

Bir yangın hızlandırıcısı olan benzinin kalıntı analizinde tuzun etkisi: Katı-faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi

The effect of salt in the fire residue analysis of gasoline, a fire accelerant: A solid-phase microextraction (SPME) method

 Mihriban Dilan Kılıç¹,
0009-0004-7242-7641

 Murat Yayla¹,
0000-0003-3683-945X

 Selda Mercan^{1*}
0000-0002-0431-6972

ÖZET

Giriş: Yangın çıkış nedeninin araştırılmasında en kritik aşama, tutuşabilir bir sıvının varlığının kanıtlanmasıdır ve bu alanda geliştirilen yöntemlerin hızlı, kolay ve etkili olması beklenmektedir. Birçok çalışmada örnek hazırlama basamağında katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi kullanılarak örnekleme süresi, sıcaklık vb. parametrelerin tespit süresi ve ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi incelenmiştir

ancak SPME öncesinde uygulanan tuz çözeltisinin geri kazanıma etkisi henüz araştırılmamıştır.

Amaç: Bu çalışmada, tutuşabilir bir sıvı olan ve yangın hızlandırıcısı olarak kullanılan benzinin içerisinde bulunan uçucu bileşenlerin SPME yöntemi ile tespit edilmesinde tuz çözeltisinin etkisi araştırılmıştır.

Yöntem: Çalışmada, 500 µL benzin eklenmiş 2.5x2.5 cm ebatlarında halı numuneleri hem yakılmadan hem de yakılarak 2, 4, 6 saat ve 30, 45 gün sürelerde laboratuvar ortamında bekletilmiştir. SPME öncesi numunelerin içerisine 0.16 g/mL NaCl çözeltisi eklenmiş ve numuneler Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi sistemi kullanılarak analiz edilmiştir.

Bulgular: Benzin eklendikten sonra yakılmadan 2, 4 ve 6 saat bekletilmiş ve tuz ile örneklenmiş numunelerin ekstraksiyon verimliliği, tuz eklenmemiş numunelere kıyasla yaklaşık %50 düşüş göstermiştir. Otuz ve 45 gün bekletilen numunelerde ise ekstraksiyon verimliliğinde sırasıyla 3.21 ve 6.88 kat artış meydana gelmiştir. Yandıktan sonra 2, 4 ve 6 saat bekletilen halı numunelerinde tuz çözeltisinin ekstraksiyon verimini 4 kata kadar artırdığı, 30 ve 45 gün bekletilen örneklerde ise etkilemediği görülmüştür.

Sonuç: Tutuşabilir bir sıvı olan ve kasıtlı yangınlarda sıklıkla kullanılan benzinin kalıntı analizinde tuz çözeltisi kullanmanın ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi ilk kez bu çalışmada incelenmiş ve iyileştirici etkileri saptanmıştır. Her yanma ve her yangın olay yeri kendine has özellikler barındırdığından, bu tür kontrollü deneysel araştırmaların farklı içeriğe sahip (pamuk, akrilamid vb.) matrislerde, farklı sürelerde uygulanarak çeşitlendirilmesi gerektiği düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: *Tutuşabilir sıvı, yangın, katı faz mikroekstraksiyon, tuz, sodyum klorür, benzin*

ABSTRACT

Introduction: The most critical step in the investigation of the origin of a fire is to prove the presence of an ignitable liquid and the methods developed in this field are expected to be fast, easy, and effective. In many studies, solid phase microextraction (SPME) is used in the sample preparation step and the effect of parameters such as sampling time, temperature, etc. on detection time and extraction efficiency is investigated, but the effect of salt solution applied before SPME on recovery has not yet been investigated.

Aim: In this study, the effect of salt solution on the detection of volatile components in gasoline, which is an ignitable liquid and used as a fire accelerator, by the SPME method was investigated.

Methods: In the study, 2.5x2.5 cm carpet samples containing 500 µL gasoline were kept in the laboratory for 2, 4, 6 hours and 30, 45 days with and without burning. Before SPME, 0.16 g/mL NaCl solution was added to the samples, and the samples were analyzed using Gas Chromatography-Mass Spectrometry system.

Results: The extraction efficiency of the salt-treated samples, which were kept for 2, 4 and 6 hours without combustion after the addition of gasoline, decreased by about 50% compared to the unsalted samples, while the salt-treated samples kept for 30 and 45 days showed a 3.21 and 6.88-fold increase in the extraction efficiency. In the carpet samples kept for 2, 4, and 6 hours after burning, the salt solution increased the extraction efficiency up to 4 times, while it did not affect the samples kept for 30 and 45 days.

Conclusion: The effect of the salt solution on the extraction efficiency of gasoline, which is an ignitable liquid and frequently used in arson cases, in fire debris analysis has been investigated for the first time in this study. Since each combustion and fire scene has its characteristics, it is thought that these kinds of controlled experimental investigations should be diversified by applying the developed method to different matrices with different contents (cotton, acrylamide, etc.) for different durations.

Keywords: *Ignitable liquid, fire, solid phase microextraction, salt, sodium chloride, gasoline*

Cite as: Kılıç MD, Yayla M, Mercan S, Bir yangın hızlandırıcısı olan benzinin kalıntı analizinde tuzun etkisi: Katı-faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemi. J For Med 2024;38(3):205–216

Received: 15.05.2024 • **Accepted:** 18.11.2024

Corresponding Author: Selda Mercan, İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Adli Tıp ve Adli Bilimler Enstitüsü Fen Bilimleri Anabilim Dalı
Büyükkçekmece 34500, İstanbul, Türkiye

E-mail: mercans@iuc.edu.tr

¹İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa Adli Tıp ve Adli Bilimler Enstitüsü Fen Bilimleri Anabilim Dalı, İstanbul, Türkiye



Turkish Journal of Forensic Medicine is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License.

GİRİŞ

Her yıl dünya genelinde meydana gelen yangınlar önemli hasarlara neden olmaktadır ve bu nedenle yangın soruşturmalarının geçerli ve bilimsel kanıtlar kullanılarak yapılması gerekmektedir. (1). Yangın soruşturmalarının en temel amacı yangının çıkış nedenlerini belirlemektir. Yangının türünün tespiti genellikle itfaiye personeli, kolluk kuvvetleri, olay yeri inceleme uzmanları, adli bilimciler veya yangın incelemesinde uzmanlaşmış özel yangın müfettişleri tarafından yapılır (2). Yangınların çıkış nedenleri doğal, kazara, ihmal sonucu çıkan ve kasıtlı yangın olmak üzere dört ana grup altında toplanmaktadır (3). Yangın çıkış nedeninin belirlenmesi, kazara çıkan yangınların kökenlerini anlamak ve kasıtlı olarak çıkan yangınların sorumlularını belirleyerek yargılayabilmek, kontrolsüz yangın olaylarının sıklığını azaltmak ve bu olayların neden olduğu hasarı en aza indirmek için önemli bir adımdır (1).

Kasıtlı yangınlar, bilerek veya isteyerek bir birey tarafından çıkarılan yangın türüdür. Bu tür eylemlere kundaklama denir ve kundaklayıcı olarak adlandırılan kişi tarafından gerçekleştirilir. Kundaklama, kişi veya mala zarar verdiği için suç teşkil eden bir davranış olarak kabul edilir (2). Kundaklama suçlarında tutuşabilir sıvıların kullanılması, yangını başlatmanın ve yangının etrafa yayılmasını sağlamanın en kolay yoludur (4). "Tutuşabilir sıvı" teriminin tek tanımı NFPA® 921 (5), "Yangın ve Patlama İncelemeleri Rehberi'nde" bulunmaktadır. Bu tanım, "Yangını başlatabilecek yanıcı bir sıvı veya sıvı fazda yakılabilen herhangi bir malzeme" şeklinde ifade edilmektedir ve tutuşabilir sıvı ve tutuşabilir sıvı kalıntılarının geri kazanılması yangın soruşturmasında bilimsel bir disiplin olarak kabul edilmektedir (1).

Kundaklama olaylarında sıkça kullanılan tutuşabilir sıvılar, uçucu özellikleri, kolayca alev alabilme yetenekleri ve kolay ulaşılabilir olmaları sebebiyle tercih edilir (6). Petrol türevleri, yangın hızlandırıcı olarak sıkça kullanılır ve kundaklama vakalarının incelenmesinde bu hızlandırıcı kalıntılarının belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. En çok tercih edilen tutuşabilir sıvılar, genellikle alifatik ve aromatik hidrokarbonlar içeren karmaşık karışımlardır. Bunlar arasında benzin ve dizel gibi

uçucu petrol türevleri öne çıkarken, kerosen ve çakmak sıvıları gibi diğer tutuşabilir sıvılar, hızlandırıcı olarak genellikle daha az kullanılmaktadır (7,8).

Yangın olay yerinin incelenmesinde, yangını başlatmak ve/veya yaymak için bahsi geçen tutuşabilir sıvılardan bir veya birkaçı kullanıldığında, eksik yanmanın bir sonucu olarak ortamda bu tutuşabilir sıvı kalıntılarının var olabileceği gerçeğini unutulmamalıdır. Bu kalıntılar olay yerinden toplanarak ve laboratuvarında analiz edilerek mahkemede kanıt olarak kullanılabilir (9).

Yangın olay yerinden analiz etmek üzere toplanan kalıntıların en doğru şekilde tespit edilip doğru sonucun elde edilmesi, her biri uygun şekilde gerçekleştirilmesi gereken bir dizi aşamayı içerir (1). Bu doğrultuda, tutuşabilir sıvı kullanılan veya kullanıldığından şüphe edilen yangın vakalarını aydınlatmak için birçok örnek hazırlama yöntemi ve analiz sistemi bulunmaktadır (10). Yangın enkazı analiziyle ilgili Uluslararası Amerikan Test ve Materyalleri Topluluğu (ASTM) tarafından, yangın enkazından elde edilen kalıntıların örneklenmesi, analiz edilmesi ve hata çıkan verilerin yorumlanmasına yönelik geliştirilmiş standart test yöntemleri bulunmaktadır (11–13). Bu yöntemler arasında en sık kullanılan çekitleme yöntemleri çözücü ekstraksiyonu, statik headspace, pasif/aktif absorpsiyon ve katı faz mikroekstraksiyon (SPME) yöntemleridir (14–16).

SPME, yangın enkazı analizi için pasif absorpsiyon tekniğinin yeni bir varyasyonudur ve çözücü gerektirmeyen bir ekstraksiyon prosedürü olarak geliştirilmiştir (17). SPME, diğer ekstraksiyon yöntemlerine kıyasla bir dizi avantaja sahiptir. Bu avantajlar arasında, saha örnekleme için son derece uygun olması, SPME iğnesinin kromatografik sistemlere doğrudan enjeksiyon yapabilmesi, örnek hazırlama sürecinin daha kısa olması, daha az numuneye ihtiyaç duyulması ve düşük konsantrasyonlardaki maddelerin tespit edilebilmesi yer almaktadır (18). Bu nedenle, SPME, tutuşabilir sıvı kalıntılarının tespiti için daha basit, daha hızlı, daha güvenli, çözücü içermeyen ve daha hassas bir yöntem olarak kabul görmektedir (19).

SPME ile ekstraksiyon işlemi, örnekleme süresi, örnekleme sıcaklığı, örnek hacmi, örneğin karıştırılması, örneğe pH ayarlaması ve tuz ilave edilmesi gibi koşullardan önemli düzeyde etkilenmektedir (20). Ekstraksiyon aşamasında, uçucu bileşiklerin çözünürlüğünü azaltarak ekstraksiyon verimliliğini arttırmak için örneğe tuz eklenmesi, kabul gören ortak bir bilgidir. Bu aşamada özellikle polar yapıdaki uçucu bileşiklerin çözünürlüğü azalmakta ve ekstraksiyon verimi artmaktadır (21). Tuz eklenen bir ortamda bileşiğin suda çözünürlüğünün azalmasıyla birlikte headspace geçen bileşik miktarı artar ve fiber tarafından daha fazla absorbe edilir (22).

Ekstraksiyon verimliliği, analitlerin çözünürlüğünün azaltılması ve böylece fiber üzerinde emilen analit miktarının artırılması yoluyla geliştirilmiş olur. Ancak bu etkinin analitin türüne ve tuz konsantrasyonuna bağlı olduğu unutulmamalıdır (22). Bu amaçla, amonyum sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), sodyum klorür (NaCl), sodyum bikarbonat (NaHCO_3) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) tuzları kullanılmaktadır (23).

Tutuşabilir sıvı kalıntılarının tanımlanması, yangın enkaz numunelerinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu konuda yapılan birçok çalışma, farklı örnek hazırlama ve analiz yöntemleri kullanarak tutuşabilir sıvıların (benzin, dizel, kerosen vb.) tanımlanmasında çeşitli parametreleri incelemiştir. Bu parametreler arasında numunelerden kaynaklanabilecek matris girişimleri ve tutuşabilir sıvıların yangın enkaz numunesinde ne kadar süre ile kalabileceği yer almaktadır (24–28). Öte yandan, uçucu bileşenlerin ekstraksiyon verimliliğini arttırmak üzere tuz kullanılan çalışmaların genellikle, gıda (29), alkollü içecekler (30,31), çevresel örnekler (32,33), biyolojik örnekler (34,35) vb. matrislerde yoğunlaştığı, ancak tutuşabilir sıvıların içeriğinde bulunan uçucu bileşikler için tuz etkisinin henüz araştırılmadığı görülmüştür. Bu çalışmada hem ulusal hem de uluslararası çalışmalardan farklı olarak, tutuşabilir bir sıvı olan benzin için tuz eklenmesinin uçucu bileşikler üzerine etkisinin Katı Faz Mikroekstraksiyon-Gaz Kromatografisi/Kütle Spektrometresi (SPME-GC/MS) yöntemi kullanılarak araştırılması amaçlanmıştır.

YÖNTEM

Bu çalışmanın deneysel basamakları İstanbul Üniversitesi-Cerrahpaşa, Adli Tıp ve Adli Bilimler Enstitüsü Yangın ve Patlayıcı Madde Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirilmiştir.

Kimyasallar ve Ekipman

Bu çalışmada gerekli tüm reaktifler ve kimyasallar analitik saflıkta kullanılmıştır. Tutuşabilir sıvı (benzin) yerel bir benzin istasyonundan satın alınmıştır. E-1618-97 Test Mixture (Restek, Bellefonte, PA) (toluen, p-ksilen, m,p-etiltoluen, o-etiltoluen ve 1,2,4-trimetilbenzen), Mixture A (MIDI, Newark, Delaware) (m,p-etiltoluen, 1,2,3-trimetilbenzen, 1-etil-2,4-dimetilbenzen ve naftalin) ve Mixture C (MIDI, Newark, Delaware) (1,2,4-trimetilbenzen ve 1-metil-3-propilbenzen) satın alınmış ve referans malzeme olarak kullanılmıştır. Tuz çözeltisi hazırlamak için Merck'ten (Darmstadt, Almanya) satın alınan sodyum klorür kullanılmıştır. Tuz çözeltisinin hazırlanmasında çözücü olarak ElgaPureLab su arıtma sisteminden (LaneEnd, UK) alınan ultra saf su (18.2 MΩ cm) kullanılmıştır.

Headspace şişelerini (La-Pha-Pack, Langerwehe, Almanya) ısıtmak için Nuve FB-120 model etüv kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan SPME fiberleri 100-µm çapında polidimetilsiloksandan (PDMS) yapılmıştır ve Supelco'dan (Bellefonte, PA) satın alınmıştır. Enstrümantal analiz, Agilent marka 8890 model gaz kromatografisi (GC) ve Agilent marka 5977B model kütle seçici (MS) detektörü (Santa Clara, California, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışma planı

Bu çalışma, tutuşabilir bir sıvı olan benzinin, tuz eklenmesi sonucunda içeriğindeki uçucu bileşikler üzerindeki ekstraksiyon verimliliğinin araştırılması için ev tekstil ürünlerinden biri olan halı substratı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmada kullanılan halı örneği yerel bir mağazadan satın alınmıştır ve %100 polyester içeriğine sahiptir. Halı numuneleri 2.5 × 2.5 cm boyutunda parçalar halinde kesilmiştir. İlk olarak girişim kontrolleri için, örneklemede kullanılan headspace şişesi belirlenen süre ve sıcaklıkta, içinde numune olmadan SPME ile örnekleme yapılarak 3 tekrarlı olacak şekilde analiz edilmiştir. İkinci aşamada, halı numunelerinin

polyester içeriğinden kaynaklanan olası bir girişim veya matris etkisini kontrol etmek için hem yanmamış hem de benzinsiz yanmış formlarda aynı halı örneğinden 3'er tekrarlı olacak şekilde hazırlanan toplam 6 halı numunesi analiz edilmiştir.

Girişim ve matris etkileri kontrol edildikten sonra, referans numune olarak benzinin uçucu bileşenlerini tanımlamak üzere, 5'er µL benzin eklenmiş 3 ayrı kurutma kâğıdı 20 mL'lik headspace şişesine yerleştirilerek analiz edilmiştir.

Ekstraksiyon basamağında kullanılan tuzun etkisinin belirlenmesi için, halı numunelerinin üzerine dairesel bir şekilde 500 µL benzin eklenerek, numuneler yakılmadan farklı sürelerde (2, 4, 6 saat ve 30, 45 gün) üzerleri açık bir şekilde laboratuvar koşullarında bekletilmiştir. Daha sonra yanmış örneklerde tuzun etkisini görmek için, aynı koşullarda halı numuneleri çeker ocak altında 30 saniye boyunca kısmen yakılmıştır. Yanan numuneler havasız bırakılarak söndürüldükten sonra, yine aynı sürelerde (2, 4, 6 saat ve 30, 45 gün) üzerleri açık bir şekilde laboratuvar koşullarında bekletilmiştir. Analizi gerçekleştirilecek numuneler (yanmamış ve yanmış), analizden önce temiz bir pens kullanılarak 20 mL'lik bir headspace şişesine yerleştirilmiştir. Tuzun, benzinin uçucu bileşenleri üzerindeki etkisinin görülmesi için, headspace şişeleri içerisinde bulunan halı numunelerinin üzerine 2.5 mL 0.16 g/mL NaCl çözeltisi eklenmiştir (35). Daha sonra headspace şişelerinin ağzı sıkıca kapatılarak SPME-GC/MS yöntemi uygulanmıştır. Her numune üç tekrarlı olacak şekilde hazırlanmış ve toplam 60 numune analiz edilmiştir.

Ekstraksiyon

Bu çalışmada, SPME koşulları için, Kılıç MD vd., (2024) tarafından optimize edilen deneysel parametreler (örnekleme süresi, ısıtma sıcaklığı ve desorpsiyon ve temizlik süresi) uygulanmıştır (36). SPME fiberi kullanımdan önce 30 dakika boyunca 250°C sıcaklıkta bir GC enjeksiyon portunda şartlandırılmıştır. Benzinin uçucu kısmı, 6 dakika boyunca 70°C sıcaklıktaki şişeye yerleştirilen bir SPME fiberinde toplanmış ve ardından 20 saniye boyunca GC-MS'ye enjekte edilmiştir. Örnekler arasında herhangi bir girişimi önlemek için bir temizleme prosedürü uygulanmış ve SPME fiberi

GC sisteminin enjeksiyon portunda 5 dakika 250°C sıcaklıkta ısıtılmıştır. Üç tekrarlı gerçekleştirilen denemeler sonrası kromatogramda elde edilen ilgili bileşikler için pik alanının ortalama değerleri hesaplanmıştır.

GC-MS analiz koşulları

GC-MS koşulları literatürde yer alan çalışma koşullarında küçük değişiklikler yapılarak belirlenmiştir (25,36-39). Kapiler kolon olarak Agilent HP-5MS, 30 m (L) × 250 µm (ID) × 0.25 µm (film kalınlığı) ayırma için kullanılmıştır. Enjektör sıcaklığı 250°C'ye ayarlanmış ve helyum taşıyıcı gaz akış hızı 1,5 mL/dak olarak düzenlenmiştir. Numuneler 1:10 bölünme oranı ile enjekte edilmiş ve GC ile MS arasındaki transfer hattı 250°C'de tutulmuştur. Kütle spektrometresi bir elektron darbe iyonizasyon kaynağı (70 eV) ve bir kuadrupol kütle analizörü ile donatılmış olup tam tarama modunda (m/z = 50-500) çalışmıştır. Fırın sıcaklığı başlangıçta 2 dakika süreyle 40°C'de tutulmuş, daha sonra 10°C/dak hızında 100°C'ye kadar arttırılmış, ardından 50°C/dak hızında 250°C'ye kadar ikinci bir sıcaklık rampası uygulanmış ve son olarak 3 dakika bekletilmiştir. Toplam analiz süresi 16 dakikadır. Tespit edilen bileşiklerin tanımlanması, ChemStation Yazılımı (ver. F.01.03.2357, Agilent Technologies) kullanılarak kütle spektrum kütüphanesi ve standart bileşiklerin alkonma sürelerinin karşılaştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Bulguların değerlendirilmesi

Yangın hızlandırıcı olarak kullanılan benzinin varlığını tanımlamak üzere ASTM tarafından belirtilen Standart Test Yöntemi E1618-19 kılavuzu kullanılmıştır. Sonuçlar, kılavuzda belirtilen ve zorunlu olarak bulunması gereken bileşikler (m-etiltoluen, p-etiltoluen, o-etiltoluen, 1,3,5-trimetilbenzen, 1,2,4-trimetilbenzen) dikkate alınarak değerlendirilmiş ve bu bileşikler içeren numuneler benzin kalıntısı açısından pozitif kabul edilmiştir (13). Örnek hazırlamada kullanılan tuzun etkisini oransal olarak değerlendirmek için ise bu 4 bileşiğin ortalama pik alanlarının oranları ve standart sapması Microsoft Office, Excel programında hesaplanmıştır. Böylece aynı süre bekletilen numunelerin içerisindeki benzin kalıntılarında tuzun etkisi hakkında değerlendirme yapılmıştır.

BULGULAR

Benzin Analizi

SPME tarafından örnekleme yapılan benzin için tanımlanan 18 bileşiğin isimleri, kod numaraları ve alıkonma zamanları Tablo 1’de ve benzinin SPME kromatogramı Şekil 1’de gösterilmiştir. Benzinin ilk 12.5 dakika içinde çok sayıda uçucu bileşik içerdiği görülmüştür. Bu bileşiklerden, m,p-etiltoluen (6), 1,3,5-trimetilbenzen (7), o-etiltoluen (8) ve 1,2,4-trimetilbenzen (9) ASTM-E 1618 standardının benzin varlığının tanımlanma kriteri olduğu için, bu çalışma sırasında benzinin varlığını kontrol etmek için belirteç olarak kabul edilmiştir (13).

Yanmamış Halı Örneklerinde Tuzun Etkisi

Bu çalışmada, öncelikle benzin eklendikten sonra yakılmadan 2, 4, 6 saat ve 30, 45 gün bekletilen halı numuneleri, örneklere tuz eklenmesi

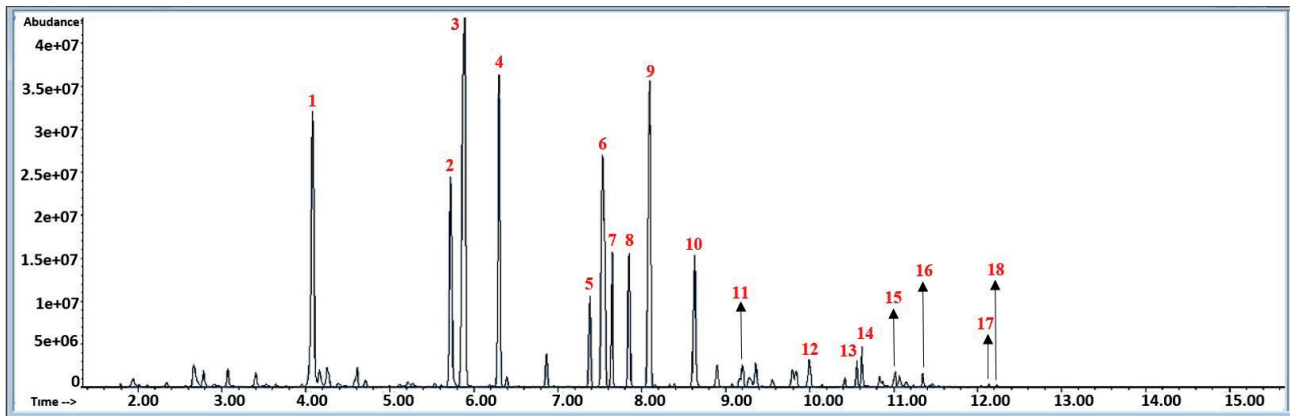
durumunda benzinin uçucu bileşenlerinin SPME’de ekstraksiyon verimliliğini artırıp arttırmadığını belirlemek üzere değerlendirilmiştir. Örnekleme aşamasında tuz çözeltisi (0.16 g/mL NaCl) eklenen halı numuneleri ile tuz çözeltisi eklenmeyen halı numuneleri SPME ile örneklenmiş ve GC-MS sistemi ile analiz edilmiştir.

Benzin eklendikten sonra yakılmadan 2, 4 ve 6 saat bekletilen, tuz ekleyerek ve tuz eklenmeden SPME ile örnekleme yapılan halı numunelerinin sonuçları incelendiğinde, tüm sürelerde benzinin tespit edilebilir olduğu görülmüştür (Şekil 2). Üç farklı sürede, tuz çözeltisi içeren ve içermeyen örneklerin kromatogramlarının üst üste çakıştırılarak görüntülediği bu görselden de anlaşılacağı üzere ASTM standardında belirtilen 4 bileşiğin tümü numunelerde tespit edilebilmiştir.

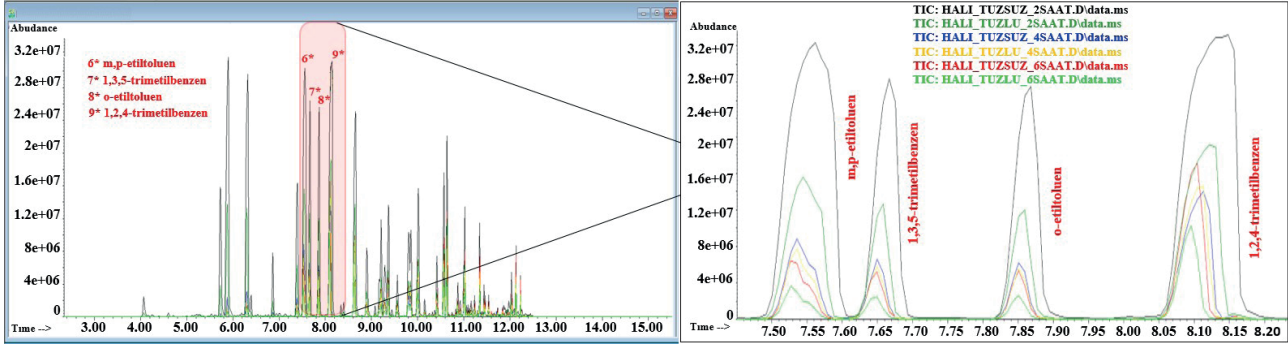
Tablo 1. Benzin için tanımlanan bileşikler, alıkonma zamanları ve bileşiklerin kodu

Kod	Bileşik	Alıkonma Zamanı (dk.) (±SD)	Kod	Bileşik	Alıkonma Zamanı (dk.) (±SD)
1	Toluen	4.099 (±0.002)	10	1,2,3-Trimetilbenzen	8.627 (±0.001)
2	Etilbenzen	5.736 (±0.002)	11	1-Metil-3-Propilbenzen	9.204 (±0.001)
3	p-Ksilen	5.877 (±0.002)	12	1-Etil-2,4-Dimetilbenzen	9.999 (±0.002)
4	m-Ksilen	6.304 (±0.002)	13	1,2,3,4-Tetrametilbenzen	10.562 (±0.001)
5	n-Propilbenzen	7.388 (±0.002)	14	1,2,4,5-Tetrametilbenzen	10.625 (±0.001)
6	m,p-Etiltoluen*	7.528 (±0.001)	15	1,2,3,5-Tetrametilbenzen	11.019 (±0.003)
7	1,3,5-Trimetilbenzen*	7.646 (±0.002)	16	Naftalin	11.346 (±0.001)
8	o-Etiltoluen*	7.850 (±0.001)	17	2-Metilnaftalin	12.139 (±0.002)
9	1,2,4-Trimetilbenzen*	8.085 (±0.001)	18	1-Metilnaftalin	12.231 (±0.000)

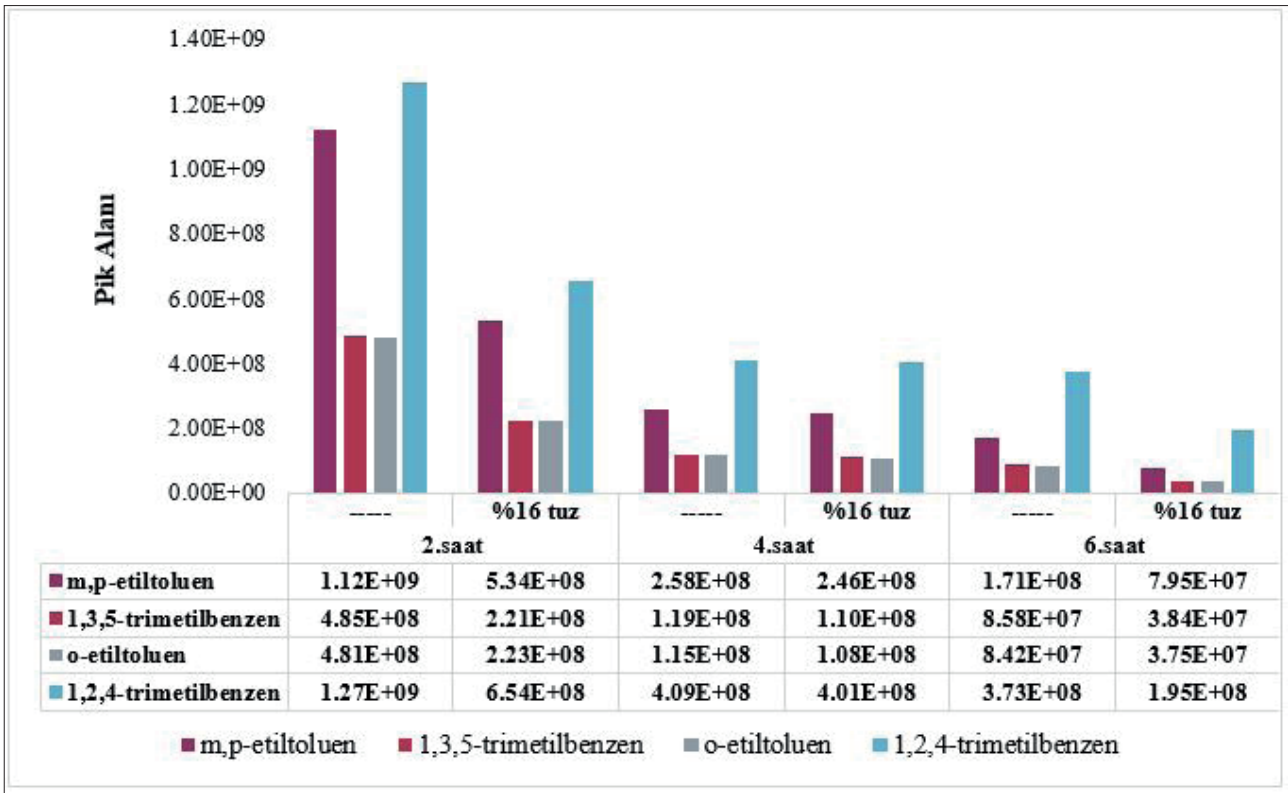
*:ASTM Standart Test Yöntemi E16180-19 tarafından belirlenen benzin tanımlanması için gerekli bileşikler [13]. SD: Standart sapma



Şekil 1. Benzin örneğinin toplam iyon kromatogramı



Şekil 2. Benzin eklenip yakılmadan 2, 4 ve 6 saat bekletilen halı örneklerinin toplam iyon kromatogramı karşılaştırması



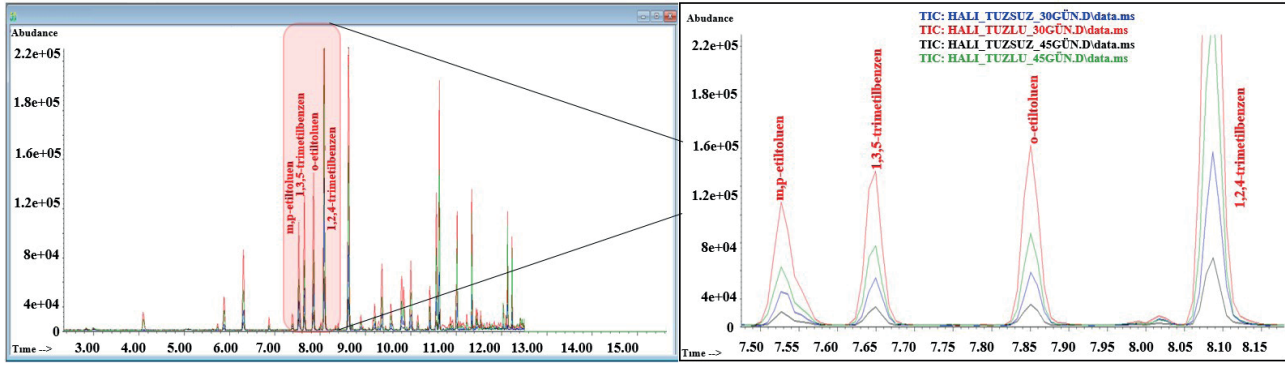
Şekil 3. Benzin eklenip yakılmadan 2, 4 ve 6 saat bekletilmiş halı örneklerinde bileşiklere göre tuzun etkisi

Aynı sürede bekletilen iki farklı numune grubunun, tuzun etkisini izlemek üzere pik alanlarının oranları değerlendirildiğinde, 2 ve 6 saat bekletilen numunelerde tuz eklemenin ortalama pik alanlarını yaklaşık %50 düşürdüğü [%48 (± 0.03) ve %47 (± 0.04), sırasıyla], 4 saat bekletilen halı numunelerinde ise her iki örnekleme yönteminin de birbiri ile benzer sonuç gösterdiği görülmüştür (Şekil 3).

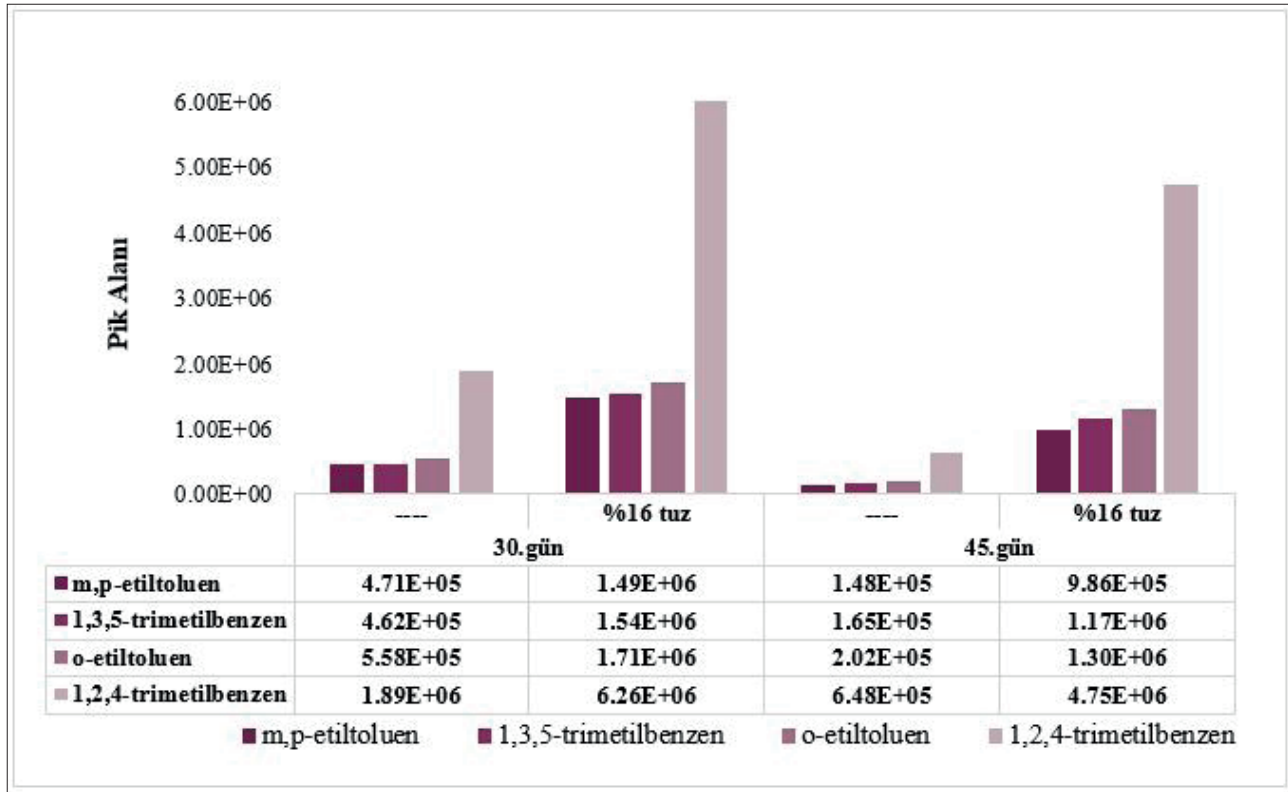
Aynı şekilde benzin eklendikten sonra yakma işlemi gerçekleştirilmeden 30 ve 45 gün bekletilen

halı numunelerinin sonuçları incelendiğinde, tüm sürelerde benzinin tespit edilebilir olduğu görülmüştür (Şekil 4).

Benzin eklendikten sonra yakma işlemi gerçekleştirilmeden 30 ve 45 gün bekletilen halı numuneleri tuz etkisi açısından incelendiğinde, Şekil 5'te görüldüğü gibi örnekleme aşamasında tuz eklendiğinde ilk sürelerin aksine (2, 4 ve 6 saat) benzinin pozitif tanımlanması için gerekli 4 zorunlu bileşiğin her iki süre içinde pik alanlarında



Şekil 4. Benzin eklenip yakılmadan 30 ve 45 gün bekletilen halı örneklerinin toplam iyon kromatogramı karşılaştırması



Şekil 5. Benzin eklenip yakılmadan 30 ve 45 gün bekletilmiş halı örneklerinde bileşenlere göre tuzun etkisi

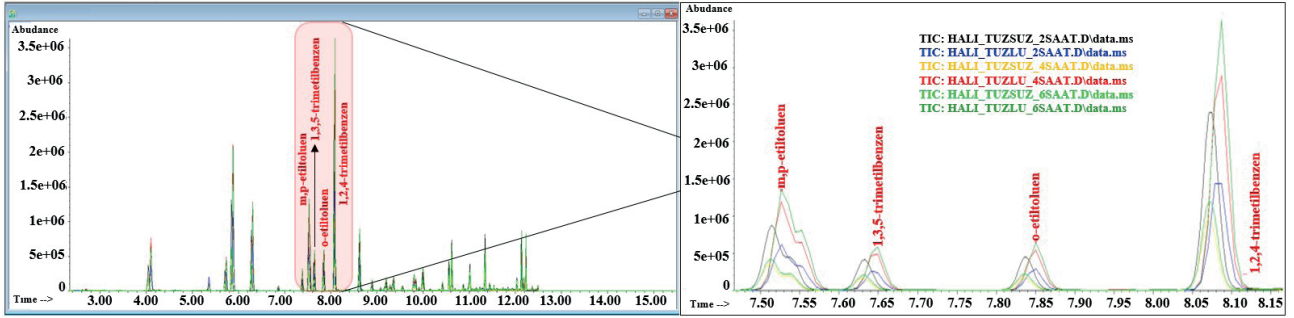
artış görülmüştür. Yüzde 16'lık tuz içeriğine sahip halı numunelerinde ekstraksiyon verimliliğinin tuz içermeyen örneklere göre 30. gün örneklerinde ortalama 3.21 (± 0.13) kat, 45. gün numunelerinde ise ortalama 6.88 (± 0.39) kat artış gösterdiği görülmüştür.

Yanmış halı örneklerinde tuzun etkisi

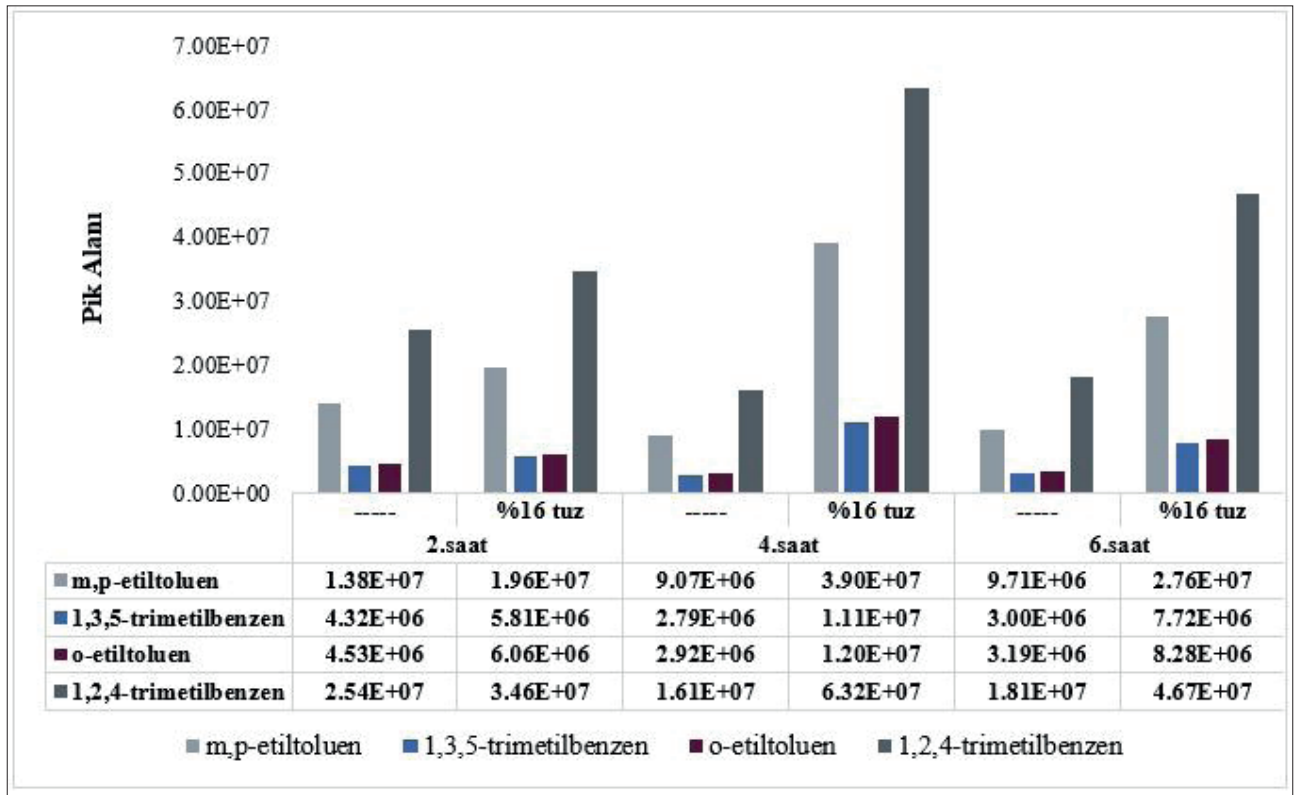
Gerçek olay yerine daha yakın bir senaryo oluşturmak üzere halı numunelerine benzin eklendikten sonra, numuneler yakılmış ve benzin kalıntılarının bulunması için 2, 4, 6 saat ve 30 ve 45

gün bekletildikten sonra tuz çözeltisi içeren (0.16 g/mL NaCl) ve içermeyen örnekler SPME yöntemi ile ekstrakte edilerek analiz edilmiştir. Her bir bekleme süresi için numuneler üç tekrarlı olacak şekilde çalışılmıştır.

Benzin eklendikten sonra yakılarak 2, 4 ve 6 saat bekletilen, tuz ekleyerek ve tuz eklenmeden SPME ile örnekleme yapılan halı numunelerinin sonuçları incelendiğinde, tüm sürelerde benzinin tespit edilebilir olduğu görülmüştür (Şekil 6).



Şekil 6. Benzin ile yakılarak 2, 4 ve 6 saat bekletilen halı örneklerinin toplam iyon kromatogramı karşılaştırması



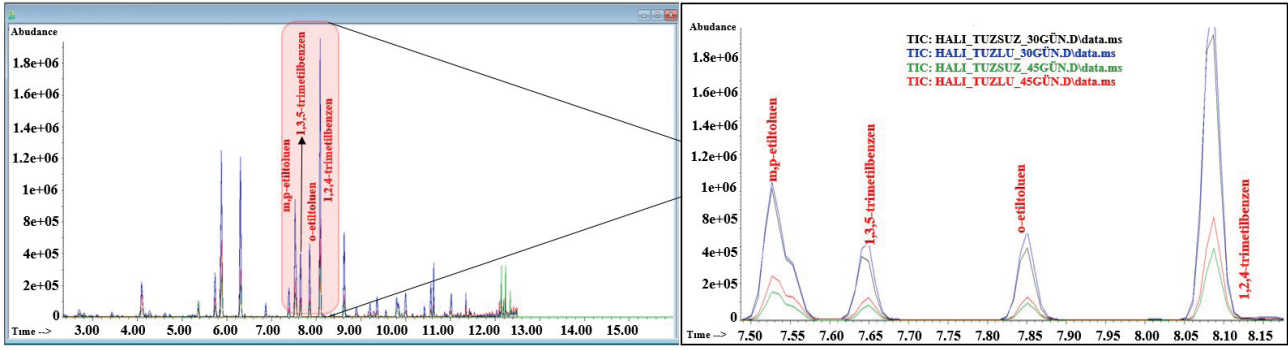
Şekil 7. Benzin ile yakılarak 2, 4 ve 6 saat bekletilmiş halı örneklerinde bileşiklere göre tuzun etkisi

Aynı sürelerde bekletilen iki farklı numune grubunun, tuzun etkisini izlemek üzere pik alanlarının oranları değerlendirildiğinde, yanmadan analiz edilen numunelerin aksine, 2, 4 ve 6 saat bekletilen numunelerde tuz eklemenin ekstraksiyon verimliliğini pozitif yönde etkilediği, dört hedef bileşiğin pik alanları ortalamasının, 2. saatte 1.36 (± 0.03), 4. saatte 4.08 (± 0.16), 6. saatte ise 2.64 (± 0.13) kat arttırdığı görülmüştür (Şekil 7).

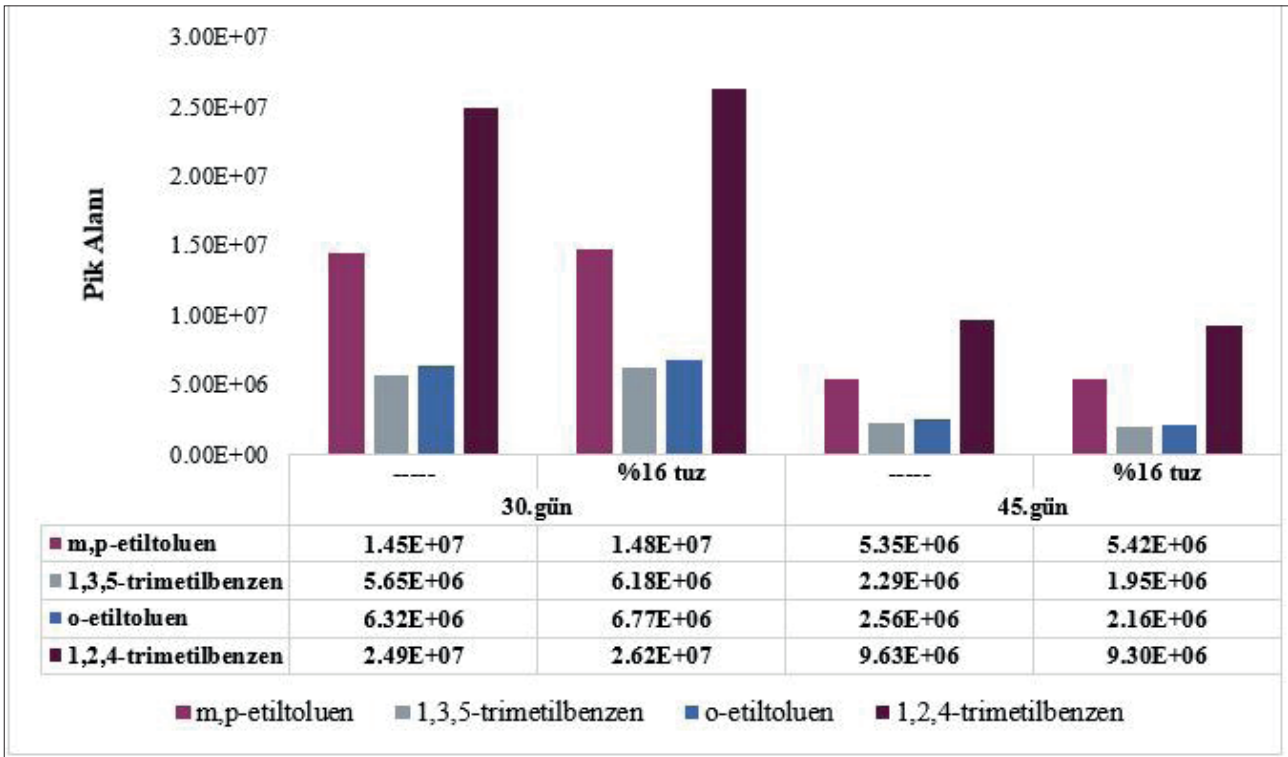
Benzin eklendikten sonra yakılan, 30 ve 45 gün bekletilen halı numunelerinin sonuçları

incelediğinde, her iki süre içinde ve her iki örnek hazırlama yönteminde de benzinin tespit edilebilir olduğu görülmüştür (Şekil 8).

Örnek hazırlama basamağında eklenen tuz çözeltilisinin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi 30. ve 45. gün numunelerinde değerlendirildiğinde, her iki örnekleme içinde hedef bileşiklerin ekstraksiyon verimliliğinin benzer olduğu, 30. gün örneklerinde ortalama pik alanlarının 1.06 (± 0.03), 45. gün için 0.92 (± 0.08) kat değişiklik gösterdiği görülmüştür (Şekil 9).



Şekil 8. Benzin ile yakılarak 30 ve 45 gün bekletilen halı örneklerinin toplam iyon kromatogramı karşılaştırması



Şekil 9. Benzin ile yakılarak 30 ve 45 gün bekletilmiş halı örneklerinde bileşiklere göre tuzun etkisi

TARTIŞMA

SPME tekniği günümüzde birçok matriste uçucu bileşenlerin analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır (40). SPME ile gerçekleştirilen örnekleme işlemi, örnekleme süresi, örnekleme sıcaklığı, desorpsiyon süresi, kullanılan fiber tipi, örneğin pH değeri ve örneğe tuz eklenmesi gibi faktörler etkilemektedir (21). Uçucu bileşenlerin diğer matrislerden (gıda, su, toprak vb.) olduğu gibi, tutuşabilir sıvı içeren yangın numunelerinden de etkin olarak ekstrakte edilmesi için bu parametrelerin optimize edilmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla benzin kalıntı analizinde Kılıç MD vd., (2024)

tarafından optimize edilen SPME koşullarına (örnekleme süresi, örnekleme sıcaklığı ve desorpsiyon süresi) (36) ek olarak, ekstraksiyonda kullanılan tuzun etkisinin SPME ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi incelenmiştir.

Öncelikle benzinin içerdiği uçucu bileşenleri tespit etmek üzere yapılan pozitif kontrol çalışması incelendiğinde, benzinin 18 farklı uçucu bileşene sahip olduğu sertifikalı referans materyaller ile desteklenmiştir. Bu çalışmada, sadece ASTM tarafından belirlenmiş, yangın olay yerinden elde edilen numunelerde benzin kalıntısı olduğunu

kanıtlayan ve benzinde bulunması zorunlu olan bileşikler (m,p-etiltoluen, 1,3,5-trimetilbenzen, o-etiltoluen ve 1,2,4-trimetilbenzen) üzerinde durulmuş olup diğer 14 bileşik dikkate alınmamıştır.

Halı numunelerine benzin eklendikten sonra yakmadan bekletilen tüm sürelerde sonuçlar bu 4 bileşik için pozitif bulunmuştur. Tuz ile ve tuz eklemeyen yapılan SPME denemeleri karşılaştırıldığında 2 ve 6 saat bekletilen yanmamış halı numunelerinde tuz ile yapılan örneklenmenin hedef 4 bileşik için ekstraksiyon verimliliğini düşürdüğü, 4. saatte ise herhangi bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Otuz ve 45 gün bekletilen halı numuneleri incelediğinde ise ekstraksiyon verimliliğinin sırasıyla ortalama pik alanlarında 3.21 ve 6.88 kat artış sağladığı görülmüştür. Yanmadan kısa süreli bekletilen (2, 4 ve 6 saat) örneklerde tuzun ekstraksiyon verimliliğine bir katkısının olmaması, aksine 2 ve 6. saatlerde pik alanlarında azalma meydana gelmesi ancak 30 ve 45 gün gibi uzun süre bekleyen örneklerde tuz ile muamele etmenin benzin kalıntısının tespitine olumlu yönde katkı sağlaması tuzun özellikle iz analizlerinde etkili olduğu yönündeki bilgiyi doğrulamaktadır (21). Zira numuneler yakılman analiz edildiği için özellikle 2, 4 ve 6. saatler benzin içerisinde yer alan bileşikler yüksek konsantrasyonda bulunmaktadır (Şekil 3).

Halı numunelerini yakmadan gerçekleştirilen deneysel çalışmalardan sonra, benzin içeren halı numuneleri yakılarak aynı sürelerde laboratuvar ortamında bekletilmiştir. Yanmamış halı numunelerinde olduğu gibi, benzin eklendikten sonra yakılan tüm numunelerde aranan 4 bileşik tespit edilmiş ve sonuçlar benzin kalıntısı açısından pozitif olarak değerlendirilmiştir.

Yanmış ve 2, 4 ve 6 saat bekletildikten sonra analiz edilmiş numuneler ekstraksiyon aşamasında eklenen tuzun etkisi açısından incelediğinde, yakılmadan bekletilen numunelerden farklı olarak, tüm sürelerde tuz eklenmeyen numunelere göre daha yüksek ekstraksiyon verimliliği göstermiştir. Yakıldıktan sonra 30 ve 45 gün bekletilerek analiz edilen numunelerin ekstraksiyon verimliliği incelediğinde ise yakılmadan bekletilen numunelerden farklı olarak tuzun ekstraksiyon verimliliğine etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Çalışma boyunca 30 ve

45 günün sonunda yanmış halı numunelerinin sert bir forma dönüştüğü gözlemlendiğinden, eklenen tuz çözeltilsinin benzin kalıntıları ile etkileşime giremediği, bu nedenle ekstraksiyon verimliliğine etki etmediği düşünülmektedir.

Tuzun, SPME yönteminin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmalar incelediğinde, yangın kalıntı analizlerinde veya tutuşabilir sıvılar içerisinde bulunan uçucu bileşenler ile yapılmış bir çalışmaya rastlanmamıştır. Araştırmalar genellikle gıda, su, biyolojik örnek vb. matrislerdeki uçucu bileşenlerin ekstraksiyon verimliliği üzerine yoğunlaşmıştır (32,33,35). Kusano vd. (2011) çalışmalarında, insan biyolojik örneklerinde bulunan uçucu organik bileşiklerin analizi için SPME yönteminin geliştirilmesini amaçlamış ve tuzun etkisinin ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisini incelemişlerdir. Deneysel çalışmalarında beş farklı inorganik tuz (NaCl, KCl, MgSO₄, K₂CO₃ ve Na₂CO₃) için denemeler gerçekleştirmişler, en iyi ekstraksiyon verimi sağlayan tuz türünün NaCl olduğuna karar vermişlerdir (34).

Alonso vd., (2012) çalışmalarında, kan örneklerinde uçucu bileşenlerin tespiti için en iyi deneysel koşulları bulmak amacıyla farklı etkileri (örn. seyreltme ve tuzlama) değerlendirmişler, benzen, toluen, etilbenzen, m,p-ksilen, o-ksilen vb. bileşiklerin ekstraksiyon verimliliğini iyileştirmek üzere 0.16 g mL⁻¹ NaCl kullanmışlardır. Tuzun uçucu bileşenler üzerinde pozitif bir etkisi olduğunu ve ekstraksiyon verimliliğini arttırdığını tespit etmişlerdir (35). Bizde çalışmamızda Alonso vd. (2012) çalışmasında kullanılan miktarda NaCl çözeltilisi kullanarak hem ASTM E1618-19 standardında belirtilen 4 zorunlu bileşiğin, hem de bu çalışmada verileri sunulmayan ancak benzinin içeriğinde bulunan, benzen, toluen, etilbenzen, m,p-ksilen ve o-ksilen gibi bileşiklerin geri kazanımlarının arttığını gözlemledik (13,35).

Higashikawa vd., (2013) gerçekleştirdikleri çalışmada, çevresel numunelerdeki belirli uçucu bileşiklerin analizi için SPME yöntemini kullanmışlardır. Çalışmalarında örnekleme süresinin ve örnekleme sıcaklığının optimizasyonu haricinde tuzun ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisini de incelemişlerdir. Çalışmalarında kullandıkları NaCl

tuzunun hedef uçucu bileşenler içerisinde polar olan bileşenlerde (n-bütanol ve 4-metil-2-pentanon) ekstraksiyon verimliliğini arttırdığı, apolar bileşiklerde ise (dodekan, β -pinen ve o-etiltoluen) tuz eklenen ve tuz eklenmeyen numunelerin sonucunun benzer olduğunu gözlemlemişlerdir (32). Çalışmamızda incelediğimiz 4 hedef bileşik içerisinde bulunan ve apolar yapıda olan o-etiltoluen bileşiğinin geri kazanımının bu çalışmada belirtilenin aksine tuz ile muamele edilen örneklerde, özellikle yanmadan 30 ve 45 gün bekletilen ve yaktıktan sonra 2, 4 ve 6 saat bekletilen halı numunelerinde, artış gösterdiği tespit edilmiştir (32). Her ne kadar ekstraksiyon sırasında tuz kullanımının özellikle polar bileşikler için iyileştirici olduğu bildirilse de, diğer çalışmalarda kullanılan örnek türleri farklı olduğundan sonuçların değişkenlik gösterebileceği düşünülmektedir (21,32).

Olay yeri incelenmesinde kritik saatler olan 2., 4. ve 6. saatlerin haricinde, ikinci bir görüş istenmesi durumunda numuneler uzun süre bekleyebileceğinden benzin kalıntı analizinde tuz kullanılmasının ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisini incelemek için ayrıca 30. ve 45. günler de çalışmaya dahil edilmiştir. Şekil 8'de de görüldüğü üzere yakıldıktan sonra 30 ve 45 gün bekleyen halı numunelerinde hem tuzsuz örnekleme hem de tuz ile örnekleme sonuçları benzin kalıntılarının varlığı açısından pozitif bulunsada tuz ile muamele etmenin sonuçlara olumlu bir katkısı olmadığı görülmüştür. Kılıç MD vd., (2024) tarafından optimize edilen SPME (70°C ekstraksiyon sıcaklığı, 6 dak. Ekstraksiyon süresi ve 20 s desorpsiyon süresi) koşulları ile gerçekleştirilen bu çalışmada, tuz ile muamele edilen örneklerde ekstraksiyon verimliliğinin benzer olduğu görüldüğü de (36) SPME dışında farklı bir örnekleme yöntemi kullanılarak tuz varlığında ekstraksiyon veriminin değişiminin izlenmesi gerektiği düşünülmektedir.

SONUÇ

Tutuşabilir bir sıvı olan ve kasıtlı yangınlarda sıklıkla kullanılan benzinin kalıntı analizinde tuz çözeltisi kullanmanın ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisi ilk kez bu çalışmada incelenmiştir. Laboratuvar ortamında kontrollü şekilde yapılan bu çalışmanın tüm sonuçları bir bütün olarak değerlendirildiğinde ekstraksiyon sırasında tuz kullanımının, yanmamış

benzin içeren ve uzun süre bekletilen numunelerde ve yanmış benzin içeren ve 6 saate kadar bekletilen numunelerde olumlu etki meydana getirdiği görülmüştür. Ancak yine de unutulmamalıdır ki, her yanma ve her yangın olay yeri kendine has özellikler barındırmaktadır. Öte yandan çalışmada kullanılan halı numunesinin içeriği, kalınlığı, örneklemede kullanılan miktarı da dikkate alınarak benzer çalışmaların farklı içeriğe sahip (pamuk, akrilamid vb.) matrislerde de gerçekleştirilmesinin, ayrıca farklı tuz konsantrasyonlarının ve türlerinin $[(NH_4)_2SO_4, NaHCO_3$ vb.] ekstraksiyon verimliliği üzerine etkisinin araştırılmasının yangın enkaz analizlerinde ve birliktelik faaliyetlerinde faydalı olacağı düşünülmektedir.

Etik Kurul Onayı: Çalışmada halı materyali kullanılmış olup, herhangi bir biyolojik örnek veya insana ait bilgi vb. materyal kullanılmadığı için, etik kurul onayı alınmamıştır.

Finans: Bu çalışma için hiç bir kurum veya kuruluştan finansal destek alınmamıştır.

Çıkar çatışması: Yazarlar çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Teşekkür: Bu çalışma, İstanbul Kalkınma Ajansı tarafından TR10/18/YMP/0057 numaralı proje ile desteklenmiştir.

KAYNAKLAR

1. Dolan JA. Chapter 26 Forensic analysis of fire debris. Handb Anal Sep. 2008;6:873-922. [https://doi.org/10.1016/S1567-7192\(06\)06026-8](https://doi.org/10.1016/S1567-7192(06)06026-8)
2. Nic Daeid N, Gabriel GF. Fire investigation: evidence recovery. Encycl Forensic Leg Med Second Ed. 2016;515-519. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-800034-2.00179-8>
3. Redsicker DR, O'Connor JJ. Practical Fire and Arson Investigation, 2nd ed. Redsicker DR, O'Connor JJ, editors. CRC Press; 1996.
4. Pert AD, Baron MG, Birkett JW. Review of analytical techniques for arson residues. J Forensic Sci. 2006;51(5):1033-1049. <https://doi.org/10.1111/j.1556-4029.2006.00229.x>
5. NFPA. NFPA 921: guide for fire and explosion investigations. Association. NFP, editor. 2004.
6. Stauffer E, Dolan JA, Newman R. Flammable and combustible liquids. Fire Debris Anal. 2008;199-233. <https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50011-7>
7. Kuloğlu M, Dağlıoğlu N, Kuloğlu L. Adli yangın incelemeleri: sorunlar ve çözüm önerileri. Adli Bilim ve Suç Araştırmaları Derg. 2020;2(1):37-58.
8. Lennard CJ, Tristan Rochaix V, Margot P, Huber K. A GC-MS database of target compound chromatograms for the identification of arson accelerants. Sci Justice. 1995;35(1):19-30. [https://doi.org/10.1016/S1355-0306\(95\)72624-7](https://doi.org/10.1016/S1355-0306(95)72624-7)
9. Saferstein R, editor. Criminalistics: an introduction to forensic science. In: Forensic Aspects of Arson and Explosion Investigations, 12th ed. Pearson; 2018. p. 427-457.

10. Stauffer E, Dolan JA, Newman R. Interpretation of ignitable liquid residues extracted from fire debris. In: *Fire Debris Analysis*. Academic Press; 2008. p. 441-493. <https://doi.org/10.1016/B978-012663971-1.50016-6>
11. ASTM. ASTM Method E 1387-01, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography. West Conshohocken, PA; 2006.
12. ASTM. ASTM Method E 1388-12, Standard practice for sampling headspace vapors from fire debris samples. West Conshohocken, PA; 2006.
13. ASTM. ASTM Method E 1618-19, Standard test method for ignitable liquid residues in extracts from fire debris samples by gas chromatography-mass spectrometry. 2021.
14. Kerr TJ. Sample preparation for the analysis of fire debris -past and present. *J Sep Sci*. 2018;41(21):4055-4066. <https://doi.org/10.1002/jssc.201800556>
15. Evans-Nguyen K, Hutches K. Forensic Analysis of Fire Debris and Explosives. 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-25834-4>
16. Caddy B, Smith FP, Macy J. Methods of fire debris preparation for detection of accelerants. *Forensic Sci Rev*. 1991;3(1):57-69.
17. Arthur C, Pawliszyn J. Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. *Anal Chem* [Internet]. 1990[cited 2022 Jun 17];62(19):2145-2148. Available from: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> <https://doi.org/10.1021/ac00218a019>
18. Lashgari M, Singh V, Pawliszyn J. A critical review on regulatory sample preparation methods: Validating solid-phase microextraction techniques. *TRAC Trends Anal Chem*. 2019;119:115618. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.07.029>
19. Wu CH, Chen CL, Huang C Te, Lee MR, Huang CM. Identification of gasoline soot in suspect arson cases by using headspace solid phase microextraction-GC/MS. *Anal Lett*. 2004;37(7):1373-1384. <https://doi.org/10.1081/AL-120035904>
20. Risticvic S, Lord H, Gorecki T, Arthur CL, Pawliszyn J. Protocol for solid-phase microextraction method development. *Nat Protoc*. 2010;5(1):122-139. <https://doi.org/10.1038/nprot.2009.179>
21. Supelco. Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Conditions. Bellefonte, PA;1999.
22. Wu J, Xie W, Pawliszyn J. Automated in-tube solid phase microextraction coupled with HPLC-ES-MS for the determination of catechins and caffeine in tea. *Analyst*. 2000;125(12):2216-2222. <https://doi.org/10.1039/b006211l>
23. Kataoka H, Lord HL, Pawliszyn J. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *J Chromatogr A*. 2000;880(1-2):35-62. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00309-5](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00309-5)
24. Aldrich A, Gennarino-Lopez E, Odugbesi G, Woodside K, Haddadi S. Screening carpet substrate interferences in arson identification by solid phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Separations*. 2020;7(4):1-18. <https://doi.org/10.3390/sep7040063>
25. Dhabbah AM. Detection of petrol residues in natural and synthetic textiles before and after burning using SPME and GC-MS. *Aust J Forensic Sci*. 2018;52(2):194-207. <https://doi.org/10.1080/00450618.2018.1510029>
26. Visotin A, Lennard C. Preliminary evaluation of a next-generation portable gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) for the on-site analysis of ignitable liquid residues. *Aust J Forensic Sci*. 2016;48(2):203-221. <https://doi.org/10.1080/00450618.2015.1045554>
27. Huang TY, Yu J (Chi C. Carbon nanotubes-assisted solid-phase microextraction for the extraction of gasoline in fire debris samples. *J Chromatogr A*. 2023;1701:464063. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.464063>
28. Baerncopf J, Hutches K. Evaluation of long term preservation of ignitable liquids adsorbed onto charcoal strips: 0 to 2 years. *Forensic Chem*. 2020;18:100234. <https://doi.org/10.1016/j.forc.2020.100234>
29. Manousi N, Rosenberg E, Zachariadis GA. Solid-phase microextraction arrow for the sampling of volatile organic compounds in milk samples. *Separations*. 2020;7(4):75. <https://doi.org/10.3390/sep7040075>
30. Barros EP, Moreira N, Pereira GE, Leite SGF, Rezende CM, de Pinho PG. Development and validation of automatic HS-SPME with a gas chromatography-ion trap/mass spectrometry method for analysis of volatiles in wines. *Talanta*. 2012;101:177-186. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.08.028>
31. Pizarro C, Pérez-del-Notario N, González-Sáiz JM. Optimisation of a simple and reliable method based on headspace solid-phase microextraction for the determination of volatile phenols in beer. *J Chromatogr A*. 2010;1217(39):6013-6021. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.07.021>
32. Higashikawa FS, Cayuela ML, Roig A, Silva CA, Sánchez-Monedero MA. Matrix effect on the performance of headspace solid phase microextraction method for the analysis of target volatile organic compounds (VOCs) in environmental samples. *Chemosphere*. 2013;93(10):2311-2318. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.08.023>
33. Wypych J, Maňko T. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in water and soil using solid phase microextraction. *Chem Analytyczna*. 2002;47(4):507-530.
34. Kusano M, Mendez E, Furton KG. Development of headspace SPME method for analysis of volatile organic compounds present in human biological specimens. *Anal Bioanal Chem*. 2011;400:1817-1826. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-4950-2>
35. Alonso M, Castellanos M, Besalú E, Sanchez JM. A headspace needle-trap method for the analysis of volatile organic compounds in whole blood. *J Chromatogr A*. 2012;1252:23-30. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.06.083>
36. Kılıç MD, Yayla M, Mercan S. Detection of gasoline residues on household materials up to 60 days: Comparison of two extinguishing methods. *Forensic Sci Int*. 2024;364:112222. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2024.112222>
37. Dhabbah AM, Al-Jaber SS, Al-Ghamdi AH, Aqel A. Determination of gasoline residues on carpets by SPME-GC-MS technique. *Arab J Sci Eng* 2014;39(9):6749-6756. <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1233-1> <https://doi.org/10.1007/s13369-014-1233-1>
38. Aqel A, Dhabbah AM, Yusuf K, Al-Harbi NM, Al Othman ZA, Yacine Badjah-Hadj-Ahmed A. Determination of gasoline and diesel residues on wool, silk, polyester and cotton materials by SPME-GC-MS. *J Anal Chem*. 2016;71(7):730-736. <https://doi.org/10.1134/S1061934816070029>
39. Swierczynski JM, Grau K, Schmitz M, Kim J. Detection of gasoline residues present in household materials via headspace-solid phase microextraction and gas chromatography - mass spectrometry. *J Anal Chem*. 2020;75(1):44-55. <https://doi.org/10.1134/S1061934820010153>
40. Dadalı C, Elmacı Y. Gıdalarda uçucu bileşen analizinde katı faz mikroekstraksiyon. *Türk Tarım-Gıda Bilim ve Teknol Derg*. 2017;5(10):1173-1183. <https://doi.org/10.24925/turjaf.v5i10.1173-1183.1340>