

FMS-TTP-SPE Ön Hazırlık Sistemi Kullanılarak Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Analizi için Yöntem Geliştirilmesi: Yöntemin Göl Suyu Numunelerine Uygulanması

Murat Kılıç^{1,*}, Ömer Dilek¹

¹Isparta University of Applied Sciences, Central Research Laboratory Application and Research Center, 32200, Isparta, Turkey

<https://orcid.org/0000-0003-1174-0197>

*yazışılan yazar: muratkilic@isparta.edu.tr

<https://orcid.org/0000-0002-4907-0865>

(Alınış / Received: 13.12.2022, Kabul / Accepted: 10.05.2023, Yayınlanma / Published: 22.06.2023)

Öz: Polisiklik Aromatik Hidrokarbon (PAH) bileşiklerinin kanserojen etkilerinin yüksek olduğu bilinmektedir. PAH'ların sulardaki çözünürlük değerlerinin düşük (nanogram/litre) olması nedeni ile PAH tayini ön hazırlık işlemlerinin doğru yapılması ve farklı analitik cihazlar ile düşük konsantrasyonlardaki tespitlerinin belirlenmesi için hassas analitik teknikler gereklidir. Bu tekniklerden bir tanesi de Akışkan Yönetim Sistemleri- Turbo Trace Paralel-Katı Faz Ekstraksiyonu (Fluid Management Systems - Turbo Trace Parallel - Solid Phase Extraction, FMS-TTP-SPE) ön hazırlık sistemi kullanılarak çevresel su numunelerinden PAH'ların ekstraksiyonudur. Bu çalışmada, FMS-TTP-SPE ön hazırlık sistemi kullanarak su numunelerinde bulunan 11 adet PAH bileşiğinin ekstraksiyonu ve sonrasında konsantrasyonlarının gaz kromatografi cihazında (GC-FID) belirlenmesi için kromatografik analiz ve ekstraksiyon metodu valide edilmiştir. Gaz kromatografisi ile konsantrasyon belirleme çalışmalarının doğrulama parametreleri için elde edilen sonuçlardan LOD değerleri 6,48 ile 13,69 arasında, LOQ değerleri ise 21,60 ile 45,62 µg L-1 arasında hesaplanmıştır. Geri kazanım (GK) testleri ise %85,0 ile %97,0 arasında tespit edilmiştir. Önerilen yöntem ile, geleneksel yaklaşımlara kıyasla tek bir ekstraksiyon prosedüründe çok düşük PAH konsantrasyonlarının tespit edilebildiği gösterilmiştir. Geliştirilen metot kullanılarak; 2022 yılı Nisan ayı içerisinde, volkanik göl olan Gölcük gölünden on iki adet göl suyu örneği toplanmış ve PAH'ların konsantrasyon tespit çalışmaları yapılmıştır.

Anahtar kelimeler: PAH, FMS Turbo Trace Paralel SPE Sistem, GC-FID, Metot Validasyon

Development of a Method for the Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using FMS-TTP-SPE Pretreatment System: Application of the Method to Lake Water Samples

Abstract: It is known that the carcinogenic effects of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) compounds are high. Therefore, accurate determination of PAH concentrations in water is an important research topic. Since PAHs have low solubility values in water (nanogram/liter), sensitive analytical techniques and sample pretreatment systems are required in order to determine the low levels of PAH compounds in water samples. One of these techniques is the extraction of PAHs from environmental water samples using the Fluid Management Systems-Turbo Trace Parallel-Solid Phase Extraction (FMS-TTP-SPE) pretreatment system. In this study, a chromatographic analysis and extraction method was validated and adopted for the extraction of 11 PAH compounds in water samples using the FMS-TTP-SPE pretreatment system and a gas chromatography equipped with a flame ionization detector (GC-FID). From

the results, the LOD values were calculated between 6.5 and 13.7, and the LOQ values between 21.6 and 45.6 $\mu\text{g L}^{-1}$. Recovery (R) results were changed between 85.0% and 97.0%. Concerning the proposed method, it has been shown that high concentrations of PAHs can be obtained in a single extraction procedure compared to conventional approaches. Using the developed method, twelve surface lake water samples were collected in April 2022 from Gölçük lake which is a volcanic lake. Eleven PAH compounds were investigated in the lake water samples using the proposed method.

Keywords: PAH, FMS Turbo Trace Paralel SPE System, GC-FID, Method Validation

1. Giriş

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), çok çeşitli organik su kirleticileri arasında özel bir öneme sahiptir. PAH'lar; yaygın, kalıcı ve toksik kirletici maddelerdir. Mutajenik ve kanserojen özellikleri nedeniyle, Avrupa Birliği (AB) [1] ve ABD Çevre Koruma Ajansı (US EPA), PAH'ları öncelikli kirleticiler olarak listelemişlerdir [2]. Ayrıca, PAH'ın endokrin bozucu özelliklere sahip olduğu petrol ve dizelin eksik yanması, organik atıkların yakılması, odun ve kömürün yakılması, kömür katranı ile ham petrol içeren endüstriyel işlemler dahil olmak üzere çeşitli antropojenik olaylardan kaynaklandığı belirtilmektedir [3]. Volkanik patlamalar, orman ve bozkır yangınları PAH'ın başlıca doğal kaynakları arasındadır [4]. PAH'lar atmosfere salındıktan sonra yağ ve kuru çökeltmeler yoluyla diğer alıcı ortamlara taşınmaktadır. Kentsel alanlarda çeşitli su kaynaklarına ulaşabilmektedirler [5]. Akarsular, nehirler, göller ve kaynaklar içme suyu kaynağı olarak sıklıkla kullanıldığından, su kaynaklarının kirlenmesi potansiyel bir insan sağlığı riski taşımaktadır [6].

PAH karbonlu malzemelerin yüksek sıcaklıkta yanma işleminden oluşan, iki veya daha fazla yoğunlaşmış aromatik benzen halkasına sahip organik bir grup çevresel kirleticidir [7-9]. Sularda bulunan PAH konsantrasyonları, PAH'ların lipofilik özellik göstermelerinden dolayı çok düşüktür (ng mL^{-1} (ppb) seviyelerinde veya daha düşük) [10,11]. Kalıcı, toksik, mutajenik ve kanserojen özelliklerinden dolayı çevredeki PAH riski ile başa çıkmak önemlidir [12]. Yaygın olan PAH'lardan on altı tanesi, asenaften, asenaftilen, antrasen, benz[a]antrasen, benzo[a]piren, benzo[b]floranten, benzo[ghi]perilen, benzo[k]floranten, krizen, dibenz[a,h]antrasen, floranten, floren, indeno[1,2,3-cd]piren, naftalin, fenantren ve piren US EPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak listelenmişlerdir.

PAH'ın belirlenmesi sırasında çevresel numunelerin karmaşık matrisleri, PAH'ın düşük konsantrasyon seviyeleri, düşük su çözünürlüğü, benzer fiziksel ve kimyasal özellikler gibi birçok problemle karşı karşıya kalınmaktadır. Bu nedenle, farklı matrislerde PAH'ın nicelleştirilmesi için hassas ve seçici bir analitik yöntem kullanılarak (örneğin sıvı kromatografisi (LC) ve/veya gaz kromatografisi (GC)) ekstraksiyon tekniğinin kombinasyonu gerekli olduğu bildirilmiştir [13-16]. PAH'ların su kaynaklarından ekstraksiyonunu ve analizini içeren çalışmalar literatürde bildirilmektedirler [17, 18, 19].

Numune hazırlama, su numunelerindeki PAH'ın analizinde önemli bir adımdır. Klasik yöntemler, katı faz ekstraksiyonu (SPE) ve sıvı-sıvı ekstraksiyonu içerir. Bu teknikler, çok adımlı, yüksek maliyetli ve zaman alıcı prosedürlerle karakterize edilir. Ayrıca, büyük miktarlarda tehlikeli çözücüler tüketerek, çalışanların ve çevrenin güvenliği ile ilgili endişeleri arttırmaktadır. [Son zamanlarda solvent hacimlerinin, sorbent](#) miktarının ve numune boyutunun azaltılmasına odaklanan birçok yeni teknik geliştirilmiştir [20]. Bu bağlamda, katı-faz mikro ekstraksiyonun ve sıvı-sıvı mikro ekstraksiyonun farklı versiyonlarından söz edilebilir [21-24].

Akışkan Yönetim Sistemleri- Turbo Trace Paralel- Katı Faz Ekstraksiyonu (Fluid Management Systems - Turbo Trace Parallel - Solid Phase Extraction, FMS-TTP-SPE) ön hazırlık sistemi kullanılarak çevresel su numunelerinden PAH'ların ekstraksiyonu geleneksel yaklaşımlara göre birçok avantaj sağlamaktadır. FMS-TTP-SPE sisteminde tek bir adımda örneklerde düşük konsantrasyonlarda bulunan PAH bileşiklerinin adsorpsiyonu PAH kartuşu tarafından tutulmakta, adsorbe edilen PAH bileşenlerinin desorpsiyonu ise minimum organik çözücü kullanılarak gerçekleştirilmekte, FMS-TTP-SPE sistemi ile entegre olarak çalışan azot altında uçurma cihazında ise desorpsiyon sonucu çözünen numunelerde bulunan organik çözücü azot yardımıyla ısıtılarak uzaklaştırılmaktadır. FMS-TTP-SPE ön hazırlık cihazı, kapalı bir sistem içermektedir. Bu sebeple minimum düzeyde kontaminasyon riski taşımaktadır. Numune hazırlama esnasında standart yöntem olan ekstraksiyon metoduna göre daha az çözücü kullanıldığı için ise çevre ve analist dostu bir cihazdır. Bu çalışmada PAH'ın ön hazırlığında kullanılan FMS-TTP-SPE cihazı ile yeşil kimya olarak adlandırılan ön hazırlık işlemleri ve daha verimli analitik protokollere yönelik artan taleplerin bir örneği sunulmuştur. Genel olarak numune hazırlama eğilimi minyatürleştirme ve otomasyona doğru kaymaktadır [25]. Bir prosedürün otomatikleştirilmesi, genellikle, gözetimsiz işlemlerle çalışma saatleri dışında bile devam edilebildiğinden, genel numune veriminde bir artışla sonuçlanır. Aynı zamanda uygulama süresini önemli ölçüde azaltır ve analistin tehlikeli kimyasallara maruz kalmasını minimuma indirir. Arttırılmış hassasiyet ve tekrar üretilebilirlik, minimum manuel işlemlerden kaynaklanan otomasyonun faydaları arasındadır [26]. Bu nedenle özellikle büyük numune partileri söz konusu olduğunda otomasyon sistemleri avantajlıdır. FMS-TTP-SPE ön hazırlık cihazı kullanılarak sularda çok düşük konsantrasyonlarda tespit edilebilen PAH'ın analiz çalışmalarında kullanılan manuel sistemlerde karşılaşılan hataların ve kayıpların önüne geçilerek daha yüksek konsantrasyonlarda (yüksek ön-deriştirme katsayısı nedeni ile), el değmeden tamamen kapalı bir sistem içerisinde ön hazırlık işlemlerinin yapılabilmesi ve tekrarlanabilirlik çalışmaları için daha güvenilir sonuçlar elde edilmesi hedeflenmiştir.

The text should be written justified and single-spaced. Please see the end of this template file for bibliography format. Use numbers in square brackets [X] to indicate bibliography in the text. Please use high-quality and high-resolution materials to add visuals such as photographs, graphics, pictures, etc. Such materials should be placed centered. Do the numbering (ie. 1, 2 etc.) and naming (ie. Figure, Graph etc.) under the material, Times New Roman-10 point, as shown in the example. Please use a clear notation as "Figure 1" in the text. Please do not use the "Space before/after paragraph" feature before and after the visual material but use a blank line before and after the visual material. Please review the given example.

2. Materyal ve Metot

2.1 Çalışma Alanı

Isparta ili şehir merkezinin 8 km kadar güneybatısındaki volkanik göl olan Gölcük gölünden 2022 yılı Nisan ayı içerisinde tüm göl çevresini kapsayacak şekilde on iki adet yüzeysel su örneği toplanmıştır (**Şekil 1**). Bölgede yaz aylarında araç trafiği yoğunluğu oluşmaktadır. Piknik alanı olarak kullanılması, trafik kaynaklı yakıt ve mangal dumanı kirlilik kaynağı olarak değerlendirildiğinden su örneklerinde PAH bileşiklerine rastlanılabileceği düşünülmüştür.



Şekil 1. Örnekleme alanı Enlem: 37°43'49.11"K ve Boylam: 30°29'40.33"D (Google Earth)

2.2 Göl Suyu Örneklerinin Analize Hazırlanması

Cam örnekleme şişeleri ilk önce sabun ve deiyonize suyla yıkandı daha sonra 40 °C sıcaklığa set edilen etüv de kurutuldu, üç kez yüksek saflıkta hekzan, aseton ve son olarak deiyonize su ile durulandı. Yeni polietilen torbalara alınarak numune alma alanlarına taşındı. Gölçük gölünün tüm alanı on iki noktaya bölündü ve çevresinden 12 adet 1000 mL olacak şekilde örnek analiz için toplandı.

Tablo 1. Kullanılan kimyasal ve cihazlar

Kimyasal/Sarf adı	Saflık Derecesi	Markası
Diklorometan	GC Saflığında	ISOLAB chemicals for GC chromatography (Almanya)
Metanol	GC Saflığında	Sigma Aldrich, puriss, meets analytical specification %99,7 GC (Almanya)
Asetonitril	HPLC Saflığında	for HPLC Loba Chemie)
C18 PAH Kartuşu		FMS Inc PAH 1 g C18 PAH kartuşu
Sodyum Sülfat Kartuş		FMS Fisher Anhydrous Sodyum Sülfat kartuş
Cihaz Adı	Kullanıldığı Analiz	Markası
GC-FID	PAH tayininde kullanılmıştır	Shimadzu GC 2010 Plus
FMS-TTP-SPE	Örneklerin hazırlanmasında kullanılmıştır.	FMS
Etüv	Kurutma işleminde	Nüve NC500 (Ankara, Türkiye)
Ultra saf su cihazı	Analizlerde kullanılmak üzere ihtiyaç duyulan saf su temininde kullanılmıştır.	Millipore Milli-Q (Bedford, MA, ABD)

Göl sularında PAH'ların ekstraksiyonu için FMS-TTP-SPE cihazı kullanılmıştır (Şekil 2). Bu cihaz, paralel bağlı bir sisteme sahip olan aynı anda üç paralel örneğin beraber çalışabilme yeteneğine sahip yeni teknolojik, tamamı kapalı sistemden oluşan bir ön hazırlık sistemidir. FMS cihazı kullanılarak göl sularında PAH'ların konsantrasyonlarının belirlenmesi için geliştirilen ön hazırlık çalışmaları ise şu şekildedir: FMS-TTP-SPE cihazının tüm hatları önce 10 mL metanol ile yıkandı, FMS Inc PAH 1 g C18 PAH kartuşu 10 mL metanol kullanılarak şartlandırıldı. Sistemde kalan metanolü uzaklaştırmak için 10 dakika (dk) boyunca azot gazı kullanıldı ve sonrasında azot gaz valfleri kapatıldı. Gölçük gölünden 1000 mL olarak toplanan her bir örnek 500 mL iki paralel olacak şekilde ayrıldı ve bu şekilde her bir örnek iki paralelli olarak çalışıldı. Her bir paralel örnek, metanol ile şartlandırılan C18 kartuş üzerinden vakum altında 15 mL/dk akış hızı ile

yaklaşık 33 dk olacak şekilde geçirildi. Örnek geçişinden sonra hatlarda kalan numuneyi de temizleyip kartuşa göndermek için hatlar 10 mL saf su ile yıkandı, hatlarda ve kartuş üzerinde kalan su azot gazı ile 10 dk boyunca uzaklaştırıldı ve bu şekilde hem hatların hem de kartuşun kuruması sağlandı. C18 kartuşları hariç tutularak ön hazırlık cihazı sırasıyla 10 mL metanol ve 10 mL diklorometan ile yıkandı, daha sonra C18 PAH kartuşlarından 20 mL diklorometan 2,5 mL dk⁻¹ 'da geçirildi ve sonrasında azot gazı ile sistem ve kartuşlar temizlendi. Tablo 2'de cihaza ait on dört basamaklı metot parametreleri verilmiştir. FMS-TTP-SPE cihazına bağlı olan SuperVap örnekleyici sistemi üzerinde takılı olan Fisher Anhydrous Sodyum Sülfat kartuşlarından Diklorometan içerisinde çözünmüş olarak geçen numuneler cam numune kaplarına toplandı. Diklorometan, azot altında 40 °C sıcaklıkta yaklaşık 50 dk sürede tam kuruluğa kadar uçuruldu (US EPA, 1990). Cam numune kabı içerisine 2 mL asetonitril eklenerek çözünen numuneler viallere alınarak GC-FID cihazında analiz edilmek üzere -18 °C'de saklandı. Örneklerin son hacimleri ACN ile 5 mL olacak şekilde hazırlanmış ve 100 kat konsantre edilmişlerdir [27].

Tablo 2. FMS-TTP-SPE Cihaz metot parametreleri

Numara	Akış (mL/dk)	Hacim (mL)	Zaman (dk)	Komutlar/Yıkama
1	10	10	1	MeOH hatlar
2	5	10	2	MeOH kartuş
3	-	-	10	N ₂ açık
4	-	-	1	N ₂ kapalı
5	15	500	33,3	Vakum pompası açık
6	-	-	1	Vakum pompası kapalı
7	5	10	2	Su hatlar
8	-	-	10	N ₂ açık
9	-	-	1	N ₂ kapalı
10	10	10	1	MeOH hatlar
11	10	10	1	DCM hatlar
12	2,5	20	8	DCM kartuş
13	-	-	10	N ₂ açık
14	-	-	1	N ₂ kapalı



Şekil 2. FMS-TTP-SPE Ön Hazırlık Sistemi

2.3 Kalibrasyon Prosedürleri

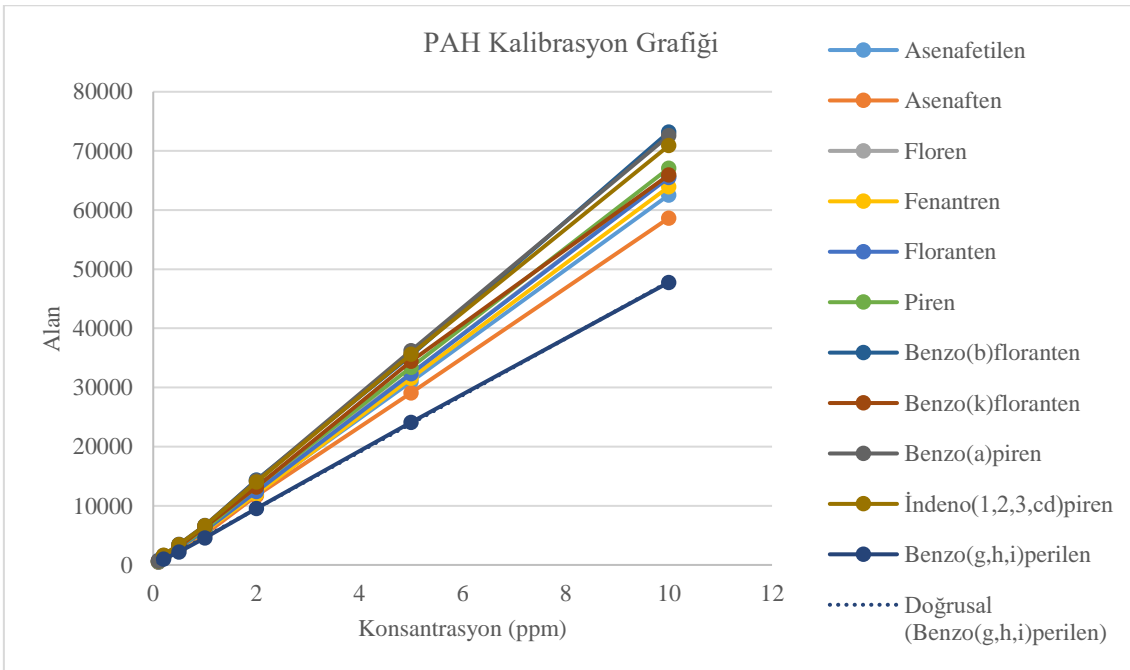
Sertifikalı standart madde olarak temin edilen PAH standartlarından her biri için stok standartlar hazırlandı ve **Tablo 3**'te standartlara ait konsantrasyon değerleri verilmiştir. Hazırlanan stok standart çözeltilerinden 10 mL, 10 mg/L mix (11 adet PAH içeren) standart çözeltisi hazırlandı. 10 mg/L mix standart çözeltisi kullanılarak kalibrasyon grafiği ve GC çalışmaları için 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 ve 10 mg/L olacak şekilde 7 farklı konsantrasyonda standart hazırlandı. Elde edilen kalibrasyon grafikleri **Şekil 3**'te gösterilmiştir. Örneklerde düşük, orta ve yüksek konsantrasyonlarda Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların bulunma ihtimali göz önünde tutularak üç farklı konsantrasyonda (1, 2 ve 5 mg/L) GC çalışmaları yapılmıştır.

Tablo 3. Stok standart değerleri

Sıra No	Standart adı	Konsantrasyon(mg/L)
1	Asenafetilen	227,70
2	Floranten	320,76
3	Benzo(a)piren	224,73
4	Benzo(k)floranten	269,28
5	Piren	444,50
6	Benzo(b)floranten	305,91
7	Benzo(g,h,i)perilen	270,64
8	Floren	232,65
9	Asenaften	979,08
10	İndeno(1,2,3,cd)piren	212,93
11	Fenantren	308,45

2.3.1 Elde edilen kalibrasyon grafikleri

Hazırlanan stok standartlardan elde edilen 10 mg/L mix kalibrasyon standart çözeltisinden 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5 ve 10 mg/L olacak şekilde hazırlanan kalibrasyon standartlarının GC-FID ile elde edilen grafik sonuçlarında R^2 değerleri 0,9995 ile 0,9999 aralığında bulunmuştur. Elde edilen veriler **Şekil 3**'de gösterilmiştir.

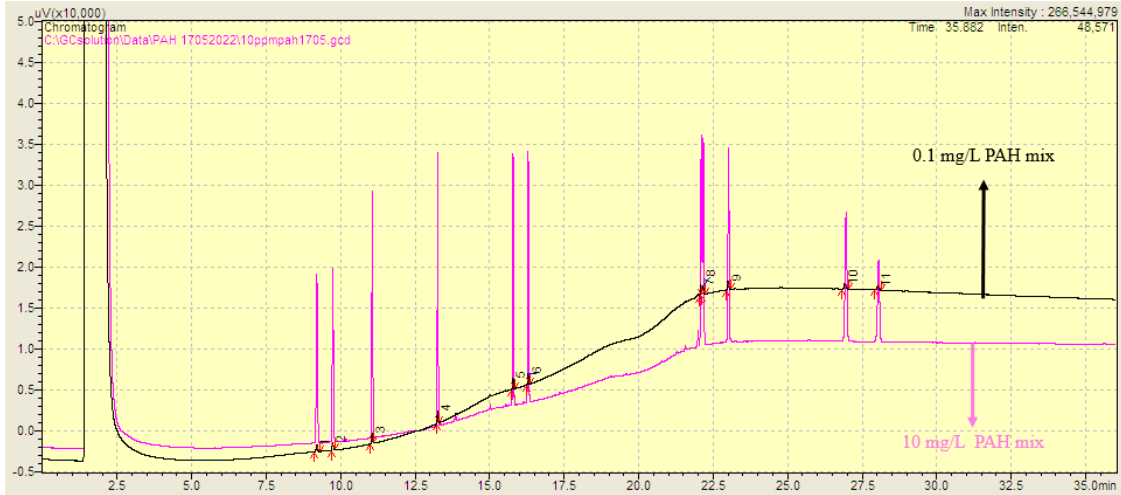


Şekil 3. Kalibrasyon grafikleri

2.4 GC-FID Metodu

Çalışma sırasında kullanılan GC metodu parametreleri şu şekildedir. Cihaz: Shimadzu GC 2010 Plus, Otomatik örnekleyici; AOC-20i / AOC-20s, Kolon; Restek RTX-5ms GC

kapiler kolon (30 m, 0,25 mm ID, 0,25 µm film kalınlığı), Enjeksiyon hacmi; 1 µL, İnlet: 285 °C (split modu, split oranı:2), Dedektör (FID); 330 °C, Kolon akışı: He, 2.0 mL/dk (sabit akış modu), Kolon sıcaklığı: 120 °C, Kolon programı; 120 °C (5 dk), 15 °C/dk ile 170 °C (1 dk), 15 °C/dk ile 250 °C (1 dk), 10 °C/dk ile 280 °C (1 dk), 15 °C/dk ile 300 °C (15 dk), Toplam Analiz süresi: 36 dk olarak belirlenmiştir. Kalibrasyonda kullanılan 0,1 mg/L ve 10 mg/L standart PAH karışımına ait GC kromatogramı Şekil 4'te, kromatogram üzerinde yer alan 11 adet PAH bileşiğine ait alıkonma süreleri ise Tablo 4'te gösterilmiştir. Her bir PAH bileşeninin kromatogramdaki alıkonma süreleri, bileşenlerin her birinin ayrı ayrı analizi sonucunda belirlenmiştir.



Şekil 4. 0.1 ve 10 mg/L derişimlerde 11 adet PAH bileşenine ait örnek GC-FID kromatogramı

Tablo 4. 11 adet PAH bileşenine ait alıkonma süreleri

Pik sırası	Bileşik İsmi	Alıkonma Süresi (dk)
1	Asenafetilen	9,199
2	Asenaften	9,736
3	Floren	11,060
4	Fenantren	13,256
5	Floranten	15,784
6	Piren	16,292
7	Benzo(b)floranten	22,102
8	Benzo(k)floranten	22,168
9	Benzo(a)piren	23,016
10	İndeno(1,2,3,cd)piren	26,959
11	Benzo(g,h,i)perilen	28,049

2.5 Metot Validasyonu

LOD veya Yöntem Algılama Limiti (MDL), "en düşük belirli bir güven düzeyinde metotla tespit edilebilen analitin konsantrasyonu" LOQ veya Kantitatif Limit, "yöntem performansının test edildiği ve veri kalitesinin amaçlanan kullanımı için kabul edilebilir olduğu en düşük konsantrasyon" anlamına gelmektedir. LOD, test numuneleriyle aynı denklemle hesaplanan sonuçlar kullanılarak tüm ölçüm prosedürü boyunca alınmış numunelerin analizine dayanmalıdır. LOD ve LOQ hesaplamaları, kalibrasyon standartlarından en düşük konsantrasyona sahip olan 0,1 mg/L çözeltisinin 7 tekrarlı olarak çalışılması ile elde edilmiştir. Cihaz yanıtının standart sapması ve her çalıştırmada, her PAH'ın kalibrasyon eğrisinin eğimi hesaplanmıştır. LOD ve LOQ daha sonra aşağıdaki denklemler kullanılarak her çalışma için hesaplanmış ve sonuçları Tablo 5'te gösterilmiştir [28].

$$\text{LOD} = 3 \times \sigma \quad (1)$$

$$LOQ = 10 \times \sigma \quad (2)$$

LOD = Tespit Limiti, LOQ = Miktar Tayini Limiti

σ = Standart sapma ($\mu\text{g/L}$); (Std. Sapma)

2.5.1 Geri Kazanım Çalışmaları

Üç farklı göl noktasından 1000 mL olarak alınan üç su örneği birbirleri ile karıştırılarak 3000 ml matris hazırlandı. Örneklerde PAH konsantrasyonlarının bulunma ihtimali olan düşük, orta ve yüksek konsantrasyonları temsil etmesi amacı ile üç farklı konsantrasyonda geri kazanım çalışmaları hazırlanmıştır. Her bir geri kazanım konsantrasyonu için 7 x 100 mL örnekler alındı, üzerlerine 10 ppm mix PAH standart kullanılarak 200, 400 ve 1000 mikrolitre spike yapıldı. 100 mL örnekler PAH kartuşundan geçirilip, kartuşta biriken PAH 40 mL DCM ile alındıktan sonra 40 °C’de kuruluğa kadar uçuruldu ve son hacimleri ACN ile 2 mL’ye tamamlanmıştır. Son hacimleri 2 ml olacak şekilde asetonitril ile tamamlanan geri kazanım çalışmalarının seyreltme katsayısı sonucuna göre cihaz okuma konsantrasyonları (kons.) 1, 2 ve 5 mg/L olarak hesaplanmıştır. Geri Kazanım (GK) çözeltileri her bir konsantrasyon için yedi tekrarlı olacak şekilde hazırlanmış ve elde edilen veriler **Tablo 6**’ da gösterilmiştir.

Tablo 5. Metot performans parametreleri

PAH	Regrasyon denklemi	R ² değerleri	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Asenafetilen	$y = 6271,6x - 263,72$	0,9999	11,60	38,67
Asenaften	$y = 5883,3x - 224,03$	0,9999	8,46	28,20
Floren	$y = 6574,4x - 211,51$	0,9998	10,52	35,05
Fenantren	$y = 6412,0x - 357,38$	0,9998	9,44	31,47
Floranten	$y = 6571,6x - 381,61$	0,9998	10,37	34,57
Piren	$y = 6726,6x - 214,89$	0,9999	13,69	45,62
Benzo(b)floranten	$y = 7306,0x - 286,02$	0,9997	10,39	34,64
Benzo(k)floranten	$y = 6635,5x + 88,494$	0,9995	11,71	39,04
Benzo(a)piren	$y = 7271,3x - 170,01$	0,9999	10,21	34,02
İndeno(1,2,3,cd)piren	$y = 7105,8x - 94,212$	0,9999	10,60	35,32
Benzo(g,h,i)perilen	$y = 4795,9x - 83,484$	0,9999	6,48	21,60

Tablo 6. GK değerleri (%) ve ortalama kesinlik değerleri (% RSD)

PAH Standart	1 (mg/L) Spike kons / Ölçülen kons	GK±Std. Sapma (N=7)	2 mg/L) Spike kons / Ölçülen kons	GK±Std. Sapma (N=7)	5(mg/L) Spike kons / Ölçülen kons.	GK±Std. Sapma (N=7)	%RSD 2 (mg/L)
Asenafetilen	0,90	89,91±0,02	1,81	90,61±0,05	4,50	90,07±0,11	3,00
Asenaften	0,85	84,87±0,02	1,80	90,24±0,03	4,85	96,96±0,08	1,64
Floren	0,86	85,50±0,01	1,75	87,31±0,10	4,52	90,41±0,14	5,51
Fenantren	0,87	87,12±0,01	1,70	84,85±0,08	4,49	89,77±0,10	4,96
Floranten	0,91	90,61±0,01	1,83	91,48±0,09	4,68	93,59±0,05	5,03
Piren	0,96	96,45±0,04	1,87	93,62±0,15	4,83	96,53±0,16	7,76
Benzo(b)floranten	0,90	89,58±0,01	1,88	94,02±0,06	4,53	90,55±0,16	2,97
Benzo(k)floranten	0,96	95,88±0,01	1,90	94,95±0,10	4,66	93,28±0,13	5,30
Benzo(a)piren	0,89	89,42±0,01	1,85	92,50±0,09	4,63	92,51±0,22	4,98
İndeno(1,2,3,cd)piren	0,90	89,89±0,01	1,73	86,62±0,14	4,51	90,24±0,11	7,97
Benzo(g,h,i)perilen	0,90	89,51±0,01	1,89	94,26±0,04	4,77	95,45±0,09	2,01

3. Bulgular

Gölcük gölünün tüm alanını kapsayacak şekilde toplanan göl suyu örneklerinde yeni bir teknik olan ön hazırlık sistemi kullanılarak Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların konsantrasyon belirleme çalışmaları yapıldı. Örnek hazırlama tekniği ise Geri Kazanım çalışmaları ile desteklendi. Çalışılmasına karar verilen kromatografik ve ön hazırlık metotları örneklere uygulandı, ancak on iki adet göl suyu örneğinde de PAH konsantrasyonları tayin limit sınırının altında tespit edildi. Daha önceden de bahsedildiği üzere, tayin edilebilir seviyelerde PAH bileşiklerine rastlanılamamasının en önemli nedenini PAH bileşiklerinin suda çok az düzeylerde çözünmelerinden kaynaklanmıştır. Bu sonuca göre, Gölcük gölü sularının, potansiyel kaynaklar olarak gösterilen trafik ve mangallı piknik aktiviteleri nedenleri ile PAH'lar bakımından kirletilmediğidir. Ancak, lipofilik özellikleri nedeni ile su örneklerinde tespit edilemeyen PAH bileşiklerinin göl dip çamurlarında birikmiş olacağı tahmin edilmektedir.

4. Sonuç ve Yorum

PAH bileşikleri inorganik kirleticilerin aksine genellikle gruplar şeklinde atmosfere salınmaktadırlar ve herhangi bir kaynaktan tek başına veya birkaç tane PAH bileşiği salınmamaktadır. Kaynak çalışmaları yapıldığında, çalışma alanı içerisinde hiçbir zaman yalnızca tek PAH bileşiğine rastlanılamaz, genelde PAH bileşik gruplarına rastlanılabilir. Standart ve gerçek çözümlerde ikinci dereceden kalibrasyon stratejisi ile 11 PAH'ın eş zamanlı tespiti yapıldı. PAH'ın belirlenmesi için çok değişkenli çözünürlük yöntemleri olarak FMS-TTP-SPE cihazı kullanıldı. PAH'ın standart karışım numuneleri 0,1–10,00 mg/L konsantrasyon aralığında hazırlandı ve ardından numuneler GC-FID cihazı ile analiz edildi. İlk harici kalibrasyon eğrileri, standart karışım kullanılarak oluşturuldu. Kör olarak hazırlanan çözeltilerden elde edilen pik alanları örnek sonuçlarından elde edilen konsantrasyon değerlerinden (pik alanları) çıkartılmıştır. Daha sonra önerilen yöntem göl suyu örneğinde 11 adet PAH bileşeninin eş zamanlı olarak ölçümü için uygulandı. Numune hazırlama yöntemi olarak analitlerin ekstraksiyonunda ve su numunelerinde PAH'ın belirlenmesinde FMS-TTP-SPE cihazının kullanılması, etkileşimi ortadan kaldırmak/azaltmak için ideal bir yaklaşım olduğu belirlendi. Geri kazanım çalışmaları ile elde edilen verilerin değerlendirilmesi sonucu kullanılan ön hazırlık tekniğinin validasyon çalışmaları sırasında başarılı sonuçlar ortaya koyduğu gözlemlendi. Klasik yöntemlere nazaran daha az solvent kullanılması, tekrarlanabilirlik sonuçlarının doğruluğu ile sulara çok düşük seviyelerde çözünen PAH konsantrasyonlarının tespit edilmesinde başarılı bir yöntem olabileceği gözlemlendi. Benzer çalışmalarda en az 250 veya 500 mL örneğin analize hazırlanması ile uyum içerisinde bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Ön hazırlık sisteminin kapalı bir yapıda olması ve her bir numuneye aynı standartlarda işlem uygulaması ile aynı anda üç numune çalışılabilmesi diğer yöntemlere nazaran bir kazanım olarak tespit edilmiştir. Bir sonraki çalışmada Gölcük gölünde bütçeli bir proje ile sediment ve su örneklerinin yıl bazlı izlenerek PAH konsantrasyonlarının belirlenmesi hedeflenmektedir.

Araştırmacıların Katkı Oranı Beyanı

M. Kılıç: Araştırma, Orijinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme, Doğrulama

Ö. Dilek: Araştırma, Orijinal Taslak Yazımı, İnceleme ve Düzenleme, Doğrulama

Çatışma Beyanı

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir çatışma beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Etik Kurul Onayı ve/veya Aydınlatılmış Onam Bilgileri

Bu çalışmanın yazarları olarak herhangi bir etik kurul onayı ve/veya aydınlatılmış onam bilgileri beyanımız bulunmadığını bildiririz.

Kaynakça

- [1] European Environment Agency, Environment and health, [Online]. Available: https://www.eea.europa.eu/publications/eea_report_2005_10
- [2] L. H. Keith, "The Source of U.S. EPA's Sixteen PAH Priority Pollutants," *Polycycl. Aromat. Compd.*, 35, 2015.
- [3] G. L. Brun, O. M. C. Vaidya, M. G. Leger, "Atmospheric deposition of polycyclic aromatic hydrocarbons Atlantic Canada: geographic and temporal distributions and trends 1980–2001," *Environ. Sci. Technol.*, 38, 1941–1948, 2004
- [4] E. Manoli, C. Samara, I. Konstantinou, T. Albanis, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece," *Chemosphere*, 41, 1845–1855, 2000.
- [5] D. Golomb, D. Ryan, J. Underhill, T. Wade, S. Zemba, "Atmospheric deposition of toxics onto Massachusetts Bay—II. Polycyclic aromatic hydrocarbons. Polycyclic aromatic hydrocarbons," *Atmos. Environ.*, 31, 1361–1368, 1997.
- [6] United States Environmental Protection Agency, Priority Pollutant List, [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf>
- [7] T. M. Gutierrez-Valencia, M. P. Garcia de Llasera, "On-line MSPD-SPE-HPLC/FLD analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in bovine tissues," *Food Chem.*, 223, 82–88, 2017.
- [8] D. R. D. Molle, C. Abballe, F. M. L. Gomes, R. P. Z. Furlani, S. A. V. Tfouni, "Polycyclic aromatic hydrocarbons in canola, sunflower and corn oils and estimated daily intake," *Food Control*, 81, 96–100, 2017.
- [9] M. Pogorzelec, K. Piekarska, "Application of semipermeable membrane devices for long-term monitoring of polycyclic aromatic hydrocarbons at various stages of drinking water treatment," *Sci. Total Environ.*, 631-632, 1431–1439, 2018.
- [10] C. Cavaliere, C. M. Montone, A. L. Capriotti, G. L. Barbera, S. Piovesana, M. Rotatori, F. Valentino, A. Lagana, "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from polyhydroxyalkanoates before gas chromatography/mass spectrometry analysis," *Talanta*, 188, 671–675, 2018.
- [11] [S. Ncube, L. Madikizela, E. Cukrowska, L. Chimuka, "Recent advances in the adsorbents for isolation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from environmental sample solutions," *TrAC Trends in Anal. Chem.*, 99, 101–116, 2018.
- [12] [Y. Chen, B. Lai, Y. Wei, Q. Ma, H. Liang, H. Yang, R. Ye, M. Zeng, H. Wang, Y. Wu, X. Liu, L. Guo, H. Tang, "Polluting characteristics, sources, cancer risk, and cellular toxicity of PAHs bound in atmospheric particulates sampled from an economic transformation demonstration area of Dongguan in the Pearl River Delta, China," *Environ. Res.*, 215(2), 2022.
- [13] S-C. C. Lung, C-H. Liu, "Fast analysis of 29 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and nitro-PAHs with ultra-high performance liquid chromatography-atmospheric pressure photoionization-tandem mass spectrometry," *Sci. Rep.*, 5, 2015.
- [14] M. N. Yazdi, Y. Yamini, H. Asiabi, "Multiwall carbon nanotube- zirconium oxide nanocomposite hollow fiber solid phase microextraction for determination of polyaromatic hydrocarbons in water, coffee and tea samples," *J. Chromatogr. A*, 1554, 8–15, 2018.
- [15] G. M. Chapman, R. Bravo, R.D. Stanelle, C.H. Watson, L. Valentin-Blasini, "Sensitive and selective gas chromatography-tandem mass spectrometry method for the detection of nitrobenzene in tobacco smoke," *J. Chromatogr. A*, 1565, 124–129, 2018.
- [16] O. Geiss, C. Senaldi, I. Bianchi, A. Lucena, S. Tirendi, J. Barrero-Moreno, "A fast and selective method for the determination of 8 carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in rubber and plastic materials," *J. Chromatogr. A*, 1566, 13–22, 2018.
- [17] G. Trouvé, C. Ngo, W. Almouallem, C. Joyeux, S. Dorge, J. Michel & D. Le Nouen, "Development of a Liquid/Liquid Extraction Method and GC/MS Analysis Dedicated to the Quantitative Analysis of PAHs and O-PACs in Groundwater from Contaminated Sites and Soils," *Polycycl. Aromat. Comp.*, 42(7), 4000–4018, 2022.
- [18] H. Vistnes, N. A. Sossalla, A. Røsvik, S. V. Gonzalez, J. Zhang, T. Meyn and A. G. Asimakopoulos, "The Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) with HPLC-DAD-FLD and GC-MS Techniques in the Dissolved and Particulate Phase of Road-Tunnel Wash Water: A Case Study for Cross-Array Comparisons and Applications," *toxics*, 10, 399, 2022.
- [19] Z. Li, M. Yang, X. Shen, H. Zhu and B. Li, "The Preparation of Covalent Bonding COF-TpBD Coating in Arrayed Nanopores of Stainless Steel Fiber for Solid-Phase Microextraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 20, 1393, 2023.
- [20] N. Manousi, G. A. Zachariadis, "Recent advances in the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental samples," *Molecules*, 25, 9, 2020.

- [21] C. L. Arthur, J. Pawliszyn, "Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers," *Anal. Chem.*, 62 (19), 2145-2148, 1990.
- [22] J. Płotka-Wasyłka, K. Owczarek, J. Namieśnik, "Modern solutions in the field of microextraction using liquid as a medium of extraction," *TrAC Trends Anal. Chem.*, 85, 46–64, 2016.
- [23] M. Rezaee, Y. Assadi, M.-R. Milani Hosseini, E. Aghaee, F. Ahmadi, S. Berijani, "Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction," *J. Chromatogr. A*, 1116, 1-2, 1-9, 2006.
- [24] A. Sarafray-Yazdi ve A. Amiri, "Liquid-phase microextraction," *TrAC Trends Anal. Chem.*, 29, 1-14, 2010.
- [25] S. Tang, G. H. Chia, Y. Chang, H. K. Lee, "Automated dispersive solid-phase extraction using dissolvable Fe₃O₄ -layered double hydroxide core-shell microspheres as sorbent," *Anal. Chem.* 86 (22), 11070–11076, 2014.
- [26] D. A. Wells, T. L. Lloyd, "Chapter 24 automation of sample preparation for pharmaceutical and clinical analysis," *Comprehensive Analytical Chemistry*, 37, 837–868, 2002.
- [27] Application note, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Drinking Water by Solid Phase Extraction (SPE) with EPA 550.1, [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/priority-pollutant-list-epa.pdf> <https://fms-inc.com/wp-content/uploads/2020/05/EPA-550.1-Polycyclic-Aromatic-Hydrocarbons-in-Drinking-Water-by-TurboTrace.pdf>
- [28] S. Kılıç, S. Yenisoy-Karakaş, M. Kılıç, "Metal Contamination in Fruit Juices in Turkey: Method Validation and Uncertainty Budget," *Food Anal. Methods*, 8, 2487–2495, 2015.