

Araştırma / Research

UV-A IŞINLARIYLA TOPRAKLARDAKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) GİDERİMİNDE TiO₂'İN FOTOKATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

Gizem EKER¹ (ORCID: 0000-0002-7175-2942)*

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Uludağ Üniversitesi Bursa, Türkiye

Geliş / Received: 10.11.2017
Kabul / Accepted: 20.03.2018

ÖZ

Toprak, poliaromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) için karasal çevredeki en önemli rezerv alanıdır. Toprağın PAH gibi hidrofobik organik kirleticilere ilgisi büyüktür ve bu kirleticiler için doğal bir alıcı ortam gibi davranır. Bu çalışmada, PAH bileşikleri ile kirlenmiş topraklardan ultraviyole (UV) ışın teknolojisiyle PAH bileşiklerinin giderimi araştırılmıştır. Bu kapsamda UV-A ışınları kullanılmış olup sıcaklığın ve TiO₂ kullanımının PAH'ların giderimine etkileri belirlenmiştir. Toprak örnekleri Bursa'da yer alan ve yoğun PAH kirliliğine maruz kaldığı bilinen bir çimento fabrikası yakınından alınmıştır. UVA uygulamasıyla topraktaki PAH miktarında %89'a varan oranda azalma sağlanmıştır. UVA-TiO₂ uygulamaları sonunda topraktaki PAH kirliliğinin tamamı giderilmiştir. Maksimum \sum_{12} PAH giderim verimi 18 °C'de %10 TiO₂ ilavesiyle (%100 verim) 30 °C'de ise %1 TiO₂ ilavesiyle (%95 verim) elde edilmiştir. 30 °C'de TiO₂ dozunun %1'in üzerine çıkmasının foto-parçalanma sürecine önemli bir katkısının olmadığı tespit edilmiştir. Giderim uygulamalarında sıcaklığın yükselmesiyle daha fazla PAH ortamdan uzaklaştırılmış olup, buharlaşma ve reaksiyon hızlarındaki olası artışın buna sebep olduğu kanısına varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Toprak, Ultraviyole-A, Sıcaklık, Titanyum dioksit

USING OF TiO₂ AS A PHOTOCATALYST DURING POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS (PAHs) REMOVAL FROM SOILS WITH UV-A LIGHT

ABSTRACT

Soil is the most important reserve area for the polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in the terrestrial environment. Soil has a great affinity to hydrophobic organic pollutants like PAHs and acts as a natural receiving environment for these pollutants. In this study, the removal of PAHs from soils with ultraviolet (UV) radiation technology was investigated. In this context, UV-A rays were used and the effects of temperature and TiO₂ use on the removal of PAHs were determined. Soil samples were taken from a cement factory (exposed to intense PAH pollution) located in Bursa. The amount of PAH in the soil was reduced by up to 89% by UV-A application. After the application of UVA-TiO₂, the contamination of PAH in the soil was completely eliminated. Maximum \sum_{12} PAH removal was obtained with 10% TiO₂ addition (100% removal) at 18 °C and 1% TiO₂ addition (95% removal) at 30 °C. It has been determined that at 30 °C, the TiO₂ dose above 1% has no significant contribution to the photo-degradation process. With the increase in temperature, more PAHs have been removed from the environment, and it has been concluded that the possible increase in evaporation and reaction rates caused this.

Keywords: Soil, Ultraviyole-A, Temperature, Titanium dioxide

*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 224 29 42116; e-mail / e-posta: gekeker@uludag.edu.tr

G. EKER

1. GİRİŞ

Nüfus yoğunluğu, hızlı kentleşme ve endüstriyel faaliyetlerdeki gelişmelere bağlı olarak çevredeki kalıcı organik kirleticilerin miktarlarında kayda değer artış görülmektedir. Örneğin, tarımsal faaliyetlerde pestisit kullanılmakta, transformatörler, kapasitörler başta olmak üzere birçok farklı alandaki uygulamalarda poliklorlu bifeniller (PCB'ler) karışımıza çıkmaktadır. Kömür, petrol gibi fosil yakıtların enerji üretimi için kullanımı ve çeşitli yanma süreçleri sonucunda CO₂, SO₂ gibi kirleticilerin yanı sıra bir eksik yanma ürünü olan poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların) atmosferdeki miktarları artmaktadır. PAH bileşikleri her ne kadar sera etkisi olan bir kirletici değilse de canlı yaşamı ve ekolojik denge üzerindeki olumsuz etkileri azımsanmayacak derece çoktur. PAH'lar, organik maddelerin eksik yanmasıyla, güç ve ısı üretimi, yangın, taşıt egzozları gibi doğal veya antropojenik kaynaklardan çevreye salınmaktadır [1,2]. PAH'ların taşınımları ve birikimleri sonucu çevrede yapmış oldukları tahribat çözülmesi gereken önemli çevresel sorunlardan biri haline gelmiştir. Yarı uçucu organik bileşik (YUOB) grubunda yer alan başlıca kirleticilerden olan PAH'ların küresel ölçekte, farklı çevresel ortamlardaki yüksek konsantrasyonları ve olumsuz sağlık etkileri kamuoyunun ve bilim dünyasının endişelerini artırmış ve PAH kirliliği konusuyla ilgili araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Doğada 100'ün üzerinde PAH bileşiği mevcuttur [3]. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US-EPA) tarafından bunların 16 tanesi öncelikli kirleticiler arasında sayılmıştır [4]. Havadan solunma, içme suyu, yiyecekler ve PAH içeren ürünlerin deri ile temas etmesi bu kimyasalların insan vücuduna alınma yollarının başlıcalarıdır [3]. PAH'lar, vücudun yağ içeren bütün dokularına giren bileşikler olup bir kısmı mutajenik, bir kısmı da kanserojenik özellik göstermektedir. Uluslararası kanser araştırma örgütüne göre, molekül ağırlığı büyük olan PAH'lar daha kanserojeniktir [5]. EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 16 PAH bileşiğinden 7 tanesi kanserojen türler olarak sınıflandırılmıştır [5]. PAH'ların farklı kaynaklardaki konsantrasyonlarını, hava, su, toprak gibi çevresel ortamlardaki dağılımlarını, ortama bağlanmalarını ve çevresel akıbetlerini belirlemek sağlık-risk değerlendirmesi yapabilmek açısından önemlidir.

Toprak kalitesi, bitki, hayvan ve insan hayatı açısından önem taşıyan bir unsurdur. Toprağın kirlenmesi yaşayan birçok canlı organizmayı etkilemekte ve besin zincirinin son halkası olan insanları da tehdit etmektedir. Bu nedenle toprak kirliliğinin kontrol altına alınması gerekir. Toprağın PAH gibi hidrofobik organik kirleticilere ilgisi büyüktür ve bu kirleticiler için doğal bir alıcı ortam gibi davranır. Endüstriyel bölgelerde, antropojenik kaynaklı yanma aktiviteleri ve atmosferik çökelmeler topraktaki PAH kirliliğinin önemli bir kaynağını oluşturmaktadır [6-8]. Yerleşim bölgelerinde ise ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımı bölge topraklarındaki PAH konsantrasyonlarının her geçen gün yükselmesinin başlıca nedenidir. PAH kirliliği, toprak yapısı (organik madde içeriği vb), bitki türleri, bitki yüzey alanları, çevresel şartlar (rüzgar yönü ve şiddeti, sıcaklık) gibi etkilere bağlı olarak değişiklik göstermektedir [9].

Topraktaki PAH'ların gideriminde biyolojik parçalama [10], fitoremediasyon, fotoparçalama [11], elektromediasyon [12] gibi farklı yöntemlerin kullanımına yönelik çeşitli çalışmalar yer almaktadır. Güneş ışığı varlığında gerçekleşen fotoparçalama ekolojik düzen içinde doğal yolla gerçekleşen başlıca PAH giderim yöntemlerinden biridir. Çok sayıda araştırmacı, toprak, bitki örtüsü ve kar taneleri üzerinde biriken PAH'ların güneş ışınları varlığında fotoparçalanma yoluyla giderimini araştırmıştır [13-15]. Fotoparçalanma yoluyla PAH giderimi, bu bileşiklerin kararlı yapılarının bozulması esasına dayanır. Yapılan araştırmalar sonucunda, solar radyasyonun PAH'ların parçalanmasında kısmen etkili olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra, solar radyasyondan daha güçlü bir ışık kaynağı olan morötesi (UV) ışınların PAH'ların gideriminde kullanılabildiği çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur [16-17]. Kısa dalga boylu UV ışınları PAH'lardaki benzen halkasını parçalayabilecek kadar yüksek bir enerjiye sahiptir [11,18]. Sunulan çalışma, PAH kirliliğinin UV teknolojisiyle giderimi konusunda ülkemizde yapılan sınırlı sayıda araştırma çalışmalarından biridir. Bu çalışma kapsamında, ilk olarak Bursa'nın endüstriyel bir bölgesinde PAH kaynaklı toprak kirliliği seviyesi tespit edilmiş sonraki aşamada ise laboratuvar ölçekli düzenekte topraktaki PAH'ların UV uygulamalarıyla giderimi araştırılmıştır. Topraktan giderilen PAH'ların halka dağılımı belirlenmiş, titanyum dioksitin (TiO₂) fotokatalizör olarak kullanılabilirliği araştırılmış ve sıcaklığın PAH giderim verimine etkisi ortaya konulmuştur. Deneysel çalışmalarda, EPA öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 12 PAH türü ölçülmüştür.

UV-A IŞINLARIYLA TOPRAKLARDAKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) GİDERİMİNDE TiO₂'İN FOTOKATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Toprak Örneği Alma ve Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında, Bursa'da faaliyet gösteren bir çimento fabrikası yakınındaki yüzey topraklarında biriken PAH miktarlarının tespit edilmesi ve giderim olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır. Örnekleme çalışması 2015 yılının mart ayında yapılmıştır. Toprak örneği, 10 m²'lik bir alan içerisindeki 0-5 cm derinlikteki yüzeyel toprakların beş farklı noktasından alınan örneklerin karıştırılması ile elde edilmiştir. Laboratuvara getirilen örnek, paslanmaz çelikten yapılan spatula ile 10 dakika karıştırılarak homojen hale getirilmiş ve deneylerde kullanılmak üzere +4°C'de muhafaza edilmiştir. Örnekleme sırasında toprak sıcaklığı ölçülmüştür. Toprak örneğinin pH'ı 2 g toprağa 5 mL saf su ilave edilip (1/2.5) (Standart Metot, 4500-H+) 5 dakika karıştırıldıktan sonra Metler Toledo Marka pH metre ile tespit edilmiştir. Ayrıca, 105°C'de 24 saat bekletilerek katı madde (KM) değeri belirlenmiştir. Toplam organik karbon (TOK) ölçümü standart metoda göre (Metod 5310B) yapılmış ve bunun için SSM-5000 Shimadzu TOC Analizatörü (TOC-V CPN) kullanılmıştır. Topraktaki PAH konsantrasyonları gaz kromatografisi-kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile analiz edilmiştir. Toprağın karakterizasyonu ile ilgili detaylı bilgiler Tablo 1'deki gibidir.

Tablo 1. Toprak karakterizasyonu

Örnekleme Noktası	Toprak Sıcaklığı (°C)	Katı Madde (%)	TOK (%)	∑ ₁₂ PAH (ng/g KM)	pH
Çimento fabrikası yakını	16	88	2.7	4382	10

2.2. PAH Giderim Uygulamaları

PAH giderim uygulamaları iki farklı sıcaklıkta (18°C, 30°C), eş zamanlı olarak iki düzenekte gerçekleştirilmiştir. Düzeneklerden biri düşük sıcaklıkta diğer ise yüksek sıcaklıkta çalıştırılmıştır. Sıcaklık ayarı termostat açılıp kapatılarak yapılmıştır. İlk olarak, petri kaplarına serilen toprak örnekleri, UV-A lambaları açılarak düzeneklerde (18 °C, 30 °C) 24 saat bekletilmiştir. Bir sonraki deney grubunda, TiO₂ toprağa eklendikten sonra belirtilen sıcaklıklarda UV-A uygulamaları gerçekleştirilmiştir. UV-TiO₂ çalışmalarında, kuru toprak miktarının ağırlıkça %1, %10 ve %20'si kadar TiO₂ toprağa dozlanmıştır. Deneysel çalışmalarda kullanılan TiO₂'in (Degussa P25) yüzey alanı ≈50 m²/g'dir.

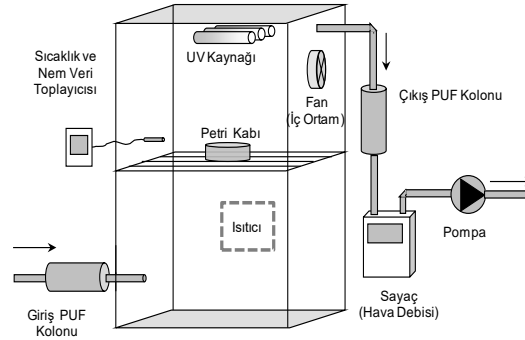
UV uygulamaları: Cam spatula ile 5 dakika karıştırılarak homojen hale getirilen nemli topraktan 10 g alınarak 8 cm çaplı cam Petri kabına metal bir kaşık aracılığıyla üzerine bastırılmadan serilmiştir.

UV-TiO₂ uygulamaları: Nemli topraktan 10 g alınarak cam bir kabın içine konulmuştur. Belirlenen dozda TiO₂ toprağa ilave edilip 3-5 dakika boyunca karıştırılıp homojenize edildikten sonra 8 cm çaplı Petri kabına metal kaşık yardımıyla üzerine bastırılmadan serilmiştir. PAH giderim uygulaması sonunda toprak örnekleri düzenekten çıkarılmış ve PAH ön analiz işlemlerinden geçirilerek GC-MS'te PAH ölçümleri yapılmıştır.

2.3. UV Düzeneginin Özellikleri

PAH giderim çalışmaları için tasarlanan düzenek Şekil 1'deki gibidir. Düzenek, UV ışınlarının ve sıcaklığın PAH bileşikleri üzerine etkilerini belirlemek amacıyla tasarlanmış ve paslanmaz çelikten imal edilmiştir. PAH ile girişimi önlemek için organik içeriği olmayan malzemeler kullanılmıştır. Düzenek boyutları 45x30x55 (en x boy x yükseklik) cm'dir. İç ortam havasını homojenize etmek amacıyla sağ yan yüzeye metal fan yerleştirilmiştir. Düzenek girişine konulan poliüretan köpük (PUF) kolonları ile içeriye alınan hava PAH bileşiklerinden tamamen arındırılmıştır. Düzenekte, örneklerin cam petri kaplarına serilip yerleştirileceği ızgara şeklinde bir raf mevcuttur. Raf ile UV kaynağı arasındaki mesafe 18 cm'dir. Toplam 24 W gücünde 3 adet 315 nm UV-A lamba 2'şer cm aralıkla düzenegün tavanına monte edilmiştir. Düzenek içindeki nem ve sıcaklık takibi Hobo-S-Thb M002 marka sensör ile yapılmış ve veriler H21-002 Hobo micro station logger'da toplanmıştır.

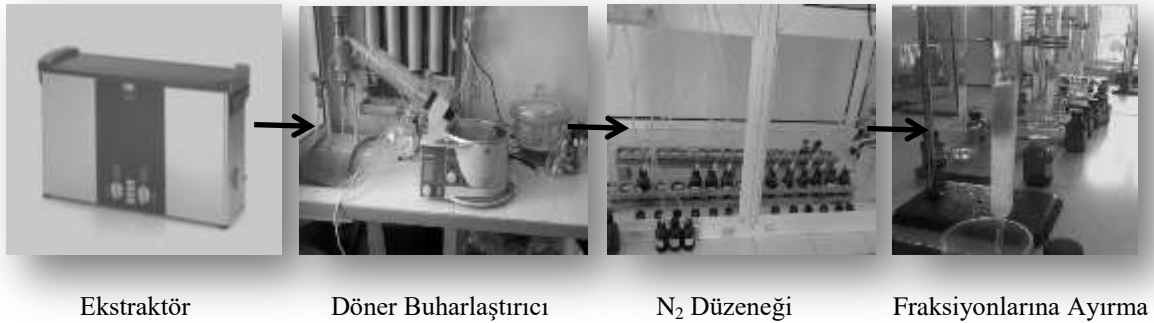
G. EKER



Şekil 1. PAH giderim çalışmalarında kullanılan düzenek

2.4. Toprak Örneklerinin Ekstraksiyonu ve Diğer Ön işlemler

Örnekleme bölgesinden alınarak laboratuara getirilen toprak örneğinden 10 g tartılarak amber renkli cam şişeye konulmuş ve hacimce 1/1 oranında diklorometan/petroleler'inden (DCM/PE) oluşan 35 mL'lik solvent karışımı örneğe ilave edilmiştir. Düzenekten çıkarılan toprağa da aynı işlem uygulanmıştır. Örnekler orbital çalkalayıcıda yaklaşık 6 saat muamele edildikten sonra Elma S80H elmasonic marka ultrasonik banyoda 30 dakika ekstrakte edilmiştir (2 kez). Döner buharlaştırıcı ile solvent değişimi yapılarak örnekler Hegzan (HEX) içine alınmıştır. Sonrasında hacim, yavaş bir azot gazı akımı ile 2 mL'ye düşürülmüştür. Örnek, aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla cam yünü, 3 g deaktive silisik asit, 2 g deaktive alümina ve 1 cm yüksekliğinde Na₂SO₄ bulunan cam kolondan geçirilmiştir. Temizleme kolonu önce 20 mL DCM ardından 20 mL PE ile yıkanarak olası kirliliklere karşı temizlenmiştir. Ardından 2 mL'lik örnek kolona boşaltılmıştır. Örnek süzöldükten 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. PAH örneklerinin hacmi azot düzeneğine yerleştirilerek 3 aşamada gerçekleşen hacim azaltma işlemi ile 1 mL'ye indirilmiştir. Ön işlemlerde kullanılan cihazlar ve ekipmanlar Şekil 2'de gösterilmiştir. Ön analizle ilgili tüm detaylar Karaca [19] tarafından yapılan çalışmadaki gibidir.



Şekil 2. PAH ön analiz aşamalarında kullanılan cihaz ve ekipmanlar

2.5. Kalite Kontrol/Kalite Güvenilirliği ve GC-MS Analizi

Şahitler hazırlanarak örnek alımı ve sonrasındaki süreçte örneklerimizde herhangi bir kirlenme olup olmadığı tespit edilmiştir. 5 g Na₂SO₄ kullanılarak hazırlanan şahit örneklerin sayısı toplam örnek sayısının %10'u kadardır. Şahitlerin ortalamasına 3 standart sapma eklenerek her bir PAH türü için belirlenme sınırları (LOD) tespit edilmiştir [20,21]. Şişeler, cam kolonlar vb. tüm sarf malzemeler bulaşmayı önlemek için her kullanım sonrasında su ile yıkandıktan sonra DCM ile bir kere çalkalanmıştır.

Ekstraksiyondan önce örnekler naftalen-d8, asenaften-d10, fenantren-d10, krizen-d12 ve perilen-d12 içeren Standard Mix A (Dr. Ehrenstorfer) PAH verim standardı eklemiştir. Çalışma kapsamında EPA tarafından önceliklendirilen 16 PAH türüne ait konstrasyonların ölçülmesi hedeflenmiştir. Ancak ilk 4 türe (naftalen, asenaften, asenaften, floren) ait veriler verim değerinin %10'un altında çıkması sebebiyle kullanılmamıştır. Diğer türlere ait ortalama verim değerleri %30-120 arasında değişim göstermiştir. PAH'ların miktarları Agilent

UV-A IŞINLARIYLA TOPRAKLARDAKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) GİDERİMİNDE TiO₂'İN FOTOKATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

7890 Model GC- Agilent 5975C inert XL mass selective with triple axis detector (MSD) ile tayin edilmiştir. PAH analizinden önce, cihazın verdiği sonuçların lineerliğini tanımlayabilmek için yedi konsantrasyon değerine göre (0.01, 0.1, 0.5, 1.25, 2.5, 5, ve 10 µg/mL) kalibre edilmiştir. Cihazın performansı 24 saatte bir midpoint kalibrasyon standardının analizlenmesiyle kontrol edilmiştir. 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 2'de verilmiştir.

Tablo 2. GC çalışma koşulları

Gaz Kromatografisi	Agilent 7890 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 5975C inert MSD model kütle seçicili dedektör	
İyonizasyon Modu	Electron Impact (EI)
Dedeksiyon Modu	Selected Ion Monitoring (SIM)

Cihazdan çıkan PAH miktarı integrasyon işlemiyle düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g katı madde (KM) biriminde verilmiştir. Çalışma kapsamında, EPA tarafından belirlenen öncelikli kirleticiler listesinde yer alan 12 PAH türü rapor edilmiş olup bu türler sırasıyla; fenantren (Phe), Antrasen (Ant), Floranten (Fl), Piren (Pyr), Benzo(a)antrasen (BaA), Krisen (Chr), Benzo(b)floranten (BbF), Benzo(k)floranten (BkF), Benzo(a)piren (BaP), Indeno(1,2,3-cd)piren (IcdP), Dibenz(a,h) antrasen (DahA), Benzo(g,h,i)perilen (BghiP)'dir. Her bir PAH giderim uygulaması sonunda toprakta kalan PAH konsantrasyonları ve toprakta başlangıçtaki PAH konsantrasyonu dikkate alınarak %PAH giderim verimleri hesaplanmıştır. %PAH giderim verimlerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik aşağıdaki gibidir:

$$\% \text{PAH Giderim Verimi} = \frac{\text{Giriş PAH}_{\text{toprak}} (\text{ng/g KM}) - \text{Kalan PAH}_{\text{toprak}} (\text{ng/g KM})}{\text{Giriş PAH}_{\text{toprak}} (\text{ng/g KM})} \cdot 100$$

- %PAH Giderim Verimi : 24 saatlik PAH giderim uygulaması sonundaki PAH giderim verimi
 Giriş PAH_{toprak} (ng/g KM) : PAH giderim uygulaması öncesinde topraktaki PAH konsantrasyonu
 Kalan PAH_{toprak} (ng/g KM) : PAH giderim uygulaması sonunda toprakta kalan PAH konsantrasyonu

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

PAH giderim uygulamaları öncesinde toprakta ölçülen PAH konsantrasyonları Tablo 3'teki gibi olup \sum_{12} PAH türü için 4381 ng/g KM düzeyinde kirlilik tespit edilmiştir. Literatürdeki çalışmalar, çimento fabrikalarına yakın bölgelerde atmosferdeki ve topraktaki PAH kirliliğinin ve PAH'lara maruz kalma riskinin oldukça yüksek olduğunu göstermiştir [10,22,23]. Bu duruma, çimento üretimi sırasında gerçekleştirilen yüksek sıcaklıktaki yakma faaliyetlerinin sebep olduğu ifade edilebilir. Dünyada birçok ülke toprağında PAH konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır [24-26]. Sunulan çalışmada ölçülen PAH konsantrasyonları literatür verileriyle karşılaştırıldığında İngiltere, Çin ve Meksika'da [24-26] ölçülen değerler kadar yüksek olmadığı bununla birlikte Kore, Sırbistan ve İsviçre [27-29] gibi ülkelerdeki sonuçlardan ise yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu veriler ışığında, kirlilik azaltım çalışmalarına öncelik verilmesinin yerinde bir yaklaşım olacağı düşünülmektedir.

G. EKER

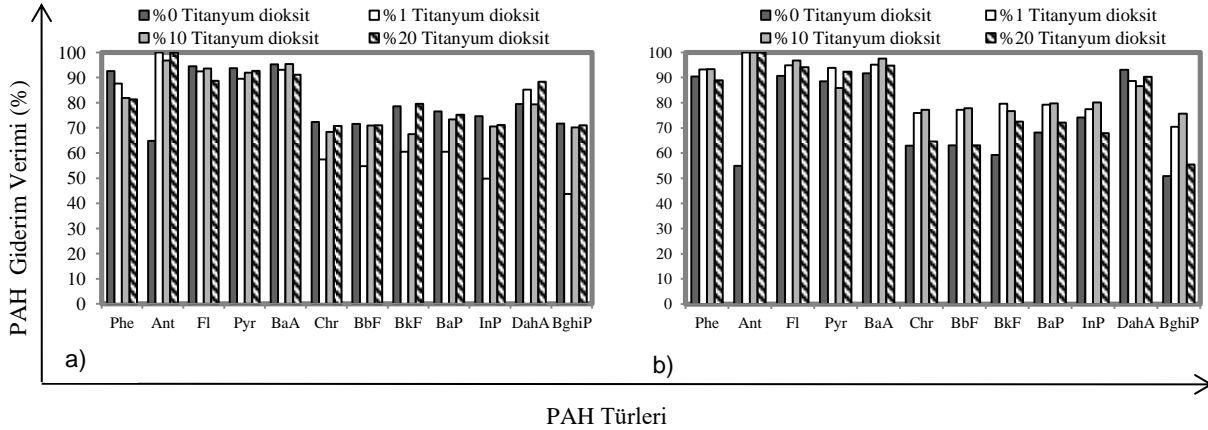
Tablo 3. Topraktaki PAH konsantrasyonları

PAH Türü	Phe	Ant	Fl	Pyr	BaA	Chr	BbF	BkF	BaP	InP	DahA	BghiP
Konsantrasyon (ng/g KM)	687	166	1303	374	1659	36	43	36	22	15	5	35

3.1. Tür Bazında PAH Giderim Verimleri ve Giderilen PAH'ların Halka Dağılımları

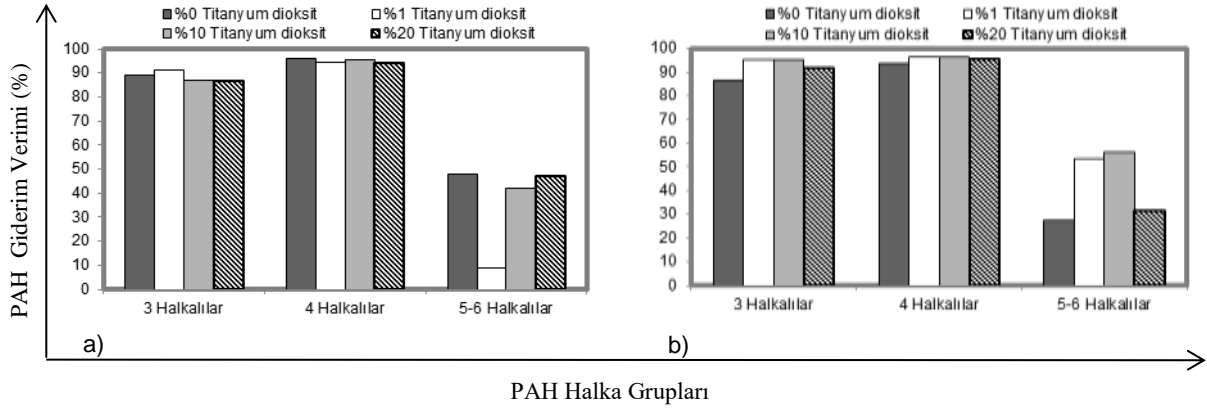
UV-TiO₂ uygulamaları sonunda PAH türleri için giderim verimleri Şekil 3'teki gibidir. UVA uygulamalarında 12 PAH türünün her birinde belli oranlarda azalma sağlandığı ve TiO₂ kullanımıyla tür bazında PAH giderim verimlerinin genel olarak artma eğiliminde olduğu tespit edilmiştir. Bununla birlikte, toprak örneklerine TiO₂ ilave edilmesiyle bazı PAH türlerinin (Chr, BbF, BkF vb.) giderim verimlerinde TiO₂ içermeyen örneklerdekine nazaran daha düşük giderim verimlerinin elde edildiği de görülmüştür. TiO₂ içeren örneklerde türlere ait giderim verimleri %45-%100 arasında değişim göstermiştir. TiO₂ içermeyen örneklerde ise giderim verimi tür bazında %55-90 arasındadır. En düşük giderim (%45), %1'lik TiO₂ dozu ile BghiP türü için elde edilirken, en yüksek giderim (%100) %1'lik TiO₂ dozu ile Ant türü için elde edilmiştir.

TiO₂, ışınla uyarıldığı zaman valans bandındaki bir elektron iletkenlik bandına çıkar ve negatif yüklü elektronlar (e⁻) ile pozitif yüklü hücreler (h⁺) çifti oluşur [30]. TiO₂'in pozitif hücresi su moleküllerini parçalayarak hidrojen gazı ve hidrosil (OH[•]) radikaline dönüştürür. Buna ilave olarak iletkenlik bandındaki elektron O₂ ile reaksiyona girerek süperoksit anyonik radikalini (O₂^{•-}) oluşturur [30]. Reaksiyona girme isteği oldukça yüksek olan bu radikaller organik maddelerin parçalanmasında etkin rol oynar. Sunulan çalışmada kullanılan toprağın nem içeriği %12'dir. Topraktaki su moleküllerinin, TiO₂'in pozitif hücresi tarafından oksitlenip OH[•] radikalini oluşturduğu düşünülmektedir. Ayrıca toprak yüzeyinde atmosferden adsorblanan O₂ ile ortamdaki elektronlar arasındaki reaksiyonlarla O₂^{•-} radikali oluşmuş olabilir [31,32]. Seçici olmayan ve reaksiyona girme isteği fazla olan bu radikallerin topraktaki diğer organik bileşiklerle beraber PAH bileşiklerini de parçalamış olması mümkündür.

**Şekil 3.** UV-A uygulamalarında titanyum dioksitin PAH giderimine etkisi a) 18 °C b) 30 °C

UVA-TiO₂ uygulamalarında, TiO₂ kullanımının 3-4 halkalı PAH türlerinin giderimine 5-6 halkalılardakinden daha fazla katkı koyduğu görülmüştür (Şekil 4). Benzer şekilde, UV uygulamaları sırasında da hafif türler daha etkin bir şekilde giderilmiştir. Bu türlerin (Phe ile Chr arasındaki türler) yüksek buhar basınçlarına bağlı olarak, ağır türlerden daha fazla buharlaşma eğiliminde olduğu ve giderim verimlerinin yüksek çıkmasında bu durumun etkili olduğu tahmin edilmektedir [13,33]. Bazı araştırmacılar ise UV uygulamalarında ağır PAH türlerinin hafif türlerden daha fazla giderildiğini bulgulamıştır [11,18]. Bu durumu ağır türlerin UV ışınlarını daha kolay absorbe etmesiyle ilişkilendirmişlerdir. Sunulan çalışma sonuçları ve literatür verileri incelendiğinde, çalışılan matrisin yapısına/özelliklerine bağlı olarak giderilen PAH halka dağılımlarının değişebileceği görülmektedir [11,18,32].

UV-A IŞINLARIYLA TOPRAKLARDAKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) GİDERİMİNDE TiO₂'İN FOTOKATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

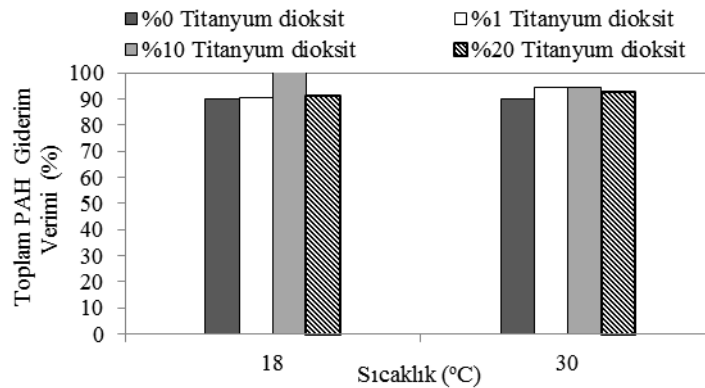


Şekil 4. UV-TiO₂ uygulamalarında PAH halka gruplarının giderimi a) 18°C b) 30°C

3.2. Sıcaklığın ve TiO₂ Dozunun Toplam PAH Giderimine Etkisi

Şekil 5'te UVA-TiO₂ uygulamalarında sıcaklığın Σ_{12} PAH giderimine etkisi gösterilmiştir. TiO₂ içeren örneklerde sıcaklığın 30 °C'ye çıkmasıyla PAH giderim verimleri azda olsa artmıştır. Benzer şekilde, Karaca ve Taşdemir [34], Zhang ve ark. [35] ve Nadal ve ark. [36] tarafından yapılan UV-TiO₂ çalışmalarında, sıcaklık artışıyla daha fazla PAH gideriminin sağlandığı tespit edilmiştir. 18°C'deki UVA-TiO₂ uygulamalarında, %0, %1, %10 ve %20 TiO₂ içeren örneklerde Σ_{12} PAH türü için giderim verimleri sırasıyla %89, %91, %92 ve %91 iken 30°C'de bu değerler %90, %95, %95 ve %93'tür. Sıcaklıktaki 12°C'lik artışla reaksiyonların hızlanmasına bağlı olarak PAH giderim verimlerinin bir miktar arttığı tahmin edilmektedir [37]. Ayrıca, yüksek sıcaklıkta PAH'ların buharlaşarak havaya geçmiş olması da mümkündür.

UV-A ve UVA-TiO₂ uygulamalarında elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, toprağa TiO₂ ilavesiyle Σ_{12} PAH giderim verimlerinde %5-%10 arasında değişen oranlarda artış olduğu ve toplam giderim veriminin 18°C'deki uygulamada (%10 TiO₂) %100'e kadar çıktığı görülmüştür. 30 °C'de elde edilen maksimum Σ_{12} PAH giderim verimi ise %1 TiO₂ ilavesiyle elde edilmiş olup %95'tir. 30 °C'de TiO₂ dozunun %1'in üzerine çıkmasının foto-parçalanma sürecine bir katkısının olmadığı tespit edilmiştir. Hatta, doz artışıyla PAH giderim verimlerinde bir miktar düşüş olmuştur. Literatürden bilindiği üzere, ortamdaki TiO₂ miktarı belli oranları aştığında UV ışınlarının saçılmasına ve ışığın reaksiyon ortamı tarafından absorpsiyonunun azalmasına sebep olmakta ve PAH giderim verimlerini düşürebilmektedir [11,32,38]. Bu veriler ışığında çalışılan toprak örneği için %1 uygun dozdur. TiO₂ kullanımıyla kütle artışı olacağı da dikkate alındığında PAH giderim uygulamalarında %1'den daha fazla TiO₂ ilavesine gerek olmadığı söylenebilir. UV uygulamalarında, organik bileşiklerin parçalanması için gerekli katalizör yüzey alanının sağlanması önemli bir husustur [11]. Toprak örnekleriyle yapılan çalışmalarda, %0,5 TiO₂ kullanımıyla PAH ve %1 TiO₂ ile pestisit oldukça yüksek oranlarda giderilebilmiştir [31,39]. Sunulan çalışmada ağırlıkça %1 TiO₂ kullanımıyla, parçalanma için gerekli yüzey alanının sağlandığı düşünülmektedir.



Şekil 5. Sıcaklığın Σ_{12} PAH giderimine etkisi

G. EKER

4. SONUÇLAR

Toprak gibi katı matrislerde YUOB'lerin giderimini sağlamak için çeşitli alternatif yöntemler bulunmaktadır. Bu uygulamalarda, PAH gibi YUOB'lerin uçuculuk özelliklerine bağlı olarak havaya geçme isteklerinin yüksek olduğu göz önünde bulundurulmalı ve giderim çalışmaları kirleticilerin taşınımı yönünden de değerlendirilmelidir. Sunulan çalışmada, sıcaklığın ve foto-katalizör kullanımının endüstriyel bölge topraklarındaki PAH'ların giderim sürecine etkileri incelenmiştir.

- TiO₂ kullanılmaksızın gerçekleştirilen UV-A uygulamalarında kayda değer (%85) PAH giderim verimleri elde edilmiş olup, fotoparçalama prosesinin toprakta PAH'ların gideriminde oldukça etkili bir yöntem olduğu görülmüştür.
- UV-A ve UVA-TiO₂ uygulamalarında elde edilen sonuçlar kıyaslandığında, toprağa TiO₂ ilavesiyle toplam PAH gideriminde %5-%10 arasında değişen oranlarda artış tespit edilmiş ve 18 °C'de %10 TiO₂ içeren örneklerde %100 \sum_{12} PAH giderimi sağlanmıştır. TiO₂'nin ışınla uyarılmasını takiben oluşturduğu radikaller aracılığıyla PAH giderim sürecine katkı koyduğu kanaatine varılmıştır.
- PAH giderim verimlerinde %1-10'dan yüksek dozda TiO₂ ilave edildiğinde PAH gideriminde yükseliş olmamış hatta bir miktar düşüş gözlemlenmiştir. Ortamdaki fazla TiO₂'nin UV ışınlarının saçılmasına ve ışığın reaksiyon ortamı tarafından absorpsiyonunun azalmasına sebep olmuş olması mümkündür.
- TiO₂ içeren örneklerde sıcaklığın 18 °C'den 30 °C'ye çıkmasıyla PAH giderim verimleri %2-5 düzeyinde artmıştır.
- UVA-TiO₂ uygulamalarında, TiO₂ kullanımının 3-4 halkalı PAH türlerinin giderimine 5-6 halkalılarıdakinden daha fazla katkı koyduğu görülmüştür. Çalışma sonuçları, TiO₂ kullanımının ve dozunun farklı PAH türleri üzerindeki etkilerinin farklı olabileceğini göstermiştir.
- İleride yapılacak çalışmalarda, UV-TiO₂ uygulamaları için optimum doz belirlenip oluşan ürünlerin toksisitesi de araştırılarak daha detaylı değerlendirmeler yapılmalıdır. Bu esnada, optimum çalışma sıcaklığı belirlenerek havaya geçen PAH miktarını minimum düzeyde tutmaya çalışmak uygun olacaktır.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 114Y833 nolu projesi tarafından desteklenmiştir. Melis HATİPOĞLU'na ve Betül Sena SAĞLAM'a laboratuvar aşamasındaki çalışmalarını için teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- [1] LATIMER, J.S. ZHENG, J., The Sources, Transport and Fate of PAHs in Marine Environment In: Douben PET (Ed.) PAHs: An Exotoxicological Perspective Wiley, Chichester, John Wiley & Sons Ltd., pp. 9- 33. New York, USA., 2003.
- [2] TELLI-KARAKOC, F., TOLUN, L., HENKELMANN, B., KLIMM, C., OKAY, O., SCHRAMM, K.W., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) distributions in the Bay of Marmara sea: Izmit Bay", Environmental Pollution, 119, 383-397, 2002.
- [3] ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). Atlanta (GA): Department of Health and Human Services, Public Health Service, USA, 1995[4] US Environmental Protection Agency (EPA), Compendium Method TO-13A, Cincinnati, OH, USA, 1999.
- [4] IARC, International Agency Research of Cancer, PAH as Occupational Carcinogens, in: Bjorseth, A., Becker, G. (Eds.), PAH Work Atmosphere Occurrence and Determination., CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
- [5] US Environmental Protection Agency (EPA), 2002. Polycyclic Organic Matter. US Environmental Protection Agency. Available from: <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/polycycl.html>.
- [6] SMITH, D.J.T., HARRISON, R.M., "Concentrations, Trends and Vehicle Source Profile of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in the U.K. Atmosphere", Atmospheric Environment, 30, 2513-2525, 1996.

UV-A IŞINLARIYLA TOPRAKLARDAKİ POLİAROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH'LARIN) GİDERİMİNDE TiO₂'İN FOTOKATALİZÖR OLARAK KULLANIMI

- [7] LEE, S.C., HO, K.F., CHAN, L.Y., ZIELINSKA, B., CHOW, J.C., “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Carbonyl Compounds in Urban Atmosphere of Hong Kong”, *Atmospheric Environment*, 35, 5949-5960, 2001.
- [8] GAGA, E.O., TUNCEL, S.G., “The Occurrence and Distribution of Trace Organic Compounds in Ankara Precipitation”, *Second International Symposium on Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales*, 426-431, İstanbul, Turkey, 2001.
- [9] OLESZCZUK, P., PRANAGAL, J., “Influence of Agricultural Land Use and Management on the Contents of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Selected Silty Soils”, *Water Air Soil Pollution*, 184, 195–205, 2007.
- [10] MOSCA, S., TORELLI, G., TRAMONTANA, G., GUERRIERO, E., ROTATORI, M., BIANCHINI, M., “Concentration of Organic Micropollutants in the Atmosphere of Trieste, Italy”, *Environmental Science and Pollution Research*, 19, 1927-1935, 2012.
- [11] ZHANG, L.H., LI, P.J., GONG, Z.Q., LI, X.M., “Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light”, *Journal of Hazardous Materials*, 158, 478-484, 2008.
- [12] LIMA, A.T., OTTOSEN, L.M., HEISTER, K., LOCH, J.P.G., “Assessing PAH Removal from Clayey Soil by Means of Electro-osmosis and Electrodialysis”, *Science of the Total Environment*, 435, 1-6, 2012.
- [13] WANG, D.G., CHEN, J.W., XU, Z., QIAO, X.L., HUANG, L.P. “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, 2005.
- [14] WILD, E., DENT, J., THOMAS, G.O., JONES, K.C. 2005. “Real-time Visualization and Quantification of PAH Photodegradation on and within Plant Leaves”, *Environmental Science and Technology*, 39, 268-273.
- [15] BURKS, G.A., HARMON, T.C., “Volatilization of Solid-phase Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Model Mixtures and Lampblack-contaminated Soils”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46, 944-949, 2001.
- [16] ZHANG, L.H., LI, P.J., GONG, Z.Q., ADEOLA, O., “Photochemical Behavior of Benzo[a]pyrene on Soil Surfaces under UV Light Irradiation”, *Journal of Environmental Science-China*, 18, 1226-1232, 2006.
- [17] WANG, Y., LIU, C.S., LI, F.B., LIU, C.P., LIANG, J.B., “Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pyrene by Iron Oxide in Solid Phase”, *Journal of Hazardous Materials*, 162, 716-723, 2009.
- [18] GUIEYSSE, B., VIKLUND, G., TOES, A.C., MATTIASSON, B., “Combined UV-Biological Degradation of PAHs”, *Chemosphere*, 55, 1493-1499, 2004.
- [19] KARACA, G., “Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentrations in Soils from Bursa, Turkey”, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 70, 406-417, 2016.
- [20] STEVENS, J., NORTHCOTT, G.L., STERN, G.A., TOMY, G.T., JONES, K.C., “PAHs, PCBs, PCNs, OCPs, Synthetic Musk, and Polychlorinated N-alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications”, *Environmental Science and Technology*, 37, 462-467, 2003.
- [21] TAŞDEMİR, Y., ODABAŞI, M., VARDAR, N., SOFUOĞLU, A., MURPHY, T.J., HOLSEN, T.M., “Dry Deposition Fluxes and Velocities of PCBs Associated with Particles”, *Atmospheric Environment*, 38, 2444-2456, 2004.
- [22] CHO, Y., KIM, G.B., CHO, Y.S., CHOI, M.S., RYU, S.H., CHOI, S.H., PARK, Y.K., CHOI, J.W., “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Exposure in Residents Living Near a Cement Factory with Kilns”, *International Archives of Occupational and Environmental Health*, 87, 889-896, 2014.
- [23] JIAO, W.T., LU, Y.L., WANG, T.Y., LI, J., HAN, J.Y., WANG, G., HU, W.Y., “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils Around Guanting Reservoir, Beijing, China”, *Chemical Ecology*, 25, 39-48, 2009.
- [24] VANE, C.H., KIM, A.W., BERIRO, D.J., CAVE, M.R., KNIGHTS, K., MOSS-HAYES, V., NATHANAIL, P.C. “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) and Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Urban Soils of Greater London, UK”, *Applied Geochemistry*, 51, 303-314, 2014.
- [25] YU, B.B., XIE, X.J., MA, L.Q., KAN, H., ZHOU, Q.X., “Source, Distribution and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Urban Street Dust from Tianjin, China”, *Environmental Science and Pollution Research*, 21, 2817-2825, 2014.
- [26] ORTIZ, R., VEGA, S., GUTIERREZ, R., GIBSON, R., SCETTINO, B., RAMIREZ, M.D., “Presence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Top Soils from Rural Terrains in Mexico City”, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88, 428-432, 2012.
- [27] CHOI, S.D., “Time Trends in the Levels and Patterns of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Pine Bark, Litter and Soil After A Forest Fire”, *Science of the Total Environment*, 470, 1441-1449, 2014.
- [28] STANKOVIC, D., KRSTIC, B., NIKOLIC, N., “Effect of Traffic on the Soil Contamination with Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs)”, *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, 22, 736-741, 2008.

G. EKER

- [29] BUCHELI, T.D., BLUM, F., DESAULES, A., GUSTAFSSON, O., Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Black Carbon, and Molecular Markers in Soils of Switzerland”, *Chemosphere*, 56, 1061-1076, 2004.
- [30] HOFFMAN, M.R., MARTIN, S.T., CHOI, W., BAHNEMANN, D.W., “Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis”, *Chemical Reviews*, 95, 69-96, 1995.
- [31] QUAN, X., ZHAO, X., CHEN, S., ZHAO, H., CHEN, J., ZHAO, Y., “Enhancement of p, p'-DDT Photodegradation on Soil Surfaces using TiO₂ Induced by UV-Light”, *Chemosphere*, 60, 266-273, 2005.
- [32] SALIHOGLU N.K., KARACA, G., SALIHOGLU, G., TASDEMIR, Y., “Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Municipal Sludge using UV light”, *Desalination and Water Treatment* 44, 324-333, 2012.
- [33] HUANG, Q., HONG, C.S., “Photocatalytic Degradation of PCBs in Soil-Water Systems Containing Surfactant”, *Chemosphere*, 41,871-879, 2000.
- [34] KARACA, G., TASDEMIR, Y., “Migration of PAHs in food industry sludge to the air during removal by UV and TiO₂”, *Science of the Total Environment*, 488, 358-363, 2014.
- [35] ZHANG, L., XU, C., CHEN, Z., LI, X., LI, P., “Photodegradation of Pyrene on Soil Surfaces under UV Light Irridation”, *Journal of Hazardous Materials*, 173, 168-172, 2010.
- [36] NADAL, M., WARGENT, J.J., JONES, K.C., PAUL, N.D., SCHUHMACHER, M., DOMINGO, J.L., “Influence of UV-B Radiation and Temperature on Photodegradation of PAHs: Preliminary Results.” *Journal of Atmospheric Chemistry*, 55, 241-252, 2006.
- [37] MARCH, J. *Advanced Organic Photochemistry, Reactions, Mechanisms and Structures*, Chapter 7: Photochemistry, John Wiley and Sons, 1992.
- [38] DONG, D.B., LI, P.J., LI, X.J., XU, C.B., GONG, D.W., ZHANG, Y.Q., ZHAO, Q., LI, P., “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, 2010.
- [39] HIGARASHI, M.M., JARDIM, F.W., “Remediation of Pesticide Contaminated Soil using TiO₂ Mediated by Solar Light”, *Catalysis Today*, 76, 201-207, 2002.