



Endüstriyel Topraklardaki PAH Kirliliğinin UVC Uygulamalarıyla Gideriminde Katkı Maddesi Kullanımının Etkileri

The Effects of the Use of Additives in the Removal of PAH Pollution from Industrial Soils with UVC Applications

Burcu Şengül¹ , Gizem Eker Şanlı^{2*} 

^{1,2} Bursa Uludağ Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bursa, TÜRKİYE
Sorumlu Yazar / Corresponding Author *: geker@uludag.edu.tr

Geliş Tarihi / Received: 02.03.2020

Kabul Tarihi / Accepted: 17.08.2020

Atıf şekli/ How to cite: ŞENGÜL B., EKER ŞANLI G. (2021). Endüstriyel Topraklardaki PAH Kirliliğinin UVC Uygulamalarıyla Gideriminde Katkı Maddesi Kullanımının Etkileri. DEUFMD, 23(68), 369-380.

Araştırma Makalesi/Research Article

DOI:10.21205/deufmd.2021236803

Öz

Bu çalışmada, Bursa'da bir çimento fabrikası yakınından alınan toprak örneklerindeki poliaromatik hidrokarbonların (PAH'ların), ultraviyole-C (UVC) ve ultraviyole-C/hidrojen peroksit (UVC-H₂O₂) uygulamaları ile giderilebilirliğinin ortaya konması amaçlanmıştır. Sırasıyla toprak kuru ağırlığının %0, %1, %10 ve %20'si kadar H₂O₂ örneğe ilave edilmiş ve UVC ile 24 saatlik PAH giderim uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Giderim süreci sonunda hem toprakta kalan PAH'lar belirlenerek giderim verimleri hesaplanmış hem de topraktan buharlaşarak iç ortam havasında biriken PAH'ların poliüretan köpük (PUF) kolonundan geçirilerek örneklenmesi sağlanmıştır. Ultrasonik yöntemle ekstrakte edilen örneklerde PAH ölçümleri, Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) cihazıyla yapılmıştır. 30 °C'de, UVC ışığının kullanımıyla toplam 12 PAH (\sum_{12} PAH) için giderim verimlerinde %9'luk artış tespit edilmiştir. UVC-H₂O₂ uygulamalarında \sum_{12} PAH giderim verimleri %0, %1, %10 ve %20 H₂O₂ içeren örnekler için sırasıyla %90, %70, %46 ve %71 olarak hesaplanmış ve H₂O₂'nin 30 °C'de PAH giderimi için etkin bir katkı maddesi olmadığı kanaatine varılmıştır. UVC-H₂O₂ uygulamaları sonrasında topraktan havaya geçen PAH'ların %70'inin 3 halkalılarından ve %3'ünün 4 halkalılarından oluştuğu tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fotoparçalanma, Halka Dağılımı, H₂O₂, PUF, Toprak

Abstract

The aim of this study is to removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil samples with ultraviolet-C (UVC) and ultraviolet-C/hydrogen peroxide (UVC-H₂O₂) applications. Soils were taken from an area near a cement factory in Bursa. H₂O₂ was added to the samples at the doses of 0%, 1%, 10% and 20% of dry soil weight and PAH removal applications were carried out during 24 hours. At the end of the removal process, the PAHs remaining in the soil were determined and the removal efficiencies were calculated. Besides, the PAHs accumulated in the indoor air by evaporating from the soil were sampled with polyurethane foam (PUF) column. The samples were extracted with ultrasonic method and PAHs were analyzed with the Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Total 12 PAH (\sum_{12} PAH) removal efficiency was increased by 9% with the use of UVC light at 30 °C. In UVC-H₂O₂ applications, \sum_{12} PAH removal efficiencies were calculated as

90%, 70%, 46% and 71% for samples containing 0%, 1%, 10% and 20% H₂O₂, respectively. It was concluded that H₂O₂ was not effective for PAH removal at 30 °C. After UVC-H₂O₂ applications, it was determined that 70% of evaporated PAHs consist of 3-ring PAHs and 3% consist of 4-ring PAH species.

Keywords: H₂O₂, Photodegradation, PUF, Ring Distribution, Soil

1. Giriş

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), 2-7 halkalı hidrokarbon bileşikleri olup, her türlü yanma prosesi sonucu atmosfere verilen ve 100 den fazla farklı türü içinde barındıran kimyasal bir gruptur. Birçok PAH bileşiği besin zinciri yoluyla insan vücuduna alındığında mutajenik ve/veya kanserojenik etki potansiyeline sahiptir [1]. Bu bileşikler hava, su toprak gibi tüm çevresel ortamlarda bulunurlar. Havada oluşup yağışlarla ve toz parçalarıyla çökerek suya ve toprağa geçerler. Topraktaki PAH'lar buharlaşma, fotoliz ve oksidasyon gibi abiyotik bozunma, biyobozunma ve bitkilerde birikme olaylarıyla uzaklaştırılırlar. Ayrıca yeraltı sularına sızarak akiferler vasıtasıyla farklı mesafelere taşınabilirler [2,3].

Toprak, PAH'lar için, karasal çevredeki en önemli rezerv alanıdır. Toprak, bu kirleticiler için doğal bir alıcı ortam gibi davranır [4]. PAH'lar, hidrofobik olup, suda düşük çözünürlüğe sahip olduklarından, toprak ve sedimentte bulunan organik maddelere bağlanma eğilimi gösterirler ve partikül madde üzerine adsorbe edilerek, birikirler [5,6]. PAH'ların halka sayıları ve dolayısıyla moleküler ağırlıkları arttıkça, sudaki çözünürlükleri ve uçuculukları azalmaktadır. Bu nedenle, toprakta parçalanmaları güçleşir, oksidasyon ve indirgenmeye karşı dirençleri artar [7,8].

PAH'lar topraklarda dirençli bir yapı gösteren oldukça kararlı kirleticilerdir ve diğer birçok organik kirletici maddelere kıyasla parçalanmaları zordur. PAH ile kirlenmiş toprakların ıslah ve iyileştirilmesinde, farklı fiziksel, kimyasal, termal ve biyolojik yöntemler kullanılmaktadır. Uygulanacak yöntemin seçimi, kirletici türü, kirlenmiş toprağın iyileştirme sonrası kullanımı, toprak türü ve özellikleri, ortamda girişim yapabilecek maddelerin varlığı ve maliyet gibi faktörlere bağlıdır [6].

Topraktaki PAH'ların gideriminde biyolojik parçalama, fitoremediasyon, fotoparçalama [9], elektroremediasyon [10] gibi yöntemlerin kullanımına yönelik çeşitli çalışmalar yer

almaktadır. Güneş ışığı varlığında gerçekleşen fotoparçalama ekolojik düzen içinde doğal yolla gerçekleşen başlıca PAH giderim yöntemlerinden biridir. Fotoparçalama yoluyla PAH giderimi, bu bileşiklerin kararlı yapılarının bozulması esasına dayanır. Morötesi (UV) ışınların PAH'ların gideriminde kullanılabildiği çeşitli araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur [11-13]. Kısa dalga boylu UV ışınları PAH'lardaki benzen halkasını parçalayabilecek kadar yüksek bir enerjiye sahiptir [9,14]. Fotoparçalama çalışmalarında çeşitli katkı maddeleri ve kimyasalların kullanımı ile yüksek oranda PAH giderimi sağlanabilmektedir. H₂O₂, hidroksil radikali (OH·) üreterek PAH giderim oranlarının artmasını sağlamaktadır [15,16].

H₂O₂, bilinen en güçlü oksitleyicilerden biridir ve temel olarak, ağartma prosesleri, kimyasal sentez, su ve atıksu arıtımı, içme sularından organik madde, mangan ve demir giderimi gibi oksidasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır [17]. H₂O₂'nin oksitleyici etkisi, moleküler haldeki oksidatif özelliklerinin doğrudan sonucu olmayıp, ondan türetilen güçlü oksidan türlerin aktivitesi sonucudur. H₂O₂, singlet oksijen, süperoksit radikali, OH· gibi güçlü oksidatif türlerin önemli bir kaynağıdır [18]. H₂O₂, için oksidasyon potansiyeli 1,78 V iken, oluşan OH'ın oksidasyon potansiyeli 2,80 V'tur [19]. H₂O₂ uygulamalarının, diğer toprak iyileştirme yöntemlerine göre, bazı avantaj ve dezavantajları mevcuttur. H₂O₂ oksidasyonunun nispeten hızlı olması, kirleticilerin zararsız ve doğal ürünlere dönüşümü ve topraktaki doğal demir oksit mineralleri ile reaksiyona girebilmesi avantajları arasında sayılabilir. pH kontrolü gerektirmesi, özellikle alkali topraklarda karbonatın radikal sönmüleme etkisi sebebi ile proses veriminin düşmesi ise dezavantajlarından [20].

H₂O₂, oksitleyici olarak tek başına kullanıldığında, yüksek dozlar ve yüksek temas süreleri gerekmektedir. UV/H₂O₂ prosesinde ise, sinerjistik bir etki meydana gelmekte ve UV ışığı (200-280 nm), H₂O₂ tarafından absorbe edildiğinde, peroksidik bağın kırılması sonucu iki OH· oluşmaktadır [19].

UV/H₂O₂ prosesi, son yıllarda, sulardaki çeşitli kirleticilerin uzaklaştırılmasında oldukça yaygın olarak kullanılan bir prosestir. Bensalah vd. [21] UV/H₂O₂ prosesi ile tannik asit giderilebilirliğini inceledikleri çalışmalarında, %90'ın üzerinde giderim verimi elde edildiğini bildirmişlerdir. Hastane atıksularının farklı proseslerle arıtılabilirliğinin incelendiği bir çalışmada, UV/H₂O₂ prosesi ile yüksek oranda antibiyotik gideriminin sağlandığı vurgulanmıştır [22]. UV/H₂O₂ prosesinin, çeşitli alifatik ve aromatik bileşikler içeren suların arıtılmasında etkili olduğu kanıtlanmıştır [23]. Literatürde, UV/H₂O₂ prosesinin atıksulardan ve yüzeysel sulardan PAH gideriminde kullanılabilirliğini ortaya koyan çalışmaların yanında [24-27], katı matrikslerden UV/H₂O₂ prosesi ile PAH gideriminin gerçekleştirildiği çalışmalarda mevcuttur [28,29]. Bu çalışma, önemli bir tarım ve sanayi kenti olan Bursa'da gerçekleştirilmiş olup, endüstriyel bir bölgedeki topraklardan PAH'ların UVC uygulamalarıyla giderimi araştırılmıştır. Bu kapsamda, giderilen PAH'ların halka dağılımları belirlenmiş, sıcaklığın, katkı maddesi olarak H₂O₂ kullanımının PAH giderimine etkisi ortaya konmuş ve arıtma çalışmaları sırasında buharlaşarak havaya geçen PAH miktarları tespit edilmiştir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Toprak örneklerinin alınması

Çalışma, Bursa İli'nde bir çimento fabrikası yakınından alınan toprak örneklerinde gerçekleştirilmiştir. Bursa (40° 183'N, 29° 131'E), 3.056.120 kişilik nüfusuyla Türkiye'nin önemli metropoller arasında yer alan bir tarım ve sanayi şehridir. Bursa bölgesi yoğun endüstriyel faaliyetler ve nüfus yükünün getirdiği tehditlerle karşı karşıyadır. Bölgede özellikle otomotiv, tekstil ve makine sanayinin yoğun olması çevresel kirliliğin ana kaynağını oluşturmaktadır.

Çimento fabrikaları, üretim sırasında, yüksek sıcaklıkta yakma faaliyetleri içerdiğinden, atmosfere önemli miktarlarda PAH salınımı yapmaları beklenmektedir. Bu nedenle, örnekleme noktası olarak çimento fabrikası yakını seçilmiştir.

Toprak örnekleri, yaklaşık 10 m² lik bir alan içerisinde 0-5 cm derinlikteki yüzeysel toprakların dört farklı noktasından alınan örneklerin karıştırılması ile elde edilmiştir.

Örnekler içerisinde büyük taşlar ve bitkiler ayıklanarak alüminyum folyoya sarılmış, hava sızdırmaz plastik poşetlere konularak laboratuvara getirilmiştir. Toprak örnekleme esnasında toprakta sıcaklık ölçümleri TFA Dostmann ID-Nr 48.010008 sensörleriyle yapılmıştır. Örnekler 2 mm'lik elekten elendikten sonra 10 g tartılarak PAH ön işlemleri için amber renkli şişeye alınmıştır [30].

Toprak pH'ı 2 g toprağa 5 mL saf su ilave edilip (1/2,5) 5 dakika karıştırıldıktan sonra Mettler Toledo marka pH metre ile ölçülmüştür. Toprak örnekleri 105 °C'de 24 saat bekletilerek katı madde (KM) değerleri belirlenmiştir [30]. Örneklerin toplam organik karbon (TOK) ölçümleri Standart Metodlara göre (Metod 5310B) belirlenmiştir [31]. Bunun için SSM-5000 Shimadzu TOC Analizörü (TOC-V CPN) cihazı kullanılmıştır. Örneklerin PAH konsantrasyonları GC-MS'te ölçülmüştür [11,32,33].

Toprak örneklerine ait bazı özellikler Tablo 1'de verilmiştir:

Tablo 1. Toprak karakterizasyonu

Parametre	Değer
Toprak sıcaklığı (°C)	16
Katı madde (KM) (%)	88
Toplam organik karbon (TOK) (%)	2.7
pH	10.1
Σ ₁₂ PAH konsantrasyonu (ng/g katı madde)(ng/g KM)	4382

2.2. PAH giderim uygulamaları

İlk olarak, petri kaplarına serilen toprak örnekleri herhangi bir ışık kaynağı kullanılmaksızın 15 °C ve 30 °C'deki düzeneğe 24 saat bekletilerek termal olarak giderilen PAH miktarları belirlenmiştir. Çıkan sonuçlar ışığında daha sonraki deneyler için çalışma sıcaklığı 30 °C olarak seçilmiştir. İkinci deney grubunda toprak örnekleri düzeneğe yerleştirildikten sonra UVC uygulamaları 30 °C'de gerçekleştirilmiştir. Bu esnada toprağa herhangi bir kimyasal ilavesi yapılmamıştır. Son deney grubunda da, kuru toprak miktarının ağırlıkça %1, %10 ve %20'si kadar H₂O₂ toprağa dozlanmıştır.

Örneklerinin düzeneğe yerleştirilmesi: Cam spatula ile 5 dakika karıştırılarak homojen hale getirilen nemli topraktan 10 g alınarak cam bir kabin içine konulmuştur. Belirlenen dozda H₂O₂ toprağa ilave edilip 3-5 dakika boyunca karıştırılıp homojenize edildikten sonra 8 cm çaplı petri kabına metal kaşık yardımıyla üzerine bastırılmadan serilmiş ve ızgara şeklinde tasarlanan ve UV kaynağından 18 cm uzaklıkta yer alan rafa yerleştirilmiştir. Deneysel çalışmalarda toprak örneklerinin düzeneğe çalıştırılacağı konumlar Lutron UV Radiometer-254 nm cihazıyla tespit edilmiştir. Tüm çalışmalarda petri kapları bu noktalara yerleştirilmiştir. PAH giderim uygulaması sonunda toprak örnekleri düzenekten çıkarılmış ve PAH ön analiz işlemlerinden geçirildikten sonra GC-MS'te PAH ölçümleri yapılmıştır.

2.3. Toprakтан buharlaşan PAH'ların örneklenmesi

Düzeneğe PAH'tan arındırılmış hava vermek amacıyla, girişe poliüretan köpük (PUF) kolonu yerleştirilmiştir. 24 saatlik PAH giderim uygulamaları sırasında iç ortam havası vakumlanarak düzeneğe çıkışındaki PUF kolonundan geçirilmiştir. Bu işlem ile giderim çalışmaları sırasında topraktan havaya geçen PAH bileşiklerinin türleri ve miktarları ortaya konması amaçlanmıştır.

PUF kolonları düzeneğe 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 toprak 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 [34,35].

Yirmi dört saatlik PAH giderim uygulamaları sonunda topraktan havaya geçen PAH miktarları aşağıdaki eşitlik (1) kullanılarak hesaplanmıştır:

$$HGPAH = HPAH / VHH \quad (1)$$

HGPAH: Havaya geçen PAH konsantrasyonu (ng/m³)

HPAH: Havada ölçülen PAH (ng)

VHH: Vakumlanan hava hacmi (m³)

2.4. PAH giderim verimlerinin hesaplanması

Her bir PAH giderim uygulaması sonunda toprakta kalan PAH konsantrasyonu ve toprakta başlangıçtaki PAH konsantrasyonu dikkate alınarak %PAH giderim verimleri hesaplanmıştır. %PAH giderim verimlerinin hesaplanmasında kullanılan eşitlik (2) aşağıdaki gibidir:

$$\%PAH \text{ GV} = \frac{GPAH - KPAH}{GPAH} \times 100 \quad (2)$$

%PAH Giderim Verimi (%PAH GV): 24 saatlik PAH giderim uygulaması sonundaki PAH giderim verimi

Giriş PAH_{toprak} (ng/g KM) (*GPAH*): PAH giderim uygulaması öncesinde topraktaki PAH konsantrasyonu

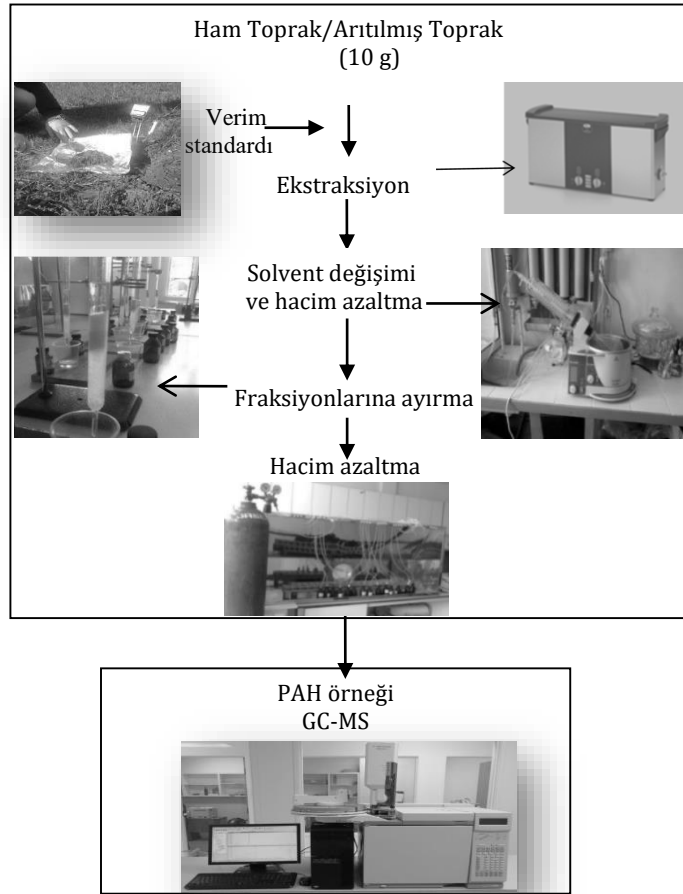
Kalan PAH_{toprak} (ng/g KM) (*KPAH*): PAH giderim uygulaması sonunda toprakta kalan PAH konsantrasyonu

2.5. PAH ön analiz işlemleri ve GC-MS ölçümleri

Toprakтан 10 g tartılarak üzerine hacimce 1/1 oranında 30 mL'lik diklorometan/petroleteri (DCM/PE)(Merck, M106054/ Merck, M101769) karışımı ve 1 mL verim standardı ilave edilmiştir. Düzenekte gerçekleştirilen PAH giderim uygulamaları sonunda toprak örneklerine 30 mL DCM/PE (1/1) ve 4 ng/mL Standard Mix A PAH verim standardından 1 mL ilave edilmiştir. Verim standartları içindeki farklı türler belli PAH türlerinin verimlerini belirlemek için kullanılmıştır. Fenantren-d₁₀ (Phe, Ant, Fl, Pyr ve BaA'nın standardı), Krisen-d₁₂ (Chr, BbF, BkF ve BaP'nin standardı) ve Perilen-d₁₂ (InP, DahA ve BghiP'nin standardı) verim standardının içindeki türlerdir. Tüm toprak örnekleri orbital çalkalayıcı da 280 rpm'de 5 saat çalkalanmıştır. Çalkalayıcıdan çıkarılan örnekler ultrasonik banyoda (Elma S 80H) 3 kere 30'ar dakikalık sürelerle ekstrakte edilmiştir. Ekstrakte edilen örnekler Sartorius Stedim (FT-3-1103-047) cam mikrofiber filtreden geçirilerek birleştirilmiştir. Ardından elde edilen özütlerin hacmi döner

buharlaştırıcıda 30 rpm hız ile 5 mL'ye düşürülmüştür. 15 mL HEX (Merck, M104371) ilavesinden sonra hacim tekrar 5 mL'ye düşürülerek solvent değişimi sağlanmıştır. Hafif azot gazı yardımıyla hacim 5 mL'den 2 mL'ye indirilmiştir. Bundan sonra örnekler fraksiyonlarına ayırma işlemine tabi tutulmuştur. Fraksiyonlarına ayırma kolonu aşağıdan yukarıya doğru sırasıyla cam yünü, 3 g deaktive edilmiş silisik asit, 2 g deaktive edilmiş alümina ve 1 cm yüksekliğinde aktive edilmiş sodyum sülfat (Na_2SO_4) içermektedir. Kolon, sırasıyla 20 mL DCM ile 20 mL PE geçirilerek temizlenmiştir. 2 mL'lik örnek kolondan tamamen geçtikten sonra 25 mL daha PE kolona ilave edilerek poliklorlu bifenil (PCB) fraksiyonu toplanmıştır. Daha sonra kolona 20 mL DCM eklenerek PAH fraksiyonu ayrılmıştır [30,36-38].

PAH ön analizi için deneysel süreçle ilgili akım şeması Şekil 1'de verilmiştir. 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, and 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$) kalibrasyon yapılmıştır. Kalibrasyon eğrisinin r^2 değeri $>0,99$ mertebesindedir. Cihazın performansı 24 saatte bir orta noktası kalibrasyon standardının analizlenmesiyle kontrol edilmiştir. PAH sonuçları toprak örneklerinin katı maddesine göre düzeltilerek konsantrasyon değerleri ng/g KM biriminde verilmiştir [39]. GC-MS'teki PAH konsantrasyonlarının ölçümüne yönelik detaylı bilgiler literatürde yer almaktadır [40].



Şekil 1. PAH ön analizi akım şeması

2.6. Kalite güvenilirliği / Kalite kontrol

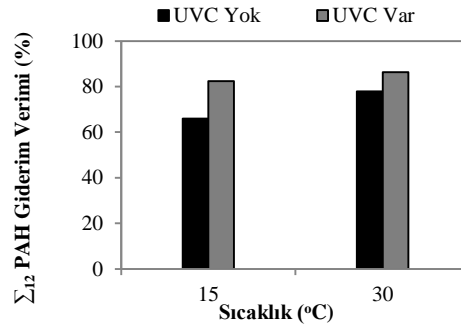
Bu çalışmada, United States Environmental Protection Agency (USEPA) tarafından belirlenen öncelikli kirlenmeler listesinde yer alan 16 PAH bileşiğinin toprak örneklerindeki konsantrasyonlarının (giderim çalışmaları öncesinde ve sonrasında) ve topraktan hava ortamına geçen miktarlarının belirlenmesi hedeflenmiştir. Ancak bu 16 bileşikten 12 tanesi rapor edilmiştir. Diğer 4 türe ait konsantrasyon değerleri verim değerlerinin düşük çıkması sebebiyle rapor edilmemiştir. 12 PAH türü 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), benzo(g,h,i)perilen (BghiP) olarak sıralanabilir. Toprak örnek sayısının %10'u kadar şahit örneği hazırlanarak işlemler sırasında herhangi bir kirlenmenin olup olmadığı tespit edilmiştir [40-42]. Toprak örneklerinin alınması sırasında 5 g aktive edilmiş Na₂SO₄ içeren amber renkli şişenin ağzı açık tutularak arazi şahitleri hazırlanmıştır [41,43]. Toprak örneklerine uygulanan işlemler PUF ve şahit örneklerine de uygulanmıştır. Her bir örneğe (toprak, PUF ve şahit örnekleri) Standard Mix A PAH verim standardı ilave edilmiştir. PAH konsantrasyonları Agilent 7890 Model Gaz Kromatografisi (GC)'nin Agilent 5975C kütle seçicili üçlü eksenli detektörü (MSD) ile ölçülmüştür. Bu çalışmada kullanılan kimyasallar GC-Grade özelliğe sahiptir. Her bir PAH türü için belirlenme sınırları (LOD) hesaplanmıştır (LOD = Şahit ort. + 3 standart sapma) [44,45]. Tüm örneklerde PAH türlerine ait miktarlar belirlenmiş ve bu değerler LOD değeri ile kıyaslanmıştır. LOD'den küçük çıkan PAH değerleri hesaplamalara katılmamıştır.

3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sıcaklığın ve UVC uygulamalarının toplam PAH giderimine etkisi

UVC ışığı kullanılmadan ve kullanılarak 15 ve 30 °C'de PAH giderim uygulamaları gerçekleştirilmiş ve giderim verimleri Şekil 2'de verilmiştir. 15 °C'de, UVC ışığı kullanılmadan ve UVC ışığı ile gerçekleştirilen uygulamalarda, sırasıyla, %66 ve %82 olarak elde edilen toplam PAH giderim verimleri, sıcaklığın 30 °C'ye çıkarılmasıyla, %78 ve %86 değerlerine ulaşmıştır. 30 °C'de daha yüksek giderim

verimleri elde edildiği için, çalışmanın diğer aşamalarında bu sıcaklık değeri ile çalışmalar yürütülmüştür. UVC ışığı kullanımı, toplam PAH gideriminde, 15 °C için %16, 30 °C için %9 artış sağlamıştır. UV ışınları PAH'ların fotoparçalanması için gerekli olan enerjiye sahiptir. Işık varlığında PAH bileşiklerinin yapısındaki benzen halkası kırılabilir [9,14]. Karaca ve Tasdemir [40] gıda çamurlarında UV uygulamasının PAH'ların fotoparçalanmayla giderimini %26 oranında daha arttırdığını tespit etmiştir. Çeşitli araştırmacılar UV ışınlarının katı matrislerdeki PAH'ların giderimini arttırdığını bulmuş olup sunulan çalışmada elde edilen veriler literatürle uyumludur [9,43,46].



Şekil 2. Sıcaklığın Σ_{12} PAH giderim verimine etkisi

3.2. H₂O₂ kullanımının PAH giderimine etkisi

UVC uygulamalarında, toprağa, kuru ağırlığın %0, %1, %10 ve %20'si oranında H₂O₂ eklenerek düzenekte 30 °C'de yapılan çalışmalar sonunda 12 PAH türü için elde edilen giderim verimleri Şekil 3'deki gibidir. H₂O₂ içermeyen örnekler düzenekte bekletildiğinde Chr türü hariç 3 halkalı (Phe, Ant) ve 4 halkalı (Fl, Pyr, BaA, Chr) PAH bileşiklerinin %80'nin üzerinde bir verimle giderildiği görülmüştür. H₂O₂ içermeyen örneklerde 5-6 halkalı (BbF, BkF, BaP, InP, DahA, BghiP) ağır PAH türlerinden sadece BbF ve BkF belirli oranlarda giderilmiştir. Şekil 3'de görüldüğü gibi ortama H₂O₂ eklenmesi ile farklı PAH türlerinin giderimine katkı konmuştur. %1 H₂O₂ dozunun ağır PAH türlerinden 3 tanesinin (BbF, BkF ve BaP) giderimine katkı koyduğu görülmüştür. H₂O₂ içermeyen örneklerde, BbF ve BkF için elde edilen giderim verimleri, sırasıyla, %5 ve

%61 iken, ortama %1 H₂O₂ eklenmesiyle giderim verimleri BbF, BkF, BaP için %9, %84 ve %2'ye ulaşmıştır. %10 ve %20 H₂O₂ ilavesi ile, ağır PAH türlerinin giderimi sağlanamamıştır. Düzenekteki UVC deneyleri sonunda gerek ışık kaynağının gerekse H₂O₂'nin varlığında oluşan radikallerle yüksek moleküler ağırlıklı PAH'ların birçoğunun topraktan giderilemediği sonucuna varılmıştır.

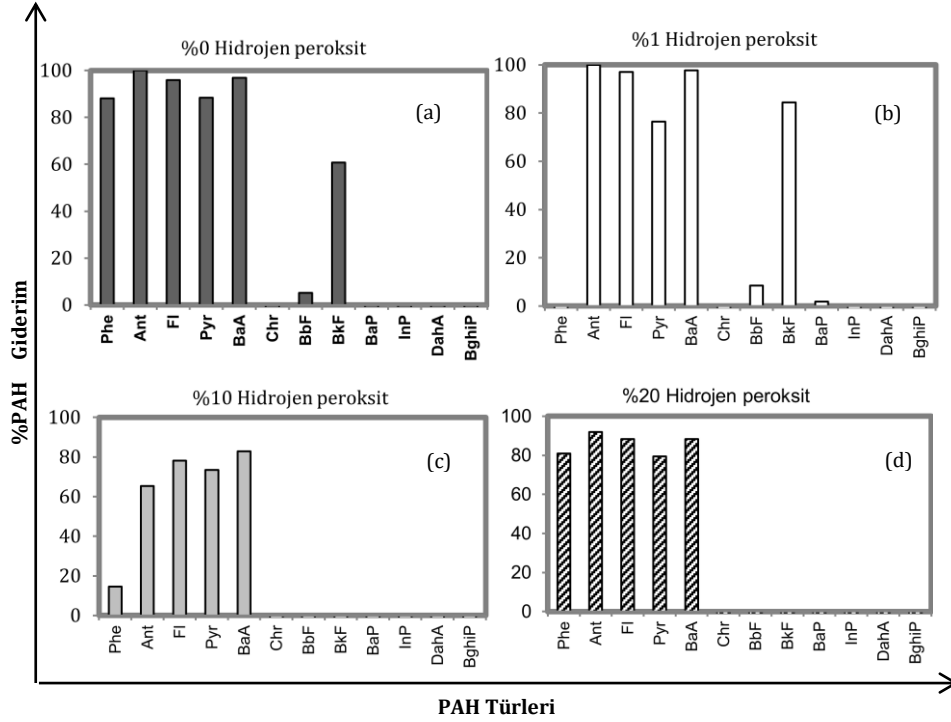
UVC uygulamalarında termostat açıkken sıcaklık 30 °C'ye yükselmiş ve 24 saat sonunda topraktaki Σ_{12} PAH giderim verimleri %0, %1, %10 ve %20 H₂O₂ içeren örnekler için %90, %70, %46 ve %71 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4). Bu sıcaklıkta, H₂O₂ kullanımının topraktaki PAH'ların giderim sürecini olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Yüksek enerjili UVC ışınlarının H₂O₂ varlığında radikalik oluşumlarla beraber topraktaki organik bileşikler parçalanarak incelenen PAH bileşiklerine dönüştürmesi veya bu çalışmada incelenmeyen diğer PAH türlerinin fotoparçalanma sonucu incelenen PAH türlerine dönüşmesi mümkündür. Bu durum, PAH giderim verimlerinin düşük çıkmasına sebep olabilir. Nitekim, Salihoglu vd. [39] tarafından kentsel arıtma çamurlarında UVC varlığında yapılan PAH giderim çalışmasında bazı PAH türlerinin konsantrasyonlarında artışlar gözlenmiş ve bunun olası dönüşümlerden kaynaklanmış olabileceği vurgulanmıştır.

Karaca ve Taşdemir [28], Fenton benzeri ve Fenton prosesleri ile arıtma çamurlarından PAH giderimini inceledikleri çalışmalarında, sıcaklık artışının her iki prosesi de olumsuz etkilediğini ve ortam sıcaklığı 40 °C'ye ulaştığında, H₂O₂'nin parçalanması sebebiyle giderim verimlerinin azaldığını bildirmişlerdir. Rivas vd. [47], 30 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda, verimsiz ayrılan H₂O₂ yüzdesinin arttığını vurgulamışlardır. Bu çalışmada, ara saatlerde sıcaklık 40 °C'ye ulaştığında ortamdaki H₂O₂'nin parçalanmaya başlamasıyla giderim verimlerinin azaldığı düşünülmektedir. Ayrıca, bu süre sonunda reaksiyona giren H₂O₂'nin tükenmesi nedeniyle giderim veriminde bir düşme olabileceği de dikkate alınmalıdır.

UV/H₂O₂ prosesinde, optimum doza ulaşıncaya kadar, H₂O₂ miktarını arttırmak, giderim verimini arttırmaktadır. Ancak, H₂O₂, optimum

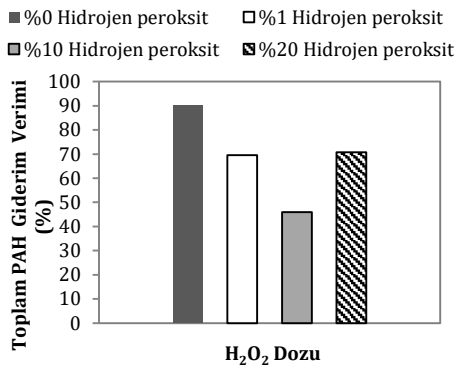
dozdan daha yüksek miktarlarda uygulandığında, ortamdaki fazla H₂O₂, oluşan OH'ları tüketmekte ve bu nedenle, giderim verimi düşmektedir. Ortamdaki organik bileşiklerin miktarı da, optimum H₂O₂ dozunu doğrudan etkilemektedir. Karbonat, bikarbonat gibi iyonlarında, OH'ları tüketerek, proses verimini düşürdükleri rapor edilmiştir [48,49].

Toprak, çeşitli organik maddeleri, karbonat, bikarbonat, kalsiyum, magnezyum, demir, sodyum, potasyum gibi çeşitli iyonları bünyesinde bulunduran kompleks bir yapıdır. Bu kompleks yapıya, H₂O₂ uygulandığında, ortamdaki diğer organikler ve PAH'lar arasında OH' için rekabet gerçekleşebilir. Fazla H₂O₂ veya çeşitli iyonlar sönmüleme etkisi gösterebilir. Toprakta doğal olarak bulunan mineral demir ile H₂O₂ arasında, fenton benzeri reaksiyonlar ortaya çıkabileceğinden, ortamdaki H₂O₂ azalabilir veya tükenebilir. Bu etkileşimler sonucunda, toplam PAH giderim veriminin azalmış olabileceği düşünülmektedir. Ferrarese vd. [50], sedimentte kimyasal oksidasyon ile PAH parçalanabilirliğini inceledikleri çalışmalarında, 50, 100, 200 mmol H₂O₂ ile, sırasıyla, %52, %96 ve %91 toplam PAH giderimi elde etmişler ve verimin azalmasının, yüksek oksidan konsantrasyonlarının, oksidant tüketmesinden ve sönmüleme reaksiyonlarına sebep olmasından kaynaklandığını vurgulamışlardır. Kanel vd. [51], topraklarda bikarbonat/karbonat iyonu konsantrasyonu arttıkça PAH gideriminin azaldığını ve bu durumun, bikarbonat/karbonat iyonlarının OH' sönmüleme etkisinden kaynaklandığını vurgulamışlardır. Petigara vd. [52], dört farklı toprakta gerçekleştirdikleri çalışmaya göre, düşük organik madde ve mangan içeriğine sahip topraklarda, H₂O₂ dekompozisyonu yavaş, ancak OH' oluşumu fazladır. Yüksek organik madde ve mangan içeriğine sahip topraklarda ise, H₂O₂ hızlı bir şekilde dekompoze olurken, OH' oluşumu çok azdır. Flotron vd. [53], katı matrikste bulunan demir oksitlerin H₂O₂'i ayrıştırabildiğini, böylece Fenton benzeri proseslerin gerçekleştiğini göstermişlerdir. UVC-H₂O₂ uygulamaları sonunda hesaplanan Σ_{12} PAH giderim verimleri Şekil 4'te verilmiştir.



Şekil 3. UVC uygulamalarında H₂O₂'nin PAH türlerinin giderimine etkisi

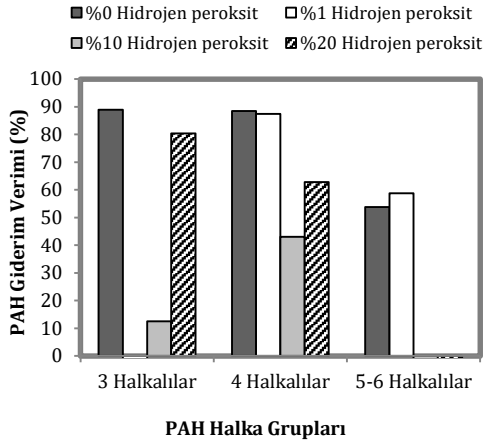
- a) %0 Hidrojen peroksit b) %1 Hidrojen peroksit
c) %10 Hidrojen peroksit d) %20 Hidrojen peroksit



Şekil 4. UVC-H₂O₂ uygulamalarında H₂O₂ dozunun toplam PAH giderimine etkisi

UVC-H₂O₂ uygulamasının PAH halka gruplarının giderimi üzerindeki etkisi Şekil 5'te verilmiştir. %0 H₂O₂ uygulaması ile karşılaştırıldığında, genel olarak, ortama H₂O₂ ilavesinin, halka gruplarının giderimine katkı sağlamadığı, sadece %1 H₂O₂ uygulamasının 5-6 halkalılarının giderim verimini %5 oranında arttırdığı görülmüştür. H₂O₂ uygulamalarında en yüksek giderim %1 H₂O₂ ilavesi ile 4 halkalılar için elde edilmiştir.

%10 ve %20 H₂O₂ ilavesi ile, 3 halkalılar için %13 ve %80 ve 4 halkalılar için %43 ve %63 oranlarında giderim verimi elde edilirken, uygulanan bu H₂O₂ dozları 5-6 halkalılarının giderimine katkı sağlamamıştır.



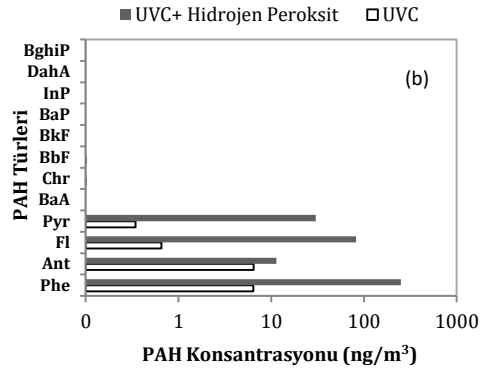
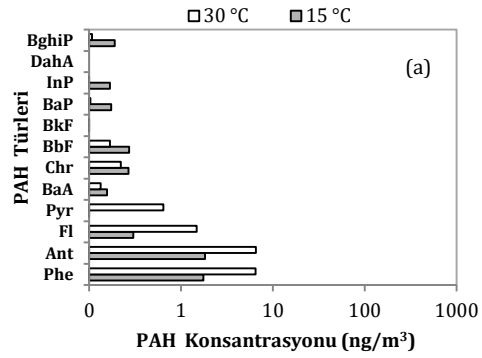
Şekil 5. UVC-H₂O₂ uygulamalarında giderilen PAH'ların halka dağılımları

3.3. PAH giderim uygulamaları sırasında topraktaki PAH'ların havaya geçişleri

Yalnız sıcaklık uygulamaları sonrasında, havaya geçen PAH türlerinin konsantrasyonları Şekil 6(a)'da, UVC ve UVC-H₂O₂ uygulamaları sonrasında havaya geçen PAH türlerinin konsantrasyonları ise Şekil 6(b)'de verilmiştir. Şekil 6(a) incelendiğinde, 30 °C'de havaya geçen toplam PAH konsantrasyonunun (16,05 ng/m³), 15 °C'de havaya geçen toplam PAH konsantrasyonundan (5,28 ng/m³) daha fazla olduğu görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta daha fazla PAH'ın buharlaşması beklenen bir sonuçtur [37,39,43]. Benzer şekilde, Karaca [11] tarafından yapılan çalışmada birçok farklı katı matris (arıtma çamuru, torf, bentonit) için sıcaklığın artmasıyla PAH'ların buharlaşarak havaya geçişlerinin kolaylaştığı ortaya konmuştur.

PAH'ların tür dağılımları değerlendirildiğinde, her iki sıcaklık değeri içinde, 3-4 halkalı hafif PAH türlerinin, 5-6 halkalı ağır PAH türlerine göre daha yüksek oranlarda topraktan havaya geçtikleri görülmüştür. Yüksek buhar basınçları sebebiyle buharlaşma isteği fazla olan 3 halkalı PAH'ların topraktan hava ortamına daha fazla geçmeleri beklenir. Moleküler ağırlıkları fazla olan türler katı matrisle bağlanma eğiliminde iken, düşük moleküler ağırlıklı türler buharlaşma eğilimindedir [54-56]. Bu çalışmada, 15 °C'de havaya geçen PAH oranları 3-4 halkalılar ve 5-6 halkalılar için, sırasıyla, %83 ve %17 iken, 30 °C'de %96 ve %4 değerlerini almıştır. UVC uygulamaları

sonrasında ise, topraktan havaya geçen PAH'ların dağılımı %92 (3 halkalılar), %7 (4 halkalılar) ve %1 (5-6 halkalılar) olarak tespit edilmiştir. UVC-H₂O₂ uygulamaları sonrasında havadaki PAH'ların tür dağılımları incelendiğinde, %70 (3 halkalılar), %30 (4 halkalılar) ve %0 (5-6 halkalılar) değerleri karşımıza çıkmaktadır. Farklı matrislerde yapılan çalışmalarda da, hafif PAH türlerinin buharlaşma isteklerinin ağır türlerden daha fazla olduğu ortaya konmuştur [55,57,58].



Şekil 6. PAH giderim uygulamaları sırasında topraktan havaya geçen PAH konsantrasyonları a) Sıcaklık uygulamaları (UVC yok) b) UVC ve UVC-H₂O₂ uygulamaları

4. Sonuçlar

PAH bileşikler gerek lokal gerekse küresel çevre kirliliğine sebep olan başlıca yarı uçucu organik bileşiklerdendir. Bu kirleticiler her ortamda bulunabilirler ve kanserojenik etkiler gösterebilirler. Su, hava, toprak gibi alıcı ortamlardaki PAH kirliliğini azaltmak/gidermek bilim camiasının üzerinde hassasiyetle durduğu çevresel konulardan biridir. Topraklardaki PAH

kirliliğinin azaltılması için farklı yöntemlerin değerlendirilmesi mevcut soruna çözüm getirmek açısından önem taşımaktadır. Sunulan çalışmada, topraklarda PAH kaynaklı kirliliğin UV uygulamalarıyla giderilebilirliği ve H₂O₂'in katkı maddesi olarak kullanımı araştırılmış ve giderim uygulamaları sırasında havaya geçen PAH miktarları belirlenmiştir. Çalışma neticesinde elde edilen bulgulardan öne çıkanlar aşağıda özetlenmiştir:

- UVC ışığının uygulanması ve sıcaklığın belirli bir noktaya kadar artırılması prosesi olumlu etkilemiş, toplam PAH giderimini arttırmıştır.
- H₂O₂ içermeyen örneklerde, hafif PAH türleri %80'in üzerinde verimle giderilirken, ağır türlerden sadece BkF'nin giderim verimi %60'a ulaşmıştır.
- Ortama %1, %10 ve %20 dozlarında H₂O₂ eklenmesi, toplam PAH giderimine katkı sağlamamıştır. Bu çalışmanın şartlarında, UVC-H₂O₂ prosesinin PAH gideriminde etkili olmadığı görülmüştür.
- Sıcaklığın artmasıyla havaya geçen PAH konsantrasyonları da artmıştır.
- Tüm PAH giderim uygulamalarında (sıcaklık, UVC ve UVC-H₂O₂) 3-4 halkalının, 5-6 halkalılara göre daha fazla havaya geçtiği tespit edilmiştir. Yüksek buhar basınçları sebebiyle hafif PAH türlerinin hava ortamına daha fazla geçiş yaptığı sonucuna varılmıştır.

UV'ye dayalı ileri oksidasyon prosesleri topraklardan PAH gideriminde önem taşıyan proseslerdir ve bu çalışmadan elde edilen veriler, bu konunun geliştirilmesine katkı sağlayacaktır. UV'ye dayalı ileri oksidasyon proseslerinde, giderim verimi, kirlileti tür ve konsantrasyonu, toprak organik maddesinin özellikleri ve içeriği, toprakta doğal olarak bulunan mineraller, oksidan konsantrasyonu, pH, radikal sönmüleyiciler gibi pekçok faktörün etkisi altındadır. İleride gerçekleştirilecek çalışmalar, bu faktörleri gözönüne alarak, daha detaylı teknik değerlendirmeleri kapsayacak şekilde yapılmalıdır. Özellikle, ortamdaki doğal demir ile Fenton benzeri reaksiyonlar gözönüne alınmalı, prosesin daha verimli gerçekleşeceği pH ve sıcaklık değerleri, H₂O₂ konsantrasyonu gibi temel proses parametreleri daha detaylı çalışılmalıdır. Farklı oksidanların ve/veya remediasyon yöntemlerinin birlikte kullanılmasına

yönelik çalışmaların gerçekleştirilmesi faydalı olacaktır.

Teşekkür

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'nun (TÜBİTAK) 114Y833 nolu projesi tarafından desteklenmiştir. Melis HATİPOĞLU'na, Kübra YILMAZ'a ve Sabriye SIVRI'ye örnek alımı ve laboratuvar aşamasındaki özverili çalışmaları için teşekkür ederiz.

Kaynakça

- [1] Lodovici, M., Venturini, M., Marini, E., Grechi, D., Dolara, P. 2003. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Air Levels in Florence, Italy, and Their Correlation with Other Air Pollutants, *Chemosphere*, Cilt. 50, s. 377-382. DOI: 10.1016/S0045-6535(02)00404-6
- [2] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 1995. Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Atlanta, GA, 487s.
- [3] Walker, C.H. 2001. Organic Pollutants: An Ecotoxicological Perspective. 1st edition. CRC Press, New York, 304 s.
- [4] Li, Y.T., Li, F.B., Chen, J.J., Yang, G.Y., Wan, H.F., Zhang, T.B., Zeng, X.D., Liu, J.M. 2008. The Concentrations, Distribution and Sources of PAHs in Agricultural Soils and Vegetables from Shunde, Guangdong, China, *Environmental Monitoring and Assessment*, Cilt. 139, s. 61-76. DOI: 10.1007/s10661-007-9816-x
- [5] Bendouz, M., Tran, L.H., Coudert, L., Mercier, G., Blais, J.F. 2017. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Different Synthetic Solutions by Fenton's Oxidation, *Environmental Technology*, Cilt. 38, s. 116-127. DOI: 10.1080/09593330.2016.1188161
- [6] Sakshi, Singh, S.K., Haritash, A.K. 2019. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Soil Pollution and Remediation, *International Journal of Environmental Science and Technology*, Cilt. 16, s. 6489-6512. DOI: 10.1007/s13762-019-02414-3
- [7] Abdel-Shafy, H.I., Mansour, M.S.M. 2016. A Review on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Source, Environmental Impact, Effect on Human Health and Remediation, *Egyptian Journal of Petroleum*, Cilt. 25, s. 107-123. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.03.011
- [8] Chaber, P., Gworek, B. 2020. Surface Horizons of Forest Soils for the Diagnosis of Soil Environment Contamination and Toxicity caused by Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), *PLoS ONE*, Cilt. 15. DOI: 10.1371/journal.pone.0231359
- [9] Zhang, L.H., Li, P.J., Gong, Z.Q., Li, X.M. 2008. Photocatalytic Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Soil Surfaces using TiO₂ under UV Light, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 158, s. 478-484. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.01.119
- [10] Lima, A.T., Ottosen, L.M., Heister, K., Loch, J.P.G. 2012. Assessing PAH Removal from Clayey Soil by means of Electro-osmosis and Electrodialysis, *Science of the Total Environment*, Cilt. 435-436, s. 1-6. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2012.07.010
- [11] Karaca, G. 2013. Arıtma Çamurları ve Nilüfer Çayı Sedimentindeki Yarı Uçucu Organik Bileşik Seviyelerinin Belirlenmesi ve Giderimlerinin

- Araştırılması. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 214s, Bursa.
- [12] Zhang, H.B., Luo, Y.M., Wong, M.H., Zhao, Q.G., Zhang, G.L. 2006. Distributions and Concentrations of PAHs in Hong Kong Soils, *Environmental Pollution*, Cilt. 141, s. 107-114. DOI: 10.1016/j.envpol.2005.08.031
- [13] Wang, Y., Liu, C.S., Li, F.B., Liu, C.P., Liang, J.B. 2009. Photodegradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Pyrene by Iron Oxide in Solid Phase, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 162, s. 716-723. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.086
- [14] Guieysse, B., Viklund, G., Toes, A.C., Mattiasson, B. 2004. Combined UV-Biological Degradation of PAHs, *Chemosphere*, Cilt. 55, s. 1493-1499. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.01.021
- [15] Kakarla, P.K.C., Watts, R.J. 1997. Depth of Fenton-like Oxidation in Remediation of Surface Soil, *Journal of Environmental Engineering-ASCE*, Cilt. 123, s. 11-17. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1997)123:1(11)
- [16] Kulik, N., Goi, A., Trapido, M., Tuhkanen, T. 2006. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Combined Chemical Pre-oxidation and Bioremediation in Creosote Contaminated Soil, *Journal of Environmental Management*, Cilt. 78, s. 382-391. DOI: 10.1016/j.jenvman.2005.05.005
- [17] Oppenländer, T. 2003. Photochemical Purification of Water and Air/Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 353 s.
- [18] Labas, M.D., Zalazar, C.S., Brandi, R.J., Cassano, A.E. 2008. Reaction Kinetics of Bacteria Disinfection Employing Hydrogen Peroxide, *Biochemical Engineering Journal*, Cilt. 38, s. 78-87. DOI: 10.1016/j.bej.2007.06.008
- [19] Mamane, H., Shemer, H., Linden, K.G. 2007. Inactivation of *E.coli*, *B.subtilis* spores, and MS2, T4, and T7 phage using UV/H₂O₂ Advanced Oxidation, *Journal of Hazardous Material*, Cilt. 146, s. 479-486. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.050
- [20] Goi, A., Trapido, M., Kulik, N. 2009. Contaminated Soil Remediation with Hydrogen Peroxide Oxidation, *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering*, Cilt. 3, s. 209-213.
- [21] Bensalah, N., Chair, K., Bedoui, A. 2018. Efficient Degradation of Tannic Acid in Water by UV/H₂O₂ Process, *Sustainable Environment Research*, Cilt. 28, s. 1-11. DOI: 10.1016/j.serj.2017.04.004
- [22] Perini, J.A.L., Tonettib, A.L., Vidal, C., Montagner, C.C., Nogueira, R.F.B. 2018. Simultaneous Degradation of Ciprofloxacin, Amoxicillin, Sulfathiazole and Sulfamethazine, and Disinfection of Hospital Effluent after Biological Treatment via Photo-Fenton Process under Ultraviolet Germicidal Irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, Cilt. 224, s. 761-771. DOI: 10.1016/j.apcatb.2017.11.021
- [23] Wang, G.S., Hsieh, S.T., Hong, C.S. 2000. Destruction of Humic Acid in Water by UV Light-Catalyzed Oxidation with Hydrogen Peroxide, *Water Research*, Cilt. 34, s. 3882-3887. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00120-2
- [24] Rivas, F.J., Beltran, F.J., Acedo, B. 2000. Chemical and Photochemical Degradation of Acenaphthylene. Intermediate Identification, *Journal of Hazardous Material*, Cilt. 75, s. 89-98. DOI: 10.1016/S0304-3894(00)00196-5
- [25] Shemer, H., Linden, K.G. 2007. Aqueous Photodegradation and Toxicity of the Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Fluorene, Dibenzofuran, and Dibenzothiophene, *Water Research*, Cilt. 41, s. 853-861. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.022
- [26] An, Y.J., Carraway, E.R. 2002. PAH Degradation by UV/H₂O₂ in Perfluorinated Surfactant Solutions, *Water Research*, Cilt. 36, s. 309-314. DOI: 10.1016/S0043-1354(01)00206-8
- [27] Rubio-Clemente, A., Chica, E., Peñuela, G. 2019. Evaluation of the UV/H₂O₂ System for Treating Natural Water with a Mixture of Anthracene and Benzo[a]pyrene at Ultra-Trace Levels, *Environmental Science and Pollution Research*, Cilt. 26, s. 4381-4392. DOI:10.1007/s11356-018-2411-6
- [28] Karaca, G., Tasdemir, Y. 2015. Application of Advanced Oxidation Processes for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Removal from Municipal Treatment Sludge, *Clean – Soil, Air, Water*, Cilt. 43, s. 191-196. DOI: 10.1002/clen.201300395
- [29] Eker Şanlı, G., Şengül, B. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Soil with Solar and UV Light, *Polycyclic Aromatic Compounds*, Basımda. DOI: 10.1080/10406638.2018.1539018
- [30] Karaca, G. 2016. Spatial Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Concentrations in Soils from Bursa, Turkey, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Cilt. 70, s. 406-417. DOI: 10.1007/s00244-015-0248-2
- [31] Clescerl, L.S., Greenberg, A.E., Eaton, A.D. 1998. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation (APHA, AWWA & WEF), Washington, U.S.A., 1325s.
- [32] Sari, M.F., Esen F., Tasdemir, Y. 2020. Biomonitoring and Source Identification of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Using Pine Tree Components from Three Different Sites in Bursa, Turkey, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Cilt. 78, s. 646-657. DOI: 10.1007/s00244-020-00722-1
- [33] Ayyıldız, E.G., Esen, F. 2020. Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) at Two Sites, in Bursa, Turkey: Determination of Concentrations, Gas-Particle Partitioning, Sources, and Health Risk, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Cilt. 78, s. 350-366. DOI: 10.1007/s00244-019-00698-7
- [34] Esen, F., Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2006. Ambient Concentrations and Gas/Particle Partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in an Urban Site in Turkey, *Environmental Forensics*, Cilt. 7, s. 303-312. DOI: 10.1080/15275920600996099
- [35] Cindoruk, S.S., Tasdemir, Y. 2007. Deposition of Atmospheric Particulate PCBs in Suburban Site of Turkey, *Atmospheric Research*, Cilt. 85, s. 300-309. DOI: 10.1016/j.atmosres.2007.02.002
- [36] Eker, G. 2017. Bursa'da Poliaromatik Hidrokarbonlardan (PAH) Kaynaklanan Toprak Kirliliği Seviyesinin Belirlenmesi ve Giderim Olanaklarının Araştırılması. Bursa Uludağ

- Üniversitesi, TÜBİTAK 3001 Projesi, No: 114Y833, Bursa.
- [37] Eker, G., Hatipoğlu, M. 2018. Effect of UV Wavelength, Temperature and Photocatalyst on the Removal of PAHs from Industrial Soil with Photodegradation Applications, *Environmental Technology*, Cilt. 40, s. 3793-3803. DOI: 10.1080/09593330.2018.1491635
- [38] Taşdemir, Y. 2012. Bursa Topraklarındaki PCB Dağılımları ve Hava/Toprak Arakesitindeki Değişim Miktarlarının Bölgesel ve Mevsimsel Olarak Belirlenmesi. Bursa Uludağ Üniversitesi, TÜBİTAK Projesi, No: 108Y084, Bursa.
- [39] Salihoglu, N.K., Karaca, G., Salihoglu G., Tasdemir Y. 2012. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Municipal Sludge using UV Light, Desalination and Water Treatment, *Cilt. 44*, s. 324-333. DOI: 10.1080/19443994.2012.691689
- [40] Karaca, G., Tasdemir, Y. 2014a. Migration of PAHs in Food Industry Sludge to the Air during Removal by UV and TiO₂, *Science of the Total Environment*, Cilt. 488-489, s. 356-361. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.03.082
- [41] Karaca, G., Tasdemir, Y. 2013. Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Industrial Sludges in the Ambient Air Conditions: Automotive Industry, *Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Cilt. 48, s. 855-861. DOI: 10.1080/10934529.2013.761481
- [42] Wang, Y.W., Zhang, Q.H., Lv, J.X., Li, A., Liu, H.X., Li, G.G., Jiang, G.B. 2007. Polybrominated Diphenyl Ethers and Organochlorine Pesticides in Sewage Sludge of Wastewater Treatment Plants in China, *Chemosphere*, Cilt. 68, s. 1683-1691. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.03.060
- [43] Karaca, G., Taşdemir, Y. 2011. Effect of Diethylamine on PAH Removal from Municipal Sludge under UV Light, *Fresenius Environmental Bulletin*, Cilt. 20, s. 1777-1784.
- [44] Stevens, J.L., Northcott, G.L., Stern, G.A., Tomy, G.T., Jones, K.C. 2003. PAHs, PCBs, PCNs, Organochlorine Pesticides, Synthetic Musks, and Polychlorinated n-Alkanes in U.K. Sewage Sludge: Survey Results and Implications, *Environmental Science and Technology*, Cilt. 37, s. 462-467. DOI: 10.1021/es020161y
- [45] Tasdemir, Y., Odabasi, M., Vardar, N., Sofuoğlu, A., Murphy, T.J., Holsen, T.M. 2004. Dry Deposition Fluxes and Velocities of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) associated with Particles, *Atmospheric Environment*, Cilt. 38, s. 2447-2456. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2004.02.006
- [46] Jonsson, S., Persson, Y., Frankki, S., van Bavel, B., Lundstedt, S., Haglund, P., Tysklind, M. 2007. Degradation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Contaminated Soils by Fenton's Reagent: A Multivariate Evaluation of the Importance of Soil Characteristics and PAH Properties, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 149, s. 86-96. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.057
- [47] Rivas, F.J., Beltran, F., Gimeno, O., Carvalho, F. 2003. Fenton-like Oxidation of Landfill Leachate, *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Cilt. 38, s. 371-379. DOI: 10.1081/ESE-120016901
- [48] Sapach, R., Viraraghavan, T. 1997. An Introduction to the Use of Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation: An Advanced Oxidation Process, *Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, Cilt. 32, s. 2355-2366. DOI: 10.1080/10934529709376686
- [49] Bekbölet, M. 2010. Fundamentals of Advanced Oxidation Processes. ss 13-21. Belgiorno, V., Naddeo, V., Rizzo, L., ed. 2010. *Water, Wastewater and Soil Treatment by Advanced Oxidation Processes(AOPs)*, SEED, Fisciano, Italy, 272s.
- [50] Ferrarese, E., Andreottola, G., Oprea, I.A. 2008. Remediation of PAH-Contaminated Sediments by Chemical Oxidation, *Journal of Hazardous Materials*, Cilt. 152, s. 128-139. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.06.080
- [51] Kanel, S.R., Neppolian, B., Jung, H., Choi, H. 2004. Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries, *Environmental Engineering Science*, Cilt. 21, s. 641-751. DOI: 10.1089/ees.2004.21.741
- [52] Petigara, B.R., Blough, N.V., Mignerey, A.C. 2002. Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils, *Environmental Science & Technology*, Cilt. 36, s. 639-645. DOI: 10.1021/es001726y
- [53] Flotron, V., Deltail, C., Padellec, Y., Camel, V. 2005. Removal of Sorbed Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Soil, Sludge and Sediment Samples Using the Fenton's Reagent Process, *Chemosphere*, Cilt. 59, s. 1427-1437. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2004.12.065
- [54] Karaca, G., Tasdemir, Y. 2014b. Application of Various Methods for Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Synthetic Solid Matrices, *Environmental Technology*, Cilt. 35, s. 1840-1850. DOI: 10.1080/09593330.2014.884634
- [55] Huang, X.Y., Chen, J.W., Gao, L.N., Ding, G.H., Zhao, Y.Z., Schramm, K-W. 2004. Data Evaluations and Quantitative Predictive Models for Vapor Pressures of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons at Different Temperatures, SAR and QSAR in Environmental Research, *Cilt. 15*, s. 115-125. DOI: 10.1080/10629360410001665857
- [56] 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*, Cilt. 134, s. 97-111. DOI: 10.1016/j.envpol.2004.07.014
- [57] Wang, D., Chen, J., Xu, Z., Qiao, X., Huang, L. 2005. Disappearance of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sorbed on Surfaces of Pine [Pinus thunbergii] Needles under Irradiation of Sunlight: Volatilization and Photolysis, *Atmospheric Environment*, Cilt. 39, s.4583-4591. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2005.04.008
- [58] Hawthorne, S.B., Grabanski, C.B. 2000. Vaporization of PAHs from Sediments at Ambient Conditions, *Environmental Science and Technology*, Cilt. 34, s. 4348-4353. DOI: 10.1021/es001199i