

ARAŞTIRMA MAKALESİ

Öne Çıkan Sonuçlar:

- PAH konsantrasyonları mevsimsel olarak büyük değişim göstermiştir.
- Atıksu deşarjı, trafik ve yerleşim bölgelerine yakınlık PAH kirliliğinin artışında etkili olmuştur.
- PAH kirliliği pirolitik ve petrojenik kaynaklıdır.

Yazışma yazarı:

Gizem Eker,
geker@uludag.edu.tr

Referans:

Eker, G., Taşdemir, Y., (2018), Nilüfer Çayı Sedimentinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Seviyelerinin İncelenmesi, İklim Değişikliği ve Çevre, 3, (2) 29-38,

Makale Gönderimi : 26 TEMMUZ 2018
Online Kabul : 15 AĞUSTOS 2018
Online Basım : 10 EKİM 2018

Nilüfer Çayı Sedimentinde Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) Seviyelerinin İncelenmesi

Gizem Eker¹, Yücel Taşdemir¹

Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Nilüfer, Bursa, Türkiye.

Özet Deniz, göl, nehir gibi su sistemlerindeki sedimentler polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) için alıcı ortam vazifesi görürler. Alıcı su ortamlarında sudaki kirlilik kadar nihai alıcı ortam olan sedimentteki kirliliğin de ortaya konması mevcut durumun tespiti ve ıslah çalışmalarının planlanması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Bursa'nın en önemli su kaynaklarından olan Nilüfer Çayı'nda sedimentteki PAH konsantrasyonlarının bölgesel ve mevsimsel değişiminin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu kapsamda, Nilüfer Çayı'nın sekiz farklı noktasından dört mevsim boyunca 32 adet sediment örneği alınmıştır. Sedimentteki $\Sigma 12$ PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel olarak değişim gösterdiği tespit edilmiş olup konsantrasyonlar 15-9600 ng/g katı madde (KM) aralığında çıkmıştır. En yüksek $\Sigma 12$ PAH konsantrasyonları kış mevsiminde ölçülürken konsantrasyonlar yazın diğer mevsimlere nazaran düşük seviyelerde çıkmıştır. Kış mevsiminde PAH kirliliğinin en fazla olduğu Panayır deresinde $\Sigma 12$ PAH konsantrasyonu 9600 ng/g KM olarak tespit edilmiştir. Yaz mevsiminde ise yoğun endüstriyel atıksu deşarjının olduğu bölgelerde dahi konsantrasyonlar 1000 ng/g KM'yi aşmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Nilüfer çayı, sediment, PAH, mevsimsel değişim

Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Pollution in the Sediment of the Nilufer Creek

Abstract Sediments in aquatic systems such as oceans, lakes and rivers serve as receiving environments for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). In addition to identifying the pollutants in the water in a receiving aquatic environment with such a high pollution load, also identifying the pollution in the sediment which mostly serves as the ultimate receiving environment is of critical importance with respect to determining the level of pollution and planning the improvement work to be carried out. In this study, it was aimed to determine regional and seasonal variation of PAH concentrations in sediments at the Nilüfer Creek which is one of the most important water resources of Bursa. Within this scope, 32 sediment samples were taken during the four seasons from eight different sampling points of the Nilüfer Creek. Seasonal and regional changes in $\Sigma 12$ PAH concentrations in the sediment were observed and the concentrations were in the range of 15-9600 ng/g dry matter (DM). The highest $\Sigma 12$ PAH concentrations were measured during the winter season while the concentrations were lower in summer than in other seasons. The maximum PAH concentrations in winter season at the Panayır sampling point was measured as 9600 ng/g DM. In the summer, the concentrations did not exceed 1000 ng/g DM even in areas with intensive industrial wastewater discharge.

Keywords: Nilufer creek, sediment, PAH, seasonal variation

1. Giriş

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar), fosil yakıtların eksik yanması sonucu çevreye verilen tehlikeli organik kirleticilerdir. Bu kirleticiler, güç ve ısı üretimi, yangın, taşıt egsozları gibi antropojenik veya doğal kaynaklardan çevreye verilmektedir (Latimer ve Zheng, 2003; Karakaş ve diğ., 2004). Parçalanma sürecine karşı dayanıklı olan bu bileşikler besin zinciri yoluyla insan bünyesine alındığında kanserojenik ve mutajenik etkiler gösterebilmektedir (IARC, 1986). PAH'lar, hidrofobik ve kararlı kimyasal yapılarından dolayı hızlı bir şekilde partiküller üzerine sorblanma eğilimindedirler (Wang ve diğ., 2001). Çeşitli araştırmacılar, yüksek oktanol su ayırım katsayısına sahip olan PAH'ların askıda katı maddelerde ve sedimentlerde birikim yaptığını ortaya koymuştur (Arzayus ve diğ., 2001; Bixian ve diğ., 2001).

Bu bileşikler çoğunlukla atmosferde taşınırlar ve sonunda deniz ve göl sedimentlerine çökelirler. Atmosferden taşınım mekanizması kuru, yağ çökeltme ve gaz değişiminden meydana gelmektedir. Su sistemlerinde PAH'ların yayılımı ve akıbeti ekosistemler üzerindeki etkisinden, kansorjenik ve mutajenik etkisinden dolayı araştırmacılar tarafından ilgi görmektedir. Su ekosistemlerinde sedimentler, hem kirleticilerin üzerinde depolanmasında hem de barındırdığı kirleticilerin tekrar su kolonuna geçmesinde kirletici kaynağı olarak davranırlar. Alıcı su ortamlarındaki PAH'ların kaynakları, emisyonların sucul ortamlara atmosferik çökelmeleri (Shi ve diğ., 2005; Mc Veety ve Hites 1988), yağ döküntüleri ve asfalt, kaster yağları (Golomb ve diğ., 2001), şehirlerdeki ve endüstriyel bölgelerdeki yüzeysel akış suları, deniz taşıtları, petrol arama ve çıkarma işlemleri (Haynes ve diğ., 2000) atıksu deşarjı olarak sıralanabilir.

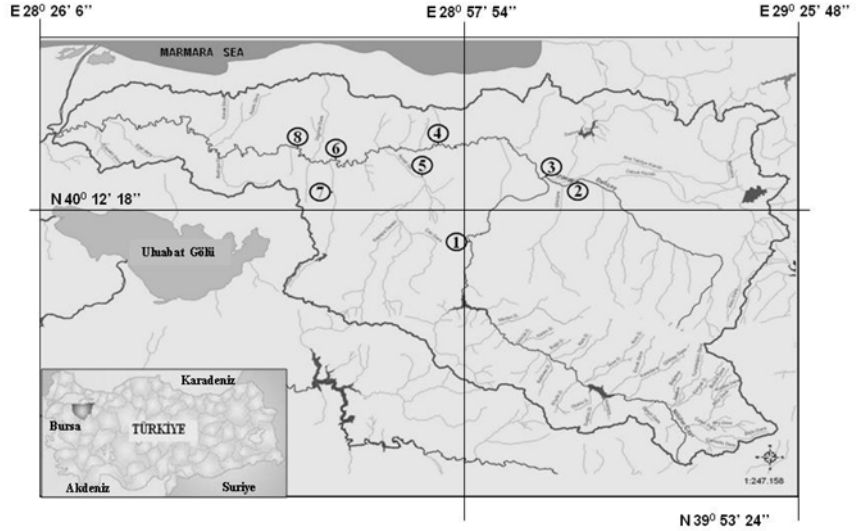
Endüstriyel faaliyetlerdeki yanma prosesleri PAH'ların önemli kaynakları arasında yer almaktadır. Bu nedenle, araştırmalar sanayinin geliştiği bölgelerde alıcı ortamlardaki PAH kirliliğinin belirlenmesine öncelik vermektedirler. Üretimin yoğun olduğu birçok ülkede yüzey suyu ve sedimentteki PAH kirlilik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

Nilüfer Çayı Türkiye'nin önemli metropollerinde yer alan Bursa'nın en önemli alıcı su ortamıdır. Nilüfer Çayında su kalitesini izlemeye ve kirlilik parametrelerini takibe yönelik çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Yılmaz ve diğ., 1998; Karaer ve diğ., 2006; Dere ve diğ., 2006). Ancak sudaki birçok kirleticinin nihai ortamı olan sedimentteki kirlilik seviyelerinin tespitine yönelik detaylı çalışmalar sınırlı sayıda (Karaca ve Taşdemir, 2014). Organize sanayi bölgesinin (OSB) kurulduğu 1960'ların sonundan 1990'lara kadar arıtılmadan Nilüfer Çayı'na deşarj edilen evsel ve endüstriyel atıksular Nilüfer Çayı'nda önemli miktarda sediment tabakasının oluşmasına ve bu sedimentin ağır metaller gibi tehlikeli kirleticileri bünyesinde biriktirmesine neden olmuştur (Güleryüz ve diğ., 2008). Deşarj edilen kirletici kaynaklar ve atmosferik çökeltme göz önünde bulundurulduğunda sedimentte PAH'ların da bulunması beklenmektedir. Bu çalışmada, Bursa'nın en önemli su kaynağı olan Nilüfer Çayı'nda PAH kaynaklı sediment kirliliğinin ortaya konması amaçlanmıştır. Bu kapsamda, sekiz farklı örnekleme noktasından alınan sedimentlerde PAH türlerinin mevsimsel dağılımı incelenmiştir.

2. Veri ve Çalışma Alanı

2.1. Örnekleme noktalarının belirlenmesi ve PAH ön analiz işlemleri

Nilüfer Çayı üzerinde belirlenen 8 farklı noktada sedimentlerdeki PAH konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla mevsimsel yüzey sediment örnekleri alınmıştır. Örnek alınan noktaların belirlenmesinde dikkat edilen kriterler sırasıyla; Nilüfer Çayı ve yan kollarına yapılan atıksu deşarjları, Nilüfer Çayı ve yan kollarındaki fiziksel kirlilik, numune alınan noktanın, numune almaya uygun olması, Nilüfer Çayı'na karışan yan kolların durumları, örnek alınacak noktanın hangi bölgeleri temsil etmekte olduğudur. Örnek alma noktaları Şekil 1'de gösterildiği gibidir.



Şekil 1. Nilüfer çayı sediment örnekleme noktaları (Karaca, 2013).

Sediment örnekleri alındıktan sonra 24 saat içinde PAH analiz işlemlerine başlanmıştır. 5 g tartılan sediment örneğine 20 mL Diklorometan/Petroleteri (DCM/PE) (v/v, 1/1) karışımı ve 1mL verim standardı ilave edilerek ekstraste edilmiştir. Ekstraksiyon işlemi ultrasonik banyoda 30 dak'lık aralıklarla gerçekleştirilmiştir. Birinci 30 dak.'lık ekstraksiyonun sonunda örnekler filtrelerden sediment kısmı şişede kalacak şekilde süzülükten sonra şişede kalan sediment üzerine tekrar 20 mL DCM/PE (1/1) eklenmiş ve ikinci kez ekstraksiyona tabi tutulmuştur. İkinci 30 dak.'lık ekstraksiyondan sonra süzme işlemi tekrarlanmış ve sedimentin üzerine tekrar 20 mL DCM/PE eklenerek 1 gece dondurucuda bekletilmiştir. Bir gün sonra gerçekleştirilen 30 dak.'lık ekstraksiyon sonrasında örneklerin süzülmesiyle ekstraksiyon tamamlanmıştır. Sonraki aşamada, örnekler, döner buharlaştırıcıda (30 rpm hız) hacimleri yaklaşık 5 mL'ye düşünceye kadar bekletilmiştir. 15 mL Hegzan (HEX) buharlaştırıcı balonuna ilave edilmiş ve hacim 2 mL'ye düşürüldükten sonra fraksiyonlarına ayırma aşamasına geçilmiştir. 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 oluşan fraksiyon poliklorlu bifenil (PCB) olarak ayrılmış ve işleme dahil edilmemiştir. İkinci aşamada kolona 20 mL DCM eklenerek PAH fraksiyonu ayrılmıştır. PAH örneklerinin hacmi yavaş bir azot gazı akımıyla 1 mL'ye indirilmiş ve sonrasında teflon kapaklı cam viallere konularak analize kadar -20°C 'de muhafaza edilmiştir.

2.2. Kalite güvenilirliği / kalite kontrol

Sediment sayısının %10'u kadar şahit örnek hazırlanarak örnekleme ve diğer ön analiz işlemleri sırasında herhangi bir kirlenmenin olup olmadığı tespit edilmiştir. Örnekleme çalışmaları sırasında 5 g Na_2SO_4 içeren amber renkli şişenin ağzı açık tutularak şahitler alınmıştır. Kalite güvenilirliği kapsamında yapılan diğer çalışmalar Karaca ve Taşdemir (2014) çalışmalarındaki gibidir. PAH konsantrasyonları Agilent 7890 Model Gaz Kromatografisi (GC) Agilent 5975 inert XL MSD model kütle seçicili dedektör ile ölçülmüş ve sonuçlar verim standartlarına göre düzeltilmiştir. Her bir PAH türü için belirlenme sınırları (LOD) tespit edilmiştir. LOD değerleri, şahitlerin ortalamasına 3 standart sapma eklenerek hesaplanmıştır. LOD'den küçük olan sonuçlar rapor edilmemiştir.

3. Sonuçlar ve Tartışma

3.1. Nilüfer çayı sedimentindeki PAH konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel değişimi

Sedimentteki mevsimsel ve yıllık ortalama PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimi Tablo 1'deki gibidir. En yüksek ortalama $\sum 12$ PAH konsantrasyonu 3 nolu örnekleme noktası olan Panayır Deresi için en düşük yıllık ortalama PAH konsantrasyonu ise 4 nolu örnekleme noktası (Ayvalı deresi karışımından önce) için hesaplanmış olup elde edilen değerler aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 1. Yıllık ortalama $\Sigma 12$ PAH konsantrasyonları.

	Mevsimsel $\Sigma 12$ PAH Konsantrasyonları (ng /g KM)							
	1. Nokta	2. Nokta	3. Nokta	4. Nokta	5. Nokta	6. Nokta	7. Nokta	8. Nokta
Yıllık ortalama kons.± ss	724 ± 676	369 ± 546	2599± 4667	239± 237	2158± 3635	935± 1033	2239± 358	2347±2 470

Dünyada birçok akarsularda, göllerde, körfezlerde ve limanlarda sedimentteki PAH konsantrasyonlarını belirlemeye yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda ölçülen PAH konsantrasyonları aşağıdaki tablodaki gibidir (Tablo 2). Çalışmalarda özellikle EPA tarafından önceliklendirilen ve toksik, kanserojenik veya mutajenik olarak değerlendirilen 16 PAH türü üzerinde yoğunlaşıldığı tespit edilmiştir.

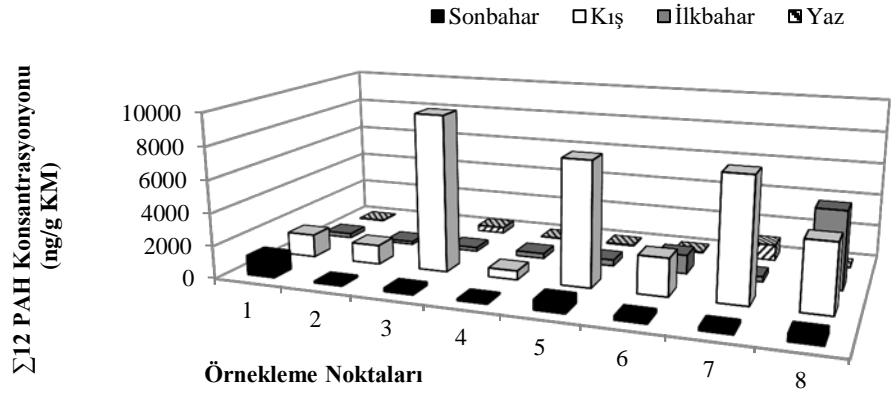
Farklı ülkelerde alıcı su ortamlarının sedimentlerinde yapılan PAH ölçüm çalışmalarında Doong ve Lin (2004) 8-356 ng/g KM, Wang ve diğ. (2001) 35000-54910 ng/g KM, Chen ve diğ. (2004) 132- 7343 ng/g KM aralıklarında değişen konsantrasyonlar ölçmüştür. Nilüfer Çayı sedimentindeki toplam PAH ($\Sigma 12$ PAH) konsantrasyonlarının bölgesel ve mevsimsel değişim aralığının 15-9600 ng/g KM olduğu belirlenmiştir. Bu değerler literatür sonuçlarıyla karşılaştırıldığında Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH konsantrasyonlarının beklenildiği üzere körfez, liman sedimentlerindeki kadar yüksek olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte haliç, nehir ve göl sedimentleriyle dikkate alındığında konsantrasyonların kıyaslanabilir seviyede olduğu tespit edilmiştir.

Tablo 2. Su ve sediment ortamlarında yapılan PAH belirleme çalışmaları.

Numune	Ülke	PAH Tür Sayısı	PAH Kons.(ng/L, ng/g KM)		Referans
			Aralık	Ortalama	
Su	Gao-Ping Nehri, Tayvan	16	10-9400	430	Doong ve Lin, 2004
	Hangzhou, Çin	10	989-9663	3717	Chen ve diğ., 2004
	Tianjing, Çin	16	45-1272	174	Shi ve diğ., 2005
	Chesapeake Körfezi, ABD	17	20-65.7	33.3	Gustafson ve Dickhut, 1997
	İzmit Körfezi, Türkiye	13	170-13385	3448	Karakaş ve diğ., 2004
Sediment	Gao-Ping Nehri, Tayvan	16	8-356	81	Doong ve Lin, 2004
	Nehir ve Haliç, Malezya	25	4-924		Zakaria ve diğ., 2002
	Hangzhou, Çin	10	132-7343	1556	Chen ve diğ., 2004
	Tianjing, Çin	16	787-1943000	10980	Shi ve diğ., 2005
	Kitimat Limanı, Kanada	15	310-528000	66700	Simpson ve diğ., 1996
	Boston Limanı, ABD	12	35000-54910		Wang ve diğ., 2001
	Casco Körfezi, ABD	23	2653-27680	2900	Kennicutt ve diğ., 1994
	Daliao Nehri havzası, Çin	16	59-1177	334	Maskaoui ve diğ., 2002

*: Sudaki konsantrasyon: ng/L ; sedimentteki konsantrasyon: ng/g KM birimindedir.

Nilüfer Çayı'nın örnekleme noktalarındaki PAH kirlilik miktarlarında büyük salınımlar tespit edilmiş olup elde edilen mevsimsel PAH konsantrasyonlarının bölgesel değişimi Şekil 1'deki gibidir. Yerel kirlenici kaynaklarının PAH konsantrasyonlarında bölgesel farklılıklar oluşmasına neden olduğu düşünülmektedir (Zhou ve Maskaoui, 2003). Bunun yanında, yan kolların ana kola bağlanması veya mevsimsel yağışlarla debide meydana gelen ani artışlar da alıcı su ortamlarındaki PAH konsantrasyonlarını etkilemiş olabilir (Shi ve diğ., 2005; Guo ve diğ., 2007). Sunulan çalışmada 3., 5. ve 8. örnekleme noktaları gibi bölgelerde evsel ve endüstriyel atıkların Nilüfer Çayı'na karışmasının PAH kirliliğinin artmasına neden olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 1. Nilüfer çayı sedimentindeki Σ12 PAH konsantrasyonlarının mevsimsel değişimi.

Şekil 1'e göre mevsimsel PAH konsantrasyonları kış döneminde en yüksek seviyeye ulaşmıştır. PAH'lar fosil yakıtların yakılması sonucunda yanma yan ürünü olarak ortaya çıkmaktadır (Juhasz ve Naidu, 2000). Atmosferik PAH konsantrasyonlarının kış aylarında ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımına bağlı olarak arttığı bilinmektedir (Papageorgopoulou ve diğ., 1999; Bae ve diğ., 2002). Bursa'nın farklı bölgelerinde atmosferik PAH konsantrasyonlarını belirlemek üzere yapılan çalışmalarda kış mevsimindeki konsantrasyonların yaz değerlerindeki değerlerden oldukça yüksek olduğu ortaya konmuştur (Esen ve diğ., 2008; Vardar ve diğ., 2008). Sedimentteki PAH'ların önemli bir bölümünün atmosferik çökeltme kaynaklı olduğu bilinmektedir (Zhou ve Maskaoui, 2003). Dolayısıyla atmosferdeki konsantrasyonların yüksek olduğu kış döneminde sedimentteki PAH miktarının da diğer dönemlere göre daha yüksek çıkması makuldür.

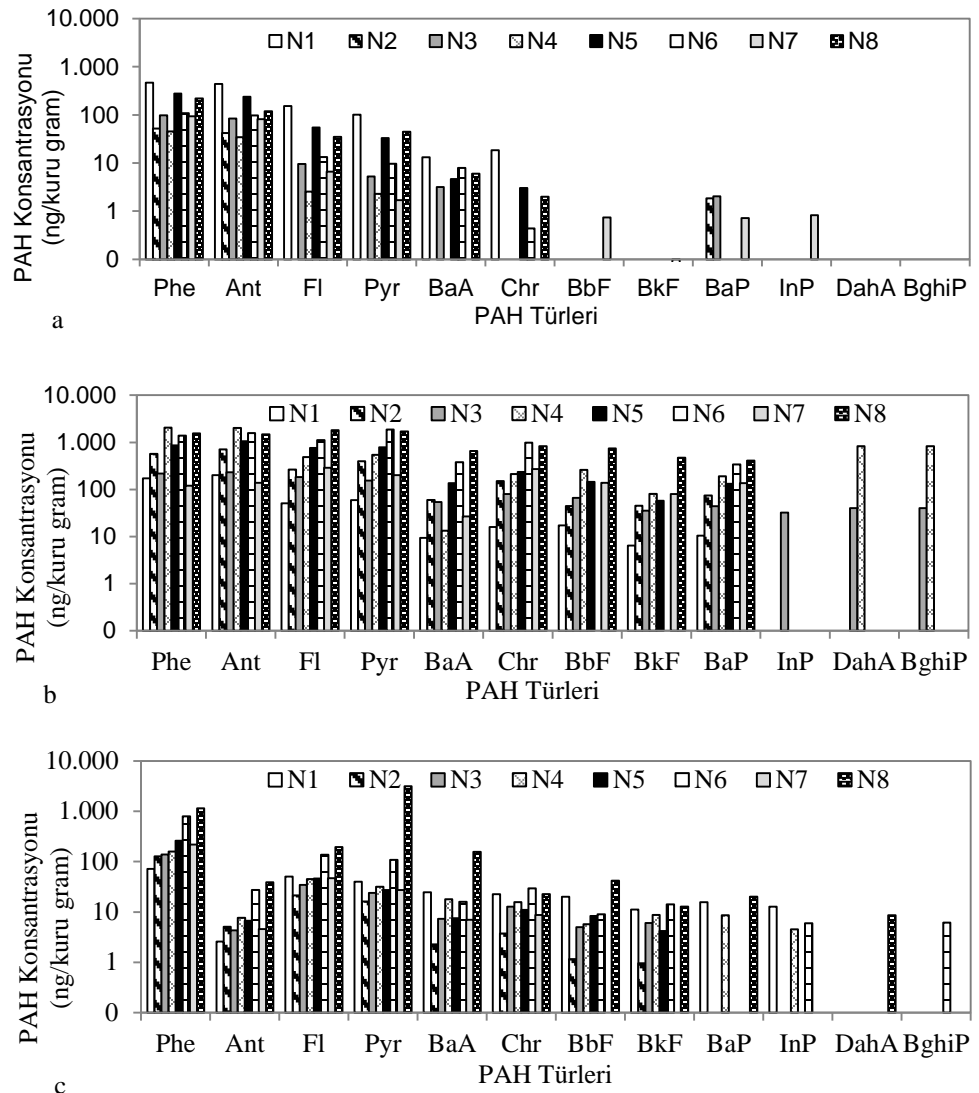
Kış döneminde Ayvalı Deresi karışımından önce (4. nokta:544 ng/g KM), Doğu arıtma deşarjı öncesinde (2. nokta:1181 ng/g KM) ve Gümüştepe mevkiinde (1.nokta:1400 ng/g KM) diğer bölgelere nazaran daha düşük PAH konsantrasyonları ölçülmüştür. Nilüfer Çayı'nın Uludağ'ın eteklerinden aktığı ilk nokta olan Gümüştepe bölgesinde yoğun bir yerleşim bulunmamaktadır ve herhangi bir trafik yükü de mevcut değildir. Bu nedenle konsantrasyonların düşük çıkması makuldür. 4. örnekleme bölgesinin, yerleşimin yoğunluğuna ve direkt atıksu deşarjına rağmen PAH kirliliğinin az olduğu bir bölge olması dikkat çekici bir sonuçtur. Bu duruma, yüksek debi ve hızlı su akışına bağlı seyrelmenin sebep olduğu düşünülmektedir (Shi ve diğ., 2005; Guo ve diğ., 2007). Nitekim, 4. örnekleme noktası ana kol üzerinde debinin fazla olduğu ve su akış hızının yüksek olduğu bir örnekleme bölgesidir. Batı arıtma karışımı sonrasında (5.nokta) ve Hasanağa deresinde (7. nokta) yoğun PAH kirliliği belirlenmiş olup konsantrasyonlar sırasıyla 7600 ve 7500 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Atıksuların alıcı su ortamlarına deşarjının sedimentteki PAH miktarını arttırdığı bilinmektedir (Doong ve Lin, 2004). 5.örnekleme bölgesinde toplam konsantrasyonun artması bu durumla ilişkilendirilebilir. Nilüfer Çayı'nın mansabında (8.nokta) PAH miktarı 4000 ng/g KM'ye düşmüştür. Burada 4. noktada olduğu gibi ve su akış hızının artmasına bağlı olarak sedimentte PAH konsantrasyonlarının azaldığı tahmin edilmektedir. Kış sezonunda en fazla kirlenmenin Panayır Deresi'nde (3.nokta) olduğu görülmüştür. Bu bölgede su durgun olarak düşük bir hızla akmaktadır. Bu da çökeltme miktarına bağlı olarak kirliliğin sedimente geçişini kolaylaştırmaktadır. Bu bölgede Doğu arıtma öncesinden gelen sularla Doğu arıtmanın atıksularının birleşmesinden kaynaklanan yoğun kirliliğin ve ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımının da konsantrasyonun 9600 ng/g KM'ye ulaşmasında etkili olduğu tahmin edilmektedir.

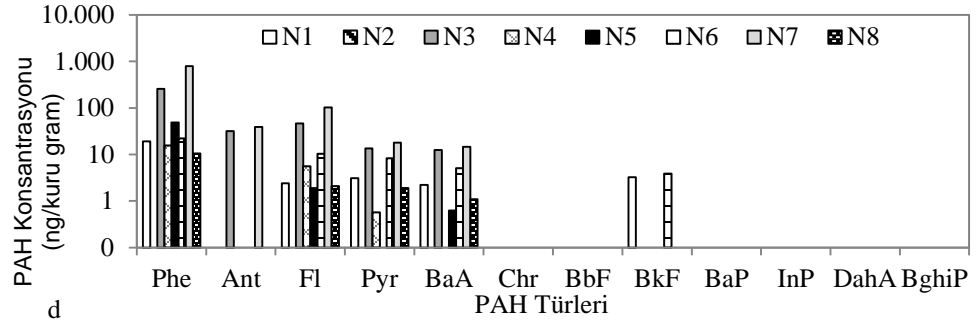
Yaz mevsiminde sedimentteki PAH miktarları en düşük seviyelerde olup diğer mevsimlerde yoğun kirlenmenin tespit edildiği 3. ve 7. noktalarda dahi 1000 ng/g KM'yi aşmamıştır. 7. örnekleme noktasının, şehirlerarası trafiğin yoğun olduğu bölgede olması ve örnek alınan noktanın yola çok yakın (≈ 1 m kadar aşağısında) olmasının PAH konsantrasyonlarının yüksek çıkmasında etkili olduğu tahmin edilmektedir. Egzostan yoğun olarak atmosfere verilen PAH'ların kısa mesafede çökeltme suya ve sedimente geçmesi mümkündür (Karakaş ve diğ., 2004). Sıcaklığın yükselmesiyle PAH'ların sudaki çözünürlükleri artmakta (Schwarzenbach ve diğ.,1993; Nakata ve diğ., 2006) ve sedimente adsorpsiyon azalmaktadır. Wang ve diğ., (2001) tarafından yapılan çalışmada sıcaklığın yükselmesiyle PAH'ların sudaki çözünürlükleri artmış ve sedimentteki toplam PAH konsantrasyonu azalmıştır. Nilüfer Çayı'ndaki PAH miktarının yaz mevsiminde düşmesinin nedenlerinden birinin ortalama su sıcaklığının yaklaşık 13 °C'den 20 °C'ye yükselmesine bağlı olarak gerçekleşen desorbsiyon olduğu

düşünülmektedir. Bir diğer nedenin, ısınma amaçlı fosil yakıt kullanımının azalması olduğu söylenebilir. Yazın, atmosfere salınan PAH miktarının azalmasıyla (Papageorgopoulou ve diğ., 1999; Esen ve diğ., 2008) çökme mekanizması gereğince su ortamına ve sedimente geçen PAH miktarı da düşmektedir (Zhou ve Maskaoui, 2003). Sıcak ve güneşli havalarda buharlaşmaya ve radyasyon şiddetinin artışına bağlı olarak foto-parçalanma da artmaktadır (Witt ve diğ., 1995). Bu durum sedimentteki PAH miktarının azalmasının bir diğer sebebi olarak değerlendirilebilir.

Geçiş dönemi olan sonbahar ve ilkbahar mevsimlerinde PAH konsantrasyonlarının yaz değerlerinden yüksek kış değerlerinden düşük olduğu görülmüştür. İlkbaharda, tüm örnekleme bölgelerinde, kar sularının eriyerek debinin artmasına bağlı olarak meydana gelen seyrelmenin etkisiyle ve fosil yakıt tüketiminin azalmasıyla PAH miktarlarında kış dönemine nazaran ciddi azalmalar olduğu gözlenmiştir. Bu dönemde, maksimum konsantrasyon Hasanağa Nilüfer karışımı sonrasında yer alan 8. Nolu örnekleme noktasında 4760 ng/g KM olarak ölçülmüştür. Sonbahar döneminde Gümüştepe mevkinde rekreasyon amaçlı ziyaretlerin yoğunluğundan ötürü, trafiğin artışına ve mangal kömürünün tüketimine bağlı olarak toplam PAH konsantrasyonu 1190 ng/g KM olup bu mevsimin en yüksek değerine sahiptir (Karakas ve diğ., 2004). Bu tür aktivitelerin sedimentteki PAH konsantrasyonlarını arttırdığı bilinmektedir (Ünlü ve diğ., 2010).

Dört mevsim için 8 örnekleme noktasındaki PAH'ların tür dağılımı Şekil 2'deki gibidir. Şekilde görüldüğü üzere tüm mevsimlerde 3-4 halkalı türler (Phe ile Chr arasındaki türler) baskın çıkmıştır. Düşük moleküler ağırlıklı (2-3 halkalılar) türler su ortamına karıştıktan belli bir süre sonra buharlaşmakta veya foto-parçalanmaya uğramaktadır (Guo ve diğ., 2007). Buna bağlı olarak sudaki hafif PAH bileşiklerinin zaman içinde azalması, 4-6 halkalı ağır türlerin ise çökerek sedimentte adsorblanması beklenir (Shi ve diğ., 2005). Sedimentte hafif türlerin baskın olması nehre sürekli kirlilik deşarjı olduğunu gösterirken, ağır türlerin (4-6 halkalılar) çoğunlukta olmasının ise kirliliğin su ortamına girişinin üzerinden zaman geçtiğini işaret ettiği söylenebilir (Shi ve diğ., 2005). Bu çalışmada, 3-4 halkalı PAH'ların hakim türler olması Nilüfer Çayı'na sürekli deşarjların olduğunu doğrulamaktadır.





Şekil 2. 12 PAH türünün konsantrasyonlarının mevsimsel ve bölgesel değişimi.
a)sonbahar b)kış c) ilkbahar d)yaz

3.2. Sedimentteki PAH Kompozisyonu

Moleküler PAH tanımlama oranları, farklı çevresel ortamlardaki (sediment, arıtma çamuru, toprak vb.) PAH'ların kaynaklarının belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Nilüfer Çayı sedimentindeki PAH kirliliğinin olası kaynaklarını belirlemek için Tablo 3'te yer alan moleküler belirleme oranları ve kaynak dağılımları kullanılmıştır.

Tablo 3. Karakteristik PAH türleri için moleküler tanımlama oranları göre kaynak dağılımları.

Oran	Değer	Kaynak	Referans
Phe/Ant	<10	Pirolitik	Baumard ve diğ., 1998
	>10	Petrojenik	
Fl / (Fl + Pyr)	<0,4	Petrojenik	Guo ve diğ., 2007
	0,4-0,5	Sıvı yakıtlar	
Ant/(Ant + Phe)	<0,1	Petrojenik	Yunker ve diğ., 2002
	>0,1	Pirolitik	
BaA/(BaA + Chr)	>0,35	Pirolitik	Yunker ve diğ., 2002
	<0,2	Petrojenik	
Chr/BaA	<1	Pirolitik	Budzinski ve diğ., 1997
	>1	Petrojenik	
Inp/ (Inp + BghiP)	<0,2	Petrojenik	Yunker ve diğ., 2002
	0,2-0,5	Petrokimya	
	> 0,5	Pirolitik	

İlkbaharda, tüm bölgelerde Phe/Ant oranı 10'dan yüksek Ant/(Ant+Phe) oranı ise 0,1'den küçük olup PAH'ların petrojenik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. 8.örnekleme noktasındaki Fl/(Fl+Pyr) oranı 0,4'ten küçük olup petrojenik kaynaklı PAH kirliliğini göstermektedir. Diğer bölgelerde ise hem pirolitik hem de petrojenik kaynakların etkisi görülmüştür. Chr/BaA oranı sekiz bölgeden beş tanesinde 1'den büyük çıkmış olup petrojenik kaynağın ağırlıklı olarak etkili olduğu göstermiştir. Ağır türlerin sedimentte bulunmamasından ötürü Inp/(Inp+BghiP) değerleri değerlendirmeye alınmamıştır. Bu mevsimde PAH'ların çoğunlukla petrojenik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir. Şiddetli yağışlarla kentteki petrojenik kaynaklı PAH'ların sediment ortamına daha fazla taşınması muhtemeldir. Zakaria ve diğ. (2002) tarafından Malezya'da yapılan çalışmada da benzer sonuçlar elde edilmiş olup yağışlı dönemlerde petrojenik kaynakların etkisi ön plana çıkmıştır (.Zakaria ve diğ., 2002).

Yaz mevsiminde sekiz bölgeden altısında Ant türüne rastlanmadığı için Phe/Ant oranı hesaplanmamıştır. Tüm örnekleme bölgelerinde Fl/(Fl+Pyr) ise 0,5'in üzerinde olup pirolitik kaynağa işaret etmektedir. BaA/(BaA+Chr) ve Chr/BaA oranları da pirolitik kaynağın etkisini doğrulamaktadır. Ant/(Ant+Phe) oranının 0,1'den küçük olması petrojenik kaynağın da sedimentteki kirlilikte etkili olduğunu göstermiştir. Sonbahar mevsiminde, tüm bölgelerde Phe/Ant oranının 10'dan küçük, Fl/(Fl+Pyr) oranının 0,5'ten büyük olduğu görülmüştür. Her bir oran Nilüfer Çayı'nın pirolitik kaynaklar tarafından kirlendiğini göstermektedir.

Kış mevsiminde tüm bölgelerde Phe/Ant oranı 10'dan küçük ve Chr/BaA oranı da 1'den büyük çıkmıştır (pirolitik). 1., 2. ve 3. örnekleme noktalarında Fl/(Fl+Pyr) 0,5'ten büyükken (pirolitik), diğer bölgelerde ise 0,4-0,5 arasında kalmıştır. Ant/(Ant+Phe) oranı 0,1'den büyük olup pirolitik kaynağa işaret etmektedir. BaA/(BaA+Chr) oranları hem pirolitik hem de petrojenik

kaynakların etkili olduğunu göstermiştir. 2. ve 7. örnekleme noktaları dışında ağır türlerin sedimentte bulunmamasından ötürü Inp/ (Inp+BghiP) değerleri değerlendirilmeye alınmamıştır. Sonuç olarak, bu mevsimde PAH'ların daha çok pirolitik kaynaklı olduğu tespit edilmiştir.

Petrojenik PAH'lar genellikle, ham yağ sızıntılarından, benzin ve diesel yakıtlardan kaynaklanmaktadır. Bunlar, doğaya yayıldıklarında atmosferik taşıyıcıyla çevreye dağılmakta ve nehir, deniz gibi su ortamlarına çökelmektedir. Bir diğer petrojenik PAH kaynağı da araçlardan sızan yağların caddelerden kanalizasyona ve buradan alıcı su ortamlarına karışmasıdır (Zakaria ve diğ., 2002; Doong ve Lin, 2004; Shi ve diğ., 2005). Bunlar, su ortamlarındaki düşük moleküler ağırlıklı PAH'ların da önemli kaynakları olarak değerlendirilebilir (Doong ve Lin, 2004). Nilüfer Çayı'ndaki petrojenik PAH kaynaklarının da çoğunlukla cadde tozları olması muhtemeldir. Çünkü açık denizlerdeki gibi gemi vb.'den yağ sızması gibi durumların nehirlerde görülmesi mümkün değildir. Pirolitik PAH'lar ise çoğunlukla, evsel ve endüstriyel amaçlı kullanılan fosil yakıtların eksik yanmasından kaynaklanmaktadır. Nilüfer Çayı civarında yerleşimin ve endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu örnekleme noktalarında, sedimentteki pirolitik PAH kaynaklarının yanma faaliyeti olduğu söylenebilir.

4. Değerlendirme

Kirlilik yükü fazla olan bir alıcı su ortamında sudaki kirlenmeler kadar çoğu zaman nihai alıcı ortam olan sedimentteki kirliliğin de ortaya konması kirlilik seviyesinin tespiti ve ıslah çalışmalarının planlanması açısından büyük önem arz etmektedir. Bu çalışmada, Nilüfer Çayı'ndan dört mevsim boyunca sediment örnekleri alınarak PAH kirlilik düzeyindeki değişimi ortaya konmuştur. Çalışmadan elde edilen başlıca sonuçlar aşağıdaki gibidir:

- \sum_{12} PAH konsantrasyonlarının mevsimsel olarak büyük değişim gösterdiği (15-9600 ng/g KM) ve konsantrasyonların kış döneminde maksimum değerlere ulaştığı görülmüştür.
- Kış sezonunda en yüksek \sum_{12} PAH konsantrasyonu Panayır Deresi'nde elde edilmiştir. Bu bölgede debinin düşük olması, yoğun trafik ve atıksu deşarjı sebebiyle PAH miktarı 9600 ng/g KM'ye ulaşmıştır. Bunun yanında Hasanağa Deresi (7.nokta:7500 ng/g KM) ve Batı Arıtma karışımının (5.nokta:7600 ng/g KM) kirliliğin yoğun olduğu bölgeler olduğu görülmüştür.
- Yaz mevsiminde sedimentteki PAH miktarları en düşük seviyelerde olup en kirliliği gösteren noktada dahi 1000 ng/g KM'yi aşmamıştır (7.nokta hariç). Sıcak ve güneşli havalarda buharlaşmanın ve radyasyon şiddetine bağlı olarak foto-parçalanmanın arttığı tahmin edilmektedir. Ayrıca, yağışlar azaldığı için ıslak çökeltme ile suya ve sedimente PAH geçişinin azaldığını söylemek mümkündür.
- Atıksu deşarjı, yerleşim bölgelerine yakınlık ve trafikten kaynaklanan kirliliğin sedimentteki PAH konsantrasyonlarının artışında etkili olduğu görülmüştür. Bunun yanında, debideki artışın ve suyun durgunluğunun da sedimentteki PAH miktarını etkilediği gözlemlenmiştir.
- Moleküler tanımlama oranları değerlendirildiğinde Nilüfer Çayı'ndaki PAH kirliliğinin pirolitik ve petrojenik kaynaklı olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak ilkbaharda petrojenik kaynakların etkisi ön plana çıkmış olup bu durum caddelerdeki araçlardan sızan yağ artıklarının kanalizasyonla su ortamlarına olası taşınımıyla ilişkilendirilmiştir.

5. Teşekkür

Çalışma, Uludağ Üniversitesi'nin UAP(M)2009/20 nolu projesi tarafından desteklenmiştir. BUSKİ'den Erdiç Karaaslan'a değerli katkıları ve örnek alma sürecindeki destekleri için çok teşekkür ederiz. Ayrıca, örnek alma dönemindeki özverili çalışmaları için Cem Akyıldız ile Metin Mengüç'e ve deneysel çalışmalardaki katkılarından dolayı Emel Yıldırım'a teşekkür ederiz.

6. Kaynaklar

- Arzayus, K.M., Dickhut R.M., Canuel E.A. (2001), Fate of atmospherically deposited polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Chesapeake bay, Environmental Science and Technology, 35, 2178-2183.
- Bae S.Y., Yi S.M., Kim Y.P. (2002), Temporal and spatial variations of the particle size distribution of PAHs and their dry deposition fluxes in Korean, Atmospheric Environment, 36, 5491-5500.
- Baumard, P., Budzinski, H., Garrigues, P., Sorbe, J.C., Burgeot, T., Bellocq, J. (1998), Concentrations of PAHs (polycyclic aromatic hydrocarbons) in Various Marine Organisms in relation to those in sediments and to trophic level, Marine Pollution Bulletin, 36, 951-960.
- Bixian, M., Jiano, F., Gan, Z., Zheng, L., Yushun, M., Guoying S., Xingmin, W. (2001), PAHs in sediments from the Pearl River and Estuary, China: spatial and temporal distribution and sources, Applied Geochemistry, 16, 1429-1445.
- Budzinski, I., Bellocq, J., Pierard, C., Garrigues, P. (1997), Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde Estuary, Marine Chemistry, 58, 85-97.
- Chen, B., Xuan, X., Zhu, L., Wang, J., Gao, Y., Yang, K., Shen, X., Lou, B. (2004), Distributions of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface waters, sediments and soils of Hangzhou City, China, Water Research, 38, 3558-3568.

- Dere, Ş., Dalkıran, N., Karacaoğlu, D., Elmacı, A., Dülger, B., Şentürk, E. (2006), Relationships among epipellic diatom taxa, bacterial abundances and water quality in a highly polluted stream catchment, Bursa-Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 112, 1-22.
- Doong, R., Lin, Y. (2004), characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surface sediment and water from Gao-Ping River, Taiwan, *Water Research*, 38, 1733-1744.
- Esen, F., Taşdemir, Y., Vardar, N. (2008), atmospheric concentrations of PAHs, their possible sources and gas-to-particle partitioning at a residential site of Bursa, Turkey, *Atmospheric Research*, 88, 243-255
- Golomb, D., Barry, E., Fisher, G., Varanusupakul, P., Koleda, M., Rooney, T. (2001), Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters, *Atmospheric Environment*, 35, 6245-6258.
- Guo, W., He, M., Yang, Z., C., Quan, X., Wang, H. (2007), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao river watershed, China, *Chemosphere*, 68, 93-104.
- Gustafson, K. E. and Dickhut, R. M. (1997), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in southern chesapeake bay surface water: evaluation of three methods for determining freely dissolved water concentrations, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16, 452-461.
- Gülyüz, G., Arslan, H., Çelik, C., Güçer, Ş., Kendall, M. (2008), heavy metal content of plant species along nilüfer stream in industrialized Bursa city, Turkey, *Water Air Soil Pollution*, 195, 275-284.
- Haynes, D., Johnson, J.E. (2000), Organochlorine, heavy metal and polyaromatic hydrocarbon pollutant concentrations in the great barrier reef (Australia) environment: a review, *Marine Pollution Bulletin*, 41, 267-278.
- IARC, PAH As Occupational Carcinogens, In: A. Bjørseth, G. Becker, Editors, 1986. PAH Work Atmosphere Occurrence And Determination, CRC Press, Boca Raton, pp.1-13.
- Juhasz, A.L., Naidu, R. (2000), Bioremediation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons: a review of the microbial degradation of benzo(a)Pyrene, *International Biodeterioration & Biodegradation*, 45, 57-88 .
- Karaca, G. (2013), Aritma çamurları ve nilüfer çayı sedimentindeki yarı uçucu organik bileşik seviyelerinin belirlenmesi ve giderimlerinin araştırılması, Uludağ Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Ana Bilim Dalı, Doktora Tezi, Bursa.
- Karaca, G., Taşdemir, Y. (2014), temporal and spatial variations in PAH concentrations in the sediment from the Nilufer Creek in Bursa, Turkey, *Journal of Environmental Science and Health: Part A*, 49, 900-912.
- Karaer, F., Küçükbali, A. (2006), Monitoring of water quality and assessment of organic pollution load in the Nilüfer Stream, Turkey, *Environmental Monitoring and Assessment*, 114, 391-417.
- Karakaş, D., Pekey, B., Karakoç, F.T., Tolun, L., Morkoç, E., Tüfekçi H., Yakupoğlu, G., Yakan H. (2004), İzmit körfezine giren kanserojenik, polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH): kaynak ve seviye tespiti, TÜBİTAK Proje No: YDABAG-101Y111.
- Karakoç F.T., Tolun L., Tüfekçi V., Karakaş D., Morkoç E., Tüfekçi H., Karakoç F., Okay O., Olgun A. (2004) Deprem sonrası izmit körfezinde kirlilik boyutunun tespiti, Yer Deniz ve Atmosfer Bilimleri Araştırma Grubu, Tübitak Projesi, Proje No: 101Y083.
- Kennicutt, M.C., Wade, T.L., Presley, B.J., Requejo, A.G., Brooks, J.M., Denoux, G.J. (1994), Sediment contaminants in Casco bay, maine: inventories, sources, and potential for biological impact, *Environmental Science and Technology*, 28, 1-15.
- Latimer, L. S., Zheng, J. (2003), The Sources, Transport and Fate of PAHs in Marine Environment, In: Douben PET (ed.) PAHs: An Exotoxicological Perspective Wiley, Chichester, John Wiley & Sons Ltd. New York, USA.
- Maskaoui K., Zhou J.L., Hong H.S., Zhang Z.L. (2002), Contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Jiulong river estuary and Western Xiamen sea, China, *Environmental Pollution*, 118, 109-122.
- Mc Veety, B.D., Hites R.A. (1988), Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to water surfaces: a mass balance approach, *Atmospheric Environment*, 22, 511-536.
- Nakata, H., Kannan, K., Nasu, T., Cho, H.S., Sinclair, E., Takemura, A. (2006), Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake sea, Japan: environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems, *Environmental Science and Technology*, 40, 4916-4921.
- Papageorgopoulou, A., Manoli, E., Touloumi, E., Samara, C. (1999), Polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air of greek towns in relation to other atmospheric pollutants, *Chemosphere*, 39, 2183-2199.
- Qiao, M., Huang, S. Wang, Z. (2008), Partitioning characteristics of PAHs between sediment and water in Shallow lake, *Journal of Soils and Sediments*, 8, 69-73.
- Salihoglu, N.K., Salihoglu, G., Tasdemir, Y., Cindoruk, S.S., Yolsal, D., Oğulmus, R., Karaca, G. (2010), Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sludges from municipal and industrial wastewater treatment Plants, *Archives of Environmental Contamination Toxicology*, 58, 523-534.
- Schwarzenbach, R., Gschwend, P., Imboden, D. (1993), *Environmental Organic Chemistry*. Wiley, New York.

- Shi, Z., Tao, S., Pan, B., Fan, W., He, X.C., Zuo, Q., Wu, S. P., Li, B.G., Cao, J., Liu, W.X., Xu, F.L., Wang, X.J., Shen, W.R., Wong, P.K. (2005), Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons, *Environmental Pollution*, 134, 97-110.
- Simpson, C.D., Mosi, A.A., Cullen, W.R., Reimer, K.J. (1996), composition and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in surficial marine sediments from Kitimat Harbor, Canada, *The Science of the Total Environment*, 181, 265–278.
- Trably, E., Patureau, D. (2006), Successful Treatment of Low PAH- contaminated sewage sludge in aerobic bioreactors, *Environmental Science and Pollutant Research*, 13, 170-176.
- Ünlü, S., Alpar, B., Öztürk, K., Vardar, D. (2010), PAHs in the surficial sediments from lake İznik, spatial distributions and sources, *Bulletin of Environment Contamination and Toxicology*, 85, 573-580.
- Vardar, N., Esen, F., Taşdemir, Y. (2008), Seasonal concentrations and partitioning of PAHs in a suburban site of Bursa, Turkey, *Environmental Pollution*, 155, 298-307.
- Wang, X.C., Zhang, Y.X., Chen, R.F. (2001), Distribution and partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in different size fractions in sediment from Boston Harbor, United States, *Marine Pollution Bulletin*, 42, 1139-1149.
- Witt, G. (1995), Polycyclic aromatic hydrocarbons in water and sediment of the Baltic Sea, *Marine Pollution Bulletin*, 31, 237-248.
- Yılmaz, A., Özer, U., Aksoy, S., Torunoğlu, T. (1998), Evaluation of heavy metal contents, polyaromatic petroleum hydrocarbons and some inorganic pollutants in the south Marmara rivers, Turkey, *Fresenius Environment Bulletin*, 7, 269-276.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., Sylvestre, S. (2002), PAHs in the Fraser River Basin: A critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition, *Organic Geochemistry*, 33, 489-515.
- Zakaria, M.P., Takada, H., Tsutsumi, S., Ohno, K., Yamada, J., Kouno, E., Kumata, H. (2002), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in rivers and estuaries in Malaysia: a widespread input of petrogenic PAHs, *Environmental Science and Technology*, 36, 1907-1918.
- Zhou, J.L., Maskaoui, K. (2003), Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and surface sediments from Day bay, China, *Environmental Pollution*, 121, 269–281.