



Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs); Sampling, Extraction and Analysis

Cihan PALOLUOĞLU^{1*}, Hanefi BAYRAKTAR²

^{1*}Bayburt Üniversitesi, Sanat ve Tasarım Fakültesi İç Mimarlık ve Çevre Tasarımı Bölümü, Bayburt, Türkiye

²Bayburt Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümü, Bayburt, Türkiye

Keywords:

Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Sampling, Extraction, Analysis, GC-MS

Abstract

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are cyclic semi-volatile organic groups that contain two or more benzene rings in their molecular structure and contain no other elements other than carbon and hydrogen. PAHs are toxic, carcinogenic and mutagenic compounds released into the atmosphere from natural and anthropogenic sources. PAHs, even at very low concentrations, are one of the most studied topics in the scientific world in recent years by many researchers in that they are extremely harmful to living things and habitats. Sampling, Extraction and Analysis processes are very important methods for determining the effects and atmospheric concentrations of organic pollutants PAHs in a specific area in air pollution studies. Sampling points, Extraction tests and Analysis procedures selected when determining atmospheric amounts of PAH compounds classified by USEPA in the list of priority pollutants must comply with National and International criteria such as WHO, EPA and EN. It is also very important to analyze PAHs that have been sampled and extracted by appropriate methods using appropriate chromatographic devices. In this study, detailed information is given about Sampling of PAHs, Extraction experiments and Analysis procedures.

Atmosferik Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar (PAH'lar); Örnekleme, Ekstraksiyon ve Analiz

Anahtar Kelimeler:

Polisiklik Aromatik Hidrokarbonlar, Örnekleme, Ekstraksiyon, Analiz, GC-MS

Özet

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH), molekül yapılarında iki veya daha fazla benzen halkası bulunduran, karbon ve hidrojen harici başka bir element bulundurmeyen, halkalı yarı uçucu organik guruplarıdır. PAH'lar doğal ve antropojenik kaynaklardan atmosfere salınan toksik, kanserojenik ve mutajenik bileşiklerdir. PAH'lar çok düşük konsantrasyonlarda olsa bile canlılara ve yaşam alanlarına son derece zararlı olmaları açısından bilim dünyasında son yıllarda birçok araştırmacı tarafından en çok çalışılan konulardan biridir. Hava kirliliği çalışmalarında organik kirleticilerden olan PAH'ların belirli bir alandaki etkilerini ve atmosferik konsantrasyonlarını belirleme çalışmalarında örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemleri oldukça önemli adımlardır. USEPA tarafından öncelikli kirleticiler listesinde sınıflandırılan PAH bileşiklerinin atmosferik miktarları belirlenirken seçilen örnekleme noktaları, ekstraksiyon deneyleri ve analiz işlemleri WHO, EPA ve EN gibi ulusal ve uluslararası kriterlere uygun olması gerekmektedir. Ayrıca uygun metodlar ile örnekleme ve ekstraksiyonu tamamlanmış PAH'ların yine uygun akredite kromatografik cihazlar ile analizlenmesi de oldukça önemlidir. Bu çalışmada PAH'ların örnekleme, ekstraksiyon deneyleri ve analiz işlemleri hakkında detaylı olarak bilgi verilmiştir.

1. GİRİŞ

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) doğada uzun süre bozulmadan kalabilen, bu özelliğinden dolayı da besin zinciri vasıtasıyla canlılarda biyolojik birikim yapabilen ve böylece kanserojenik, mutajenik ve zehirli etkileri nedeniyle sağlık sorunlarına yol açan uçucu kimyasallardır [1-3]. Ayrıca solunan atmosferik ortamlarda yaygın olarak bulunan birçok PAH bileşiğinin kanıtlanmış mutajenik ve/veya kanserojenik etkileri bulunmaktadır [2, 4, 5]. Uluslararası Kanser Araştırmaları Ajansı'nın (IARC) yaptığı araştırmaların neticesine göre de bazı PAH bileşiklerini kanserojen ve mutajen olarak belirtilmektedir. Diğer taraftan PAH'lar nitrasyon, sülfürinasyon ve fotooksidasyon gibi kimyasal tepkimeler sonucu yapıları değişerek daha zehirli olan farklı bileşiklere dönüşebilmektedirler. Örneğin bazı koşullarda, nitrik asit varlığında bazı PAH bileşikleri nitro-PAH bileşiklerine dönüşebilmektedirler [2, 6]. Atmosferde gaz ve partikül fazlarında bulunabilen PAH'lar farklı şekillerde canlı bünyesine girebilmekte, başta deri, akciğerler ve mesane olmak üzere vücudun çeşitli organlarına zarar verebilmektedirler [7, 8]. PAH'ların canlı ve cansızlar üzerinde ki zararlı etkilerini ispatlamak için bir çok bilim insanı tarafından yıllardır öncelikli araştırma konusu olup [9-12] son yıllarda da yoğun olarak PAH'ların atmosferik konsantrasyonları ve sağlık üzerine etkileri ile ilgili çalışmalar yapılmaktadır [4, 5, 8]. PAH'ların atmosferik veya farklı ortamlardaki konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan başlıca temel yöntemler; örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemlerinden oluşmaktadır. Bu yöntemlerin ilk çalışma adımı olan PAH'ların örnekleme; gaz ve partikül fazdaki PAH'ların uygun metod ve kabul görmüş ekipmanlar ile toplanmasıdır. İkinci adım olan PAH'ların ekstraksiyonu; yine kabul görmüş deneysel yöntemler ile katı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-sıvı faz geçişleri olan ekstrakte basamaklarından oluşmaktadır. Üçüncü adım olan PAH'ların analizlenmesi ise; ekstraksiyonu tamamlanan numunelerin uygun metodlar ve akredite kromatografik cihazlar ile analiz işlemlerinin yapılmasıdır [2, 3].

PAH'ların salındığı kaynaklar; doğal kaynaklar (volkanik aktiviteler ve orman yangınları vb.) ve antropojenik kaynaklar olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır [13-15]. Bilinen başlıca önemli PAH kaynakları ise, fosil yakıt tüketimi, kok ve katran üretimi, endüstriyel işlemler, petrol rafineri işlemleri ve motorlu araçlardan kaynaklanan emisyonlardır [16-19]. Yüksek moleküler ağırlığa sahip (4, 5, 6 ve 7 halkalı) PAH bileşikler özellikle kok fırınları, ağır yakıtların yakıldığı tesisler ve elektrik arklı kalorifer ocaklarından kaynaklanmaktadır [12, 19-21]. Diğer taraftan PAH'ların molekül ağırlıkları arttıkça, sudaki çözünürlükleri azalmaktadır. Hidrofobik yapılarından dolayı, sularda ölçülen çözünmüş PAH derişimleri oldukça düşüktür. Naftalin gibi düşük molekül ağırlığına sahip PAH bileşikler dışındakiler düşük uçucu özellik göstermekte ve suda çok az çözünmektedirler. PAH'ların aerobik ortamda atmosferik yarı ömürleri 3 haftadan 300 haftaya ve üzerine kadar çıkmaktadır. Bu sebeple PAH'lar dayanıklı organik kirleticiler sınıfında değerlendirilmektedirler [2, 3]. Ayrıca PAH bileşiklerinin dayanıklılığı halka sayısının artmasıyla doğru orantılı olduğu bir çok bilimsel çalışmada ispatlanmıştır [2, 8, 22]. Diğer taraftan atmosferik PAH'lar uzun ve/veya kısa mesafeli taşınımolarla kaynaklarından çok uzaklara taşınabilirler [3, 23]. Farklı atmosferik ortamlara taşınan PAH'lar buldukları ortamlardan kuru ve yağ çökme olaylarıyla canlı ve cansız her ortama (toprağa, su kütlelerine, bitkilerin üzerine, vb) giriş yapabilmektedir. Yeryüzüne çöken PAH'ların giderim mekanizmaları ise; yüzey sularında uçuculaşma, oksidasyon, fotoliz, biyodegradasyon, partikül madde üzerine adsorbsiyon ve sucul organizmaların bünyesine alınma gibi olaylarla giderilirler. Ayrıca partiküller üzerine tutunmuş PAH bileşiklerinin asılı kalma süreleri ve taşınma mesafeleri parçacıkların boyutuna, kuru ve yağ çökme olaylarına bağlıken tamamıyla süpürülmeleri ise meteorolojik koşullara bağlıdır. Partikül fazındaki PAH'lar 3,3 µm'den küçük parçacıklar üzerine yaklaşık %90-95 oranında tutunurlar. Bu boyuttaki partiküllerin atmosferdeki kalış süresi oldukça yavaş ve ayrıca kuru çökme hızları birkaç gün veya daha uzundur. Böylece farklı ortam atmosferlerine taşınan gaz ve partikül (PM) fazındaki PAH'lar farklı yöntemler ile farklı alıcı ortamlarına çökerek, gerek deri yoluyla, gerekse solunum yoluyla canlı bünyesine girebilmekte ve bu yüzden de canlılar açısından oldukça tehlike arz etmektedirler [24, 27].

Bu çalışmada; PAH'ların atmosferik konsantrasyonlarını belirlemek için bilimsel çalışmalarda yaygın olarak kullanılan; örnekleme, ekstraksiyon ve analiz yöntemleri üzerinde durularak, bu yöntemlerden en yaygın kullanılan örnekleme yöntemleri (atmosferik aktif örnekleyci ve atmosferik pasif örnekleyci), ekstraksiyon basamakları (gaz-sıvı, katı-sıvı faz) ve analiz işlemleri (GC-MS) hakkında detaylı olarak bilgi sunulmuştur.

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Örnekleme

PAH'ların konsantrasyonlarını (miktar/hacim) belirlemede öncelikli olarak örnekleme programı hazırlanmalıdır. Örnekleme programı çalışmalarında başlıca; örnekleme yeri, örneklemenin yapılacağı mevsim ve örnekleme yöntemine karar verilmelidir. Yer seçiminde çalışılacak alanın kırsal yarı kırsal, kentsel veya endüstriyel alan oluşu

oldukça önemlidir. Yer tayini yapıldıktan sonra, örnekleme periyodunda saatlik, günlük aylık mevsimsel veya yıllık periyotların dikkate alındığı çalışmalar planlanmalıdır.

Örnekleme yönteminde de zaman, çalışma konusu ve maliyet dikkate alınarak, aktif ve/veya pasif yöntemlerden uygun olanı seçilir. Örneklemede hangi yöntemle (aktif ya da pasif örnekleme yöntemi) hangi cihazların (yüksek ya da düşük hava emişli cihazlar, Tisch'ler, tepsiler, frizbi kapları, toplama kapları vb.) kullanılacağına karar verilmesi büyük önem arz etmektedir. PAH araştırmalarında dikkat edilmesi gereken hususlardan biri de PAH'ların fazlarının (gaz faz, partikül faz, askıda partikül faz, çökelen partikül faz vb.) araştırılmalarıdır. Böylece örnekleme programı tamamlanarak diğer basamak olan deneysel kısma geçilir.

Örnekleme işlemlerinden sonra alınan kirlenmiş kartuşlardaki PAH'ların belirlenmesi için deneysel yöntem olan ekstraksiyon basamakları uygulanmaktadır. Burada yapılan tüm deneysel çalışmalar neticesinde mevcut fazlardan nihai olarak akredite kromatografik cihazların okuyabileceği sıvı faza (aseton, hekzan) ekstrakte ile geçişi sağlanmalıdır. Başlıca geçiş fazları ise; gaz-sıvı faz, katı-sıvı faz ve sıvı-sıvı faz olarak guruplandırılır. Ekstraksiyon basamakları sonucunda elde edilen numunelerdeki PAH konsantrasyonlarını belirli hacimlerde nihai olarak belirlemek için uygulanacak adım ise analiz çalışmalarıdır.

Analiz işlemlerinde ise; numuneler akredite kromatografik cihazlarda (GC, MS, GC-MS) ölçülebilmesi için uygun metodlar ile hazırlanmış yöntemler (GC kolonu, enjeksiyon tipi, enjeksiyon portu sıcaklığı, fırın sıcaklığı, enjeksiyon hacmi, MS quadropol sıcaklığı, MS kaynak sıcaklığı, taşıyıcı gaz vb.) ile PAH bileşen konsantrasyonları belirlenir. Tüm bu adımlar aşağıda detaylı bir şekilde tartışılmıştır.

2.1.1. Örnekleme Programı

Hava kirliliği çalışmalarında kalıcı organik kirleticilerden (KOK) olan PAH'ların konsantrasyonlarını belirlemede diğer kirleticilerde (PCB, pestisit, PAN, PAC vb.) olduğu gibi örnekleme oldukça önemli çalışma yöntemleridir. Örnekleme çalışmalarının doğru ilerleyebilmesi için öncelikli olarak örnekleme programı planı tam olarak yapılmalıdır. Bu program içeriğinde; örnekleme bölgesinin seçimi, örnekleme noktasına varış planı, örnek toplama periyotları, örnekleme noktasının uygunluğu, örneklemeye başlanılmadan önce kullanılacak tüm araç ve teçhizatın kullanıma hazır hale getirilmesi, zamansal çalışma sürelerine dikkat edilmesi, maliyetlerin yeterliliği, mevcut veya alınacak makine ve teçhizatın yeterliliği, kullanılacak kimyasalların sarfiyat miktarları, nihai okutulacak kromatografik cihazın çalışma şartları gibi önemli konuları kapsamaktadır. Bu kapsamda aşağıda detaylı olarak örnekleme programı sunulmuştur.

2.1.2. Örnekleme Yöntemleri ve Ekipmanlar

Atmosferik PAH'ların konsantrasyonlarını belirlemede hem aktif örnekleme yöntemleri hem de pasif örnekleme yöntemleri yoğun olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada PAH'ların atmosferik konsantrasyonlarını (gaz, partikül, askıda, çökelen fazları ile kuru çökeltme akıları, çökeltme hızları vb.) belirlemede yüksek verim, düşük maliyet açısından en avantajlı örnekleme yöntemleri ve örnekleme ekipmanları hakkında detaylı bilgiler verilecektir.

Pasif örnekleme yöntemi ve cihazları; elektrik ile çalışmayan, günde yaklaşık 3-6 m³ hava emişi yapabilen, yerçekimi ve meteorolojik faktörlerinde etkisinden faydalanılan, kullanıcı tarafından istenilen programlarda çalıştırılabilen maliyetleri oldukça düşük olan cihazlardır. Atmosferik askıda ve çökelen PAH'ların örnekleme, kuru veya yağ çökeltme akılarının belirlenmesi ve çökeltme hızlarının hesaplanması için pasif örnekleme yöntemi ve cihazlarından uygun olanları kullanılmalıdır. Şekil 1'de farklı çalışmalarda kullanılan pasif örnekleme cihazlarına ait örnekler sunulmuştur. Başlıca pasif örnekleme cihazlarının seçiminde, örnekleme alanlarında ister dış ortam ister iç ortamda atmosferik PAH'ların gaz fazı konsantrasyon dağılımlarını belirlemede pasif örnekleme yöntemleri kullanılırken, PAH'ların çökeltme akı ve çökeltme hızlarını belirlemede de farklı örnek toplama aparatları ve toplama yüzeyleri kullanılmaktadır [2, 3, 28, 29]. Ayrıca toplama yüzeylerinin değişik zaman ve yerlerde kullanılabilmesi, çeşitli meteorolojik ve bölgesel değişikliklerin çökeltmeye etkisini yansıtmada önemlidir. Toplama yüzeyleri, araştırma enstrümanı olarak kullanıldıkları için çökeltmenin yüzey özellikleri, yüzey geometrisi, meteorolojik faktörler ve çökelen türlerin karakteristik etkileri de belirlenebilir. Bu faktörler göz önünde bulundurularak geliştirilmiş, kuru çökeltme tayininde kullanılan pasif örnekleme yüzeylerinin başlıcaları aşağıda detaylı bir şekilde sunulmuştur.

Toplama kapları ve frizbiler; bazı çalışmalarda çeşitli yüzeylere herhangi bir kaplama malzemesi uygulanmadan partikül madde kuru çökeltmesi ölçülmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çeşitli cam ve plastik malzemeden yapılmış yüzeyler kullanılmıştır. Ancak yapılan laboratuvar çalışmaları çok düşük rüzgar hızları hariç çökelen partiküllerin, rüzgarın etkisiyle havalanıp, ortamdaki uzaklaşmalarından dolayı bu tür toplama kaplarının verimlerinin oldukça

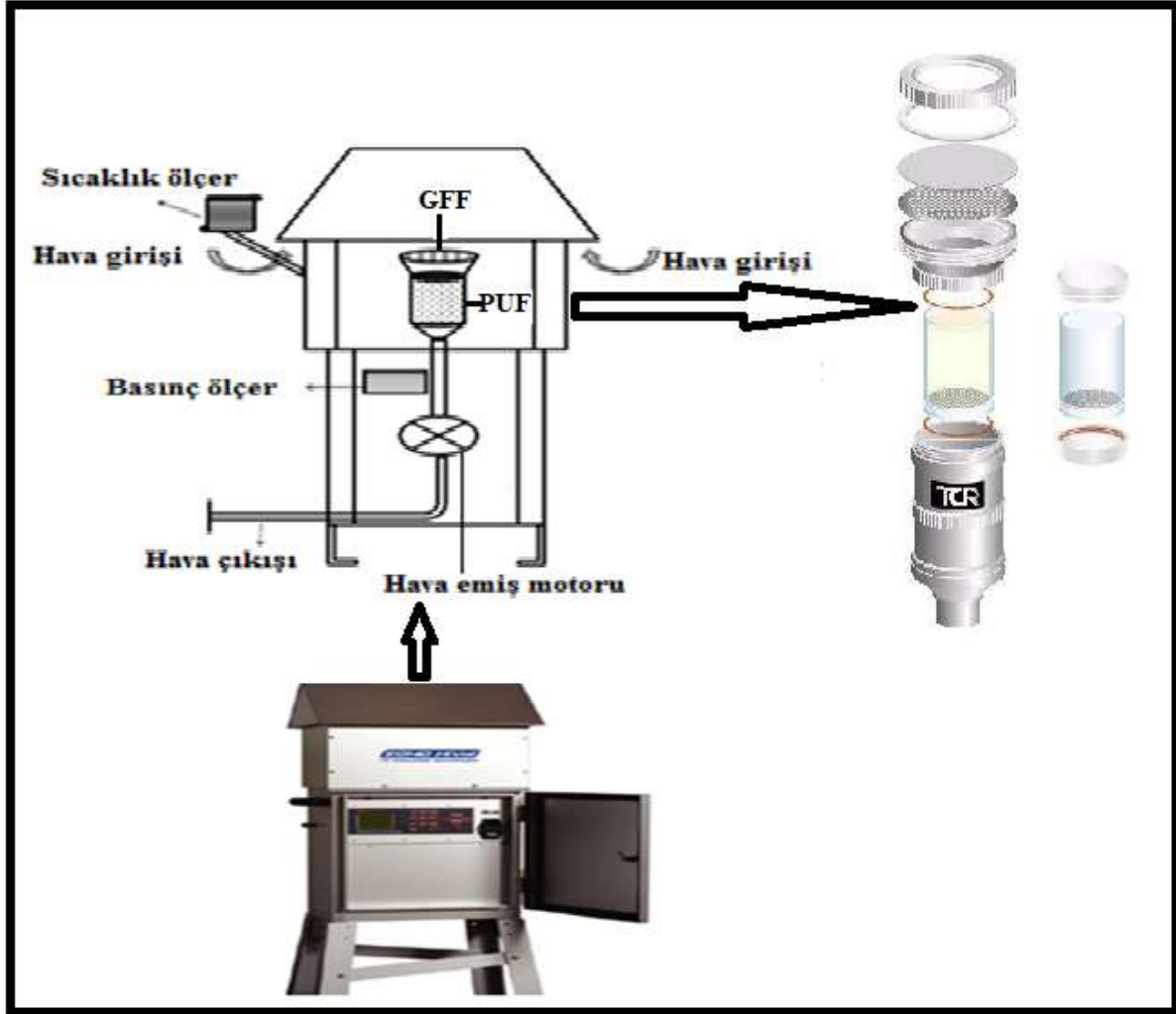
düşük olduğunu göstermiştir [30, 31]. Yağlı yüzeyli örnekleyciler; rüzgar tüneline geliştirilmiş olan ve aerodinamik akışı bozmayan esaslar dahilinde partikül haldeki kirleticilerin toplanmasında bu tür yüzeyleri kullanmışlardır. Daha sonra bu örnekleyciler, birçok araştırmacı tarafından modifiye edilerek kullanılmıştır [3, 28, 29, 32, 33]. Uçucu ve yarı uçucu olan ve yağlı yüzeylerle kimyasal temasa girmeyen maddelerin yakalanmasında bu tip örnekleyciler rahatlıkla kullanılabilir. Bu tip yüzeyler, ancak sınırlı sayıda kirleticileri tutabildiğinden ve özellikle gaz halindeki kirleticilerin kuru çökme akısının belirlenmesinde yetersiz kalmasından dolayı yeni toplama yüzeyleri için (özellikle su yüzeyli örnekleyciler) araştırma çalışmaları devam etmektedir [35]. Su yüzeyli örnekleyciler; suyun toplama yüzeyi olarak kullanılması, diğer yapay toplama yüzeylerine (filtre, petri kabı, toz toplama kabı, yağlı yüzeyler vs.) nazaran daha makul olup doğal çökme temsili bir özelliğe sahiptir. Bununla beraber su dünyada bulunan en büyük doğal kaynaktır. Dolayısıyla gerçekleşen atmosferik çökme olayının büyük bir kısmının su yüzeylerine olması muhtemeldir. Gaz absorplama ve aerosol yakalama özellikleri göz önünde tutularak karşılaştırıldığında su yüzeyleri yapay yüzeylere göre çeşitli avantajlara sahiptir. Su yüzeyli örnekleyciler günümüzde halen atmosferik kuru çökme tayininde kullanılan etkin örnekleme yüzeylerinden biridir. Ancak bu toplama yüzeyinin kullanımı da bölgenin meteorolojik ve topografik yapısına bağlı olduğundan oldukça zor ve pahalı bir işlemdir. Şekil 1'de verilen pasif örnekleme yöntemleri ile PAH'ların konsantrasyonları yağ ve kuru çökme akılarını ve çökme hızlarını araştırmak amacıyla yukarıda da bahsedildiği gibi son yıllarda çeşitli çalışmalar yapılmakta ve bununla birlikte literatürde kuru çökme için özel dizayn edilmiş toplayıcıların kullanımı da oldukça yaygınlaşmaktadır [2, 28, 34, 35].



Şekil 1. Atmosferik pasif örnekleme cihazları

Diğer bir yöntem olan aktif örnekleme yöntemi ve cihazları ise; elektrik ile çalışabilen, saatte 6-36 m³ hava emişi yapabilen kullanıcısı tarafından istenilen programlarda çalıştırılabilen cihazlardır. Bu cihazlar da kendi arasında düşük hacimli hava emişli (low-volume) ve yüksek hacimli hava emişli (high-volume) olarak çalıştırılmaktadır. Low-volume partikül ölçerler PM10: 2,3 m³/sa ve PM2,5: 1 m³/sa hava emişi ile çalışmaktadırlar. Hi-volume cihazlar ise; PAH'ların gaz fazlarını PUF (poliüretan sünger) ile, partikül fazlarını da GFF (cam fiber filtre) ile

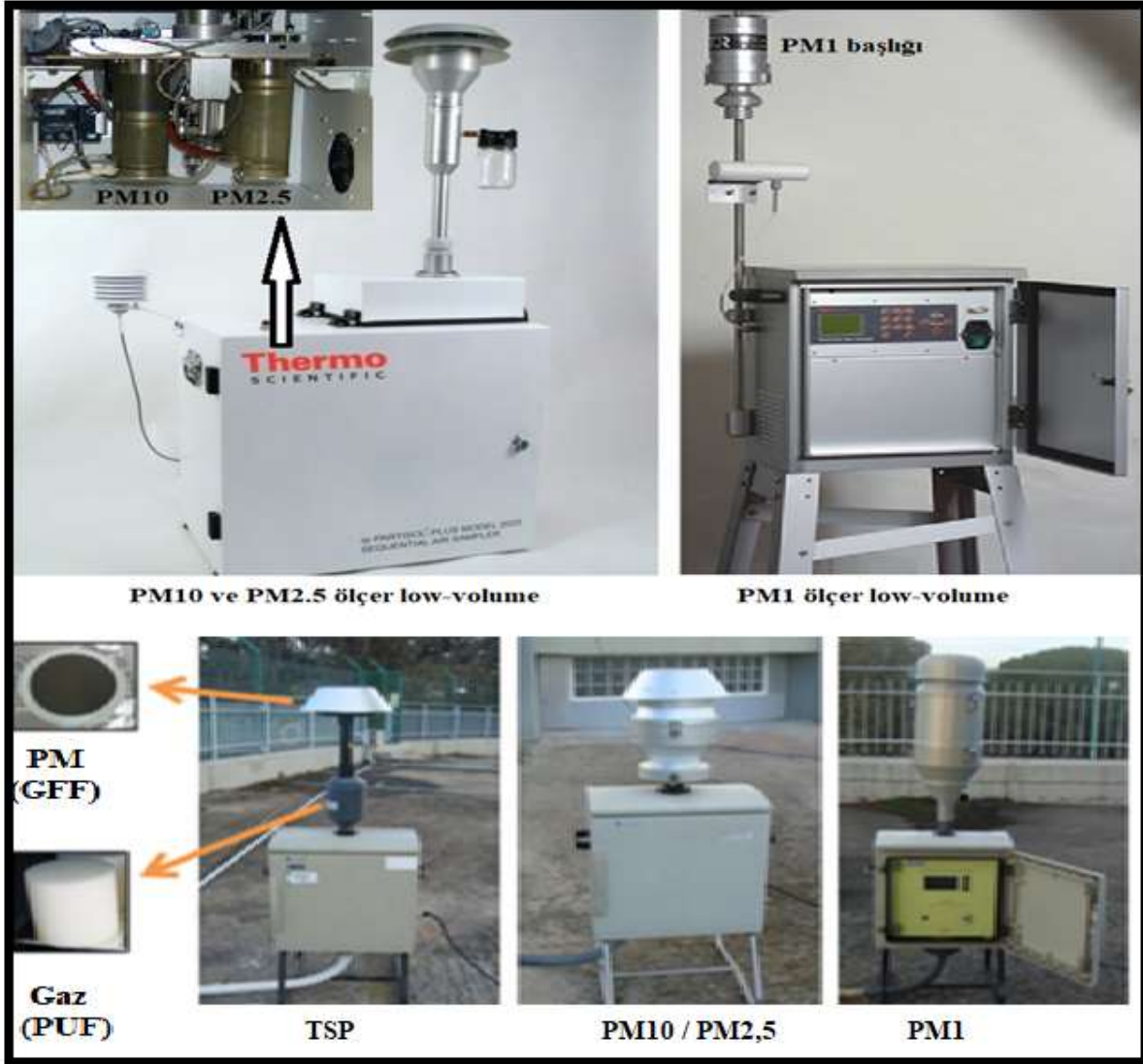
aynı anda tutabilecek bölmeli kısımlardan oluşmaktadır. Şekil 2'den de görüldüğü üzere, bu cihazların üst kısmı GFF'nin yerleştirileceği filtre bölümünden, alt kısmında PUF'un yerleşeceği kartuş bölümünden oluşmaktadır. Örnekleme çalışmalarına başlanıldığı zaman PUF ve GFF hi-volume cihazının ilgili bölmelerine yerleştirilir ve ardından cihazın monitör kısmından istenilen çalışma parametreleri el ile girilerek çalışması sağlanır. Örneklemede hi-volume cihazları genellikle 24 saatlik çalıştırılır ve ortalama dakikada 0,3 m³ hava emişi sağlayacak şekilde cihazın göstergesinden ayarlama yapılır. Cihaz çalışması ile birlikte belli bir hacimde hava emişi ile tutulan atmosferik PAH'ların partikül fazları üst kısım olan GFF'de, gaz fazı ise alt kısımda bulunan PUF kartuşlarında tutulmaktadır. Süre tamamlandıktan sonra kirlenmiş aparatlar ile yenileri yer değiştirilerek, örnekleme programı kullanıcının istediği zaman aralığında gerçekleştirilir. Toplanan kirlenmiş PUF ve GFF aparatlar uygun saklama kablarına aktarılarak en kısa sürede laboratuvar ortamında -18°C sıcaklıklarda ekstraksiyon basamaklarına kadar muhafaza edilir. Şekil 2'de cihazın genel kesiti ve PUF, GFF kartuş bölümleri görülmektedir.



Şekil 2. Yüksek hacimli hava örnekleme cihazı ve GFF/PUF kartuş kesiti

Low-volume örnekleme cihazları ise, PAH'ların partikül boyutlarına göre (10 µ ve altı) teflon filtreler kullanılmaktadır. Şekil 3'den de görüleceği üzere Thermo low-volume cihazı ile; PM10 ve PMbaşlığı ile hem 10 µ ve altındaki partikülleri hem de 2,5 µ ve altındaki partiküllerin sıralı bir şekilde ölçümü yapılabilmektedir. Cihazın çalışma sistemi, PM10 başlığından geçen parçacıklar boyutlarına göre ikiye ayrılarak teflon partikül filtresinde toplanır. Kaba partiküller saatte 1,002 m³ debiyle kaba filtrede, ince partiküller ise saatte 0,9 m³ debiyle ince filtrede toplanır. Sabit hava emişi ile çalışan bu cihaz 24 saat kayıt yapabilmektedir. Bu örnekleme cihazlarında genellikle 47 mm'lik teflon filtreler kullanarak aynı anda PM10 ve PM2,5 örnekleme yapılmaktadır. Bu cihaz 2 hafta boyunca el ile müdahalede bulunmadan günlük partikül madde numunesi alınmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca 16 filtre kaseti kapasitesine sahip olan bu cihaz, otomatik olarak filtre değişimi, kullanıcının belirlediği sabit bir volumetrik akışta kalma özellikleri ile diğer partikül numune alıcılardan ayrılmaktadır. Basınç, bağıl nem ve ortam sıcaklığı ölçer, ortalamasını alır ve kaydeder. Diğer taraftan yine Şekil 2'den görüldüğü üzere PM1, PM2,5 ve PM10 başlıklı

low-volume cihazlarda; PM1 başlığına yerleştirilen teflon filtre sayesinde 1μ ve altındaki partikülleri $0,06 \text{ m}^3/\text{sa}$ 'lık düşük hava emişi ile toplamayı sağlamaktadır. PM2,5 ve PM10 başlığına yerleştirilen teflon filtre sayesinde de 10μ ve altındaki partikülleri $2,3 \text{ m}^3/\text{sa}$ 'lık düşük hava emişi ile toplanmasını sağlamaktadır. 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 ile yenileri yer değiştirilerek, yine programlanan süre boyunca tekrarlı olacak biçimde çalışmalar devam eder. Alınan kirlenmiş filtre kasetleri de uygun saklama kabına aktarılarak en kısa sürede laboratuvar ortamında bulunan derin dondurucu dolaplarda -18°C sıcaklıklarda ekstraksiyon basamaklarına kadar muhafaza edilir. Şekil 3'de partikül boyutlarına göre farklı başlıklı low-volume cihazları sunulmuştur.



Şekil 3. Partikül madde başlık çeşitine göre düşük hacimli hava örnekleme cihazları

Yukarıda bahsedilen farklı aktif ve pasif örnekleme yöntemleri ve cihazlarına bakıldığında, pasif örnekleme cihazlarından olan Tisch'ler, su yüzey örnekleme cihazları, tepeler ve diğer örnekleme aparatları düşük maliyetli, doğru çalışma olanağı sağlayan ve ilk başlangıç çalışmaları için kullanışlı olan cihazlardır. Genel olarak sadece aylık ve haftalık ortalamalar tesbit edilir. Diğer taraftan aktif örnekleme cihazlarından olan hi-volume ve low-volume cihazları ise; orta maliyetli, işletilmesi kolay, güvenilir, doğru sonuçlar alabilen, tarihsel veri setini kaydedebilen, günlük ortalama sağlayan cihazlardır. Bu cihazlar dışında kullanılan otomatik analizör cihazları, uzaktan algılayıcı gibi cihazlar çok karmaşık, işletilmesi ve kalibrasyon ayarlarının yapılması oldukça zor ve pahalı cihazlardır.

2.1.3. Örnekleme ve Ekstraksiyon Çalışmalarında Kullanılan Malzemelerin Temizleme İşlemleri

Örnekleme ve ekstraksiyon çalışmalarına başlamadan önce kullanılacak tüm makine, teçhizat ve kimyasallar hem organik/inorganik kirleticilerinden arındırılması, hem de çalışmaya hazır hale getirilmesi için aşağıda bahsedilen

bazı işlemler gerçekleştirilir; Tüm çalışma ekipmanları (cam, metal ve teflon malzemeler vb.) öncelikle olarak yıkama, süzülme ve kurutma işlemlerinden geçirilir. İlk olarak çalışılacak malzemeler sıcak deterjanlı su ile iyice yıkanıp önce musluk suyu ardından da deiyonize su ile durulanıp süzölmeye bırakılır. Süzölmeye işlemi tamamlanan malzemeler sırasıyla hexan ve aseton gibi organik çözücüler ile tekrardan yıkanır. Bu sayede olması muhtemel tüm organik/inorganik kirleticilerden arındırılır. Tamamıyla olması muhtemel kirliliklerden arındırılan malzemeler fırın içerisinde kurutma işlemleri gerçekleştirilir. Kurutulan tüm malzemeler etiketler ile kodlanıp, herhangi bir kirliliğe maruz kalmamaları için alüminyum folyolara sarılarak örnekleme gününe kadar hazır hale getirilir. Ayrıca örnekleme çalışmalarında ve ekstraksiyon deneylerinde organik bileşen içermeyen teflon, cam, çelik/metal, vb. malzemelerin kullanımı doğru sonuçlar alma açısından oldukça önemlidir. Şekil 4'de görüldüğü üzere örneklemeden hemen önce yıkanıp, kurutulup, gerekli koruma sargıları ile hazırlanmış örnek bir çalışmadan alınmış kar ve toprak toplama aparatları sunulmuştur [29].



Şekil 4. Örneklemede kullanılan malzemelerin hazırlanmış son şekli (a) toprak örneği için hazırlanan alüminyum folyo ile sarılı kaplar, (b) Kar numunesi için hazırlanan 5 L'lik cam kavanozlar

2.1.4. GFF'in Örneklemeye Hazır Hale Getirilmesi

Aktif ve pasif örnekleme işlemlerinde, ekstraksiyon deneylerinde ve vakum filtrasyon basamaklarında kullanılan GFF'nin organik kirleticilerden temizlenip hazır hale getirilmesi için öncelikle alüminyum folyoya sarılıp folyonun uç kısmı istenmeyen organik kirleticilerin fırında yakıldıkça rahat uçuşunu sağlamak için açık bırakılır. Fırın sıcaklığı 450°C'ye ayarlanarak ortalama 3-4 saat yakılır. Yakma işleminin ardından filtreler fırından çıkarılır, neme ve ortam kirliliğine maruz kalmaması için de Şekil 5'te görülebileceği üzere desikatörde muhafaza edilir.

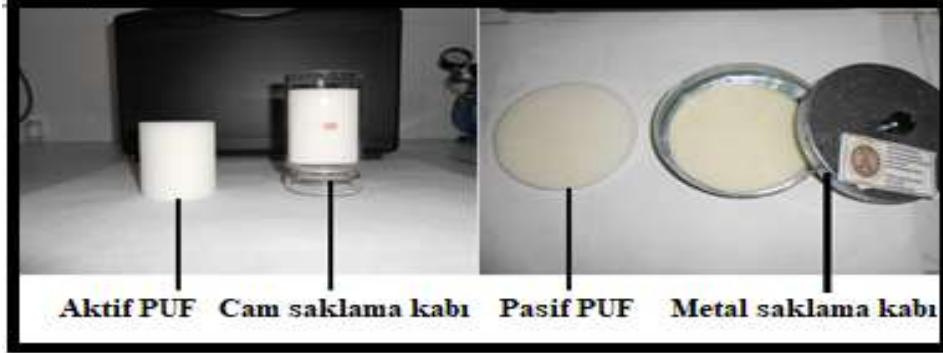


Şekil 5. GFF (cam fiber filtre) ve muhafaza yeri (desikatör kabı)

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

Aktif ve pasif atmosferik örnekleme cihazlarında PAH'ların gaz fazını tutmak için kullanılan poli ürean süngerler cam malzemeden yapılmış 1000 mL'lik sokslet tüpüne yerleştirilir. Daha sonra diklorometan:aseton:hekzan: (1:1:1 oranda) 1000 mL'lik karışım tamamlanarak, ortalama 40-50°C'de bir günlük sokshlet cihazı çalıştırılıp

ekstrakte işlemleri yapılır. Bir günün sonunda önce sokslet tüpünün soğuması beklenir ardından da organik kirleticilerden arındırılan PUF'lar alüminyum folyo ile sarılarak çeker ocakta kurumaya bırakılır. Kurutması tamamlanan PUF'ların aktif örneklemede kullanılacak süngerler cam kartuşlara, pasif örneklemede kullanılacak süngerler de metal malzemeden yapılmış saklama kablarna yerleştirilir. Ardından da neme ve ortam kirliliğine maruz kalmaması için Şekil 6'da verildiği gibi desikatörde muhafaza edilir.



Şekil 6. Aktif ve pasif örneklemede kullanılan PUF'lar ve saklama kaplar

2.1.6. Sodyum Sülfat'ın Ekstraksiyona Hazır Hale Getirilmesi

Aktif ve pasif örnekleme çalışmalarında toplanan numunelerde muhtemel olabilecek su moleküllerini giderip, numuneyi tamamiyle susuzlaştırmak için sodyum sülfat (Na_2SO_4) kullanılır. Sodyum sülfat, ekstraksiyon deneylerine hazır hale getirmek için ilk olarak yaklaşık 15 mL'lik numune çalışmalarına 1 gr Na_2SO_4 uygun görülür ve 250 mL'lik cam beher içerisine yerleştirilir. Daha sonra organik çözücü ile (hekzanla) iyice karıştırılıp süzülür. Ardından da diğer organik çözücü olan diklora metan (DCM) ile iyice karıştırılıp nihai olarak süzülür. Süzülme işleminden sonra Na_2SO_4 cam beheri ile birlikte yarım saatliğine fırında 105°C 'de kurutulur. Kurutma işlemi sayesinde de uçucu olan hekzan ve DCM uçurulur. Ardından 2. fırınlama işlemi 225°C 'de yapılır. Nihai olarak fırından alınan Na_2SO_4 alüminyum folyo ile sarılarak desikatörde Şekil 7'de görülebileceği üzere muhafaza edilir.



Şekil 7. Sodyum sülfat ve desikatör kabı

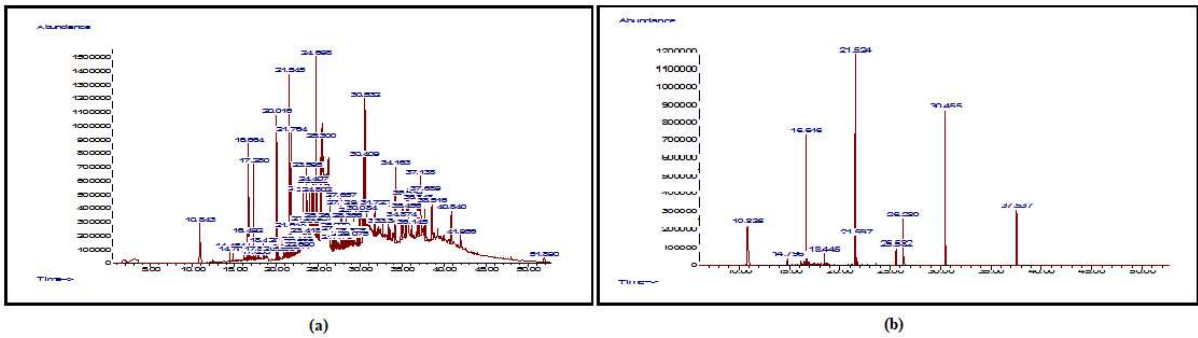
2.1.7. Florisil Ekstraksiyona Hazır Hale Getirilmesi

Florisil, magnezyum oksit-silikon dioksitin (magnezyum silikat; $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 15:85 oranında karışımıdır. Florisil polar bir madde olup analizlerde girişime neden olan polar bileşikleri örnekten ayırmak için kullanılır. Ayrıca florisil kromatografik cihazlarda okutulan PAH piklerinin net görünüp, gürültü titreşimlerinin engellenmesini de sağlamaktadır. 250 mL'lik cam beher kab içine istenildiği oranda florisil aktarılarak 225°C 'lik fırında yaklaşık 12 sa bekletildikten sonra soğutulup deneysel işlemlerde kullanılmaya kadar Şekil 8'de görülebileceği üzere desikatörde muhafaza edilir.



Şekil 8. Florisil ve muhafaza kabı

Diğer taraftan florisil ile numunelerin süzme işlemi yapılmadığı takdirde, GC-MS cihazında elde edilen kromatogramlarda çok sayıda yabancı pik ve gürültü titreşim sinyalleri gözlenmektedir. Şekil 9 a ve Şekil 9 b'de florisil ile işlem yapılmadan ve yapıldıktan sonraki analiz edilen iki numune arasındaki farklar görülmektedir [3].



Şekil 9. (a) Florisil eklenmemiş bir örneğe ait kromatogram (b) florisil eklenmiş bir örneğe ait kromatogram

2.1.8. Cam Yünüün Hazırlanması

Cam yünü ekstraksiyon deneylerinde temizleme (clean-up) kolonunda kullanılan ve süzme işlemleri sırasında olabilecek iri partikülleri tutmayı sağlayan kimyasallardır. Ekstraksiyon deneylerinde kullanılacak kadar cam yünü alınıp uygun hacimdeki cam beher kab (250-500 mL) içerisine yerleştirilir. Daha sonra üzerine bire bir oranlarda DCM ve hekzan dökülüp, karıştırılarak daha sonra süzülür. Süzölmüş halde bulunan cam yünü alüminyum folyo ile sarılarak bir gece çeker ocakta bekletilir. Ardından çeker ocaktan alınarak Şekil 10'da görülen desikatörlerde muhafaza edilir.

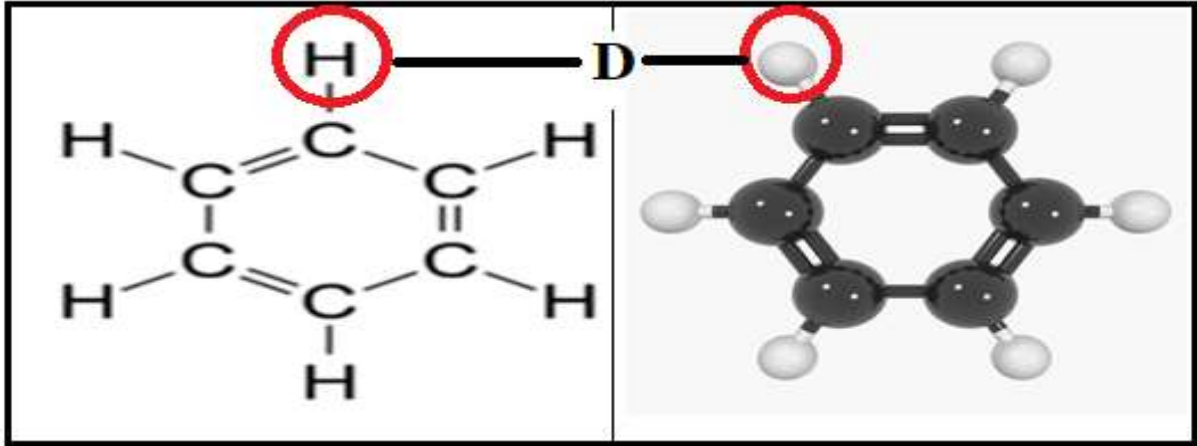


Şekil 10. Cam yünü ve desikatör kabı

2.1.9. Surrogate (Vekil) Standartlarının Hazırlanması

PAH'ların konsantrasyon hesaplarında vekil standartlarının kullanılmasının başlıca sebepleri; deneysel çalışmalardan, örnekleme ve laboratuvar çalışma alanlarından, çalışan ekiplerden veya kullanılan malzemelerden gelebilecek hataların oranını tesbit edilmesi için kullanılmaktadır. Böylece analiz işlemleri yapılmış PAH konsantrasyonlarına, eksilen vekil standartları miktarınca (%) ilavelerin hesaplanan PAH konsantrasyon değerleri üzerine eklenmesi yada çıkarılması ile net sonuçlar elde etmeyi sağlar. Vekil standartları kesinlikle doğada bulunmayan tamamen laboratuvar şartlarında hazırlanmış dötteryumlu bileşiklerdir. Genelde 500 ppm konsantrede ki Surrogate vialleri öncelikli olarak çalışma şartlarına uygun biçimde 250 ppm ve 50 ppm'lik ara stoklar şeklinde

hexan ile 1 mL ye seyreltilip -18°C buzdolabında muhafazaları gerçekleştirilir. Ekstrakte işlemlerinde her örnek için 50 ppm'lik ara stoktan 20 µL enjekte edilerek genelde 1 ppm'lik standart çalışması örneklere uygulanır. Şekil 11'de deneylerde kullanılan ticari vekil standardı bileşiklerinin hidrojen atomu ile döteryum bileşiğinin yer değiştirilmesi gösterilmiştir.



Şekil 11. Benzen halkasındaki hidrojen atomunun döteryumla değiştirilmesi

Ayrıca deneylerde kullanılan ticari vekil standardı bileşenleri ve örnek bir çalışmadan alınan PAH guruplandırılması Tablo 1'de sunulmuştur [29].

Tablo 1. Surrogate bileşikleri ve PAH gurupları

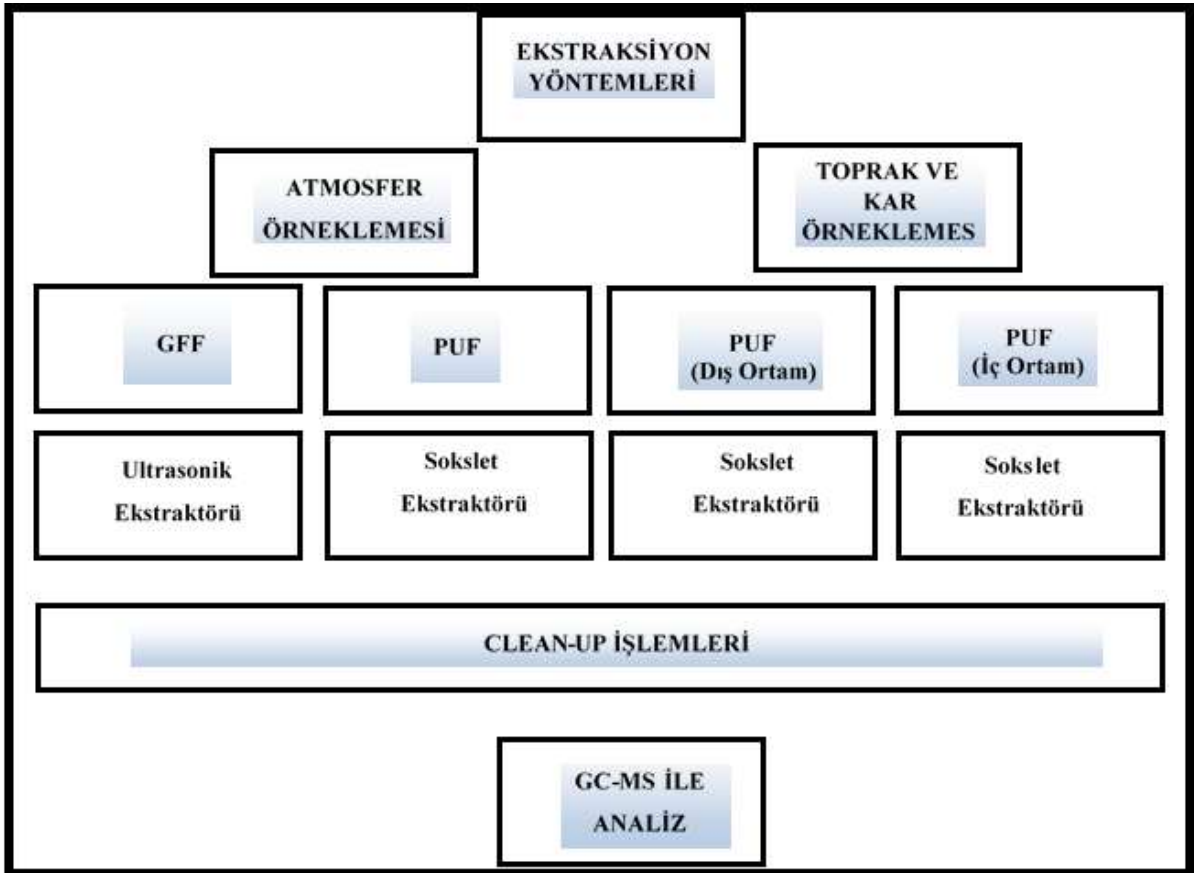
SURROGATE (VEKİL) BİLEŞİKLERİ	GURUPLANDIRILMIŞ PAH BİLEŞENLERİ
Acenaphthene-d10 (Ace-d10)	Acy, Ace, Flu
Phenanthrene-d10 (Phe-d10)	Phe, Ant
Chrysene-d12 (Chr-d12)	Flt, Pyr, CcdP, BaA, Chr
Perylene-d12 (Per-d12)	BeP, BbF, Ind, DahA, BgP, BaP, BkF, Anth

2.2. Ekstraksiyon

Örnekleme çalışmalarında, örnekleme aparatları ile alınan numuneler cam kavanoz, metal kutu, vb. uygun kaplara yerleştirilerek laboratuara getirilir. Ardından örnek tipine göre (katı, sıvı, gaz) ekstraksiyon deneylerine geçilir. Ekstraksiyon deneylerine başlarken öncelikli olarak PAH örneklerinin üzerine vekil standartları (PAH Surrogate: Ace-d10, Phe-d10, Chr-d12, Per-d12) eklenerek en kısa sürede ekstraksiyon deneyleri başlatılır. Ayrıca örnekleme esnasında toplanan arazi şahitleri ile laboratuvar ortamından alınan laboratuvar şahitleri sayesinde örnekleme ve analiz çalışmalarında meydana gelebilecek kirlenmeler (kontaminasyon) veya kayıpların miktarı belirlenerek elde edilen nihai PAH konsantrasyon sonuçları, bu oranlara göre eklenip yada çıkarılarak düzeltilir. Ayrıca ekstraksiyon deneylerinin tüm basamaklarında kalite kontrol ve kalite güvenirlik esasları dikkate alınarak çalışma tamamlanmalıdır. Örnekleme sonrasında toplanan PAH örnekleri faz ayırımına (katı faz: toprak, bitki yüzeyleri vb. ve sıvı faz: kar, yağmur suyu vb.) göre ultrasonik banyo cihazı ve vakum filtrasyon ile ekstraksiyon işlemlerine tabi tutulur. Daha sonra ekstrakte edilen örneklerden yabancı madde ve su moleküllerinden arındırılıp temizlenme işlemleri yapmak için temizleme basamağına geçilir. Bu işlemler sırasında örnekler -18°C'de Şekil 12'de görülebileceği üzere buz buzdolabında muhafaza edilir [29]. Ekstraksiyon basamağının ikinci adımı olan temizleme ve hacim azaltma çalışmaları tamamlandıktan sonra elde edilen nihai numuneler analiz çalışmaları ile GC-MS cihazında okutulur. Tüm örnekler için uygulanan özet akış diyagramı Şekil 13'de sunulmuştur.



Şekil 12. -18°C derin donduruculu buzdolabında muhafaza edilen örnekleme numuneleri



Şekil 13. Tüm PCB'ler için (aktif, pasif örnekleme) uygulanan özet ekstraksiyon akış diyagramı

2.2.1. Katı ve Sıvı Faz Ekstraksiyonu

Bu çalışmada PAH'ların katı ve sıvı faz ekstraksiyon işlemleri anlatılırken, örnek olarak atmosferik pasif örneklemede yüzey tutucu olarak kullanılan kar yüzeyli örnekleme ile ilgili açıklamalar yapılmıştır. Ayrıca toplanan kar örneklerinin katı ve sıvı (süzüntü) fazları nasıl elde edilip, ekstraksiyon deneylerinin nasıl yapıldığı hakkında detaylı bilgi sunulmuştur.

Öncelikli olarak örnekleme yapılmış 5 L'lik cam kavanozlarla toplanan belirli sayıda kar örneğinden her gün çalışılacak miktarı kadar laboratuvara getirilip üçerli işlemlerle iki aşamada ekstraksiyon işlemine tabi tutulur. Laboratuvar ortamına getirilen cam kavanozlardaki kar örnekleri oda sıcaklığında erimesi beklenir ardından eriyen kar sularının ilk olarak hacimleri ölçülür. Daha sonra homojen bir karışım için iyice çalkalanır ve sonra vakum filtrasyonuna eklenmiş GFF'den süzülür. Böylece cam fiber filtre üzerinde tutulan PAH'lar katı faz, süzüntüsünde bulunan PAH'lar ise sıvı faz ekstraksiyon yöntemleriyle ayırt edilir. Ekstraksiyon deneylerinin detaylı akım şeması Tablo 2'de sunulmuştur.

Sıvı faz ekstraksiyonu; GFF'den süzülen kar sularının nuçe erleninde kalan süzüntü kısmındaki çözülmüş PAH'ların alınabilmesi için uygulanan bir yöntemdir. Nuçe erleninde biriktirilen süzüntü numunesinin homojen karışması için bolca çalkalanır. 200 mL'si şartlandırılarak C-18 Envi-diskin yerleştirildiği cam vakum aparatından süzülür. Düşük basınç uygulanan bu vakum sisteminde, recover (geri kazanım) hesaplamaları için süzüntü örnekleri üzerine 1 ppm'lik vekil standartları ilave edilir. Süzme işlemi bitikten sonra envidisk üzerine biriken PAH bileşenlerinin 40 mL'lik vial indirmek için 20 mL DCM + 10 mL Hekzan + 10 mL PE ile yıkama yapılır ve daha sonra yıkamayla elde edilen yaklaşık 40 ila 50 mL arasındaki süzüntü örneği 40 mL'lik viallerde -18°C'deki buzdolabında diğer ekstraksiyon basamağına geçene kadar bekletilir.

Katı faz ekstraksiyonu ise; kar örneklerinin GFF'den geçirilmesi sonucu filtre üzerinde tutulan partikül formundaki PAH'lar alınması için uygulanan bir yöntemdir. Böylece hacmi bilinen behere GFF örneği yerleştirilerek üzerine 1 ppm'lik surrogate standartı ve 70 mL lik 1:1 oranında DCM:PE karışımı eklenir. Ardından Ultrasonik banyoda 1 saatlik sürede ekstrakte işlemi gerçekleştirilir. Daha sonra inorganik partiküller'den örneği ayırmak için GFF ile vakum filtrasyonuna tabi tutulur. Elde edilen yaklaşık 70 mL'lik numune Rotari cihazı ile 15 mL'ye kadar hacim azaltması işlemi yapılır ve 40 mL'lik viallere alınarak buzdolabında -18°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 PAH örnekleri, döner buharlaştırıcı balonundan yıkama ile örnekleme şişesine aktarılır. Yaklaşık 40 mL'lik viallerde -18°C'deki buzdolabında diğer ekstraksiyon basamağına geçene kadar bekletilir. Daha sonra sıvı faz ekstraksiyonda uygulanan dönel buharlaştırıcı ve temizleme gibi önzenginleştirme işlemlerinden geçirilmiş numuneler nihai olarak hexan ile hacim 1 mL'ye seyreltilip GC-MS'de okutulacak şekilde analiz işlemlerine hazır hale getirilir [3]. Ekstraksiyon basamakları Tablo 2'de özetlenmiştir.

Tablo 2. Katı ve sıvı faz (toprak (katı) ve kar (çözünmüş katı ve sıvı faz) örneklerinin) ekstraksiyon basamakları

EKSTRAKSİYON BASAMAKLARI	
Katı Faz Ekstraksiyonu (toprak: katı faz)	Sıvı Faz Ekstraksiyonu (kar: çözünmüş katı ve sıvı faz)
Ultrasonik Banyo Ekstraktörü ile Ekstraksiyon	Vakum Filtrasyonu Ekstraktörü ile Ekstraksiyon
Beher içerisindeki GFF üzerine Surrogate standartının eklenir	Vakum aparatı içine yerleştirilen C-18 Envidiskin şartlandırma işlemi yapılır (4 dakika, düşük basınç altında 10 mL metanol, 10 mL DCM ve 10 mL saf sudan geçirilir)
1:1 Oranında 70 mL DCM:PE karışımın eklenir	Şartlandırılmış envidiske vekil standartı ilave edilir, kar suyu tamamiyle infiltre oluncaya kadar vakum filtrasyonundan geçirilir
Örnek, Ultrasonik banyo içerisinde 1 saat sürekli olarak ekstrakte edilir	İnfiltrate olmuş Envidiskli örnek alınıp yeni bir erlen mayere yerleştirilir
Ekstrakte olan örnek, tekrar GFF'den geçirilerek filtrasyon (süzme) yapılır	Envi disk üzerindeki PAH bileşenlerinin sıvı ortama geçirilme işlemleri yapılır
70 mL'lik örnek döner buharlaştırıcıda 15mL'ye indirilir	Örnek üzerine dereceli bir şekilde 15 mL DCM ilave edilir
15 mL'ye indirilen örnek 20 mL hekzan ilave edilir (hekzan ile ön zenginleştirme)	Aynı şekilde 15 mL hekzan ilavesi ile örnekten tamamiyle sıvı ortama alınır
Daha sonra döner buharlaştırıcıda yaklaşık hacmi 10 mL'ye indirilir	Daha sonra 30 mL'lik örnek döner buharlaştırıcıda yaklaşık hacmi 10 mL'ye indirilir
Örnek, 8 cm uzunluğunda ve 0,5 cm kalınlığındaki clean-up kolonundan geçirilmeden önce kolonun 10mL hekzan ve 10 mL PE ile yıkanır	Örnek, 8 cm uzunluğunda ve 0,5 cm kalınlığındaki clean-up kolonundan geçirilmeden önce kolonun 10mL hekzan ve 10 mL PE ile yıkanır
Daha sonra Örnek saflaştırma işlemi olan clean-up (1gr Na ₂ SO ₄ + 1gr florosil + cam yünü) kolonundan geçirilir	Daha sonra Örnek saflaştırma işlemi olan clean-up (1gr Na ₂ SO ₄ + 1gr florosil + cam yünü) kolonundan geçirilmesi
Örnek, clean-up kolonundan ekstrakte edilmesi için 15 mL DCM ile yıkanır	Örnek, clean-up kolonundan ekstrakte edilmesi için 15 mL DCM ile yıkanır
15 mL'lik örnek döner buharlaştırıcıda hacim azaltılması yapılarak 10 mL'ye indirilir	15 mL'lik örnek döner buharlaştırıcıda hacim azaltılması yapılarak 10 mL ye indirilir
10 mL'lik örnek saf Azot gazı altında 2 mL'ye indirilir, ardından 0,5 mL'ye tekrar indirilip hekzan ile 2 mL'ye tamamlanır (bu sayede hekzan ile zenginleştirme sağlanmıştır)	10 mL'lik örnek saf Azot gazı altında 2 mL'ye indirilir, ardından 0,5 mL'ye tekrar indirilip hekzan ile 2 mL'ye tamamlanır (bu sayede hekzan ile zenginleştirme sağlanmıştır)
Hekzan ile azot gazı altında zenginleştirme işleminin 3 tekrarlı yapılır ve 1mL'lik viallerde Analize hazır hale getirilir	Hekzan ile azot gazı altında zenginleştirme işleminin 3 tekrarlı yapılır ve 1mL'lik viallerde Analize hazır hale getirilir
GC-MS ile Analiz	

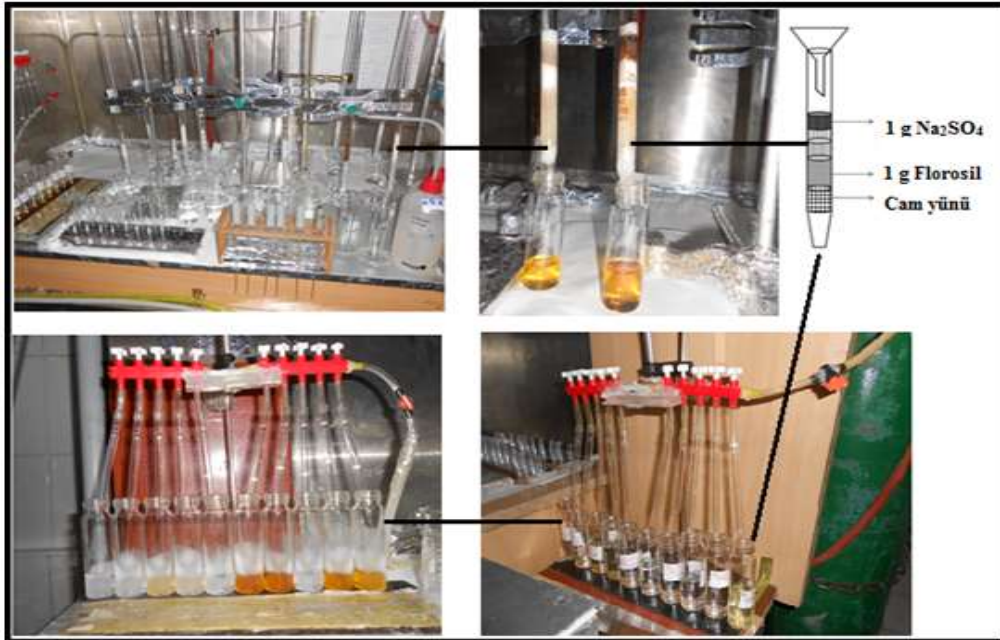
2.2.2. Temizleme İşlemi

Ekstraksiyon işlemlerinin 2. adımı olan temizleme basamağına geçmek için -18°C'de saklanmış olan 40 mL'lik viallerdeki örneklerin hacmini azaltmak amacıyla döner buharlaştırıcıda ön zenginleştirme işlemlerinin gerçekleştirilip, numunelerin tüm istenmeyen kirleticilerden arındırılarak saflaştırıldığı temizlenme basamakları olup Şekil 14'te görülmektedir. Aşağıda temizleme basamakları ile ilgili detaylı bilgiler sunulmuştur.



Şekil 14. Döner buharlaştırıcı ve ultrasonik banyo

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 5mL'ye düşürüldükten sonra yüksek saflıkta azot gazı (%99,999) ile tekrar hacim azaltmaya gidilerek örnek 2 mL'ye ininceye kadar devam edilir. Hacimleri 2 mL'ye inen örnekler ucu cam yünü ile kapatılan temizleme kolonundan geçirilir. Temizleme kolonuna örnek verilmeden önce 20 mL DCM ve 20 mL hekzan ile şartlandırılmalıdır. Kolonun altına 40 mL'lik vial yerleştirilerek örnek temizleme kolonuna aktarılır ve tamamen süzülmesi beklendikten sonra kolona 15 mL DCM eklenerek PAH örnekleri toplanır. 15 mL'lik DCM çözeltisi içine aktarılan PAH'lar 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 PAH örnekleri, buharlaştırıcı balonundan yıkama ile örnekleme şişesine alınır. Yaklaşık 15 mL örnek hacmi son olarak yüksek saflıkta azot gazı altında hacmi 0,5 mL'ye indirilmekte olup Şekil 15'te işlem basamakları gösterilmiştir. 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.



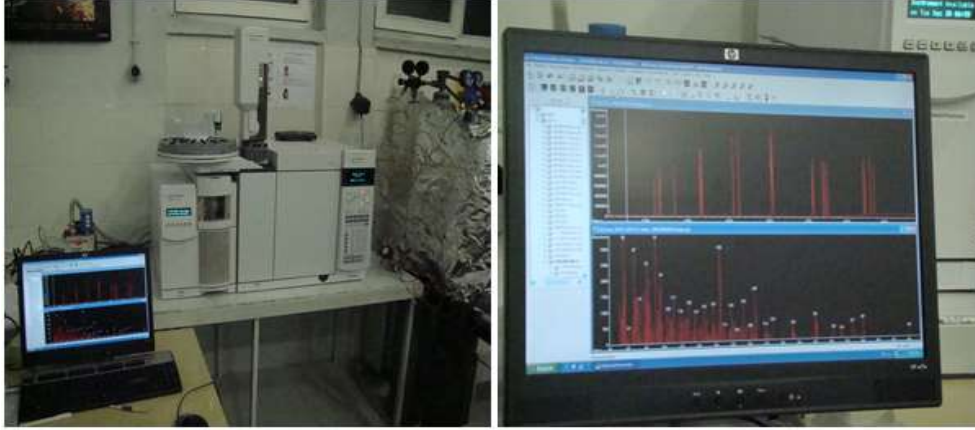
Şekil 15. Temizleme kolonu ve azot gazı üfleme aparatları

2.3. Analiz

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

Analize hazır hale getirilen numunelerdeki PAH konsantrasyonlarını belirlenmesi için değişik kromatografik cihazlar (GC, MS, GC-MS, GC-MSMS, HPLC vb.) kullanılmaktadır. Bu çalışmada Şekil 16'da verilen Agilent marka HP 7890A model GC, yine Agilent marka 5975 MS model kütle seçicili dedektör ile donatılmış akredite

gaz kromatografi-kütle spektrofotometresi (GC-MS) ile yapılan analiz işlemleri anlatılmaktadır. Ekstraksiyon deneyleri neticesinde hazır hale getirilen örneklerin konsantrasyonlarının belirlenmesi amacıyla akredite GC-MS cihazında analiz çalışmaları yapılır. GC-MS cihazında bakılacak PAH bileşiklerinin (19 hedef PAH bileşiğinin) ve ticari vekil bileşiklerinin (4 adet) analizlerini yapıp, konsantrasyonlarını belirleyebilmek üzere geliştirilmiş bir ayırma ve bir data analiz metodu hazırlanır. GC-MS cihazının taşıyıcı kolonu olarak kılcal Agilent 30 m x 250 µm x 0,25 µm nominal film kalınlıklı, %5 phenyl methyl siloxane, HP 5MS, capillary kolon kullanılır. Bileşikler bekleme süreleri, hedef ve nitelik iyonlarına göre tanımlanır. İşletme şartları ise şu şekilde gerçekleştirilebilir: fırın sıcaklık programı 70°C (4 dk), 7°C/dk ile 250°C'ye (5 dk), 5°C/dk ile 300°C'ye (8 dk) bekletme (toplam numune okutma zamanı: 43,71 dk); taşıyıcı gaz olarak helyum 1 mL/dk (%99,999 saflıkta) kullanılır [3].



Şekil 16. GS-MS cihazı

Örnek bir çalışmada olduğu gibi 19 hedef PAH bileşiği (PAH-Mix 68) ve 4 vekil bileşiğinin (İnternal Standarts Mix 25) standartları kullanılarak önce bu bileşikler için bir kalibrasyon çalışması yapılır, ardından Seçilmiş İyon Monitorlama (SIM) modunda analiz yapabilmek için bileşiklerin iyonları 8 ayrı SIM penceresinde gruplandırılır. Kalibrasyon için hazırlanan standartların derişimleri, her bir PAH bileşiği için seçilen iyonlar, bileşiklerin geliş zamanları ve kalibrasyon eğrilerine ait regresyon katsayıları örnek bir çalışmadan alınmış ve Tablo 3'de sunulmuştur [3].

Tablo 3. GC-MS cihazı kalibrasyon parametreleri

PAH Bileşenleri	Maksimum İyonlar	Geliş Zamanı (dak)	Lineer Aralık (ppm)	Regresyon Katsayısı (r ²)
Nap	128, 127,129	10,990	0,25 - 5	0,998
Acy	152,151,153	16,370	0,25 - 5	0,999
Ace	153, 154,152	17,014	0,25 - 5	0,998
Flu	166, 165,167	21,836	0,25 - 5	0,998
Phe	178, 176,179	21,912	0,25 - 5	0,999
Ant	178, 176,179	22,054	0,25 - 5	0,997
Flt	202, 200,101	25,935	0,25 - 5	0,996
Pyr	202, 200,101	26,642	0,25 - 5	0,999
CcdP	226, 224,227	30,750	0,25 - 5	0,996
BaA	228, 226,229	30,846	0,25 - 5	0,998
Chr	228, 226,229	30,998	0,25 - 5	0,999
BbF	252, 253,126	36,326	0,25 - 5	0,997
BkF	252, 253,126	36,409	0,25 - 5	0,998
BeP	252, 253,250	36,950	0,25 - 5	0,998
BaP	252, 253,126	37,942	0,25 - 5	0,997
Ind	276, 277,138	42,989	0,25 - 5	0,995
DahA	278, 276,139	43,187	0,25 - 5	0,996
BgP	276, 138,277	43,914	0,25 - 5	0,997
Anth	276, 277,274	43,950	0,25 - 5	0,998

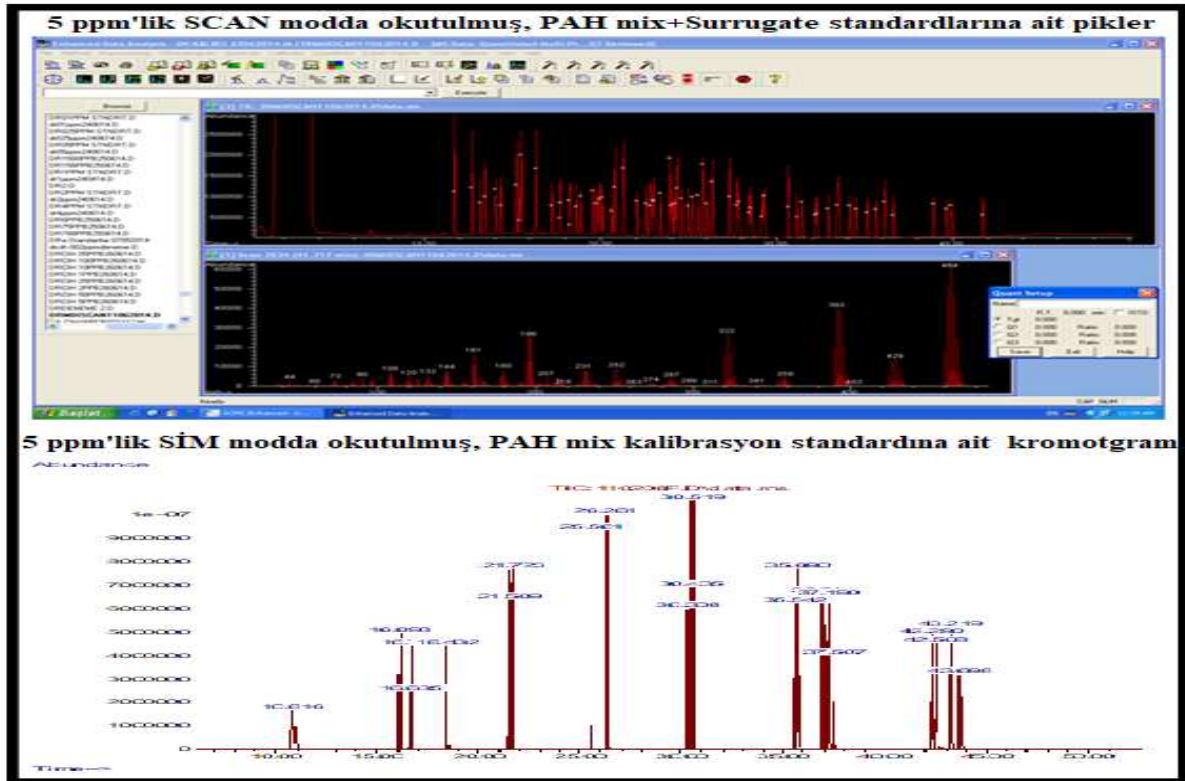
GC-MS cihazının çalışma mantığı genel olarak; katı, sıvı veya gaz karışımları içerisindeki yarı uçucu veya uçucu organik bileşiklerin miktarlarının tesbit edilmesi, molekül ağırlıklarının belirlenmesi ve elemental kompozisyonlarının belirlenmesi gibi bazı uygulama alanlarını kapsamaktadır [36]. Bu uygulamaların tutarlı bir şekilde gerçekleştirilmesi için GC-MS çalışma parametrelerin 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 kullanılan metod EPA Metod 8082A gereğince ve literatür çalışmalarından faydalanılarak hazırlanabilir. Örnek bir çalışmaya ait çalışma parametreleri; Tablo 4'de GC-MS cihazı operasyon parametreleri şeklinde özetlenmiştir [3].

Tablo 4. GC-MS çalışma parametreleri

Parametreler	Açıklamalar
GC kolonu	30 m x 250 μ m x 0,25 μ m nominal film thickness, %5 Phenyl Methyl Siloxane, HP 5MS, capillary column
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	70°C (4 dak), 7°C /dak ile 250°C'ye (5 dak), 5°C/dak ile 300°C'ye (8dak)
Enjeksiyon hacmi	1 μ L
Kütle spektrometresi (MS)	Elektron impact, 70 eV
MS quadropol sıcaklığı	150°C
MS kaynak sıcaklığı	230°C

GC-MS'de daha hassas analizler yapabilmek için SIM modunda çalışılır. Birbirlerine yakın zamanlarda dedektöre ulaşan bileşikler belirlenir ve kromatogram üzerinde bu bileşikler zaman ekseninde 8 gruba ayrılır. Her bir seçilen zaman aralığı için, o aralıktaki dedektöre ulaşan bileşiklere ait iyonlar cihaza tanıtılır ve bu sayede olası girişim yapabilecek diğer bileşiklerin kromatogramdan çıkartılması sağlanır. Her bir PAH bileşiği için bir ana iyon, 2 de yardımcı iyon seçilir. Ana iyonlar, bileşiğin molekül kütlelerini temsil eden iyonlardır. Şekil 17'de seçilen zaman aralıkları ve bu aralıklarda gelen bileşiklere ait iyonlar ve ayrıca Tablo 4'de belirtilen metodla analiz edilmiş 5 ppm'lik bir PAH standardına ait kromatogram görülmektedir [3].



Şekil 17. 5 ppm'lik bir kalibrasyon standardına ait kromatogram; (1) Nap, 2) Acy, 3) Ace d-10, 4) Ace, 5) Flu, 6) Phe d-10, 7) Phe, 8) Ant, 9) Flt, 10) Pyr, 11) BaA, 12) Chr d-10, 13) Chr, 14) BbF, 15) BkF, 16) BaP, 17) Per d-12, 18) Ind, 19) DahA, 20) BgP)

2.3.2. Kalite Kontrol ve Kalite Güvenilirliği

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

2.3.3. Kalibrasyon Standartları

Örnek çalışmada, 19 PAH türü (Nap, Acy, Ace, Flu, Phe, Ant, Flt, Pyr, CcdP, BaA, Chr, BbF, BkF,, BeP, BaP, Ind, DahA, BgP, Anth) ve 4 vekil bileşiği (Ace-d10, Phe-d10, Chr-d12, Per-d12) incelenmiş ve GC-MS analizinde kalibrasyon işlemi hekzan içindeki standart çözeltinin 1 µL'lik enjeksiyonları ile 6 farklı konsantrasyon (0,25, 0,5, 2, 4, 5, µg/mL) değerinde gerçekleştirilmiştir [3].

2.3.4. Vekil (Surrogate) Standartları

Örneklerin analitik verimini yani analiz işlemleri sırasında meydana gelebilecek kayıpları hesaba katmak amacıyla vekil standardı kullanılır. Bu standartlar: Ace d-10, Phe d-10, Chr d-12 ve Per d-12 olup, hekzan içinde 1'er µg/mL olacak şekilde ilave edilir. Ace d-10, Phe d-10, Chr d-12 ve Per d-12 surrogate standartları kalibrasyon eğrisinde tanımlanan 19 PAH türünün analitik verimlerinin (recover: geri kazanım) hesaplanmasında, aşağıdaki gibi gurublandırmaya göre tanımlanırlır. Acy, Ace, Flu türlerine **Ace d-10**; Phe, Ant türlerine **Phe d-10**; Flt, Pyr, CcdP, BaA, Chr türlerine **Chr d-12** ve BeP, BbF, Ind, DahA, BgP, BaP, BkF, Anth türlerine de **Per d-12** olacak şekilde tanımlanırlır.

2.3.5. Belirleme Sınır Değeri (Instrument Dedection Limit: IDL)

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

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

2.3.6. PAH'ların Konsantrasyonlarının Hesaplanması

PAH'ların atmosferik gaz fazı konsantrasyonlarının hesaplanmasında $C = m / V$ eşitliği kullanılır. Burada; m (ng) analiz edilen örnekteki PAH kütlesi, V (m³) örneklenen hava hacmi, C (ng/m³) atmosferik konsantrasyon olarak tanımlanır. Ayrıca toplam konsantrasyonun yani gaz ve partikül fazdaki konsantrasyon toplamları ise; $C_t = C_p + C_g$ eşitliği şeklinde hesaplanır. Burda ise; C_t (ng/m³) toplam atmosferik konsantrasyon, C_p (ng/m³) partikül faz konsantrasyonu, C_g (ng/m³) gaz fazı konsantrasyonu olarak ifade edilir. Diğer taraftan sıcaklık (*Clausius-Clapeyron* eşitliği), rüzgar hızı/yönü, yağışlar gibi farklı meteorolojik faktörler ile belirlenen PAH konsantrasyonları sayesinde PAH konsantrasyon etkileşimi hesaplanabilir. Ve ayrıca PMF, *Junge-Pankow* adsorbsiyon modeli gibi farklı modellemeler ile gaz/partikül dağılım oranları, Hyplist programı ile uzak veya yakın menzilli taşınımları, Surfer programı gibi benzer programlarla da alansal dağılımları bulunabilir.

3. BULGULAR ve SONUÇ

Molekül ağırlığı fazla olan PAH türleri kaynaktan çıktıktan kısa bir süre sonra ağırlıklarından dolayı çökelebildikleri ve düşük molkekül ağırlığına sahip PAH bileşenleride belirli uzaklıklara taşındıktan sonra çökelebildikleri bilimsel araştırmalar neticesinde ispatlanmıştır. Çökelen PAH konsantrasyonları ile bazı meteorolojik parametreler ilişkilendirildiğinde, özellikle yaz aylarında başta ortam sıcaklığının ve sıcaklıkla

beraber kirlenmiş alanlardan buharlaşmaların, atmosferik PAH konsantrasyonlarını artırırken pasif yer PAH konsantrasyonlarını azaltma yönünde etkisi olabileceğine dair bir takım bilimsel çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. Ayrıca kış aylarında artan fosil yakıt tüketimi ile birlikte, atmosferik ve çökelen PAH konsantrasyonlarına bakıldığında önemli bir artış olduğu tesbit edilmiştir. Yaz aylarında ise evsel/sanayi fosil içerikli yakıt yakılmayıp sadece trafik kaynaklı PAH bileşenleri atmosfere salındığından, kış aylarında tesbit edilen verilerden daha düşük miktarlarda PAH konsantrasyonları tesbit edilmektedir. Bu sonuç yaz ayları için Örnekleme sırasında meydana gelen buharlaşmalara ve düşük molekül ağırlıklı PAH'ların buharlaşarak dağılmasına, ayrıca evsel/sanayi fosil yakıtlarında yakılmamasına bağlanmıştır. Aktif ve pasif örnekleme noktalarında ölçülen tüm PAH değerlerine meteorolojik parametrelerin ve bölgesel kaynakların (trafik ve evsel ısınmalar) etkisi olduğu düşünülmektedir. Diğer taraftan atmosferik PAH konsantrasyonlarına etki eden en önemli faktörün bölgesel kaynaklar (trafik, evsel/sanayi ısınmada kullanılan fosil içerikli kömür odun yakılması, sıcak/soğuk demir atölyeleri, düzenli katı atıkta yakılan hastane atıkları vb.) olduğu ve örnekleme bölgelerinde olabilecek, trafik yoğunluğundan, ağır sanayi ve küçük sanayi tesisleri gibi kaynaklardan da çoğunlukla PAH katkısı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca yaz aylarında kirlenmiş bölgelerde meydana gelen buharlaşmanın da diğer bir PAH girdisi olduğunu akla getirmektedir. Ayrıca küçük yada büyük şehirlerde PAH kaynağı olarak başta bölgesel kaynaklardan (trafik ve evsel fosil yakıtkar) atmosferik hava hareketleriyle kirleticilerin taşınımı sonucu kentte artan PAH miktarları en büyük alıcı ortam olan yazın toprağa, kışın kar yüzeyine ıslak veya kuru çökeltme yoluyla çökeldiği düşüncesi yukarıdaki diğer yorumları da desteklemektedir.

Bilimsel çalışmalarda PAH'ların konsantrasyonları, aktif ve pasif örnekleme cihazlarının etkinliği, atmosferik gaz/partikül dağılımları, hava-toprak ve hava-su geçişlerinin olup olmadığı, PAH'ların fiziksel, kimyasal ve halka yapılarına göre özellikleri, Hyplst, PMF, KKD, KFA gibi programlar ile kaynaklarının belirlenmesi ve Surfer gibi programlar ile kirlilik dağılımlarının gösterilmesi gibi konular dikkate alınmaktadır. PAH konsantrasyonları belirlenirken uzun periyotlar sonucu alınmış yıllık datalar yada haftalık ve/veya günlük kısa periyotlu çalışmalardan veriler kullanılmaktadır. Programlanan çalışma amacına göre hi-Volume, low-volume, Tisch, yer örnekleme kapları ve tepsiler gibi farklı aktif ve pasif örnekleme cihazları kullanılmaktadır. PAH örneklemeinde kullanılan PUF ve GFF malzeme ile alakalı olarak çeşitli ekstraksiyon deneyleri (gaz-sıvı, katı-sıvı, sıvı-sıvı faz ekstraksiyon) uygulanmaktadır. Bazı çalışmalarda PAH'ların gaz ve partikül faz konsantrasyonları belirlenirken, diğer çalışmalarda ise sadece partikül (toprak, yağış vb.) fazlarının yanında çözülmüş partikül (kar, yağmur vb.) faz konsantrasyonları belirlenmektedir. Ayrıca yapılan bazı çalışmalarda ise belirlenen PAH türlerinin hava/toprak/su konsantrasyonları ve ıslak/kuru/toplam (bulk) çökeltme akıları belirlenirken, kimi çalışmalarda atmosferik PAH'ların gaz/partikül dağılımları ve kuru veya yağışla olan çökeltme hızları araştırılmaktadır.

Bu çalışmada; kentsel, kırsal yada yarıkırsal bölgelerin atmosferinde bulunan PAH'ların miktarlarını daha düşük maliyetler ile daha doğru bir şekilde belirlemek için uygulanan yöntemleri ve bu yöntemlerde kullanılan makine-teçhizat ve kimyasalların daha doğru ve daha verimli kullanımları hakkında bilgi vermeyi amaçlamıştır. Atmosferik PAH'ların konsantrasyonlarını belirlemede; örnekleme çalışmaları (aktif ve pasif örnekleme), ekstraksiyon deneyleri (katı-sıvı, gaz-sıvı, sıvı-sıvı faz) ve analiz işlemlerinin (GC-MS) kalite ve güvenilirliği bilim dünyasında kabul edilen yöntemlerden bahsedilmiştir. Bu çalışma yöntemleri; örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemleri olmak üzere üç ana başlık altında detaylandırılmıştır. Ayrıca PAH'ların konsantrasyon belirleme çalışmalarının her bir adımı, bilimsel olarak literatürde kabul görmüş yöntem ve metodlar ile detaylı bir şekilde tartışılmıştır. Diğer yandan PAH bileşenlerinin örnekleme, ekstraksiyon ve analizlenmesinde çalışılan metod ve yöntemlerin doğru sonuçlar verebilmesi için her adımda ne kadar hassas ve dikkatli bir çalışma gerektiği de vurgulanmıştır. Bu sebeple konsantrasyon hesaplamalarında doğru sonuçlar elde etmede vekil bileşiklerinin kullanımının önemi de açıklanmıştır. Analiz işlemlerinde kullanılacak kromatografik cihazın akredite şartlarına uygunluğu, kalibrasyonu, taşıyıcı kolonu ve taşıyıcı gazının doğru belirlenmesinin ne kadar önemli olduğu vurgulanmıştır.

Diğer yandan kullanılan tüm standart ve kimyasal maddelerin sertifikalı ürün ve %99,999 saflıkta olanlarının seçilmesi gerektiği açıklanmıştır. Ayrıca bu çalışmada örnekleme, ekstraksiyon ve analiz işlemleri ile ilgili verilen bilgiler sayesinde, tüm benzer çalışmaların hassas konuları olan; nerede, ne zaman ve hangi yöntemlerle hangi makine-teçhizat ve kimyasalların nasıl kullanılacağına dair pratik bilgiler sağlarken; yine benzer alanlarda çalışacak bilim insanlarına hem ışık tutması açısından hem de atmosferde eser miktarda bulunan PAH'ların konsantrasyonları daha kesin sonuçlarla tesbit edilmesi açısından da literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Teşekkür

Çalışmalarımın 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] Dickhut, R., M., Canuel, E., A., Gustafson, K., E., Liu, K., Arzayus, K., M., Walker, S., E., Edgecombe, G., Gaylor, M., O., Macdonald, E., H., "Automotive Sources of carcinogenic polycyclic aromatic hydrocarbons associated with particulate matter in the Chesapeake Bay region", *Environmental Science and Technology*, vol. 34, pp. 4635-4640, 2000.
- [2] Gaga, E.O., 2004. "Investigation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon (PAH) Deposition in Ankara". Doktora Tezi, The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Middle East Technical University, Ankara.
- [3] Paloluğlu, C., "Erzurum şehir merkezinde polisiklik aromatik hidrokarbonların (PAH'ların) konsantrasyonlarının alansal dağılımı", Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, Türkiye, 2008.
- [4] Liang, Y., Tse, M.F., Young, L., Wong, M.H., "Distribution pattern of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the sediments and fish at Mai Po Marshes Nature Reserve", Hong Kong. *Water Res.*, vol. 41, pp. 1301-1311, 2007.
- [5] Na, G., Liu, C., Wang, Z., Ge, L., Ma, X., Yao, Z., "Distribution and characteristic of PAHs in snow of Fildes Peninsula", *Journal of Environmental Sciences*, vol. 3(9), pp. 1445-1451, 2011.
- [6] Crimmins, B., S., Baker, J., E., "Improved GC/MS methods for measuring hourly PAH and nitro-PAH concentrations in urban particulate matter", *Atmospheric Environment*, vol. 40, pp. 6764-6779, 2006.
- [7] Castellano, A.V., Cancio, J.L., Aleman, P.S., Rodriguez, J.S., "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons In Ambient Air Particles In The City Of Las Palmas de Gran Canaria", *Environment International*, vol. 29, pp. 475-480, 2003.
- [8] Gabrieli, J., Decet, F., Luchetta, A., Valt, M., Pastore, P., Barbante, C., "Occurrence of PAH in the seasonal snowpack of the Eastern Italian Alps", *Environmental Pollution*, vol. 158, pp. 3130-3137, 2010.
- [9] Kwon, H.O. and Choi, S.D., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea", *Science of the Total Environment*, vol. 470-471, pp. 1494-1501, 2014.
- [10] Dong, C.D., Chen, C.F., Chen, C.V., "Vertical profile, sources, and equivalent toxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediment cores from the river mouths of Kaohsiung Harbor, Taiwan", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 85, pp. 665-671, 2014.
- [11] Lang, Y.H., Li, G.L., Wang, X.M., Peng, P., "Combination of Unmix and PMF receptor model to apportion the potential sources and contributions of PAHs in wetland soils from Jiaozhou Bay, China", *Marine Pollution Bulletin*, vol. 90, pp. 129-134, 2015.
- [12] Bezza, F.A. and Chirwa, E.M., "Biosurfactant-enhanced bioremediation of aged polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in creosote contaminated soil", *Chemosphere*, vol. 144, pp. 635-644, 2016.
- [13] Müezzinoğlu, A., Bayram, A., "Evaluation of some air pollution indicators in Turkey", *Environment International*, vol 153, pp. 1093-1102, 2000
- [14] Wang, X.T., Miao, Y., Zhang, Y., Li, Y.C., Wu, M.H., Yu, G., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban soils of the megacity Shanghai: Occurrence, source apportionment and potential human health risk", *Science of the Total Environment*, vol. 447, pp. 80-89, 2013.
- [15] 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.
- [16] Masih, A., Taneja, A., "Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India", *Chemosphere*, vol. 65, pp. 449-456, 2007.
- [17] Bortey-Sam, N., Ikenaka, Y., Nakayama, S.M.M., Akoto, O., Yohannes, Y.B., Baidoo, E., Mizukawa, H., Ishizuka, M., "Occurrence, distribution, sources and toxic potential of polycyclic aromatic hydrocarbons

- (PAHs) in surface soils from the Kumasi Metropolis, Ghana”, *Science of the Total Environment*, vol. 496, pp. 471-478, 2014
- [18] Melnyk, A., Dettlaff, A., Kuklińska, K., Namieśnik, J., Wolska, L., “Concentration and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in surface soil near a municipal solid waste (MSW) landfill”, *Science of the Total Environment*, vol. 530-531, pp. 18–27, 2015.
- [19] Masih, A., Taneja, A., “Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) concentrations and related carcinogenic potencies in soil at a semi-arid region of India”, *Chemosphere*, vol. 65, pp. 449-456, 2006.
- [20] Yuan, H., Li, T., Ding, X., Zhao, G., Ye, S., “Distribution, sources and potential toxicological significance of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface soils of the Yellow River Delta, China”, *Marine Pollution Bulletin*, vol. 83, pp. 258-264, 2014.
- [21] Paloluoğlu, C. ve Bayraktar, H., “Use of surrogated snow surface sampler to determine dry deposition of PAHs”, *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 37, pp. 458-467, 2015.
- [22] Arı, A., 2008. Eskişehir Atmosferindeki Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Derişimlerinin ve Kaynaklarının Belirlenmesi. Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir
- [23] Manoli, E., Samara, C., Konstantinou, I., Albanis, T., “Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the bulk precipitation and surface waters of Northern Greece”, *Chemosphere*, vol. 41, pp. 1845-1855, 2000.
- [24] USEPA, 1997. Deposition of Air Pollutants to the Great Waters, Second Report to Congress, EPA-453/R-97-011. US Environmental Protection Agency.
- [25] Ollivon, D., Blanchoud, H., Motelay M.A., Garban, B., “Atmospheric deposition of PAHs to an urban site, Paris, France”, *Atmospheric Environment*, vol. 36, pp. 2891-2900, 2002.
- [26] Fuoco, R., Giannarelli S., Onor, M., Ghimentì, S., Abete, C., Termine, M., Francesconi, S., “A snow/firn four-century record of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) at Talos Dome (Antarctica)”, *Microchemical Journal*, vol. 105, pp. 133-141, 2012.
- [27] Obrist, D., Zielinska, B., Perlinger J.A., “Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and oxygenated PAHs (OPAHs) in organic and mineral soil horizons from four U.S. remote forests”, *Chemosphere*, vol. 134, pp. 98-105, 2015.
- [28] Orhan M. C., “Erzurum Kent Merkezinde Ana Arter Yol Kenarlarında Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların (PAH'ların) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, Türkiye, 2016.
- [29] Paloluoğlu, C., “Erzurum’da Çeşitli Örnekleme Yöntemleri Kullanarak Farklı Ortamlardaki Poliklorlu Bifenillerin (Pcb'lerin) Konsantrasyonlarının Belirlenmesi”, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, Türkiye, 2016.
- [30] Vallack, H. M., “A Field evaluation of frisbee - Type dust deposition cauge”, *Atmospheric Environment*, vol. 29, pp. 1465-1469, 1995.
- [31] Goosens, D., and Offer, Z.Y., “Wind tunnel and field calibration of six aeolian dust samplers”, *Atmospheric Environment*, vol. 34, pp. 1043-1057, 2000.
- [32] Lin, J. M., Fang, G. C., Holsen, T. M., and Noll, K. E., “A comparison of dry deposition modeled from size distribution data and measured with a smooth surface for total particle mass, lead, and calcium in Chicago”, *Atmospheric Environment*, vol. 27A, pp. 1131-1138, 1993.
- [33] Taşdemir, Y., ve Payan F., “Atmosferik çökeltme örneklerinin toplanması”, *Türkiye’ de Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu*, cilt.1., pp. 552-560, 1999.
- [34] Yi, S. M., Holsen, T. M., and Noll K. E., “Comparison of dry deposition predicted from models and measured with a Water Surface Sampler”, *Environ. Sci. Technol*, vol. 31, pp. 272-278, 1997.
- [35] Paloluoğlu, C., Bayraktar, H*, Turalioğlu, F. S., and Bayraktar, M., “Investigation Of Dry Deposition Flux Of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons From Traffic Sources Using A Surrogate Snow Surface Sampler”, *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 24 (5), pp. 1725-1734, 2015.
- [36] Kılıç, E., “Bayburt İli Hava Kalitesinin Değerlendirilmesi”, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Erzurum, Türkiye, 2008.