



## Atmospheric Polychlorinated Biphenyls (PCBs); Sampling, Extraction and Analysis

Cihan PALOLUOĞLU<sup>1\*</sup>, Hanefi BAYRAKTAR<sup>2</sup>

<sup>1\*</sup>Bayburt Üniversitesi, Sanat ve Tasarım Fakültesi İç Mimarlık ve Çevre Tasarımı Bölümü, Bayburt, Türkiye

<sup>2</sup>Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bayburt, Türkiye

### Keywords:

Polychlorinated  
biphenyls,  
Sampling,  
Extraction,  
Analysis, GC-MS

### Abstract

Polychlorinated biphenyls (PCBs) are each of the 209 species in the form of  $C_{12}H_xCl_y$  ( $x = 0 \sim 9$ ,  $y = 10-x$ ) and are toxic, carcinogenic and mutagenic compounds that are not natural sources and are released into the receiving environment only by anthropogenic activities. PCBs are being investigated by many researchers to be extremely harmful to the living nature and habitats. Sampling, extraction and analysis have an important role in the investigation of PCBs which are organic pollutants in air quality studies. The machinery and equipment used in the analysis of PCBs and the sampling points selected must comply with National and International criteria such as WHO, EPA and EN. It is also very important to analyze the organic pollutants that have been sampled and extracted with accredited suitable chromatographic devices. In this study, Sampling of PCBs, Extraction experiments and Analysis procedures are given in detail.

## Atmosferik Poliklorlu Bifeniller (PCB'ler); Örnekleme, Ekstraksiyon ve Analiz

### Anahtar Kelimeler:

Poliklorlu  
bifeniller,  
Örnekleme,  
Ekstraksiyon,  
Analiz,  
GC-MS

### Özet

Poliklorlu bifeniller (PCB),  $C_{12}H_xCl_y$  ( $x=0\sim9$ ,  $y=10-x$ ) formundaki 209 farklı türden oluşan, doğal kaynağı olmayan ve sadece antropojenik faaliyetler ile alıcı ortama salınan toksik, kanserojenik ve mutajenik bileşiklerdir. PCB'ler canlı doğasına ve yaşam alanlarına son derece zararlı olmaları açısından birçok araştırmacı tarafından araştırılmaktadır. Hava kalitesi çalışmalarında organik kirleticilerden olan PCB'lerin araştırılmasında örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemleri önemli yer tutmaktadır. PCB'lerin analiz işlemlerinde kullanılan makina-teçhizatlar ile seçilen örnekleme noktaları WHO, EPA ve EN gibi ulusal ve uluslararası kriterlere uygun olması gerekmektedir. Ayrıca örnekleme ve ekstraksiyonu tamamlanmış organik kirleticilerin uygun akredite kromatografik cihazlarla analizlenmesi de oldukça önemlidir. Bu çalışmada PCB'lerin örneklenmesi, ekstraksiyon deneyleri ve analiz işlemleri hakkında detaylı olarak bilgi verilmiştir.

## 1. GİRİŞ

Kalıcı organik kirleticilerden (KOK) olan PCB'ler çeşitli aktiviteler sonucu atmosfere salındıktan sonra yarılanma veya atmosferde kalma sürelerinin sonunda meteorolojik faktörler ile çökelediği ortamlarda, canlı ve cansız çevre üzerinde zararlı etkileri bulunmaktadır. Bu yüzden son yıllarda PCB'lerin atmosferik konsantrasyonları, çökeltme akıları, sağlık etkileri vb. çalışmalara literatürde yoğun olarak rastlanmaktadır [1-3]. Tüm bu çalışmaların temelini sırasıyla örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemleri oluşturmaktadır. Başlangıçta örnekleme işlemi, bu tarz kirleticilerin farklı fazlarda (gaz ve partikül faz) uygun ve kabul görmüş metot ve akredite ekipmanlar ile toplanmasıdır. İkinci adım ise toplanan bu örneklerin uygun deneysel yöntemler ile ekstraksiyon basamaklarının (katı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-sıvı) uygulanmasından oluşmaktadır. Son olarak elde edilen numunelerin uygun metotlar ile analiz işlemlerinin gerçekleştirilmesidir [1, 4-5].

PCB'lerin ekosistemde doğal bir kaynağı bulunmamaktadır. Bu bileşiklerin kaynağını sadece antropojenik faaliyetler oluşturmaktadır [1, 6-8]. PCB'ler antropojenik kaynaklardan farklı aktiviteler sonucunda farklı ortamlara salınmaktadır. Ayrıca PCB'ler düşük çözünürlük, düşük buhar basıncı ve yüksek dielektrik sabiti değerlerine sahip kararlı bileşikler olmaları nedeniyle birçok endüstride, elektriksel ekipmanlarda, ısı transferi ve hidrolik donanım içeren ticari uygulamalarda kullanılmaktadırlar [8-11]. Bu uygulamalardan bazıları; yağ bazlı boyalar, plastikler, yapıştırıcılar, bantlar, yağlayıcılar, alev önleyiciler, hidrolik ve ısı transfer sıvıları, vakum pompaları, gaz taşıyıcı türbinler, transformatör/kapasitörler, voltaj düzenleyici, elektrik düğmesi, elektromıknatıs gibi elektriksel ekipmanlar, eski elektrikli aletler, floresan lambalar, kablo yalıtımı, fiberglas, keçe, köpük ve mantar içeren termal yalıtım materyalleri, karbonsuz kopya kâğıdı ve zemin cilası olarak sıralanabilir [2, 12-15]. Bu tarz farklı antropojenik kaynaklardan salınan PCB'ler daha sonra atmosfere taşınmaktadır. Ardından da ıslak ya da kuru çökme ile ortamdan uzaklaşmaktadır. Atmosferik çökelmeye maruz kalan PCB'ler çeşitli meteorolojik etkilere bağlı kalarak tekrar uzak mesafelere taşınabilmektedirler. Böylece yeniden farklı atmosferlere, farklı toprak ve su yüzeylerine karışarak bu ortamlarında kirlenmesine sebep olmaktadır [16, 17]. Farklı ortamlara ve farklı ortam atmosferlerine taşınan PCB'ler besin zinciri ile canlılarda biyolojik birikebilmelerinden dolayı canlılar açısından da oldukça önem arz etmektedirler [8, 18, 19].

Bu çalışmada; PCB'ler için literatürde yaygın olarak kullanılan örnekleme, ekstraksiyon ve analiz yöntemleri hakkında detaylı olarak bilgi sunulmuştur.

## 2. MATERYAL VE METOD

### 2.1. Örnekleme

PCB'lerin konsantrasyonlarını belirlemede öncelikle örnekleme yöntemi uygulanmaktadır. Örnekleme de dikkat edilecek başlıca hususlar; örnekleme yerinin tespiti, örnekleme yapılacak mevsim, yapılacak örnekleme yöntem, seçilecek örnekleme yöntemi için cihaz seçimi ve faz seçimi olarak sıralanabilmektedir. Örnekleme işlemleri tamamlandıktan sonra deneysel kısım olan ve sonuçların okunmasına hazır hale getirilen ekstraksiyon basamaklarına geçilmelidir. Ekstraksiyon işlemlerinde ise, elde edilen kirlenici fazların hepsi kromatografik cihazın okuyabileceği sıvı faz olan uygun organik çözücü (hekzan, aseton, vb.) içerisine aktarılmalıdır. Bu geçiş fazları ise sırası ile katı-sıvı faz, gaz-sıvı faz ve sıvı-sıvı faz olarak aşağıda belirtilen birtakım deneysel işlemler ile gerçekleştirilmelidir. Nihai olarak elde edilen numuneler uygun metodlar ile hazırlanarak kromatografik cihazlar ile sonuçlar konsantrasyon olarak tesbit edilmelidir. Bahsedilen tüm bu adımlar aşağıda detaylı bir şekilde sunulmuştur.

#### 2.1.1. Örnekleme Programı

Hava kalitesi çalışmalarında kalıcı organik kirleticilerden olan PCB'lerin miktarlarını belirlemede örnekleme işlemleri oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Örnekleme çalışmalarına başlanmadan önce özellikle örnekleme programı planı yapılmalıdır. Bu program içeriğinde; örnekleme bölgesinin seçimi, örnekleme noktasına varış planı, ve örnek toplama peryotları, örnekleme noktasının uygunluğu ve örnekleme başlanılmadan önce kullanılacak tüm araç ve teçhizatın kullanıma hazır hale getirilmesi gibi çalışmaları kapsamaktadır. Bu kapsamda aşağıda detaylı olarak örnekleme programı sunulmuştur.

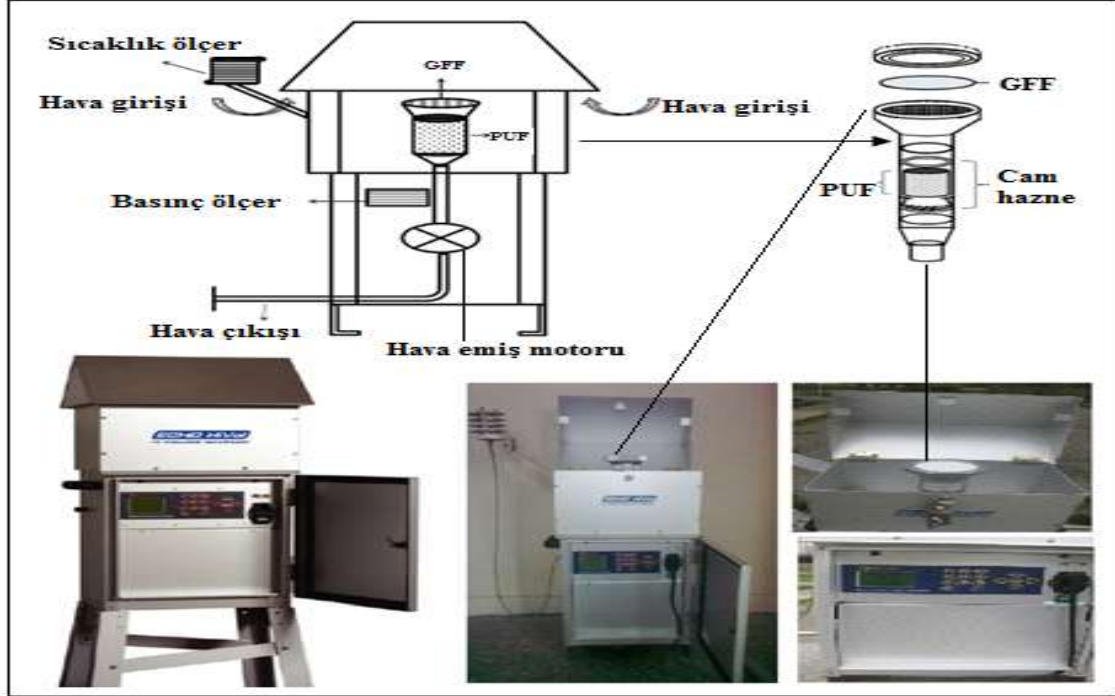
#### 2.1.2. Örnekleme Yöntemleri ve Ekipmanlar

Hava kirliliği ölçüm yöntemleri; aktif örnekleme yöntemleri, pasif örnekleme yöntemleri, otomatik analizörler, uzaktan algılayıcılar ve biyoindikatörler olmak üzere beş kısımdan oluşmaktadır. Bu çalışmada PCB'lerin konsantrasyonlarını belirlemede hem verimli çalışma sağlanması, hemde uygun maliyetleri açısından en avantajlı örnekleme yöntemleri olan aktif ve pasif örnekleme yöntemleri hakkında detaylı bilgi verilecektir.

Aktif örnekleme cihazları elektrik ile çalışabilen dijital göstergelere sahip yüksek (6-36 m<sup>3</sup>/saat) ve/veya düşük hacimli (PM10: 2,3 m<sup>3</sup>/saat, PM2,5: 1 m<sup>3</sup>/saat) cihazlardır. Burada, aktif örneklemede partikül madde (PM) ölçümü için kullanılan Tecora marka yüksek hacimli (high-volume: hi-vol) ve düşük hacimli (low-volume: low-vol) cihazlar hakkında bilgi verilecektir.

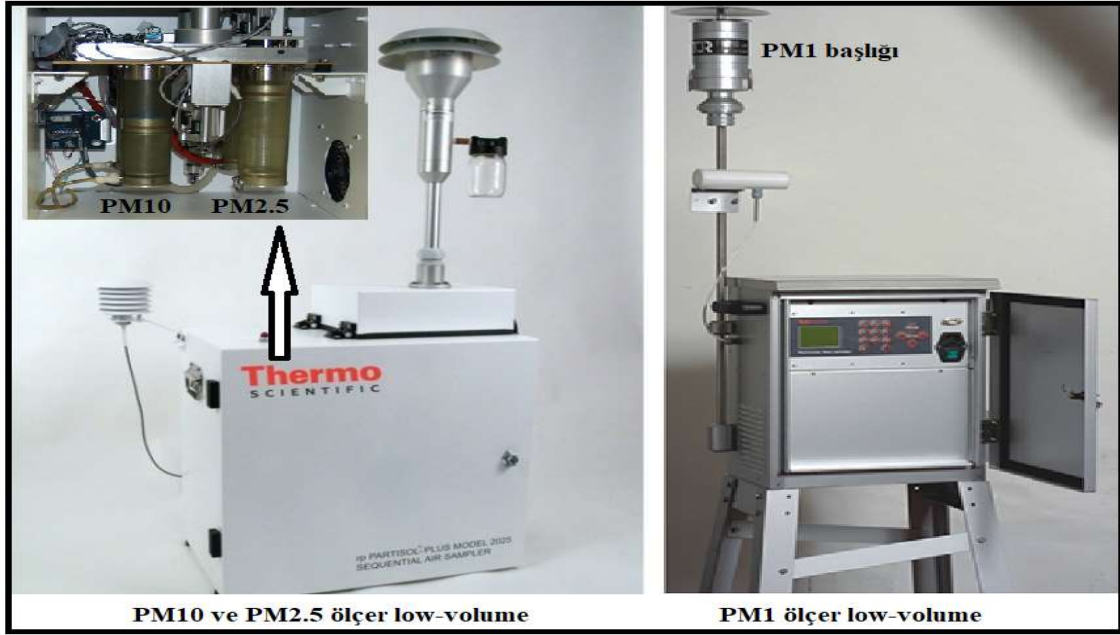
Yüksek hacimli hava örnekleme yöntemleri (YHHÖ), PCB'lerin partikül ve gaz fazlarını aynı anda tutabilecek GFF (cam fiber filtre) ve PUF (poliüretan sünger) kısımları bulunmaktadır. Genel kesiti ve PUF/GFF kartuş kesiti Şekil 1'de görülen YHHÖ'nin üst kısmında GFF'nin yerleşeceği filtre bölümü, alt kısmında PUF'un yerleşeceği kartuş bölümü yer almaktadır. Örnekleme aparatlarından olan PUF ve GFF cihazda uygun bölmelere yerleştirildikten sonra, cihazın dijital ekranından çalışacak süre (genellikle 24 saatlik), cihazın çalışırken dakikada kaç m<sup>3</sup> hava

emişi yapacağı gibi bilgiler kodlanır. Hava emişi sayesinde yakalanan atmosferik PCB'lerin partikül fazı üst kısım olan GFF de tutulurken gaz fazı PUF kısmında biriktirilmektedir. Süreç tamamlandıktan sonra kirlenmiş aparatlar ile yenileri yer değiştirilmekte ve programlanan süre boyunca tekrarlı olacak biçimde çalışmalar devam etmektedir. Alınan kirlenmiş aparatlar (PUF ve GFF) uygun saklama kaplarına aktarılarak en kısa sürede  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de ekstraksiyon basamaklarına kadar muhafaza edilir.



Şekil 1. Yüksek hacimli hava örnekleycisi ve GFF/PUF kartuş kesiti

Şekil 2'de partikül boyutlarına göre farklı başlıklı düşük hacimli hava örnekleycilerde ise, PCB'lerin partikül fazlarına tutunabilecek teflon partikül filtresi kullanılmaktadır. Şekil 2'den de görüleceği üzere örnekleme cihazı (sıralı) PM10 ve PM2,5 başlığı ile hem  $10\ \mu$  ve altındaki PCB'lerin, hem de  $2,5\ \mu$  ve altındaki PCB'lerin ölçümünü yapabilmektedir. Buradaki çalışma mantığı ise, PM10 başlığından geçen parçacıklar boyutlarına göre ikiye ayrılarak teflon partikül filtresinde toplanır. Kaba partiküller  $0,1002\ \text{m}^3/\text{saat}$  debiyle kaba filtrede, ince partiküller ise  $0,9\ \text{m}^3/\text{saat}$  debiyle ince filtrede toplanır. Sabit debiyle çalışan bu cihaz 24 saat kayıt yapabilmektedir. Bu örnekleyci sayesinde  $47\ \text{mm}$ 'lik teflon filtreleriyle PM10 ve aynı anda PM2,5 örnekleme yapılabilir. 16 filtre kaseti kapasitesine sahip cihaz, 2 hafta boyunca takip etmeksizin günlük PM numunesi alınmasına olanak sağlamaktadır. Otomatik olarak filtre değişimi, kullanıcının belirlediği sabit bir volumetrik akışta kalma özellikleri ile diğer partikül numune alıcılardan ayrılmakta ve ortam sıcaklığı, basınç ve bağıl nem ölçer ortalamasını alarak kaydetmektedir. Bunlara ek olarak örnekleyciye harici olarak anemometre bağlanması, rüzgar hızı ve rüzgar yönü ölçümünde mümkün kılmaktadır. Diğer taraftan Şekil 2'de gösterilen ve PM1 ölçümü yapabilen DHHÖ'lerde PM1 başlığına yerleştirilen teflon filtre sayesinde  $1\ \mu$  ve altındaki partikülleri düşük hava emiş hızı ile ( $0,06\ \text{m}^3/\text{saat}$ ) toplamayı sağlamaktadır. Bu cihazda yukarıda bahsedilen diğer YHHÖ ve DHHÖ cihazlarının mantığına benzer bir şekilde çalışmaktadır. Bu tarz cihazlarda da filtreler örnekleme için yerleştirildikten sonra belirlenen zaman aralığında çalıştırılır ve daha sonra partikül boyutlarına göre (PM10, PM2,5 ve PM1) yerleştirilen kirlenmiş teflon filtre kasetleri yenileri ile değiştirilerek, yine programlanan süre boyunca tekrarlı olacak biçimde çalışmalar devam eder. Alınan kirlenmiş filtre kasetleri de uygun saklama kabına aktarılarak en kısa sürede  $-18^{\circ}\text{C}$  sıcaklıkta ekstraksiyon basamaklarına kadar muhafaza edilir.



Şekil 2. Partikül madde başlık çeşitine göre düşük hacimli hava örnekleyicileri

Son yıllarda YHHÖ ve DHHÖ cihazlar farklı bölgelerde farklı çalışmalarda sıklıkla kullanılmaktadır. 2018 yılında İspanya'nın Madrid şehrinde Barbas ve arkadaşlarının yaptıkları bir araştırmada, PM10, PM2,5, PM1 ve toplam askıda partikül madde (TSP) ölçen başlıklar sayesinde, başta PCB olmak üzere diğer organik kirleticilerin partikül fazdaki miktarları tespit edilmiş kullanılan 3 farklı cihaz Şekil 3'te gösterilmiştir [2].



Şekil 3. İspanya'nın Madrid şehrinde yapılan çalışmada kullanılan farklı partikül madde başlıklı düşük hacimli hava örnekleyicileri

Diğer taraftan pasif örnekleme cihazları elektrik enerjisi kullanılmadan işletilebilen düşük hacimli hava akımı sayesinde, hava emişine sahip veya atmosferik çökeltme yöntemi ile çalışan cihazlardır. Burada Şekil 4'te gösterilen Tisch marka pasif örnekleme aparatı hakkında bilgi sunulacaktır. Örnekleme alanlarında ister dış ortam ister iç ortamda atmosferik PCB'lerin gaz fazı konsantrasyon dağılımlarını belirlemek için Tisch marka pasif örnekleyicileri son yıllarda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır [18, 20, 21]. Dış ve iç ortam atmosferik pasif Tisch örnekleyicileri; 14 cm çapında, 1,35 cm kalınlığında ve 365 cm<sup>2</sup> yüzey alana sahip PUF kartuşları kullanılmaktadır. Örneklemeye başlamadan önce, örnekleme aparatlarından olan PUF, Tisch cihazının üst kapağı açılarak uygun bölmeye yerleştirilir. PUF yerleştirildikten sonra doğal hava hareketleri sayesinde temas halinde olduğu atmosferik havadan PCB'lerin absorblanması sağlanıp örnekleme periyodu bölgenin kirlilik durumuna göre değişkenlik göstermektedir (24 saatlik, haftalık vb.). Çalışma süresince ortalama günde 3-4 m<sup>3</sup> hava emişi ile örnekleme periyodu boyunca PUF'un koyulduğu kısma, Tisch cihazının yan ve alt boşluklarından giren hava akımları sayesinde ortam atmosferik havası çekilir. Hava akımları sayesinde yakalanan PCB'lerin gaz fazı PUF kısmında tutulur. Süreç sonunda kirlenmiş aparatlar ile yenileri yer değiştirilerek, programlanan süre boyunca tekrarlı olacak

biçimde çalışmalara devam edilir. Alınan kirlenmiş PUF kartuşları uygun saklama kaplarında en kısa sürede -18°C sıcaklıkta ekstraksiyon basamaklarına kadar muhafaza edilir. Şekil 4'te dış ve iç ortam Tisch cihazın genel kesiti ve PUF kartuş bölümleri görülmektedir.



Şekil 4. Pasif dış ve iç ortam pasif örnekleme aparatı

Pasif örnekleme yöntemleri ile PCB'lerin yaş ve kuru çökmesi araştırmak amacıyla son yıllarda çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Bazı çalışmalarda PCB'lerin kuru çökme akıları atmosfer konsantrasyonları kullanılarak tahmin edilirken [22], çok sayıda çalışmada ise kuru çökme toplayan çeşitli örnekleyciler kullanılarak tahmin edilmektedir. Literatürde kuru çökme toplayabilen için çeşitli toplayıcılar kullanılmaktadır. Bu toplayıcılar aynı ekipmanda kuru ve yaş çökme için iki ayrı kapta toplayan sensörlü toplayıcılar olabileceği gibi, bazı çalışmalarda bu sistemde kuru çökme boş kaplarda toplanmış [23], bazılarında ise su vb. yüzey oluşturacak maddeler ilave edilerek toplanmıştır [24, 25]. Bazı çalışmalarda ise toplam çökme toplayan atmosfere açık su ve benzeri yüzeyli kaplar kullanılmıştır [26]. Bununla birlikte literatürde kuru çökme için daha iyi toplayabilmek için özel dizayn edilmiş toplayıcıların kullanımı da oldukça yaygındır [27, 28]. Bazı çalışmalarda filtre ve adsorbent malzemelerle modifiye edilmiş su yüzeyli örnekleyci kullanılırken, birtakım çalışmalarda da üzeri GFF ile örtülmüş farklı çökme şeritleri kullanılmıştır [11]. Ayrıca 2008 yılında yapılan bir çalışmada tepsili yada tepsisiz doğal kar yüzeyleri kullanılarak Erzurum kent merkezinde yaklaşık 49 noktada atmosferik uçucu organik kirleticilerden olan PAH'ların kuru çökmesi araştırılmıştır [29].

Yukarıda bahsedilen farklı aktif ve pasif örnekleme yöntemleri ve cihazlarına bakıldığında, pasif örnekleycilerden olan Tisch'ler düşük maliyetli, doğru çalışma olanağı sağlayan ve ilk başlangıç çalışmaları için kullanışlı cihazlardır. Bu cihazlarla genel olarak sadece aylık ve haftalık ortalamalar tespit edilebilmektedir. Diğer taraftan aktif örnekleycilerden olan yüksek ve düşük hacimli hava örnekleycileri ise; orta maliyetli, işletilmesi kolay, güvenilir, doğru sonuçlar alınabilen, tarihsel veri setini kaydedebilen, günlük ortalama sağlayan cihazlardır. Bu cihazlar dışında kullanılan otomatik analizör cihazları ise yüksek performanslı, saatlik ve anlık bilgi alabilmesinin

yanısıra; karmaşık ve pahalı cihazlardır. Ayrıca yüksek tecrübe ve yüksek işletme maliyeti gerektirmektedir. Diğer bir örnekleme ise uzaktan algılama cihazları olup bunlarda bir hat boyunca veri temini sağlamaktadırlar. Ayrıca kaynakların yakın çevresinde ve atmosferden dikey ölçümler için de kullanışlı olan bu cihazlar, çok karmaşık, desteklenmesi, işletilmesi, kalibre edilmesi ve geçerliliğini onaylanması da oldukça zor ve pahalıdır.

### 2.1.3. Örnekleme ve Ekstraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Malzemelerin Temizleme İşlemleri

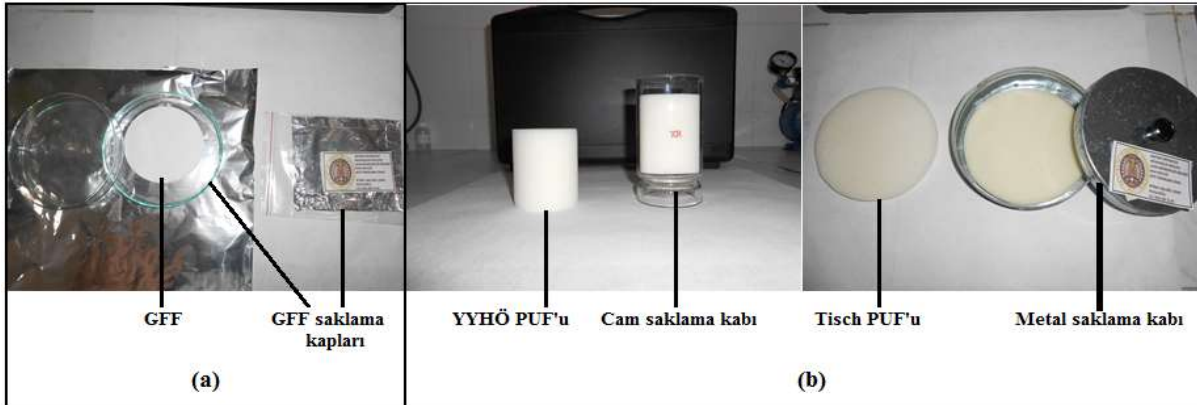
Örnekleme ve ekstraksiyon işlemine başlamadan önce kullanılacak malzeme ve kimyasalların çalışmaya uygun hale getirilmesi gerekmektedir. Tüm cam, metal ve teflon malzemeler örneklemeden önce dört aşamalı yıkamadan geçirilmelidir. İlk aşamada malzemeler sıcak deterjanlı su ile iyice yıkanarak durulanmakta, ardından deiyonize sudan geçirilerek süzülme bırakılmaktadır. Sonraki aşamada önce asetonla, sonrada hekzan ile yıkanıp, olması muhtemel tüm organik/inorganik kirleticilerden arındırılmaktadır. Kurutma işlemleri mümkün olduğunca etüv içerisinde yapılmalıdır. Daha sonra yıkanan malzemeler etiketlenerek ve kirlenmemeleri içinde ağızları alüminyum folyo ile sıkıca kapatılarak örnekleme tarihine kadar laboratuvarında bekletilmelidir. Ayrıca örnekleme ve laboratuvar çalışmalarının tüm basamaklarında organik içeriği olmayan cam, çelik/metal, teflon, vb malzemelerin kullanımı oldukça önemlidir.

### 2.1.4. GFF'in Örneklemeye Hazır Hale Getirilmesi

Şekil 5a'da verilen ve örnekleme işlemi ile vakum filtrasyon basamaklarında kullanılan GFF, şartlandırılarak ekstraksiyona hazır hale getirilmesi için öncelikle boyutlarına göre ayrı ayrı alüminyum folyoya sarılmalıdır. Daha sonra istenmeyen organiklerin de rahat uçuşunu sağlamak için folyonun uç kısmı açık bırakılarak 450°C'de kül fırınında yaklaşık 3-4 saat yakılmalıdır. Yakma işlemi tamamlandıktan sonra, GFF'ler alüminyum folyo ile birlikte fırından alınarak çalışma zamanına kadar desikatörde muhafaza edilir.

### 2.1.5. PUF'ların Örneklemeye Hazır Hale Getirilmesi (Şartlandırılması)

Aktif ve pasif atmosfer örnekleme cihazlarında organik kirleticilerin gaz fazını tutmak için kullanılan PUF'lar sokslet içine yerleştirildikten sonra aseton:hekzan:diklorometan (1:1:1) karışımı ile her biri 24 saat ekstrakte edilir. Ekstraksiyondan sonra PUF'lar alüminyum folyo ile sarılarak çeker ocakta kurumaya bırakılır. Şekil 5b'de görülebileceği üzere kurutma işleminden sonra yüksek hızlı hava örnekleycisinde kullanılan PUF'lar cam kartuşlarına; Tisch'de kullanılan PUF'lar ise çelik kromdan yapılmış saklama kablarna yerleştirerek örnekleme gününe kadar desikatörde tutulmalıdır.



Şekil 5. (a) GFF ve saklama kapları (b) PUF'lar ve saklama kapları

### 2.1.6. Sodyum Sülfat'ın Ekstraksiyona Hazır Hale Getirilmesi

Aktif ve pasif örnekleme sonucu toplanan tüm örneklerden oluşabilecek su moleküllerini arındırmak için sodyum sülfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) kullanılır. Deneylerde yaklaşık 10-15 mL'lik numune için 1gr  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yeterli olup 250 mL'lik beher içine göz kararı  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dökülüp ardından da hekzanla iyice ıslatılarak süzülür. Daha sonra da dikloro metan (DCM) ile iyice yıkanarak son kez süzülür. Daha sonra beher içindeki  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  etüvde 105°C'de 30 dk bekletilir ve sonuç olarak tam uçucu olan hekzan ve DCM bu sayede uçurulur. Ardından etüvden alınıp 225°C'lik fırında bekletilir. Fırındaki işlemleri tamamlandıktan sonra alüminyum folyo ile birlikte desikatöre koyulur. Çalışma esnasında her örnek için buradan birer gram alınır (Şekil 7).

### 2.1.7. Florisil Ekstraksiyona Hazır Hale Getirilmesi

Florisil, GC-MS'de okutulmuş PCB piklerinin net görünüşün okunmasını ve pikler arasında gürültü titreşimlerinin engellenmesini sağlayan kimyasaldır. 250 mL'lik beher içerisine belli bir miktar florisil (magnezyum silikat;  $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ) aktararak  $225^\circ C$  etüvde bir gece bekletildikten sonra ekstraksiyon işlemlerinde kullanılmaya kadar desikatörde muhafaza edilir (Şekil 7).

### 2.1.8. Cam Yününün Hazırlanması

Cam yünü, temizleme kolonunda kullanılan ve nihai olarak süzme işlemleri sırasında bulunabilecek iri partikülleri tutarak, bu partiküllerin GC-MS enjektörlerine zarar vermesini engelleyen beyaz iplikli yapıdır. Bir miktar cam yünü alınıp 250 mL'lik bir beher yerleştirilerek üzerine aynı oranlarda DCM ve hekzan konulduktan sonra homojen bir şekilde karıştırılarak süzülür. Beherin içinde süzölmüş halde bulunan cam yünü alüminyum folyo ile sarılarak bir gece çeker ocakta bekletildikten sonra alınarak desikatörde muhafaza edilir (Şekil 7).

### 2.1.9. Silisik Asitin Hazırlanması

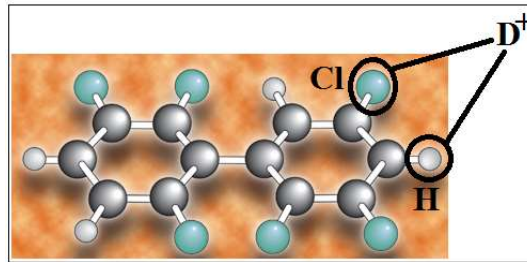
Silisik asit aktif ve pasif örnekleme sonucu toplanan tüm örneklerde temizleme kolonundan geçirilen organik çözücülerini ayırma ve saflaştırma işlemleri için kullanılır. Kimyasal formülü  $[SiO_x(OH)_{4-2x}]_n$  olan silisik asit  $300^\circ C$ 'lik bir fırında ağzı alüminyum folyo ile kapalı bir beher içerisinde bir gece bekletilir. Fırından çıkarılan silisik asit numunesi oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilerek daha sonra desikatörde muhafaza edilir. Silisik asiti deneylerde kullanımından en fazla 24 saat önce şartlandırma işlemi gerçekleştirilir. Silisik asiti şartlandırmak için ağırlıkça %3 olacak şekilde (3 g silisik asite enjektör ile 100  $\mu L$ ) saf su ilave edilir. Teflon kapaklı şişe içerisinde ilave edilen saf su ile iyice karıştırılarak temizleme kolonu için hazır hale getirilir (Şekil 7).

### 2.1.10. Alüminanın Hazırlanması

Alümina (alüminyum oksit,  $Al_2O_3$ ), silisik asitte olduğu gibi örneklerin temizleme kolonunda istenilen yapıda organik çözücüler içerisinde ayırma, saflaştırma ve yoğunluğu artırmada kullanılmaktadır. Alümina ağzı alüminyum folyo ile sarılı beherde  $450^\circ C$ 'lik bir kül fırınında bir gece bekletilir. Etüvden çıkarılan alümina numunesi oda sıcaklığına gelinceye kadar bekletilerek daha sonra desikatörde tutulur. Silisik asitte olduğu gibi, alümina deneylerde kullanımından en fazla 24 saat önce şartlandırma işlemi gerçekleştirilir. Alüminanın şartlandırma işlemleri ise; ağırlıkça %6 olacak şekilde (2 g alüminaya enjektör ile 120  $\mu L$ ) saf su ilave edilir. Teflon kapaklı şişe içerisinde ilave edilen saf su ile iyice karıştırılarak temizleme kolonu için hazır hale getirilir (Şekil 7).

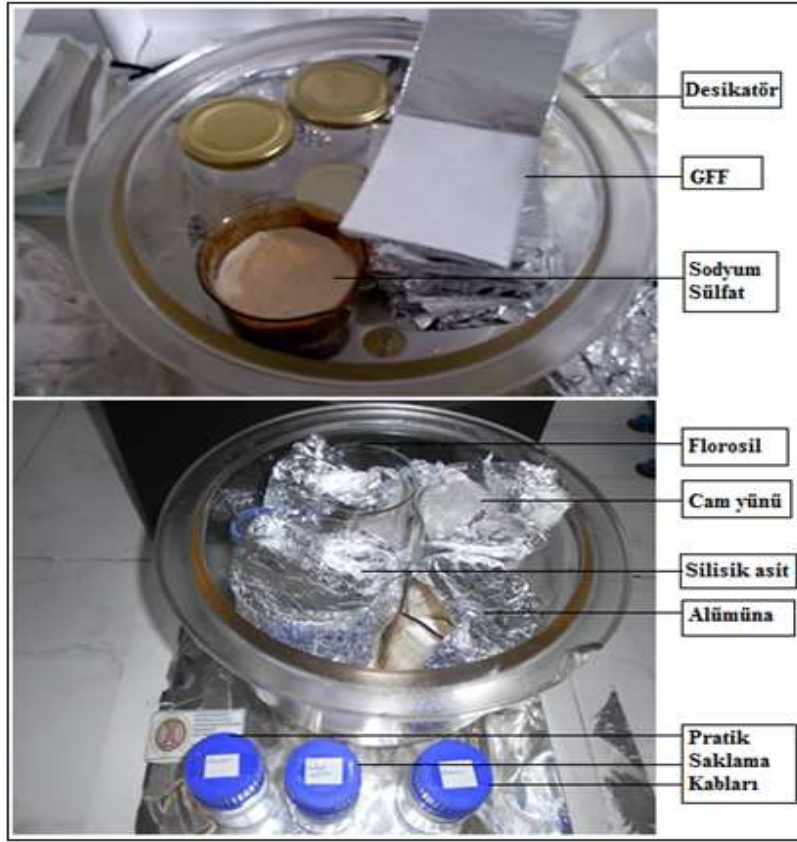
### 2.1.11. Surrogate (Vekil) Standartlarının Hazırlanması

Vekil standartlar (PCB#14, 65, 166) laboratuvar şartlarında hazırlanmış döteryumlu bileşikler olup doğada bulunmamaktadır. Örnekleme toplanan numunelere vekil ilavesindeki esas amaç; deneyden, çalışma ortamından, çalışanlardan veya malzemelerden gelebilecek kontaminasyon (kirlenme) oranını tespit etmektir. Böylece analiz işlemleri neticesinde hesaplanan PCB konsantrasyonlarındaki değişebilecek vekil oranının tespit edilip, nihayetinde bu oranlara göre ekleme veya çıkarma işlemlerine olanak tanınmaktadır. Vekil vialleri öncelikli olarak çalışma şartlarına uygun biçimde belirli miktarlarda ara stoklar şeklinde hazırlanır. Ardından farklı konsantrasyondaki stok çözeltiler hekzan ile 1 mL'ye tamamlanarak  $-18^\circ C$ 'de muhafaza edilir. Ekstrakte işlemlerinde her örnek için belli konsantrasyonda (1 ppb vb.) vekil enjekte işlemi gerçekleştirilir. Deneylerde kullanılan vekil bileşikler ticari olarak hazırlanmış olup, benzen halkasındaki hidrojen atomu çıkarılıp yerine konsantrasyonları bilinen döteryum bileşiklerinin eklenmesiyle oluşturulmaktadır. Şekil 6'da görülebileceği üzere ticari vekil karışımları böylece istenilen konsantrasyonlarda hazırlanıp satışa sunulmaktadır.



Şekil 6. Benzen halkasından hidrojen atomunun döteryumla yer değiştirilmesi

Şekil 7'de şartlandırılması gerçekleşen kimyasallar (sodyum sülfat, florosil, silisik asit, alümina, cam yünü vb.) ve GFF'lerin muhafaza edildiği desikatör saklama kapları görülmektedir.



Şekil 7. Kimyasalların ve cam yününün şartlanmadan sonra muhafaza edildikleri farklı ölçülerdeki örnek desikatörler

## 2.2. Ekstraksiyon

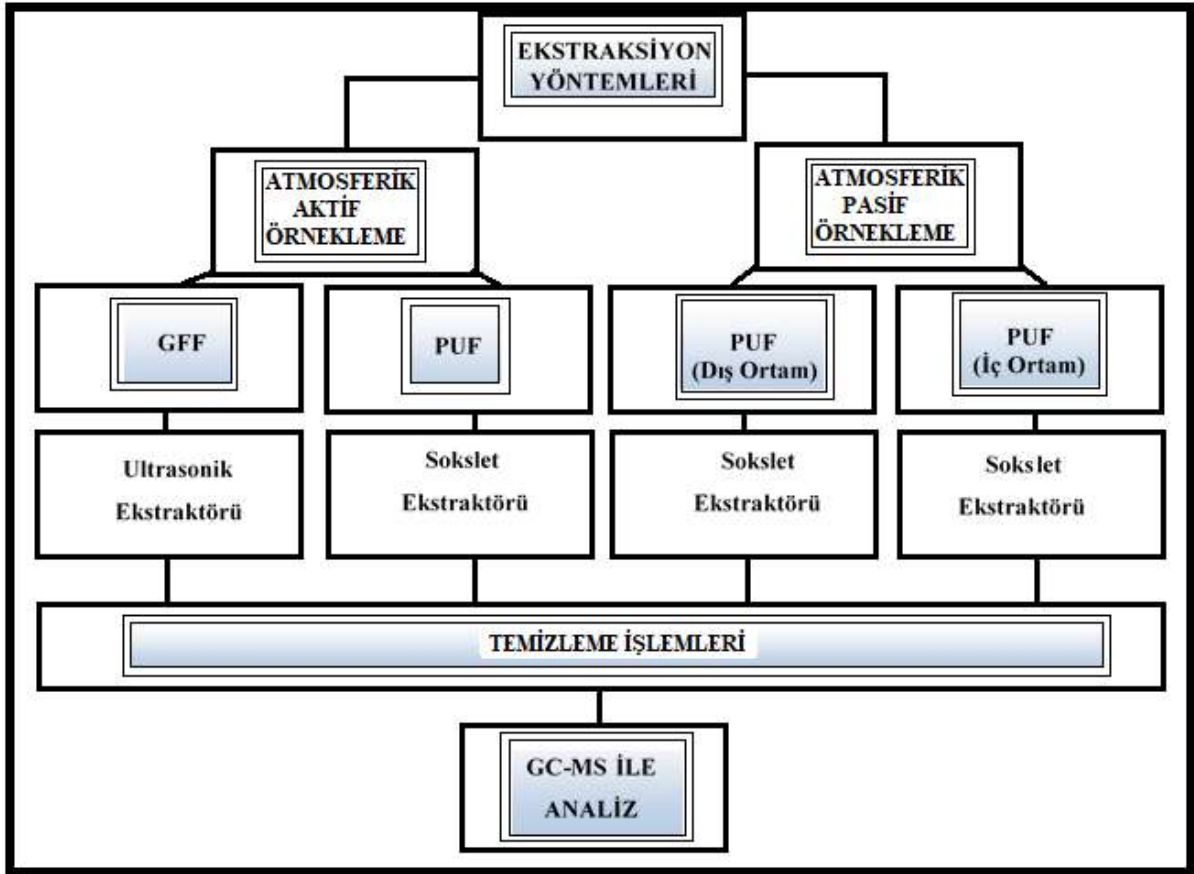
Örnekleme periyodu süresince, örnekleme cihazlarından (YHHÖ, pasif örnekleme cihazı vb.) alınan örnekler koruma kaplarına yerleştirilerek laboratuvara getirilir. Daha sonra çalışma planına göre sırasıyla ekstraksiyon basamakları gerçekleştirilir. Ekstraksiyon işlemlerinin başlangıcında öncelikli olarak toplanan PCB örneklerinin üzerine vekil standartları (PCB#14, 65, 166) eklenerek en kısa sürede ekstraksiyon başlatılır. Ayrıca örnekleme esnasında toplanan arazi ve laboratuvar şahitleri sayesinde örnekleme ve analizler sırasında meydana gelebilecek kontaminasyon (kirlenme) veya kayıpların oranı belirlenerek elde edilen nihai PCB konsantrasyon sonuçları, bu oranlara göre düzeltilir.

Ekstraksiyon işlemlerinin tüm basamaklarında kalite kontrol ve kalite güvenirlik esaslarına riayet edilerek çalışma tamamlanmalıdır. Örnekleme sonrasında toplanan PCB örnekleri (atmosferik aktif partikül faz, atmosferik aktif gaz faz ve atmosferik pasif gaz fazı vb. PCB konsantrasyonları) faz ayırma ve ultrasonik banyo kullanılarak ekstraksiyon işlemine tabi tutulur. Ardından ekstrakte edilen örneklere temizleme işlemi uygulanır. Bu işlemler sırasında Şekil 8'de görülebilen örnekler  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de muhafaza edilir. Daha sonra temizleme ve hacim azaltma çalışmalarının nihayetinde GC-MS ile analize geçilir. Tüm örnekler için uygulanan (aktif ve ya pasif örnekleme) özet akış diyagramı Şekil 9'da gösterilmiştir..





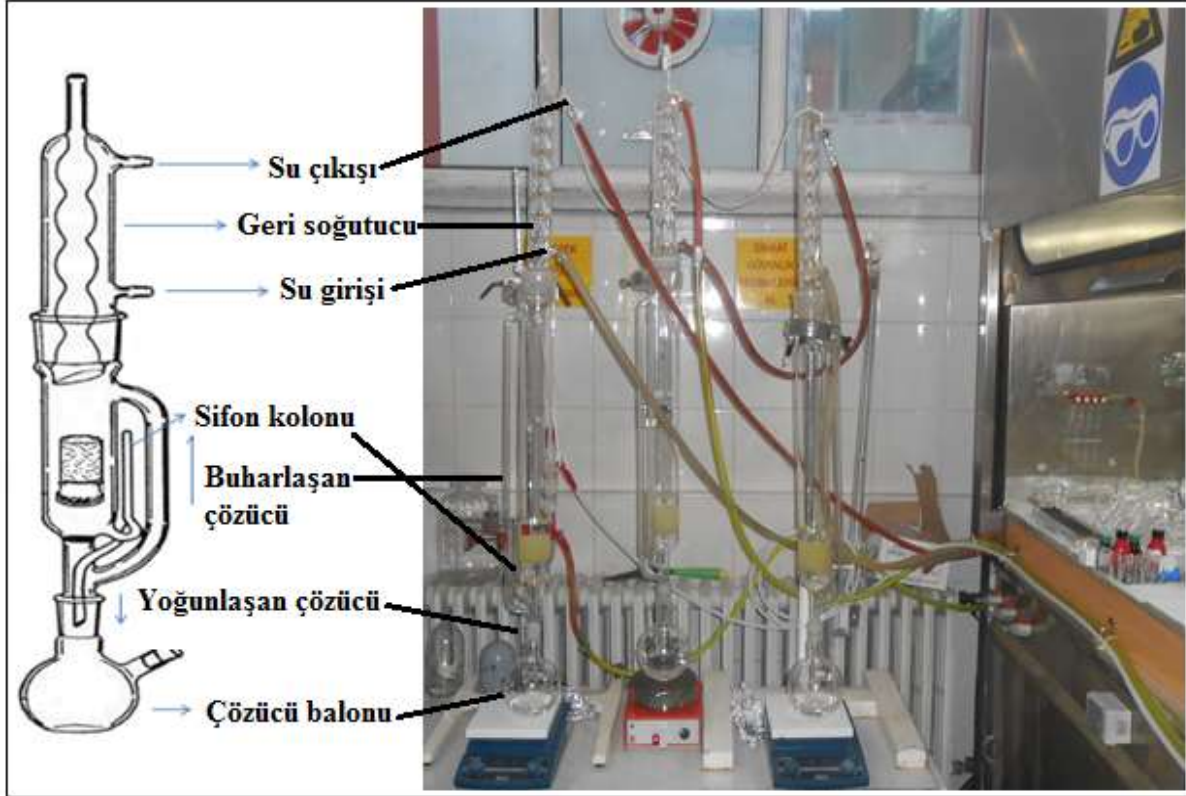
Şekil 8. -18°C'de derin donduruculu buzdolabında muhafaza edilen örnekleme numuneleri



Şekil 9. Tüm PCB'ler için (aktif ve ya pasif örnekleme) uygulanan özet ekstraksiyon akış diyagramı

### 2.2.1. Gaz ve Partikül Faz Ekstraksiyonu

Aktif atmosfer örneklemesinde kullanılan YHHÖ cihazından ve pasif atmosfer örneklemesinde kullanılan Tisch örnekleme cihazından alınan PUF'lar için, atmosferik gaz fazı PCB bileşenlerinin ekstraksiyonunda Şekil 10'da gösterilen sokslet ekstraktör cihazı kullanılır.



Şekil 10. Sokslet düzeneği

Ayrıca atmosferik örnekleme sonrası  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de tutulan PUF kartuşlarına gaz fazı PCB ekstraksiyonu için de sokslet ekstraktörü kullanılmaktadır. PUF örneklerine öncelikle değişik konsantrasyonlarda hazırlanmış (1, 2, 5 ppb'lik vb.) vekil standartları enjektör vasıtasıyla eklenir ve PUF örneği sokslet düzeneğinin haznesine yerleştirilir. Sokslet düzeneğin alt kısmında bulunan 1000 mL'lik cam balona 600 mL DCM (dikloro metan) ve PE (petrol eter), 1:1 oranında konularak düşük sıcaklıkta ( $45^{\circ}\text{C}$ ) ayarlanan ısıtıcı üzerine yerleştirilir. Daha sonraki geri kazanım hesaplamaları için PUF örnekleri üzerine yine değişik konsantrasyonlarda hazırlanmış vekil standartları (PCB#14, 65, 166) ilave edilir. Sokslet ekstraktörü 24 saat  $45^{\circ}\text{C}$ 'de bekletilir. İkinci ekstrakte aşamasında örnek hacimleri döner buharlaştırıcı ile hacim azaltılarak nihai hacim yaklaşık 5 mL'ye indirilir. Kalan örnek hacmi üzerine 15 mL hekzan eklenerek tekrar 5 mL'ye kadar hacim azaltılır. Bu işlem 2 kez tekrarlanarak örnek hekzan ile zenginleştirilir. Böylece örnek, gaz fazından sıvı faza alınır. Hekzan ile zenginleştirilen gaz fazı PCB örnekleri, döner buharlaştırıcı balonundan yıkama ile örnekleme şişesine alınır. Ardından 40 mL'lik viallerde  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de diğer ekstraksiyon safasına geçene kadar bekletilir.

Diğer taraftan atmosferik hava örneklemesinde GFF'de tutulan partikül fazdaki PCB'ler GFF'den geçirilmesi sonucu filtre üzerinde tutulan partikül formundaki PCB'lerin alınması için de katı faz ekstraksiyonu uygulanır. Böylece hacmi bilinen behere GFF örneği yerleştirilerek üzerine değişik konsantrasyonlarda hazırlanmış vekil standartları ve 70 mL'lik 1:1 oranında DCM:PE karışımı eklenir. Ardından ultrasonik banyoda 1 saatlik sürede ekstrakte işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra inorganik partiküllerden örneği ayırmak için GFF ile vakum filtrasyonuna tabi tutulur. Elde edilen yaklaşık 70 mL'lik numune rotari cihazı ile 15 mL'ye kadar hacim azaltılması işlemi yapılır ve 40 mL'lik viallere alınarak  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de diğer ekstraksiyon basamağına geçene kadar bekletilir. İkinci ekstrakte aşamasında örnek hacimleri döner buharlaştırıcı ile yaklaşık 5 mL'ye indirilir. Kalan hacmin üzerine 15 mL hekzan eklenerek tekrar 5 mL'ye kadar hacim azaltılır. Bu işlem 2 kez tekrarlanarak örnek hekzan içine alınır. Hekzan ile zenginleştirilen partikül faz PCB örnekleri, döner buharlaştırıcı balonundan yıkama ile örnekleme şişesine aktarılır. Yaklaşık 40 mL'lik viallerde  $-18^{\circ}\text{C}$ 'de ekstraksiyon basamağına geçene kadar bekletilir. Ayrıca katı ve gaz faz ekstraksiyon basamakları (aktif ve pasif atmosferik gaz ve partikül faz ekstraksiyon) Tablo 1'de özetlenmektedir.

**Tablo 1.** Partikül ve gaz fazına uygulanan ekstraksiyon basamakları

<b>EKSTRAKSİYON BASAMAKLARI</b>	
<b>Cam Elyaf Filtre (GFF)</b>	<b>Poliüretan Sünger (PUF)</b>
<b>Ultrasonik Banyo Ekstraktörü ile Ekstraksiyon</b>	<b>Sokshlet Ekstraktörü ile Ekstraksiyon</b>
Beher içerisindeki GFF üzerine vekil standartının (PCB#14,65,166) eklenmesi	PUF kartuşu cam kabı ile birlikte sokset ekstraktörü içerisine yavaşça yerleştirilerek üzerine vekil standartının (PCB#14,65,166) eklenmesi
1:1 Oranında 70 mL DCM:PE karışımın eklenmesi	1000 mL lik Sokset balonu içerisine 1:1oranında DCM:PE karışımından 600 mL eklenmesi
Örnek, ultrasonik banyo içerisinde 1 saat sürekli olarak ekstrakte edilmesi	45°C'ye ayarlı ısıtıcı üzerine sokset düzeneği yerleştirilerek geri soğutucusu ile birlikte 24 saatlik kesintisiz çalıştırılması
Ultrasonik banyoda ekstrakte olan örnek, tekrar GFF kullanıp filtrasyon yapılması	24 saatten sonra sistem kapatılıp 1 saat soğuması için bekletilmesi
70 mL'lik örnek döner buharlaştırıcıda 15 mL indirilmesi	Sokset'ten tam süzülerek alınan 600 mL'lik örnek, döner buharlaştırıcının balonuna aktarılarak hacmi 15 mL'ye indirilmesi
15 mL'ye indirilen örnek 2,5 cm çaplı huni içerisine yerleştirilen 1gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'den geçirilip susuzlaştırılması	15 mL'ye indirilen örnek 2,5 cm çaplı huni içerisine yerleştirilen 1 gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'den geçirilip susuzlaştırılması
Daha sonra döner buharlaştırıcıda yaklaşık hacmi 10 mL'ye indirilmesi	Daha sonra döner buharlaştırıcıda yaklaşık hacmi 10 mL'ye indirilmesi
Örnek, temizleme florosil kolonundan geçirilmeden önce kolonun 10mL hekzan ve 10 mL PE ile yıkanması	Örnek, temizleme florosil kolonundan geçirilmeden önce kolonun 10 mL hekzan ve 10 mL PE ile yıkanması
Daha sonra örnek saflaştırma işlemi olan Clean-up (1gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1gr florosil + 2 gr alümina + 3 gr Silisik asit + cam yünü) kolonundan geçirilmesi	Daha sonra örnek saflaştırma işlemi olan Clean-up (1gr Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 1gr florosil + 2 gr Alümina + 3 gr Silisik asit + cam yünü) kolonundan geçirilmesi
Örnek, temizleme kolonundan ekstrakte edilmesi için, önce 20 mL PE ile daha sonrada 20 mL Hekzan ile yıkanması	Örnek, temizleme kolonundan ekstrakte edilmesi için, önce 20 mL PE ile daha sonrada 20 mL Hekzan ile yıkanması
40 mL'lik örnek döner buharlaştırıcıda hacim azaltılması yapılarak 10 mL'ye indirilmesi	40 mL'lik örnek döner buharlaştırıcıda hacim azaltılması yapılarak 10 mL'ye indirilmesi
10 mL'lik örnek saf azot gazı altında 2 mL'ye indirilmesi, ardından 0,5 mL'ye tekrar indirilip Hekzan ile 2 mL'ye tamamlanması (bu sayede Hekzan ile zenginleştirme sağlanmıştır)	10 mL'lik örnek saf azot gazı altında 2 mL'ye indirilmesi, ardından 0,5 mL'ye tekrar indirilip Hekzan ile 2 mL'ye tamamlanması (bu sayede Hekzan ile zenginleştirme sağlanmıştır)
Hekzan ile azot gazı altında zenginleştirme işleminin 3 tekrarlı yapılması ve 1mL'lik cam viallerde Analize hazır hale getirilmesi	Hekzan ile azot gazı altında zenginleştirme işleminin 3 tekrarlı yapılması ve 1mL'lik cam viallerde Analize hazır hale getirilmesi
<b>GC-MS ile Analiz</b>	

### 2.2.2. Temizleme İşlemi

Ekstraksiyon işlemlerinin 2. adımı olan temizleme basamağına geçmek için -18°C'de saklanmış olan 40 mL'lik viallerdeki örneklerin hacmini azaltmak amacıyla Şekil 11'de verilen döner buharlaştırıcıda ön zenginleştirme işlemine tabi tutulması gerekir.



Şekil 11. Döner buharlaştırıcı

Döner buharlaştırıcı cihazının 1000 mL'lik cam balonuna aktarılan örnekler yaklaşık 600 mbar vakum ve 60°C'lik su banyosu koşullarında, hacimleri 5 mL'ye düşürülünceye kadar hekzanla zenginleştirilmeye devam edilir. Örneklerin hacmi 5 mL'ye düşürüldükten sonra yüksek saflıkta azot gazı (%99,999) ile tekrar hacim azaltmaya gidilerek örnek 2 mL'ye indirilir.

Hacimleri 2 mL'ye inen örnekler ucu cam yünü ile kapatılan ve 3 g silisik asit (%3 su), 2 g alümina (%6 su), 1 g florosil ve 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren temizleme kolonundan geçirilir. Temizleme kolonuna örnek verilmeden önce 20 mL DCM, 20 mL PE ve 20 mL hekzan ile şartlandırılır. Kolonun altına 40 mL'lik cam vial yerleştirilerek örnek temizleme kolonuna aktarılır ve tamamen süzülmesi beklendikten sonra kolona 30 mL PE eklenerek PCB örnekleri toplanır. 30 mL'lik PE çözeltisi içine aktarılan PCB'ler daha sonra tekrar döner buharlaştırıcı ile hacim yaklaşık 5 mL'ye indirilir. Kalan hacmin üzerine 15 mL hekzan eklenerek tekrar 5 mL'ye kadar hacim azaltılır. Bu işlem 2 kez tekrarlanarak örnek hekzan içine alınır. Hekzan ile zenginleştirilen PCB örnekleri, buharlaştırıcı balonundan yıkama ile örnekleme şişesine alınır. Şekil 12'de görülebileceği üzere yaklaşık 15 mL örnek hacmi son olarak yüksek saflıkta azot gazı altında hacmi 0,5 mL'ye indirilir. Ardından örnek 1 mL'lik teflon kapaklı cam viallere alınarak azot gazı altında 2 tekrarlı olacak şekilde hekzan ile zenginleştirilerek nihai hacim 1 mL olacak şekilde GC-MS'de okumaya hazır hale getirilir.



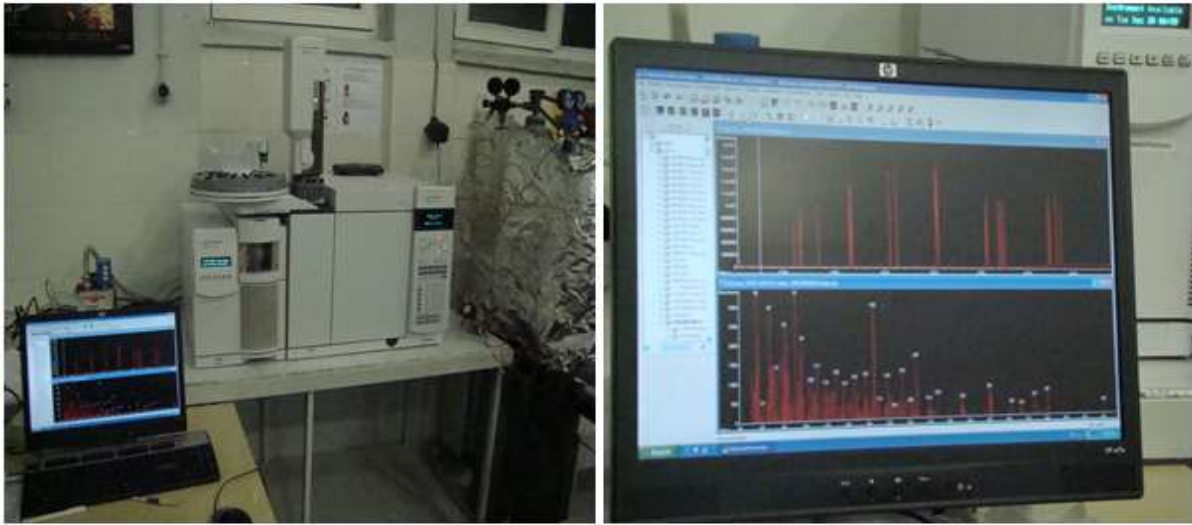
Şekil 12. Temizleme kolonu ve azot gazı üfleme aparatları

## 2.3. Analiz

### 2.3.1. Gaz Kromatograf-Kütle Spektrofotometresi (GC-MS) Analizi

Analize hazır hale getirilen PCB'lerin konsantrasyonlarının belirlenmesi için değişik enstrümental cihazlar (GC-MS, GC-MSMS, HPLC vb.) kullanılmaktadır. Burada Şekil 13'te verilen Agilent marka HP 7890A model GC, yine Agilent marka 5975 MS model kütle seçicili dedektör ile donatılmış GC-MS ile yapılan analiz işlemi tartışılacaktır.

Kılcal kolon olarak Agilent 30 m x 250  $\mu$ m x 0,25  $\mu$ m nominal film kalınlıklı, %5 phenyl methyl siloxane, HP 5MS, kapiler kolon kullanılır. Bileşikler bekleme süreleri, hedef ve nitelik iyonlarına göre tanımlanır. İşletme şartları ise fırın sıcaklık programı 70°C (2 dk), 25°C/dk ile 150°C'ye, 3°C/dk ile 250°C'ye, 8°C/dk ile 280°C'ye çıkış ve 6 dk 280°C'de bekletme (toplam numune okutma zamanı: 50,283 dk); taşıyıcı gaz olarak helyum (%99,999 saflıkta) kullanılabilir. Ayrıca 1,2 mL/dk ayırmsız (splitless; 1 dk sonra ayırım vanası açılır) 25 mL/dak tasfiye debisi olacak şekilde ayarlanır [1].



Şekil 13. GS-MS cihazı

GC-MS cihazında, miktarları belirlenmek istenen PCB bileşenlerinin ve 3 vekil (PCB#14, 65, 166) bileşiğin analizlerini yapıp konsantrasyonlarını belirleyebilmek üzere geliştirilmiş ayırma ve data analiz metodu hazırlanır. Miktarları belirlenmek istenen PCB bileşenlerinin ve 3 vekil bileşiğinin (internal standarts Mix 65) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibrasyon yapılır ve ardından seçilmiş iyon monitörleme (SIM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları ayrı ayrı SIM penceresinde gruplandırılır. Böylece GC-MS'de daha hassas analizler yapabilmek için SIM modunda çalışılır. Her bir PCB bileşiği için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları örnek bir çalışmadan alınmış ve Tablo 2'de sunulmuştur [1].

Tablo 2. GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri

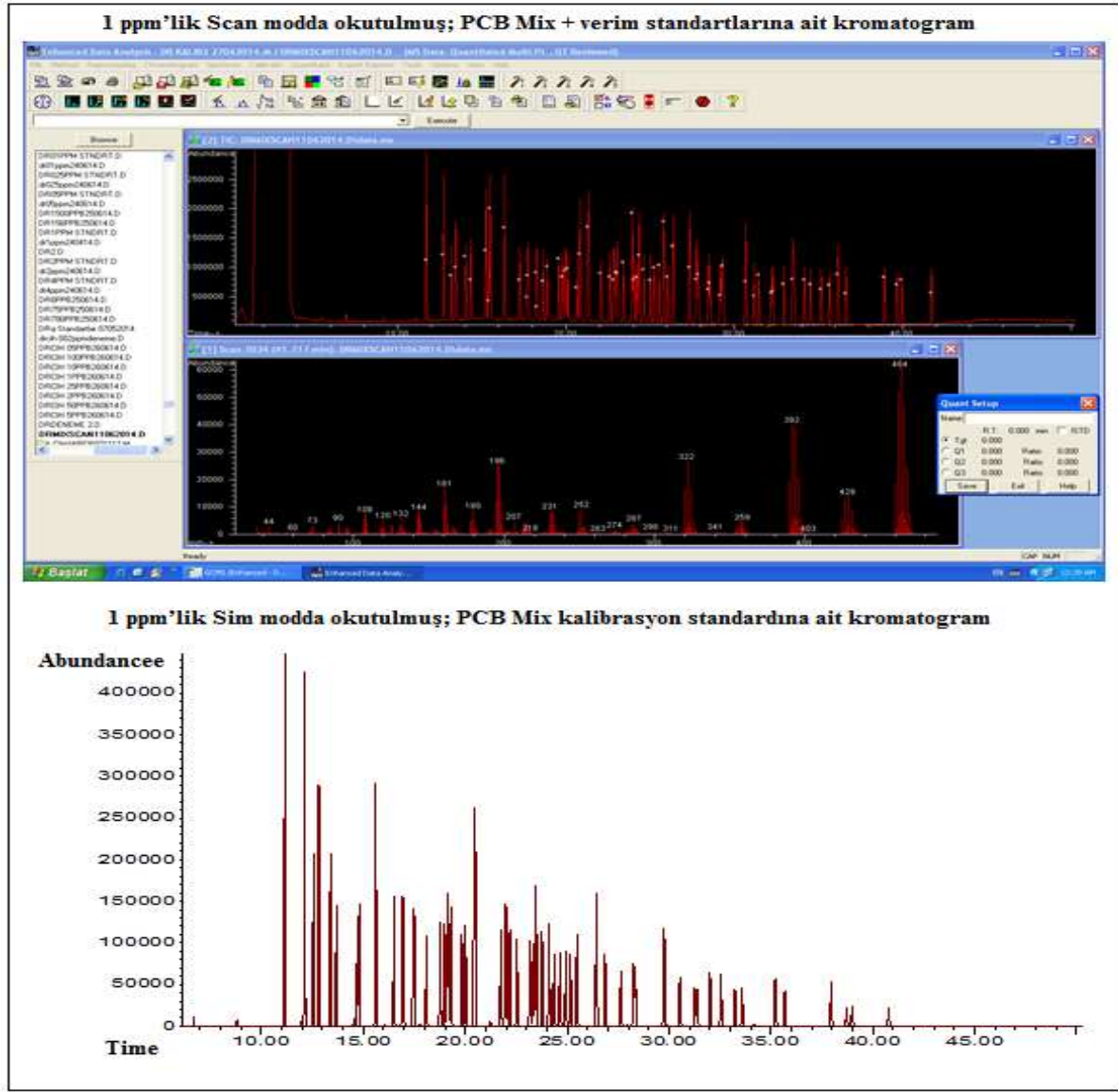
PCB Bileşenleri	Geliş Zamanı (dk)	Maksimum İyonlar	Lineer Aralık (ppb)	Regresyon Katsayısı (r <sup>2</sup> )
PCB#4/10	11,74	222, 152, 224, 187	0,01-25	0,99989
PCB#9/7	12,66	222, 152, 224, 223	0,01-25	0,99991
PCB#6	12,97	222, 152, 224, 151	0,01-25	0,99999
PCB#8/5	13,37	152, 222, 224, 226	0,01-25	0,99989
PCB#19	14,23	186, 256, 258, 188	0,01-25	0,99988
PCB#12/13	14,54	222, 224, 152, 223	0,01-25	0,99988
PCB#18	15,21	222, 256, 186, 258	0,01-25	0,99998
PCB#15/17	15,90	222, 256, 186, 258	0,01-25	0,99888
PCB#16/32	16,32	256, 258, 185, 186	0,01-25	0,99997
PCB#26	17,24	256, 258, 186, 260	0,01-25	0,99998
PCB#31	17,64	256, 258, 186, 260	0,01-25	0,99989
PCB#28	17,64	256, 258, 186, 260	0,01-25	0,99988
PCB#21	18,18	256, 258, 186, 260	0,01-25	0,99986
PCB#53	18,27	292, 220, 290, 222	0,01-25	0,99982
PCB#22	18,18	256, 258, 186, 260	0,01-25	0,99989
PCB#45	18,87	292, 220, 290, 222	0,01-25	0,99996
PCB#52	19,56	292, 220, 290, 222	0,01-25	0,99996
PCB#47	20,11	292, 290, 220, 222	0,01-25	0,99995
PCB#49/48	20,11	292, 290, 220, 222	0,01-25	0,99971
PCB#44	20,64	292, 290, 220, 110	0,01-25	0,99993
PCB#37/42	20,85	292, 220, 290, 222	0,01-25	0,99889
PCB#71/41/64	21,38	292, 220, 258, 222	0,01-25	0,99991
PCB#100	22,21	292, 290, 220, 294	0,01-25	0,99989
PCB#74	22,77	292, 290, 294, 220	0,01-25	0,99989
PCB#70/61	23,00	292, 290, 220, 294	0,01-25	0,99989
PCB#91	23,38	326, 328, 254, 324	0,01-25	0,99992
PCB#56/60	23,90	326, 324, 254, 328	0,01-25	0,99989
PCB#92	24,00	292, 290, 294, 220	0,01-25	0,99989
PCB#84	24,20	326, 254, 328, 324	0,01-25	0,99954
PCB#89/101	24,33	326, 328, 254, 324	0,01-25	0,99973
PCB#99	24,62	326, 328, 324, 254	0,01-25	0,99979
PCB#119	25,02	326, 324, 328, 254	0,01-25	0,99969
PCB#83	25,24	326, 328, 254, 324	0,01-25	0,99989
PCB#81/87	25,52	326, 328, 254, 256	0,01-25	0,99968
PCB#86	25,65	326, 328, 324, 254	0,01-25	0,99989
PCB#85	26,04	326, 328, 324, 254	0,01-25	0,99889
PCB#77/110	26,36	326, 324, 328, 254	0,01-25	0,99963
PCB#135/144	27,31	360, 362, 290, 358	0,01-25	0,99989
PCB#114/149	27,86	326, 328, 324, 254	0,01-25	0,99789
PCB#118	28,06	326, 328, 324, 254	0,01-25	0,99889
PCB#123	28,32	360, 362, 290, 358	0,01-25	0,99989
PCB#131	28,56	360, 362, 290, 358	0,01-25	0,99879
PCB#153	29,17	360, 362, 290, 358	0,01-25	0,99802
PCB#132/105	29,90	360, 362, 358, 290	0,01-25	0,99989
PCB#163/138	30,64	326, 328, 324, 254	0,01-25	0,99789
PCB#126	31,76	326, 328, 324, 254	0,01-25	0,99952
PCB#128	32,17	360, 362, 290, 358	0,01-25	0,99771
PCB#167	32,27	360, 362, 290, 358	0,01-25	0,99781
PCB#174	32,90	360, 362, 358, 290	0,01-25	0,99989
PCB#202/171/156	33,47	394, 396, 324, 162	0,01-25	0,99962
PCB#172	34,15	430, 428, 394, 432	0,01-25	0,99971
PCB#180	34,50	360, 362, 358, 290	0,01-25	0,99961
PCB#200	35,13	394, 396, 398, 324	0,01-25	0,99955
PCB#170/190	35,76	394, 396, 324, 398	0,01-25	0,99789
PCB#169	36,14	394, 396, 324, 398	0,01-25	0,99973
PCB#199	36,54	360, 362, 358, 290	0,01-25	0,99736
PCB#207	38,22	394, 396, 324, 398	0,01-25	0,99789
PCB#194	39,97	430, 428, 432, 358	0,01-25	0,99889
PCB#205	39,97	464, 462, 466, 392	0,01-25	0,99885
PCB#206	41,80	430, 428, 432, 358	0,01-25	0,99885

GC-MS cihazının çalışma mantığı genel olarak; katı, sıvı veya gaz karışımları içerisindeki yarı uçucu veya uçucu organik bileşiklerin miktarlarının tesbit edilmesi, molekül ağırlıklarının belirlenmesi ve elementel kompozisyonlarının belirlenmesi gibi bazı uygulama alanlarını kapsamaktadır [30]. Bu uygulamaların tutarlı bir şekilde gerçekleştirilmesi için GC-MS çalışma parametrelerinin hassas bir şekilde hazırlanması gerekmektedir. GC-MS cihazı çalışma parametreleri ise özellikle metod seçiminde, bir takım ön deneme yanılma çalışmalarının ardından nihai olarak bu çalışmada verilen metod EPA Metod 8082A gereğince ve literatür çalışmalarından faydalanılarak sunulmuştur. Örnek bir çalışmaya ait çalışma parametreleri Tablo 3'te verilmiştir.

**Tablo 3.** GC-MS çalışma parametreleri [1]

Parametreler	Açıklamalar
GC kolonu	30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlık, %5 Phenyl Methyl Siloxane, HP 5MS, capillary Kolon
Liner	Deaktive edilmiş cam pamuklu Splitless cam liner (Agilent Tec.)
Taşıyıcı gaz	Ultra saf Helyum, %99,999, 1mL/dak
Enjeksiyon tipi	Splitless
Enjeksiyon portu sıcaklığı	280°C
Fırın sıcaklığı	25°C/dak ile 150°C'ye, 3°C/dak ile 250°C'ye, 8°C/dak ile 280°C'ye çıkış ve 6 dak 280°C'de bekletme
Enjeksiyon hacmi	1 µL
Kütle spektrometresi (MS)	Elektron impact, 70 eV
MS quadropol sıcaklığı	150°C
MS kaynak sıcaklığı	230°C

Tablo 3'de belirtilen çalışma şartlarında analiz edilen 1 ppm'lik PCB kromatogramı Şekil 14'de görülmektedir.



Şekil 14. 1 ppm'lik tarama ve SIM modda okutulmuş PCB'lerin kromatogramları (tarama modunda okutulmuş PCB-mix+vekil standartları; SIM modda okutulmuş PCB Mix)

### 2.3.2. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

Bu çalışmada izlenen yöntemin ve elde edilen sonuçların doğru ve güvenilir olması için uluslararası literatürde kabul görmüş uygulamalardan faydalanılmıştır. Bu çerçevede analitik standartlar; bulunma sınır değerleri, şahitler (kör) ve analiz kısmı ile ilgili kalite kontrol ve kalite güvenilirliği aşağıda ayrıntılı şekilde izah edilmiştir.

### 2.3.3. Kalibrasyon Standartları

Örnek çalışmada [1], 84 PCB türü (PCB#4/10, PCB#9/7, PCB#6, PCB#8/5, PCB#19, PCB#12/13, PCB#18, PCB#15/17, PCB#16/32, PCB#26, PCB#31, PCB#28, PCB#21, PCB#53, PCB#22, PCB#45, PCB#52, PCB#47, PCB#49/48, PCB#44, PCB#37/42, PCB#71/41/64, PCB#100, PCB#74, PCB#70/61, PCB#91, PCB#56/60, PCB#92, PCB#84, PCB#89/101, PCB#99, PCB#119, PCB#83, PCB#81/87, PCB#86, PCB#85, PCB#77/110, PCB#135/144, PCB#114/149, PCB#118, PCB#123, PCB#131, PCB#153, PCB#132/105, PCB#163/138, PCB#126, PCB#128, PCB#167, PCB#174, PCB#202/171/156, PCB#172, PCB#180, PCB#200, PCB#170/190, PCB#169, PCB#199, PCB#207, PCB#194, PCB#205, PCB#206) incelenmiş ve GC-MS analizinde kalibrasyon işlemi hekzan içindeki standart çözeltinin 1  $\mu$ L'lik enjeksiyonları ile 6 farklı konsantrasyon (0,01, 0,05, 0,5, 1, 5, 25 ng/mL) değerinde gerçekleştirilmiştir.



### 2.3.4. Vekil (Surrogate) Standartları

Örneklerin analitik verimini yani analiz işlemleri sırasında meydana gelebilecek kayıpları hesaba katmak amacıyla vekil standardı kullanılır. **PCB#14** (3,5-diklorobifenil), **PCB#65** (2,3,5,6-tetraklorobifenil) ve **PCB#166** (2,3,4,4',5,6-hekzaklorobifenil) heksan içinde 5'er ng/mL olacak şekilde ilave edilir. PCB#14, 65, 166 vekil standartları kalibrasyon eğrisinde tanımlanan 84 PCB türünün analitik verimlerinin (geri kazanım) hesaplanmasında, aşağıdaki gibi gruplandırmaya göre tanımlanır. PCB#4/10, PCB#9/7, PCB#6, PCB#8/5, PCB#19, PCB#12/13, PCB#18, PCB#15/17, PCB#16/32, PCB#26, PCB#31, PCB#28, PCB#21 türlerine **PCB#14**, PCB#53, PCB#22, PCB#45, PCB#52, PCB#47, PCB#49/48, PCB#44, PCB#37/42, PCB#71/41/64, PCB#100, PCB#74, PCB#70/61, PCB#91, PCB#56/60, PCB#92, PCB#84, PCB#89/101, PCB#99, PCB#119, PCB#83, PCB#81/87, PCB#86, PCB#85, PCB#77/110, PCB#135/144, PCB#114/149, PCB#118, PCB#123, PCB#131, PCB#153, PCB#132/105, PCB#163/138, PCB#126, PCB#128, PCB#167 türlerine **PCB#65** ve PCB#174, PCB#202/171/156, PCB#172, PCB#180, PCB#200, PCB#170/190, PCB#169, PCB#199, PCB#207, PCB#194, PCB#205, PCB#206 türlerine de **PCB#166** tanımlanır.

### 2.3.5. Hacim Düzeltme (Internal) Standartları

Örnekler GC-MS'e verilmeden önce hacim ayarlaması için hacim düzeltme (internal) standart ilave edilir. Hacim düzeltme amacıyla kullanılan bu standart içinde **PCB#30** (2,4,6 triklorobifenil) ve **PCB#204** (2,2',3,4,4',5,6,6') türlerini içermektedir. Bu standartlarda 1'er ppb (ng/mL) konsantrasyonda GC-MS enjeksiyonundan hemen önce her şeye ilave edilir. Elde edilen değerler neticesinde hacim düzeltme işlemleri gerçekleştirilir.

### 2.3.6. Belirleme Sınır Değeri (Instrument Dedection Limit-IDL)

GC-MS cihazı ile analiz işlemleri sonucunda PCB'lerin konsantrasyonları hesaplanır ve GC monitör kısmında analizi yapılan ve istenilen adetteki örneklerin her birisi için kromotogram/gürültü (signal/noise) bölümüne girilir. Örneklerde bulunan, PCB bileşenlerinin en küçük kromotogram piki ile kromotogram alt çizgisindeki en küçük gürültü piki kıyaslatılarak kromotogram/gürültü oranları elde edilir. Bu orana göre 3'ün altında kalan tüm PCB'ler hesaba katılmamalıdır. 3'ün üstünde değer alan diğer PCB'ler ise dikkate alınır. Böylece tüm örnekler kromotogram/gürültü>3 oranı neticesinde faz ayırmalarına göre (yüksek hacim PUF, yüksek hacim GFF ve Tisch PUF grupları) belirleme sınır değer aralıkları tesbit edilir. Sonuç olarak her numunedeki PCB türleri kendi grubunda tesbit edilen PCB türünün IDL değerinden (kromotogram/gürültü<) küçük olduğu durumlarda ihmal edilerek hiçbir hesaba katılmamalıdır.

Diğer taraftan örneklemede arazi ve laboratuvar şahitleri alınmalıdır. Bu sayede farklı ortamlardan eklenebilecek PCB kirlilik girdilerinin yüzdeleri analiz işlemlerinden sonra hesaplanarak, geri kazanım yüzdeleri ile birlikte sonuç konsantrasyon değerleri üzerine eklenerek veya çıkarılarak PCB'lerin net sonuç değerlerinin hesaplanması sağlanır. Bu sayede hem geri kazanım yüzdeleri (recover) hem de şahit (blank) örnekleri yüzdeleri sayesinde nihai atmosferik PCB'lerin gaz ve partikül faz konsantrasyon değerleri doğru bir şekilde hesaplanmasına katkı sağlanır.

### 2.3.7. PCB'lerin konsantrasyonlarının hesaplanması ve raporlanması

PCB'lerin atmosferik gaz fazı konsantrasyonlarının hesaplanmasında (1) nolu eşitlik kullanılır.

$$C = m/V \quad (1)$$

Burada; m (pg): analiz edilen örnekteki PCB kütlesi, V (m<sup>3</sup>): örneklenen hava hacmi ve C (pg/m<sup>3</sup>): atmosferik konsantrasyon olarak adlandırılmaktadır.

Toplam konsantrasyonun yani gaz ve partikül fazdaki konsantrasyon toplamları ise (2) nolu eşitlik ile hesaplanır.

$$C_t = C_p + C_g \quad (2)$$

Burada; C<sub>t</sub> (pg/m<sup>3</sup>): toplam atmosferik konsantrasyon, C<sub>p</sub> (pg/m<sup>3</sup>): partikül faz konsantrasyonu ve C<sub>g</sub> (pg/m<sup>3</sup>): gaz fazı konsantrasyonu olarak adlandırılmaktadır.

Tesbit edilen PCB konsantrasyonları sayesinde isteğe göre farklı meteorolojik faktörler ile (sıcaklık, rüzgar hızı/yönü, yağışlar vb.) PCB konsantrasyon etkileşimi hesaplanabilir. Yine ayrıca farklı modellemeler ile de (PMF, Junge-Pankow adsorbsiyon modeli vb.) gaz/partikül dağılım oranları, uzak veya yakın menzilli taşınımları (hysplit), alansal dağılımları (surfer programı) bulunabilir.

### 3. BULGULAR ve SONUÇ

Literatür çalışmalarında genel olarak PCB'lerin çeşitli ortamlardaki konsantrasyonları, aktif ve pasif örnekleme cihazlarının etkinliği, atmosferik gaz/partikül dağılımları, hava-toprak ve hava-su geçişlerinin olup olmadığı, PCB'lerin fiziksel, kimyasal ve homologlarına (klor sayılarına) göre özellikleri, kaynaklarının belirlenmesi (hysplit, PMF, KKD, KFA) ve kirlilik dağılımları (surfer) gibi konular dikkate alınmaktadır. Bu çalışmalarda uzun periyotlar sonucu alınmış yıllık datalar bulunabildiği gibi, haftalık ve/veya günlük kısa periyotlu çalışmalardan elde edilmiş datalara da rastlanılmaktadır. Çalışma amaçlarına ve çalışılacak ortamlara göre örnekleme cihazları (YHHÖ, DHHÖ, Tisch) kullanılmaktadır. Toplanan PCB örneklerinin tutulduğu malzeme (PUF, GFF) ile alakalı olarak farklı deneyler ve/veya ekstraksiyon çalışmaları (gaz-sıvı, katı-sıvı, sıvı-sıvı ekstraksiyon) uygulanmaktadır. Bazı çalışmalarda PCB'lerin gaz ve partikül faz konsantrasyonları belirlemeyi kapsarken, diğer çalışmalarda ise sadece partikül (toprak, yağış vb.) fazlarının yanında çözünmüş partikül (kar, yağmur vb.) fazındaki konsantrasyonları belirlenmektedir. Ayrıca yapılan bazı çalışmalarda ise belirlenen PCB türlerinin hava/toprak/su konsantrasyonları ve ıslak/kuru/toplam (bulk) çökeltme akıları belirlenirken, kimi çalışmalarda atmosferik PCB'lerin gaz/partikül dağılımları ve kuru veya yağışla olan çökeltme hızlarını araştırmaktadır. Yapılan bu çalışmaların sonuçlarına bakıldığında, PCB konsantrasyonlarının bölgeden bölgeye hatta aynı bölgede yapılan farklı örnekleme noktalarından alınan sonuçlar bile çok farklılık gösterebilmektedir. Bunun, çalışma yapılan bölgelerdeki endüstri kapasite farklılıklarından, bölgelerin nüfus yoğunluğu farklılığından, PCB içeren atıkların eksik yanmasından, bölgelerin farklı yüzeylerindeki (toprak, su, bitki örtüsü vb.) PCB'lerin sıcaklıkla buharlaşmasından, bölgelerin değişik meteorolojik ve topografik özelliklere sahip olmasının yanı sıra örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemlerinin doğru zamanda ve doğru bir şekilde yapılıp yapılmamasından da kaynaklandığı düşünülmektedir.

Bu çalışma, kentsel, kırsal yada yarıkırsal bölgelerin atmosferinde aktif ve pasif örnekleme yöntemlerini doğru bir şekilde kullanılarak PCB'lerin konsantrasyonlarını doğru bir biçimde belirlemek amacıyla uygulanması gereken yöntemler hakkında bilgi vermeyi amaçlamıştır. Özellikle ekstraksiyon deneyleri başta olmak üzere örnekleme ve analiz işlemlerinde kalite ve güvenilirliği uluslararası ülkelerde kabul edilmiş yöntemlere dayandırılmış metodlardan bahsedilmiştir. Ayrıca bu çalışma yöntemleri, örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemleri olmak üzere üç ana kısımdan oluşmuştur. Her bir adım için daha doğru bilimsel çalışmaları gerçekleştirmek için detaylı olarak bir çalışma örneği tanımlanmış ve çalışmada tartışılmıştır. Diğer yandan örnekleme ve ekstraksiyon basamaklarında olabilecek kütle kayıplarını belirlemek için vekil bileşiklerinin kullanımına dair bilgiler verilmiştir. Analiz basamaklarında ise, GC-MS cihazının kalibrasyon güvenilirliğini sağlamak için referans standart maddesi (ticari) tavsiye edilmiştir. Ayrıca kullanılan PCB standartları ve kimyasal maddeler sertifikalı ürünler arasından kromatografik saflıkta (%99,999 saflıkta) olmasının önemi vurgulanmıştır.

Bu çalışmada, özellikle PCB'lerin miktarlarının tesbit edilmesi için yapılacak tüm çalışma basamaklarında, nerde ne zaman ve nasıl yapılacağına dair tüm çalışma hassasiyetlerinin detaylandırılması sayesinde; benzer konularda çalışacak bilim insanlarına hem ışık tutması açısından hem de atmosferde eser miktarda bulunan PCB'lerin konsantrasyonları daha net ve daha doğru bir şekilde tesbit edilmesi açısından fayda sağlayacağı düşünülmektedir.

### Teşekkür

Çalışmalarının başarı ile sonuçlandırılmasında katkıları olan, **TÜBİTAK 113Y297** ve **TÜBİTAK 107Y021** nolu araştırma projeleri ve **2011/405**, **2012/436** ve **2014/85** nolu BAP (Atatürk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri) projeleri kapsamında finansal katkılarından dolayı çok teşekkür ediyorum.

### Not

Bu makale 19-21 Eylül 2019 tarihleri arasında Bayburt'ta gerçekleştirilen ICADET 2019'da (3. International Conference on Advanced Engineering Technologies) sözlü bildiri olarak sunulmuş ve yeniden yapılandırılmıştır.

### Kaynakça

- [1] Paluloğlu, C., 2016. Erzurum'da Çeşitli Örnekleme Yöntemleri Kullanarak Farklı Ortamlardaki Poliklorlu Bifenillerin (Pcb'lerin) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye.

- [2] Barbas, B., Sanz, P., Navarro, I., Artñano, B., Martínez, MaA, "Gas/particle partitioning and particle size distribution of PCDD/Fs and PCBs in urban ambient air". *Science of the Total Environment*, vol. 624, pp. 170-179, 2018.
- [3] Xu, C., Niu, L., Zou, D., Zhu, S., Liu, W., "Congener-specific composition of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil-air partitioning and the associated health risks". *Science of the Total Environment*, vol. 684, pp. 486-495, 2019.
- [4] Cindoruk, S.S. and Tasdemir Y., "Dynamics of atmospheric polychlorinated biphenyls (PCBs): concentrations, patterns, partitioning, and dry deposition level estimations in a residential site of Turkey", *Environ Monit Assess*, vol. 162, pp. 67-80, 2010.
- [5] Gevao, B., Porcelli, M., Rajagopalan, S., Krishnan, D., Martinez-Guijarro, K., Alshemmari, H., Bahloul, M., Zafar, J., "Seasonal variations in the atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls in Kuwait" *Chemosphere*, vol. 189, pp. 652-660, 2017.
- [6] Cindoruk, S.S, Esen, F. Tasdemir, Y., "Concentration and gas/particle partitioning of polychlorinated biphenyls (PCBs) at an industrial site at Bursa, Turkey", *Atmospheric Research*, vol. 85, pp. 338-350, 2007.
- [7] Cabrerizo, A., Dachs, J., Moeckel, C., Ojeda, M.J., Caballero, G., Barcel, D., Jone, K.C., "Factors Influencing the Soil\_Air Partitioning and the Strength of Soils as a Secondary Source of Polychlorinated Biphenyls to the Atmosphere", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 45, pp. 4785-4792, 2011.
- [8] Wang, Y., Wu, X., Hou, M., Zhao, H., Chen, R., Luo, C., Zhang, G., "Factors influencing the atmospheric concentrations of PCBs at an abandoned e-waste recycling site in South China", *Science of the Total Environment*, vol. 578, pp. 34-39, 2017.
- [9] Gouin, T., G.O., Thomas, I., Cousins, J., Barber, D., Mackay, K.C., Jones, "Air-Surface Exchange of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls", *Environmental Science and Technology*, vol. 36, pp. 426-1434, 2002.
- [10] Yeo, H.G., Choi, M., Chun, M.Y., Kim, T.W., Cho, K.C., Sunwoo, Y., "Concentration characteristics of atmospheric PCBs for urban and rural area, Korea", *Science of the Total Environment*, vol. 324, pp. 261-270, 2004.
- [11] Bozlaker, A., Müezzinoğlu, A., Odabaşı, M., "Atmospheric concentrations, dry deposition and air-soil exchange of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in an industrial region in Turkey", *Journal of Hazardous Material*, vol. 153, pp. 1093-1102, 2008.
- [12] Varanasi, P., Fullana, A., Sidhu, S., "Remediation of PCB contaminated soils using iron nano-particles. *Chemosphere*", vol. 66, pp. 1031-1038, 2007.
- [13] Cindoruk S.S., "Poliklorlu Bifenillerin (PCB'ler) Konsantrasyonlarının Kuru Çökme ve Hava-Su Ara Kesit Akılarının Belirlenmesi", Ms Thesis, Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa, Türkiye, 2007.
- [14] Rudel, R.A. and Perovich L.J., "Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air", *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 170-181, 2009.
- [15] Fitzgerald, E.F., Shrestha, S., Palmer, P.M., Wilson, L.R., Belanger, E.E., Gomez, M.I., Michael Cayo, R., Hwang, S., "Polychlorinated biphenyls (PCBs) in indoor air and in serum among older residents of upper Hudson River communities", *Chemosphere*, vol. 85, pp. 225-231, 2011.
- [16] Sherma, B.M., Bharat, G.K., Tayal, S., Nizzetto, L., Larssen, T., "The legal framework to manage chemical pollution in India and the lesson from the Persistent Organic Pollutants (POPs)", *Science of the Total Environment*, vol. 490, pp. 733-747, 2014.
- [17] Luo, C., Wang, S., Y Wang, Y., Yang, R., Zhang, G., Shenc, Z., "Effects of EDDS and plant-growth-promoting bacteria on plant uptake of trace metals and PCBs from e-waste-contaminated soil", *Journal of Hazardous Materials*, vol. 286, pp. 379-385, 2015.
- [18] He, J. and Balasubramanian, R., "A study of gas/particle partitioning of SVOCs in the tropical atmosphere of Southeast Asia", *Atmospheric Environment*, vol. 43, pp. 4375-4383, 2009.
- [19] Vecchiato, M., Zambon, S., Argiriadis, E., Barbante, C., Gambaro, A., Piazza, R., "Polychlorinated biphenyls (PCBs) and polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Antarctic ice-free areas: Influence of local sources on lakes and soils", *Microchemical Journal*, vol. 120, pp. 26-33, 2015.

- [20] Pozo, K., Lazzerini, D., Perra, G., Volpi, V., Corsolini, S., Focardi, S., "Levels and spatial distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) in superficial sediment from 15 Italian Marine Protected Areas (MPA)" *Marine Pollution Bulletin*, vol. 58, pp. 765-786, 2009.
- [21] Petrich, N.T., Spak, S.N., Carmichael, G.R., Hu, D., Martinez, A., Hornbuckle, K.C., "Simulating and Explaining Passive Air Sampling Rates for Semivolatile Compounds on Polyurethane Foam Passive Samplers", *Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, pp. 8591-8598, 2013.
- [22] Poor, N., Tremblay, R., Kay, H., Bhethanabotla, V., Swartz, E., Luther, M., Campell, S. "Atmospheric concentrations and dry deposition rates of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) for Tempa Bay, Florida, USA", *Atmospheric Environment*, vol. 38, pp. 6005-6015, 2004.
- [23] Terzi E., Samara C., "Dry deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban and rural sites of Western Greece. 2005", *Atmospheric Environment*, vol. 39, pp. 6261-6270, 2005.
- [24] Golomb, D., Barry, E., Fisher, P., Varanusupakul P., Koleda, M., Rooney, T., "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons near New England coastal waters", *Atmospheric Environment*, vol. 35, pp. 6245-6258, 2001.
- [25] Pekey, B., Karakaş, D., Ayberk, S., "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons to Izmit Bay, Turkey", *Chemosphere*, vol. 67, pp. 537-547, 2007.
- [26] Zhang, S., Zhang, W., Shen, Y., Wang, K., Hu, L., Wang, X., "Dry deposition of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the southeast suburb of Beijing, China. Atmospheric Research", vol. 89, pp. 138-148, 2008.
- [27] Lee, B.K., Lee, C.B., "Development of an improved dry and wet deposition collector and the atmospheric deposition of PAHs onto Ulsan Bay, Korea", *Atmospheric Environment*, vol. 38, pp. 863-871, 2004.
- [28] Taşdemir, Y., Esen, F., "Dry deposition fluxes and deposition velocities of PAHs at an urban site in Turkey", *Atmospheric Environment*, vol. 41, pp. 1288-1301, 2004.
- [29] Paloluoğlu, C., "Erzurum şehir merkezinde polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) konsantrasyonlarının alansal dağılımı", Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, Türkiye, 2008.
- [30] Kılıç, E., "Bayburt İli Hava Kalitesinin Değerlendirilmesi", Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, Türkiye, 2008.