizi ön işlemleri uygulanmıştır.

Örnek alma noktaları ve bu noktaların özellikleri aşağıdaki gibidir (Karaca ve Taşdemir, 2014):

1.Nokta (N1): Nilüfer Çayı'nın doğduğu Gümüştepe mevkiidir. Bu bölgede numune alımları, baraj yolu Gümüştepe piknik alanı içinden yapılmıştır.

2.Nokta (N2): Doğu Atıksu Arıtma Tesisi deşarjından sonrasındır. Deliçay üzerinden örnekler alınmıştır. Çay üzerindeki kirlilik yükü Kestel ve Gürsu bölgelerindeki evsel ve endüstriyel kirlilik yüklerinden oluşmaktadır.

3.Nokta (N3): Panayır Deresi'nin Nilüfer Çayı'na karışımından sonraki bir bölgedir. Panayır bölgesi, özellikle Kestel, Gürsu ve Barakfaki'den gelen sanayi atıksularını taşıdığı için, Nilüfer Çayı'nın ana kirleticisi konumundadır.

4.Nokta (N4): Nilüfer Çayı'na henüz bağlanmadan önce, Ayvalı Deresi üzerinde Batı Atıksu Arıtım Tesisi deşarjından sonra numuneler alınmıştır.

5.Nokta (N5): Nilüfer Çayı'nın bir kolu olan Hasanağa Deresi'dir. Nilüfer İlçesi'ne yakın bir konumdadır.

6.Nokta (N6): Hasanağa Deresi'nin Nilüfer'e bağlandığı ve atıksu deşarjının yoğun olduğu bir bölgedir. Bu nokta, Bursa kent içindeki deşarjların yapıldığı son noktadır (mansap) ve tüm kirlilik yükünü temsil edici bir noktadır.

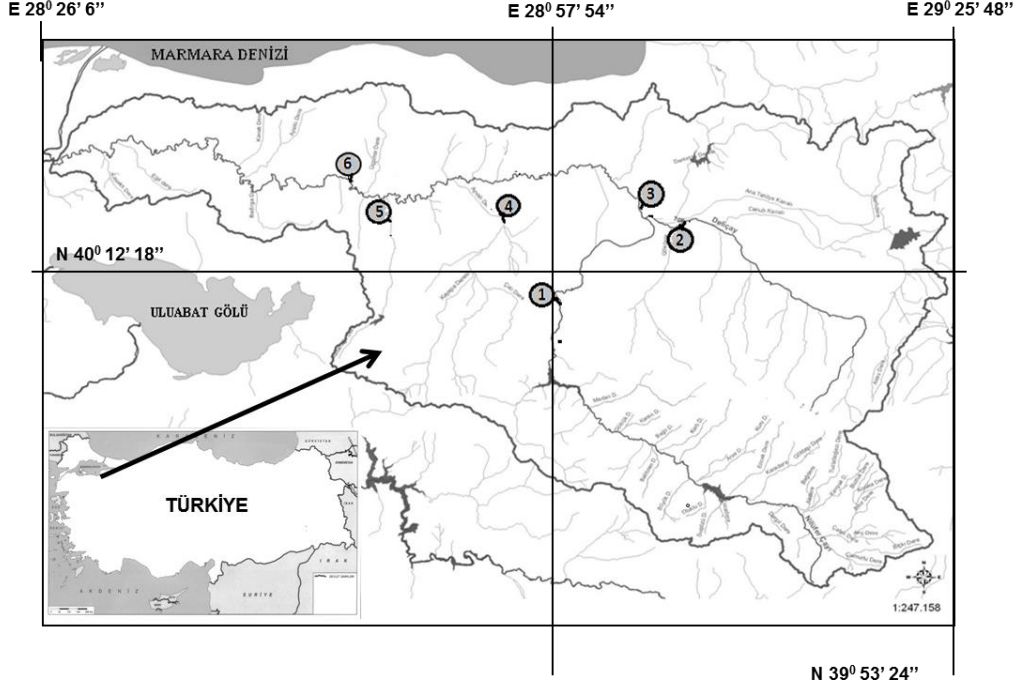
2.2. Su Örneklerinin Hazırlanması ve Ekstraksiyonu

Alınan 2L'lik su örneği 2 cm çap ve 40 cm yüksekliğindeki reçine kolonundan süzlmüştür. Süzme işlemi sonrasında reçineler, içerisinde 100 mL Diklorometan/ Petroleteri (DCM/PE) (v/v:1/1) karışımı bulunan cam şişelere alınmıştır. Reçine örneklerine 1'er mL verim standardı eklenmiş ve ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edildikten sonra cam mikro elyaf filtreden süzlmüştür. Reçinelere 40 mL DCM/PE (v/v:1/1) eklenerek ekstraksiyon işlemi 2. kez tekrarlanmıştır (Cindoruk ve ark. 2012; Esen 2006)..

2.3. Örneklerin Yoğunlaştırılması

Döner buharlaştırıcı ile solvent değişimi yapılarak örnekler Hekzan (HEX) içine alınmıştır. DCM/PE çözenleri 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 örnek şişesine aktarılmıştır. Döner buharlaştırıcıdan çıkan örneğin hacmi,

yavaş bir azot gazı akımı ile 2 mL'ye kadar azaltılmıştır. Bir sonraki aşamaya kadar örnekler derin dondurucuda muhafaza edilmiştir.



Şekil 1:
Nilüfer Çayı Örnekleme Noktaları

2.4. Temizleme ve Fraksiyonlarına Ayırma

Azot gazıyla hacimleri 2 mL'ye düşürülen örnekler temizleme kolonundan geçirilmiştir. Temizleme kolonunda kullanılan kimyasallar aktive ve deaktive edilmiş olup kolonda aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla cam yünü, 3 g Silisik Asit, 2 g Alümina ve 3 g Sodyum Sülfat (Na_2SO_4) kullanılmıştır. Temizleme kolonu önce 20 mL DCM ardından 20 mL PE ile yıkanarak olası kirliliklere karşı temizlenmiştir. Ardından 2 mL'lik örnek kolona boşaltılmıştır. Örnek süzüldükten sonra 25 mL PE kolona ilave edilerek PCB fraksiyonu ayrılmıştır. Daha sonra, kolona 25 mL DCM eklenmiş ve kolon altına konulan yeni şişede PAH fraksiyonu toplanmıştır (Karaca 2013; Odabaşı ve ark. 2015; Bozlaker ve ark. 2008).

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

Bu çalışmada, ABD Çevre Koruma Ajansı (EPA) tarafından belirlenen öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 12 PAH bileşiğinin konsantrasyonlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu PAH'lar sırasıyla fenantren (Phe), antrasen (Ant), florenten, (Fl), piren (Pyr), benzo[a]antrasen (BaA), krisen (Chr), benzo[b]florenten (BbF), benzo[k]florenten (BkF), benzo[a]piren (BaP), indeno[1,2,3-c,d]piren (InP), dibenzo[a,h]antrasen (DahA) ve benzo[g,h,i]-perilen (BghiP)'dir.

PAH bileşiklerinin 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. GC-MS'teki çalışma koşulları Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. GC çalışma koşulları

Gaz Kromatografi	Agilent 6890 N
Kolon	
Taşıyıcı Gaz	Helyum, 1,5 mL/dak
Enjeksiyon Modu	SİM
Enjektör Sıcaklığı	280 °C
Enjeksiyon Hacmi	1 µL
Temizleme Süresi	1 dakika
Sıcaklık Programı	Başlangıç fırın sıcaklığı 50 °C'de 1 dakika bekletilir, 25 °C/dak artış ile 200 °C'ye yükseltilir, 8 °C/dak artış ile 300 °C'ye yükseltilir.
Kütle Seçici Dedektör (MSD): Agilent 5973 inert MSD model kütle seçicili dedektör	
İyonizasyon Modu	Electron Impact (EI)
Dedeksiyon Modu	Selected Ion Monitoring (SIM)

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 µg/mL) kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri 0,99 mertebesindedir. Cihazın performansı 24 saatte bir orta konsantrasyondaki kalibrasyon standardının analizlenmesiyle kontrol edilmiştir.

2.6. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

Örnek sayısının %10'u kadar şahit örnek hazırlanarak laboratuvar çalışmaları sırasında oluşabilecek kirlenmenin mertebesi belirlenmiştir. 5 g NaSO₄ içeren amber renkli şişenin ağzı açık tutulup beş dakika bekletilerek şahit örnekleri hazırlanmıştır. Toplam 3 adet şahit örnek hazırlanmıştır. GC-MS'te ölçülen PAH konsantrasyonları şahitlerin ortalaması ile kıyaslanmış ve ortalamadan küçük olan PAH konsantrasyonları hesaplamalara dahil edilmemiştir. Şahit örneklerine 20 mL DCM/PE (v/v:1/1) ilave edilip Salihoğlu ve ark. (2010)'daki yöntemle göre ekstrakte edilmiştir. Ekstraktlar, 3 g Na₂SO₄ içeren kolondan geçirilerek içerisindeki su giderilmiştir. Bu aşamadan sonra su ekstraktlarına uygulanan tüm işlemler (solvent değişimi, hacim azaltma, fraksiyonlarına ayırma) şahit ekstraktlarına da uygulanmıştır.

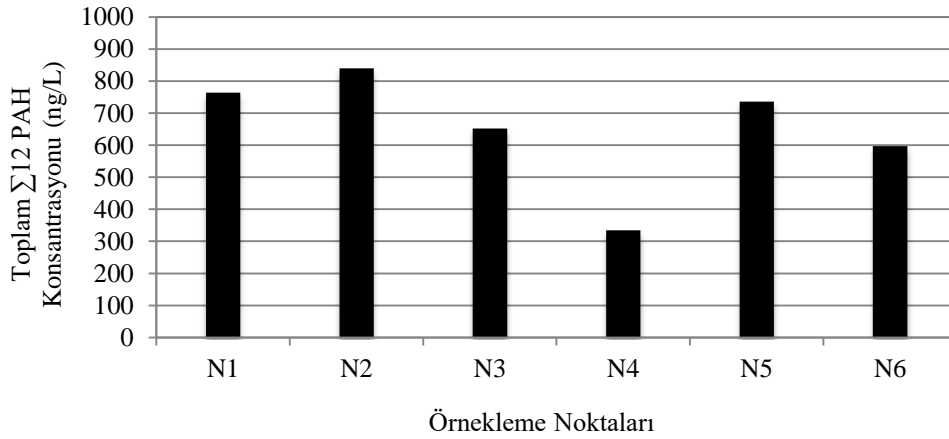
Şahitlerde ölçülen PAH miktarının ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile tespit limiti (LOD) değeri bulunmuştur (LOD=Şahit ort.+3std.sapma). Tüm örneklerde PAH türlerine ait miktarlar belirlendikten sonra bu değerler LOD değeri ile kıyaslanmıştır. LOD'den küçük çıkan PAH değerleri hesaplamalara katılmamıştır. LOD değeri, Phe, Ant, Fl, Pyr ve BaA türleri için sırasıyla 0,072; 0,046; 0,012; 0,008; 0,002 'dir. Hedeflenen diğer türler için ise LOD değeri cihaz ölçme sınır değerinin altındadır. Şişeler, cam kolonlar vb. tüm sarf malzemeler bulaşmayı önlemek için her kullanım sonrasında su ile yıkandıktan sonra DCM ile bir kere çalkalanmıştır (Karaca, 2013; Esen, 2006). Ekstraksiyon süresi sonunda örnekler teflon kapaklı amber renkli şişelere konarak derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Örneklerin ekstraksiyon, yoğunlaştırma, temizleme ve fraksiyonlarına ayırma işlemleri sırasında meydana gelebilecek kayıplarını hesaplamak için verim standardı kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminden önce tüm örnekler naftalen-d8, asenaften-d10, fenantren-d10, krizen-d12 ve perilen-d12'den oluşan surrogate standardı (Dr. Ehrenstorfer) ilave edilmiştir. Her bir verim standardı belli PAH türlerini düzeltmek için kullanılmaktadır. Verim standardındaki türe göre verimleri hesaplanan PAH bileşikleri; 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. Geri kazanım değerlerinin ortalama±standart sapmaları Phe-d10 için %85±18, krizen d-12 için %120±8 ve perilen-d12 için %105±6'dır. Hacim düzeltmesi yapmak amacıyla her örneğe 4'er ng/mL Pyrene d-10 hacim düzeltme standardı ilave edilmiştir. Hacim düzeltme işlemiyle örnek hacimlerinin minimum hatayla belirlenmesini sağlamıştır (Karaca, 2013). GC-MS'te ölçülen PAH konsantrasyonları verim ve hacim standardına göre düzeltilmiştir.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. PAH Konsantrasyonlarının Bölgesel Değişimi

Nilüfer Çayı'ndaki \sum_{12} PAH konsantrasyonunun bölgesel değişimi Şekil 2'de görüldüğü gibidir. Yüzeysel su örneklerindeki toplam \sum_{12} türe ait PAH konsantrasyonlarının 334-840 ng/L aralığında değişim gösterdiği tespit edilmiştir.



N1: Gümüştepe

N2: Doğu Atıksu Arıtma Tesisi Deşarjı Sonrası

N3: Buttım Panayır Karışımı Sonrası

N4: Ayvalı Deresi Batı Arıtma Karışımı Sonrası

N5: Hasanağa Deresi

N6: Hasanağa Nilüfer Çayı Karışımı Sonrası

Şekil 2:

Nilüfer Çayı yüzeysel su örneklerindeki \sum_{12} PAH konsantrasyonları

\sum_{12} PAH konsantrasyonunun doğu atıksu arıtma tesisinin atıksularının birleşmesinden kaynaklanan yoğun kirlilik sebebiyle N2 bölgesinde en yüksek seviyede olduğu (840 ng/L) tespit edilmiştir. PAH konsantrasyonlarının yüksek olduğu bir diğer bölgenin Gümüştepe (N1) piknik alanı olduğu görülmüş olup bu noktada \sum_{12} PAH konsantrasyonu 764 ng/L olarak ölçülmüştür. Fiziksel özellikleri itibariyle örnekleme noktaları arasında en temiz görünüme sahip olan bu bölgede konsantrasyonların yüksek çıkması dikkati çekmiştir. Gümüştepe mevkinde rekreasyon amaçlı ziyaretlerin yoğunluğundan ötürü, trafiğin artmasına ve mangal kömürünün tüketimine bağlı olarak \sum_{12} PAH konsantrasyonunun bu seviyeye ulaştığı tahmin edilmektedir (Ünlü ve ark., 2010; Karakaş ve ark. 2004). Nitekim, Karaca ve Taşdemir (2014) bir önceki yıl aynı dönemde Nilüfer Çayı sediment örneklerinde PAH kirliliğinin Gümüştepe'deki örnekleme noktasında en yüksek seviyeye (1190 ng/g katı madde) ulaştığını tespit etmiştir.

Mansap noktası olan N6'da \sum_{12} PAH konsantrasyonunun daha yüksek seviyelerde olması beklenirken gerçek durum beklenenin tersi olmuş ve \sum_{12} PAH miktarı 600 ng/L'yi aşmamıştır. Örnekleme sırasında N6 bölgesindeki su akış hızının oldukça yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Bu bölgede, yatak genişliği ve su derinliği diğer bölgelere nazaran oldukça fazladır. Geniş su yüzey alanı ve su akış hızına bağlı olarak oluşan türbülans sebebiyle sudan havaya PAH taşınımının diğer bölgelere nazaran fazla olması muhtemeldir. Nitekim, bu bölgedeki (N6) PAH miktarı, yatak genişliğinin ve su akış hızının nispeten düşük olduğu bölgelere (N2, N5) nazaran daha azdır.

N2 örnekleme noktasında en yüksek \sum_{12} PAH konsantrasyon değeri elde edilmiştir (840 ng/L). N2 örnekleme noktasının trafiğin oldukça yoğun olduğu bir bölgede yer alması ve bu bölgenin atıksu deşarjından kaynaklanan kirliliği de barındırması nedeniyle en yüksek PAH kirliliğine sahip olduğu düşünülmektedir. Egzostan atmosfere salınan PAH'ların kısa mesafede çökelerek toprağa ve suya karışmış olması söz konusudur. Benzer şekilde, atmosfer, su ve toprak gibi alıcı ortamlarda PAH kirliliğinin yüksek çıkmasında trafiğin önemli bir etkisi olduğu çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konulmuştur (Wang ve ark. 2014; Taşdemir ve Esen, 2007; Esen, 2006; Karakaş ve ark., 2004). Esen ve ark. (2008) tarafından Bursa'da yapılan çalışmada trafik yoğunluğuna bağlı olarak atmosferdeki PAH miktarının arttığı görülmüştür (Esen ve ark., 2008). Bunun yanında, N2 noktasında, endüstriyel kaynaklı herhangi bir kaçak deşarj da PAH miktarında beklenmedik bir artışa neden olmuş olabilir.

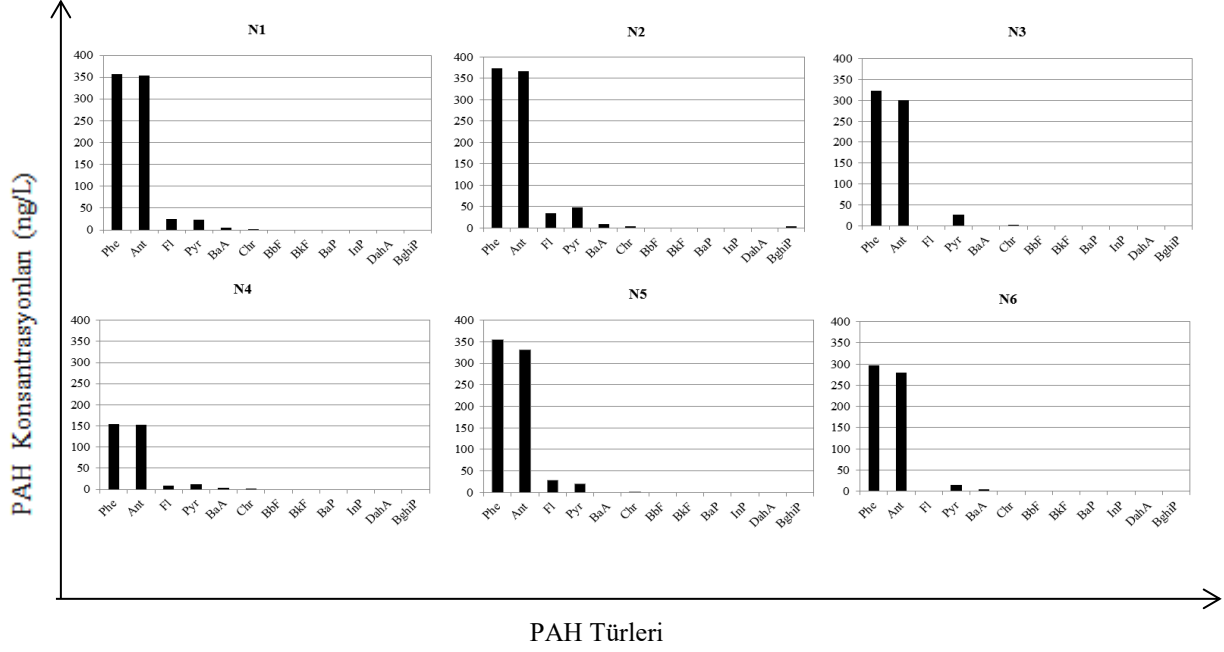
Çeşitli ülkelerde, farklı özellikteki alıcı su ortamlarında PAH kirliliğinin tespitine yönelik çalışmalar yapılmış olup ölçülen PAH konsantrasyonları Tablo 2'deki gibidir. Çalışılan PAH türleri incelendiğinde, EPA tarafından önceliklendirilen 16 PAH bileşiği üzerinde yoğunlaşıldığı görülmektedir. Nilüfer Çayı yüzeysel su örneklerindeki \sum_{12} PAH konsantrasyonunun bölgesel değişim aralığının 334-840 ng/L olduğu tespit edilmiştir. Nilüfer Çayı'ndaki toplam PAH miktarı farklı ülkelerde yer alan nehirlerdeki değerlerle kıyaslandığında konsantrasyonların yüksek seviyede olmadığı ifade edilebilir.

Tablo 2. Alıcı su ortamlarındaki toplam PAH konsantrasyonları

Bölge	PAH Tür Sayısı	Konsantrasyon (ng/L)		Referans
		Aralık	Ortalama	
Gao-Ping Nehri, Tayvan	16	10-9400	430	Doong ve Lin (2004)
Jiulong Nehri Halici, Çin	16	6900-27000	17050	Maskaoui ve ark. (2002)
Hangzhou Nehri, Çin	10	989-9663	3717	Chen ve ark. (2004)
Tianjing Nehri, Çin	16	45,8-1272	174	Shi ve ark. (2005)
Seine Nehri ve Halici, Fransa	11	4-36	20	Fernandes ve ark. (1997)
Daliao Nehri, Çin	18	946-13448	6471	Guo ve ark. (2007)
Yellow Nehir, Çin	16	548-2598	1326	Zhao ve ark. (2015)
Liaohe Nehri, Çin	16	111-2931	1521	Bai ve ark. (2014)
Jialing Nehri, Çin	16	811-1585	1198	Xu ve ark. (2012)
Danube Nehri, Macaristan	17	35-288	161	Nagy ve ark. (2014)
Tripui Nehri, Brezilya	16	2960	2960	Bruma ve Netto (2009)
İzmit Körfezi, Türkiye	13	170-13385	2000	Karakoç ve ark. (2004)
İzmit Körfezi, Türkiye	16	128-3656	1097	Karakoç ve ark. (2002)

3.2. PAH'ların Tür Dağılımı

Altı örnekleme noktasındaki PAH'ların tür dağılımı Şekil 3'teki gibidir.



- N1: Gümüştepe
 N2: Doğu Atıksu Arıtma Tesisi Deşarjı Sonrası
 N3: Buttım Panayır Karışımı Sonrası
 N4: Ayvalı Deresi Batı Arıtma Karışımı Sonrası
 N5: Hasanağa Deresi
 N6: Hasanağa Nilüfer Çayı Karışımı Sonrası

Şekil 3:

Nilüfer Çayı yüzeysel su örneklerindeki PAH konsantrasyonlarının tür dağılımı

Tüm örnekleme noktalarında yalnız 3-4 halkalı türlerin (3 Halkalılar:Phe, Ant; 4 Halkalılar:Fl, Pyr, BaA, Chr) bulunduğu tespit edilmiştir. Örneklerde 5-6 halkalı ağır PAH türlerine (5 Halkalılar: BbF, BkF, BaP, DahA; 6 Halkalılar: InP, BghiP) rastlanmamıştır. Benzer şekilde, Karaca ve Taşdemir (2014) tarafından yapılan çalışmada Nilüfer Çayı'ndaki sediment örneklerinde de 3-4 halkalı PAH türlerinin baskın türler olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Nilüfer Çayı'nın su ve sedimentinde PAH profilinin benzerlik gösterdiğini ortaya koymaktadır. Araştırmacılar, su ve sediment ortamlarındaki (göl, körfez, nehir vb.) PAH tür dağılımlarının farklılık gösterdiğini ortaya koymuştur (Readman ve ark., 1987; Khim ve ark., 1999; Kannan ve ark., 2001; Doong ve Lin, 2004; Karakoç ve ark. 2004). Su ortamına giriş yapan PAH bileşiklerinden hafif olanların bir kısmının buharlaşma ve foto-parçalanma yoluyla ortamdaki uzaklaştığı bilinmektedir (Guo ve ark., 2007). Dolayısıyla alıcı ortama PAH girişinin üzerinden belli bir süre geçtikten sonra ağır PAH türlerinin ortamda baskın olması beklenir (Shi ve ark., 2005). Ancak, ortama sürekli kirlilik girişi söz konusuysa bu durumda suda hafif PAH türleri baskın olabilir (Zhao ve ark., 2015; Shi ve ark., 2005). Zhao ve ark. (2015) tarafından yapılan çalışmada, Çin'de yer alan Yellow nehrindeki yüzeysel su örneklerinde 2-3 halkalı PAH türlerinin baskın olduğu ortaya konmuştur. Sunulan çalışmada, 3 ve 4 halkalı PAH'ların hakim türler olması Nilüfer Çayı'na sürekli deşarjın olduğunu göstermektedir (Karaca ve Taşdemir, 2014). Nilüfer Çayı'nın civardaki mevcut kirlenici kaynaklar gözönünde bulundurulduğunda bu durum daha açık bir şekilde ortaya çıkmaktadır.

Altı örnekleme noktasındaki PAH konsantrasyonlarının ortalamalarına göre sudaki tür dağılımları incelendiğinde 3 halkalı bileşiklerin toplam PAH miktarının %93'ünü, 4 halkalı türlerin %7'sini oluşturduğu tespit edilmiştir. Maksimum konsantrasyonların ölçüldüğü N2 örnekleme noktasında 3 ve 4 halkalı PAH türlerinin dağılımı sırasıyla %88 ve %12'dir. En düşük PAH konsantrasyonlarının ölçüldüğü N4 noktasında ise bu değerler sırasıyla %92 ve %8 olarak hesaplanmıştır.

3.3. PAH'ların Kompozisyonu

Moleküler tanımlama oranları, PAH'ların kaynaklarını belirlemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. Spesifik PAH bileşiklerinin birbirine ya da toplam değerlere oranları değerlendirilerek PAH kaynakları hakkında fikir sahibi olunabilir (Salihoğlu ve ark., 2010; Doong ve Lin, 2004; Yunker ve ark., 2002). Kullanımı ve değerlendirmesi için gereken hesapların, modelleme hesaplamaları ile karşılaştırıldığında oldukça basit oluşu bu değerlerin bir avantajı olarak sayılabilir. Literatürdeki çalışmalar sonucunda elde edilen moleküler tanımlama oranları Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Moleküler tanımlama oranları

Oran	Değer:	Kaynak	Referans
Phe/Ant	<10	Pirolitik	Baumard ve ark. 1998
	>10	Petrojenik	
Fl / (Fl + Pyr)	<0.4	Petrojenik	Doong ve Lin, 2004
	0.4-0.5	Sıvı yakıtlar	
	>0.5	Kömür vb.	
Ant/(Ant + Phe)	<0.1	Petrojenik	Yunker ve ark., 2002
	>0.1	Pirolitik	
BaA/(BaA + Chr)	>0.35	Pirolitik	Yunker ve ark., 2002
	<0.2	Petrojenik	
Chr/BaA	<1	Pirolitik	Doong ve Lin 2004
	>1	Petrojenik	
Inp/ (Inp + BghiP)	<0.2	Petrojenik	Yunker ve ark., 2002
	0.2-0.5	Petrokimya	
	> 0.5	Pirolitik	

Sunulan çalışmada yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların su örneklerinde bulunmamasından ötürü BaA/(BaA+Chr), Chr/BaA ve Inp/(Inp+BghiP) oranları değerlendirmeye alınmamıştır. Tüm bölgelerde Phe/Ant oranının 10'dan küçük ve Fl/(Fl+Pyr) oranının 0,5'ten büyük (N6 ile N3 bölgeleri hariç) olduğu görülmüştür. Her iki oran Nilüfer Çayı'nın esas olarak pirolitik kaynaklar tarafından kirlendiğini göstermektedir. Ayrıca, Ant/(Ant+Phe) oranı da 0,1'den büyük çıkarak bu sonucu doğrulamıştır.

4. DEĞERLENDİRME

Kirlilik yükü yüksek olan alıcı su ortamlarında sudaki kirlenici tür ve miktarlarının ortaya konması kirlilik seviyesinin tespiti ve ıslah çalışmalarının planlanması açısından büyük önem arz etmektedir. Nilüfer Çayı'ndaki PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişiminin belirlenmesi ve olası kaynakların ortaya konması amacıyla yapılan bu çalışmada öne çıkan sonuçlar aşağıdaki gibi özetlenebilir:

- \sum_{12} PAH konsantrasyonu doğu atıksu arıtma tesisinin atıksularının birleşmesinden kaynaklanan yoğun kirlilik sebebiyle N2 bölgesinde en yüksek (840 ng/L) seviyededir.
- Gümüştepe mevkinde (N1) rekreasyon amaçlı ziyaretlerin yüzeysel sudaki PAH kirliliğinin nispeten yüksek (764 ng/L) çıkmasına sebep olduğu görülmüştür.
- Yerel kirlenici kaynakların (kentsel ve endüstriyel atıksu deşarjı, trafik yoğunluğu vb.), su akış hızı ve yatak genişliğinin alıcı su ortamlarındaki PAH konsantrasyonlarında bölgesel farklılıklar oluşmasına neden olduğu ortaya konmuştur.
- Nilüfer Çayı'ndaki \sum_{12} PAH konsantrasyonları diğer ülkelerdeki nehir, körfez sahil gibi alıcı su ortamlarındaki PAH kirlilik seviyesiyle kıyaslandığında kirlenmenin risk teşkil edecek boyutlarda olmadığı tespit edilmiştir.
- 3 halkalı bileşiklerin (Phe+Ant) miktarı toplam PAH miktarının ortalama %93'ünü oluşturmaktadır. Örneklerde 5-6 halkalı ağır PAH türlerine rastlanmamıştır. 3 halkalı PAH'ların hakim türler olması Nilüfer Çayı'na sürekli taze kirlilik girişi (deşarjı) ile ilişkilendirilmiştir.
- Moleküler tanımlama oranları değerlendirildiğinde Nilüfer Çayı'ndaki PAH kirliliğinde pirolitik kaynakların etkisi ön plana çıkmıştır.

Nilüfer Çayı üzerinde, şehre içme suyu temin etmek amacıyla Doğancı Barajı inşa edilmiştir. Ayrıca daha yüksekte Karaisalı civarında Nilüfer Barajı bulunmaktadır. Nilüfer Çayı'nın temiz hali barajlara gelmektedir. Ancak, barajın mansabında yani şehir içindeki farklı noktalarında meydana gelen kirlilik deşarjları Nilüfer Çayı'nda içme suyu temini açısından bir risk teşkil etmemektedir. Ülkemizdeki yasal mevzuatta içme sularında, toprakta vb. ortamlarda müsaade edilen PAH sınır değerleri bulunmakla beraber alıcı su ortamları için herhangi bir sınır değer mevcut değildir. Diğer dünya ülkelerinde yer alan yüzeysel su ortamlarındaki PAH konsantrasyonları ile kıyaslandığında, Nilüfer Çayı'ndaki PAH kirliliğinin körfez ve haliçlerdeki nazaranda oldukça düşük olduğu görülmüştür (Fernandes ve ark., 1997; Gustafson ve Dickhut, 1997). Ayrıca nehir, sahil vb. ortamlarda yapılan ölçüm sonuçlarıyla kıyaslandığında da PAH kirliliği çok yüksek seviyede değildir (Zhao ve ark., 2015; Xu ve ark., 2012; Guo ve ark., 2007). Ancak örnekleme çalışması esnasında, şehrin içinde yer alan bölgelerde suyun çok kirli olduğu gözlemlenmiş ve daha önce farklı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da sudaki farklı kirlenicilerin miktarının endişe verici düzeylerde olduğu ortaya konmuştur (Üstün, 2011; Karaer ve Küçükballı 2006; Dere ve ark. 2006). Bu nedenle PAH'lar açısından olmasa da diğer kirleniciler açısından N1 örnekleme noktası dışındaki bölgelerden sulama suyunun temininde bile temkinli davranılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Nilüfer Çayı'nda kirliliğin (PAH ve diğer kirleniciler açısından) azaltılması için alınabilecek en önemli tedbir kaçak ve kontrolsüz atıksu deşarjlarının önlenmesidir. Bunun yanı sıra Gümüştepe gibi rekreasyon bölgelerinde mangal kömürlerinin kullanımı ve kullanım sonrasında Nilüfer Çayı'na (piknik alanının ortasından geçmekte olan su) dökülmesinin sudaki PAH kirliliğinin temel sebebi olduğu düşünülmektedir. Aksi takdirde henüz hiçbir deşarjın olmadığı ve trafik gibi faktörlerin etkisinden de uzakta yer alan bu bölgede diğer bölgelerdeki kadar yüksek konsantrasyonların tespit edilmesi olası değildir. Halkın bu konuda bilinçlendirilmesi ile Gümüştepe bölgesindeki PAH kirliliğinin azaltılması mümkün olacaktır.

5. TEŞEKKÜR

BUSKİ'den Erdinç Karaaslan'a değerli katkıları ve örnek alma sürecindeki destekleri için çok teşekkür ederiz. Ayrıca, örnek alma dönemindeki özverili çalışmaları için Cem Akyıldız ile Metin Mengüç'e ve deneysel çalışmalardaki katkılarından dolayı Emel Yıldırım'a teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

1. Bai, C.Y., Meng, W., Xu, J., Zhang, Y. Guo, C., Lv, J., Wan, J. (2014) Occurrence, distribution, environmental risk assessment and source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water and sediments of the Liaohe river basin, *Bulletin Environmental Contamination Toxicology*, 93, 744–751, doi:10.1007/s00128-014-1390-7
2. Baumard P., Budzinski H., Garrigues P., Sorbe J.C., Burgeot T. and Bellocq J. (1998) Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in various marine organisms in relation to those in sediments and to trophic level, *Marine Pollution Bulletin*, 36, 951-960, doi:10.1016/S0025-326x(98)00088-5
3. Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., Odabasi, M. (2008) Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, 153,1093-1102, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.064
4. Brum, D.M., Netto, A.D.P. (2009) Polycyclic aromatic hydrocarbons in Tripuí River, Ouro Preto, MG, Brazil, *Journal of Hazardous Materials* 165, 447–453, doi:10.1016/j.jhazmat.2008.10.015
5. Chen B., Xuan X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y., Yang, K., Shen, X. and Lou, B. (2004) Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China, *Water Research*, 38, 3558-3568, doi:10.1016/j.watres.2004.05.013
6. Cindoruk S.S., Birgül A., Esen F., Taşdemir Y. (2012) Bursa'da yarıkırsal bir bölge'de poliklorlu bifeniller, organoklorlu pestisitler ve polisiklik aromatik hidrokarbonların toplam çökeltme akılarının belirlenmesi, *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, 1,10–18
7. Dere, Ş., Dalkıran, N., Karacaoğlu, D., Elmacı, A., Dülger, B. ve Şentürk, E. (2006) Relationships among epipellic diatom taxa, bacterial abundances and water quality in a highly polluted stream catchment, Bursa-Turkey. *Environmental Monitoring and Assessment*, 112, 1-22, doi:10.1007/s10661-006-0213-7
8. Devlet Su İşleri (DSİ) Faaliyet Raporu, 2010.
9. Doong R. and Lin Y. (2004) Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surface sediment and water from Gao-Ping River, Traiwan, *Water Research*, 38, 1733-1744, doi:10.1016/j.watres.2003.12.042
10. Esen, F. (2006) Bursa Atmosferindeki PAH'ların Gaz/Partikül Konsantrasyon Dağılımları ve Kuru Çökeltme Miktarları, Doktora Tezi, Dnişman: Prof. Dr. Yücel Taşdemir, Fen Bilimleri Enstitüsü, Uludağ Üniversitesi
11. Esen F., Tasdemir 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*,88,243–255, doi:10.1016/j.atmosres.2007.11. 022

12. Fernandes, M. B., Sicre, M. A., Boireau, A. and Tronczynski, J. (1997) Polyaromatic hydrocarbon (PAH) distributions in the Seine River and its estuary, *Marine Pollution Bulletin*, 34, 857-867, doi:10.1016/S0025-326x(97)00063-5
13. Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M. and Rooney, T. (2001) Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters, *Atmospheric Environment*, 35, 6245-6258, doi:10.1016/S1352-2310(01)00456-3
14. 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 Daliao River watershed, China, *Chemosphere*, 68, 93-104, doi:10.1016/j.chemosphere.2006.12.072
15. Gustafson, K. E. and Dickhut, R. M. (1997) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in Southern Chesapeake Bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 452-461, doi:10.1897/1551-5028(1997)016<0452:Dopahi>2.3.Co;2
16. Haynes, D. and 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, doi:10.1016/S0025-326x(00)00134-X
17. IARC, PAH As Occupational Carcinogens, In: A. Bjørseth, G. Becker, Editors, 1986. PAH Work Atmosphere Occurrence And Determination, CRC Press, Boca Raton, 1986, 1-13.
18. 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, doi:10.1897/1551-5028(2001)020<1878:Pnbdpd>2.0.Co;2
19. Karaca G. (2013) Arıtma Çamurları ve Nilüfer Çayı Sedimentindeki Poliaromatik Hidrokarbon (PAH) Seviyelerinin Belirlenmesi ve Giderimlerinin Araştırılması, Danışman: Yücel Taşdemir, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
20. Karaca G. ve Taşdemir, Y. (2014) Temporal and spatial variations in PAH concentrations in the sediment from the Nilufer Creek in Bursa, Turkey, *Journal of Environmental Science and Health: Part A*, 49, 900-912, doi:10.1080/10934529.2014.894330
21. 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, doi:10.1007/s10661-006-5029-y
22. Karakaş D., Pekey B., Karakoç F.T., Tolun L., Morkoç E., Tüfekçi H., Yakupoğlu G., Yakan H. (2004) İzmit Körfezine Giren Kansorejenik, Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH): Kaynak ve Seviye tespiti, TÜBİTAK Proje No: YDABAG-101Y111.
23. Karakoç F.T., Tolun L., Henkelmann B., Klimm C., Okay O., Schramm K.W. (2002) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara sea: İzmit Bay, *Environmental Pollution*, 119, 383-397, doi:10.1016/S0269-7491(01)00341-4
24. Karakoç F.T., Tolun L., Tüfekçi V., Karakaş D., Morkoç E., Tüfekçi H., Karakoç F., Okay O., Olgun A. (2004) Deprem Sonrası İzmit Körfezinde Kirlilik Boyutunun Tespiti, Proje No: 101Y083.
25. 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, doi:10.1021/Es9904484
26. Lee S.C., Ho, K.F., Chan L.Y., Zielinska B., Chow J.C. (2001) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in urban atmosphere of Hong Kong, *Atmospheric Environment*, 35, 5949-5960, doi:10.1016/S1352-2310(01)00374-0
27. Li G., Xia X., Yang Z., Wang R., 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, doi:10.1016/j.envpol.2006.01.047
28. 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, doi:Pii S0269-7491(01)00208-1
29. Nagy, A.S., Szabo, J., Vass, I. (2014) Occurrence and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water and sediments of the Danube River and its tributaries, Hungary, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, 49, 1134-1141, doi:10.1080/10934529.2014.897155
30. Odabaşı, M., Falay, E.O., Tuna, G., Altıok, H., Kara, M., Dumanoglu, Y., Bayram, A., Tolunay, D., Elbir, T. (2015) Biomonitoring the spatial and historical variations of persistent organic pollutants (POPs) in an industrial region, *Environmental Science and Technology*, 49, 2105-2114, doi:10.1021/Es506316t
31. Readman J.W., Mantoura R.F.C., Rhead M.M. (1987) A record 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, doi:10.1016/0048-9697(87)90079-9
32. Salihoğlu K, Salihoğlu G., Tasdemir 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, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58: 523-534, doi:10.1007/s00244-009-9389-5
33. 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, doi:10.1016/j.envpol.2004.07.014
34. 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, 2513-2525, doi:Doi 10.1016/1352-2310(95)00474-2
35. Sprovieri M., Feo M.L., Prevedello L., Manta D.S., Sammartino S., Tamburrino S., Marsella E. (2007) Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (Southern Italy), *Chemosphere*, 67, 998-1009, doi:DOI 10.1016/j.chemosphere.2006.10.055
36. Taşdemir Y., Esen F. (2007) Urban air PAHs: concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site in Turkey, *Atmospheric Research*, 84, 1-12, doi:10.1016/j.atmres.2006.04.003
37. Trably E. ve Patureau D. (2006) Successful treatment of low PAH-contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors, *Environmental Science and Pollutant Research*, 13, 170-176, doi:10.1065/espr2005.06.263

38. TÜİK-Türkiye İstatistik Kurumu, <http://tuik.gov.tr>, Erişim Tarihi: 09.02.2015, Konu: *Temel İstatistikler*.
39. Ünlü S., Alpar B., Öztürk K., Vardar D. (2010) PAHs in the surficial sediments from Lake Iznik (Turkey):spatial distributions and sources, *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 85, 573-580, doi:10.1007/s00128-010-0134-6
40. Üstün G.E. (2011) The Assessment of heavy metal contamination in the waters of the Nilufer Stream in Bursa, *Ekoloji* 20 (81), 61-66, doi: 10.5053/ekoloji.2011.819
41. Wang X.T., Miao Y., Zhang Y., Li Y.C., Wu M.H., Yu G. (2014) Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk, *Environmental Pollution*, 184, 138-144, doi:10.1016/j.envpol.2013.08.029
42. Xu, X.Y., Jiang, Z.Y., Wang, J.H., Zhu, H., Dou, J.F., Narres, H.D., Hofmann, D., Klumpp, E. (2012) Distribution and characterizing sources of polycyclic aromatic hydrocarbons of surface water from Jialing River, *journal of Central South University of Technology*, 19(3), 850-854, doi:10.1007/s11771-012-1082-6
43. Yılmaz 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,
44. 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, doi:Pii S0146-6380(02)00002-5.
45. Zakaria M.P., Horinouchi A., Tsutsumi S., Takda 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, doi:10.1021/Es990950o
46. Zhao, X., Qiu, H.R., Zhao, Y.L., Shen, J.M., Chen, Z.L., Chen, J.X. (2015) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water from the upper reach of the Yellow River, Northwestern China, *Environmental Science and Pollution Research*, 22(9), 6950-6956, doi:10.1007/s11356-014-3846-z
47. Zhou J.L., Maskouki K. (2003) Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Daya Bay, China, *Environmental Pollution*, 121, 269-281, doi:Pii S0269-7491(02)00215-4, doi 10.1016/S0269-7491(02)00215-4