

Derleme Makalesi

Su Kaynakları ve Sedimentlerde Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH) Kaynakları ve Toksik Etkileri

Elçin GÜNEŞ^{1, a}, Gül KAYKIOĞLU^{1, b}, Asude HANEDAR^{1, c}, Yalçın GÜNEŞ^{1, d, *}

¹Çevre Mühendisliği Bölümü, Çorlu Mühendislik Fakültesi, Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi, Tekirdağ, Türkiye, 59860
^aegunes@nku.edu.tr, ^bgkaykioglu@nki.edu.tr, ^cahanedar@nku.edu.tr, ^dygunes@nku.edu.tr

Geliş: 17.06.2022

Kabul: 05.07.2022

DOI:10.55581/ejeas.1132393

Öz: PAH'lar, iki veya daha fazla aromatik halkayı bünyesinde bulunduran, yarı uçucu organik bileşiklerdir. Su ortamlarında PAH konsantrasyonları ve etkileri son yıllarda üzerinde önemle durulan konuların başında gelmektedir. Sedimentler, su ortamındaki en önemli PAH rezervuarlarından. Bu nedenle sedimentler, sucul ekosistemlerinin su kalitesinin kirliliklerinin değerlendirmesinde sıklıkla kullanılmaktadır. PAH'lar organik bileşiklerin tam yanmamasından dolayı oluşmakta ve çeşitli kaynaklardan alıcı ortamlara ulaşabilmektedirler. PAH'lar çevre ve insan sağlığı açısından zararlı etkilere sahiptir ve endüstriyel gelişme ile doğal ortamlardaki PAH konsantrasyonlarında önemli artışlar olmuştur. Sanayi-yoğun havzalarda kentleşme ve endüstrileşmeden dolayı PAH miktarlarının yüksek olması beklenmektedir. Amerikan Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından belirlenen 16 öncelikli PAH türünün su kaynaklarında ve sedimentlerde izlenmesi, PAH'ların su ve sedimentlerdeki konsantrasyonlarının belirlenmesi ve PAH-toksosite ilişkisini ortaya konması açısından oldukça önemlidir. Bu çalışmada literatürdeki çalışmalar derlenerek dünyada bu konuda yapılmış çalışmaların sonuçları ortaya koymaktadır.

Anahtar kelimeler: Çevresel etki, polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), sediment, toksisite.

Sources and Toxicity Effects of Polyaromatic Hydrocarbons (PAH) in Water Resources and Sediments

Abstract: PAHs are semi-volatile organic compounds containing two or more aromatic rings. PAH concentrations and their effects on aquatic environments are among the issues that have been emphasized in recent years. Sediments are one of the most important PAH reservoirs in the aquatic environment. Therefore, sediments are frequently used in the evaluation of water quality pollution of aquatic ecosystems. PAHs can reach receiving environments from various sources and are formed due to incomplete combustion of organic compounds. PAHs have harmful effects on the environment and human health and with industrial development, there have been significant increases in PAH concentrations in the natural environment. Due to the intense urbanization and industrialization in industrial-dense basins, PAH amounts are expected to be high. The monitoring of 16 priority PAH species determined by the USEPA in water resources and sediments, and the determination of the concentrations of PAHs in water and sediments are very important in terms of revealing the PAH-toxicity relationship. In this study, the studies in the literature are compiled and the results of the studies conducted in the world on this subject are revealed.

Keywords: Environmental effect, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), sediment, toxicity.

1. Giriş

Günümüzde hızla gelişen sanayileşme insan yaşamını kolaylaştırmakla birlikte birçok çevre sorununu da ortaya

çıkarmıştır. Çevre kirliliğine neden olan diğer önemli etkenler insan nüfusundaki ve şehirleşme oranındaki hızlı artıştır. Çevrenin kirlenmesi canlı yaşamının devam etmesi için

* Sorumlu yazar

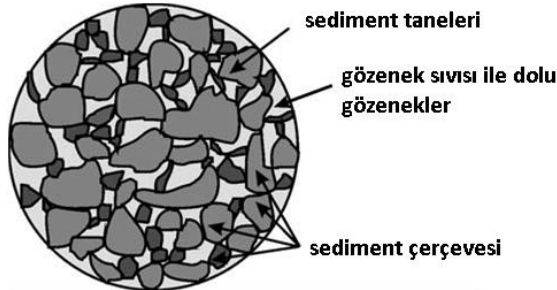
E-mail adresi: ygunes@nku.edu.tr (Y. Güneş)

gerekli olan hava, su ve toprak kalitesini olumsuz yönde etkilemektedir [1]. Çoğu kirletici bu ortamlarda yıllarca veya on yıllarca varlığını sürdürmektedir. Su ortamı açısından bunun en önemli nedeni kirleticilerin su ortamında çok yavaş bozunması veya hiç bozunmadan kalmasıdır [2].

Evsel ve endüstriyel atık suların arıtılmadan/yetersiz arıtılarak ve katı atıkların düzensiz olarak alıcı ortamlara bırakılması ve bilinçsiz zirai ilaçlama ve gübreleme sonucu yeraltı suları ve yüzeysel sular kirlenmektedir. Arıtılmamış/yetersiz arıtılmış atıksuların alıcı ortama verilmesi ile kirlenen sular hem sucul dengeyi bozmakta hem de daha sonra sulama suyu olarak kullanıldığında sudaki kirleticiler toprağa ve bitki örtüsüne zararlar vermektedir. Buna bağlı olarak hem su kaynakları kirlenip tükenmekte hem de canlı yaşamı tehlike altına girmektedir [3].

Su ortamındaki kirleticilerin bir kısmı partiküler organik maddelerden oluşmaktadır. Partiküler kirleticiler; evsel atıklar, hayvan atıkları, tarımsal atıklar, gıda endüstrisi atıkları, kağıt endüstrisi atıkları, mezbaaha atıkları gibi faaliyetler sonucu oluşmaktadır. Sulara karışan bu kirleticiler suyun dibinde toplanmakta ve sedimentasyon olayı gerçekleşmektedir [4].

Sediment taneleri arasındaki boşluklar gözenek boşluğunu oluşturur (Şekil 1). Suya doymuş çökeltilerde bu boşluklar gözenek suyu ile doludur [5]. Sediment içindeki organik kirleticiler tipik olarak ince sediment partiküllerine adsorbe olur ve sediment partikülleri arasındaki gözenek suyunda bulunur. Sediment ile gözenek suyu arasındaki kirletici maddelerin nispi oranı, kirletici maddenin tipine ve sediment ile suyun fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır [2].



Şekil 1. Sedimentlerin bileşenleri

PAH'lar, iki veya daha fazla aromatik halkayı bünyesinde barındıran, yarı uçucu organik bileşiklerdir. Yarı uçucu olma özellikleri, bu bileşiklerin hava, toprak ve su kütlelerinde birikim ve yeniden buharlaşma ile sürekli yer değiştirmelerine neden olur [6]. Sedimentler, su ortamındaki en önemli PAH rezervuarlarıdır. Bu nedenle sedimentler, sucul ekosistemlerinin kirliliklerinin değerlendirmesinde sıklıkla kullanılmakta ve nehir, dere, göl ve kıyı sistemleri gibi bölgelerde PAH girdilerinin izlenmesi için yararlı bir araç olmaktadır. Bu tip sistemlerde sedimentlerde PAH birikimi hem insan kaynaklı hem de doğal emisyonlardan kaynaklanmaktadır [7].

Bu çalışmada öncelikle çevresel ortamlarda bulunan PAH'ların kaynakları ve çevresel etkileri konusuna değinilmiştir. Daha sonra su kaynaklarındaki ve alıcı ortamlardaki sedimentlerde bulunan PAH'ların

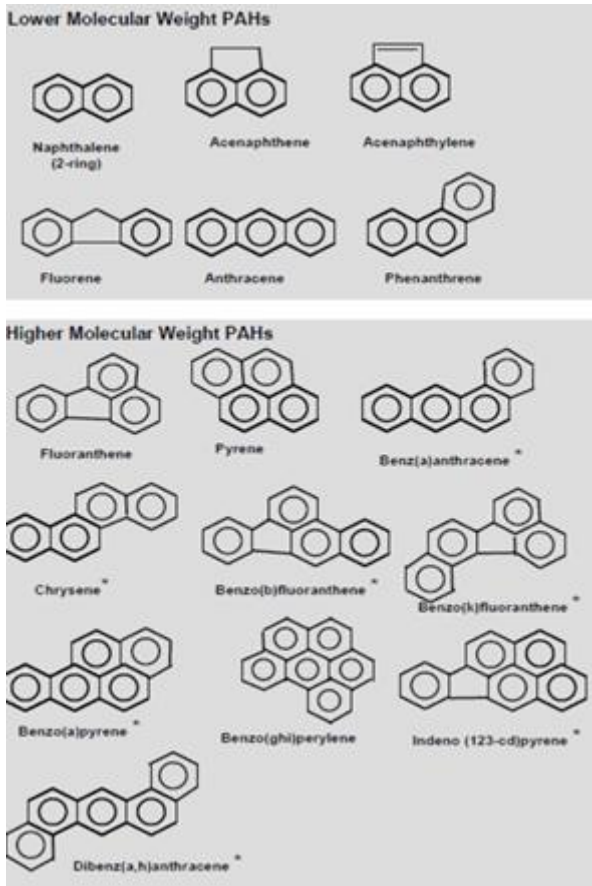
konsantrasyonu ile suda yaşayan organizmalara zehirlilik etkisinin ilişkisinin belirlendiği çalışmalar özetlenmiştir.

2. PAH'ların Kaynakları ve Çevresel Etkileri

PAH'lar esas olarak antropojenik süreçlerden, özellikle de organik yakıtların eksik yanmasından kaynaklanmaktadır. PAH'lar atmosferde geniş bir şekilde dağılmış ve yayılmıştır. Volkanik patlamalar ve orman yangınları gibi doğal süreçler de PAH'ların çevresel varlığına katkıda bulunur [8]. Çevrede yüzlerce PAH bileşiği bulunmaktadır. Fakat bunlardan 16'sı, kendileri ve kaynakları hakkında daha fazla bilgi bulunması, toksisite ve insana maruziyetleri açısından USEPA tarafından öncelikli kirleticiler listesine alınmıştır [9]. PAH'lar genellikle iki sınıfa ayrılır: düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar (LPAH'lar) ve yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar (HPAH'lar) (Şekil 2). LPAH'lar (örneğin, naftalin, asenaften, asenaften, floren, antrasen, fenantren) iki ila üç benzenoid halkasından (altı taraflı aromatik karbon halkaları) oluşan bir çekirdek yapısına sahip olma eğilimindedir. HPAH'lar, dört veya daha fazla benzenoid halkadan oluşan moleküler yapılara sahip olma eğilimindedir ve floranten, piren, benzo(a)piren ve benzo(a)fluoranthen içerir. Hidrofobiklik, biyoakümülyasyon eğilimi, biyolojik bozunmaya karşı direnç ve çevresel kalıcılık genellikle artan moleküler ağırlık ile artar. Naftalin gibi LPAH'lar suda çözünür olduklarından HPAH'lara göre sudaki organizmalar için daha akut toksik olma eğilimindedir [8].

PAH'ların toksisitesi ve çevresel döngüsü, merkezi halka yapısı etrafında çeşitli moleküler yan grupların varlığıyla daha da değiştirilebilir. Bağlı karbon-hidrojen zincirlerine sahip olan alkillenmiş PAH'lar (özellikle metil grupları, fakat aynı zamanda izopropil veya diğer alkil grupları) çevresel numunelerde sıklıkla tanımlanmıştır. Alkilenmiş PAH'larla ilgili olası endişeler, hem hidrokarbonla kontamine olmuş çevresel numunelerde nispeten yüksek konsantrasyonların rutin olarak ortaya çıkmasından hem de canlı organizmalar üzerindeki olumsuz etkilerin potansiyelinden kaynaklanmaktadır [10]. Tablo 1'de, 16 öncelikli PAH'ın toplam moleküler formülleri ve kanserojen aktiviteleri listelenmiştir [11].

Çevreye salınan birçok kimyasal çevredeki sınırlı ömürleri nedeniyle uzun ömürlülere göre daha az tehlike oluşturmaktadır. Tarihsel olarak daha ciddi çevresel tehlikeler oluşturan kimyasallar (örneğin, diklorodifeniltrioksetan (DDT), poliklorlubifeniller (PCB'ler), 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD)) bozunma süreçlerine dirençlidirler ve buna bağlı olarak çevrede son derece uzun süre kalabilirler (Tablo 2) [12]. Sucul sistemlerde, PAH'lar genellikle uzun süreli kaldıklarından askıda katı maddelere ve sedimentlere adsorbe olma eğilimindedirler [10]. Pek çok toksisite çalışmasında, benzo(a)pirenin (BaP) çevrede uzun vadeli kalıcılık ile en yüksek kanserojen potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir [10].



Şekil 2. Düşük molekül ağırlıklı ve yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların yapısı (Yıldız işareti (*) ile gösterilenler, olası kanserojen özellik göstermektedir)[8]

Tablo 1 ABD EPA öncelikli PAH listesi

Bileşik	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Kanserojenik Aktivite
Naftalin	C ₁₀ H ₈	128	+
Fenantren	C ₁₄ H ₁₀	178	-
Antresen	C ₁₄ H ₁₀	178	+/-
Floranten	C ₁₆ H ₁₀	202	-
Piren	C ₁₆ H ₁₀	202	-
Krisen	C ₁₈ H ₁₂	228	+/-
Benzo(a)antresen	C ₁₈ H ₁₂	228	+
Benzo(b)floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	++
Benzo(k)floranten	C ₂₀ H ₁₂	252	+
Benzo(e)piren	C ₂₀ H ₁₂	252	+/-
Benzo(a)piren	C ₂₀ H ₁₂	252	+++
Perilen	C ₂₀ H ₁₂	252	+/-
Benzo(ghi)perilen	C ₂₂ H ₁₂	276	+/-
Dibenzo(ah)antresen	C ₂₂ H ₁₄	278	+++
İndeno(cd)piren	C ₂₂ H ₁₂	276	+
Koronen	C ₂₄ H ₁₂	300	+/-

+ (++) maddenin deney hayvanları için kanserojen olduğuna dair yeterli kanıt var.

± Mevcut veriler, deney hayvanları için maddenin kanserojenliğinin bir değerlendirmesine izin vermek için yetersizdir.

- Mevcut veriler, maddenin deney hayvanları için tek başına kanserojen olduğuna dair hiçbir kanıt sunmamaktadır

Tablo 2 Bazı kimyasal kirleticilerin çevresel yarı ömrü

Kirletici	Yarı Ömür	Alan
DDT	10 yıl	Toprak
TCDD	9 yıl	Toprak
Atrazin	25 ay	Su
Benzoperilen(polisiklik aromatik hidrokarbon(PAH))	14 ay	Toprak
Fenantren	138 gün	Toprak
Karbofuran	45 gün	Su

3. PAH'ların Su ve Sedimentlerde Kaynakları, Konsantrasyonları ve Toksikite Etkileri

Benz(a)antresen, Krisen, Benzo(b,k)floranten ve Benzo(a)piren gibi bazı yüksek molekül ağırlıklı PAH'lar ve bunların metabolitlerinin balık, memeli ve insanlarda mutajenik, teratojenik ve kanserojenik etkileri olduğu tespit edilmiştir. PAH'ların kendileri kadar metabolitleri de canlılar üzerinde benzer oluşumlara yol açarlar. Bu bileşikler gerek kimyasal/mikrobiyolojik kararlılıkları, gerek sudaki düşük çözünürlükleri ve gerekse yağ dokusundaki çözünürlükleri dolayısıyla ile hem su ortamlarında hem de karasal ortamlarda biyoakümüle olma ve besin zincirine transfer olma gibi özelliklere sahiptirler [6]. Sularda/atıksularda, sediment gözenek suyunda ve sedimentlerde toksisite ölçümü için genellikle kabuklular, balıklar ve algler gibi organizmalar kullanılmaktadır. Bu organizmalara dayalı testler, büyük maruz kalma süresi ve numune hacmi gerektirir. Bu nedenle, mikroorganizmalara dayalı hızlı, uygun maliyetli ve tekrarlanabilir toksisite deneyleri popülerlik kazanmaktadır [13]. *Daphnia magna*, atık suların, tatlı ve tuzlu suların ve sediment örneklerinin toksisitesini belirlemek için literatürde yaygın olarak kullanılan ve birçok çevresel kirletici maddeye duyarlı organizmalardan biridir. Aşağıda PAH'ların su ve sedimentlerdeki konsantrasyonları ve toksisite özellikleri ile ilgili çalışmalar özetlenmiştir.

Zhang ve ark. [14] yaptıkları çalışmada Çin'deki Tonghui Nehri'nde su ve sediment örneklerinde 16 PAH türü, 18 organoklorlu pestisit türü ve 12 PCB izlenmişlerdir. Toplam PAH, PCB ve organoklorlu pestisitler suda sırasıyla şu şekilde belirlenmiştir: 192,5-2.651 ng/L, 31,58-344,9 ng/L ve 134,9-3.788 ng/L. Yüzeysel sedimentlerde ise PAH, PCB ve organoklorlu pestisitler sırasıyla şu şekilde değişmiştir: 127-928 ng/g, 0,78-8,47 ng/g ve 1,79-13,98 ng/g. Sonuçlar sedimentlerde bulunan kirletici konsantrasyonlarının sularda bulunan konsantrasyonlardan daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bunun nedeni olarak bu kirleticilerin hidrofobik olmaları ve sedimentte birikme eğiliminde olmaları gösterilmiştir.

Edokpayı ve ark. [15] Güney Afrika'da Mvudi ve Nzhelele Nehirlerinin su ve sedimentlerinde 16 adet PAH'nın ölçümünü yapmışlardır. Çalışma sonuçlarında tüm örneklerde yüksek molekül ağırlıklı PAH'ların baskın olduğu görülmüştür. PAH konsantrasyonları su ve sediment numunelerinde sırasıyla şu şekilde değişmiştir: 13,174-26,382 mg/L ve 27,10-55,93 mg/kg. Biyokütlenin yakılması en önemli PAH kaynağı olarak gösterilmiştir. Ayrıca atıksu arıtma sistemlerinin deşarjları da PAH'ların potansiyel kaynakları olarak gösterilmiştir.

Zhang ve ark. [16]'nın yaptıkları çalışmada, yüzeysel deniz suyunda ve Çin'in kuzey Liaodong Körfezi'nden sedimentlerde bulunan polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH) seviyeleri, kaynakları ve potansiyel ekolojik riskleri mevsimsel olarak araştırılmıştır. Toplam 16 PAH konsantrasyonu, deniz suyunda 145,96 ng/L ila 896,58 ng/L arasında ve sedimentlerde 191,99 ng/g ila 624,44 ng/g arasında ölçülmüştür. Deniz suyunda PAH konsantrasyonları önemli ölçüde farklılık gösterirken, sedimentlerde mevsimsel olarak nispeten daha stabil bulunmuştur. Düşük moleküler ağırlıklı PAH'lar deniz suyunda baskın olarak ölçülmüş, buna karşılık yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar sedimentlerde yüksek konsantrasyonlarda bulunmuştur. Bitkisel saman ve kömür yanmasının başlıca PAH kaynaklarını oluşturduğu bildirilmiştir.

Huang ve ark. [17]'nin yaptıkları çalışmada, Şangay'daki Huangpu Nehri'nde şehirleşmenin yoğun olduğu bölgelerdeki nehir sedimentlerinin mekansal-zamansal çeşitlilikleri ve PAH kaynakları değerlendirilmiştir. Sonuçlar, sedimentlerdeki PAH konsantrasyonlarının yere göre ve mevsimsel olarak büyük farklılıklar gösterdiğini ortaya koymuştur. Kurak mevsimde toplam 16 PAH konsantrasyonu yağışlı mevsimdekinden 6 kat daha fazla bulunmuştur. Bununla birlikte, kurak ve yağışlı mevsimlerde sırasıyla %42,41±%6,81 ve %44,70±7,73 katkıda bulunan 4 halkalı PAH bileşikler baskın olmuştur. Çok değişkenli istatistiksel ve arazi kullanım analizi, PAH'ların ana kaynaklarının tarımsal, trafik ve ticari faaliyetler olduğunu düşündürmüştür. Ekili arazi, yol/cadde, ulaşım ve ticari amaçlı tesislerin bulunduğu tampon yarıçap (<750 m) alanı, Huangpu Nehri'nin sedimentlerindeki PAH'lara önemli ölçüde katkıda bulunmuştur. Risk değerlendirme sonuçları, sedimentlerdeki PAH toksisitesinin kurak mevsimde yağışlı mevsimden daha yüksek olduğunu ortaya koymuştur.

Liu ve ark. [18]'nin yaptıkları çalışmada Yangtze Nehri derin su kanalı boyunca sedimentlerdeki PAH özellikleri, dağılımı, kaynağı ve ekolojik risk düzeyleri araştırılmıştır. Çalışma alanında on beş PAH'nın toplam konsantrasyonu 89,52 ile 208,02 ng/g arasında değişmiştir (ortalama değer 140,48 ng/g). PAH oranları ve istatistiksel analiz, yerel fosil yakıtların yüksek sıcaklıkta yanmasının (araç egzozu, antropojenik yanma ve pirojenik kaynaklar) PAH'ların ana kaynağı olduğunu göstermiştir.

Dong ve ark. (2022) [19]'nin yaptıkları çalışmada, kurak, normal ve yağışlı mevsimlerde, Han Nehri'nin orta ve aşağı kesimlerindeki 15 örnekleme noktasından yüzeysel sularında ve sedimentlerde 16 PAH incelenmiştir. GC-MS ile belirlenen toplam PAH konsantrasyonu (Σ PAHs) yüzeysel suyunda 18,3 ile 146,8 ng/L (ortalama 77,4 ng/L) arasında, sedimentte ise 137,1–1478,4 ng/g (ortalama 679,6 ng/L) arasında değişmiştir. Yüzeysel suyunda iki ila üç halkalı PAH'lar ve sedimentteki dört-beş halkalı PAH'lar, tespit edilen bileşiklerin çoğunluğunu oluşturmuştur. PAH'ların kurak mevsimdeki seviyesi, yağışlı ve normal mevsimlerdekinden daha yüksek bulunmuştur. PAH'ların dağılımları, nehir boyunca önemli ölçüde değişmiş, yüzeysel suyu ve sedimentteki PAH'ların kaynakları biyokütle ve kömür yanması, ardından petrol yanması olarak tespit edilmiştir [19].

Shi ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada deniz suyu, sedimentler ve deniz organizmalarındaki PAH'ların durumunu, Çin'de geleneksel bir deniz balığı yetiştiriciliği bölgesi olan Haizhou Körfezi'nde araştırmışlardır. Deniz suyu, sedimentler ve deniz organizmalarındaki toplam PAH konsantrasyonları sırasıyla 12.4–40,3 ng/L (ortalama 24.8 ng/L), 183.2–496.6 ng/g (ortalama 293.5 ng/g) ve 228.1–679.9 ng/g (ortalama 392,6 ng/g) olarak bulunmuştur. Kaynak analizi sonuçları, deniz suyu ve deniz organizmaları için PAH kaynaklarının kömür ve biyokütle yanması (%66,53), petrol (%28,94) ve trafik (%4,52) olduğunu, sediment için olanların ise trafik (%48,14), kömür ve biyokütle yanması (%40,56) olduğunu göstermiştir [20].

Adeyeye ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada sedimentlerde ve balıklarda PAH'ların birikim özellikleri hakkında veri toplamak için bir balık yetiştirme çiftliğinin kirlenme durumunu değerlendirmişlerdir. Çalışma sonuçlarında analiz edilen PAH'ların sedimentlerde, su örneklerinden daha fazla yoğunlaştığı görülmüştür. Floranten, piren ve antrasen balıklarda en konsantre bileşikler olmuşlardır. PAH yüzde yük oranı 34.9:34.2:30.9 sırasıyla kas, kafa ve karaciğerde gözlenmiştir. Sedimentlerde asenafetilen, asenaften, indeno(1,2,3-cd)piren ve dibenzo(a,h)antrasen diğer numunelere kıyasla yüksek oranda birikirken, floren ve benzo(k)floranten en az ve en yüksek birikmiş PAH'lar olmuştur [21].

Tepe ve ark.'nın (2022) yaptıkları çalışmada Güneydoğu Karadeniz'in Giresun kıyı şeridi boyunca mevsimsel olarak sediment örnekleri toplanmış ve 16 PAH seviyesinin tespiti için analiz edilmiştir. 28,47 ile 444,36 ng/g arasında değişen PAH seviyeleri (ortalama 102,57 ng/g) dünya çapında yürütülen diğer sediment çalışmalarının çoğunda tespit edilenlerden daha düşük kalmıştır. Üç halkalı PAH'ların yüzdesi (%38,9) oldukça yüksek bulunmuş, bunu 5 halkalı PAH'ların oranı (%21,8) izlemiştir. Tespit edilen oranlar, Giresun kıyı şeridi boyunca yüzeysel sedimentlerindeki PAH'ların esas olarak kömür yanması ve yerel emisyonlarla ilişkili olduğunu ortaya koymuştur. Sediment kalite kılavuzları (SQG'ler) ile yapılan değerlendirme, bazı istasyonlarda PAH seviyesinin olumsuz biyolojik etki riskinin göz ardı edilemediği (\geq TEL ve $<$ PEL) seviyeye karşılaştırılabilir olduğunu göstermiştir. Giresun kıyı sedimentlerinde PAH'ların oluşturduğu risk, risk oranına göre düşük ila orta ekolojik risk olarak sınıflandırılmıştır [22].

Çin'deki Fenhe rezervuarı ve yukarı havzadaki 28 bölgeden PAH'lar ve PCB'ler arasındaki ilişkileri belirlemek ve toksisitenin kaynağının belirlenmesi için sediment numuneleri alınmıştır. Çalışma sonucunda Σ 16PAH'lar ve Σ 123PCB'lerin dağılımları yüksek korelasyon göstermiştir. Σ 7C-PAH'lar (yedi kanserojen PAH'nın toplam konsantrasyonları) 87,7 ile 2005,0 ng/g dw (kuru ağırlık) arasında değişmiş ve Σ 6DL-PCB'ler (altı dioksin benzeri PCB türdeşinin toplam konsantrasyonları) n.d.(non-detectable)–5.96 ng/g dw olarak bulunmuştur. Çalışmada toksisite ve biyolojik risk, toksik eşdeğer miktar (TEQ) ve sediment kalitesi kılavuz katsayısı (SQGQ) kullanılarak değerlendirilmiştir. BaP, CHR en yüksek konsantrasyon seviyesini göstermesine rağmen, çoğu bölgede TEQPAH için baskın rol oynamıştır (%37,17-89,40). PCB-81, en yüksek TEQPCB'ye katkıda bulunmuştur. Σ 16PAH'lar ve

Σ 7C-PAH'lar, Σ 123PCB'ler ve Σ 6DL-PCB'ler, Σ 7C-PAH'lar ve Σ 6DL-PCB'ler ile TEQPAH ve TEQPCB arasında yüksek korelasyonlar gözlenmiştir. Çoğu bölge için, TEQPAH'a en büyük katkıyı taşıt kaynakları (%46,58) yaparken, PAH konsantrasyonlarına en yüksek katkıyı kömür yakma kaynakları (%43,31) yapmıştır. PCB'ler ile kömür yakmanın PAH'lara katkıları arasındaki nispeten daha yüksek korelasyonlar, PAH'lar ve PCB'ler için endüstriyel kaynakların benzer dağılımını göstermiştir [23].

Rogers'in (2002) yaptığı bir çalışmada equilibrium partitioning-toxic unit (EqP-TU) yaklaşımı kullanılarak Birleşik Krallık nehir ağızı sedimentlerindeki suda yaşayan organizmalar için PAH kalıntılarının potansiyel akut toksisitesine ilişkin tahminler, Clyde ve Mersey nehir ağızlarından ve Southampton deresinden gelen sedimentlerin yüksek ortalama toksisiteye sahip olduğunu göstermiştir. Çalışmada PAH kalıntılarının, belirli endüstriyel kaynakların ve çevredeki yerleşim bölgelerinden yanma ve akış yoluyla girdilerin bir kombinasyonundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Maksimum sediment toksisiteleri, Southampton deresinde bir kimyasal tesis çıkışının yakınındaki belirli yerlerde ve Wear ve Clyde'deki rıhtımlardaki sedimentlerde bulunmuştur [24].

Li ve ark. (2016) yaptıkları çalışmada sedimentlerdeki PAH'ların sağlık riskini değerlendirmenin oldukça zor olduğunu belirtmişlerdir. Bunun nedeni olarak sedimentlerin deniz tabanında meydana gelmesi ve insanlarla doğrudan temas etmesinin zor olması belirtilmiştir. Çalışmada, yüzey sedimentlerindeki PAH konsantrasyonları ile deniz ürünleri tüketicilerinin sağlık riski arasındaki ilişki ortaya konmaya çalışılmıştır. PAH'ların sedimentlerden bentik organizmalara transferi (biyobirikimi) tahmin edilmiştir. PAH'lara kaynak katkıları ve ilgili toksisite ve sağlık riskleri (PAH'larla kontamine bentik organizmaların alımından kaynaklanan) sırasıyla PMF modeli ve Monte Carlo simülasyonu temelinde incelenmiştir. Çin'deki Bohai Denizi (BS) sedimentlerinde toplam PAH (TPAH) konsantrasyonları 149,40 ila 1211,97 ng/g arasında değişmiştir. Petrol ve araç emisyonu, kömür yakma ve kok fırını sırasıyla PAH'ların %40,0'ını, %32,2'sini ve %27,8'ini oluşturmuştur, ancak PAH'ların sedimentlerde oluşturduğu toksisitenin %53,0, %22,8 ve %24,2'sine katkıda bulunduğu belirtilmiştir. Çocuklar, gençler ve yetişkinler için, %95'lik kanserojen ve kanserojen olmayan riskler, sırasıyla 10^{-6} ve 1,0 eşik değerlerinin altında kalmış ve potansiyel bir sağlık riski olmadığını göstermiştir. Duyarlılık analizi, risk değerlendirmesinde maruz kalma süresinin (ED) ve PAH konsantrasyonlarının (CS) en hassas iki parametre olduğunu göstermiştir [25].

Bihari ve ark.'nın (2006) yaptıkları çalışmada Hırvatistan, Kuzey Adriyatik, Rovinj kıyı bölgesindeki 8 örnekleme alanından toplanan yüzey deniz sedimentleri, PAH'lar ve sediment organik ekstraktlarının toksik/genotoksik potansiyelini belirlemek için kullanılmıştır. Toplam PAH konsantrasyonları 32 μ g/kg (korunan alan) ile 13,2 mg/kg kuru ağırlık (liman) arasında değişmiştir ve bozulmamış, kentsel sanayi ve liman alanları arasında açık farklılıklar belirlenmiştir. PAH'ların dağılımı, limanda bir miktar biyogenik etki ile pirojenik kökenlerini ortaya çıkarmıştır. Tüm örnekleme alanlarında sediment özütleri sediment tipiyle tutarlı toksik potansiyel göstermiştir. Microtox testi ile ölçülen

toksikite ile bireysel veya toplam PAH konsantrasyonları arasında bir ilişki bulunmamıştır. Sitotoksik olmayan tortu ekstraktları dozu, bakteriyel umu-testinde genotoksik potansiyel göstermemiştir. DNA hasarı, 4 örnekleme alanında toplam PAH'larla pozitif ilişkili bulunmuştur, ancak en yüksek DNA hasarı, toplam sediment PAH içeriğinin en yüksek olduğu yerde gözlenmemiştir [26].

Sun ve ark.'nın (2022) yaptıkları çalışmada PAH'ların dağılımının, kaynaklarının ve ekolojik toksisitesinin araştırılmasının, kirliliklerini ve biyolojik risklerini azaltmak için gerekli olduğu belirtilmiştir. Çin'deki kuzey Taihu Gölü'ndeki farklı göl kenarı ve nehir ağızı sedimentlerindeki 16 öncelikli PAH, gaz kromatografisi-kütle spektrometrisi ile belirlenmiştir. Sonuçlar, toplam PAH konsantrasyonlarının (Σ PAH'ler) 672,07 ng/g ile 5858,34 ng/g arasında değiştiğini ve ortalama değerinin 2121,37 ng/g olduğunu göstermiştir. Yüksek moleküler ağırlıklı PAH'lar (4-6 halka) baskın olarak bulunmuş ve tespit edilen Σ PAH'lerin %85'ini oluşturmuştur. Nehir ağızı alanındaki baraj bariyeri nedeniyle, sedimentlerdeki PAH konsantrasyonları nehir ağızı ve göl kenarı arasında önemli ölçüde farklı bulunmuştur. Toplam organik karbon (TOC) içeriğindeki değişiklikler ve sedimentlerdeki PAH'ların mekansal dağılımının tutarlı olduğu belirlenmiştir. Bulanık değerlendirme modeli kullanılarak araştırılan sediment kirliliği değerlendirmesi, hafif PAH kirliliğinin %75'ini göstermiştir. Wuli Gölü'nün doğusunda yoğunlaşan bazı nehir ağızı sedimentlerinin (%22) orta veya ağır derecede kirlenmiş olduğu belirlenmiştir [27].

4. Sonuç

Bu çalışmada su kaynakları, alıcı ortamlar ve sedimentlerdeki PAH'ların kaynakları, konsantrasyonları ve toksisite etkisi literatürdeki çalışmalar ile ortaya konmaya çalışılmıştır. Genel olarak PAH kaynaklarının biyokütle, kömür vb. organik maddelerin tam yanmamasından kaynaklandığı çalışmalarda tespit edilmiştir. Su kaynaklarındaki ve sedimentlerdeki PAH kaynaklarının bu yanmalar olduğu kaynak analizi çalışmalarıyla gösterilmiştir. Su tabanında oluşan sedimentlerin kirleticileri adsorplaması sebebiyle sedimentlerin tümünde ve gözenek sularında toksisite testleri, kirleticilerin suda yaşayan canlılara etki düzeyini belirlemede oldukça önemlidir. Ayrıca PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve yersel değişiminin izlenmesi gerekliliği literatürdeki çalışmalarda vurgulanmıştır. Özellikle sanayi yoğun havzalarda dereler ve nehirlerde USEPA tarafından belirlenen önemli 16 PAH türünün sedimentlerde izlenmesi PAH'lar ile toksisite ilişkisini ortaya konması ve sanayi-yoğun bölgelerdeki durumu ortaya koyması açısından önemli bir konudur. PAH'ların canlılara mutajenik, teratojenik ve kanserojenik etkileri olduğu da birçok çalışmada vurgulanmıştır. Bunun yanında sedimentlerde bulunan PAH'ların sucul organizmalara toksik etkilerinin belirlendiği çalışmalar, PAH'ların oluşumunun kaynaktan engellenmesinin gerekliliğini ortaya koymuştur.

Yazar Katkısı

Literatür Araştırması Elçin Güneş (EG), Biçimsel düzen Gül Kaykıoğlu(GK), Verilerin değerlendirilmesi Asude Hanedar(AH), Sonuçların tartışılması Yalçın Güneş (YG).

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar, bu makalenin araştırılması, yazarlığı ve/veya yayınlanması ile ilgili olarak herhangi bir çıkar çatışması beyan etmemiştir.

Kaynaklar

- [1] Alver, E., Demirci, A. ve Özçimder, M. (2012). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar ve sağlığa etkileri. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 3(1), 45-52.
- [2] U.S. EPA. (2005). Contaminated sediment remediation guidance for hazardous waste sites. OSWER Directive 9355.0-85. December.
- [3] T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı. (2008). Meriç-Ergene Havzası Koruma Eylem Planı. T.C. Tarım ve Orman Bakanlığı, Su Yönetimi Genel Müdürlüğü, Havza Koruma Eylem Planları
- [4] Atabek Y. E. (2009). Çevre sorunları. Eğitim Fakülteleri İçin Genel Çevre Bilimi (1. Baskı), 131-169syf, İstanbul: Maya Akademi.
- [5] Breitzke, M. (2006). Physical properties of marine sediments. *Marine Geochemistry* (2nd ed.), 27-71syf. Berlin: Springer.
- [6] Park, J. S., Wade, T. L., Sweet, S. T., (2002). Atmospheric deposition of PAHs, PCBs and organochlorine pesticides to Corpus Christi Bay, Texas. *Atmospheric Environment*, 36, 1707–1720,
- [7] Perra, G., Renzi, M., Guerranti, C. ve Focardi, S. E. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbons pollution in sediments: distribution and sources in a lagoon system (Orbetello, Central Italy). *Transitional Waters Bulletin*, 3, 45-58.
- [8] Lee, B. K., ve Vu, T. V. (2010). Sources, distribution and toxicity of polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in particulate matter. *Air pollution*. 99-122.
- [9] ATSDR, (1995). Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs). US Department of Health and Human Services, Public Health Service. Atlanta,GA.
- [10] CCME (2010) (Canadian Council of Ministers of the Environment). Canadian soil quality guidelines. Carcinogenic and other polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). Environmental and human health effects. Scientific criteria document, 215.
- [11] Rubailo, A. I. ve Oberenko, A. V. (2008). Polycyclic aromatic hydrocarbons as priority pollutants. *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*, 4 (1), 344-354.
- [10] Leblanc, G. A. ve Buchwalter, D. B. (2011). Basics of Environmental Toxicology. *A textbook of modern toxicology* (4rd ed.), 531-547 syf. Raleigh: A John Wiley & Sons, Inc., Publication.
- [13] Parvez, S., Venkataraman, C. ve Mukherji, S. (2006). A review on advantages of implementing luminescence inhibition test (*Vibrio fischeri*) for acute toxicity prediction of chemicals, *Environment International*, 32(2), 265-268.
- [14] Zhang, Z., Huang, J., Yu, G. Ve Hong, H. (2004). Occurrence of PAHs, PCB sand organo chlorine pesticides in the Tonghui River of Beijing, China. *Environmental Pollution*, 130(2), 249-261.
- [15] Edokpayi, J.N., Odiyo, J.O., Popoola, O.E. ve Msagati, T.A.M. (2016). Determination and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in rivers, sediments and wastewater effluents in Vhembe District, South Africa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 13(4), 387-398.
- [16] Zhang, A., Zhao, S., Wang, L., Yang, X., Zhao, Q., Fan, J. ve Yuan, X. (2016). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sea water and sediments from the northern Liaodong Bay, China. *Marine Pollution Bulletin*, 113(1-2), 592-599.
- [17] Huang, Y., Liu, M., Wang, R., Khan, S.K., Gao, D. ve Zhang, Y. (2017). Characterization and source apportionment of PAHs from a highly urbanized river sediments based on land use analysis. *Chemosphere*, 184, 1334-1345.
- [18] Liu, X., Chen, Z., Xia, C., Wu, J. ve Ding, Y. (2020). Characteristics, distribution, source and ecological risk of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in sediments along the Yangtze River Estuary Deepwater Channel. *Marine Pollution Bulletin*, 150, 110765.
- [19] Dong, L., Lin, L., He, J., Pan, X., Wu, X., Yang, Y., Jing, Z., Zhang, S. ve Yin, G. (2022). PAHs in the surface water and sediments of the middle and lower reaches of the Han River, China: Occurrence, source, and probabilistic risk assessment. *Process Safety and Environmental Protection*, 164, 208-218.
- [20] Shi, W., Xu, M., Liu, Q. ve Xie, S. (2022). Polycyclic aromatic hydrocarbons in seawater, surface sediment, and marine organisms of Haizhou Bay in Yellow Sea, China: Distribution, source apportionment, and health risk assessment. *Marine Pollution Bulletin*, 174, 113280, DOI: 10.1016/j.marpolbul.2021.113280.
- [21] Adeyeye, E. I., Ibigbami, O. A., Adesina, A. J., Popoola, O. K., Olatoye A. R. & Gbolagade Y. A. (2022). Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) Distribution in Water, Sediments and Fish Parts from Ponds in Ado-Ekiti, Nigeria, *Polycyclic Aromatic Compounds*, DOI: 10.1080/10406638.2022.2064884.
- [22] Tepe, Y., Aydın, H., Ustaoglu, F., Kaya, S., (2022). Seasonal distribution and risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments from the Giresun coast of southeastern Black Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 178, 113585.
- [23] Tian, Y.Z, Li, W.H., Shi, G.L., Feng, Y.C, Wang, Y.Q. (2013). Relationships between PAHs and PCBs, and quantitative source apportionment of PAHs toxicity in sediments from Fenhe reservoir and watershed. *Journal of Hazardous Materials*, 248-249, 89-96.
- [24] Rogers, H.R. (2002). Assessment of PAH contamination in estuarine sediments using the equilibrium partitioning-toxic unit approach. *Science of The Total Environment*, 290(1-3), 139-155.

[25] Li, J., Dong, H., Xu, X., Han, B., Li, X., Zhu, C., Han, C., Liu, S., Yang, D., Xu, Q., Zhang, D. (2016). Prediction of the bioaccumulation of PAHs in surface sediments of Bohai Sea, China and quantitative assessment of the related toxicity and health risk to humans. *Marine Pollution Bulletin*, 104(1-2), 92-100.

[26] Bihari, N., Hamer, M.F.B., Kralj-Bilen, B. (2006). PAH content, toxicity and genotoxicity of coastal marine sediments

from the Rovinj area, Northern Adriatic, Croatia *Science of The Total Environment*, 366(2-3), 602-611.

[27] Sun, T., Wang, Y., Chen, Y., Zhang, M., Kong, X. (2022). Occurrence of polycyclic aromatic hydrocarbons in the estuarine sediments of Taihu Lake and their associated toxic effects on aquatic organisms. *Pedosphere*, In Press.