



Research Article / Araştırma Makalesi
POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBON (PAH) LEVELS IN SLUDGES
FROM WASTEWATER TREATMENT PLANTS IN BURSA

N. Kamil SALİHOĞLU*¹, Güray SALİHOĞLU¹, Yücel TAŞDEMİR²

¹Uludağ Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Görükle-BURSA

²Yıldız Teknik Üniversitesi, İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Esenler-İSTANBUL

Received/Geliş: 31.08.2009 Revised/Düzeltilme: 12.02.2010 Accepted/Kabul: 09.07.2010

ABSTRACT

The purpose of this study was to investigate the polyaromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations in sludge samples from urban and industrial wastewater treatment plants(WWTP) in Bursa city. Sludge samples were collected from 6 wastewater treatment plants in June 2008. The samples were ultrasonically extracted and PAH contents of the samples were measured by using GC-MS. The highest PAH level was observed in automotive industry WWTP sludge among the other industries. Urban WWTP sludge was in the second order with regards to the PAH levels. 5 and 6 ring PAH compounds were dominant in almost all sludge samples studied. The ratios of specific PAH compounds suggested that the PAHs in the sludge samples were combustion originated.

Keywords: Industry, treatment plant sludge, PAHs, ring numbers.

BURSA'DAKİ ATIKSU ARITMA TESİSLERİNDE OLUŞAN ÇAMURLARDA ÇOK HALKALI AROMATİK HİDROKARBONLARIN (PAH) SEVİYELERİ

ÖZET

Bu çalışma, Bursa'daki kentsel atıksu arıtma tesisinden ve farklı endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alınan çamurlardaki çok halkalı aromatik hidrokarbonların (PAH) düzeylerini belirlemeyi ve halka dağılımlarını ortaya koymayı amaçlamaktadır. 2008 yılının Haziran ayında Bursa kent sınırları içinde yer alan 6 atıksu arıtma tesisinden çamur örnekleri toplanmıştır. Örnekler, ultrasonik ekstraksiyona tabi tutulmuş ve örneklerdeki PAH içeriği GC-MS kullanılarak ölçülmüştür. Örnek alınan endüstriler içinde en yüksek PAH düzeyi otomotiv endüstrisi arıtma tesisi çamurunda görülmüştür. Kentsel atıksu arıtma tesisi çamurunun da PAH kirliliği açısından ikinci sırada geldiği görülmüştür. Hemen hemen bütün çamur örneklerinde 5 ve 6 halkalı türlerin baskın olduğu belirlenmiştir. PAH türleri tanımlama oranları değerlendirildiğinde incelenen bütün çamurların PAH kaynaklarının yanma kökenli olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Sözcükler: Endüstri, arıtma çamuru, PAH'lar, halka sayısı.

1. GİRİŞ

Çok halkalı aromatik hidrokarbonlar (PAH'lar) petrol dökülmesi ve fosil yakıtlarının tamamen yanmaması sonucu çevreye atılan, yaygın organik kirleticilerdir. PAH'ların çoğu mutajenik ve bazıları da kanserojeniktir [1]. Çevrede bir çok PAH bileşiği vardır ancak bunlardan 16 tanesi

* Corresponding Author/Sorumlu Yazar: e-mail/e-ileti: nkamils@uludag.edu.tr, tel: (224) 294 21 18

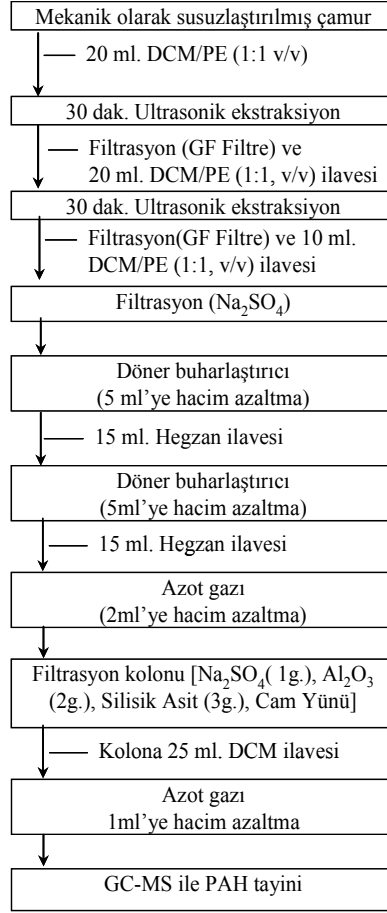
EPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde yer almaktadır. PAH'ların ana kaynakları sabit ve hareketli olmak üzere 2 kategoriye ayrılır. Sabit kaynakları, evsel ısınma, çöplerin yakılması, kok üretimi, alüminyum üretimi, demir ve çelik, petrol prosesi, asfalt üretimi ve kullanımı, güç ve ısı üretimi, orman ve tarımsal yangınlar oluşturmaktadır [1,3]. Hareketli kaynakları ise motorlu taşıtların egzoz gazları oluşturmaktadır [5,6]. Bu bileşiklerin çevredeki mevcudiyeti endişe konusudur. Bazı ülkelerde toprak ve havadaki PAH seviyeleriyle ilgili sınır değerler uygulanmaktadır.

Atıksu arıtma tesislerinden kaynaklanan çamurlar azot, fosfor ve diğer mikronutrient içerikleri nedeniyle tarımsal alanlarda kullanılabilir. Fakat arıtılan atıksuyun tipine ve arıtma işlemine bağlı olarak arıtma çamurları farklı oranlarda toksik organik kimyasalları, tuzları ve ağır metalleri içerebilmekte ve tarımsal amaçlı kullanılmaları durumunda da çevre için çeşitli riskler oluşturmaktadır. Bu nedenle çamurun tehlikeli içeriğiyle ilgili çeşitli yasal düzenlemeler bulunmaktadır. PAH'lar da kentsel ve endüstriyel çamurlarda yüksek oranlarda bulunabilecek tehlikeli kirletici gruplardan biridir [7]. 2005 yılında 25831 sayılı Resmi Gazetede yayınlanmış Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği [8] kirlenmiş toprakta PAH değerinin en fazla 5 mg/kg fırın kuru toprak olmasını öngörmektedir. Avrupa Birliği, arıtma çamurlarının mümkün olduğunca arazide değerlendirilmesi gerektiğini, ancak belli PAH türlerinin toplamının 6 mg/kg fırın kuru toprak değerini aşmaması gerektiğini belirtmektedir [9]. AB'nin gösterge olarak seçtiği PAH türleri ise acenaphthene (Ace), phenanthrene (Phe), fluorene (flu), flouranthene (Fl), pyrene, benzo(b+j+k) fluoranthene (BbjkFl), benzo(a)pyrene (BaP), benzo(ghi)perylene (BghiP), indeno(1, 2, 3-c, d) pyrene (Ind)'dir. Literatürde Türkiye'deki atıksu arıtma tesisi çamurlarındaki PAH düzeyleriyle ilgili rapor edilmiş bir veriye rastlanmamıştır. Bu çalışma bu alandaki veri ihtiyacını karşılayacak ilk çalışmalardan biridir. Çalışma, Bursa'daki kentsel atıksu arıtma tesisinden ve farklı endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alınan çamurlardaki PAH düzeylerini belirlemeyi ve halka dağılımlarını ortaya koymayı amaçlamaktadır.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Çamur örnekleri, Bursa kent sınırları içinde yer alan 6 atıksu arıtma tesisinde susuzlaştırma üniteleri çıkışından toplanmıştır. Örnekler uygulanan ekstraksiyon metodu Şekil 1'de görülmektedir. Örnekler, laboratuara +4 °C'de alüminyum folyo içinde getirilmiş ve 5'er gram tartıldıktan sonra hacimce 1/1 oranında DCM/PE'den oluşan 20 mL'lik solvent karışımı ilave edilerek ekstraksiyona kadar -20 °C'de derin dondurucuda muhafaza edilmiştir. Ekstraksiyon öncesinde örnekler verim standardı (surrogate) eklenmiştir. Verim standartları naphthalene-d8 (Nap-d8), acenaphthene-d10 (Ace-d10), phenanthrene-d10 (Phe-d10), chrysene-d12 (Chr-d12) ve perylene-d12 (Per-12) içermektedir. Örnekler teflon kapaklı, amber renkli şişelerde, Elma marka S 80 H model ultrasonik banyoda ısıtma olmaksızın 30 dakika ekstrakte edilmiştir. Daha sonra camelyaf mikro filtrelerden süzülüş ve 20 mL DCM/PE (1/1) eklenerek 30 dakika daha ultrasonik ekstraksiyon uygulanmıştır. Örnek, cam yünü ve 3 gr temizlenmiş Na₂SO₄ içeren süzme kolonundan geçirilmiştir. Örnek hacimleri döner buharlaştırıcıda yaklaşık 30 rpm hızla 26°C su sıcaklığında 5 mL'ye indirilmiştir. 15 mL hegzan ilave edilerek işlem tekrarlanmıştır. Döner buharlaştırıcı sonrasında örnek hacmi, azot gazı ile 2 mL'ye indirilmiştir. Fraksiyon ayırımı için sırasıyla, cam yünü, silika jel, alümina ve Na₂SO₄ içeren cam kolon kullanılmıştır. 25 mL DCM ilavesinden sonra örnek hacmi azot gazıyla 1mL'ye düşürülmüştür [10]. Örnekler viale alınmış yüksek çözünürlükteki kütle dedektörlü (MS) gaz kromatografi (Agilent 7890A GC, Agilent 5975 MSD) kullanılarak belirlenmiştir. Kütle spektrometresi SIM modunda çalıştırılmıştır [11]. İlave edilen verim standartları için ekstraksiyon verimleri de hesaplanmıştır. Sırasıyla %4 ve %13 verim hesaplanan Nap-d8 ve Ace-d10'yle ifade edilen PAH bileşikleri düşük verim değerlerinden dolayı raporlanmamıştır. Phe-d10 (Phe, Ant, Fl, Pyr ve BaA) verimi %52, Chr-d12 (Chr, BbF, Bkf ve BaP) verimi %53, Per-d12 (InP, DahA ve BghiP) verimi %50 bulunmuştur.

Şahitlerde ölçülen PAH miktarının (μg) ortalamasına standart sapmalarının 3 ile çarpılıp eklenmesi ile tespit sınırı (Limit of Detection- LOD) değeri bulunmuştur. (LOD= Şahit Ort.+ 3x std. sapma). Tüm örneklerde PAH türlerine ait miktarlar belirlendikten sonra bu değerler LOD değeri ile kıyaslanmıştır. PAH miktarının LOD değerinden küçük olduğu durumlarda bulunan değer hesaplamalara katılmamıştır.

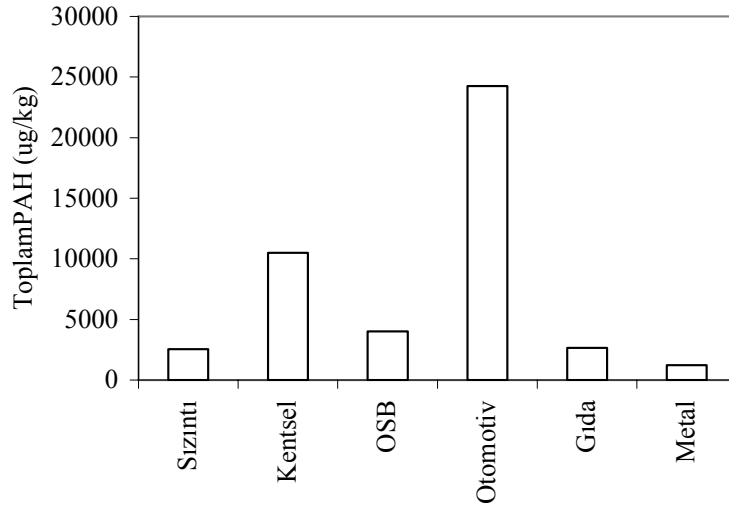


Şekil 1. Deneysel Prosedür

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

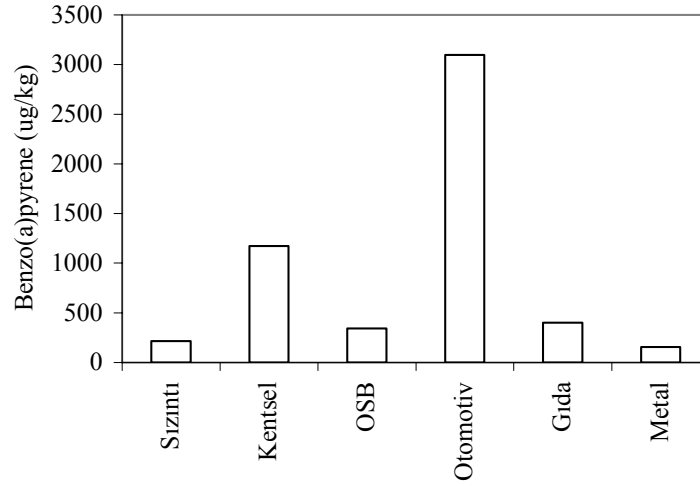
Çamur örneklerinden elde edilen PAH düzeyleri Şekil 2'de görülmektedir. Şekle göre en yüksek PAH düzeyinin otomotiv endüstrisi arıtma tesisi çamurunda ölçüldüğü sonucu çıkarılabilir. Kentsel atıksu arıtma çamurunun da PAH kirliliği açısından ikinci sırada geldiği görülmektedir.

Kentsel atıksu arıtma tesisinden alınan çamurdaki PAH düzeyinin yaklaşık 10,5 mg/kg KM düzeyinde olduğu bulunmuştur. Sonuç kentsel çamurlarla ilgili literatürde verilen aralığın düşük kısmıyla uyumludur. Jiries et al. (2000) [12] Ürdün'de yapılan bir çalışmadaki PAH düzeyini 0.03 mg/kg KM olarak rapor etmektedir. Moreda vd. (1998) [13] ise İspanya'da yaptığı çalışmada 484 mg/kg KM düzeyinde bir PAH kirliliği bildirmektedir.



Şekil 2. Kentsel ve farklı endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alınan çamurlarda ölçülen PAH düzeyleri

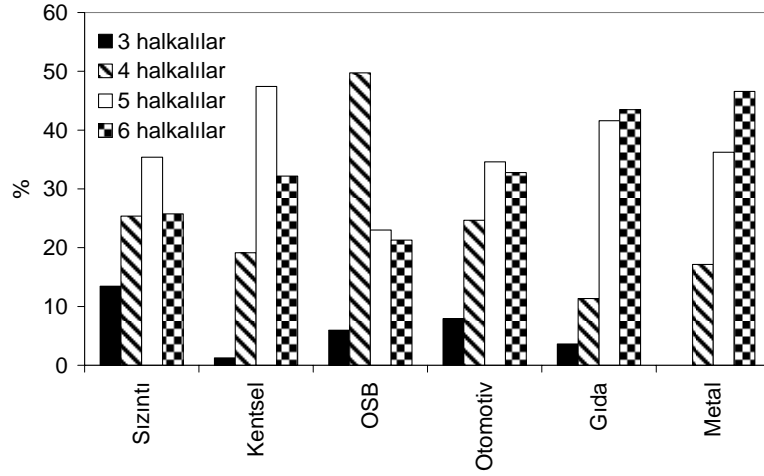
PAH türleri arasında bilinen en kanserojenik tür olan benzo(a)pyrene konsantrasyonlarına bakıldığında (Şekil 3), yine en yüksek konsantrasyonun otomotiv endüstri çamurlarında görüldüğünü söylemek mümkün olmaktadır. Bu türün seviyesi toplam PAH seviyeleriyle uyumludur.



Şekil 3. Kentsel ve farklı endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alınan çamurlarda ölçülen benzo(a)pyrene düzeyleri

Şekil 4'de kentsel ve farklı endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alınan çamurlarda ölçülen PAH kirliliğinin halka dağılımları görülmektedir. 5 ve 6 halkalı türlerin yoğunlukta

olduğu görülmektedir. 3 halkalı türler uçuculuğu yüksek türlerdir ve bu türlerin çamurlardaki oranları çok halkalı türlere göre oldukça düşüktür.



Şekil 4. Kentsel ve farklı endüstriyel atıksu arıtma tesislerinden alınan çamurlarda ölçülen PAH kirliliğinin halka dağılımları

Halka dağılımları endüstriye göre farklılık göstermektedir. Gıda ve metal endüstrisi çamurlarında en baskın grubun 6 halkalıları olduğu ve bunu sırasıyla 5 ve 4 halkalıların izlediği görülmektedir. Otomotiv endüstrisi çamurunda ise 4, 5 ve 6 halkalı türler yoğunluktadır. Organize sanayi bölgesi çamurunda ise 4 halkalı türlerin yoğunlukta olduğu görülmektedir. Bunu 5 ve 6 halkalı türler takip etmektedir. Sızıntı suyu arıtma tesisi ve kentsel atıksu arıtma tesisi çamurlarında ise 5 halkalı türlerin baskın olduğu göze çarpmaktadır.

PAH'ların kaynakları belirlenirken belli türler arasındaki oranlar dikkate alınmaktadır. Çeşitli araştırmacılar bu oranlardan yola çıkarak PAH'ların petrol veya yanma kökenli kaynakları hakkında fikir edinmektedirler. Bu oranlar farklı araştırmacılar tarafından çamurlara da uygulanmıştır [14,18,19,20]. Araştırmacılar [21,22] bu oranların kullanılmasının tartışmalı olduğunu düşünseler de bu oranların petrol kökenli PAH'ları yanma kökenlilerden ayırmak için uygun olduğunu düşündüren çalışmalar mevcuttur [18]. Çizelge 1'de bu oranların özeti verilmektedir.

Çizelge 1. PAH kaynaklarının belirlenmesi için tanımlama oranları [17, 19, 20]

	Petrol Kökenli	Yanma Kökenli
Ant/(Ant+Phe)	<0.1	>0.1
BaA/(BaA+Chr)	<0.2	>0.35
Fl/(Fl+Pyr)	<0.4	>0.4
Ind/(Ind+BghiP)	<0.2	>0.2
Phe/Ant	>10	<10
	Yakıt Yanması	Bitki/kömür/ağaç yanması
Fl/(Fl+Pyr)	0.4-0.5	>0.5
Fl/Pyr	<1	>1
Ind/(Ind+BghiP)	0.2-0.5	>0.5

Ant: Anthracene; Phe:Phenanthrene, BaA: Benzo(a)anthracene, Chr:Chrysene, Fl:Fluoranthene, Pyr:Pyrene, Ind:Indeno(1,2,3-cd)pyrene, BghiP: Benzo(g,h,i)perylene

Çizelge 2'de farklı tesis çamurlarının PAH kaynağının, PAH türleri tanımlama oranlarına göre belirlenmesine yönelik bir yaklaşım verilmektedir. Çizelgede arıtma çamurlarının tamamında PAH türlerinin eksik yanma kökenli olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, gıda sanayi ve sızıntı suyu arıtma çamurlarındaki PAH türlerinin petrol kökenli olmasına dair bir oran tespit edilememiştir. Kentsel, OSB ve otomotiv arıtma çamurlarında ise hem petrol hem de yanma kökenli PAH türleri içerdiğine dair tanımlama oranları belirlenmiştir.

Çizelge 2. Tanımlama oranlarına göre arıtma çamurlarının PAH kaynaklarının belirlenmesi

Köken	Petrol	Yanma
Ant/ (Ant+Phe)	Otomotiv 0,06	Sızıntı 0,54 Kentsel 1 OSB 0,61 Gıda 0,69
BaA/ (BaA+Chr)		Sızıntı 0,55 Kentsel 0,56 OSB 0,57 Otomotiv 0,59 Gıda 0,54 Metal 0,56
Fl/ (Fl+Pyr)	Kentsel 0,31 OSB 0,13 Otomotiv 0,31	Sızıntı 0,52 Gıda 0,65 Metal 0,42
Ind/ (Ind+BghiP)		Sızıntı 0,46 Kentsel 0,53 OSB 0,49 Otomotiv 0,49 Gıda 0,52 Metal 0,53
Phe / Ant	Otomotiv 14,73	Sızıntı 0,84 OSB 0,62 Gıda 0,44

Çalışma sonunda, Nap, Acy, Ace ve Flu verim değerleri %15'ten düşük olduğu için araştırılan 16 PAH türü arasında raporlanamamıştır. Avrupa Birliği, Ace, Phe, Flu, Fl, Pyr, BbF, benzo[j]fluoranthene (BjF), BkF, BaP, BghiP ve InP'den oluşan toplam PAH'ların toprağa uygulanacak çamurlarda 6 mg/ kg KM²'yi aşmamasını önermektedir [23]. Salihoglu vd. (2010) tarafından ülkemizde gerçekleştirilen bir çalışmada; toplam 12 PAH bileşiği düzeyinin, kentsel arıtma çamurlarında 5,3-10,5 mg/kg KM, farklı endüstriyel arıtma çamurları için 1,8-19,9 mg/kg KM aralığında olduğu tespit edilmiştir [24]. Sonuç olarak; atıksu arıtma çamurlarının tümünde farklı konsantrasyonlarda PAH bileşiklerine rastlanmıştır. Çamurlardaki PAH'ların kaynaklarının belirlenmesinde atıksu kaynaklarının yanı sıra atmosferik kuru ve ıslak çökeltme düzeyleri de incelenmelidir. Bileşiklerin kimyasal ve fiziksel özellikleri sebebiyle daha çok katı bir matris üzerinde birikme eğiliminin fazla olması beklendiğinden arıtma tesisi çamurlarındaki düzeylerin araştırılması nihai çamur bertarafı kararının verilmesinde yardımcı olacaktır.

Acknowledgement / Teşekkür

Bu araştırma Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: M-2008/9). Siddık Cindoruk, Didem Yolsal, Ruken Oğulmuş, Gaye Aydoğdu, Zeynep Lök ve Hatice Seçgin'e laboratuvar çalışmalarında gösterdikleri destekten dolayı teşekkür ederiz.

REFERENCES / KAYNAKLAR

- [1] Park S.S., Kim Y.J., Kang C.H., Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment*, 36, 2917-2924, 2002.
- [2] Smith D.J.T., Harrison R.M., Concentrations, trends and vehicle source profile of polynuclear aromatic hydrocarbons in the U.K. atmosphere. *Atmospheric Environment* 30, 2513-2525, 1996.
- [3] Simcik M.F., Zhang H., Eisenreich S.J., Franz T.P., Urban contamination of the Chicago/Lake Michigan atmosphere by PCBs and PAHs during AEOLOS. *Environmental Science and Technology* 31, 2141-2147, 1997.
- [4] Garban B., Blanchoud H., Motelay-Massei A., Chevreuril M., Ollivon D., Atmospheric bulk deposition of PAH's onto France: Trends from urban to remote sites. *Atmospheric Environment* 36, 5395-5403, 2002.
- [5] Dickhut R.M., Canuel E.A., Gustafson K.E., Liu K., Arzayus K.M., Walker S.E., Edgcombe G., Gaylor M.O. and Macdonald E.H., Automotive sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay Region. *Environ. Sci. Technol.* 34, 4635-4640, 2000.
- [6] Castellano, A.V., Cancio, J.L., Aleman, P.S., Rodriguez, J.S., Polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air particle in the city of Las Palmas de Gran Canaria. *Environment International*, 29, 475-480, 2003.
- [7] Eriksson, E., Christensen, N., Schmidt, J.E., Ledin, A., Potential priority pollutants in sewage sludge. *Desalination*, 226, 371-388, 2008.
- [8] Toprak Kirliliğinin Kontrolü Yönetmeliği, 31/05/2005 tarih ve 25831 sayılı Resmi Gazete.
- [9] CEC, 2000. Council of the European Community, Working Document on Sludge, 3rd Draft, Brussels, 27 April, p.20.
- [10] Taşdemir, Y., Esen, F., Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey. *Atmospheric Environment*, 41, 1288-1301, 2007.
- [11] Bozlaker, A., Muezzinoglu, A., Odabasi, M., Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 153, 1093-1102, 2008.
- [12] Jiries, A., Hussain, H., Lintelmann, J., Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater, sediments, sludge and plants in Karak province, Jordan. *Water, Air, and Soil Pollution*, 121, 217-228, 2000.
- [13] Moreda, J.M., Arranz, A., Betono, S.F.D., Cid, A., Arranz, J.F., Chromatic determination of aliphatic hydrocarbons and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) in a sewage sludge. *The Science of the Total Environment*, 220, 33-43, 1998.
- [14] Baran, S., Oleszczuk, P., The concentration of polycyclic aromatic hydrocarbons in sewage sludge in relation to the amount and origin of purified sewage. *Polish Journal of Environmental Studies*, 12, 523-529, 2003.
- [15] Dai, J., Xu, M., Chen, J., Xiangping, Y., Ke, Z., PCDD/F, PAH and heavy metals in the sewage sludge from six wastewater treatment plants in Beijing, China. *Chemosphere*, 66, 353-361, 2007.
- [16] Shen, R.Y., Luo, Y.M., Zhang, G.Y., Teng, Y., Li, Z.G., 2007. Contamination of PAHs in sludge samples from the Yangtze river delta area. *Pedosphere*, 17, 373-382.
- [17] Brandli, R.C., Bucheli, T. D., Kupper, T., Mayer, J., Stadelmann, F. X., Tarradellas, J., Fate of PCBs, PAHs and their source characteristic ratios during composting and digestion of source-separated organic waste in full-scale plants. *Environmental Pollution*, 148, 520-528, 2007.
- [18] Mansuy - Huault, L., Regier, A, Faure, P., Analyzing hydrocarbons in sewer to help in PAH source apportionment in sewage sludges. *Chemosphere*, article in pres, 2009.

- [19] Budzinski, H, Jones, I., Bellocq, J., Pierard, C., Garrigues, P. Evaluation of sediment contamination by polycyclic aromatic hydrocarbons in the Gironde estuary. *Marine Chemistry*, 58, 85-97. 1997.
- [20] 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.
- [21] Zhang, X.L., Tao, S., Liu, W.X., Yang, Y., Zuo, Q., Liu, S.Z., Source diagnostics of polycyclic aromatic hydrocarbons based on species ratios: a multimedia approach. *Environmental Science and Technology*, 39, 9109-9114, 2005.
- [22] Katsoyiannis, A., Terzi, E., Cai, Q.Y., Discussion: on the use of PAH molecular diagnostic ratios in sewage sludge for the understanding of the PAH sources. Is this use appropriate?, *Chemosphere*, 69, 1337-1339, 2007.
- [23] Council of the European Community, 2000. Working document on sludge, third draft. Council of the European Community, Brussels.
- [24] Salihoğlu, N. K., Salihoğlu, G., Taşdemir Y., Cindoruk, S. S., Yolsal, D., Oğulmuş, R., Karaca, G. Comparison of polycyclic aromatic hydrocarbons levels in sludges from municipal and industrial wastewater treatment plants, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, DOI 10.1007/s00244-009-9389-5, 2010.