T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI UÇUCU VE YARI UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ATMOSFERİK VE BİYOKÜTLE ÖRNEKLEME İLE LC-MS ANALİZLERİ

TAYFUN MİMİROĞLU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Kenan SEZER

EDİRNE-2019

Tayfun MİMİROĞLU'nun hazırladığı "ENDÜSTRİYEL KAYNAKLI UÇUCU VE YARI UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN ATMOSFERİK VE BİYOKÜTLE ÖRNEKLEME İLE LC-MS ANALİZLERİ" başlıklı bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	İmza
Prof. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ	
Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN	
Dr. Öğr. Üyesi Kenan SEZER	

Tez Savunma Tarihi: 10 / 07 /2019

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

İmza

Dr. Öğr. Üyesi Kenan SEZER
Tez Danışmanı

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında, tüm verilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini, kullanılan verilerde tahrifat yapılmadığını, tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını, kullanılan tüm literatür bilgilerinin bilimsel normlara uygun bir şekilde kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını ve bu tezin tamamı ya da herhangi bir bölümünün daha önceden Trakya Üniversitesi ya da farklı bir üniversitede tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

10 / 07 / 2019

TAYFUN MİMİROĞLU

Yüksek Lisans Tezi

Endüstriyel Kaynaklı Uçucu ve Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Atmosferik ve Biyokütle Örnekleme İle LC-MS Analizleri

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Çalışmamız Trakya bölgesinde endüstriyel faaliyetlerden kayanaklanan uçucu ve yarı uçucu atmosferik kirleticilerin tayinine yönelik yapılan ilk çalışma özelliğini taşımaktadır. Endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu Çerkezköy ve Çorlu ilçeleri ve etrafındaki sanayi bölgelerinde gerçekleştirilen bu çalışmanın amacı, atmosfere salınan VOC ve SVOC'lerin varlıkları ile miktarlarını tespit etmektir. Bu amaç doğrultusunda Ocak-Haziran 2019 tarihleri arasında, aylık periyotlarla, belirlenen 5 farklı istasyonda, seçilen 11 adet ftalat bileşiği ve Bisfenol A'yı içeren toplam 12 bileşik için atmosferik hava ve liken bazlı biyokütle örneklemesi gerçekleştirildi. Yapılan atmosferik hava analizlerinde 5. İstasyon hariç en yüksek ortalama konsantrasyon değerleri ftalat bileşiklerinden Bis(2-etilhekzil) ftalat için 170,7232 μg/m^3 – 20,3003 μg/m^3 aralığında tespit edilirken Bisfenol A bileşiği için 18,6798 μg/m^3 – 0,1335 μg/m^3 değerleri tespit edilmiştir. Liken bazlı biyokütle örneklemede atmosferik hava analiz sonuçlarıyla korelasyon gösteren sonuçlar elde edilmiştir. Biyokütle örnekleme analizlerinde Bis(2-etilhekzil) için 354,6656 μg/kg – 207,2777 μg/kg değerleri elde edilmiştir. Biyokütle örneklemede Bisfenol A bileşiği için yapılan analiz sonuçlarına göre 69,0997 μg/kg – 4,1440 μg/kg değerleri tespit edilmiştir.

Yıl : 2019

Sayfa Sayısı : 135

Anahtar Kelimeler : Ftalat, Bisfenol A, Hava örnekleme, Biyokütle örnekleme, LC-MS

Master Thesis

LC-MS Analysis of Industrial Originated Volatile and Semi Volatile Organic Compounds by Atmospheric and Biomass Sampling

Trakya University Institute of Natural Sciences

Chemistry Department

ABSTRACT

This study is the first study conducted for determination of volatile and semi-volatile atmospheric pollutants in the Trakya region. The purpose of this study is to determine the presence and amount of VOCs and released into the atmosphere. For this purpose, atmospheric air and lichen based biomass sampling was carried out for a total 12 compounds containing 11 phtalates and Bisphenol A at selected 5 different sampling stations on a monthly basis between January and June 2019 dates. According to results in the atmospheric analyzes, the highest average concentration were determined for Bis(2-ethylhexyl) phthalate at 170,7232 μg/m^3 – 20,3003 μg/m^3 levels except 5th sampling station while 18,6798 μg/m^3 – 0,1335 μg/m^3 concentration were obtained for Bisphenol A analyte. Biosampling analysis results were highly correlated with atmospheric air sampling results. Bis(2-ethylhexyl) phthalate was determined within concentration range of 354,6656 μg/kg – 207,2777 μg/kg. According to the analysis conducted for Bisphenol A compound, average values of 69,0997 μg/kg – 4,1440 μg/kg were obtained respectively

Year : 2019

Number of Pages : 135

Keywords : Phthalate, Bisphenol A, Air sampling, Biomass sampling, LC-MS

TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana yol gösterici olan, çalışmalarımın her aşamasında beni yönlendiren değerli danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Kenan SEZER'e (T.Ü. Fen Fakültesi, Kimya Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarım sırasında bana çalışma ortamı ve imkanı sağlayan, Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi Müdür Yardımcısı Dr. Öğr. Üyesi Ufuk BAĞCI'ya (T.Ü. Mühendislik Fakültesi, Gıda Mühendisliği Bölümü) teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımda bana yardımlarını esirgemeyen Öğr. Gör. Dr. Saffet ÇELİK'e (T.Ü. Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi), Yüksek Kimyager Tuğba TUNCELİ'ye (T.Ü. Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi), Yüksek Mühendis N. Pelin TÜRKER'e (T.Ü. Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi) teşekkürlerimi sunarım.

TÜBAP 2018/343 numaralı proje ile yüksek lisans tez çalışmamı maddi olarak destekleyen Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca benden desteğini esirgemeyen eşim Öğr. Gör. Dr. Pınar ALTINOLUK MİMİROĞLU'na (T.Ü. Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi) teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET iv

ABSTRACT v

TEŞEKKÜR vi

İÇİNDEKİLER vii

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ x

ÇİZELGELER DİZİNİ xii

ŞEKİLLER DİZİNİ xiv

BÖLÜM 1 1

GİRİŞ VE AMAÇ 1

BÖLÜM 2 3

GENEL BİLGİLER 3

2.1. Uçucu Organik Bileşikler (VOC) ve Kaynakları 3
2.2. SVOC'ler ve Kaynakları 5
2.3. PAH 7
2.4. Ftalatlar 10
2.5. PCB 12
2.6. Bisfenol A 15
2.7. Biyolojik İzleme 18
2.8. Likenlerin Genel Özellikleri 19
2.9. VOC Ve SVOC'lerin Tespit Edilmesinin Önemi 20
2.10. VOC ve SVOC'lerin Örneklenmesi 21
2.10.1. Axial Pasif Örnekleyiciler 23
2.10.2. Radial (Yarıçapsal) Pasif Örnekleyiciler 24
2.10.3. SPME Tekniği (Katı Faz Mikro Ekstraksiyon) 25

2.11. Membran 25
2.12. Solvent Ekstraksiyonu 26
2.13. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS) 27
2.13.1. Gaz Kromatografisi 27
2.13.1.1. Enjeksiyon Bloğu 29
2.13.1.2. Kolon 29
2.13.1.3. Kolon Fırını 31
2.13.1.4. GC Dedektörleri 31
2.13.2. Kütle Spektrometresi (MS) 32
2.13.2.1. Numune Giriş Sistemi 33
2.13.2.2. Yüksek Vakum Sistemi 34
2.13.2.3. İyon Kaynağı 34
2.13.2.4. Kütle Analizörü 36
2.13.2.5. Elektron Çoğaltıcı Dedektör 37
2.14. Sıvı Kromatografisi Tandem Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS) 37
2.14.1. Sıvı Kromatografisi (LC) 38
2.14.1.1. Enjeksiyon Ünitesi 39
2.14.1.2. Pompa Ünitesi 39
2.14.1.3. Kromatografik Kolon 40
2.14.2. Tandem Kütle Spektrometresi (MS/MS) 42
2.14.2.1. İyon Kaynağı 42
2.14.2.2. Kütle Analizörü 45
2.14.2.3. Vakum Pompası 45
2.14.2.4. Dedektör 46
BÖLÜM 3 47
KAYNAK ARAŞTIRMASI 47
BÖLÜM 4 60
MATERYAL VE METOT 60
4.1. LC-MS/MS ile Ftalat Tayini 62
4.1.1. Standart Hazırlığı 63
4.1.2. İyon Geçişleri 63
4.1.3. Sorbent Seçimi 66
4.1.3.1. Aktif Karbon Sorbenti Kullanılarak Ftalatların Tespit Yöntemi 66
4.1.3.2. XAD-2 Sorbenti Kullanılarak Ftalatların Tespit Yöntemi 68
4.1.3.3. HLB Sorbenti Kullanılarak Ftalatların Tespit Yöntemi 69
4.2. Likenlerde Ftalatların Tespit Yöntemi 70

4.2.1. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması 70
4.3. LC-MS/MS ile Bisfenol A Tayini 71
4.3.1. Standart Hazırlığı 71
4.3.2. İyon Geçişleri 71
4.4. Tespit Limiti (LOD) ve Tayin Limiti (LOQ) 74
4.5. İstatistiksel Analizler 74
BÖLÜM 5 75
SONUÇLAR 75
BÖLÜM 6 99
TARTIŞMA 99
KAYNAKLAR 107
ÖZGEÇMİŞ 121

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

%	Yüzde
°C	Santigrat Derece
µg	Mikrogram
µL	Mikrolitre
APCI	Atmosferik basınçlı kimyasal iyonlaştırma
BBzP	Benzil bütil ftalat
CI	Kimyasal İyonlaştırma
DDT	Diklorodifenil Trikloroetan
DEHP	Di (2-etilhekzil) ftalat, bis (2-etilhekzil) ftalat
DEP	Dietil ftalat
DIBP	Di-izobütil ftalat
DIDP	Di-izodesil ftalat
DINP	Di-izononil ftalat
dk	Dakika
DMP	Dimetil ftalat
DnBP	Di-n-bütil ftalat
DPHP	Di (2-propilheptil) ftalat
EI	Elektron Impact
ESI	Elektrosprey İyonlaştırma
FAB	Hızlı Atom Bombardımanı
FD	Alan Desorpsiyonu
FI	Alan İyonlaştırma
GC-MS	Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
kg	Kilogram
L	Litre
LC	Sıvı Kromatografisi
LC-MS/MS	Sıvı Kromatografisi Tandem Kütle Spektrometresi

LOD	Tespit Limiti
LOQ	Tayin Limiti
MALDİ	Matriks Yardımlı İyonlaştırma
MIMS	Membran Giriş Kütle Spektrometrisi
mm	Milimetre
m^3	Metreküp
MRM	Çoklu Reaksiyon İzleme
MS/MS	Tandem Kütle Spektrometresi
NOx	Azot Oksitler
PAH	Poliaromatik Hidrokarbonlar
PCB	Poliklorlu Bifenil
PCDD	Poliklorlu dibenzo-p-dioksin
PCDF	Dibenzofuran
PD	Palazma Desorpsiyonu
ppb	Milyarda Bir
ppm	Milyonda Bir
S/N	Sinyal/Gürültü
SIM	Seçilmiş İyon İzleme
SIMS	İkincil İyon Kütle Spektrometri
SPME	Katı Faz Mikro Ekstraksiyon
SRM	Tekli Reaksiyon İzleme
SVOC	Yarı Uçucu Organik Bileşikler
TD	Termal Desorpsiyon
TS	Termosprey İyonlaştırma
TÜTAGEM	Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Geliştirme Merkezi
US–EPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi
VOC	Uçucu Organik Bileşikler
VVOC	Çok Uçucu Organik Bileşikler

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Kirletici Organik Bileşiklerin Kaynama Noktaları 3
Çizelge 2.2. Yaygın Olarak Gözlenen VOC'ler 4
Çizelge 2.3. Öncelikli Kirletici Olarak Değerlendirilen 16 PAH Bileşiği 9
Çizelge 2.4. Dolgulu ve Kapiler Kolonlarda Kullanılan Durgun Fazlar 30
Çizelge 2.5. Kütle Spektrometrelerinde İyon Kaynakları 35
Çizelge 4.1. Ftalat Optimizasyon Çalışmaları MS/MS Parametreleri 64
Çizelge 4.2. Ftalat Optimizasyon Çalışmaları Source Parametreleri 65
Çizelge 4.3. Ftalat Optimizasyon Çalışmaları LC Parametreleri 65
Çizelge 4.4. Bisfenol A Optimizasyon Çalışmaları MS/MS Parametreleri 72
Çizelge 4.5. Bisfenol A Optimizasyon Çalışmaları Source Parametreleri 72
Çizelge 4.6. Bisfenol A Optimizasyon Çalışmaları LC Parametreleri 73
Çizelge 5.1. Aktif Karbon Sorbenti İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması 76
Çizelge 5.2. XAD-2 Sorbenti İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması 77
Çizelge 5.3. HLB Sorbenti İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması 78
Çizelge 5.4. Liken İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması 79
Çizelge 5.5. Bisfenol A – Geri Kazanım Çalışması 80
Çizelge 5.6. LOD ve LOQ Değerleri 81
Çizelge 5.7.a. 1. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri 83
Çizelge 5.7.b. 1. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri. 83
Çizelge 5.8.a. 2. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri 86
Çizelge 5.8.b. 2. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri. 86
Çizelge 5.9.a. 3. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri 89
Çizelge 5.9.b. 3. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri. 89
Çizelge 5.10.a. 4. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri 91
Çizelge 5.10.b. 4. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri 91
Çizelge 5.11.a. 5. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri 93

Çizelge 5.11.b. 5. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri 93
Çizelge 5.12. Çevresel Değişkenlerin İstasyonlara Ve Aylara Göre Değişimleri..... 94
Çizelge 5.13. Aktif Örnekleme Verileri İle İstasyonlara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-.... 95
Tukey Testi..... 95
Çizelge 5.14. Aktif Örnekleme Verileri İle Aylara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-Tukey.. 95
Testi..... 95
Çizelge 5.15. Pasif Örnekleme Verileri İle İstasyonlara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-.... 96
Tukey Testi..... 96
Çizelge 5.16. Pasif Örnekleme Verileri İle Aylara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-Tukey .. 96
Testi..... 96

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Likenlerin Morfolojisi 19
Şekil 2.2. Sorbent Tüp 24
Şekil 2.3. Sıvı Kromatografisi 38
Şekil 2.4. Kromatografik Kolon 40
Şekil 2.5. ESI'da Moleküllerin İyonlaşması 43
Şekil 2.6. APCI'da Moleküllerin İyonlaşması 44
Şekil 4.1. HLB Sorbenti İle Doldurulmuş TD Örnekleme Tüpü 61
Şekil 4.2. Analiz Öncesi Hazırlık İşlemlerinde Kullanılan Etüv, TÜTAGEM 62
Şekil 4.3. Analiz Sırasında Kullanılan Hassas Terazi, TÜTAGEM 63
Şekil 4.4. LC-MS/MS, Agilent Technologies 6460 Triple Quadrupole, TÜTAGEM 64
Şekil 4.5. Analiz Sırasında Kullanılan Çalkalayıcı, TÜTAGEM 66
Şekil 4.6. Analiz Sırasında Kullanılan Ultrasonik Banyo, TÜTAGEM 67
Şekil 4.7. Analiz Sırasında Kullanılan Zenginleştirme Cihazı, TÜTAGEM 68
Şekil 5.1. Aktif Örnekleme Verileri İle Gerçekleştirilen Bray Curtis Benzerlik Dendogramı 97
Şekil 5.2. Pasif Örnekleme Verileri İle Gerçekleştirilen Bray Curtis Benzerlik Dendogramı. 98

BÖLÜM 1

GİRİŞ VE AMAÇ

Hava kirliliği, kısaca havanın doğal bileşiminin bozulması ve bu bileşim içerisinde yeni bileşiklerin yer alması olarak tanımlanmaktadır. Doğal sayılabilecek kuru havanın bileşenlerini %78 azot, %21 oksijen ve %1 diğer gazlar oluşturmaktadır (Müezzinoğlu, 2000). Çeşitli kirleticiler ile havanın bileşiminin normal seviyelerden değişkenlik göstermesi hava kirlenmesi olarak kabul edilmektedir.

Atmosferde duman, toz, koku, gaz ve saf olmayan su buharı şeklinde bulunan kirleticiler, insanların ve diğer canlıların sağlığını olumsuz şekilde etkiler. Hava kalitesinin kötüleşmesinin en büyük nedenleri kentsel nüfus artışına bağlı olarak, konutların ısıtılması için kullanılan kalitesiz yakıtlar ve motorlu taşıtların egzozlarından doğaya salınan antropojenik kaynaklı hava kirleticilerdir. Bununla birlikte endüstri kuruluşların bacalarından doğaya salınan kirleticilerde dış hava kalitesinin olumsuz etkilenmesine neden olmaktadır. Ayrıca orman yangınları, doğal bitki örtüsünün bozulması, toz fırtınaları ve volkanik patlamalar da havanın kirlenmesine neden olan doğal kaynaklardır.

Uçucu organik bileşikler (VOC) ve yarı uçucu organik bileşikler (SVOC), hava kirliğine neden olan organik kirleticilerdir. Canlılar, atmosferde bulunan VOC ve SVOC'leri solumak suretiyle veya bu organik kirleticilerden yapılmış ürünlere temas etmeleri nedeniyle maruz kalırlar. Yapılan çalışmalar VOC ve SVOC'lerin toksik özelliğe sahip olduğunu ve insan sağlığını ciddi şekilde etkilediğini göstermektedir. Bu nedenle son yıllarda bu organik bileşikler üzerinde yapılan çalışmalar önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, Trakya Bölgesi'nde yer alan Çerkezköy ve Çorlu ilçelerinde endüstriyel faaliyetlerin yoğun olduğu alanlarda, atmosferik ve biyokütle örneklemeri ile VOC ve SVOC'lerin varlıkları ve konsantrasyonları kromatografik yöntemlerle belirlenmeye çalışıldı. Bu amaçla, seçilen örnekleme istasyonlarında ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerinin atmosferdeki ve likenlerdeki varlıkları araştırıldı. Belirlenen örnekleme noktarında, sabit akış hızına sahip pompa vasıtasıyla atmosferden aktif örnekleme yapılarak bu organik bileşiklerin kısa süreli kirletici profilleri araştırıldı. Ayrıca belirlenen istasyonlarda, ağaç gövdesinden likenlerin toplanması suretiyle biyokütle örneklemesi yapıldı. Böylece, bu organik kirleticilerin uzun dönemli salınım profilleri belirlenmeye çalışıldı.

Yapmış olduğumuz çalışma, bölgede ilk kez gerçekleştirilmiş olması nedeniyle özgün değer taşımakta olup, gelecekte yapılacak daha geniş kapsamlı çalışmaların da temelini oluşturacaktır.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Uçucu Organik Bileşikler (VOC) ve Kaynakları

Organik bileşikler yapısında en az bir karbon ve hidrojen atomu ihtiva eden kimyasal bileşiklerdir. İşte bu organik bileşiklerde uçucu özelliklerine bağlı olarak çok uçucu organik bileşikler (VVOC), VOC, SVOC ve partikül madde ile ilişkili organik bileşikler olmak üzere 4 temel gruba ayrılmaktadır (Çizelge 2.1.), (Acar, 2017). Wadden ve Scheff (1983) ise organik bileşikleri yapısına göre aromatikler, alifatikler, klorlu hidrokarbonlar, ketonlar ve aldehitler olacak şekilde 5 ana gruba ayırmaktadır.

Çizelge 2.1. Kirletici Organik Bileşiklerin Kaynama Noktaları

Grup	**Kaynama Noktası (°C)**
VVOC-Çok Uçucu Organik Bileşikler	< 0'dan 50-100
VOC-Uçucu Organik Bileşikler	50-100'dan 240-260
SVOC-Yarı Uçucu Organik Bileşikler	240-260'dan 380-400
Partikül Madde İle İlişkili Organik Bileşikler	> 380

VOC'ler kaynama sıcaklığı 260°C'ye kadar olan hava kirliliğine neden olan alifatik veya aromatik yapıda olan hidrokarbonlardır. En yaygın gözlenen VOC'ler metilklorür, tetrakloroetan, metan, etan, çeşitli klorohidrokarbonlar ve perflorokarbonlardır (Çizelge 2.2.), (Khan ve Ghoshal, 2000).

Çizelge 2.2. Yaygın Olarak Gözlenen VOC'ler

Seri No	Uçucu Organik Bileşikler	Seri No	Uçucu Organik Bileşikler
1.	Asetaldehit	9.	Hekzan
2.	Aseton	10.	İzopropil alkol
3.	Benzen	11.	Metil etil keton
4.	Karbon tetraklorür	12.	Metil klorür
5.	Etil asetat	13.	Monometil eter
6.	Etilen glikol	14.	Naftalin
7.	Formaldehit	15.	Toluen
8.	Heptan	16.	Ksilen

VOC'ler hem iç ortam hemde dış ortam hava sahasında bulunabilen organik bileşiklerdir. VOC'lerin iç hava sahasında bulunmasının başlıca nedenleri, dekorasyon işlemlerinin ve endüstriyel çözücülerin iç ortamda kullanımları, havalandırma ekipmanları, boyalar, sigara dumanı, temizlik ürünleri ve plastik yapıların güneş ışığına maruz kalmasıdır.

Dış ortamda bulunan VOC'ler antropojenik ve biyojenik olmak üzere 2 kaynaktan meydana gelir. Dış ortam hava sahasında bulunan VOC'lerin antropojenik kaynakları; fosil yakıt kullanımı ve üretimi, motorlu araçların emisyonları, endüstrilerdeki kaplama faaliyetlerinde kullanılan boyalar, yapıştırıcılar gibi çözücülerin ve benzinin buharlaşması, petrol rafinasyonu, petrol ve türevlerinin taşınması, depolanması ve dağıtılması, atık yakma tesislerindeki yanma ve çöp yığınları, organik çürüme olarak sıralanabilir. Doğal kaynaklar (biyojenik kaynaklar) ise çok yıllık bitkiler, hayvanlar, jeolojik rezervler, okyanuslar, toprak ve bataklıklardaki anaerobik

proseslerdir. Ancak, biyojenik kaynaklı VOC'ler, antropojenik VOC emisyonlarına kıyasla oldukça azdır (Wang vd., 2012).

Kentsel ortamlarda metan dışı hidrokarbonların kaynağını çoğunlukla benzin dağıtımı, akaryakıtların buharlaşması ve otomobil egzozu emisyonları oluşturmaktadır. Alkenler ve alkinler, yanmış olan akaryakıttan kaynaklanan NMHC'ler iken, C5-C8 doymuş NMHC'leri genellikle yanmamış akaryakıtların emisyonları ile ilişkilidir. Alkanlar, benzin buharlaşmasından, sıvılaştırılmış petrol gazı sızıntısından ve doğal gaz sızıntısından yayılır. NMHC'lerin önemli bir kısmını oluşturan aromatik hidrokarbonlar ise dış hava sahasına, yakıtın yanması ve yakıtlardaki çözücülerin buharlaşması ile yayılır (Barletta vd., 2005).

2.2. SVOC'ler ve Kaynakları

SVOC'lerin molekül ağırlıkları VOC'lerden daha fazladır ve SVOC'ler, VOC'ler kadar uçucu değildir. Bir bileşiğin kaynama noktası nekadar düşükse okadar uçucudur. Dolayısıyla, daha az uçucu olan SVOC'ler, daha yüksek bir kaynama noktasına (240-260 °C ile 380-400 °C arasında) sahiptir (Xu ve Zhang, 2011). Bu yüksek kaynama noktalarına rağmen, plastik malzemelerde bulunan SVOC'ler ürünlerin yüzeylerinden kolaylıkla buharlaşabilirler çünkü yüzeylere bağlı değildirler.

Araştırmacılar, SVOC'nin doğadaki varlığını ve konsantrosyonunu tespit edebilmek için toprak, hava ve su örneklerini incelemektedirler. SVOC'lerin bu doğal matrislerde toplanma, konsantre olma ve kalıcı olma eğlimi nedeniyle, araştırmacılar bu matrisleri analiz ederek kirlenmenin çevre sağlığı üzerindeki olumsuz etkilerini gidermeye ve çevrenin daha fazla kirlenmesini engellemeye yardımcı olucak bilgileri edinmektedirler. Genellikle SVOC'ler için çevresel analizler; kirleticilerin çıkarılması, tanımlanması ve nicelenmesine odaklıdır.

İnsanlar havadaki parçacıklara adsorbe olan SVOC veya SVOC içeren havayı soluyarak ve SVOC kaplı yüzeylere temas ederek SVOC'lere maruz kalırlar. Özellikle bebekler SVOC içeren tozlara temas etmeleriyle ve yedikleri yiyecekler yoluyla SVOC'yi vücutlarına alırlar. Ayrıca havadaki SVOC'lerin doğrudan cilt üzerinden vücuda girebildiğide belirlenmiştir (Roberts vd., 2009). Yapılan araştırmalar insanların

deri yoluyla aldığı SVOC miktarının solunum yoluyla aldığından daha fazla olduğunu göstermiştir (Weschler ve Nazaroff, 2012). VOC'ler ve SVOC'ler arasındaki farklardan biride, VOC'ler havaya salındığında kolayca farkedilebilen keskin bir kokuya sahipken SVOC'lerin aroması yoktur ve havada askıda partiküllerin üzerinde durmaktadır.

Poliaromatik hidrokarbonlar (PAH) gibi, yanma sonucu ortaya çıkan SVOC'lerin insan sağlığı üzerindeki etkisi binlerce yıl devam eder. SVOC evlerde ve binalarda ayrıca böcek ilaçları ve bunlara maruz kalan insanların vücutlarında bulunur. Birçok SVOC'nin iç ortamda kalıcı olduğu belirlenmiştir.

Ayrıca, belediyelerin katı atıkları gidermek için yakması veya plastik ve türevi gibi maddelerin kontrolsüz yakılması sonucu poliklorlu dibenzo-p-dioksinler ve dibenzofuranlar gibi çeşitli SVOC'ler doğaya salınır. Bunlar son derece toksik kimyasallardır ve uzun yıllarca doğada bozulmadan kalabilirler (Cai, Mo, Wu, Katsoyiannis & Zeng, 2008).

Yapılan çalışmalarda, dioksinler ve pentaklorofenol gibi SVOC'lerin toksik olduğu belirlenmiştir. Bazı SVOC'lerin sağlık üzerine etkileri araştırılmış olup, alerjik semptomlara neden olduğu, üreme gelişimini olumsuz etkilediği, ftalatların semen kalitesini düşürdüğü, perflorooktansülfonat ve perflorooktanoat kirleticilerinin gebelik sürecini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Yapılan araştırmalarda çocuklardaki alerjik astımın ev tozundaki benzilbütilftalat seviyelerinin artışı ile ilişkili olduğu bulundu (Hsu vd., 2012). Ayrıca endokrin sistemi tahrip eden ve endokrin bozucu kimyasallar olarak adlandırılan bazı SVOC'ler, hormonları taklit ederek endokrin aktivitesini artırmakta veya azaltmaktadır.

Bitkilerde SVOC'lerin birikimi önemlidir. Çünkü bitkiler bu bileşiklerin karasal gıda zincirlerindeki en önemli aktörüdür, bitkiler SVOC'lerin atmosferden alınıp toprağa aktarılmasında önemli bir rol oynar. Süt, et ve diğer hayvansal gıdalarda, SVOC'nin görülmesinin en nönemli sebebi bitkilerde bulunan SVOC'lerdir. SVOC'lerin bitkilerde birikmesinin en önemli sebebi, SVOC'lerin fiziko kimyasal özellikleridir.

Bileşiğin özelliğine bağlı olarak, bitkilerde SVOC birikimi üç işlemden biriyle gerçekleşir; bitki örtüsü ve gaz fazı arasında denge ayrılması, bitki örtüsüne kinetik olarak sınırlı kuru gaz çökeltme ve partiküle bağlı çökeltme (Paterson, Mackay &

Gladman, 1991; Welsch-Pausch, McLachlan & Umlauf, 1995). Bu işlemlerden hangisinin etkili olduğunu bilmek önemlidir. Çünkü bu işlemlerin her biri farklı meteorolojik koşullar, kimyasal özellikler ve bitki karakteri tarafından kontrol edilir.

Kuru gaz halinde çökme, birçok SVOC'nin havadan bitkinin yapısına girmesindeki en çok karşılaşılan durumdur (Welsch-Pausch vd., 1995). Bu süreç, bu bileşiklerin atmosfer birikmesinden, orman topraklarına atılmasına, tarımsal gıda zincirlerine girmesine ve de oradan insanların bu bileşiklere maruz kalmasına kadar önemli bir rol oynar (Kömp ve McLachlan, 1997).

Kuru gaz halinde çökeltme, SVOC'nin gaz fazı ile bitki arasında bölünmesi, bu iki fazın, bir bitki/hava bölme katsayısı KPA ile tarif edilen bir dengeye doğru ilerlemesiyle anlaşılabilir.

SVOC'lerin bitkilerde birikmesine etki eden diğer bir faktörde bitkilerin özellikleridir. Buckley (1982), New York eyaletinde aynı bölgeden toplamış olduğu 18 farklı bitki türünün farklı konsantrasyonlarda PCB içerdiğini belirlemiştir.

Yarı uçucu bileşiklerin örnekleri arasında hidrokarbonlar, aldehitler, eterler, esterler, fenoller, organik asitler, ketonlar, aminler, amitler, nitroaromatikler, PCB'ler (Aroclors olarak da bilinir), PAH'lar, ftalat esterler, nitrozaminler, haloeterler ve trihalometanlar bulunur.

2.3. PAH

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar hidrofobik karakterli olup iki ya da daha fazla benzen halkasına sahip organik bileşiklerdir (Li vd., 2006). PAH'lar fosil yakıtların, doğal ve antropojenik kaynaklardan elde edilen diğer organik maddelerin, yanma ve piroliz ürünleridir. PAH'lar antropojenik ve biyojenik kaynakların etkisiyle doğayı kirletirler. PAH'ların biyojenik kaynakları orman yangınları veya volkanik patlamalarken, antropojenik kaynakları ise endüstriyel kaynaklar, sigara dumanı ve motorlu taşıtlardır.

Endüstriyel ve kentsel ortamlarda, PAH'lar neredeyse tamamen antropojenik kaynaklıdır (Jones, Grimmer, Jacob & Johnston, 1989). Endüstriyel kaynaklar, çimento

fabrikaları, çöp yakma, petrol rafinerileri, asfalt üretimi ve demir çelik üretiminden kaynaklanmaktadır (Baek vd., 1991).

PAH'ların ev ortamında bulunmasının başlıca sebepleri; odun dumanı, sebze, meyve, sigara dumanı, et ve kirlenmiş inek sütüdür. Kirlenmiş su, toprak ve havada yetişen ürünler de PAH içerir. Et veya diğer yiyecekleri ızgarada pişirmekte, yiyeceklerdeki PAH miktarının artmasına neden olur (US Department of Health and Human Services, 1995).

PAH'lar atmosferde hem partikül hem de buhar fazda bulunabilir (Bidleman, Billings & Foreman, 1986). Yüksek molekül ağırlığına sahip PAH'lar atmosferde parçacıklar halinde bulunurken; daha düşük molekül ağırlığına sahip PAH'lar buhar fazında konsantre olma eğilimindedir. Havada bulunan aerosollerdeki PAH'ların çeşitleri, miktarı, dağılımı ve potansiyel kaynaklarının belirlenmesi hava kirliliğinin etkin bir şekilde kontrol edilebilmesi için oldukça önemlidir.

PAH'lar toprakta, suda, havada ve gıda ürünlerinde bulunur. Toprak, karasal ortamdaki SVOC'lerin ana çevre rezervuarıdır. Doğada bulunan poliklorlanmışbifeniller (PCB) ve PAH' ların büyük çoğunluğu (> %90) toprakta bulunmaktadır (Harrad vd., 1994). PAH'lar doğada toprağa karışmış halde bulunabilirler ancak PAH'ların eski toprak yığınlarında tanımlanması oldukça zordur. Çünkü PAH'lar toprağın organik maddesine tutunma ve kuvvetli yapışma eğilimi gösterir buda eski toprak yığınlarında tespit edilen PAH miktarının azalmasına neden olur (Kottler ve Alexander, 2001).

Doğada çok yüksek sayıda PAH bileşiği bulunmaktadır. Ancak Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Birimi (United States Environmental Protection Agency, US–EPA) canlıların maruz kalma ihtimali en fazla olan ve haklarında bilgiye daha fazla sahip olunan 16 tanesini öncelikli kirleticiler arasına koymuştur (Çizelge 2.3.).

Çizelge 2.3. Öncelikli Kirletici Olarak Değerlendirilen 16 PAH Bileşiği

BİLEŞİKLER	
Naftalin (Np)	Asenaftelen (Anp)
Asenaften (Ane)	Floren (Flr)
Fenantren (Phe)	Antrasen (An)
Floranten (Flu)	Piren (Py)
Benzo[a]antrasen (BaA)	Krisen (Chr)
Benzo[b]floranten (BbF)	Benzo[k]floranten (BkF)
Benzo[a]piren (BaP)	Dibenzo[a,h]antrasen (DahA)
indenol[1,2,3-cd]piren (IcdP)	Benzo[g,h,i]perilen (BghiPy)

İnsanlar kirlenmiş havayı soluduklarında havada buhar fazında veya parçacıklar halinde bulunan PAH'ları vücutlarına sokmuş olurlar. Bunun haricinde PAH'lar insan vücuduna PAH içeren ürünlere temas edilmesiyle, yiyecek ve içecekler ile girebilir.

PAH'lar yağ içeren bütün vücut dokularına girebildiği gibi daha çok böbrek, yağ ve karaciğerde depolanmaktadır. Az miktarda yumurtalık ve dalaktada depolanmaktadır (US Department of Health and Human Services, 1995).

İnsan vücudu PAH'ları elimine etmek için yükseltger ve suda çözünür hale getirir. Bu metabolizma sonucu yüksek verimli diol-epoksi türevleri oluşur ve bu türevlerde DNA ile kimyasal tepkimeye girmesi sonucunda kansere neden olur (Naegeli ve Geacintov, 2005). PAH'lar arasında kansere sebep olan en önemli bileşik Benzo[a]piren'dir. Bu bileşik sigara içen insanlarda DNA mutasyonuna sebep olmaktadır (Chen ve Liao, 2006). Farelerin yaşamlarının ilk 15 gününde deri altlarına ve karın zarlarına PAH'lar enjekte edildiğinde altı aylık süre zarfında karaciğer ve akciğer kanserinin geliştiği belirlenmiştir (Platt vd., 1990).

Kanserojen ve toksik etkiye sahip PAH'ların analizleri gaz kromatografi (GC), elektrokinetik kromatografi ve yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) gibi yüksek duyarlılığa sahip cihazlarla yapılabilir.

2.4. Ftalatlar

Ftalatlar plastiklerin ve pvc ürünlerinin sertliğini azaltmak ve esneklik kazandırmak için kullanılan kimyasallardır. Ftalatlar, ftalik asitin alkollerle reaksiyonu sonucunda oluşan ve benzen halkasına iki fonksiyonel grubun bağlı olduğu diester formundaki maddelerdir (Autian, 1973).

Bu ftalatlar alkil yan zincirlerinin uzunluğuna göre kısa ve uzun zincirli ftalatlar olmak üzere ikiye ayrılırlar. Alkil yan zincirleri uzun olan ftalatlar genellikle polivinil klorür (PVC) üretiminde kullanılır. Di-izononil ftalat (DINP), di (2-propilheptil) ftalat (DPHP), di (2-etilhekzil) ftalat (DEHP) ve di-izodesil ftalat (DIDP) bu ftalat sınıfına örnek olarak gösterilebilir. Alkil yan zincirleri kısa olan ftalatlara; benzil bütil ftalat (BBzP), dimetil ftalat (DMP),di-izobütil ftalat (DIBP), dietil ftalat (DEP) ve di-n-bütil ftalat (DnBP) örnek gösterilebilir (Guo, Wu & Kannan, 2011).

Temel olarak polimer endüstrisinde kullanılan ftalatların kullanım alanları oldukça geniştir ve hayatımızın her alanında karşımıza çıkan kimyasal maddelerdir. Ftalatlar polimer endüstrinin dışında ev eşyaları, ilaç, gıda takviyeleri, yağlar, temizlik malzemeleri, oyun hamurları, gıda ambalajları, medikal cihazlar, böcek ilaçları ve giysiler gibi çeşitli ürünlerin yapımında kullanılmaktadır (Graham, 1973).

Esnek plastiklerin yapısında en çok kullanılan ftalat DEHP'dir. DEHP plastiklerin yapısında %1 ile %40 arasında değişen oranda bulunabilir. Bunun haricinde ayakkabı, gıda ambalajları, yağmurluk, medikal malzemeler, oyuncaklar, kauçuk, döşeme ve kablo gibi birçok ürünün yapısında DEHP bulunabilir. Uzun zincirli ftalatlar ayrıca kağıt ve mukavva imalatında, endüstriyel yağlarda ve sıvı detarjanlarda kullanılmaktadır. Kısa zincirli ftalatlar ise boyalar, parfümler, makyaj malzemeleri, yapıştırıcılar ve sabunların yapısında bulunur.

İnsanların ftalatlara maruz kalmasındaki en önemli sebep gıdaların üretimi, işlenmesi ve paketlenmesi sırasında kontamine olmasıdır. Ftalat içeren yiyecek ve içecek kaplarının mikrodalgada ısıtılması veya farklı bir ısıl işleme maruz kalması sonucunda insanların maruz kaldığı ftalat miktarı artabilir. Diğer önemli sebepler ise kozmetik ürünler ve iç hava maruziyetidir (Koo ve Lee, 2004). Bunların yanında insanlar kan verme gibi tıbbi uygulamalar sırasında tıbbi cihazların etkisiyle ftalatlara maruz kalmaktadır (Calafat, Needham, Silva & Lambert, 2004). İnsanlar ftalatlara en

fazla iç ortamlarda maruz kalırlar. Bununda en önemli sebebi evlerdeki döşeme malzemleri ve PVC kapı ve pencerelerden kaynaklı ftalatlardır. İç ortamlarda yapılan çalışmalarda DEHP, DMP, BBzP, DIBP ve diizononil ftalat (DINP) tespit edildiği bildirilmiştir (Bamai vd., 2014). Çocukların plastikten yapılmış oyuncaklara temas etmesi ve bunları ağızlarına almaları ftalatlara maruziyeti artırmaktadır.

Geniş kullanım alanından dolayı ftalatlar karşımıza en çok çıkan kirleticiler arasında yer bulmuştur. Ftalarlar, insan sağlığını önemli derecede tehdit eden kirleticilerdir. Ftalatlar toksik etkilerinin yanı sıra önemli derecede kanserojen etkiye de sahiptir. Ftalatlar endokrin sistemini bozduğu gibi insan ve hayvanların üreme sisteminide olumsuz etkilemektedir (Matsumoto, Hirata-Koizumi & Ema, 2008). Düşük molekül ağırlığına sahip ftalatlar plastiklere fiziksel bağlarla bağlanırlar ve bunlarda plastiklerin yapısından kolayca ayrılabilirler işte bu nedenle düşük molekül ağırlığına sahip ftalatların insanların sağlığını etkileme ihtimali daha fazladır (Heudorf, Mersch-Sundermann & Angerer, 2007).

İnsanların DEHP ve metabolitlerine maruz kalması tiroit hormonlarını olumsuz etkilemektedir. Yapılan çalışmalarda T_4 seviyesinin düştüğü belirlenmiştir. Ayrıca yüksek seviyelerde DEHP ftalatına maruz kalınması sonucunda serbest T_4 ve total T_3 düşmekte; TSH düzeyi ise artmaktadır (Meeker ve Ferguson, 2011).

Kadınların ftalatlara maruz kalması sonucunda döllenme sorunu oluştuğu ve erken doğum riskinin arttığı belirlenmiştir. Gebelik döneminde ftalat maruziyeti sonucu fetüsün üreme sisteminde anormallikler ve nörolojik sisteminde bozukluklar gibi olumsuzluklara neden olabileceği rapor edilmiştir (Bajkin vd., 2014). Yapılan çalışmalar, gebelerde DEHP seviyesinin artması sonucunda gebeliğin olumsuz etkilendiği hatta düşük riskini artırdığını ortaya koymuştur (Bajkin vd., 2014). Avrupa Komisyonu kozmetiklerde, çocuk bakım ürünlerinde, oyuncaklarda ve yiyeceklerdeki belirli ftalatları (örneğin, DEHP, DBP ve BBzP) yasakladı [EU (European Union) 2004; EU (European Union) 2005; EU (European Union) 2007].

İlginç bir bulguda belirli bir ftalat türü incelendiğinde bu ftalat türüne maruz kalmanın, farklı sosyoekonomik gruplar arasında değişiklik göstermesidir; bu muhtemelen bu gruplar arasında kullanımı oldukça farklı olan bazı ürünlerin sonucudur (Kobrosly, Parlett, Stahlhut, Barrett & Swan, 2012).

Ftalat esterleri, kütle spektrometrisine birleştirilmiş GC veya LC ile belirlenir. GC-MS ftalatların belirlenmesinde kullanılan en yaygın tekniktir çünkü, bu teknik ftalatların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı tespitlerini kolaylaştırır (Aragón, Borrull & Marcé, 2013).

Ftalatların analiz edilebilmesi için çeşitli örnekleme yöntemleri rapor edilmiştir. Partiküler maddenin örneklenmesi farklı por çaplarına sahip ($PM_{2,5}$-PM_{10}) filtrelerden yüksek hacimde hava geçirilmesiyle yapılır. Örnekleme işleminden sonra bu filtreler organik çözücüler yardımıyla ultrasonik destekli ekstraksiyon, basınçlı sıvı ekstraksiyonu veya Soxhlet ekstraksiyonu kullanılarak ekstrakte edilebilir. Bunun haricinde bazı araştırmacılar ftalatları absorbe eden bu filtrelerin analizi için termal desorpsiyon (TD) tekniğinin kullanımını önermektedir. Ayrıca, dış hava örneklemesi ile ftalatların belirlenmesi havanın poliüretan köpüklerden (PUF), SPE kartuşlarından veya TD sorbent tüplerinden geçirilmesiyle de yapılabilir (Aragón vd., 2013). Laboratuvar ekipmanlarından kaynaklanan ftalatlar, örneklerimizin zenginleştirilmesi işleminde girişimde bulunarak sonuçlarımızın beklenenin üstünde çıkmasına neden olabilir; bu nedenle hava örneklerinde TD tekniği kullanımı daha avantajlıdır (Garcia-Jares, Regueiro, Barro, Dagnac & Llompart, 2009). Bu teknik organik çözücü içermediği için çevre dostudur, kullanımı kolay ve hızlıdır, yüksek desorpsiyon sağlar ve GC sistemiyle uyum içinde çalışır. Bu teknik VOC'lerin analizlerinde çok avantajlı olduğu gibi ftalatlar gibi SVOC'lerin analizinde de çok avantajlıdır; çünkü sıvı desorpsiyonuna dayanan diğer tekniklerden daha hassastır (Ras, Marcé & Borrull, 2010). Fakat TD uygulaması, çalışılan bileşiklerin buhar basınçlarının düşük olmaması veya termal stabiliteye sahip olmaması durumunda uygulanılamaz (Aragón vd., 2013).

2.5. PCB

Poliklorlu bifeniller (PCB'ler) ilk başlarda ticari amaçla kullanılmıştır ancak, yapılan çalışmalar sonucu çevre kirliliğine neden oldukları saptanmıştır, böylelikle kullanımlarına sınırlama getirilmiştir. Ancak, hala günümüzde önemli miktarda kullanılmaktadır.

PCB'ler yalıtım sıvıları, ısı taşıyıcıları ve soğutucu maddeler olarak 1970'lerde yasaklanmadan önce yaygın olarak kullanılan, klorlu aromatik hidrokarbonlar sınıfındadır. PCB'ler, toksik ve kalıcı özelliklerinden dolayı kalıcı organik kirleticiler sınıfında yer almaktadır (Liang vd.,2015). PCB'ler bifenil molekülünün klorlanması sonucu oluşan kompleks bileşiklerdir. PCB'ler suda çözünmeyen yağlarda çözünen apolar bileşiklerdir.

PCB'lerin yaklaşık 209 farklı çeşidi vardır. Bu çeşitliliğin nedeni bifenil halkasına bağlı klorların molekülün yapısında aldıkları pozisyondur. Bifenil halkasına bağlı olan klor sayısının miktarı arttıkça bileşiğin yıkıma karşı dirençliliği ve toksik özelliği artmaktadır (Cloete ve Celliers, 1999).

PCB'ler kararlı kimyasal yapıya sahip olmaları, basınca dayanıklı olmaları, yıkıma karşı dirençli olmaları, yüksek termal kararlılıkları ve toksik özelliklerinden dolayı oldukça geniş kullanım alanları vardır. PCB'ler çeşitli plastiklerde, mürekkep sanayisinde, boyalarda, ısı transfer ünitelerinde ve pestisitler gibi geniş bir alanda kullanılmaktadır (Lang, 1992).

Araştırmalara göre PCB, lindan ve diklorodifenil trikloroetan (DDT) en sık kullanılan biyositlere örnektir.1956'dan bu yana lindan ve DDT müzelerdeki sanat eserlerinin böcek istilalarından korunması için kullanılmıştır. Bu yüzden PCB'ler müzelerin iç havasında da bulunabilir ve analizleri insan sağlığı ve kültürel güvenlik için önemlidir. İç mekanlarda bulunan PCB kaynaklarından biride PCB karışımı içeren polimerik sızdırmazlık malzemeleridir (Mull, Horn & Jann, 2015).

PCB'ler oldukça kararlı bileşikler oldukları için doğada uzun yıllarca bozunmadan kalabilirler ve canlılarda toksik birikimine yol açarlar (Safe, 1994). Dünya Sağlık Örgütü PCB'lerin kansere yol açtığını açıklamıştır. Amerika'da 1974 yılında üretimi sonlandırılana kadar yaklaşık 8 milyon kilo PCB üretildi ve bunların çoğu çevreye atıldı. PCB gibi kalıcı organik kirleticiler sınıfında yer alan DDT doğrudan çevreye püskürtülür veya uygulanır. Bu tür kimyasallar uzun yıllarca bozulmadan doğada kalırlar ve besin zincirine konsantre olup düşük miktarlarda da olsa insanlara her alanda bulaşabilirler. Şuan da üretimi kısıtlanmış olsa bile insanlar uzun yıllar boyunca doğada bulunan bu bileşiklere maruz kalacaklar (Rogan vd., 1986).

Anne sütünde yağ oranı yaklaşık %3 kadardır ve bu bileşikler yağda çözündükleri için anne sütüyle bebeğe geçmektedir. Amerika Birleşik Devletleri'nde yapılan çalışmada anne sütünde PCB'ler, DDT ve bunun metabolitleri ve benzeri diğer kimyasallara rastlanmıştır (Jensen, 1983).

Poliklorlu dibenzo-p-dioksinler (PCDD'ler), dibenzofuranlar (PCDF'ler) ve bifeniller (PCB'ler) kalıcı kimyasallar grubunu oluşturur. Hidrofobik yapıları ve metabolizmaya karşı dirençleri nedeniyle bu kimyasallar, hayvanların ve insanların yağlı dokularında bulunurlar. PCDF'lerin, PCB'lerin ve PCDD'lerin kendileriyle türdeş olan 2,3,7,8-tetraklorodibenzo-p-dioksin (TCDD'nin) gibi toksik etkilere neden olduğu bilinir. Bu toksit etkiler arasında kanserojenlik, immünotoksisite, dermal toksisite ve endokrin fonksiyonları bozucu olumsuz etkiler bulunur. Ayrıca üreme ve gelişmeyi de olumsuz yönde etkilemektedirler (Van den Berg vd., 1998).

PCB ve diğer kalıcı organik kirleticilerin örneklenmesinde pasif örnekleme uygun bir yöntemdir. Çünkü bu örnekleme basit, ucuz, çok yönlüdür aynı zamanda çeşitli konumlardan örnek alınabilir. Pasif örnekleyiciler, PCB'lerde dahil olmak üzere kalıcı organik kirletilerin havadaki seviyelerinin belirlenmesi ve değerlerin kantitatif karşılaştırılması için uygundur. Bu yöntem sayesinde bu kirleticilerin saat, gün gibi kısa örneklemelerini yapmak mümkünken haftalar, aylar hatta yıllar boyunca uzun örneklemesini de yapmak mümkündür. PCB ve diğer kalıcı organik kirleticilerin pasif örneklemesinde poliüretan köpük (PUF), disk, yarı geçirgen membran cihazlar (SPMD'ler) ve XAD reçineleri kullanılabilir (Jaward, Farrar, Harner, Sweetman & Jones, 2004).

PCB'lerde dahil olmak üzere SVOC'lerin örneklenmesi, yüksek hacimli örnekleyiciler kullanılarak aktif örnekleme yöntemiyle, hem gaz fazın hem de partikül fazının toplanmasıyla yapılabilir. Partikül fazı bir filtre (kuvars veya cam lif) üzerinde tutulurken gaz fazı ise bir sorbent (PUF veya XAD) üzerinde tutulur. Birkaç m^3 havanın toplanmasından sonra filtre bir çözücü ile desorbe edilir; bunun için Soxhlet ekstraksiyonu, sonikasyon veya hızlandırılmış solvent ekstraksiyonu kullanılır (Lazarov vd., 2013).

Ardından ilgilenilen bileşik GC-MS veya HPLC ile analiz edilir. Ancak bu yöntemde yüksek buhar basıncına sahip bileşiklerde verim düşüktür. İç hava

örneklemesinde, aktif örneklemde kullanılan pompanın gürültüsü bir dezavantajdır. Dış mekanda ise örnekleme yaparken elektrikli güç kaynağına ihtiyaç duyulan yüksek hacimli örnekleme pompalarının kullanılmasını gerekmektedir.

2.6. Bisfenol A

Bisfenol A dünyada en fazla üretilen kimyasallardan biridir. Bisfenol A ilk olarak 1891 yılında sentezlenmiş olup, östrojenik etkileri 1930'lu yıllarda belirlenmiş olan endüstriyel bir kimyasaldır (Ayazgök ve Küçükkilinç, 2017). Dünya çapında üretilen Bisfenol A'nın % 70'i polikarbonat plastiklerin üretiminde kullanılırken, % 25'i epoksi reçinelerin üretiminde kullanılmaktadır (Tsai, 2006).

Bisfenol A su şişeleri, biberonlar, gözlük camları, DVD, CD, yiyecek saklama kapları ve şişe kapaklarında bulunur. Bisfenol A içeren epoksi reçineler ise sebzeler, süt tozu, bira, alkolsüz içecekler ve bunlar gibi yiyecek ve içecek kaplarının iç yüzeyinin kaplanmasında kullanılır (Garcia ve Losada, 2004). Döküm kalıplarında ve su borularının kaplanmasında da Bisfenol A içeren ürünler kullanılır. Bunun haricinde termal kağıtlarda ve karbonsuz kopya kağıtlarında renk geliştirici madde olarak Bisfenol A kullanılır (Fleisch, Sheffield, Chinn, Edelstein & Landrigan, 2010; Wolstenholme, Rissman & Connelly, 2011).

Bisfenol A'nın gıdalarda, diş macununda, cep telefonlarında, içme suyunda, toprakta bulunması nedeniyle ve iç mekanlarda tozların solunması yoluyla insanlar Bisfenol A'ya yaygın olarak ve sürekli maruz kalırlar (Fu ve Kawamura, 2010). Araştırmalar Bisfenol A'nın insan serumu, plasental sıvı, amniyon sıvısı, idrar ve göbek kordon kanında bulunduğunu da göstermiştir (Vandenberg vd., 2007).

Dünyanın en yüksek üretim hacmine sahip olan Bisfenol A, insanların büyük çoğunluğunu etkilemektedir, insanların idrarlarında yapılan çalışmada Bisfenol A ve metabolitlerine rastlanmıştır (Melzer, Rice, Lewis, Henley & Galloway, 2010). Su şişeleri polikarbonatlı plastiklerden yapılmaktadır ve bu şişelerdeki mikro yarıklardan Bisfenol A sulara karışmaktadır. Ayrıca epoksi reçineler ile kaplı teneke kaplardaki yiyeceklere ve içeceklere de Bisfenol A sızmaktadır. Bu türden durumlarla insanlar Bisfenol A'ya maruz kalmaktadır.

Bisfenol A molekülleri polikarbonatlara ve epoksi reçinelere ester bağları ile bağlanır ve bu ester bağlarının hidrolizi sıcaklık ve asitliğe bağlı olarak artabilir (Cwiek-Ludwicka, 2015). Yapılan çalışmalar düşük pH değerlerinde Bisfenol A moleküllerinin polikarbonatlardan çözeltilere sızmasının daha fazla olduğunu araştırmacılara göstermiştir (Michalowicz, 2014).

Düşük dozda bile vücuda alınan Bisfenol A endokrin sistemini olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla birlikte Bisfenol A'nın immün sistem üzerinde ve merkezi sinir sistemi üzerine olumsuz etkileri olabileceği bildirilmiştir (Lopez-Cervantes ve Paseiro-Losada, 2003; Matsumoto vd., 2003). Bisfenol A kadınlık hormonu östrojene çok benzer sentetik yapıya sahiptir. Yapılan çalışmalarda Bisfenol A'nın insanların ve hayvanların hormon sistemine ciddi zararlar verdiği bilinmektedir. Bununla birlikte hormon sistemine verdiği bu zarar neticesinde canlıların vücut gelişimi ve davranışları da olumsuz etkilenmektedir (Arnich vd., 2011). Araştırmalar Bisfenol A ve Bisfenol A gibi maddelere uzun süre maruz kalması sonucunda kadınlarda doğurganlığın azaldığını; hamilelerde ise düşüklere neden olabileceği bildirilmiştir (Caserta vd., 2011; Liu vd., 2011).

Taze veya konserve, katı ve sıvı numunelerde dahil olmak üzere çok çeşitli Bisfenol A içeren yiyecekler vardır. Bu matrislerde Bisfenol A'nın belirlenmesi için enstrümental analizden önce kapsamlı bir numune hazırlığı gerekir. Katı numuneler genellikle, ilk önce homojen hale getirilirken sıvılar süzülür veya santrifüj edilir. Bununla birlikte matris içeriğine bağlı olarak özel işlemler gerekli olabilir. Gazlı içeceklerden gazın arındırılması, protein içeriği yüksek numunelerde çökeltme ile proteinin uzaklaştırılması ve balık dokularının ezilerek homojenleştirilmeden önce, dondurularak kurutulması gibi matris içeriğine bağlı olarak özel işlemler gerekli olabilir. Hem sıvı hem de katı bölümler içeren konserve yiyecekler genellikle süzülür ve ayrı olarak işlenir (Ballesteros-Gómez, Rubio & Pérez-Bendito, 2009).

Basitliği ve geniş uygulanabilirliği nedeniyle solvent ekstraksiyonu (SE) ve SPE, Bisfenol A'nın katı ve sıvı numunelerden izole edilmesinde en çok tercih edilen tekniklerdir. Bisfenol A içeren numunelerin kapsamlı bir şekilde temizlenmesi gerekir ve bu bakımdan sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve SPE tercih edilir. Ekstraktaki Bisfenol A'nın

ölçülebilir konsantrasyon seviyesine getirilmesi için çözücü buharlaştırma yoluyla kosantre edilmesi gerekmektedir (Ballesteros-Gómez vd., 2009).

SE, Bisfenol A'nın katı numunelerden izole edilmesi için en çok kullanılan yöntemdir. Bisfenol A'nın sıvı numunelerden izole edilmesinde ise SPE veya sıvı sıvı ekstraksiyon kullanılır. Ancak SPE, sıvı sıvı ekstraksiyon tekniğine oranla daha fazla kullanılmaktadır. Katı numunelerden Bisfenol A'yı ekstrakte edebilmek için genellikle çözücü olarak asetonitril (Goodson, Summerfield & Cooper, 2002) kullanılır, ancak etanol (Kuo ve Ding, 2004), aseton (Kang, Kondo & Katayama, 2006) ve metanol (Munguia-Lopez, Peralta, Gonzalez-Leon, Vargas-Requena & Soto-Valdez, 2002) gibi çözücülerde Bisfenol A'yı katı numunelerden özütlemede kullanılabilir. Sıvı numunelerden Bisfenol A'yı ekstrakte etmek için ise etil asetat (Toyo'oka ve Oshige, 2000), kloroform (Brotons, Olea-Serrano, Villalobos, Pedraza & Olea, 1995) veya diklorometan (Varelis ve Balafas, 2000) kullanılır.

Genel olarak, Bisfenol A'nın sıvıdan izolasyonunda SPE kullanımı, sıvı sıvı ekstraksiyona göre daha yüksek seçicilik ve daha düşük solvent tüketimi gibi avantajlar sunar. Bunun haricinde, solvent buharlaşması ile arttırılan konsantrasyon faktörleri, SPE ve sıvı sıvı ekstraksiyon için benzerdir.

Sıvı gıdaların SPE'si genellikle daha fazla temizlik gerektirir ve numune ekstraktların da bulunan küçük partiküller tıkanmaya neden olarak daha düşük geri kazanıma ve yeniden üretilemezliğe neden olabilir (Ballesteros-Gómez vd., 2009).

Lipidler LC ve GC'nin analitik performansını önemli ölçüde düşürebilir, bu yüzden solvent bazlı özütlemeler de enstrümental analizden önce kapsamlı temizlik ihtiyacı vardır. Bu işlem genellikle n-hexane ile yapılır (Sun, Leong, Barlow, Chan & Bloodworth, 2006). Bunun haricinde Bisfenol A içeren özütlerin temizlenmesi için SPE yöntemi de kullanılabilir (Ahn vd., 2007). SPE, Bisfenol A içeren sıvı numunelerin ekstraksiyonu ve çözücü ekstraksiyonundan sonra ekstraktın temizlenmesi için en çok kullanılan tekniktir.

LC-floresan ile Bisfenol A analizleri sıklıkla yapılmaktadır ve tatmin edici sonuçlar vermektedir ancak daha seçici ve daha güvenilir sonuçlar verdiği için LC-MS ve GC-MS daha çekici hale gelmektedir. Bisfenol A'nın uygun bir şekilde tanımlanması genellikle GC–MS veya LC-MS cihazları ile yapılır (Ballesteros-Gómez vd., 2009).

2.7. Biyolojik İzleme

Çevre kirliliğinin canlılarla belirlenip izlenmesi biyolojik izleme (biyomonitoring) olarak ifade edilmektedir. Biyomonitorizasyon çalışmalarında, çevre sorunlarını saptayabilmek için, doğal çevrenin genel özellikleri ve ekosistemde yaşayan organizmalar incelenir. Biyogösterge, canlının kirleticiye maruziyetini ve bu kirliliğe verdiği cevabın şiddetini göstermektedir (Sarkar ve ark., 2006).

Hava kalitesinin değerlendirilmesi amacıyla atmosferik ölçümler yapılarak analitik cihazlar ile nicel analizler yapılmakla birlikte, biyomonitör ve biyoindikatör (biyolojik gösterge) organizmalardan yararlanılarak hem nitel hem de nicel biyolojik ölçümler yapılabilmektedir.

Biyolojik izleme çalışmalarında en yaygın şekilde kullanılan türler arasında likenlerin olduğu görülür (Şekil 2.1.). Uzun ömürlü ve yavaş büyüyen bu canlıların morfolojisi mevsimlere göre değişmez. Bu nedenle bünyelerinde yıl boyunca kirletici madde birikimi olabilir (Sloof, 1993). Kök sistemlerine sahip olmadıklarından, havada bulunan kirleticilerin alımı, maruz kaldıkları ortamla ilişkilidir. Ayrıca, liken yüzeyinin yapısı ve pürüzlülüğü, havadaki partiküllerin yakalamasında ve tutmasında kolaylık sağlar (Sloof, 1993).



Şekil 2.1. Likenlerin Morfolojisi

Avrupa'da 1860'lı yılların başlarında hava kirliliğinin potansiyel göstergeleri olarak kabul edilen likenler, günümüzde hava kalitesi izleme çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Freitas, Reis, Alves & Wolterbeek, 1999).

2.8. Likenlerin Genel Özellikleri

Likenler, mantar ile yeşil alg veya siyanobakterilerin kolonize olmasıyla oluşan simbiyotik organizmalardır. Bu birliktelikte mantar ortamdan su ve suda çözünmüş maddelerin alınmasını sağlarken, alg fotosentez yapar ve ortama organik maddeler ile oksijeni verir (Tokat, 2004).

Bir likeni oluşturan mantar sınıfları Ascomycetes (% 98), Basidiomycetes (% 0,4) veya Deuteromycetes (% 1,6) olup; alg grupları ise Chlorophyta (% 90) veya Cyanobacteria (% 10)'dır (Yavuz, 2010).

Likenler, Dünya'nın hemen her yerinde yayılış gösterirler. Ağaç kabuğu veya odun gibi materyaller üzerinde gelişenler epifitik liken, taş veya kaya üzerinde gelişenler epilitik liken, taş veya kaya gibi yapılar içine kısmen gömülü olanlar ise endolitik liken olarak adlandırılır (Boustie ve Grube 2005).

Morfolojilerine göre ise likenler, kabuksu (yüzeye doğrudan medulla ile sıkı tutunan), yapraksı (yüzeye alt korteks ve rizinleri ile gevşek tutunan) ve dalsı/çalımsı (yüzeye tek bir noktadan tutunarak sarkan) olarak üç grupta toplanır (Kurnaz, 2012). Ayrıca morfolojik yapılarına göre unsu görünümlü, pulsu görünümlü ve dimorfik (iki farklı tallusa sahip) liken türleri de tanımlanmıştır (Kurnaz, 2012).

Likenlerin üremesi, mantar bileşeninin ürettiği sporlarla veya mantar hifinden oluşan ve tallus adı verilen kısımlar ile gerçekleşir. Büyümeleri ise yılda birkaç milimetre ile sınırlıdır (Yavuz, 2010).

Biyoindikatör canlılar olarak birçok araştırmaya konu olan likenlerin kullanım alanları oldukça geniştir. Bunlar doğal habitatlarında besin olarak kullanımları, tıbbi bitki olarak antikanser, antibakteriyal ve antifungal kullanımları, bira yapımı, boya sanayii kullanımı, kozmetik ve parfümeride kullanımı, zamk ve müsilaj eldesi olarak bilinmektedir. Ayrıca bitkiler için gerekli olan fosfor, azot gibi bileşenleri toprağa kazandırmaları ve taş minerallerini toprağa kazandırmaları nedeniyle ekolojik açıdan da önemlidirler.

2.9. VOC Ve SVOC'lerin Tespit Edilmesinin Önemi

Hem dış hemde iç hava kalitesinin bozulmasında VOC ve SVOC'lerin etkisi çok büyüktür. Hem VOC hem de SVOC ve bunların bileşikleri (Ftalatlar, Bisfenol A, PAH ve PCB) insanlarda solunum bozuklukları ve kansere neden olabilmektedir.

VOC'ler özellikle akciğer kanserinin artmasında önemli bir etkendir. Her yıl ABD'de 99.000 erkek ve 78.000 kadında akciğer kanseri gelişmektedir. Teşhisten 5 yıl

sonra bu kişilerin sadece % 14'ü hayatta kalmaktadır. Pauling ve arkadaşları 1971 yılında yapmış oldukları çalışmada normal insan nefesinin yüzlerce uçucu organik bileşiği içerdiğini belirledi (Phillips vd., 1999).

Bir diğer çalışmada O'Neill ve arkadaşları, kanserli hastaların nefeslerini incelediklerinde heksan, metilpentan ve benzen başta olmak üzere 28 uçucu organik bileşiğin akciğer kanserinde etkili olduğunu tanımladı (O'neill, Gordon, O'neill, Gibbons & Szidon, 1988).

Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Çevre Koruma Ajansı (EPA), VOC'nin atmosferdeki fotokimyasal reaksiyonlarda rol aldığını belirlemiştir. Ayrıca, VOC küresel ısınma, stratosferik ozon tabakasının incelmesi, fotokimyasal ozon oluşumu ve koku sıkıntısı gibi önemli çevresel sorunlara neden olmaktadır (Demeestere, Dewulf, Witte & Langenhove, 2007).

Azot oksitler (NOx) ve VOC'ler fotokimyasal reaksiyon sonucunda bir diğer hava kirletici olan troposferik ozonunu (O_3) oluşturmaktadır. Alt atmosferdeki ozon konsantrasyonunun artması ekili ve yabani bitkiler üzerinde antropojenik etkiye neden olmaktadır. Artan ozon konsantrasyonu fotosentezi etkiler ve hücre ölümünün bir sonucu olan yaprak yaralanmalarına neden olur. Bunun bir sonucu olarak bitki dış hava sahasına VOC emisyonu gerçekleştirir (Pinto vd., 2010).

Avrupa'da biyo-filtrasyon, çeşitli endüstriyel ve kamu kaynaklarından gelen VOC'lerin ve insanlara toksik etkisi yapan diğer organik ve inorganik hava kirleticilerin ayrıca kokuların kontrolünde başarıyla kullanılmıştır (Leson ve Winer, 1991).

2.10. VOC ve SVOC'lerin Örneklenmesi

İç ve dış hava sahasındaki VOC'lerin analizlerinin doğru bir şekilde yapılabilmesi için örneklemenin düzgün bir şekilde yapılması çok önemlidir. Basınç, nem, rüzgar hızı, ortamın heterojen olması gibi etkiler VOC'lerin örneklenmesinde sorunlar çıkarabilir. VOC'lerin analiz edilebilmesi için farklı örnekleme yöntemleri bulunmaktadır. Kullanılacak olan yöntem beklenen konsantrasyon miktarına, doğruluğa, gereken hassasiyete, seçiciliğe, örneğin taşınabilirliğine, maliyete ve ortamdaki bileşenlerin etkileşme sorununa göre dikkatlice seçilmelidir. Tüm hava

örneklemesinde şırıngalar, cam tüpler, teneke kaplar ve torbalar gibi çeşitli örnekleyiciler kullanılır. Örneklemede kullanılan kap atmosferik basınç etkisi ile doluyorsa bu pasif örneklemedir. Eğer bu işlem bir pompa vasıtası ile gerçekleştiriliyorsa aktif örnekleme yapılıyor olur. Örneklemeden sonra hava doğrudan analizi gerçekleştirecek olan cihaza aktarılabilir veya uygun bir yöntem kullanılarak hava konsantre edilebilir. Pasif mod oldukça kolay iken aktif mod biraz karmaşıktır. Aktif modda, pompanın örnekleme kaplarına doldurduğu havanın akış hızı ve örnekleme yapılan süre önemlidir. Bu değerler çıkan sonuca etki edeceği için doğru bir şekilde belirlenmesi gerekir. Pasif modda düşük hacimler örneklenirken aktif mod ile çok daha büyük hacimler toplanabilmektedir. Metal toplama kaplarının VOC ile etkileşime girmeyecek maddelerden yapılmış olması ve metal kapların temizliğinin daha önceden yapılması gerekmektedir. Tüm hava örnekleme yönteminde tekrarlanabilirlik %4,6 kadardır (Menezes, Amorim & Cardeal, 2013).

VOC'lerin örneklemesinde kullanılan diğer bir yöntemde ön zenginleştirme tekniğidir. Bu yöntem bir sorpsiyon, çözücü veya membran kullanılarak yapılır. Sorpsiyon yöntemi katı faz mikro ekstraksiyon ve sorbent zenginleştirme yöntemi olacak şekilde uygulanır.

Sorbent zenginleştirme yöntemi VOC'lerin sorbentle dolu tüplerde tutulması esasına dayanır. Gözenekli polimerler, aktif karbon, grafitleştirilmiş karbon ve moleküler elekler sorbent tüplerinde kullanılan maddelerdir. Bu sorbentlerin seçimi analizi yapılmak istenen VOC'lere bağlı olarak değişir. Sorpsiyon etkinliğini artırmak ve analit kayıplarının önüne geçmek için farklı sorbentlerin kullanılması gerekir, böylelikle farklı özellikte VOC'ler sorbent tüpünde tutulabilir. Aktif karbon kullanımı daha az VOC'lerin güçlü adsorpsiyonu ve kükürt dioksit, azot oksit, ozon ve nem ile reaksiyona girmesi sonucu analit kayıplarına neden olabilir (Dettmer ve Engewald, 2003). Aktif karbonlar ppm seviyesinde düşük tespit limitleri sunsalar da alkoller, vinilklorür, eterler, ketonlar, esterler ve halojenli hidrokarbonlar gibi organik maddelerin örneklenmesinde daha uygun oldukları bilinmektedir. Normal gözenekli polimerler Chromosorb, XAD-2, Porapak ve Tenax'dır. Bu polimerler düşük reaktivite, düşük su tutma ve yüksek VOC'ler için düşük adsorplama özelliği gösterirler. Moleküler elekler makro gözenekli yapısından dolayı adsorbe edilmiş VOC'lerden yüksek gerikazanım sağlanmasına yardımcı olur. VVOC'lerin toplanması için Sigma

Aldrich tarafından çoğunlukla moleküler elek olarak Carbosieve, Carbosphere, Spherocarb ve Ambersorb-XE üretilir (Menezes vd., 2013).

VOC'lerin örneklemesi aktif mod veya pasif modda gerçekleştirilebilir. Aktif modda hava pompanın etkisiyle içinde örneklenecek VOC'lerin cinsine uygun olan cam veya metal tüp içerisinden sabit bir akış hızıyla geçirilir. Bu yöntemde ön zenginleştirme sayesinde çeşitli VOC'lerin analizleri gerçekleştirilebilir. Ayrıca bu yöntem nem tutucuların kullanımı yoluyla sudan girişimin önlenebildiği gibi otomatik analiz imkanıda sunar. En önemli dezavantajı ise örneklemede kullanılacak olan debimetre ve pompanın doğru bir şekilde kalibre edilmesi gerekliliğidir.

Pasif modda örnekleme pompa kullanmadan küçük bir tüp içerisinde sorbentin havaya maruz kalması şeklinde yapılmaktadır. Pasif örneklemede kullanılan malzeme genellikle disk veya silindirik tüp şeklindedir.

Pasif (difüzyon) örnekleme iki şekilde yapılabilmektedir;

- Birinci yöntem standart TD tüpüne ve sınırlı TD-GC (MS) analizine dayalı axial pasif örnekleyiciler kullanılarak yapılan yöntemdir.
- İkicisi ise TD veya çözücü eksraksiyonu için seçenekler sunan radial örnekleyicilerin kullanıldığı yöntemdir.

2.10.1. Axial Pasif Örnekleyiciler

Axial pasif örnekleyiciler genellikle ¼ inç uzunluğunda dış çapa, 5 mm iç çapa sahip paslanmaz çelik ya da inert madde kaplı çelikten oluşan TD tüpleridir (Şekil 2.2). Axial pasif örneklemede kullanılan adsorbanlar, desorpsiyon tüplerinin girişinden itibaren 15mm uzağa yerleştirilir. Axial pasif örnekleme de kullanılan TD tüpleri aktif örneklemede de kullanılabilmekedir (Woolfenden, 2010).



Şekil 2.2. Sorbent Tüp

Fick'in ilk yasası, Axial örnekleyicilerde tutunma mekanizmasını açıklamaktadır. Fick yasasına göre; Pasif örnekleyicilerin VOC'leri zamana bağlı olarak tutma oranları sorbent alanı (a) ile doğru orantılı TD tüpü uzunluğu (L) ile ters orantılıdır.

Axial örnekleyicilerin tutma oranları ppm konsantrasyonlarında 2ng/dk iken ppb konsantrasyonlarında 2pg/dk analit kadardır (Woolfenden, 2010). Pasif örneklemede kullanılan sorbent tüpler analit düzeyinin ppm olduğu çalışma alanlarında 1-8 saat gibi kısa zaman aralığında örnekleme yapmak için kullanılabildiği gibi; 3 gün ile 4 hafta aralığında uzun süreli iç ve dış hava örneklemelerinde de kullanılabilir (Woolfenden, 2010).

2.10.2. Radial (Yarıçapsal) Pasif Örnekleyiciler

Radial pasif örnekleyiciler de örnekleme yüzeyi axial örnekleyicilerden farklı olarak örnekleyicinin yan yüzeyidir. Sorbent, radial örnekleyici silindirin bütün yüzeyinin etrafında örnekleme işlemini gerçekleştirir.

Radial difüzyon örnekleyiciler kısa zamanlı örneklemelerde ve kapalı alanlarda düşük ppb seviyelerinde çalışmak için daha uygundur. Radial pasif örnekleyicilerde benzenden daha uçucu bileşiklerin örneklenmesi geri difüzyon etkisinden dolayı sorun oluşturmaktadır. Bu yüzden radial örnekleme benzenden naftaline kadar olan uçucu bileşiklerin tespit edilmesi için daha uygundur (Woolfenden, 2010). Örneklemeden

sonra radial örnekleyicinin merkezinde yer alan sorbent kartuş uygun bir çözücü ile ekstrakte edildikten sonra analizlenir. Radial pasif örnekleyicilerin TD uyumlu versiyonlarında ise sorbent bulunduğu gözenekli polimer gövdeden boş bir TD tüpüne aktarılarak TD-GC/MS analizine tabi tutulur (Woolfenden, 2010).

2.10.3. SPME Tekniği (Katı Faz Mikro Ekstraksiyon)

Katı faz mikro ekstraksiyonu 1989 yılında, Pawliszyn ve Arthur tarafından icat edilmiştir (Arthur ve Pawliszyn, 1990). İnsan nefesi, kan ve idrar gibi biyolojik örneklerdeki VOC konsantrasyonları (ppm-ppt aralığında) oldukça düşüktür. Daha önemlisi VOC'ler karmaşık karışımlardan çıkarılır, bu nedenle analizden önce ilgilenilen analitlerin saptanabilmesi için bir ön zenginleştirme aşamasına ihtiyaç duyulur. Bununla birlikte ön zenginleştirme işlemi tek başına birçok adımı içinde bulundurur ve testin güvenirliği ve doğruluğunda azalmaya neden olur. Ön zenginleştirme aşamasında adım sayısındaki bir azalma daha iyi bir tekrarlanabilirlik ve etkileşimli bileşiklerin ortadan kaldırılması imkanı sunar. İşte bu yöntemde örnekleme ve ön zenginleştirme aynı adımda yapılır. Örneği ön zenginleştirme işlemi için SPME gibi ideal bir cihazın kullanımı; verimlilik, hız, yüksek seçicilik, yüksek ekstraksiyon kapasitesi, kullanım kolaylığı gibi avantajlar sağlar (Schmidt ve Podmore, 2015).

Geleneksel sıvı-sıvı ekstraksiyon teknikleri ve katı faz ekstraksiyon teknikleri ile karşılaştırıldığında, mikro-ekstraksiyon tekniği VOC'lerin örneklenmesinde oldukça avantajlıdır (Schmidt ve Podmore, 2015). Bu yöntemde tüplerin, torbaların ve pompaların kullanılmasına gerek yoktur. Aromatik hidrokarbonlar, organofosfatlar, aldehitler, klorobenzenler, pestisitler, monoterpenler gibi VOC'ler SPME tekniği ile analiz edilebilmektedir.

2.11. Membran

Son yıllarda numune hazırlamada membran yaygın olarak kullanılan bir yöntem haline gelmiştir. Membran ile ekstraksiyon, çözücü kullanılmasını gerektirmeyen ve

yüksek hassasiyet sağlayan bir ön zenginleştirme işlemidir. Seçicilik ve zenginleştirme faktörleri, çeşitli membran kombinasyonları ile arttırılabilir.

Membran giriş kütle spektrometrisinde (MIMS), VOC'lerin doğrudan kütle spektrometresinin içine yayılmasını sağlamak amacıyla kütle spektrometresinin vakum sistemine bir polimerik membran bağlanır. VOC'lerin analizi kısa sürede yapılması gerekmektedir ve MIMS bu ihtiyacı karşılayabilmektedir. MIMS ile düşük molekül ağırlıklı bileşikler 3-4 dakikalık kısa zaman aralığında analiz edilebilirler. Milimetre büyüklüğüne sahip mikrotrap kütle analizörlerinin kullanılması, MIMS sistemlerinin minyatürleştirilmesini sağlar (Janfelt, Graesboll & Lauritsen, 2008).

Membran kullanılan başka bir ön zenginleştirme yöntemi ise sorbent ara yüzlü ekstraksiyondur. Bu yöntemde membran örnekle doğrudan temas halindedir. İlgilenilen VOC'ler membran boyunca yayılır ve sorpsiyon tuzaklarında toplanır. TD'den sonra VOC'ler GC kolonunda ayrılır ve kütle spektrometresi ile analiz edilir (Segal, Górecki, Mussche, Lips & Pawliszyn, 2000).

Membran ekstraksiyon tekniği, uzun süreli pasif örnekleme için uygundur. Ayrıca ek hazırlık işlemleri gerektirmediği için analizde zaman kazandırır ve analit kaybını minimuma indirir. Havadaki benzen, tolüen, ksilen, etilbenzen, aseton, izopren, etilen ve bitki emisyonlarından tespit edilen diğer bileşikler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılabilir (Morley ve Pawliszyn, 2010; Ma ve Pawliszyn, 2006; Liu, Pawliszyn, Wang & Pawliszyn, 2004).

2.12. Solvent Ekstraksiyonu

Dış ortamda veya iç ortamda bulunan VOC'ler pasif veya aktif örnekleme yöntemiyle adsorbana tutulduktan sonra bu adsorbandan uygun bir çözüzücü ile sıvı faza geçirilip ön zenginleştirme işlemi gerçekleştirilebilir.

VOC'lerin tespit edilmesi için kullanılan bu yöntemde analitin adsorbandan sıvı faza geçirmek için genellikle çözücü olarak diklormetan, karbondisülfür, metanol, asetonitril, hekzan veya bunların karışımları kullanılır. Böylece, sıvı fazdaki VOC'ler GS-MS analizine tabi tutulurlar. İtalya'da çevre laboratuvarlarının %95'den fazlası alternatif tekniklerin iyi bilinmesine rağmen, çözüzü ekstraksiyonu yönteminin

maliyetinin düşük olması nedeniyle bu yöntemi kullanıyorlar (Campos-Candel, Llobat-Estellés & Mauri-Aucejo, 2007).

Yüksek basınç ve sıcaklıkta gerçekleştirilen çözücü ekstraksiyonu, hem uçucu hem de yarı uçucu çok sayıda bileşiğin tespitini kolaylaştırmaktadır. Çözücü ekstraksiyon tekniği termal desorbsiyona kıyasla daha büyük hacimli adsorban, geniş akış hızı aralığı ve toplam numune hacminin fazla olması gibi avantajlara sahiptir. Bu teknik hem pasif hem de aktif örnekleme için uygundur ve termal kararsız atmosferik kirleticilerin tayininde en iyi seçenektir. Ancak, çözücüdeki kirlilikler çözücü ile ilgili baseline gürültüsüne yol açar ve yöntem hassasiyetini sınırlandırır.

2.13. Gaz Kromatografisi-Kütle Spektrometresi (GC-MS)

GC-MS, GC ve MS cihazlarının beraber çalıştığı miktar tayini ve yapı analizlerinde kullanılan bir cihazdır. GC-MS ilaç tespiti, kozmetik ve parfüm analizleri, çevresel analizler, besin analizleri, narkotik madde analizleri, patlayıcı incelemesi ve bilinmeyen numunelerin tanımlanmasında kullanılır. GC-MS'de bir numunede eser miktarda bile bulunan elementler analiz edilebilir. GC-MS sistemi tekli kuadrupol sistemine sahiptir. Bu sisteme iki ayrı kuadrupolun eklenmesiyle GC-MS/MS oluşmaktadır. Böylece iyon kaynağında parçalanan molekül iyon yapıları tekrar parçalanarak yavru iyonlar elde edilir. Böylece iki kez analit doğrulaması yapılması sonucunda analiz güvence altına alınır. GC-MS başlıca GC ve MS olmak üzere iki kısımda incelenir.

2.13.1. Gaz Kromatografisi

GC'nin çalışma prensibi temel olarak analitin gaz halindeki hareketli faz ile taşınmasına ve bu analitin hareketli faz ile bir katının yüzeyine tutturulmuş sıvı faz arasında dağılımı üzerine kurulmuştur. GC'de sıvı halde bulunan numnune enjeksiyon bölmesinde buharlaştırılır ve hareketli faz ile kromatografik kolona taşınır. Burada dikkat edilmesi gereken kullanılan hareketli fazın inert olmasıdır. Hareketli faz analitin molekülleri ile etkileşmez, gazın tek işlevi analiti kolon boyunca taşımaktır. Hareketli

faz olarak genellikle helyum, hidrojen veya azot kullanılır. Hareketli faz kullanılan dedektör tipine göre seçilir.

Autosamplerda bulunan mikro şırınga ile istenilen miktarda numune enjeksiyon bloğuna enjekte edilir. Burada buharlaşan numune taşıyıcı gaz ile kolona iletilir, numunedeki bileşenler kromatografik kolonda alıkonma zamanlarına göre ayrılır ve farklı zamanlarda dedektöre vurmaları sonucunda sinyaller oluşur.

Alıkonma zamanı (t_R) numunenin enjekte edildiği andan itibaren sinyalin dedektörde görüldüğü ana kadar geçen süredir. Taşıyıcı gazın hızı, molekül içi kuvvetler, moleküller arası kuvvetler, polarite, molekül büyüklüğü ve sıcaklık alıkonma zamanına etki eden faktörlerdir (Keçeciler, 1999).

Martin ve Synge 1941 yılında GC'nin analitik bir teknik olarak geliştirilmesine öncülük ettiler ve analitik amaçlar için GC'nin kullanılmasını önerdiler (Martin ve Synge, 1941). 1951 yılında teorideki sistem gerçeğe dönüştürülmesi için Martin'e ve onun meslektaşı A.T. James'e bırakıldı (Berger, 1996).

GC'nin avantajları;

- Hızlı nitel ve nicel analiz yapabilmesi,
- Güvenilir sonuç vermesi,
- µl seviyesinde az miktarda örnek ile çalışabilmesi,
- ppm ve ppb seviyesinde duyarlı ve kolay ölçüm yapabilmesi,
- Etkili ve yüksek ayırma sağlaması,
- Kütle spektroskopisiyle ve çeşitli dedektör tipleriyle birlikte kullanılabilmesi ve
- Sistemde herhangi bir solvente gerek duyulmamasıdır.

GC'nin dezavantajları;

- Uçucu ve yarı uçucu örneklerle çalışma zorunluluğu olması,
- Kirli örneklerle çalışmanın zor olması,
- Isıl olarak kararsız örnekler için uygun olmaması ve
- Kromatografik olarak ayrılan maddenin miktarının tespit edilebilmesi için başka spektroskopik yöntemleri gerektirmesidir.

GC ünitesinin başlıca bileşenleri ise;

- Enjeksiyon bloğu,
- Kolon,
- Kolon fırını,
- Dedektör ve
- Veri sistemidir.

2.13.1.1. Enjeksiyon Bloğu

Bu kısımda sıvı numuneler mikro şırınga ile septumdan enjektör bloğuna verilir. Enjeksiyon bloğu solventin buharlaşacağı seviyeye kadar ısıtılır. Enjeksiyon bloğunun sıcaklığı, enjekte edilen numune içinde kaynama noktası en yüksek olan maddenin kaynama noktasından 50°C daha fazla olmalıdır (Skoog, Holler & Nieman, 1998, s. 704). Numunedeki solvent buharlaştıktan sonra vent hattından sistemin dışına atılır. Analizi yapılacak olan moleküller ise taşıyıcı gaz vasıtasıyla kolona iletilir. Analitik çalışmalar için enjeksiyon bloğuna enjekte edilen numune miktarı 0,1-20µl arasında olabilir (Skoog vd., 1998, s. 704). Pikler arasında ayrımı sağlayabilmek için buharlaşmanın mümkün olduğunca hızlı olması gerekmektedir. Hızlı buharlaşmayı sağlamak ve solventin kolonda ve sistemin diğer bölümlerinde kirliliğe neden olmasını engellemek için düşük miktarlarda enjeksiyon ile çalışılmalıdır. Enjeksiyon tekniği split veya splitless şeklinde olabilir. Split enjeksiyonda, buharlaşan numunenin küçük bir kısmı analiz için kolona iletilirken geri kalan kısmı sistemden dışarı atılır. Bu teknik derişik numunelerde kullanılır. Splitless enjeksiyonda ise, buharlaşan numunenin büyük bir kısmı analiz için kolona iletilir. Bu seyreltik numunelerin analizinde kullanılır.

2.13.1.2. Kolon

Kolonlar, GC sisteminde kromatografik ayrımın meydana geldiği yerlerdir. GC'de dolgulu ve kapiler (kılcal) olmak üzere 2 tür kolon kullanılır. Dolgulu kolonlar cam veya metalden yapılmıştır. Dolgulu kolonlarda durgun faz inert küçük taneciklerden oluşmuş ve taşıyıcı katı üzerine emdirilmiş ince bir sıvı film tabakası

şeklindedir. Kapiler kolonlar da, kolon duvarı sıvı faz ile ince bir film halinde kaplanır veya kolon duvarı 30 μm kalınlığında diatome toprağı gibi destek maddesiyle kaplanır. Bu kolonlara dolgulu kolonlardan daha fazla sıvı faz konulur, bu sayede kolonun kapasitesi yükselir (Skoog vd., 1998, s. 704). Örnek hareketli faz ile taşınarak, bir kolonda sabitleştirilmiş ve kendisiyle karışmayan sabit faz içerisinden geçmeye zorlanır. Hareketli fazda bulunan örnekteki bileşenlerin, durgun fazdan farklı hızlarda geçmelerine yani kolonda alıkonma zamanlarının (t_R) farklı olmasına bağlı olarak kolonda ayrılırlar.

Çizelge 2.4.'de dolgulu ve kapiler kolonlarda kullanılan durgun fazlar artan polarlığa göre sıralanmıştır ve bu durgun fazlar kromatografik ayrımların %90 kadarında başarılı olmaktadır (Skoog vd., 1998, s. 714).

Çizelge 2.4. Dolgulu ve Kapiler Kolonlarda Kullanılan Durgun Fazlar

Durgun Faz	**Ticari Adı**	**Maksimum Sıcaklık**	**Yaygın Uygulamalar**
Polidimetil siloksan	OV-1, SE-30	350	Genel amaçlı apolar faz; hidrokarbonlar, poliaromatikler, ilaçlar, steroidler, PCB'ler
Poli (fenilmetildimetil) siloksan (%10 fenil)	OV-3, SE-52	350	Yağ asiti metil esterleri, alkoloidler, ilaçlar, halojenli bileşikler
Poli (fenilmetil) siloksan (%50 fenil)	OV-17	250	İlaçlar, steroidler, pestisitler, glikoller
Poli (trifloropropildimetil) Siloksan	OV-210	200	Klorlu aromatikler, nitroaromatikler, alkilsübstitüe benzenler
Polietilen glikol	Carbowax 20M	250	Serbest asitler, alkoller, eterler, yağlar, glikoller
Poli (disiyanoallildimetil) Siloksan	OV-275	240	Polidoymamış yağ asitleri, reçine asitleri, serbest asitler, alkoller

Dolgulu ve kapiler kolonlarda kullanılan durgun fazların kaynama noktası, kolonda çalışılan sıcaklıktan en az 100^{o}C daha fazla olmalıdır. Ayrıca kolonlar inert ve mümkün olduğunca termal kararlı olmalıdır (Skoog vd., 1998, s. 713). Kolonlarda film kalınlığı 0,1-5µm arasındadır (Skoog vd., 1998, s. 715). Film kalınlığı kolonun kapasitesi ve analitin kolonda alıkonma zamanını etkiler. Kolonun film kalınlığının artması kolonda analitin alıkonma zamanının artmasına neden olur. Bu nedenle kalın filmlerin düşük kaynama noktalı analitlerin analizinde kullanılması daha uygundur. Kaynama noktası yüksek analitlerin analizinde ise alıkonma zamanı düşük olması nedeniyle ince filmler kullanılır.

Aromatik hidrokarbonlar veya alkoller gibi polar özellik gösteren analitler dolgulu ve kapiler kolanların silis yüzeylerinde fiziksel olarak adsorplanması GC'de önemli bir sorundur. Bu sorun piklerin kuyruklanmasına, yayvanlaşmasına yani şekillerinin bozulmasına neden olur.

2.13.1.3. Kolon Fırını

Kolon fırını kolonun bulunduğu bölümdür. Kolon fırını kolonun istenilen sıcaklığa ısıtılmasını, soğutulmasını ve hava akımı ile fırındaki sıcaklığın homojen bir şekilde dağılmasını sağlayan kısımdır. Kolon 10-30 cm çapında spiraller haline getirilerek sıcaklığı kontrol edilebilen fırın bölmesine yerleştirilir.

Kolon fırının sıcaklığı istenen ayırma verimine ve örneğin kaynama noktasına bağlı olarak ayarlanır. Çok geniş kaynama noktası aralığına sahip analitlerin bulunduğu numuneler için sıcaklık programlaması yapılmalıdır. Bu durumda kolon fırınının belli sürelerdeki sıcaklığı ayarlanarak çok kademeli program yapılır. İstenilen ayırma verimine göre kolon fırını izotermal modda çalıştırılabilir. İzotermal modda kolon fırınının sıcaklığı analiz süresince sabit tutulur.

2.13.1.4. GC Dedektörleri

GC'de dedektörler, taşıyıcı gaz haricindeki maddelerin varlığını algılayan, elde edilen bilgileri elektrik sinyaline çeviren, nicel ve nitel analizi mümkün kılan bir araçtır.

Herhangi bir zaman aralığında taşıyıcı gazla sürüklenen ve detektöre gelen analitlerin konsantrasyonu çok düşük seviyelerdedir, dedektör bu konsantrasyonları ve daha altını algılayabilecek kapasitede olmalıdır. GC'nin gelişimi sırasında onlarca dedöktör sistemi kullanılmıştır. GC'de kullanılan dedektörlerde bulunması gereken başlıca özellikler şunlardır;

- Yeterli duyarlılık,
- Geniş bir doğrusal çalışma aralığı,
- Numuneyi parçalamama,
- İyi bir tekrarlanabilirlik ve kararlılık,
- Yüksek güvenirlilik ve kullanım kolaylığı,
- 400^{o}C'a kadar çalışma imkanı,
- Farklı türden analitlere benzer cevap vermeli veya belirli sınıftaki maddelere seçici cevap verme özelliği olmalı.

2.13.2. Kütle Spektrometresi (MS)

Kimyasal analizlerde kütle spektrometrelerinin ilk kullanımı, 1940'lı yıllarda petrokimya sanayisinde katalitik kraking ürürünlerinde hidrokarbon karışımlarından kantitatif sonuç elde edilmesiyle başlanmıştır. Kütle spektrometresi geliştirilmeden önce bu karışımların analizi fraksiyonlu damıtma ve daha sonra ayrılan analitlerin kırılma indisleri ölçülerek yapılıyordu. Bu yöntem ile yapılan analizler 200 saat veya daha fazla sürüyordu. Kütle spetrometresinin geliştirilmesi ile benzer analizler birkaç saatte tamamlanmaya başlandı. Analiz sürelerinin bu denli azalması kütle spektrometrelerinin hızla yaygınlaşmasına ve gelişmesine neden olmuştur (Skoog vd., 1998, s. 498).

Kütle spektrometresi elektriksel veya manyetik alanda hareket eden iyonların kütle/yük (m/z) oranlarına göre hızlı bir şekilde ayrılmasını sağlayan, kalitatif ve kantitatif sonuç veren cihazdır.

Kütle spektrometresi; elementel bileşimlerinin belirlenmesinde, organik, inorganik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında, katı yüzeylerinin bileşimlerinin ve yapılarının aydınlatılmasında, karışımların kalitatif ve kantitatif analizlerinde ve bir numunedeki atomların izotopik oranlarının bulunmasında kullanılır.

Kütle spektrometrelerinde en şiddetli iyonun bolluğu temel pik olarak kabul edilir. Diğer piklerin yükseklik değerleri temel pike oranlanarak, temel pikin yüzdesi cinsinden hesaplanır.

Kütle spekrometrelerinde elde edilen iyonlar genellikle tek yüke sahiptir, bu yüzden m/z oranı iyonun kütlesini temsil eder. Kütle spetrometerlerinde en yüksek m/z değerine sahip iyon moleküler iyon olarak tanımlanır. Daha düşük m/z değerine sahip iyonlar ise moleküler iyonun parçalanması sonucu oluşan ürünleridir.

Kütle spektrometresi başlıca 5 temel bölümden oluşur;

1- Numune Enjeksiyon Sistemi
2- Yüksek Vakum Sistemi
3- İyon Kaynağı
4- Kütle Analizörü
5- Dedektör

2.13.2.1. Numune Giriş Sistemi

Numune giriş sisteminin amacı, numunenin en az vakum kaybı ile iyon kaynağına iletilmesini sağlamaktır. Numune giriş sistemi vakum altındadır ve numunenin sisteme girişi sırasında vakumun azalmaması istenmektedir. Kütle spektrometrelerinde çeşitli numune giriş sistemleri vardır ve çalışılacak numune tipine uygun olan giriş sistemi kullanılır.

Parti numune giriş sistemleri giriş sistemleri arasında en klasik olanıdır. Bu sistemde numune dışarıda buharlaşır ve gaz fazında iyonlaşma bölgesine sızar. Bu sistemle kaynama noktası 500 °C'ye kadar olan katı ve sıvı örnekler için kullanılabilir.

Doğrudan prob giriş sistemleri katılar ve uçucu olmayan sıvılar için kullanılır. Bu sistemde numune prob adı verilen parça ile vakum sızdırmazlık geçidinden doğrudan iyon kaynağına gönderilir. Sızdırmazlık geçidi numunenin sisteme girişi sırasında içeriye hava kaçağını en azda tutacak şekilde dizayn edilmiştir. Numune miktarının kısıtlı olduğu durumlarda bu sistemi kullanmak daha avantajlıdır. Çok düşük miktardaki numunelerde bile bu sistem sayesinde doğru sonuçlar alınabilir.

2.13.2.2. Yüksek Vakum Sistemi

Kütle spektrometrelerinde iyonların sürtünmesiz bir şekilde sistemde ilerleyebilmeleri için sistemin vakum altında olması gerekmektedir. Sistemde vakum iki kademeli vakum sistemi ile sağlanır. Bunlardan birincisi ön pompa yani kaba pompadır. Ön pompa sisteme 10^{-2} - 10^{-4} torr vakum sağlar. Diğer pompa ise turbo moleküler pompadır. Turbo moleküler pompa, sistemdeki havayı vakumlayarak birkaç saat içinde sistemin içindeki basıncın istenilen düzeyde olmasını sağlar.

Bu iki pompanın çalışması sonucu sistemdeki hava basıncı 10^{-5} - 10^{-8} torr seviyelerini bulur. Bu sayede iyonlar hiçbir sürtünmeye maruz kalmadan sistem boyunca yollarına devam ederler.

2.13.2.3. İyon Kaynağı

Bir molekül, iyon veya atomdan elektron uzaklaşması işlemine iyonlaşma denir. İyon kaynakları kütle spektrometrelerinde moleküllerin iyonlaştığı bölümdür. Bir kütle spektrometrik analizde ilk ve en önemli işlerden biri gaz halindeki iyonları elde etmektir. Analizi yapılacak numuneye ve analizin amacına göre çeşitli iyon kaynakları kullanılabilir (Çizelge 2.5.), (Skoog vd., 1998).

Çizelge 2.5. Kütle Spektrometrelerinde İyon Kaynakları

TEMEL TİP	ADI VE KISALTMASI	İYONLAŞTIRICI
Gaz fazı	Elektron impact (EI)	Enerjik elektron
Gaz fazı	Kimyasal iyonlaştırma (CI)	Reaktif gaz iyonları
Gaz fazı	Alan iyonlaştırma (FI)	Yüksek potansiyelli elektrot
Desorpsiyon	Elektrosprey iyonlaştırma (ESI)	Yüksek elektrik alanı
Desorpsiyon	Palazma desorpsiyonu (PD)	^{252}Cf'nin fisyon ürünleri
Desorpsiyon	Alan desorpsiyonu (FD)	Yüksek potansiyelli elektrot
Desorpsiyon	Termosprey iyonlaştırma (TS)	Yüksek sıcaklık
Desorpsiyon	Hızlı atom bombardımanı (FAB)	Enerjik atom demeti
Desorpsiyon	Matriks yardımlı iyonlaştırma (MALDİ)	Lazer demeti
Desorpsiyon	İkincil iyon kütle spektrometri (SIMS)	Enerjik iyon demeti

Gaz fazı iyon kaynaklarında, daha önce gaz fazına geçirilmiş olan numune iyonlaştırılırken; desorpsiyon tipi iyon kaynaklarında katı haldeki veya sıvı haldeki numune gaz fazına getirilmeden doğrudan iyon haline dönüştürülür. GC'de EI, CI ve FI iyon kaynakları kullanılmaktadır. Bunlar arasında da en yaygın kullanılan EI iyon kaynağıdır.

Kütle analizlerinde ilk sonuçlar EI ile ortaya çıkmıştır. Bu iyon kaynağında numuneye belirli bir sıcaklık uygulanarak buharlaşması sağlanır. Daha sonra buhar fazındaki moleküller flament adı verilen kısımdan salınan enerjik elektronlar ile bombardıman edilerek iyonlaşması sağlanır.

Elektronlar flament adı verilen renyum veya tungsten den yapılmış bir telden yayılır. Bu elektronlar 70V'luk potansiyel enerjiye sahip tel ile anot arasında hızlandırılırlar. Gaz fazındaki moleküllerin ve enerjik elektronların yolları birbirine diktir. Yollar kaynağın merkezinde kesişir, enerjik elektronlar moleküle çarpar ve molekülden elektron kopması sonucu iyonlaşma gerçekleşir.

$$M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$$

Burada M analit molekülü M^+ moleküler iyondur. EI' da meydana gelen pozitif yüklü moleküler iyonlar birinci hızlandırıcı plaka tarafından slite çekilir. Bu plaka ile diğer plakalar arasında az miktarda potansiyel fark vardır. Bu plakalar arasındaki

potansiyel fark moleküler iyonların hızlanmasını sağlar. Birinci hızlandırıcı plakayı geçen moleküler iyonlar odaklama slitine gelirler. Odaklama sliti moleküler iyonların iyon demeti halinde kütle analizörüne girmesine yardımcı olur.

2.13.2.4. Kütle Analizörü

İyon kaynağından çıkan moleküler iyonlar ve parçalanma ürünleri kütle analizörüne gelir. Kütle analizörü iyonların m/z oranlarına göre ayrımının yapıldığı bölümdür. Numunede bulunan moleküller, iyon kaynağında iyonlaştığında sistemde çeşitli m/z değerine sahip moleküler iyonlar oluşur. Kütle analizöründen hangi m/z değerine sahip moleküler iyonun geçmesini istersek sistemde o moleküler iyon yoluna devam eder diğer moleküler iyonlar ise sistemden dışarı atılır.

Kütle analizörleri küçük kütle farklarını ayırabilecek hassasiyette olmalıdır. Ayrıca, kütle analizörlerinin ölçülebilir iyon akımları elde edebilmesi için çok sayıda iyonun geçişine imkan tanıyan özellikte olması gerekmektedir.

Günümüzde çeşitli kütle analizörleri vardır. Bunlar; manyetik sektör analizörleri, uçuş zamanlı kütle analizörleri, iyon tuzaklı analizörler, çift odaklamalı ve kuadrupol kütle analizörleridir. En yaygın kullanılan ve bizim kullanacağımız kuadrupol kütle analizörleridir.

Kuadrupol kütle analizörleri diğer sistemlere göre daha derli toplu ve daha güçlüdür. Ayrıca yüksek tarama hızına sahiptir. Kuadrupol kütle analizöründe birbirine paralel dört silindirik çubuk bulunur. Bu çubuklar analizörün en önemli kısmıdır. Karşılıklı çubuklar birbirine elektriksel olarak bağlıdır. Karşılıklı çubukların bir çifti değişebilir doğru akım kaynağının pozitif tarafına bağlı iken, diğer çift ise negatif ucuna bağlanır. Ayrıca, her çubuk çiftine değişebilir radyo frekanslı alternatif akım uygulanır. Hızlandırılmış moleküler iyonlar bu dört paralel çubuk arasında salınarak hareket ederler. Belirli bir zamanda, belirli m/z değerine sahip moleküler iyonlar yoluna devam ederken, bunun haricindeki moleküler iyonlar çubuklara çarpar ve nötral moleküllere dönüşerek sistemden atılır. Böylece kütle analizöründe filtreleme gerçekleşmiş olur. Dedektöre ulaşması istenen m/z değerli moleküler iyon ise dedektöre çarparak sinyal oluşturur.

2.13.2.5. Elektron Çoğaltıcı Dedektör

Kütle spektrometreleri iyon demetlerini görüntülenecek veya değişik şekillerde kaydedilecek elektrik sinyallerine çeviren transduser içerir. Kütle analizöründen çıkan iyon demeti dededektör yarığından elektron çoğaltıcı sisteme girer. İyonlar sistemin içinde bir katota çarparak yüzeyden elektron koparırlar. Elektronlar diyota doğru hızlandırılır ve elektronların diyota çarpmasıyla yeni elektronlar meydana gelir. Bu işlem çok kısa zaman içinde birkaç kez gerçekleşmesi neticesinde yükseltilmiş elektron akımı oluşur. Bu akım son bir yükseltgenme aşamasından geçtikten sonra kaydedilir.

2.14. Sıvı Kromatografisi Tandem Kütle Spektrometresi (LC-MS/MS)

LC-MS/MS spesifik ve hassas kütle spektrum tespiti ile yüksek çözünürlüklü kromatografik ayırmayı birleştiren analitik bir tekniktir. LC numunedeki bileşenlerin ayrılmasını sağlarken, MS/MS moleküler seçicilik ve yüksek duyarlılığı sayesinde bileşenlerin yapısal kimliğini ortaya koyar.

LC kısmında ayrılan analitler iyonlaştırıldıktan sonra MS/MS ünitesine gönderilir. MS/MS ünitesinin ilk kuadrupolünde iyonlar m/z oranlarına göre filtrelendikten sonra collision cell adı verilen parçalanma ünitesinde yüksek saflıktaki azot gazı ile çarpıştırılarak moleküller parçalanır. Parçalanma sonucu oluşan ikincil iyonlar son kuadrupolde m/z oranlarına göre tekrar filtrelenerek kütlesel olarak tayin edilirler.

Son 20 yılda LC-MS/MS sistemlerinin gelişmesiyle LC-MS sistemleri hassasiyet, seçicilik ve güvenirlik gibi konularda geri kalmıştır (Petrovic ve Barceló, 2013). MS/MS sistemlerin MS sistemlerine göre avantajları şunlardır;

- Daha düşük sinyal/gürültü ve düşük ölçüm sınırları ile ölçüm yapılmasını sağlar,
- Düşük konsantrasyonlarda daha iyi hassasiyet ve tekrarüretilebilirlik sağlar,
- Seçilmiş İyon İzleme (SIM) ile karşılaştırıldığında Çoklu Reaksiyon İzleme (MRM)'nin analitlerin tespitinde daha güvenilirdir,
- Elüe edilen bileşiklerin ve matriksin daha az girişiminden dolayı yüksek hassasiyet sağlar.

LC-MS/MS çevre takip, gıda işleme, zirai ilaç sanayisi, biyoteknoloji, kozmetik endüstrisi ve ilaç edüstrisi gibi farklı sektörlerde kullanılabilir. Karmaşık numunelerde bulunan analitlerin analizinde, idrar, kan, doku gibi biyolojik örneklerin analizinde, ilaç etken maddelerin analizinde, uyuşturucu analizlerinde, eser düzeydeki analitlerin analizinde ve gıdalarda pestisit analizinde LC-MS/MS ile yüksek doğruluk ile sonuç elde etmek mümkündür.

LC-MS/MS sistemleri başlıca LC ve MS/MS olmak üzere iki kısımdan oluşur.

2.14.1. Sıvı Kromatografisi (LC)

LC, karışım halindeki analitlerin adsorban (sabit faz) ile çözücü (hareketli faz) arasında dağılımlarına dayanarak birbirinden ayrılmasını ve bileşenlerin saflaştırılmasını sağlayan modern bir cihaz ve tekniktir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Sıvı Kromatografisi

LC oldukça yaygın kullanım alanı olan bir cihazdır çünkü; MS/MS gibi kantitatif tayin yapan cihazlarla kombineli olarak çalışabilmektedir. Ayrıca yüksek hassasiyette ayırma sağlamakta, ısıya karşı kararsız olan ve uçucu olmayan maddelerin ayrılmasında kolaylıkla kullanılabilmektedir. Bunun yanında LC bilim, endüstri kuruluşları ve insanların yakından ilgilendiği maddelerin analizlerine imkan tanımaktadır. LC ünitesi MS/MS ile kombineli çalışarak nükleik asitler, pestisitler, steroidler, aminoasitler, hidrokarbonlar, ilaçlar, proteinler ve karbonhidratlar gibi çeşitli maddelerin analizlerinde kullanılabilir.

2.14.1.1. Enjeksiyon Ünitesi

Enjektör, analiz edilecek numuneden otomatik olarak istenilen miktarda alınıp hareketli fazla kolona iletilmesini sağlayan kısımdır. Enjeksiyon ünitesi, sıcaklığı ayarlanabilen numune haznesi ve enjeksiyon valfinden oluşmaktadır. Numune enjektör vasıtası ile numune haznesindeki vialden alınır ve hareketli fazda çözülerek belirli bir akış hızı ile kromatografik kolona iletilir.

2.14.1.2. Pompa Ünitesi

Pompa LC sistemlerinde hareketli fazın istenilen akış hızında sabit bir şekilde akmasını sağlayan önemli bir bölümdür. Pompa ünitesi sistemde yüksek basıncın oluşmasını sağlamaktadır. Bu basıncın sistemde patlama tehlikesi gibi bir problem oluşturmadığına dikkat edilmelidir. LC sistemlerinde farklı elüent kaplarında bulunan çözücüler dörtlü veya ikili pompalar kullanılarak istenen oranlarda karıştırılıp hareketli faz olarak kullanılır. Bu şekilde birden çok sıvının oranlarının istenilen zaman aralığında değişmesi tekniği gradient olarak adlandırılır. Karışım halinde veya tek bir çözücü şeklinde bulunan hareketli fazın oranının değişmeyerek kullanılması tekniğine ise isokratik denilmektedir.

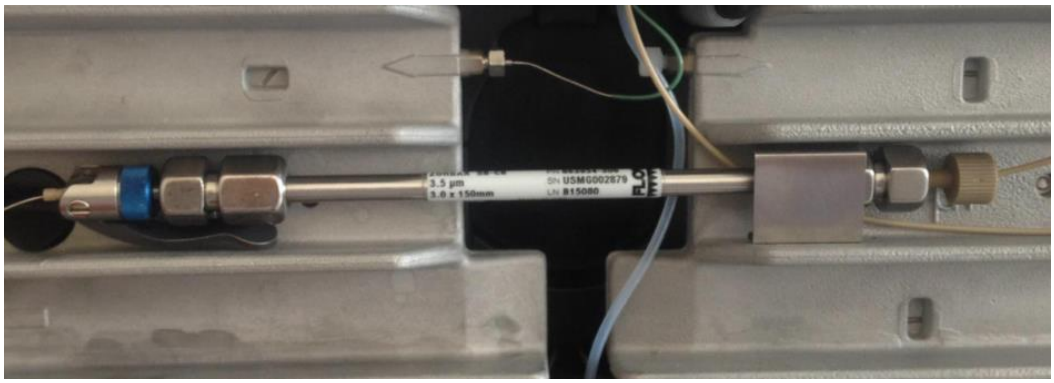
Analizlerin istenilen doğrulukta gerçekleştirilebilmesi için LC pompa ünitesinde bulunması gereken özellikler şunlardır;

- Sisteme 400 atm'ye kadar basınç sağlamalıdır,
- Korozyona dayanıklı sızdırmaz parçalardan yapılmış olmalıdır,
- İyi bir bağıl tekrarlanabilirlik ile akış kontrolü sağlamalıdır,
- Akış hızı aralığı dakikada 0,1-10 ml olmalıdır,
- Doğru ve sabit akış sağlamalıdır (Skoog vd., 1998).

2.14.1.3. Kromatografik Kolon

Kolonlar LC sistemlerde, analitlerin hareketli faz ile sabit faz arasındaki göçüne bağlı olarak ayrımın ve saflaştırmanın sağlandığı bölümdür.

Sabit faz olarak kolon kullanılırken hareketli faz bir çözücüdür. LC sistemlerde kullanılan kolonlar genellikle yüksek basınca dayanıklıdır ve paslanmaz çelikten yapılırlar (Şekil 2.4.). Genellikle boyları 10 ile 30 cm arasında değişmektedir ancak, yapılacak kromatografik ayrıma göre iki veya daha fazla kolon birbirine eklenerek kolonun boyu artırılabilir. LC kolonlarının iç çapı genellikle 4 ile 10 mm arasında değişmekte olup, kolonda kullanılan dolgu maddesinin tanecik boyutu 5-10µm arasındadır (Skoog vd., 1998, s. 732).



Şekil 2.4. Kromatografik Kolon

LC kolonlarında sabit faz olarak genellikle film dolgular ve gözenekli dolgular kullanılır. Film dolgular yüzeyine polistiren-divinil benzen sentetik reçinesi, silis veya iyon değiştirici reçineden oluşan ince bir film kaplanmış cam veya polimer taneciklerinden oluşur. Gözenekli dolgular ise gözenekli partiküllerden meydana gelmektedir. Partikül olarak ise polistiren-divinil benzen sentetik reçinesi, silis veya iyon değiştirici reçine kullanılır. LC kolonlarda en fazla kullanılan dolgu maddesi silistir.

Kromatografik kolonda ayrımı yapılacak karışımdan istenilen miktarda enjeksiyon yapıldıktan sonra karışımdaki bileşenler uygun bir çözücüde yani hareketli fazda çözülür ve yüksek basınç altında kolondan geçmeye zorlanır. Hareketli fazda bulunan bileşenlerin sabit faz yüzeyine olan farklı derecedeki ilgileri neticesinde bileşenler birbirinden ayrılır. Sabit faz yüzeyine tutunma derecesi daha yüksek olan bileşenler kolonda daha fazla kalırken, küçük olanlar daha az kalır. Sabit fazda hiç tutunmayan bileşenler ise hareketli faz ile kolondan hiç tutunmadan çıkar. Alıkonulan bileşenlerin kolondan desorpsiyonu için hareketli faz olarak başka bir çözücü kullanılabilir. Desorpsiyon sırasında kolonda tutulan bileşenler sabit faz ile etkileşme derecelerine bağlı olarak kolonu farklı zamanda terk ederler. Böylece karışımdaki bileşenler kolonda alıkonma zamanlarına göre kromatografik olarak ayrılmış olurlar. Karışımdaki bileşenlerin polarlık dereceleri birbirinden ne kadar farklı ise ayrım o kadar verimli olur.

Hareketli faz apolar, sabit faz polar ise bu normal faz LC'dir. Eğer hareketli faz polar, sabit faz apolar ise ters faz LC'dir. Ters faz LC, normal faz LC'ye göre daha avantajlıdır. Bu avantajlar şunlardır;

- Dengeye ulaşma ters faz LC'de normal faz LC' ye göre daha çabuk olur.
- Normal faz LC'de hareketli faz olarak kullanılan apolar çözücüler çok pahallıdır ve bunların nemden uzak tutulması gerekmektedir.
- Normal faz LC'de polar maddelerin elüe edilmesi zaman alır ve oluşturdukları pikler yayvandır.
- Normal faz LC'de hareketli fazın oranındaki değişimler kromatogramda önemli sorunlara neden olabilir.

2.14.2. Tandem Kütle Spektrometresi (MS/MS)

MS/MS, iyon kaynağında iyonlaştırılan moleküler iyonların m/z değerlerine göre filtrelendiği ve cihazın yüksek seçicilik ve hassasiyeti sayesinde nicel ve nitel analizinin gerçekleştirildiği bölümdür. LC kısmında kromatografik ayrımı gerçekleştirilen numune inlet kısmından iyon kaynağına yönlendirilir. İyon kaynağında moleküller iyonlaştırıldıktan sonra moleküler iyon halinde birinci kuadrupole gelir ve burada m/z değerlerine göre filtreleme gerçekleşir. Daha sonra collision cell de moleküler iyonlar yüksek saflıktaki azot ile çarpışarak fragmanlar meydana gelir. Parçalanma sonucu oluşan fragmanlar ikinci kuadrupolde m/z değerlerine göre filtrelenerek istenilen fragmanlar gönderilir. İyon kaynağıda dahil olmak üzere bütün sistem vakum altında çalışır.

MS/MS temel olarak;

- İyon kaynağı
- Kütle analizörü
- Vakum pompası
- Dedektör' den oluşur.

2.14.2.1. İyon Kaynağı

LC-MS/MS sistemlerde desorpsiyon iyon kaynakları kullanılır. Desorpsiyon iyon kaynakları uçucu olmayan ve termal olarak kararalı olmayan numunelerin iyonlaştırılmasında kullanılır. İyon kaynağının en önemli görevi moleküllerin iyonlaşmasını moleküler iyonun oluşmasını sağlamaktır. Bunun yanında, iletken kapilerin ısıtılması ve spreyleyici kullanılarak sisteme gelen akışın buharlaştırılmasını, buharlaşmayan bileşenlerin sistemden uzaklaştırılmasını sağlamaktadır.

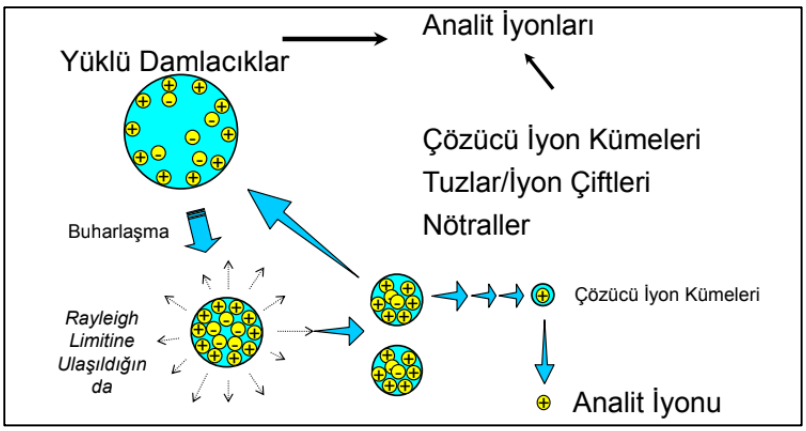
İyon kaynağında bulunan iletken kapilerin her iki ucu nikel-krom kaplıdır. Bu uçlara voltaj uygulandığında, iletken kapiler iyon kaynağında oluşan iyonların iyon optik kısma ilerlemesini sağlar. İyon optik ise moleküler iyonların kuadrupollere uygun bir şekilde girişini sağlar.

LC-MS/MS sistemlerde çeşitli iyon kaynakları kullanılır. Bunlar;

- Elektrosprey iyonlaştırma,
- Plazma desorpsiyonu,
- Matriks yardımlı iyonlaştırma,
- Termosprey iyonlaştırma,
- Atmosferik basınçlı kimyasal iyonlaşmadır.

Bunlar arasında en çok tercih edilen iyon kaynakları elektrosprey iyonlaştırma (ESI) ve atmosferik basınçlı kimyasal iyonlaştırma (APCI)' dır.

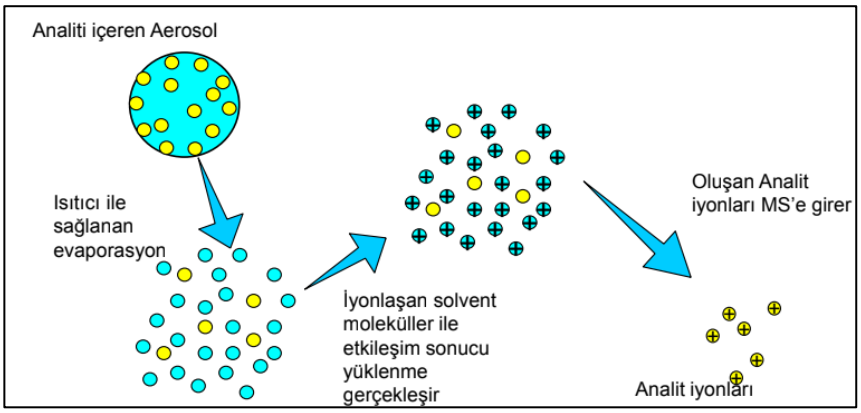
ESI'da çözücü ve numune iletken cam kapilerden geçerken kapilerin Ni-Cr ucuna bir miktar potansiyel uygulanır. Bu potansiyel uygulanması sonucu elektrik yüklü küçük damlacıklar oluşur. Damlacıklardaki yük yoğunluğu, Rayleigh sınırına (10E8 V/cm^3) ulaşana kadar devam eder. Daha sonra damlacık coulomb patlaması geçirir ve daha küçük damlacıklara ayrılır. Oluşan elektrik yüklü küçük damlacıklar çözücü giderme kapilerinden geçerken çözücü buharlaşır ve moleküller iyonlaşır yani moleküler iyonlar oluşur (Şekil 2.5.).



Şekil 2.5. ESI'da Moleküllerin İyonlaşması
(Agilent Technologies, Ion_Theory. ppt.)

ESI'ın en önemli faydası, termal olarak kararsız ve büyük moleküllerin iyonlaştırma işlemi sırasında molekülde az miktarda parçalanmaya neden olmasıdır. Ayrıca iyonlar ESI ile normalden fazla yüklenir, buda m/z değerinin düşmesine ve moleküler iyonların kuadrupolde tayin edilebilmesinin kolaylaşmasını sağlar.

APCI'da çözücü ve analit küçük damlacıklara ayrılır ve bir ısıtıcı vasıtası ile buharlaşma sağlanır. Çözücü moleküllerinin, korona iğnesinde elektronlarla iyonlaşması sağlanır. Analit moleküllerinin iyonlaşan çözücü molekülleri ile etkileşimi sonucunda, analit molekülleri elektrik yüklenir yani iyonlaşır (Şekil 2.6.). Ftalatlar, PAH'lar ve PCB' ler gibi bileşiklerin analizinde APCI kullanılabilir. ESI'a göre daha yüksek akış hızlarında çalışabilmesi bir avantaj sağlar.



Şekil 2.6. APCI'da Moleküllerin İyonlaşması
(Agilent Technologies, Ion_Theory. ppt.)

2.14.2.2. Kütle Analizörü

LC-MS/MS sistemlerde kütle analizörü moleküler iyonların m/z değerlerine göre filtrelendiği iki kuadrupol ve moleküler iyonların parçalandığı collision cellden oluşur. İyon kaynağından çıkan moleküler iyonlar kuadrupollerden önceki kısım olan iyon klavuzuna gelirler. İyon klavuzu moleküler iyonla zıt yüklere sahip olan bir seri lenslerden oluşur. İyon klavuzu + veya – yüklü iyonları kuadrupole taşır. Birinci kuadrupole gelen moleküler iyonlardan sadece belirli m/z değerine sahip olanlar yoluna devam eder. Diğer m/z değerine sahip moleküler iyonlar ise yüklü kuadrupollere çarparak nötr moleküllere dönüşür ve sistemi terk ederler. Böylece ilk filtreleme gerçekleşmiş olur. Collision cell bölümüne gelen moleküler iyon yüksek saflıktaki N_2 gazı ile çarpışarak en zayıf bağdan parçalanmaya başlar. Parçalanma sonucunda ortamda çeşitli m/z değerine sahip fragmanlar olabilir. Üçüncü kuadrupolde tekrar bir filtreleme gerçekleştirilerek belirli m/z değerine sahip fragmanlar dedektöre yönlendirilir. Dedektöre taşınan moleküler iyonlar dedektörün yüzeyine çarparak sinyal oluşturur.

Bu şekilde üçlü kuadrupol kullanılarak Çoklu Reaksiyon İzleme (MRM) veya Tekli Reaksiyon İzleme (SRM) modları ile kantitatif analizler yüksek hassasiyet ve seçicilik ile gerçekleştirilebilir. MRM modunda üçüncü kuadrupolde birden fazla iyon taranırken SRM modunda tek bir iyon takip edilir.

2.14.2.3. Vakum Pompası

LC-MS/MS sistemlerinde kütle analizör kısmının vakum altında olması gerekmektedir. Bu vakum ön pompa ve turbo moleküler pompanın birlikte çalışması ile sağlanır. Vakum pompaları sistemin içindeki havayı çeker ve sistemdeki basıncı 10^{-5}-10^{-7} torr arasında tutar. Böylece moleküler iyonlar sistem boyunca sürtünmesiz bir şekilde yollarına devam ederler.

2.14.2.4. Dedektör

Dedektörler tandem kütle spektrometrelerinde moleküler iyonların elektronlara ve bu elektronlarında elektrik sinyallerine dönüştürüldükleri bölümdür. Üçüncü kuadrupolden çıkan moleküler iyonlar, dedektör membranına çarparak yüzeyden elektron koparırlar. Bu elektronlar elektron çoğaltıcıya gönderilir ve diyota çarparak yeni elektronlar meydana gelir. Bu elektronların oluşturmuş olduğu akım sinyale dönüştürülür ve pik şeklinde kaydedilir.

BÖLÜM 3

KAYNAK ARAŞTIRMASI

Hava kirliliği üzerine yapılan çalışmalar, genellikle belirli kirletici salınımları ile bu salınımların zaman ve mekana bağlı olarak derişimlerinin nicelik ve nitelik bakımından incelenmesi üstüne yoğunlaşmıştır.

Ancak, atmosferik örneklemelerde ftalatlar ve Bisfenol A üzerine yapılan çalışmaların VOC ile kıyaslandığında daha az sayıda olduğu görülmektedir.

VOC ve SVOC'lerin hava ortamındaki seviyeleri özellikle son yıllarda en çok araştırılan konulardan biri olmuştur. Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, çalışmaların özellikle sanayi faaliyetlerinin yoğun olduğu bölgeler ile büyük şehirlerde yapıldığı saptanmıştır. Buna göre;

1975 yılında, New York City'deki üç hava örnekleme istasyonunda (Queens, Brooklyn ve Staten Island) ortalama di-butil ftalat konsantrasyonları 3.73, 5.69 ve 3.28 ng/m^3 olarak; di-(2-etilhekzil) ftalat konsantrasyonları ise metreküp başına sırasıyla 10.20, 16.79 ve 14.20 nanogram olarak kaydedilmiştir (Bove, Dalven & Kukreja, 1978).

Teksas'ta havadaki organik bileşiklerin araştırıldığı bir çalışmada, hava örneklemesi sonucu elde edilen veriler değerlendirildiğinde, konsantrasyonlar sırasıyla ftalatlar > toksafen > klordan > heksaklorosikloheksan olarak belirlenmiştir (Atlas ve Giam, 1988).

İsveç'te 1 yıl boyunca (1984-1985) 3 aylık periyotlarda, 14 istasyonda gerçekleştirilen hava örneklemesinde, Dibütil ftalat ve bis (2-etilhekzil) ftalat seviyeleri araştırılmıştır. Çalışmada, sanayileşmiş bölgelerdeki konsantrasyonların genellikle uzak bölgedekilerden 1-2 kat daha büyük olduğu bildirilmiştir (Thuren ve Larsson, 1990).

Begerow, Jermann, Keles, Ranft & Dunemann (1995) tarafından yapılan çalışmada, Almanya'nın Essen ve Borken şehirlerinde dört hafta boyunca aromatik ve klorlu hidrokarbonların (benzen, tolüen, ksilen, triklorometan, trikloroetan, trikloroetenin ve tetrachloroethene) analizi gerçekleştirilmiştir. Çalışmada aromatik hidrokarbonlar için yaklaşık 1 $\mu g/m^3$ ve klorlu hidrokarbonlar için yaklaşık 0.01 $\mu g/m^3$'lük bir sınır elde edilmiştir. Ayrıca, uzun süreli örnekleme dönemleri için pasif örnekleyicilerin, geleneksel aktif örnekleme yöntemleri yerine kullanılabileceği bildirilmiştir.

Chicago ve Güney Michigan Gölü'nde gerçekleştirilen bir çalışmada, poliklorlanmış bifenillerin, polisiklik aromatik hidrokarbonların ve toplam süspansiyon halindeki partiküllerin konsantrasyonları, Temmuz 1994-Ocak 1995 tarihleri arasında 12 saat boyunca ölçülmüştür. Araştırmada, bu kirleticilerin atmosfere kullanıldıkları alanlardan veya buharlaşma vasıtasıyla toprak ve su yüzeylerinden karışabildiği belirtilmiştir.

Fischer vd., (2000) tarafından yapılan çalışmada, Hollanda'nın Amsterdam kentinde düşük ve yüksek trafik yoğunluğuna sahip sokaklardaki evlerin içindeki ve dışındaki hava kirleticilerin konsantrasyonundaki farklılıkları değerlendirilmiştir. Çalışmaya, 18'er adet büyük ve sakin caddeler ile hava kirliliği kaynağı olmayan 36 ev dahil edilmiştir. Çalışmada Benzo(a)pyrene, toplam PAH, VOC kontrastları ile trafik yoğunluğu arasında büyük ve anlamlı bir ilişki olduğu belirlenmiştir.

Fernandez-Martinez vd., (2001) 5 farklı termik santralden, 12 ay boyunca toplanan gaz örneklerinde monoaromatik, alifatik ve halojenli hidrokarbonlar ailesinden uçucu bileşiklerin analizini gerçekleştirmişlerdir. Çalışmada, benzen, ksilen, tolüen, etilbenzen ve trimetilbenzen temel aromatik bileşikler olarak tespit edilmiştir.

Koch, Gonzalez-Reche & Angerer (2003), tarafından idrar örneklerinde dietilheksil-ftalat, 5-hidroksi-mono (2-etilhekzil)-ftalat ve 5-oxo-mono-(2- etilhekzil)-ftalat'ın kantitatif tayini için çok boyutlu online HPLC yöntemi geliştirilmiştir. Elüsyona uğrayan metabolitler, negatif iyonlaşma modunda ESI tandem kütle spektrometresi ile tespit edilmiştir. Ftalata maruz kalmayan bireyler için 5OH-MEHP değerleri 0,59 ile 124 µg/l; 5oxo-MEHP için <LOQ ile 73,0 µg/l ve MEHP için <LOQ ile 41,1 µg/l arasında değişmiştir.

Kuntasal, Karman, Wang, Tuncel & Tuncel (2005), yapmış oldukları çalışmada, farklı mikro ortamlardaki VOC'lerin doğru ve kesin olarak belirlenmesi için metot geliştirilmesini amaçlamıştır. Bu amaç doğrultusunda, C2 ile C12 arasında değişen 148 ayrı bileşiği içeren VOC'lerin gaz fazı karışımını içeren bir analiz gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, VOC konsantrasyonlarının meteorolojik koşullarındaki değişimin etkisini incelemek için Ankara'da bir benzin istasyonunda, bir ofiste ve konutta gerçek çevre koşullarında da denemeler yapılmıştır. Hem laboratuvar hem de saha sonuçlarının, bu çalışmada oluşturulan SPTD ön konsantrasyonu ve GC-MS ölçüm yönteminin takip ettiği çoklu emici hava örneklemesi ile, hedef bileşiklerin kantitatif analizi için oldukça uygun olduğu bildirilmiştir.

Ftalat metot optimizasyonunun gerçekleştirildiği bir çalışmada, di-(2-ethylhexyl)phthalate, mono-(2-ethyl-5-carboxypentyl)phthalate, mono-[2-(carboxymethyl)hexyl]phthalate, mono-(2-ethyl-5-hydroxyhexyl)phthalate, mono-(2-ethyl-5-oxohexyl)phthalate ve mono-(2-ethylhexyl)phthalate metabolitlerinin idrarda eşzamanlı olarak belirlenmesi için hızlı ve güvenilir bir on-line clean-up HPLC yöntemi geliştirilmiştir. Enzimatik hidrolizin gerçekleştirildiği analizde, analitik kolon olarak betasil fenilheksil kullanılmıştır. Ortalama konsantrasyonlar ise 5carboxy-MEPP için 85.5 µg/l, 5OH-MEHP için 47.5 µg/l, 5oxo-MEHP için 39.7 µg/l, MEHP için 9.8 µg/l ve 2carboxy-MMHP için 37 µg/l olarak kaydedilmiştir (Preuss, Koch & Angerer, 2005).

Kerbachi, Boughedaoui, Bounoua & Keddam (2006), tarafından Algiers (Cezayir) şehrinin ortam havasında, SVOC'lerin analizleri gerçekleştirilmiştir. Çalışmada örnekleme istasyonları yol kenarı, kentsel ve yarı kırsal alanlar olarak belirlenmiştir. Aromatik hidrokarbonlar tarafından oluşan yüksek seviyedeki hava kirliliğinin kaynağı, araç/trafik emisyonlarıyla ilişkilendirilmiştir. Ayrıca, çalışmada kış mevsiminde konsantrasyonların, yaz mevsimine göre %10 daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Parra vd., (2006) tarafından, İspanya'nın kuzeyindeki Navarre kentinde VOC'ler için hem tolüen hem de zamansal değişimin belirlenmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Çalışmada, 40 örnekleme noktasında, sorbent tüpleri ile pasif örnekleme yapılmıştır. Analizler, TD sistemli GC-MS cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın sonucunda, elde edilen VOC derişimleri kış mevsiminde, düşük rüzgar hızının gözlendiği zamanlarda daha yüksek çıkmıştır.

Hindistan'ın Mumbai şehrinde gerçekleştirilen bir çalışmada konut, sanayi ve ticari yerleri, kavşaklar ve petrol dolum istasyonları olacak şekilde 15 farklı örnekleme istasyonundan VOC örnekleri toplanmıştır. Bir yıl boyunca ve aylık periyotlarla gerçekleştirilen çalışmada ölçülen benzen konsantrasyonlarının yıllık ortalamaları yerleşim yerlerinde 45.31 $\mu g/m^3$, ticari yerlerde 127.20 $\mu g/m^3$, endüstriyel bölgelerde 201.58 $\mu g/m^3$, trafik kavşaklarında 348.42 $\mu g/m^3$ ve petrol istasyonlarında 539.95 $\mu g/m^3$ olarak bildirilmiştir. (Srivastava, Joseph & Devotta, 2006).

Teil, Blanchard & Chevreuil (2006) tarafından, Paris'in (Fransa) kentsel bölgesinde altı ftalat esterin atmosferik kompozisyonu araştırılmıştır. Çalışmada kaydedilen ortalama seviyeler Dimethyl ftalat için 0.5; diethyl ftalat için 10.7; Di-n-butyl ftalat için 22.2; butylbenzyl ftalat için 4.6; Di(2-ethylhexyl) ftalat için 18.9 ve di-n-octyl ftalat için 0.5 ng/m3 olarak bildirilmiştir.

Xie, Selzer, Ebinghaus, Caba & Ruck (2006) tarafından yapılan bir araştırmada, atmosferik numunelerde eser seviyelerde ftalatların tayini için mevcut analitik metotlar geliştirilmiştir. Yöntemin, atmosfer örneklerinde analitlerin belirlenmesinde başarıyla uygulandığı bildirilmiş ve ftalat konsantrasyonlarının karadan açık denize doğru düşüş eğilimi gösterdiği kaydedilmiştir.

Polibromlu difenil eterlerin konsantrasyonları, bilgisayar laboratuvarı (iç mekan), elektronik geri dönüşüm tesisi (iç ve dış mekanlar), otomotiv parçalama ve metal geri dönüşüm tesisi (dış mekan) hava örneklerinde tespit edilmiştir. PBDE konsantrasyonları, otomotiv parçalama/metal geri dönüşüm tesisinde, 1900 pg/m^3'e kadar ulaşmıştır (Cahill vd., 2007).

Elbir, Çetin, Çetin, Bayram & Odabası (2007), tarafından İzmir'de yapılan bir çalışmada, şehir merkezinde ortam havasında tespit edilen 28 adet VOC'nin toplam konsantrasyonunun, şehir dışındaki alanda tespit edilen toplam konsantrasyondan 4 kat daha fazla olduğu bildirilmiştir. Ayrıca çalışma sonucunda, benzen bileşiğinin kış örneklemesindeki konsantrasyonunun, yaza göre yaklaşık 3,1 kat fazla olduğu belirtilmiştir.

Hong Kong'ta yapılan bir çalışmada 248 adet dış ortam örneği toplanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde kent merkezinde ve kent çevresindeki alanlarda, kırsal alanlara nispeten daha yüksek uçucu organik bileşik seviyelerine rastlanmıştır. Ayrıca konsantrasyonların mevsimsel değişimi incelendiğinde, kış/ilkbahar döneminde daha yüksek seviyeler gözlenmiştir (Guo, Lee, Chan & Li, 2004).

Ramsis, Haram (kentsel) ve Kafr El-Akram (kırsal) şehirlerinde, Khoder (2007)'nin yaptığı çalışmada, 3 aylık dönemde kentsel ve kırsal lokasyonlardan dış ortam VOC örnekleri toplanmıştır. Çalışmada, kırsal alanda, kentsel alanlara göre daha düşük seviyelerde VOC değerleri bulunmuş olup, Ramsis ve Haram kentsel örnekleme noktalarında VOC değerlerinin benzer olması sebebiyle kaynağı taşıt egzozları olarak belirtilmiştir. Ayrıca, sonuçlara göre en çok gözlenen bileşikler sırasıyla tolüen ve *m,p*-ksilen olarak bildirilmiştir.

İspanya'da bulunan kentsel, kırsal ve endüstriyel alanlarda gerçekleştirilen bir çalışmada, GC-MS ile bağlantılı TD'a dayalı analitik bir yöntem geliştirilmiştir. Araştırıcılar tarafından, havadaki VOC ve çeşitli koku belirleyicileri aydınlatılmış, geliştirilen yöntemin gerçek örnekler üzerindeki etkinliği değerlendirilmiş, validasyon çalışmaları sırasında yapılan stabilite çalışmalarında, VOC'lerin, 4°C'de saklandığında sorbent tüplerinde en az 1 hafta boyunca stabil olduğu bulunmuştur (Ribes vd., 2007).

Wang vd., (2007) tarafından, Nanjing/Çin'de antropojenik organik aerosollerin tanımlanması, bolluğu ve mevsimsel değişimi araştırılmış olup, ftalatların yaz aylarında (109-368 ng/m3, ortalama 230 ng/m3) kıştan (33-390 ng/m3, ortalama 170 ng/m3) daha fazla miktarda bulunduğu bildirilmiştir. Bu durum sıcak mevsimde plastiklerden daha fazla buharlaşma ve önceden var olan parçacıklar üzerinde birikim ile açıklanmıştır.

Hoque, Khillare, Agarwal, Shridhar & Balachandran (2008), Hindistan'ın Delhi şehrinde VOC'lerin konsantrasyonlarının zamansal ve mekânsal değişimlerini araştırmak amacıyla ölçümler gerçekleştirmiştir. Pearson Korelasyon İndeksine göre BTEX ana kaynağının benzinli araç egzozu olduğu ve bu bileşiklerin mevsimsel değişim gösterdiği tespit edilmiştir.

Çin'in Nanjing şehrinde gerçekleştirilen bir çalışmada, ftalatlara ait ortalama değerler dimetil ftalat için 10.1 ng/m3, dietil ftalat için 3.4 ng/m3, dibutil ftalat için 58.8

ng/m3, butilbenzil ftalat için 3.2 ng/m3, di-2-etilheksil ftalat için 20.3 ng/m3 ve di-n-oktil ftalat için 1.2 ng/m3 olarak kaydedilmiştir (Wang vd., 2008).

Berlin'de 30 apartman dairesinde, hem havada hem de yerleşmiş ev tozunda, altı ftalat esterin (DMP, DEP, DnBP, DiBP, BBzP ve DEHP) analizi yapılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda SVOC'nin havadaki partiküller içindeki konsantrasyonu, tozdaki konsantrasyonlar ile ilişkili olduğu bulunmuştur (Weschler, Salthammer & Fromme, 2008).

Olson, Hammond, Seila, Burke & Norris (2009), tarafından ABD'nin Kuzey Karolina eyaletinin başkenti olan Raliegh'de karayolu yakınında yapılan bir çalışmada, 55 farklı uçucu organik bileşiği aktif örnekleme yöntemi ile örneklenmiştir. Derişimler karayolundan uzaklaştıkça azalmış, karayoluna yakın olan noktalardaki derişimler maksimum değerlerde kaydedilmiştir. Çalışmada en yüksek derişimlere sahip olan bileşikler, etilen, propan, etan izopentan, tolüen ve n-bütan olarak belirlenmiştir. Ayrıca araştırmada VOC kaynakları Kimyasal Kütle Denge analizi çalışması ile belirlenmiş olup bunlar, motorlu araç egzozları ve buharlaşan yakıtlar olarak görülmüştür.

Parra vd., (2009) tarafından, İspanya'nın Pamplona şehrinde, VOC'lerin mekânsal dağılımlarının incelendiği bir diğer çalışmada, yaklaşık 40 adet örnekleme noktası belirlenmiştir. İki hafta süreyle ve pasif örnekleme yöntemi ile yapılan çalışmada VOC'lerin ana emisyon kaynağı trafik olarak belirlenmiştir.

Ras, Marcé & Borrull (2009), tarafından İspanya'nın Tarragona ilinde, endüstriyel ve kentsel özellik içeren bölgesinde 7 farklı nokta belirlenmiş olup, aktif örnekleme yöntemi ile VOC analizi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar değerlendirildiğinde, endüstriyel bölgede ölçülen toplam VOC verilerinin kentsel alanda ölçülen verilerden daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Sonuçlarda trafiğin etkisinin de büyük olduğu gözlenmiştir.

Roukos, Riffault, Locoge & Plaisance (2009), tarafından Fransa'nın Dunkerque şehrinde, kentsel, endüstriyel ve kırsal özellikteki örnekleme noktalarını içeren 57 adet çalışma bölgesi belirlemiştir. Radiello pasif örnekleyicisi ile yapılan çalışmada, 174 adet VOC analizi gerçekleştirilmiş olup, BTEK'ler baskın olarak görülmüştür. Değerler özellikle endüstriyel bölgelerde, kentsel ve kırsal bölgelere oranla daha yüksek

seviyelerde kaydedilmiştir. Ayrıca, kış mevsiminde değerler yaz mevsimine kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

Rudel ve Perovich, (2009) tarafından, PCB, Ftalat, alkilfenaol, paraben gibi kimyasal sınıfların her biri için iç ve dış hava konsantrasyonları, kimyasal kullanımları ve kaynakları, toksisite verileri özetlenmektedir. Endüstriyel ve ulaştırma ile ilgili kirleticilerin iç mekanlara, dış mekan kaynaklarından ulaştığı bildirilmiştir. Ayrıca çalışmada nüfusun yoğun olduğu alanlardaki iç mekan kaynakları, dış ortam hava konsantrasyonlarını etkileyen baskın faktör olarak tanımlanmıştır.

Ohura, Amagaı, Shen, Li, Zhang & Zhu (2009) tarafından Japonya ve Çin'de aynı enlemlerde bulunan şehirlerde dış ve iç ortam havasında aromatik VOC'leri araştırmak için karşılaştırmalı bir çalışma yapılmıştır. Çin'de VOC konsantrasyonları, Japonya'ya göre daha yüksek bulunmuştur. Çalışmada, VOC kirliliğinin önemli kaynakları araç emisyonları, endüstriyel kaynaklar ve insan faaliyetleri olarak bildirilmiştir.

Cai, Geng, Tie, Yu, Peng & Zhou (2010) Şanghay'da gerçekleştirdikleri bir çalışmada, VOC konsantrasyonlarının mevsimsel değişimlerden (yağış ve rüzgâr yönü) etkilendiğini bildirmiştir. VOC konsantrasyonları hafta içi günlerinde hafta sonuna göre daha yüksek bulunmuştur. Bu durum, insan faaliyetleri ve trafik koşulları ile açıklanmıştır.

Rudel vd., (2010) tarafından Kalifornia'da yapılan çalışmada, endüstriyel bölgede yer alan Richmond'da, kırsal bölgede yer alan Bolinas'a göre 3 adet ftalat (DEHA, DEP, DIBP), 10 adet PAH ve o-fenilfenol değerleri dış hava örneklemesinde daha yüksek konsantrasyonlarda kaydedilmiştir.

Büyükçınar (2011) tarafından, Ankara'da sanayinin yoğun olduğu bölgelerde VOC seviyelerinin belirlenmesi amacıyla, hava örnekleri Tenax TA sorbenti doldurulmuş tüplere aktif olarak toplanmıştır. 32 adet iç ortam ve 13 adet dış ortamda yapılan bu çalışmada, alınan iç ortam örnekleri sonuçları ile dış ortamda yapılan örnekleme sonucu incelenmiş ve konsantrasyonların birbirleriyle ilişkili olduğu gözlenmiştir.

Pekey ve Yılmaz (2011) tarafından Kocaeli ilinde, VOC'lerin endüstriyel bölgedeki alansal dağılımlarının belirlenmesine yönelik bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen veriler değerlendirildiğinde, m/p-ksilen ve tolüen en yüksek derişimlere sahip VOC'ler olarak belirlenmiştir. Ayrıca çalışmada VOC'lerin kaynakları; benzin yakıtlı araç emisyonları ve endüstriyel çözücü kullanımı olarak belirlenmiştir.

Miller, Xu, Grgicak-Mannion, Brook & Wheeler (2012), tarafından Kanada'nın Windsor kentinde, 3 yılda toplam 162 örnekleme noktasından örnek toplanmıştır. Analiz sonuçları değerlendirildiğinde, hem yıllık hem de mevsimsel olarak önemli farklılıklar belirlenmiştir. Elde edilen verilere göre ortalama değerler sırasıyla benzen 0,76 µg/m3, tolüen 2,75 µg/m3, etilbenzen 0,45 µg/m3, o-ksilen 0,41 µg/m3, m+p ksilen 1,36 µg/m3 ve toplam BTEK 5,64 µg/m3 olarak belirlenmiştir.

Ftalat ve organofosfat esterlerinin havadan tayini için TD-GC/MS yöntemi kullanılmıştır. Di-(2-etilhekzil) ftalat, örneklemenin yapıldığı her iki alanda (şehir merkezi ve liman) da 6.7 g / m3 ila 136.4 g / m3 arasındaki konsantrasyon seviyelerinde bulunan en bol bileşik olmuştur (Aragon vd., 2013).

Bayır (2013) tarafından yapılan bu çalışmada, yoğun endüstriyel faaliyetlerin gerçekleştirildiği Dilovası/Kocaeli'nde dış ortam havasındaki VOC'lerin belirlenmesi amacıyla uzun sureli pasif örnekleme yöntemi uygulanmıştır. Dış ortam havasında 27 farklı uçucu organik bileşik tayin edilmiştir.

Bursa ilinde gerçekleştirilen bir çalışmada, trafiğin yoğun olduğu, yerleşim merkezi, kıyı ve yarı kırsal örnekleme bölgelerinden dış ortam hava örnekleri toplanmıştır. Örneklerde polisiklik aromatik hidrokarbonlar, poliklorlu bifeniller ve organoklorlu pestisitlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. PCB'lerden 3- ve 4-klorlu bifenillerin toplanan örneklerde baskın olduğu görülmüştür. Tespit edilen Σ_{83}PCB konsantrasyon değerleri yarı kırsal olarak tanımlanan Uludağ Üniversitesi Kampüsü'nde 412±406 pg/m^3, kıyı bölge olarak tanımlanan Mudanya'da 570±174 pg/m^3, Yavuzselim kentinde 316±198 pg/m^3, trafiğin olduğu TÜBİTAK Butal alanında 394±189 pg/m^3 olarak bildirilmiştir (Birgül, Cindoruk, Esen & Taşdemir, 2013).

Carlstedt, Jönsson & Bornehag (2013)'nin gerçekleştirdiği bir çalışmada dietil ftalat, dibütil ftalat, bütilbenzil ftalat, dietilhekzil ftalat ve bunların metabolitleri, 2-6 aylık 83 adet çocuğun idrarında ölçülmüştür. Erken yaşamda idrardaki ftalat metabolit seviyeleri, döşeme malzemesi olarak kullanılan PVC ile ilişkilendirilmiştir. Ayrıca

çalışmada, kentsel bölgelerdeki açık hava ftalat konsantrasyonlarının kırsal bölgelerdeki konsantrasyonlardan daha yüksek olduğu bildirilmektedir.

Civan vd., (2015) tarafından İzmir/Aliağa'da yapılan çalışmada, yaz ve kış dönemlerinde 55 örnekleme noktasında VOC ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Analizler, Termal desorber – FID (Alev iyonlaştırma dedektörlü) – Gas Kromatografisi ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, benzen, tolüen, etilbenzen, ksilen derişimleri ana caddeye yakın olan örnekleme noktalarında ve kış mevsiminde daha yüksek değerlerde kaydedilmiştir.

Pekey vd., (2015) tarafından, Kocaeli ilinde yapılan diğer bir çalışmada ise, Mayıs 2006 ile Ocak 2007 tarihleri arasında 13 adet VOC (Benzen, tolüen, m/p-ksilen, o-ksilen, etilbenzen, stiren, siklohekzan, 1,2,3-trimetilbenzen, 1,2,4-trimetilbenzen, hekzan, nonan ve dodekan) analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz, ısısal desorpsiyon (TD) ve GC/FID kullanılarak ölçülmüştür. Araştırmada VOC'lerin temel kaynakları, araç/trafik emisyonları, petrol ve kömür yakma faaliyetleri, bölgedeki lastik fabrikaları olarak belirlenmiştir.

Shi vd., (2015) tarafından Çin'in Kuzeydoğusunda yer alan Liaoning kentinde bulunan endüstriyel alanlarda baca gazlarından aktif örnekleme ile ölçümler gerçekleştirilmiştir. Örnekleme alanı olarak belirlenen dört farklı tesiste, yaygın olarak kaydedilen VOC'ler etil asetat, aseton 1,1,2-trikloretan, 2-propanol/isopropanol, karbon disulfür, tolüen, n-hekzan ve metiletilketondur.

Başka bir deneysel çalışmada, altı gönüllü 6 saat süreyle, dietil ftalat ve di(*n*-butil) ftalat'ın belirli hava konsantrasyonlarını içeren bir odada maruz kalmışlardır. Gruplardan birine başlık takılmış, diğerlerine ise başlık takılmamıştır. Deney sonucu toplanan idrar örneklerinden elde edilen verilere göre, doğrudan havadan dermal alımın DEP ve DnBP için anlamlı bir maruz kalma yolu olabileceği çalışmada bildirilmiştir (Weschler vd., 2015).

Küçükaçıl (2016), Kütahya'da VOC'lerin mekânsal ve mevsimsel dağılımlarını, aynı zamanda olası kaynaklarını belirlemek amacıyla, kış ve yaz mevsimlerinde, pasif örnekleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Analizler, TD –GC –FID sistemi kullanılarak yapılmış olup, şehir merkezinde, termik santral yakınlarında ve trafik yoğunluğu olan bölgelerde daha yüksek VOC derişimleri kaydedilmiştir. Çalışma alanında ölçülen

VOC'lerin herbiri için görülme oranlarının kış döneminde %79 - %100, yaz döneminde %69 - %100 aralığında olduğu belirlenmiştir.

Moreau-Guigon vd. (2016) tarafından yoğun kentleşmiş bölgelerden alınan hava örneklerinde di-iso-butyl ftalat ile diethyl ftalatın dahil olduğu 58 adet SVOC bileşeni çalışılmıştır. Araştırmada, di-iso-butyl ftalat ve diethyl ftalat gibi diğer ftalik asit esterlerin iç ortam malzemeleri ve tüketici ürünleri tarafından yayıldığı bildirilmiştir.

Morrison vd., (2016) tarafından, havadan kaynaklanan SVOC'lerin dermal emiliminde giysilerin etkisini inceleyen deneysel bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Deney odasında, dietilftalat ve dibütilftalat bileşiklerinin bilinen konsantrasyonlarına 6 saat boyunca maruz kalan, çıplak tenli, pamuklu temiz giysiler ve havaya maruz kalmış giysiler giyen 3 farklı grup bireylerin idrar metabolitleri ölçülmüştür. 6 saatlik bir maruz kalma için, yeni kıyafetler giyenlerde DEP ve DnBP miktarları sırasıyla 0.017 ve 0.007 µg/kg (µg/m^3); maruz kalan giysiler giyenler için sonuçlar 0.178 ve 0.261 µg/kg (µg/m^3) olarak bildirilmiştir.

Chen, Lv, Li & Zhu (2018) tarafından yapılan çalışmada, dört mevsim boyunca üç kapalı alanda ve Pekin'de bir açık alanda (Beijing), altı adet ftalata ait konsantrasyonlar belirlenmiştir. Dış ortamda kaydedilen maksimum değer 4000 ng/m3, minimum değer 4.10 ng/m3, yıllık ortalama değer 125 ng/m3'tür. Ayrıca, çalışmada kış mevsiminde kaydedilen değerlerin, yaz mevsimine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur.

Likenlerin nem tutma kabiliyetleri ve çeşitli hava şartlarına farklı uyum göstermesi sebebiyle çevre kirliliğinin takibi açısından önem kazanmıştır. Bu özellikleri nedeniyle araştırmalara konu olan likenler, biyoindikatör özellikleriyle de hava kalitesi göstergesi olarak bilinmektedirler.

Literatürde yer alan çalışmalar incelendiğinde, likenlerle yapılan çalışmaların özellikle ağır metaller ve PAH'lar ile sınırlı kaldığı gözlenmiştir. Buna göre;

Polonya'da temsili üç habitattan (Psarska Mt., Wymysło´w ve Stoko´wka Mt.) örneklenen bitki biyoindikatörlerinde (liken, yosun, çam) PAH, fenol ve iz element analizleri gerçekleştirilmiştir. Araştırmada, çalışılan kirleticilerin konsantrasyonlarında bitki türleri ve dokuları açısından önemli farklılıklar olduğu bildirilmiştir. Hidrokarbonların ve bazı elementlerin en yüksek konsantrasyonları likenlerde,

fenollerin en yüksek konsantrasyonları ise çam iğnelerinde belirlenmiştir (Migaszewski, Gałuszka & Pasławski, 2002).

Guidotti, Stella, Owczarek, De Marco & De Simone (2003), tarafından İtalya'nın Rieti kentinde 5 ay süre ile 9 farklı istasyonda gerçekleştirilen bu çalışmada, atmosfer kirliliği polisiklik aromatik hidrokarbon bakımından değerlendirilmiş ve likenlerin biyoakümülatör olarak kullanılabileceği bildirilmiştir.

2004 yılında yapılan bir çalışmada, Fransa ve İspanya'yı birbirine bağlayan Somport tünelinin her iki tarafındaki bölgelerden likenler toplanmıştır. Liken numunelerindeki polisiklik aromatik hidrokarbonlar ekstrakte edilmiş, tanımlanmış, miktarları ölçülmüş ve likenlerin kirlilik biyomonitörleri olarak potansiyel kullanımı değerlendirilmiştir (Blasco, Domeño & Nerín, 2006).

Setubal Yarımadası/Portekiz'de, demir çelik fabrikaları, çimento fabrikaları, enerji santralleri, yakma tesisleri, çeşitli kimyasal tesisler ve hastanelerin yer aldığı sanayileşmiş ve yoğun nüfuslu olan bölgede gerçekleştirilen bir çalışmada likenlerdeki dioksin ve furan (PCDD/F) birikimleri araştırılmıştır. Çalışmanın sonucunda *R. Canariensis* liken türündeki PCDD/F profillerin, hava örneklerinde bulunanlarla benzerlik gösterdiği bildirilmiştir (Augusto, Catarino & Branquinho, 2007).

Kirmizigul, Koz & Boke (2007) tarafından yürütülen bir araştırmada, likenlerin kimyasal bileşimi GC-MS ile araştırılmıştır. Çalışmada, Letharia vulpina türünde %1.3 oranında bis (2-etilhekzil) ftalat, Pseudevernia furfuracea türünde %0.9 oranında Isobutyl ftalat; Evernia prunastri türünde % 0,6 oranında Butil ftalat bulunduğu kaydedilmiştir.

Naeth & Wilkinson (2008) tarafından, 3 liken türünde biyolojik birikimin araştırıldığı bir çalışmada, 12 adet liken numunesinin % 75'inin di-n-butil ftalat, % 50'sinin diizobütil ftalat ve % 17'sinin dietil ftalat içerdiği bildirilmiştir. Ayrıca çalışmada, *Flavocetraria nivalis'te* ortalama di-n-bütil, diizobütil ve dietil ftalat konsantrasyonları 1.13, 1.63 ve 0.18 mg/kg ve *Flavocetraria cucullata*'da ise 1.07, 1.00 ve 0.27 mg/kg olarak verilmiştir.

Augusto, Máguas & Branquinho, (2009) tarafından, iki liken türünün, toksik organik bileşikler dioksin ve furanların biyomonitörleri olarak performansı karşılaştırılmıştır. Bu amaç doğrultusunda, ülkenin önemli kentsel ve endüstriyel

bölgesi olan Setubal Yarımadası'nda, sekiz lokasyonda *R. Canariensis* ve *X. Parietina* liken örnekleri toplanmıştır. Elde edilen veriler değerlendirildiğinde Xanthoria parietina türünün klorlanmış PCDD/F'ler için daha etkili bir önleyici olduğu, ancak yine de PCDD, PCDF ve PCDD/F bileşikleri için her iki türün de bölgesel bir ölçekte biyolojik olarak izlenmesine olanak sağladığı belirtilmiştir.

Dehra Dun/Hindistan'da trafiğin yoğun olduğu dokuz farklı alandan toplanan likenlerdeki polisiklik aromatik hidrokarbonların dağılımı ve bu kirleticilerin kaynağı araştırılmıştır. Çalışmada toplam 16 PAH konsantrasyonu 3.38-25.01 μg/g arasında değişmiş olup, en yüksek değerler fenantren, piren ve asenaftilen olarak kaydedilmiştir. Şehirdeki başlıca PAH kirliliği kaynağı olarak da karayolu trafiği gösterilmiştir (Shukla ve Upreti, 2009).

Sines (Portekiz)'in petro-sanayi bölgesinde gerçekleştirilmiş olan bir çalışmada, PAH konsantrasyonlarının likenlerde, toprak ve çam ağacının iğne yapraklarından daha fazla biriktiği tespit edilmiştir. Ayrıca, likenlerdeki PAH profillerinin hava ve çam iğnelerindekilere benzer olduğu, ancak topraklardakinden farklı olduğu belirlenmiştir (Augusto, Máguas, Matos, Pereira & Branquinho, 2010).

19 farklı ABD milli parkından toplanan liken, kozalaklı iğneler ve XAD bazlı pasif hava örnekleme cihazıyla çok çeşitli SVOC'ler ve polisiklik aromatik hidrokarbonlar pasif örnekleme ile ölçülmüştür. Sonuçlar değerlendirildiğinde likenler, en yüksek SVOC konsantrasyonlarını biriktirmiştir (Schrlau, Geiser, Hageman, Landers & Simonich, 2011).

Hindistan'ın tropik bölgelerinde atmosfer kirliliğinin değerlendirilmesi için likenlerde polisiklik aromatik hidrokarbon analizleri gerçekleştirilmiştir. Farklı örnekleme istasyonlarındaki toplam PAH değerleri 0.189±0.029 μg/g ile 0.494±0.105 μg/g arasında kaydedilmiştir (Upreti ve Patel, 2012).

Ma, Christie, Luo & Teng (2013), Doğu Çin'deki bir elektronik atık geri dönüşüm tesisinin yakınında tarımsal arazide toprak ve biyokütle örneklemesi gerçekleştirmiştir. Örneklerde ftalik asit esterlerinin (PAE) birikimi ve çevre kalitesinin, insan sağlığı açısından önemi araştırılmıştır.

Nascimbene vd., (2014) tarafından Veneto ve Trentino-Alto Adige'nin karşısındaki bir dağ bölgesi olan Dolomites/İtalya'da gerçekleştirilen çalışmada,

yollardaki trafiğe bağlı PAH kirliliğini tespit etmek için likenlerde biyomonitoring teknikleri kullanılmıştır. Çalışmada, yollardan 300 m uzak mesafelerde PAH kirliliğinin azaldığı ortaya çıkarılmıştır.

Likenlerin farklı seviyelerde hava kirleticilerine tepki verme kabiliyetleri, yavaş büyüme oranları ve uzun ömürlülüğü nedeniyle SVOC hava kirleticileri, özellikle de Ftalatlar'lar için faydalı bir biyomonitör olduğu bildirilir (Van der Wat ve Forbes, 2015).

Daha önceki yıllarda yapılan araştırmalardan da anlaşılacağı üzere, Trakya Bölgesi'nde seçilen pilot örnekleme alanında ftalatlar ve Bisfenol A'nın hem atmosferdeki hem de likenlerdeki konsantrasyonlarının değerlendirildiği herhangi bir çalışmaya rastlanmamış olması, çalışmanın önemini vurgulamaktadır.

BÖLÜM 4

MATERYAL VE METOT

Bu çalışma, Çorlu ve Çerkezköy ilçelerinde seçilen 5 adet örnekleme istasyonunda gerçekleştirilmiş olup, istasyon seçiminde kentsel veya kırsal özelliğe sahip olma durumları, karayolu trafiğine mesafesi ve endüstriyel faaliyetlerin bulunma durumları göz önüne alındı.

Ölçüm noktalarının özelliklerine ait bilgiler;

1. **İstasyon:** Çerkezköy ilçe sınırları içerisinde yer alan ve **s**anayi bölgesinde olma özelliği taşıyan bu örnekleme noktası, 41°17'47''N-27°58'57''E koordinatlarına sahiptir.
2. **İstasyon:** Velimeşe-Çerkezköy yolu üzerinde yer alan bu örnekleme noktası (41°15'27''N-27°54'22''E), Çerkezköy şehir merkezine 10.2 km uzaklıkta yer almakta olup, plastik ve ambalaj sanayinin yaygın olduğu alandan seçildi.
3. **İstasyon:** Şehir içi olma özelliği taşıyan ve yerleşim bölgesi olan bu örnekleme noktası Çerkezköy ilçesi merkezinden seçilmiş olup, 41°17'12''N-27°59'58''E koordinatlarına sahiptir.
4. **İstasyon:** Tekstil ve boya sanayinin ağırlıkta bulunduğu alandan seçilen bu örnekleme noktası (41°12'56''N-27°51'58''E), Çorlu ilçe sınırlarında yer almakta olup, merkeze 12.8 km uzaklıktadır.
5. **İstasyon:** Çorlu-Lüleburgaz E-80 otoyolu üzerinden seçilen, akaryakıt istasyonuna yakın olan ve araç yoğunluğuna sahip olan bu örnekleme noktası, 41°17'20''N-27°47'05''E koordinatlarına sahiptir.

Belirlenen alanlarda hem atmosferik hava örneklemesi hem de biyokütle örneklemesi yapıldı. Ölçümler, her ölçüm noktasında üçer tekerrür olacak şekilde, aylık

periyotlarla (12-13 Ocak, 9-10 Şubat, 9-10 Mart, 13-14 Nisan, 11-12 Mayıs, 8-9 Haziran 2019) eşzamanlı olarak gerçekleştirildi ve 6 ay boyunca devam edildi.

Örneklemelerde TD örnekleme tüpleri kullanıldı. Bu örnekleme tüpleri cam malzemeden yapılmış olup, HLB sorbentleri bu örnekleme tüplerine ayrı ayrı 200 mg olacak şekilde doldurulduldu (Şekil 4.1.).



Şekil 4.1. HLB Sorbenti İle Doldurulmuş TD Örnekleme Tüpü

Hava örneklerinin alınması için düşük akışlı hava pompası (SKC Inc., ABD) kullanıldı. Bu pompa ile hava örnekleri aktif örnekleme prensibine göre örnekleme tüpleri içerisine alındı. Örnekler 120 dk süresince alındı ve toplanan hava hacmi metreküp cinsinden hesaplandı.

Pompa vasıtasıyla alınan hava örnekleri, tüplerin ağızları kapatılarak herhangi bir kontaminasyona maruz kalmadan laboratuvara getirildi.

4.1. LC-MS/MS ile Ftalat Tayini

Örnekleme istasyonlarında Ftalat tayini için hem atmosferik hava örneklemesi hem de likenlerde biyokütle örneklemesi gerçekleştirildi.

Analiz sırasında herhangi bir kontaminasyona neden olmamak için cam malzemeler kullanıldı ve bu cam malzemeler kullanılmadan önce 200 °C'de 1 saat etüvde bekletildi (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Analiz Öncesi Hazırlık İşlemlerinde Kullanılan Etüv, TÜTAGEM

4.1.1. Standart Hazırlığı

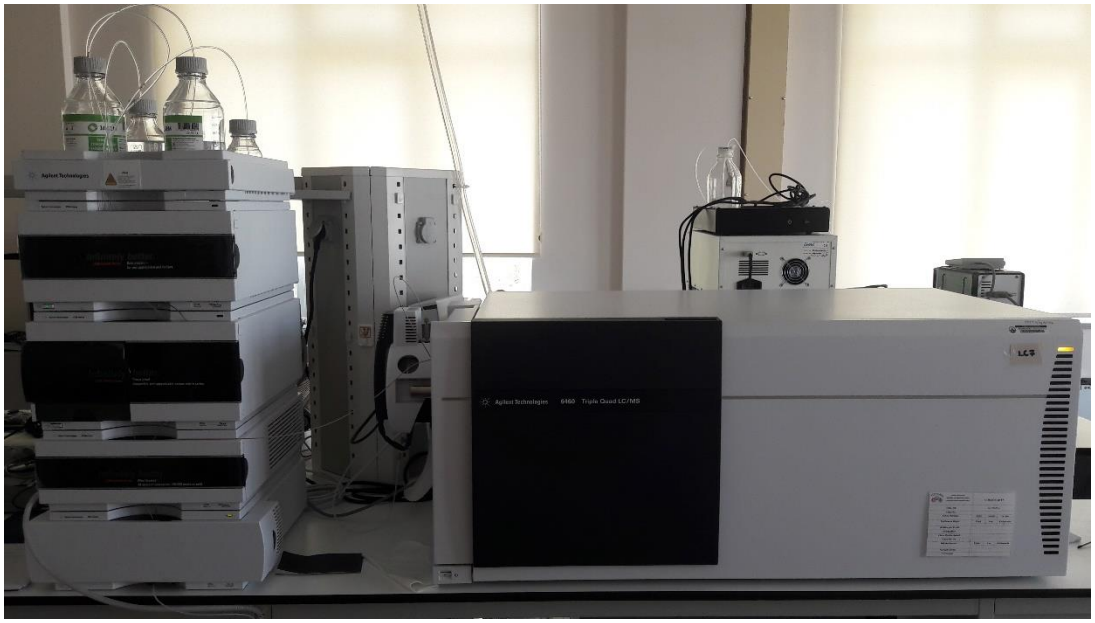
Öncelikle Standartlar (Sigma) 10 mg'ın altında olmayacak şekilde ondalık hanesi 5 olan hassas terazide (Sartorius) tartıldı (Şekil 4.3.). Her bir bileşene ait 10.000 mg/L 'lik ana stok çözeltisi metanol ile hazırlandı. Etiketlenip, koyu renkli cam şişelerde -20 °C de muhafaza edildi.



Şekil 4.3. Analiz Sırasında Kullanılan Hassas Terazi, TÜTAGEM

4.1.2. İyon Geçişleri

Çalışılan ftalatların ana stok standartları kullanılarak LC-MS/MS (Agilent Technologies 6460 Triple Quadrupole Jet Stream) cihazında (Şekil 4.4.) optimizasyon çalışmalarıyla, MS/MS parametreleri (Ana iyon, Parçalanma iyon, Polarite, Fragmentör Voltaj, Collision Enerji) ve LC parametreleri (akış gradiyenti, enjeksiyon hacmi, kolon seçimi, kolon sıcaklığı) belirlendi (Çizelge 4.1.-4.3).



Şekil 4.4. LC-MS/MS, Agilent Technologies 6460 Triple Quadrupole, TÜTAGEM

Çizelge 4.1. Ftalat Optimizasyon Çalışmaları MS/MS Parametreleri (FV: Fragmentör Voltaj, CE: Collision Enerji)

BİLEŞİKLER	Ana İyon	Parçalanma İyonları	FV	CE	Polarite
Difeniliso ftalat	319.0	225.1 ; 114.8	130	10 ; 60	pozitif
Difenil ftalat	319.0	77.1 ; 224.9	80	40 ; 8	pozitif
Dibenzil ftalat	347.0	91.0 ; 181.0	90	20 ; 4	pozitif
Dipropil ftalat	251.0	148.9 ; 190.9	70	10 ; 2	pozitif
Benzilbütil ftalat	313.0	149.1 ; 91.0	80	8 ; 36	pozitif
Dimetil ftalat	194.9	163.0 ; 77.1	70	6 ; 36	pozitif
Dibütil ftalat	279.0	148.9 ; 205.0	80	52 ; 4	pozitif
Dietil ftalat	223.0	149.0 ; 177.0	70	14 ; 2	pozitif
di-n-oktil ftalat	391.1	148.8 ; 121.0	100	12 ; 52	pozitif
Bis(2etilheksil) ftalat	391.1	279.0 ; 148.8	110	4 ; 24	pozitif
Bis(4metilpentil) ftalat	335.1	148.9 ; 84.8	100	20 ; 8	pozitif

Çizelge 4.2. Ftalat Optimizasyon Çalışmaları Source Parametreleri

Gas Temperature	200 °C
Gas Flow	10 L/dk
Nebulizer	40 psi
Sheath Gas Temperature	250 °C
Sheath Gas Flow	10 L/dk
Cappillary	2500 V
Nozzle Voltage	0 V

Çizelge 4.3. Ftalat Optimizasyon Çalışmaları LC Parametreleri

a)

Zaman (dk)	**A (%)**	**B (%)**
0.00	98.0	2.0
2.00	98.0	2.0
4.00	5.0	95.0
8.00	5.0	95.0
8.10	98.0	2.0
13.00	98.0	2.0

b)

Mobil Faz	A:UPW + %0.1 Formik asit B: Metanol + %0.1 Formik asit
Kolon	Zorbax SB-C8, 3.0X150mm, 3.5 Mikron
Kolon Sıcaklığı	20 °C
Enjeksiyon hacmi	5 µL
Akış	0.6 mL/dk

4.1.3. Sorbent Seçimi

4.1.3.1. Aktif Karbon Sorbenti Kullanılarak Ftalatların Tespit Yöntemi

Desorpsiyon tüplerinin içinde bulunan aktif karbon sorbentleri boşaltıldıktan sonra vakit kaybetmeden ekstraksiyon işlemine geçildi. Ekstaksiyon işleminde çözücü olarak metanol, etanol, diklorometan, %1 formik asit içeren diklorometan, aseton:etil asetat (1:1), %1 formik asit içeren aseton:etil asetat (1:1) kullanılmasına rağmen yapılan geri kazanım çalışmalarında en iyi sonuç diklorometan kullanılarak elde edildi. Bu nedenle ekstaksiyon işlemine diklorometan ile devam edildi.

Çözücü faza geçirilen örneklerin cihaza enjeksiyonu için yapılan süzme işlemlerinde 3 çeşit filtre denenmiş olup, en iyi geri kazanım sırasıyla ChromXpert PTFE > ChromXpert Nylon > ChromXpert Selüloz olarak belirlendi.

Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması amacıyla; hassas terazide 200 mg tartılan aktif karbona 25, 50, 100, 250, 500, 1000 µg/L olacak şekilde mix standarttan spike yapıldı. Ardından 30 dk çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B) bekletilerek, standardın homojen bir şekilde aktif karbona dağılması sağlandı (Şekil 4.5.).

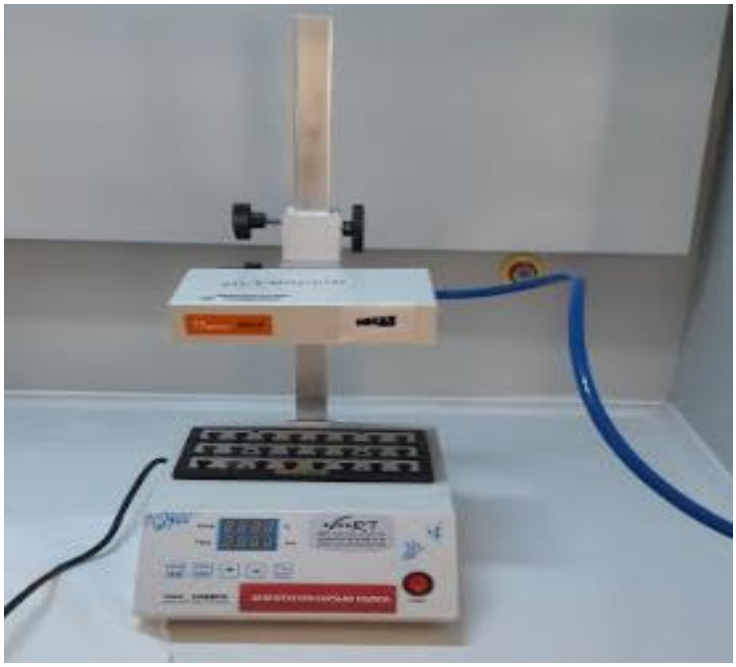


Şekil 4.5. Analiz Sırasında Kullanılan Çalkalayıcı, TÜTAGEM

Bu süre sonunda spike yapılan her bir kalibrasyon basamaklarının üzerine toplam hacim 4 ml olacak şekilde dikolorometan ilave edildi. 30 dk çalkalayıcı ve 15 dk ultrasonik banyoda (Daihan, Wiseclean) tutularak, ftalat bileşenlerinin çözücü faza geçirilmeleri sağlandı (Şekil 4.6.). 0,22 Mikron por çaplarına sahip PTFE fitreden süzüldü. Ardından kalibrasyon basamağını temsil eden herbir standart çözelti azot altında uçuruldu (Şekil 4.7.). Son olarak cam tüplere 2'şer ml metanol ilave edildi, vortekslenerek viallere alındı. Cihaza enjekte edilerek 6 noktalı ve herbir kalibrasyon basamağı için 3 tekrarlı kalibrasyon eğrisi çizildi. Ayrıca, uygulanan metodun doğruluğunu geçerli kılmak amacıyla 200 ve 750 µg/L konsantrasyonlarında 5 takrarlı geri kazanım çalışması yapıldı.



Şekil 4.6. Analiz Sırasında Kullanılan Ultrasonik Banyo, TÜTAGEM



Şekil 4.7. Analiz Sırasında Kullanılan Zenginleştirme Cihazı, TÜTAGEM

4.1.3.2. XAD-2 Sorbenti Kullanılarak Ftalatların Tespit Yöntemi

Desorpsiyon tüplerinin içinde bulunan XAD-2 sorbentleri boşaltıldıktan sonra vakit kaybetmeden ekstraksiyon işlemine geçilmiştir. Ekstaksiyon işleminde çözücü olarak metanol, etanol, diklorometan, %1 formik asit içeren diklorometan, aseton:etil asetat (1:1), %1 formik asit içeren aseton:etil asetat (1:1) kullanılmasına rağmen yapılan geri kazanım çalışmalarında en iyi sonuç metanol kullanılarak elde edilmiştir. Bu nedenle ekstaksiyon işlemi metanol ile gerçekleştirildi.

Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması amacıyla; hassas terazide 200 mg tartılan XAD-2 sorbentine 25, 50, 100, 250, 500, 1000 µg/L olacak şekilde mix standarttan spike yapıldı. Ardından 30 dk çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B) bekletilerek, standardın homojen bir şekilde XAD-2'ye dağılması sağlandı. Bu süre sonunda spike yapılan her bir kalibrasyon basamaklarının üzerine toplam hacim 2 ml olacak şekilde metanol ilave edildi. 30 dk çalkalayıcı ve 15 dk ultrasonik banyoda

(Daihan, Wiseclean) tutularak, ftalat bileşenlerinin çözücü faza geçirilmeleri sağlandı. 0,22 Mikron por çaplarına sahip PTFE fitreden süzüldü. Ardından kalibrasyon basamağını temsil eden herbir standart çözelti cihaza enjekte edilerek 6 noktalı ve herbir kalibrasyon basamağı için 3 tekrarlı kalibrasyon eğrisi çizildi. Ayrıca, uygulanan metodun doğruluğunu geçerli kılmak amacıyla 200 ve 750 µg/L konsantrasyonlarında 5 takrarlı geri kazanım çalışması yapıldı.

4.1.3.3. HLB Sorbenti Kullanılarak Ftalatların Tespit Yöntemi

Desorpsiyon tüplerinin içinde bulunan HLB sorbentleri boşaltıldıktan sonra vakit kaybetmeden ekstraksiyon işlemine geçilmiştir. Geri kazanım çalışmalarında en iyi sonuç metanol ile alındığı için, ekstaksiyon işleminde çözücü olarak metanol kullanılmıştır.

Kalibrasyon çözeltilerinin hazırlanması amacıyla; hassas terazide 200 mg tartılan HLB sorbentine 25, 50, 100, 250, 500, 1000 µg/L olacak şekilde mix standarttan spike yapıldı. Ardından 30 dk çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B) bekletilerek, standardın homojen bir şekilde HLB sorbentine dağılması sağlandı. Bu süre sonunda spike yapılan her bir kalibrasyon basamaklarının üzerine toplam hacim 2 ml olacak şekilde metanol ilave edildi. 30 dk çalkalayıcı ve 15 dk ultrasonik banyoda (Daihan, Wiseclean) tutularak, ftalat bileşenlerinin çözücü faza geçirilmeleri sağlandı. 0,22 Mikron por çaplarına sahip PTFE fitreden süzüldü. Ardından kalibrasyon basamağını temsil eden herbir standart çözelti cihaza enjekte edilerek 6 noktalı ve herbir kalibrasyon basamağı için 3 tekrarlı, kalibrasyon eğrisi çizildi. Hedef bileşikler için kalibrasyon çalışmalarında bulunan korelasyon katsayısı (r^2) 0.99'un üzerindedir.

Ayrıca, uygulanan metodun doğruluğunu geçerli kılmak amacıyla 200 ve 750 µg/L konsantrasyonlarında 5 takrarlı geri kazanım çalışması yapıldı.

4.2. Likenlerde Ftalatların Tespit Yöntemi

Liken örnekleri toplanmadan önce kullanılacak olan cam tüpler 200 °C'de 1 saat etüvde bekletildi. Örnekleme istasyonlarından toplanan likenler cam tüplere doldurulduktan sonra vakit kaybetmeden laboratuvara taşındı ve analiz edilinceye kadar -20 °C'de muhafaza edildi.

4.2.1. Kalibrasyon Çözeltilerinin Hazırlanması

Hassas terazide 200 mg tartılan liken örneklerine 1, 5, 10, 25, 100 ve 500 µg/L olacak şekilde mix standarttan spike yapıldı. Ardından 30 dk çalkalayıcıda (Zhicheng, ZHWY-200B) bekletilerek, standardın homojen bir şekilde liken örneklerine dağılması sağlandı. Bu süre sonunda spike yapılan her bir kalibrasyon basamaklarının üzerine toplam hacim 2 ml olacak şekilde metanol ilave edildi. 30 dk çalkalayıcı ve 15 dk ultrasonik banyoda (Daihan, Wiseclean) tutularak, ftalat bileşenlerinin çözücü faza geçirilmeleri sağlandı. 0,22 Mikron por çaplarına sahip PTFE fitreden süzüldü. Ardından kalibrasyon basamağını temsil eden herbir standart çözelti cihaza enjekte edilerek 6 noktalı ve herbir kalibrasyon basamağı için 3 tekrarlı, kalibrasyon eğrisi çizildi. Hedef bileşikler için kalibrasyon çalışmalarında bulunan korelasyon katsayısı (r^2) 0.99'un üzerindedir.

Ayrıca, uygulanan metodun doğruluğunu geçerli kılmak amacıyla 50 ve 250 µg/L konsantrasyonlarında 5 takrarlı geri kazanım çalışması yapıldı.

4.3. LC-MS/MS ile Bisfenol A Tayini

Örnekleme istasyonlarında Bisfenol A tayini için hem atmosferik hava örneklemesi hem de likenlerde biyokütle örneklemesi gerçekleştirildi.

4.3.1. Standart Hazırlığı

Bisfenol A standardı (Sigma,) 10 mg'ın altında olmayacak şekilde, ondalık hanesi 5 olan hassas terazide (Sartorius) tartıldı. Ana stok çözeltisi 10.000 mg/L olacak şekilde, metanol ile hazırlandı. Etiketlenip, koyu renkli cam şişede -20 °C de muhafaza edildi.

4.3.2. İyon Geçişleri

Bisfenol A ana stok standardı kullanılarak, LC-MS/MS (Agilent Technologies 6460 Triple Quadrupole Jet stream) cihazında optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. MS/MS parametreleri (Ana iyon, Parçalanma iyon, Polarite, Fragmentör Voltaj, Collision Enerji) ve LC parametreleri (akış gradiyenti, enjeksiyon hacmi, kolon seçimi, kolon sıcaklığı) belirlendi (Çizelge 4.4.-4.6.).

Aktif karbon ve HLB sorbentleri ile liken örneklerinin kalibrasyon basamaklarının hazırlanması ve numune hazırlık işlemleri ftalat analizlerinde uygulandığı gibi gerçekleştirildi.

Ayrıca, uygulanan metodun doğruluğunu geçerli kılmak amacıyla 5 takrarlı geri kazanım çalışması yapıldı.

Çizelge 4.4. Bisfenol A Optimizasyon Çalışmaları MS/MS Parametreleri

Bileşik adı	Ana İyon	Parçalanma iyonları	FV	CE	Polarite
Bisfenol A	227	211.9 ; 132.9	80	12 ; 22	Negatif

Çizelge 4.5. Bisfenol A Optimizasyon Çalışmaları Source Parametreleri

Gas Temperature	275 °C
Gas Flow	10 L/dk
Nebulizer	45 psi
Sheath Gas Temperature	375 °C
Sheath Gas Flow	10 L/dk
Cappillary	4500 V
Nozzle Voltage	1500 V
Delta EMV (-)	400

Çizelge 4.6. Bisfenol A Optimizasyon Çalışmaları LC Parametreleri

a)

Zaman (dk)	**A (%)**	**B (%)**
0.00	98.0	2.0
2.00	98.0	2.0
4.00	0.0	100.0
8.00	0.0	100.0
8.10	98.0	2.0
12.00	98.0	2.0

b)

Mobil Faz	A) UPW; 5µM Amonyum Asetat B) Asetonitril;10µM Amonyum Asetat (19:1)
Kolon	Zorbax SB-C8, 3.0X150mm, 3.5 Mikron
Kolon Sıcaklığı	30 °C
Enjeksiyon hacmi	10 µL
Akış	0.6 mL/dk

4.4. Tespit Limiti (LOD) ve Tayin Limiti (LOQ)

Cihaza ait en düşük konsantrasyon limiti ve ölçülebilir en düşük konsantrasyon aşağıdaki şekilde hesaplandı.

$$LOD = \frac{3 \text{ X spike çözelti konsantrasyonu } (c_{spk})}{\text{sinyal/gürültü oranı (S/N)}}$$

$$LOQ = \frac{10 \text{ X spike çözelti konsantrasyonu } (c_{spk})}{\text{sinyal/gürültü oranı (S/N)}}$$

4.5. İstatistiksel Analizler

Örnekleme noktalarından elde edilen ftalat ve Bisfenol A değerlerinin istasyonlara ve aylara göre karşılaştırılmasında tek yönlü ANOVA testi yapıldı ve ortalamaların girdiği gruplar Duncan-Tukey Testi ($p<0.05$) ile belirlendi. Ayrıca, seçilen örnekleme noktalarının ve organik kirleticilerin karşılaştırılması amacı ile Bray Curtis Benzerlik İndeksi uygulandı. Yapılan analizlerde, Trakya Üniversitesi tarafından lisanslanan SPSS 20 istatistik programı ve PAST3 demo version istatistik paket programı kullanıldı.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR

Çorlu ve Çerkezköy ilçelerinde belirlenen 5 örnekleme noktasında, Ocak 2019-Haziran 2019 tarihleri arasında aylık periyotlarla, endüstriyel kaynaklı VOC ve SVOC'lerin atmosfer ve biyokütle (liken) örneklemesi gerçekleştirildi.

Ftalat ve Bisfenol A analizlerinde, en uygun sorbentin belirlenmesi ve uygulanan metodun doğruluğunu geçerli kılınması amacıyla 200 ve 750 µg/L konsantrasyonlarında 5 takrarlı geri kazanım çalışması yapıldı (Çizelge 5.1.-5.3. ve 5.5.). Yapılan çalışma sonucunda elde edilen veriler değerlendirildiğinde en iyi sonuç HLB sorbenti ile alındı. Bu nedenle aktif örneklemede HLB sorbenti kullanıldı.

Likenlerde uygulanan metodun doğruluğunu geçerli kılmak amacıyla ise 50 ve 250 µg/L konsantrasyonlarında 5 takrarlı geri kazanım çalışması yapıldı (Çizelge 5.4. ve 5.5.).

Çizelge 5.1. Aktif Karbon Sorbenti İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması

Bileşik adı	Cons. (µg/L)	200 (µg/L) (Aktif Karbon)					200 (µg/L) (Aktif Karbon) Gerikazanım					0rt	Sd	Uygunluk (%80-120)
Dimetil-ftalat	200	241,9645	238,9351	241,4311	236,9543	236,8438	121	119	121	118	118	120	0,024	uygun
Dietil-ftalat	200	244,7454	238,6963	236,6147	234,6016	236,1035	122	119	118	117	118	119	0,040	uygun
Dipropil-ftalat	200	232,5342	242,7987	245,1223	233,9803	230,2149	116	121	123	117	115	118	0,066	uygun
Difeniliso-ftalat	200	232,4387	232,6100	234,7851	242,4383	233,4189	116	116	117	121	117	118	0,042	uygun
Difenil-ftalat	200	243,9802	234,7041	229,6631	245,2330	236,8000	122	117	115	123	118	119	0,065	uygun
Dibenzil-ftalat	200	229,5891	232,6552	233,1762	225,8213	239,6381	115	116	117	113	120	116	0,051	uygun
Benzilbutil-ftalat	200	235,9614	243,3066	236,2717	235,4689	243,6320	118	122	118	118	122	119	0,042	uygun
Dibutil-ftalat	200	172,9950	169,6224	161,1255	162,9608	151,6805	86	85	81	81	76	82	0,083	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	200	244,6084	221,4671	243,5569	226,5409	238,6985	122	111	122	113	119	117	0,104	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	200	172,0214	175,0719	164,0000	170,6472	172,6352	86	88	82	85	86	85	0,042	uygun
Di-n-octyl-ftalat	200	253,5142	231,8270	242,4092	230,3807	225,9676	127	116	121	115	113	118	0,111	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/L)**	**750 (µg/L) (Aktif Karbon)**					**750 (µg/L) (Aktif Karbon) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Dimetil-ftalat	750	677,5481	678,0913	669,6567	669,0500	666,9919	90	90	89	89	89	90	0,052	uygun
Dietil-ftalat	750	697,4925	696,1847	690,1683	688,0611	688,9311	93	93	92	92	92	92	0,044	uygun
Dipropil-ftalat	750	729,3963	730,1638	715,8063	726,8250	727,5580	97	97	95	97	97	97	0,058	uygun
Difeniliso-ftalat	750	849,8587	844,9387	849,2842	815,3212	839,6860	113	113	113	109	112	112	0,143	uygun
Difenil-ftalat	750	813,1162	793,6753	780,0427	781,5190	819,3945	108	106	104	104	109	106	0,180	uygun
Dibenzil-ftalat	750	803,4858	814,0078	805,8819	834,5796	823,4709	107	109	107	111	110	109	0,129	uygun
Benzilbutil-ftalat	750	820,2790	834,5816	836,3433	832,0338	831,2463	109	111	112	111	111	111	0,063	uygun
Dibutil-ftalat	750	659,6972	662,6390	644,5201	631,8246	647,5972	88	88	86	84	86	87	0,124	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	750	731,5604	736,9064	737,3003	727,6086	708,5606	98	98	98	97	94	97	0,118	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	750	786,3425	749,2443	748,4378	764,5958	773,6962	105	100	100	102	103	102	0,162	uygun
Di-n-octyl-ftalat	750	776,1509	800,7199	799,2107	787,4426	803,4013	103	107	107	105	107	106	0,114	uygun

Çizelge 5.2. XAD-2 Sorbenti İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması

Bileşik adı	Cons. (µg/L)	200 (µg/L) (XAD-2)					200 (µg/L) (XAD-2)Gerikazanım					0rt	Sd	Uygunluk (%80-120)
Dimetil-ftalat	200	156,6379	151,2481	154,9407	151,9863	148,9108	78	76	77	76	74	76	0,031	uygun değil
Dietil-ftalat	200	153,8500	158,0758	156,3476	155,7786	151,6680	77	79	78	78	76	78	0,025	uygun değil
Dipropil-ftalat	200	196,1400	179,1019	193,3305	192,4751	192,1664	98	90	97	96	96	95	0,066	uygun
Difeniliso-ftalat	200	206,5177	201,7050	254,4634	256,1497	253,1676	103	101	127	128	127	117	0,277	uygun
Difenil-ftalat	200	235,2556	194,8339	227,1953	220,9406	220,0024	118	97	114	110	110	110	0,152	uygun
Dibenzil-ftalat	200	152,6306	237,0956	235,6532	232,5922	230,3209	76	119	118	116	115	109	0,364	uygun
Benzilbutil-ftalat	200	239,2277	231,1517	226,2789	219,6781	217,3181	120	116	113	110	109	113	0,089	uygun
Dibutil-ftalat	200	212,9536	178,1843	191,2836	182,3182	196,2096	106	89	96	91	98	96	0,136	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	200	195,8857	258,7723	210,5825	247,1684	263,5705	98	129	105	124	132	118	0,302	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	200	190,0514	210,9538	181,4776	193,2475	185,6354	95	105	91	97	93	96	0,114	uygun
Di-n-octyl-ftalat	200	196,8665	189,8674	201,3289	215,5744	226,3121	98	95	101	108	113	103	0,147	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/L)**	**750 (µg/L) (XAD-2)**					**750 (µg/L) (XAD-2) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Dimetil-ftalat	750	728,5634	705,1183	703,1799	790,8424	775,8980	97	94	94	105	103	99	0,405	uygun
Dietil-ftalat	750	783,4491	784,2220	795,2191	771,4718	764,3271	104	105	106	103	102	104	0,120	uygun
Dipropil-ftalat	750	770,3639	782,9122	799,9351	765,1694	761,0063	103	104	107	102	101	103	0,158	uygun
Difeniliso-ftalat	750	796,2863	788,7826	717,0531	760,3538	738,2505	106	105	96	101	98	101	0,334	uygun
Difenil-ftalat	750	716,7680	710,6887	708,6206	773,0465	754,1918	96	95	94	103	101	98	0,292	uygun
Dibenzil-ftalat	750	753,7992	753,7134	754,2534	721,0589	709,6121	101	100	101	96	95	98	0,215	uygun
Benzilbutil-ftalat	750	771,6297	772,0459	773,2017	764,2114	743,5408	103	103	103	102	99	102	0,125	uygun
Dibutil-ftalat	750	714,2807	751,7946	715,8571	719,1951	721,2204	95	100	95	96	96	97	0,155	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	750	737,6935	764,7589	731,3442	780,7051	721,7767	98	102	98	104	96	100	0,246	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	750	731,4763	718,9034	748,9553	726,7207	727,9633	98	96	100	97	97	97	0,111	uygun
Di-n-octyl-ftalat	750	740,4753	707,2837	731,8713	717,6755	773,4013	99	94	98	96	103	98	0,254	uygun

Çizelge 5.3. HLB Sorbenti İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması

Bileşik adı	Cons. (µg/L)	200 (µg/L) (HLB)					200 (µg/L) (HLB) Gerikazanım					Ort	Sd	Uygunluk (%80-120)
Dimetil-ftalat	200	170,2720	170,4583	171,5007	174,6291	172,0113	85	85	86	87	86	86	0,018	uygun
Dietil-ftalat	200	172,4684	176,2636	174,7826	175,1055	173,2744	86	88	87	88	87	87	0,015	uygun
Dipropil-ftalat	200	170,4202	170,6674	170,6334	171,2315	170,7865	85	85	85	86	85	85	0,003	uygun
Difeniliso-ftalat	200	170,0996	172,8363	173,7329	174,5386	170,1191	85	86	87	87	85	86	0,021	uygun
Difenil-ftalat	200	172,1080	171,2414	174,8923	172,3134	175,4359	86	86	87	86	88	87	0,018	uygun
Dibenzil-ftalat	200	173,2958	171,0487	171,9847	172,5680	173,2673	87	86	86	86	87	86	0,009	uygun
Benzilbutil-ftalat	200	175,5828	172,9942	173,2856	171,4023	172,4491	88	86	87	86	86	87	0,015	uygun
Dibutil-ftalat	200	175,8867	174,6255	176,5789	175,2168	175,8632	88	87	88	88	88	88	0,007	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	200	171,9695	173,3994	173,7094	175,5081	174,7884	86	87	87	88	87	87	0,014	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	200	181,0561	173,5677	187,0055	177,7036	173,7384	91	87	94	89	87	89	0,056	uygun
Di-n-octyl-ftalat	200	184,6899	183,9812	180,3498	184,6430	181,3452	92	92	90	92	91	92	0,020	uygun
Bileşik adı	Cons. (µg/L)	750 (µg/L) (HLB)					750 (µg/L) (HLB) Gerikazanım					Ort	Sd	Uygunluk (%80-120)
Dimetil-ftalat	750	742,0907	745,3583	740,2586	740,3909	735,1202	99	99	99	99	98	99	0,037	uygun
Dietil-ftalat	750	721,0901	717,4072	720,8557	717,6197	719,1843	96	96	96	96	96	96	0,017	uygun
Dipropil-ftalat	750	716,5569	714,7532	713,9788	718,4789	710,2003	96	95	95	96	95	95	0,031	uygun
Difeniliso-ftalat	750	778,1587	770,1087	770,6334	771,7321	766,8531	104	103	103	103	102	103	0,041	uygun
Difenil-ftalat	750	728,1499	728,3305	726,1372	722,8195	724,0469	97	97	97	96	97	97	0,024	uygun
Dibenzil-ftalat	750	724,1245	720,8901	727,8488	723,7792	709,2578	97	96	97	97	95	96	0,071	uygun
Benzilbutil-ftalat	750	706,9493	701,5398	711,3871	699,9246	700,0869	94	94	95	93	93	94	0,050	uygun
Dibutil-ftalat	750	691,6873	678,7163	678,6216	671,8152	670,9353	92	90	90	90	89	90	0,083	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	750	688,7095	683,9035	683,4778	679,2631	686,4137	92	91	91	91	92	91	0,035	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	750	648,6081	630,6377	643,6626	615,6356	632,5785	86	84	86	82	84	85	0,128	uygun
Di-n-octyl-ftalat	750	694,6166	703,5323	703,8802	719,1400	699,0582	93	94	94	96	93	94	0,092	uygun

Çizelge 5.4. Liken İle Yapılan Geri Kazanım Çalışması

Bileşik adı	Cons. (µg/kg)	50 µg/kg (Liken)					50 µg/kg (Liken) Gerikazanım					0rt	Sd	Uygunluk (%80-120)
Dimetil-ftalat	50	40,2752	41,8213	42,0063	42,2982	40,2350	81	84	84	85	80	83	0,010	uygun
Dietil-ftalat	50	43,6520	42,2212	42,0961	42,1069	41,0546	87	84	84	84	82	84	0,009	uygun
Dipropil-ftalat	50	50,5337	48,2531	49,6061	50,6941	48,8703	101	97	99	101	98	99	0,011	uygun
Difeniliso-ftalat	50	55,0404	55,5194	57,2374	55,7671	56,2616	110	111	114	112	113	112	0,008	uygun
Difenil-ftalat	50	57,8715	55,1091	56,5213	57,5684	56,8321	116	110	113	115	114	114	0,011	uygun
Dibenzil-ftalat	50	41,6485	42,1729	42,5566	43,6272	43,4032	83	84	85	87	87	85	0,008	uygun
Benzilbutil-ftalat	50	47,9628	46,5466	46,5401	47,2028	47,0344	96	93	93	94	94	94	0,006	uygun
Dibutil-ftalat	50	50,2660	48,0882	45,3271	47,1008	51,1551	101	96	91	94	102	97	0,024	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	50	41,0789	40,6177	49,9428	47,7197	46,8266	82	81	100	95	94	90	0,042	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	50	50,0951	57,3007	57,5683	46,8039	46,8266	100	115	115	94	94	103	0,054	uygun
Di-n-octyl-ftalat	50	57,8077	54,5382	46,4428	50,0994	46,8491	116	109	93	100	94	102	0,049	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/kg)**	**250 µg/kg (Liken)**					**250 µg/kg (Liken) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Dimetil-ftalat	250	280,1642	280,6544	278,0503	283,0262	282,5917	112	112	111	113	113	112	0,020	uygun
Dietil-ftalat	250	257,8077	254,5382	246,4428	250,0994	246,8491	103	102	99	100	99	100	0,049	uygun
Dipropil-ftalat	250	243,6302	236,1015	238,1020	237,5615	226,3672	97	94	95	95	91	95	0,063	uygun
Difeniliso-ftalat	250	273,2456	263,4945	263,3676	256,5588	268,4626	109	105	105	103	107	106	0,062	uygun
Difenil-ftalat	250	261,1051	262,8445	266,2057	272,0939	271,0215	104	105	106	109	108	107	0,049	uygun
Dibenzil-ftalat	250	267,3055	267,1192	264,7801	271,5930	271,4261	107	107	106	109	109	107	0,030	uygun
Benzilbutil-ftalat	250	267,7143	272,3635	287,6103	299,3141	252,6729	107	109	115	120	101	110	0,181	uygun
Dibutil-ftalat	250	250,0951	240,6442	240,7703	240,7171	250,4168	100	96	96	96	100	98	0,052	uygun
Bis(4-metilpentil)-ftalat	250	267,3007	251,6286	259,5830	242,1231	255,4751	107	101	104	97	102	102	0,093	uygun
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	250	260,5683	260,2334	250,3055	250,5379	250,6108	104	104	100	100	100	102	0,054	uygun
Di-n-octyl-ftalat	250	240,8039	240,0842	240,0456	240,1861	240,4771	96	96	96	96	96	96	0,003	uygun

Çizelge 5.5. Bisfenol A – Geri Kazanım Çalışması

Bileşik adı	Cons. (µg/L)	200 µg/L (Aktif Karbon)					200 µg/L (Aktif Karbon) Gerikazanım					0rt	Sd	Uygunluk (%80-120)
Bisfenol A	200	160,9043	165,1199	163,0515	162,1986	162,8226	80	83	82	81	81	81	0,015	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/L)**	**750 µg/L (Aktif Karbon)**					**750 µg/L (Aktif Karbon) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Bisfenol A	750	770,2720	770,4583	771,5007	774,6291	772,0113	103	103	103	103	103	103	0,018	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/L)**	**200 µg/L (XAD-2)**					**200 µg/L (XAD-2) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Bisfenol A	200	159,1307	161,3328	158,5121	159,3466	159,8183	80	81	79	80	80	80	0,011	uygun değil
Bileşik adı	**Cons. (µg/L)**	**750 µg/L (XAD-2)**					**750 µg/L (XAD-2) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Bisfenol A	750	655,8321	647,6297	649,4219	644,4158	643,8661	87	86	87	86	86	86	0,048	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/L)**	**200 µg/L (HLB)**					**200 µg/L (HLB) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Bisfenol A	200	178,8709	175,2793	176,3019	172,9735	174,7536	89	88	88	86	87	88	0,022	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/L)**	**750 µg/L (HLB)**					**750 µg/L (HLB) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Bisfenol A	750	752,8849	748,5825	747,5730	749,3663	751,6191	100	100	100	100	100	100	0,022	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/kg)**	**50 µg/kg (Liken)**					**50 µg/kg (Liken) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Bisfenol A	50	55,9043	55,1199	53,0515	52,1986	52,8226	112	110	106	104	106	108	0,016	uygun
Bileşik adı	**Cons. (µg/kg)**	**250 µg/kg (Liken)**					**250 µg/kg (Liken) Gerikazanım**					**0rt**	**Sd**	**Uygunluk (%80-120)**
Bisfenol A	250	253,4714	251,1198	248,3668	255,5796	251,7042	101	100	99	102	101	101	0,027	uygun

Cihaza ait en düşük konsantrasyon limiti ve ölçülebilir en düşük konsantrasyon değerleri Çizelge 5.6'da verildi.

Çizelge 5.6. LOD ve LOQ Değerleri

	Bileşikler	**LOD (µg/L)**	**LOQ (µg/L)**
HLB sorbenti	Dimetil-ftalat	0,1199	0,3597
	Dietil-ftalat	0,0368	0,1105
	Dipropil-ftalat	0,2860	0,8581
	Dibenzil-ftalat	0,4553	1,3661
	Difenil-ftalat	0,3369	1,0107
	Difeniliso-ftalat	1,2437	3,7313
	Benzilbutil-ftalat	0,5252	1,5756
	Dibutil-ftalat	0,0378	0,1136
	Bis(4-metilpentil)-ftalat	0,0889	0,2669
	Bis(2-etilhekzil)-ftalat	0,0295	0,0885
	Di-n-octyl-ftalat	0,0498	0,1495
	Bisfenol A	0,2705	0,8116
Biyokütle / Liken	**Bileşikler**	**LOD (µg/kg)**	**LOQ (µg/kg)**
	Dimetil-ftalat	0,1538	0,4615
	Dietil-ftalat	0,0901	0,2703
	Dipropil-ftalat	0,0775	0,2326
	Dibenzil-ftalat	0,1923	0,5769
	Difenil-ftalat	0,3226	0,9677
	Difeniliso-ftalat	0,3125	0,9375
	Benzilbutil-ftalat	0,2703	0,8108
	Dibutil-ftalat	0,0787	0,2362
	Bis(4-metilpentil)-ftalat	0,2174	0,6522
	Bis(2-etilhekzil)-ftalat	0,0405	0,1215
	Di-n-octyl-ftalat	0,0746	0,2239
	Bisfenol A	0,1282	0,3846

Çerkezköy ve Çorlu ilçelerinde belirlenen noktalardan yapılan aktif (atmosferik) ve pasif (biyokütle) örneklemelere ait elde edilen veriler Çizelge 5.7.-5.11.'de sunuldu.

Buna göre 1. İstasyonda yapılan aktif örneklemede;

- Benzilbutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanmıştır.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 186,8052 µg/m^3 ile Ocak ayında, en az 11,7821 µg/m^3 ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 72,5265 µg/m^3'tür.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 282,5624 µg/m^3 ile Ocak ayında, en az 36,4671 µg/m^3 ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 128,1967 µg/m^3'tür.
- Bisfenol A en fazla 22,9241 µg/m^3 ile Şubat ayında, en az 7,1254 µg/m^3 ile Haziran ayında tespit edildi. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 14,8846 µg/m^3'tür.

1. İstasyonda yapılan biyokütle örneklemesinde;

- Dimetil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanmıştır.
- Dimetil-ftalat en fazla 104,1239 µg/kg ile Şubat ayında, en az 54,1947 µg/kg ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dimetil-ftalat değeri ise 75,6931 µg/kg'dır.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 289,4701 µg/kg ile Şubat ayında, en az 140,0557 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 227,2349 µg/kg'dır.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 378,362 µg/kg ile Mart ayında, en az 169,785 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 283,6335 µg/kg'dır.
- Bisfenol A en fazla 42,1308 µg/kg ile Mart ayında, en az 12,5409 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 27,2556 µg/kg'dır.

Çizelge 5.7.a. 1. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri ($\mu g/m^3$)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dietil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dipropil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	186,8052	72,9000	84,4541	36,5187	42,6991	11,7821
Dibutil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	282,5624	204,165	154,9756	48,6406	36,4671	42,3694
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	18,2463	22,9241	19,2547	12,5421	9,2147	7,1254

Çizelge 5.7.b. 1. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri (µg/kg)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	96,3142	104,1239	74,1385	65,1974	54,1947	60,1897
Dietil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dipropil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	254,1420	289,4701	262,7462	239,0107	177,9847	140,0557
Dibutil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	359,2547	369,4528	378,3620	236,4708	188,4756	169,7850
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	29,1847	34,4812	42,1308	28,1251	17,0710	12,5409

2. İstasyonda yapılan aktif örneklemede;

- Dimetil-ftalat, Dietil-ftalat, Dipropil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Dibutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Dimetil-ftalat en fazla 80,5127 $\mu g/m^3$ ile Ocak ayında, en az 3,2147 $\mu g/m^3$ ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dimetil-ftalat değeri ise 45,6307 $\mu g/m^3$'tür.
- Dietil-ftalat en fazla 82,6541 $\mu g/m^3$ ile Şubat ayında, en az 12,3087 $\mu g/m^3$ ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dietil-ftalat değeri ise 45,4395 $\mu g/m^3$'tür.
- Dipropil-ftalat en fazla 83,0401 $\mu g/m^3$ ile Ocak ayında, en az 2,0757 $\mu g/m^3$ ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dipropil-ftalat değeri ise 41,8236 $\mu g/m^3$'tür.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 30,7161 $\mu g/m^3$ ile Ocak ayında saptandı. Mayıs ve Haziran aylarında yapılan analizlerde ise analiz limit değerlerinin altında kaldı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 9,0268 $\mu g/m^3$'tür.
- Dibutil-ftalat en fazla 42,4512$\mu g/m^3$ ile Ocak ayında saptandı. Mayıs ve Haziran aylarında yapılan analizlerde ise analiz limit değerlerinin altında kaldı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dibutil-ftalat değeri ise 14,9981 $\mu g/m^3$'tür.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 310,9039 $\mu g/m^3$ ile Şubat ayında, en az 22,5487 $\mu g/m^3$ ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 170,7232 $\mu g/m^3$'tür.
- Bisfenol A en fazla 40,1622 $\mu g/m^3$ ile Ocak ayında, en az 5,201 $\mu g/m^3$ ile Haziran ayında tespit edildi. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 18,6798 $\mu g/m^3$'tür.

2. İstasyonda yapılan biyokütle örneklemesinde;

- Dimetil-ftalat, Dietil-ftalat, Dipropil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Dibutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Dimetil-ftalat en fazla 148,2467 µg/kg ile Mart ayında, en az 28,4591 µg/kg ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dimetil-ftalat değeri ise 96,4380 µg/kg'dır.
- Dietil-ftalat en fazla 117,0649 µg/kg ile Mart ayında, en az 28,2285 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dietil-ftalat değeri ise 88,4213 µg/kg'dır.
- Dipropil-ftalat en fazla 107,5861 µg/kg ile Ocak ayında, en az 10,2428 µg/kg ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dipropil-ftalat değeri ise 59,0693 µg/kg'dır.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 52,17 µg/kg ile Şubat ayında kaydedildi. Haziran ayında ise analiz limit değerlerinin altında kaldı Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 31,9801 µg/kg'dır.
- Dibutil-ftalat en fazla 83,1707 µg/kg ile Mart ayında, en az 8,4127 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dibutil-ftalat değeri ise 51,0334 µg/kg'dır.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 311,2387 µg/kg ile Şubat ayında, en az 96,2418 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 215,6383 µg/kg'dır.
- Bisfenol A en fazla 89,2247 µg/kg ile Şubat ayında, en az 42,6082 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 69,0997 µg/kg'dır.

Çizelge 5.8.a. 2. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri ($\mu g/m^3$)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	80,5127	78,5462	42,6547	54,8714	13,9847	3,2147
Dietil-ftalat	72,2305	82,6541	24,3214	48,5210	32,6014	12,3087
Dipropil-ftalat	83,0401	52,9874	63,0981	45,2103	2,0757	4,5297
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	30,7161	8,6177	10,3123	4,5147	<LOQ	<LOQ
Dibutil-ftalat	42,4512	20,5487	21,3563	5,6321	<LOQ	<LOQ
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	230,600	310,9039	254,0204	147,6412	58,6247	22,5487
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	40,1622	21,1910	17,6324	13,2594	14,6325	5,2010

Çizelge 5.8.b. 2. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri (µg/kg)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	125,2181	129,2480	148,2467	118,2473	28,4591	29,2088
Dietil-ftalat	102,4521	111,4589	117,0649	107,3172	64,0064	28,2285
Dipropil-ftalat	107,5861	77,0709	84,1003	61,0614	10,2428	14,3540
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	41,2591	52,1700	47,4840	32,4750	18,4922	<LOQ
Dibutil-ftalat	77,0359	79,3217	83,1707	41,17251	17,0871	8,4127
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	287,3245	311,2387	259,2671	208,3651	131,3925	96,2418
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	73,0014	89,2247	79,1306	66,9816	63,6516	42,6082

3. İstasyonda yapılan aktif örneklemede;

- Dimetil-ftalat, Dietil-ftalat, Dipropil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Dibutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Dimetil-ftalat en fazla 10,6452 $\mu g/m^3$ ile Mart ayında saptandı. Haziran ayında yapılan analizlerde ise analiz limit değerlerinin altında kaldı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dimetil-ftalat değeri ise 5,7234 $\mu g/m^3$'tür.
- Dietil-ftalat en fazla 17,3564 $\mu g/m^3$ ile Mart ayında, en az 1,0812 $\mu g/m^3$ ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dietil-ftalat değeri ise 8,8616 $\mu g/m^3$'tür.
- Dipropil-ftalat en fazla 10,0794 $\mu g/m^3$ ile Şubat ayında saptandı. Mayıs ve Haziran aylarında yapılan analizlerde ise analiz limit değerlerinin altında kaldı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dipropil-ftalat değeri ise 4,8959 $\mu g/m^3$'tür.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 28,6466 $\mu g/m^3$ ile Ocak ayında, en az 1,7104 $\mu g/m^3$ ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 15,2784 $\mu g/m^3$'tür.
- Dibutil-ftalat en fazla 32,4587 $\mu g/m^3$ ile Nisan ayında, en az 4,1251 $\mu g/m^3$ ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dibutil-ftalat değeri ise 20,7424 $\mu g/m^3$'tür.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 52,1052 $\mu g/m^3$ ile Mart ayında, en az 17,8521 $\mu g/m^3$ ile Nisan ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 34,0473 $\mu g/m^3$'tür.
- Bisfenol A en fazla 0,7164 $\mu g/m^3$ ile Şubat ayında, en az 0,1463 $\mu g/m^3$ ile Mart ayında tespit edildi. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 0,3608 $\mu g/m^3$'tür.

3. İstasyonda yapılan biyokütle örneklemesinde;

- Dimetil-ftalat, Dietil-ftalat, Dipropil-ftalat, Dibenzil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Dibutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Dimetil-ftalat en fazla 40,2450 µg/kg ile Mart ayında, en az 14,0602 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dimetil-ftalat değeri ise 25,6684 µg/kg'dır.
- Dietil-ftalat en fazla 44,2964 µg/kg ile Mart ayında, en az 8,2962 µg/kg ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dietil-ftalat değeri ise 28,2575 µg/kg'dır.
- Dipropil-ftalat en fazla 190,2615 µg/kg ile Mart ayında, en az 20,6007 µg/kg ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dipropil-ftalat değeri ise 79,8920 µg/kg'dır.
- Dibenzil-ftalat en fazla 26,2016 µg/kg ile Mart ayında, en az 0,8801 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dibenzil-ftalat değeri ise 11,2272 µg/kg'dır.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 60,0014 µg/kg ile Ocak ayında, en az 23,5608 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 47,5645 µg/kg'dır.
- Dibutil-ftalat en fazla 174,6921 µg/kg ile Mart ayında, en az 104,2628 µg/kg ile Ocak ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dibutil-ftalat değeri ise 132,6249 µg/kg'dır.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 541,9103 µg/kg ile Mart ayında, en az 148,2961 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 354,6656 µg/kg'dır.
- Bisfenol A en fazla 21,343 µg/kg ile Şubat ayında, en az 10,2624 µg/kg ile Ocak ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 17,0696 µg/kg'dır.

Çizelge 5.9.a. 3. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri ($\mu g/m^3$)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	9,1533	10,5421	10,6452	1,1275	2,8724	<LOQ
Dietil-ftalat	15,5231	11,8721	17,3564	4,2156	1,0812	3,1214
Dipropil-ftalat	6,0482	10,0794	8,0347	5,2132	<LOQ	<LOQ
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	28,6466	25,2541	25,2045	5,5397	5,3151	1,7104
Dibutil-ftalat	27,3923	21,2152	27,6307	32,4587	11,6323	4,1251
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	41,6569	43,5015	52,1052	17,8521	25,6201	23,5481
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	0,512	0,7164	0,1463	0,2563	0,2924	0,2416

Çizelge 5.9.b. 3. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri (µg/kg)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	25,4122	37,7521	40,2450	21,2800	15,2608	14,0602
Dietil-ftalat	26,9520	37,8729	44,2964	19,2347	8,2962	32,8926
Dipropil-ftalat	60,2965	120,6528	190,2615	63,4790	20,6007	24,0615
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	12,6826	14,6920	26,2016	11,6329	1,2740	0,8801
Benzilbutil-ftalat	60,0014	57,2823	59,1561	41,2953	44,0912	23,5608
Dibutil-ftalat	104,2628	151,6900	174,6921	132,8440	119,2563	113,0041
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	413,2567	529,1963	541,9103	243,5325	251,8015	148,2961
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	10,2624	21,3430	18,4681	16,8103	19,3618	16,1721

4. İstasyonda yapılan aktif örneklemede;

- Benzilbutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 24,4817 µg/m^3 ile Ocak ayında, en az 8,9753 µg/m^3 ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 16,7839 µg/m^3'tür.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 29,6244 µg/m^3 ile Ocak ayında, en az 9,3217 µg/m^3 ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 20,3003 µg/m^3'tür.
- Bisfenol A en fazla 0,312 µg/m^3 ile Ocak ayında saptandı. Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında yapılan analizlerde ise analiz limit değerlerinin altında kaldı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 0,1335 µg/m^3'tür.

4. İstasyonda yapılan biyokütle örneklemesinde;

- Dimetil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Dimetil-ftalat en fazla 19,2149 µg/kg ile Şubat ayında, en az 2,3148 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Dimetil-ftalat değeri ise 11,1341 µg/kg'dır.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 141,8159 µg/kg ile Nisan ayında, en az 81,4106 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 107,3813 µg/kg'dır.
- Bis(2-etilhekzil)-ftalat en fazla 274,1560 µg/kg ile Mart ayında, en az 93,7450 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri ise 207,2777 µg/kg'dır.
- Bisfenol A en fazla 6,9375 µg/kg ile Mart ayında, en az 0,7201 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 4,1440 µg/kg'dır.

Çizelge 5.10.a. 4. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri ($\mu g/m^3$)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dietil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dipropil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	24,4817	14,3121	16,8421	24,4815	11,6102	8,9753
Dibutil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	29,6244	21,6549	28,3621	19,2154	13,6235	9,3217
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	0,3120	0,2255	0,2632	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Çizelge 5.10.b. 4. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri (µg/kg)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	15,3923	19,2149	10,0113	12,5629	7,3081	2,3148
Dietil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dipropil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	128,2368	94,7328	108,6281	141,8159	89,4637	81,4106
Dibutil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	236,3845	254,6346	274,1560	246,9034	137,8426	93,7450
Di-n-octyl-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bisfenol A	4,4782	5,0188	6,9375	4,1573	3,5518	0,7201

5. İstasyonda yapılan aktif örneklemede;

- Benzilbutil-ftalat ve Di-n-octyl-ftalat organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 8,1755 µg/m^3 ile Ocak ayında, en az 1,1239 µg/m^3 ile Mayıs ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 3,3190 µg/m^3'tür.
- Di-n-octyl-ftalat en fazla 6,2108 µg/m^3 ile Şubat ayında, en az 0,2514 µg/m^3 ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Di-n-octyl-ftalat değeri ise 3,2699 µg/m^3'tür.

5. İstasyonda yapılan biyokütle örneklemesinde;

- Benzilbutil-ftalat ve Di-n-octyl-ftalat organik kirleticilerine rastlanıldı.
- Benzilbutil-ftalat en fazla 37,5713 µg/kg ile Mart ayında, en az 14,0351 µg/kg ile Haziran ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Benzilbutil-ftalat değeri ise 24,0696 µg/kg'dır.
- Di-n-octyl-ftalat en fazla 29,1623 µg/kg ile Şubat ayında, en az 17,2851 µg/kg ile Nisan ayında saptandı. Örnekleme boyunca kaydedilen ortalama Di-n-octyl-ftalat değeri ise 22,9041 µg/kg'dır.

Çizelge 5.11.a. 5. İstasyon Atmosfer Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri ($\mu g/m^3$)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dietil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dipropil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	8,1755	2,1457	4,0205	2,3591	1,1239	2,0891
Dibutil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Di-n-octyl-ftalat	4,2364	6,2108	5,6214	1,1225	2,1771	0,2514
Bisfenol A	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Çizelge 5.11.b. 5. İstasyon Biyokütle/Liken Örneklemesinde SVOC'lerin Aylık Değişimleri (µg/kg)

Bileşikler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
Dimetil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dietil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dipropil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difeniliso-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Difenil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Dibenzil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Benzilbutil-ftalat	28,4128	21,3447	37,5713	23,5713	19,4824	14,0351
Dibutil-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(4-metilpentil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ
Di-n-octyl-ftalat	23,1351	29,1623	28,0723	17,2851	18,2349	21,5348
Bisfenol A	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ	<LOQ

Ayrıca, arazi çalışmaları sırasında hava sıcaklığı, rüzgar hızı ve nem değerleri kaydedildi. Çevresel değişkenlerin istasyonlara ve aylara göre değişimleri Çizelge 5.12.'de verildi.

Çizelge 5.12. Çevresel Değişkenlerin İstasyonlara Ve Aylara Göre Değişimleri

Lokalite	Parametreler	Ocak 2019	Şubat 2019	Mart 2019	Nisan 2019	Mayıs 2019	Haziran 2019
1.istasyon	**Hava sıcaklığı** (°C)	3	5	12	13	16	29
	Nem (%RH)	75	80	74	69	66	60
	Rüzgar hızı (m/s)	6,7	8,1	5,2	2,1	6,9	5,2
2.istasyon	**Hava sıcaklığı** (°C)	5	6	10	12	14	29
	Nem (%RH)	74	75	69	67	64	54
	Rüzgar hızı (m/s)	7,1	7,9	5,5	2,4	7,1	4,8
3.istasyon	**Hava sıcaklığı** (°C)	3	5	13	14	16	31
	Nem (%RH)	78	72	72	69	64	57
	Rüzgar hızı (m/s)	7,2	7,7	3,1	2,2	6,9	4,4
4.istasyon	**Hava sıcaklığı** (°C)	5	4	6	14	17	32
	Nem (%RH)	72	68	65	68	64	51
	Rüzgar hızı (m/s)	8,0	9,4	6,1	2,4	5,8	4,9
5.istasyon	**Hava sıcaklığı** (°C)	4	5	6	12	15	30
	Nem (%RH)	69	67	65	69	62	49
	Rüzgar hızı (m/s)	8,2	9,6	6,4	2,7	6,1	5,2

Örnekleme istasyonlarından aktif ve pasif örneklemelerden elde edilen organik kirleticilerin istatistiksel açıdan değerlendirilmesi amacıyla ANOVA, Duncan-Tukey Testi yapıldı. Elde edilen veriler, Çizelge 5.13. – 5.16.'da sunuldu.

Ayrıca, seçilen örnekleme noktalarının ve örnekleme periyotlarının karşılaştırılması amacı ile Bray Curtis Benzerlik İndeksi uygulandı (Şekil 5.1. ve 5.2.).

Çizelge 5.13. Aktif Örnekleme Verileri İle İstasyonlara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-Tukey Testi (Farklı Harf İle Gösterilen Ortalamalar İstatistiksel Olarak Farklıdır, $p<0.05$).

Bileşikler	1. ist	2. ist.	3. ist.	4. ist	5. ist.	F	p
Dimetil-ftalat	<0,3597^{a}	45,6307^{b}	5,7234^{a}	<0,3597^{a}	<0,3597^{a}	11,043	<0,05
Dietil-ftalat	<0,1105^{a}	45,4395^{b}	8,8616^{a}	<0,1105^{a}	<0,1105^{a}	14,278	<0,05
Dipropil-ftalat	<0,8581^{a}	41,8236^{b}	4,8959^{a}	<0,8581^{a}	<0,8581^{a}	9,048	<0,05
Benzilbutil-ftalat	72,5265^{b}	9,0268^{a}	15,2784^{a}	16,7839^{a}	3,3190^{a}	5,666	<0,05
Dibutil-ftalat	<0,1136^{a}	14,9981^{b}	20,7424^{b}	<0,1136^{a}	<0,1136^{a}	7,59	<0,05
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	128,1967^{b}	170,7232^{b}	34,0473^{ab}	20,3003^{ab}	<0,0885^{a}	6,996	<0,05
Di-n-octyl-ftalat	<0,1495^{a}	<0,1495^{a}	<0,1495^{a}	<0,1495^{a}	3,2699^{b}	9,826	<0,05
Bisfenol A	14,8846^{b}	18,6798^{b}	0,3608^{a}	0,1335^{a}	<0,8116^{a}	13,832	<0,05

Çizelge 5.14. Aktif Örnekleme Verileri İle Aylara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-Tukey Testi (İstatistiksel Olarak Anlamlı Bir Fark Gözlenmemiştir, $p>0.05$).

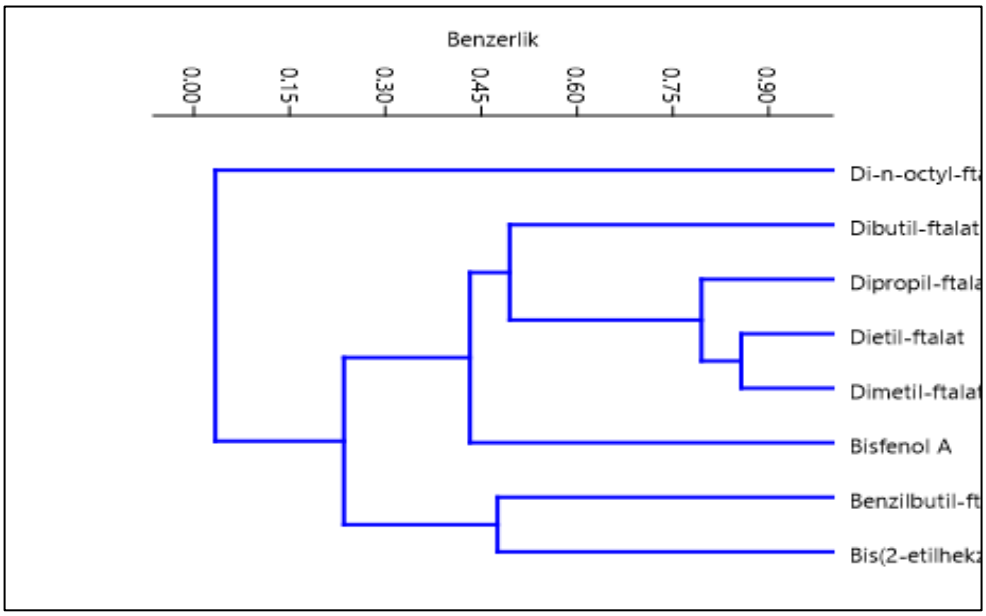
Bileşikler	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	F	p
Dimetil-ftalat	17,9332	17,81766	10,6599	11,19978	3,3714	0,6429	0,459	0,802
Dietil-ftalat	17,5507	18,9052	8,3355	10,5473	6,7365	3,086	0,375	0,861
Dipropil-ftalat	17,8176	12,6133	14,2265	10,0847	0,4151	0,9059	0,525	0,755
Benzilbutil-ftalat	55,765	24,6459	28,1667	14,6827	12,1496	4,9113	1,233	0,324
Dibutil-ftalat	13,9687	8,3527	9,7974	7,6181	2,3264	0,825	0,763	0,586
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	116,8887	116,045	97,8926	46,6698	26,867	19,5575	1,195	0,341
Di-n-octyl-ftalat	0,8472	1,2421	1,1242	0,2245	0,43542	0,0502	0,405	0,841
Bisfenol A	11,8465	9,0114	7,4593	5,2115	4,82792	2,5136	0,517	0,761

Çizelge 5.15. Pasif Örnekleme Verileri İle İstasyonlara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-Tukey Testi (Farklı Harf İle Gösterilen Ortalamalar İstatistiksel Olarak Farklıdır, $p<0.05$).

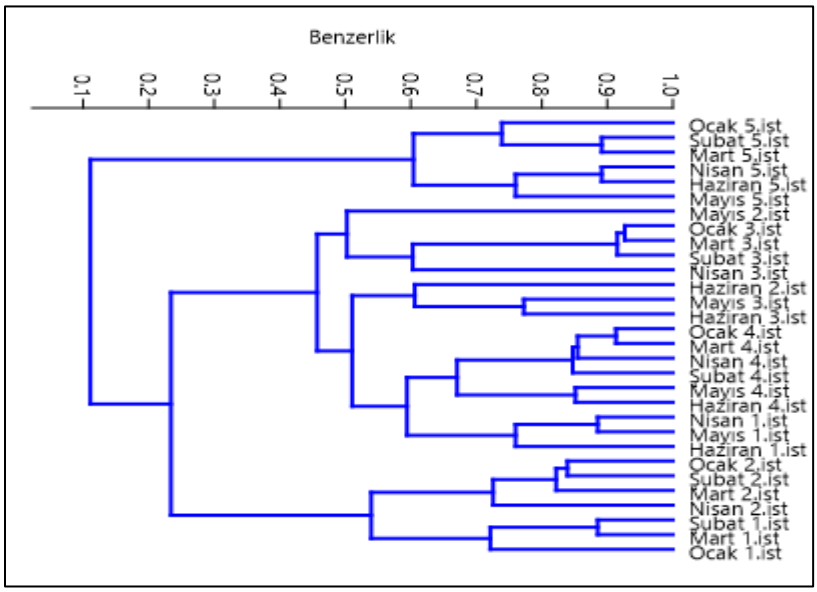
Bileşikler	1. ist.	2. ist.	3. ist.	4. ist.	5. ist.	F	p
Dimetil-ftalat	75,6931^{b}	96,4380^{b}	25,6684^{a}	11,1341^{a}	<0,4615^{a}	15,488	<0,05
Dietil-ftalat	<0,2703^{a}	88,4213^{b}	28,2575^{a}	<0,2703^{a}	<0,2703^{a}	31,476	<0,05
Dipropil-ftalat	<0,2326^{a}	59,0693^{b}	79,8920^{b}	<0,2326^{a}	<0,2326^{a}	7,769	<0,05
Dibenzil-ftalat	<0,5769^{a}	<0,5769^{a}	11,2272^{b}	<0,5769^{a}	<0,5769^{a}	7,653	<0,05
Benzilbutil-ftalat	227,2349^{c}	31,9801^{a}	47,5645^{a}	107,3813^{b}	24,0696^{a}	48,608	<0,05
Dibutil-ftalat	<0,2362^{a}	51,0334^{b}	132,6249^{c}	<0,2362^{a}	<0,2362^{a}	55,345	<0,05
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	283,6335^{b}	215,6383^{b}	354,6656^{c}	207,2777^{b}	<0,1215^{a}	10,768	<0,05
Di-n-octyl-ftalat	<0,2239^{a}	<0,2239^{a}	<0,2239^{a}	<0,2239^{a}	22,9041^{b}	127,374	<0,05
Bisfenol A	27,2556^{c}	69,0997^{d}	17,0696^{bc}	4,1440^{ab}	<0,3846^{a}	58,579	<0,05

Çizelge 5.16. Pasif Örnekleme Verileri İle Aylara Göre Yapılan ANOVA, Duncan-Tukey Testi (İstatistiksel Olarak Anlamlı Bir Fark Gözlenmemiştir, $p>0.05$).

Bileşikler	Ocak	Şubat	Mart	Nisan	Mayıs	Haziran	F	p
Dimetil-ftalat	52,4674	58,0678	54,5283	43,4575	21,0445	21,1547	0,642	0,67
Dietil-ftalat	25,8808	29,8664	32,2723	25,3104	14,4605	12,2242	0,199	0,96
Dipropil-ftalat	33,5765	39,5447	54,8724	24,9081	6,1687	7,6831	0,769	0,581
Dibenzil-ftalat	2,5365	2,9384	5,2403	2,3266	0,2548	0,176	0,474	0,792
Benzilbutil-ftalat	102,4104	103	103,1171	95,6336	69,9028	51,8124	0,311	0,902
Dibutil-ftalat	36,2597	46,2023	51,5726	34,8033	27,2687	24,2834	0,155	0,977
Bis(2-etilhekzil)-ftalat	259,2441	292,9045	290,7391	187,0544	141,9024	101,6136	1,556	0,21
Di-n-octyl-ftalat	4,627	5,8325	5,6145	3,457	3,647	4,307	0,045	0,999
Bisfenol A	23,3853	30,0135	29,3334	23,2149	20,7272	14,4083	0,207	0,956

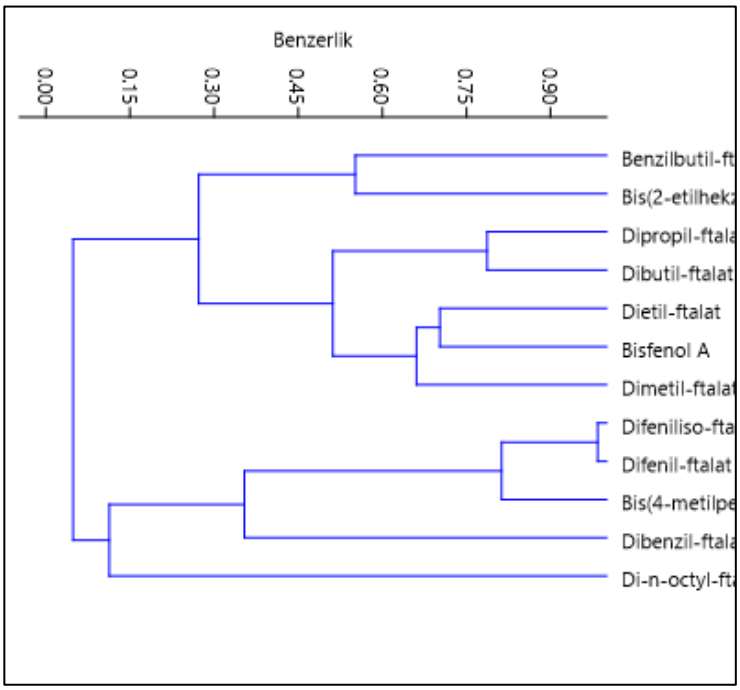


(a)

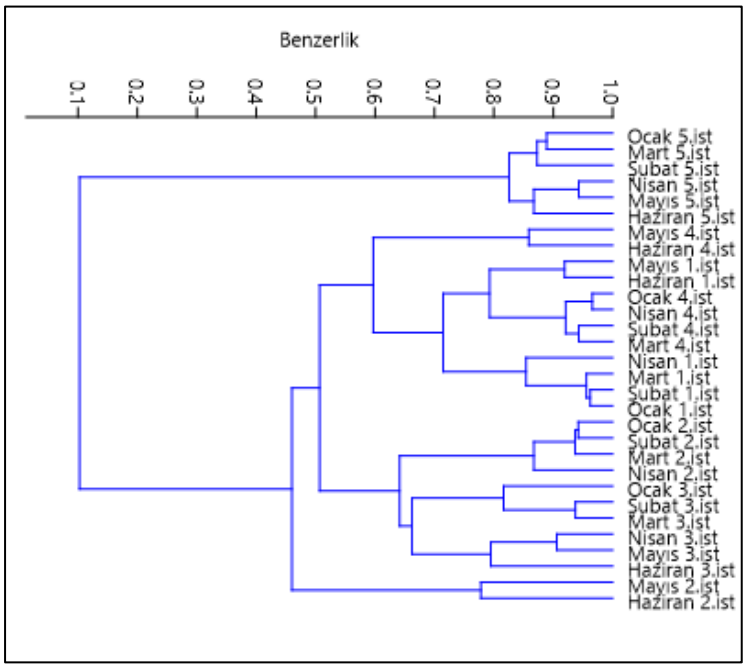


(b)

Şekil 5.1. Aktif Örnekleme Verileri İle Gerçekleştirilen Bray Curtis Benzerlik Dendogramı (a-Bileşiklere Göre Benzerlik; b-İstasyon ve Aylara Göre Benzerlik)



(a)



(b)

Şekil 5.2. Pasif Örnekleme Verileri İle Gerçekleştirilen Bray Curtis Benzerlik Dendogramı (a-Bileşiklere Göre Benzerlik; b-İstasyon ve Aylara Göre Benzerlik)

BÖLÜM 6

TARTIŞMA

Endüstriyel faaliyetler ve artan nüfus ile birlikte atmosfere antropojenik kaynaklı birçok organik kirletici bileşik yayılmaktadır. Ftalatlar ve Bisfenol A'da bu organik kirleticilerin içinde yer almaktadır. Bu organik kirleticiler insan sağlığını olumsuz yönde etkiledikleri için, tespit edilmeleri ve konsantrasyonlarının belirlenmesi insan sağlığı açısından oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, Çerkezköy ve Çorlu ilçelerinde belirlenen noktalarda endüstriyel faaliyetler sebebiyle atmosfere yayılan bazı SVOC'lerin varlığı ve konsantrasyonu tespit edilmeye çalışıldı. Bu amaç doğrultusunda ilk olarak aktif örneklemede kullanılacak uygun sorbent seçildi. Belirlenen örnekleme noktarında, sabit akış hızına sahip pompa vasıtasıyla sorbent dolu desorpsiyon tüplerinden hava geçirilerek aktif örneklemenin gerçekleşmesi sağlandı.

Ayrıca belirlenen istasyonlardan ağaç gövdesinden likenlerin toplanması suretiyle biyokütle örneklemesi yapıldı. Böylece, bu organik kirleticilerin uzun dönemli salınım profilleri belirlenmeye çalışıldı.

Yapılan aktif örneklemelerde;

1. İstasyonda, Benzilbutil-ftalat ve Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri maksimum Ocak ayında, Bisfenol A ise en yüksek Şubat ayında kaydedildi. Benzilbutil-ftalat ve Bisfenol A değerleri minimum Haziran ayında, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ise en düşük Mayıs ayında kaydedildi.

2. İstasyonda, Dimetil-ftalat, Dipropil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Dibutil-ftalat ve Bisfenol A değerleri maksimum Ocak ayında, Dietil-ftalat ve Bis(2-etilhekzil)-ftalat ise en yüksek Şubat ayında kaydedildi. Dimetil-ftalat, Dietil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat

ve Bisfenol A değerleri minimum Haziran ayında, Dipropil-ftalat değeri en düşük Mayıs ayında saptandı. Benzilbutil-ftalat ve Dibutil-ftalatın, Mayıs ve Haziran aylarında elde edilen verileri analiz limit değerlerinin altında kaldı.

3. İstasyonda, Benzilbutil-ftalatın maksimum değeri Ocak ayında, Dimetil-ftalat, Dipropil-ftalat ve Bisfenol A değerleri maksimum Şubat ayında, Dietil-ftalat ve Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri maksimum Mart ayında, Dibutil-ftalat en fazla Nisan ayında kaydedildi. Dimetil-ftalat, Benzilbutil-ftalat, Dipropil-ftalat ve Dibutil-ftalat değerleri minimum Haziran ayında, Dietil-ftalat değeri minimum Mayıs ayında, Bis(2-etilhekzil)-ftalat değeri en az Nisan ayında, Bisfenol A değeri ise en düşük Mart ayında tespit edildi.

4. İstasyonda, Benzilbutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A en fazla Ocak ayında saptandı. Benzilbutil-ftalat ve Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri minimum Haziran ayında kaydedildi. Bisfenol A'nın Nisan, Mayıs ve Haziran aylarında elde edilen verileri ise analiz limit değerlerinin altında kaldı.

5. İstasyonda, Benzilbutil-ftalat en fazla Ocak ayında, en az Mayıs ayında saptandı. Di-n-octyl-ftalat ise en fazla Şubat ayında, en az Haziran ayında belirlendi.

İstasyonlarda belirlenen organik kirleticilerin konsantrasyonları aylar bazında değerlendirildiğinde, atmosferdeki birikimin kış aylarında maksimum seviyelerde olduğu, yaz aylarında ise mininum değerlerde seyrettiği gözlendi. İncelenen SVOC'lerin konsantrasyonları, çevresel değişkenlerden sıcaklık ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Chen vd., (2018); Bu, Zhang, Mmereki, Yu & Li (2016); Wang vd., (2008); Teil vd., (2006)'da yapmış oldukları çalışmalarda atmosferdeki ftalat konsantrasyonlarının sıcaklıklar arttıkça azaldığını bildirmişlerdir. Thuren ve Larsson (1990) tarafından yapılan çalışmada, dibutil-ftalat ve Bis(2-etilhekzil)-ftalat'ın atmosferde kalma sürelerinin azalan sıcaklık ile arttığı belirtilmiştir.

Çin'in Nanjing şehrinde gerçekleştirilen bir çalışmada, dimetil ftalat için ortalama değer 10.1 ng/m^3, dietil ftalat için 3.4 ng/m^3, dibutil ftalat için 58.8 ng/m^3, benzilbutil ftalat için 3.2 ng/m^3, di-2-etilheksil ftalat için 20.3 ng/m^3 ve di-n-oktil ftalat için 1.2 ng/m^3 olarak kaydedilmiştir (Wang vd., 2008). Çalışmamız, bu araştırmayla karşılaştırıldığında, daha yüksek değerlerin kaydedildiği görülmektedir. Buna göre, bizim çalışmamızda kaydedilen ortalama dimetil ftalat değerleri 2. ve 3. istasyonlarda

sırasıyla 45,4395 ile 5,7234 µg/m^3; dietil ftalat 2. ve 3. istasyonlarda sırasıyla 45,4395 ile 8,8616 µg/m^3 olarak kaydedildi. Dibutil ftalatın ortalama değeri 2. istasyonda 14,9981 µg/m^3; 3. istasyonda ise 20,7424 µg/m^3'tür. Benzilbutil ftalata ait ortalama değerler 1. istasyonda 72,5265 µg/m^3; 2.istasyonda 9,0268 µg/m^3; 3.istasyonda 15,2784 µg/m^3; 4. istasyonda 16,7839 µg/m^3 ve 5. istasyonda 3,3190 µg/m^3 olarak belirlendi. Çalışmamızda di-n-oktil ftalat'a 0,2514 µg/m^3 ortalama değer ile sadece 5. istasyonda raslandı.

Aragón vd., (2013), Tarragona'da yapmış oldukları çalışmada, trafiğin yoğun olduğu örnekleme noktasındaki verileri incelendiğinde DnOP 0,08-0,4 (µg/m^3) ve BBP 0,05 µg/m^3 olarak tespit edilmiştir. Bizim gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada DnOP ve BBP 5. istasyonda kaydedilmiş olup, bu istasyon otoyola yakın bir bölgede yer almaktadır. Yine aynı çalışmada liman bölgesinde yer alan örnekleme noktası kimya sanayinin yoğunlukta yer aldığı bir bölge özelliği taşımaktadır. Bu örnekleme noktasında DEHP 136.4 (µg/m^3) olarak tespit edilmiştir (Aragón vd., 2013). Bizim yapmış olduğumuz çalışmada da elde edilen bulgular benzerlik göstermektedir. 1., 2., 3. ve 4. istasyonlarda DEHP kayda değer miktarda tespit edilmiş olup, bu istasyonlar sanayi kuruluşlarına yakın lokasyonda olma özelliği taşımaktadır.

İsveç'te hava örneklemesinin gerçekleştirildiği bir çalışmada, dibütil ftalat ve bis (2-etilhekzil) ftalat seviyelerinin sanayileşmiş bölgelerde genellikle uzak bölgelerden en az 1-2 kat daha büyük olduğu bildirilmiştir (Thuren ve Larsson, 1990). Çalışmamızda literatürü destekler nitelikte bulgular elde edildi.

Rudel vd., (2010), Richmond ve Bolinas (Kalifornia)'da yapmış oldukları dış mekan çalışmasında BBP, DEHA, DEHP, DBP, DHP, DOP, DPeP, DPP, DCP, DEP, DIBP organik kirleticilerden, atmosferde DBP, bis(2-ethylhexyl)-ftalat ve DIBP'ın bulunduğunu belirlemiştir. Bir başka çalışmada, di-(2-etilhekzil) ftalat, örneklemenin yapıldığı şehir merkezi ve liman bölgesinde 6.7 µg/m^3 ile 136.4 µg/m^3 arasındaki konsantrasyon seviyeleriyle bulunan en bol bileşik olmuştur (Aragon vd., 2013). Bizim çalışmamızda da yapılan örneklemelerde en yaygın bis(2-ethylhexyl)-ftalat bulundu.

Moreau-Guigon vd. (2016) tarafından kentleşmiş bölgelerden alınan hava örneklerinde, ortalama Bisfenol A değeri 0.14 ng/m^3 olarak kaydedilmiştir. Çalışmamızda kaydedilen ortalama Bisfenol A değeri ise 1. istasyonda 14,8846 µg/m^3;

2. istasyonda 18,6798 μg/m^3; 3. istasyonda 0,3608 μg/m^3; 4.istasyonda 0,1335 μg/m^3 olarak belirlendi. Ancak, 5. istasyonda örnekleme periyodu boyunca Bisfenol A'ya rastlanmadı.

Li & Wang (2015) tarafından Çin'in 16 şehrinde yaz ve kış mevsimlerinde yapılan çalışmada Bisfenol A-1.0-20 ng/m^3 arasında belirlenmiştir. Bu çalışmada Bisfenol-A konsantrasyonu kış mevsiminde yüksek seviyelerde iken yaz mevsiminde daha düşük konsatrasyonlara inmiştir. Gerçekleştirmiş olduğumuz çalışmada Bisfenol-A konsantrasyonları Li&Wang (2015) gibi kış aylarında yüksek konsantrasyonda iken yaz aylarında sıcaklık artışı ile azalmaktadır.

Wang, Guo, Meng & Gan (2002) ftalat esterlerin atmosferde, plastik film serada, toprak ve bitkilerde konsantrasyonlarını belirlemeye çalışmışlardır. Atmosfer örneklemesinde DEP ve DMP'ye rastlanmazken plastik film serada DHEP, DBP, DEP ve DMP konsantrasyonları yüksek seviyelerde seyretmiştir. Bu sonuçta seranın plastik malzemenin yapılmış olmasına dayandırılmıştır. Tarafımızca yapılan çalışmadaki plastik ve ambalaj endüstriyel bölgesinde yer alan 2. İstasyon verileri bu çalışma ile benzerlik göstermekte olup ortalama değerler DMP için 45,6307 μg/m^3, DEP için 45,4395 μg/m^3, DBP için 14,9981 μg/m^3 ve DHEP için 170,7232 μg/m^3'tür.

Yapılan biyokütle örneklemesinde;

1. İstasyonda, Dimetil-ftalat, Benzilbutil-ftalat değerleri maksimum Şubat ayında; Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A ise en yüksek Mart ayında kaydedildi. Benzilbutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A değerleri en düşük Haziran ayında Dimetil-ftalat değerleri ise minimum Mayıs ayında kaydedildi.

2. İstasyonda, Dimetil-ftalat, Dietil-ftalat, Dibutil-ftalat değerleri maksimum Mart ayında; Benzilbutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A ise en yüksek Şubat ayında; Dipropil-ftalatın ise en yüksek değeri Ocak ayında kaydedildi. Dimetil-ftalat ve Dipropil-ftalat değerleri en düşük Mayıs ayında; Dietil-ftalat, Dibutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol değerleri ise minimum Haziran ayında kaydedildi.

3. İstasyonda, Dimetil-ftalat, Dietil-ftalat, Dipropil-ftalat, Dibenzil-ftalat, Dibutil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri maksimum Mart ayında; Benzilbutil-ftalat değerleri yüksek Ocak ayında; Bisfenol A değerleri ise en yüksek Şubat ayında kaydedildi. Dibutil-ftalat ve Bisfenol değerleri minimum Ocak ayında; Dimetil-ftalat,

Dibenzil-ftalat, Benzilbutil-ftalat ve Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri en düşük Haziran ayında; Dietil-ftalat ve Dipropil-ftalat değerleri ise en düşük Mayıs ayında kaydedildi.

4. İstasyonda, Dimetil-ftalat değerleri maksimum Şubat ayında; Bis(2-etilhekzil)-ftalat ve Bisfenol A ise en yüksek Mart ayında; Benzilbutil-ftalatın ise en yüksek değeri Nisan ayında kaydedildi. Dimetil-ftalat, Bis(2-etilhekzil)-ftalat, Benzilbutil-ftalat ve Bisfenol A değerleri ise minimum Haziran ayında kaydedildi.

5. İstasyonda, Di-n-octyl-ftalat değeri maksimum Şubat ayında; minimum Nisan ayında kaydedildi. Benzilbutil-ftalat değeri ise en yüksek Mart ayında, en düşük Haziran ayında kaydedildi.

Augusto, Máguas & Branquinho (2013) organik kirleticilerin likenlerdeki absorplanma miktarı üzerinde yapmış oldukları çalışmada, yaz aylarında sıcaklık yüksekken düşük konsantrasyonlar; kış aylarında sıcaklık düşükken yüksek konsantrasyonlar saptamıştır. Likenler üzerinde yapmış olduğumuz çalışmada yaz ve kış aylarındaki veriler değerlendirildiğinde, literatür ile paralel veriler elde edilmiştir.

Kirmizigul vd., (2007) tarafından yürütülen bir araştırmada, likenlerin kimyasal bileşimi GC-MS ile araştırılmıştır. Çalışmada, *Letharia vulpina* türünde bis (2-etilhekzil) ftalat (%1.3) *Pseudevernia furfuracea* türünde Isobutyl ftalat (%0.9); *Evernia prunastri* türünde Butil ftalat (%0,6) bileşiklerinin bulunduğu rapor edilmiştir.

Doğu Çin'deki bir elektronik atık geri dönüşüm tesisinin yakınında tarımsal arazide toprak ve biyokütle örneklemesi gerçekleştirilmiştir. Örneklerde ftalik asit esterlerinin birikimi ve çevre kalitesinin, insan sağlığı açısından önemi araştırılmıştır. Belirlenen örneklerde, altı hedef PAE kirletici maddenin (DMP, DEP, BBP, DnBP, DEHP, DnOP) konsantrasyonları 1.81-5.77 mg/kg arasında değişmiştir (Ma, Christie, Luo & Teng, 2013). Tarafımızca gerçekleştirilen çalışmada ise 1. istasyonda likenlerde kaydedilen Dimetil-ftalat değerleri 104,1239-54,1947 µg/kg; Benzilbutil-ftalat değerleri 239,0107- 140,0557 µg/kg; Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri 378,362-169,785 µg/kg; Bisfenol A değerleri 42,1308-12,5409 µg/kg arasındadır. 2. istasyonda likenlerde kaydedilen Dimetil-ftalat değerleri 148,2467-28,4591 µg/kg; Dietil-ftalat değerleri 117,0649- 28,2285 µg/kg; Dipropil-ftalat değerleri 107,5861-10,2428 µg/kg; Benzilbutil-ftalat değerleri 52,17- <LOQ; Dibutil-ftalat değerleri 83,1707-8,4127 µg/kg; Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri 311,2387-96,2418 µg/kg; Bisfenol A değerleri

89,2247- 42,6082 µg/kg arasındadır. 3. istasyonda likenlerde kaydedilen Dimetil-ftalat değerleri 40, 2450-14,0602 µg/kg; Dietil-ftalat değerleri 44,2964-8,2962 µg/kg; Dipropil-ftalat değerleri 190,2615-20,6007 µg/kg; Dibenzil-ftalat değerleri 26,2016-0,880 µg/kg; Benzilbutil-ftalat değerleri 60,0014-23,5608 µg/kg; Dibutil-ftalat değerleri 174,6921-104,2628 µg/kg; Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri 541,9103-148,2961 µg/kg; Bisfenol A değerleri 21,343-10,2624 µg/kg arasındadır. 4. istasyonda likenlerde kaydedilen Dimetil-ftalat değerleri 19,2149- 2,3148 µg/kg; Benzilbutil-ftalat değerleri 141,8159-81,4106 µg/kg; Bis(2-etilhekzil)-ftalat değerleri 274,1560-93,7450 µg/kg; Bisfenol A değerleri 6,9375-0,7201µg/kg arasındadır. 5. istasyonda likenlerde kaydedilen Dimetil-ftalat değerleri 19,2149- 2,3148 µg/kg; Benzilbutil-ftalat değerleri 37,5713-14,0351 µg/kg ve Di-n-octyl-ftalat değerleri 29,1623-17,2851 µg/kg arasındadır.

Naeth & Wilkinson (2008) tarafından, 3 liken türünde biyolojik birikimin araştırıldığı bir çalışmada, 12 adet liken numunesinin % 75'inin dibutil ftalat, % 50'sinin diizobütil ftalat ve % 17'sinin dietil ftalat içerdiği bildirilmiştir. *Flavocetraria nivalis*'te ortalama dibütil, diizobütil ve dietil ftalat konsantrasyonları 1.13, 1.63 ve 0.18 mg/kg ve *Flavocetraria cucullata*'da ise 1.07, 1.00 ve 0.27 mg/kg olarak verilmiştir. Bizim çalışmamızda ise likenlerde kaydedilen ortalama Dibutil-ftalat değerleri 2. istasyonda 51,0334 µg/kg, 3. istasyonda 132,6249 µg/kg; Dietil ftalat ortalama değerleri ise 2. istasyonda 88,4213 µg/kg, 3. istasyonda 28,2575 µg/kg'dır. Tarafımızca likenlerde kaydedilen bu değerler, Naeth & Wilkinson (2008) tarafından yapılan çalışmaya göre daha düşük değerlerde seyretmiştir.

Augusto, Máguas & Branquinho (2013) likenler ve havadaki organik kirleticilerin konsantrasyonları üzerine yapmış olduğu çalışmada, organik kirleticilerin likenlerdeki konsantrasyonlarının havadaki konsantrasyonlarına oranla daha fazla olduğunu belirlemiştir. Bizim yapmış olduğumuz çalışmada bu çalışma ile benzerlik göstermekte olup likenlerdeki organik kirleticilerin konsantrasyonları havadakinden daha fazladır.

Analiz sonuçlarından elde edilen veriler değerlendirildiğinde, bazı istasyonlardan alınan hava ve liken örneklerinde farklı ftalat kompozisyonları gözlendi. Buna göre; Dibenzil-ftalat 3. istasyonda havada bulunmazken, liken örneklerinde tespit

edildi. Dimetil-ftalat ise 1. ve 4. istasyonlarda hava örneklemesinde kaydedilmezken, liken örneklemesinde belirlendi. Bu durum, biyokütle örneklemesinin uzun süreli birikime neden olmasından dolayı daha fazla bileşik varlığını temsil etme potansiyeli ile açıklanabilir.

Bazı istasyonlarda; bir önceki örnekleme zamanında yüksek konsantrasyonlarda bulunan kirleticiler, bir sonraki örnekleme zamanında azalış göstermektedir. Bunun nedeni Stales, Peterson, Parkerton & Adam (1997); Xie, Ebinghaus, Temme, Lohmann, Caba & Ruck (2007) tarafından, ftalatların ışığın etkisi ile bozunması, biyolojik ve anaerobik bozunmaya maruz kalması ve bu nedenle dış ortamda kalıcı olmaması ile açıklanmıştır.

Sonuç olarak; Trakya Bölgesi'nde yer alan Çerkezköy ve Çorlu ilçelerinde seçilen örnekleme istasyonlarında ftalat ve Bisfenol A organik kirleticilerinin atmosferdeki kısa dönemli ve likenlerdeki uzun dönemli varlıkları ilk kez tayin edildi. Tayin edilen bu organik kirleticilerin kaynakları ve zamanları hakkında veriler elde edildi.

Ayrıca bu çalışma, bundan sonraki zamanlarda geniş spektrumlu organik kirleticilerin varlığını ve insan sağlığı üzerine olumsuz etkilerini değerlendiren kapsamlı araştırmaların temelini oluşturdu.

Havada ve likenlerde tespit ettiğimiz ftalatlar ve Bisfenol A miktarları insan sağlığını olumsuz yönde etkileyecek seviyelerde olup, bunun başlıca sebebi olan antropojenik kaynakların belirlenmesi ve gerekli önlemlerin alınması uygun olacaktır. Ayrıca hava kalitesinin daha geniş kapsamlı incelenmesi, mevsimsel değişimlerin belirlenmesi, yıllık temsili ortalama değerlerin elde edilmesi için izleme faaliyetlerinin yıl boyunca yapılması önerilmektedir. Atmosferde tespit edilen bu organik kirleticilerin içme sularına ve tarımsal ürünlere ne kadar nüfus ettiğinin belirlenmesi de oldukça önemlidir. Yapılan analizler sonucunda ftalatlar ve Bisfenol A'nın en önemli kaynağının plastik endüstrisi olduğu tahmin edilmektedir. Bu sebeple plastik üretimi ve kullanımının mümkün olduğu kadar minimum seviyelere çekilmesi önerilmektedir. Sanayi tesisleri, mümkün olduğunca şehir merkezlerinden uzak yerlere kurulmalı ve bacalarında filtre kullanımı zorunlu hale getirilip, denetimi düzenli olarak yapılmalıdır. Hava kirliliğinin önüne geçilmesinin en etkili ve doğal yöntemi yeşil alanların arttırılmasıdır. Bu nedenle, yeşil alanların arttırılması amacıyla ağaç dikim faaliyetleri yaygınlaştırılmalıdır.

KAYNAKLAR

Acar, İ. (2017). Uçucu Organik Bileşikler. *Turkcoat Magazine*, 70, 16-22.

Agilent Technologies, Ion_Theory. Eğitim Notları, ppt sunum, 07/03, 33s.

Ahn, Y. G., Shin, J. H., Kim, H. Y., Khim, J., Lee, M. K., & Hong, J. (2007). Application of solid-phase extraction coupled with freezing-lipid filtration clean-up for the determination of endocrine-disrupting phenols in fish. *Analytica chimica acta*, *603*(1), 67-75.

Aragón, M., Borrull, F., & Marcé, R. M. (2013). Thermal desorption-gas chromatography–mass spectrometry method to determine phthalate and organophosphate esters from air samples. *Journal of Chromatography A*, *1303*, 76-82.

Arnich, N., Canivenc-Lavier, M. C., Kolf-Clauw, M., Coffigny, H., Cravedi, J. P., Grob, K., Macherey, A.C., Masset, D., Maximilien, R., Narbonne, J.F., Nesslany, F., Stadler, J., & Tulliez, J. (2011). Conclusions of the French Food Safety Agency on the toxicity of bisphenol A. *International journal of hygiene and environmental health*, *214*(3), 271-275.

Arthur, C. L., & Pawliszyn, J. (1990). Solid phase micro extraction with thermal Desorption using fused silica optical fibers. *Analytical Chemistry* 62: 2145-2148.

Atlas, E., & Giam, C. S. (1988). Ambient concentration and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. Water, Air, and Soil Pollution, 38(1-2), 19-36.

Augusto, S., Catarino, F., & Branquinho, C. (2007). Interpreting the dioxin and furan profiles in the lichen Ramalina canariensis Steiner for monitoring air pollution. *Science of the total environment*, *377*(1), 114-123.

Augusto, S., Máguas, C., & Branquinho, C. (2009). Understanding the performance of different lichen species as biomonitors of atmospheric dioxins and furans: potential for intercalibration. *Ecotoxicology*, *18*(8), 1036-1042.

Augusto, S., Máguas, C., & Branquinho, C. (2013). Guidelines for biomonitoring persistent organic pollutants (POPs), using lichens and aquatic mosses–a review. *Environmental Pollution*, 180, 330-338.

Augusto, S., Máguas, C., Matos, J., Pereira, M. J., & Branquinho, C. (2010). Lichens as an integrating tool for monitoring PAH atmospheric deposition: a comparison with soil, air and pine needles. *Environmental Pollution*, 158(2), 483-489.

Autian, J. (1973). Toxicity and health threats of phthalate esters: review of the literature. *Environmental health perspectives*, *4*, 3-26.

Ayazgök, B., & Küçükkilinç, T. T. (2017). Düşük Doz Bisfenol A'nın Büyük Etkileri. *FABAD Journal of Pharmaceutical Sciences*, *42*(2), 139.

Baek, S. O., Field, R. A., Goldstone, M. E., Kirk, P. W., Lester, J. N., & Perry, R. (1991). A review of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: sources, fate and behavior. *Water, air, and soil pollution*, *60*(3-4), 279-300.

Bajkin, I., Bjelica, A., Ičin, T., Dobrić, V., Kovačev-Zavišić, B., & Medić-Stojanoska, M. (2014). Effects of phthalic acid esters on fetal health. *Medicinski pregled*, *67*(5-6), 172-175.

Ballesteros-Gómez, A., Rubio, S., & Pérez-Bendito, D. (2009). Analytical methods for the determination of bisphenol A in food. *Journal of Chromatography A*, *1216*(3), 449-469.

Bamai, Y. A., Shibata, E., Saito, I., Araki, A., Kanazawa, A., Morimoto, K., Nakayama, K.,Tanaka, M., Takigawa, T., Yoshimura, T., Chikara, H., Saijo, Y., & Kishid, R. (2014). Exposure to house dust phthalates in relation to asthma and allergies in both children and adults. *Science of the Total Environment*, *485*, 153-163.

Barletta, B., Meinardi, S., Rowland, F. S., Chan, C. Y., Wang, X., Zou, S., Chan L.Y., & Blake, D. R. (2005). Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. *Atmospheric Environment*, 39(32), 5979-5990.

Begerow, J., Jermann, E., Keles, T., Ranft, U., & Dunemann, L. (1995). Passive sampling for volatile organic compounds (VOCs) in air at environmentally relevant concentration levels. *Fresenius' journal of analytical chemistry*, *351*(6), 549-554.

Berger, T. A. (1996). Separation of a gasoline on an open tubular column with 1.3 million effective plates. *Chromatographia*, *42*(1-2), 63-71.

Bidleman, T. F., Billings, W. N., & Foreman, W. T. (1986). Vapor-particle partitioning of semivolatile organic compounds: estimates from field collections. *Environmental science & technology*, *20*(10), 1038-1043.

Birgül, A., Cindoruk, S. S., Esen, F., & Taşdemir, Y. (2013). Bursa Atmosferi'ndeki Yarı Uçucu Organik Bileşiklerin Konsantrasyon Seviyelerinin Zamansal ve Bölgesel Değişimi. *Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi*, *2*(4), 123-132.

Blasco, M., Domeño, C., & Nerín, C. (2006). Use of lichens as pollution biomonitors in remote areas: comparison of PAHs extracted from lichens and atmospheric particles sampled in and around the Somport tunnel (Pyrenees). *Environmental science & technology*, *40*(20), 6384-6391.

Boustie J., & Grube M. (2005). Lichens—a promising source of bioactive secondary metabolites. *Plant Genetic Resources*. 3(2): 273–287.

Bove, J. L., Dalven, P., & Kukreja, V. P. (1978). Airborne di-butyl and di-(2-ethylhexyl)-phthalate at three New York City air sampling stations. *International journal of environmental analytical chemistry*, *5*(3), 189-194.

Brotons, J. A., Olea-Serrano, M. F., Villalobos, M., Pedraza, V., & Olea, N. (1995). Xenoestrogens released from lacquer coatings in food cans. *Environmental health perspectives*, *103*(6), 608-612.

Bu, Z., Zhang, Y., Mmereki, D., Yu, W., & Li, B. (2016). Indoor phthalate concentration in residential apartments in Chongqing, China: Implications for preschool children's exposure and risk assessment. *Atmospheric environment*, 127, 34-45.

Buckley, E. H. (1982). Accumulation of airborne polychlorinated biphenyls in foliage. *Science*, *216*(4545), 520-522.

Büyükçınar, G. D. (2011). Sanayi Bölgelerinde Maruz Kalınan Uçucu Organik Bileşiklerin Seviyelerinin Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi. Hacettepe Üniversitesi, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı.

Cahill, T. M., Groskova, D., Charles, M. J., Sanborn, J. R., Denison, M. S., & Baker, L. (2007). Atmospheric concentrations of polybrominated diphenyl ethers at near-source sites. *Environmental science & technology*, *41*(18), 6370-6377.

Cai, C. J., Geng F. H., Tie X. X., Yu Q., Peng L., & Zhou G. Q. (2010). Characteristics of Ambient Volatile Organic Compounds (VOCs) Measured in Shanghai, China. *Sensors*, 10, 7843-7862.

Cai, Q. Y., Mo, C. H., Wu, Q. T., Katsoyiannis, A., & Zeng, Q. Y. (2008). The status of soil contamination by semivolatile organic chemicals (SVOCs) in China: a review. *Science of the Total Environment*, 389(2-3), 209-224.

Calafat, A. M., Needham, L., Silva, M. & Lambert, G. (2004). Exposure to di-(2-ethylhexyl) phthalate among premature neonates in a neonatal intensive care unit. *Pediatrics*, 113, 429-434.

Campos-Candel, A., Llobat-Estellés, M., & Mauri-Aucejo, A. R. (2007). Desorption of BTEX from activated charcoal using accelerated solvent extraction: evaluation of occupational exposures. *Analytical and bioanalytical chemistry*, *387*(4), 1517-1523.

Carlstedt, F., Jönsson, B., & Bornehag, C. G. (2013). PVC flooring is related to human uptake of phthalates in infants. *Indoor Air*, 23(1), 32-39.

Caserta, D., Mantovani, A., Marci, R., Fazi, A., Ciardo, F., La Rocca, C., Maranghi, F., & Moscarini, M. (2011). Environment and women's reproductive health. *Human reproduction update*, *17*(3), 418-433.

Chen, S. C., & Liao, C. M. (2006). Health risk assessment on human exposed to environmental polycyclic aromatic hydrocarbons pollution sources. *Science of the Total Environment*, 366 (1), 112-123.

Chen, Y., Lv, D., Li, X., & Zhu, T. (2018). PM 2.5-bound phthalates in indoor and outdoor air in Beijing: Seasonal distributions and human exposure via inhalation. Environmental pollution, 241, 369-377.

Civan, M. Y., Elbir, T., Seyfioğlu, R., Kuntasal, Ö. O., Bayram, A., Doğan, G., Yurdakul, S., Andıç, Ö., Müezzinoğlu, A., Sofuoğlu, C. S., Pekey, H., Pekey, B., Bozlaker, A., & Odabaşı, M. (2015). Spatial and temporal variations in atmospheric VOCs, NO2, SO2, and O3 concentrations at a heavily industrialized region in Western Turkey, and assessment of he carcinogenic risk levels of benzene. *Atmospheric Environment*, 13, 102-113.

Cloete, T. E., & Celliers, L. (1999). Removal of Aroclor 1254 by the white rot fungus Coriolus versicolor in the presence of different concentrations of Mn(IV)oxide, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 44, 243-253.

Cwiek-Ludwicka, K. (2015). Bisphenol A (BPA) in food contact materials - new scientific opinion from EFSA regarding public health risk. *Rocz Panstw Zakl Hig*, 66(4), 299-307.

Demeestere, K., Dewulf, J., Witte, B. D. & Langenhove, H. V. (2007). Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A*,1153, 130–144.

Dettmer, K., & Engewald, W. (2003). Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. *Chromatographia,* 57(1), S339-S347.

Elbir, T., Çetin, B., Çetin, E., Bayram, A., & Odabası, M. (2007). Characterization of volatile organic compounds (VOCs) and their sources in the air of Izmir, Turkey. *Environ. Monit. Assess.,* 133, 149-160.

EPA, U. (1999). Compendium Method to-13a, Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Pahs) in Ambient Air Using Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS). *US Environmental Protection Agency Cincinnati, OH, USA*.

EU (European Union) Commission Directive 2004/93/EC of 21 September 2004 Amending Council Directive 76/768/EEC for the Purpose of Adapting Its Annexes II and III to Technical Progress. Official Journal of the European Union. 2004;300:13–14.

EU (European Union) Commission Directive 2007/19/EC of 30 March 2007 Amending Directive 2002/72/EC Relating to Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food and Council Directive 85/572/EEC Laying Down the List of Simulants to Be Used for Testing Migration of Constituents of Plastic Materials and Articles Intended to Come into Contact with Foodstuffs. Official Journal of the European Union. 2007;91:17–36.

EU (European Union) Directive 2005/84/EC of the European Parliament and of the Council 14 December 2005 Amending for the 22nd time Council Directive 76/769/EEC on the Approximation of the Laws, Regulations and Administrative Provisions of the Member States Relating to Restrictions on the Marketing and Use of Certain Dangerous Substances and Preparations (Phthalates in Toys and Childcare Articles) Official Journal of the European Union. 2005;344:40–43.

Fernández-Martínez, G., López-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S.,Prada-Rodríguez, D., & Fernández-Fernández, E. (2001) Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations. *Atmospheric Environment*, 35, 5823–5831.

Fischer, P. H., Hoek, G., van Reeuwijk, H. D. J. B., Briggs, D. J., Lebret, E., Van Wijnen, J. H., & Elliott, P. E. (2000). Traffic-related differences in outdoor and indoor concentrations of particles and volatile organic compounds in Amsterdam. *Atmospheric Environment*, *34*(22), 3713-3722.

Fleisch, A. F., Sheffield, P. E., Chinn, C., Edelstein, B. L., & Landrigan, P. J. (2010). Bisphenol A and related compounds in dental materials. *Pediatrics*, *126*(4), 760-768.

Freitas, M.C., Reis, M.A., Alves, L.C., & Wolterbeek, HTh (1999). Distribution in Portugal of some pollutants in the lichen Parmelia sulcata. *Environmental Pollutant*,106:229 –235.

Fu, P., & Kawamura, K. (2010). Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere. *Environmental Pollution*, *158*(10), 3138-3143.

Garcia, R. S., & Losada, P. P. (2004). Determination of bisphenol A diglycidyl ether and its hydrolysis and chlorohydroxy derivatives by liquid chromatography–mass spectrometry. *J Chromatography A*, 1032, 37–43.

Garcia-Jares, C., Regueiro, J., Barro, R., Dagnac, T., & Llompart, M. (2009). Analysis of industrial contaminants in indoor air. Part 2. Emergent contaminants and pesticides. *Journal of Chromatography A*, *1216* (3), 567-597.

Goodson, A., Summerfield, W., & Cooper, I. (2002). Survey of bisphenol A and bisphenol F in canned foods. *Food Additives & Contaminants*, *19*(8), 796-802.

Graham, P. R. (1973). Phthalate ester plasticizers--why and how they are used. *Environmental health perspectives*, *3*, 3-12.

Guidotti, M., Stella, D., Owczarek, M., De Marco, A., & De Simone, C. (2003). Lichens as polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulators used in atmospheric pollution studies. *Journal of Chromatography A*, *985*(1-2), 185-190.

Guo H., Lee S. C., Chan L. Y., & Li W. M. (2004). Risk Assessment of Exposure to Volatile Organic Compounds in Different İndoor Environments. *Environmental Research*, 94: 57-66.

Guo, Y., Wu, Q., & Kannan, K. (2011). Phthalate metabolites in urine from China, and implications for human exposures. *Environment International*, 37(5), 893-898.

Harrad, S. J., Sewart, A. P., Alcock, R., Boumphrey, R., Burnett, V., Duarte-Davidson, R. & Jones, K. C. (1994). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the British environment: sinks, sources and temporal trends. *Environmental Pollution*, 85(2), 131-146.

Heudorf, U., Mersch-Sundermann, V., & Angerer, J. (2007). Phthalates: toxicology and exposure. *International journal of hygiene and environmental health*, *210*(5), 623-634.

Hoque R. R., Khillare P. S., Agarwal T., Shridhar V., & Balachandran S., 2008. Spatial and Temporal Variation of BTEX in the Urban Atmosphere of Delhi, India. *Science of the Total Environment*, 392 (1): 30-40.

Hsu, N. Y., Lee, C. C., Wang, J. Y., Li, Y. C., Chang, H. W., Chen, C. Y., Bornehag, C. G., Wu, P. C., Sundell, J., & Su, H. J. (2012). Predicted risk of childhood allergy, asthma, and reported symptoms using measured phthalate exposure in dust and urine. *Indoor air*, *22*(3), 186-199.

Janfelt, C., Graesboll, R., & Lauritsen, F. R. (2008). Characterization and optimization of membrane inlets for a miniature ion trap mass spectrometer operating at a high background pressure of humid air. *International Journal of Mass Spectrometry*, *276*(1), 17-23.

Jaward, F. M., Farrar, N. J., Harner, T., Sweetman, A. J., & Jones, K. C. (2004). Passive air sampling of PCBs, PBDEs, and organochlorine pesticides across Europe. *Environmental science & technology*, *38*(1), 34-41.

Jensen, A. A. (1983). Chemical contaminants in human milk. *In Residue reviews* (pp. 1-128). Springer, New York, NY.

Jones, K. C., Grimmer, G., Jacob, J., & Johnston, A. E. (1989). Changes in the polynuclear aromatic hydrocarbon content of wheat grain and pasture grassland over the last century from one site in the UK. *Science of the total environment*, *78*, 117-130.

Kang, J. H., Kondo, F., & Katayama, Y. (2006). Importance of control of enzymatic degradation for determination of bisphenol A from fruits and vegetables. *Analytica chimica acta*, *555*(1), 114-117.

Keçeciler, T. (1999). Androstendionun biyolojik materyalden gaz kromotografisi kütle spektrometrisi ile analizi. Yüksek lisans tezi. Hacettepe Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü.

Kerbachi R., Boughedaoui, M., Bounoua, L., & Keddam, M., 2006. Ambient Air Pollution by Aromatic Hydrocarbons in Algiers. *Atmospheric Environment*, 40: 395-4003.

Khan, F. I., & Ghoshal, A. K. (2000). Removal of volatile organic compounds from polluted air. *Journal of loss prevention in the process industries*, 13(6), 527-545.

Khoder M. J., 2007. Ambient Levels of Volatile Organic Compounds in the Atmosphere of Greater Cairo. *Atmospheric Environment*, 41: 554-566.

Kirmizigul, S., Koz, O., & Boke, N. (2007). Constituents of apolar extracts including essential fatty acids of some Turkish lichens. Chemistry of Natural Compounds, 43(4), 462-464.

Kobrosly, R. W., Parlett, L. E., Stahlhut, R. W., Barrett, E. S., & Swan, S. H. (2012). Socioeconomic factors and phthalate metabolite concentrations among United States women of reproductive age. *Environmental research*, *115*, 11-17.

Koch, H. M., Gonzalez-Reche, L. M., & Angerer, J. (2003). On-line clean-up by multidimensional liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry for high throughput quantification of primary and secondary phthalate metabolites in human urine. *Journal of Chromatography B*, *784*(1), 169-182.

Koo, H. J., & Lee, B. M. (2004). Estimated exposure to phthalates in cosmetics and risk assessment. *J. Toxicol. Environ. Health A*. 67: 1901–1914.

Kottler, B. D., & Alexander, M. (2001). Relationship of properties of polycyclic aromatic hydrocarbons to sequestration in soil. *Environmental pollution*, *113*(3), 293-298.

Kömp, P., & McLachlan, M. S. (1997). Influence of temperature on the plant/air partitioning of semivolatile organic compounds. *Environmental science & technology*, *31*(3), 886-890.

Kuntasal, Ö. O., Karman, D., Wang, D., Tuncel, S. G., & Tuncel, G. (2005). Determination of volatile organic compounds in different microenvironments by multibed adsorption and short-path thermal desorption followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis. *Journal of Chromatography A*, *1099*(1-2), 43-54.

Kuo, H. W., & Ding, W. H. (2004). Trace determination of bisphenol A and phytoestrogens in infant formula powders by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *1027*(1-2), 67-74.

Kurnaz, K. (2012). Biyomonitör Likenlerle İstanbul İli Avrupa Yakası Hava Kalitesinin İzlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Küçükaçıl, G., (2016). Kütahya Bölgesinde Uçucu Organik Bileşiklerin Alansal Dağılımlarının ve Kaynaklarının Pasif Örnekleme Metodu İle Belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Eskişehir Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Lang, V. (1992). Polychlorinated biphenyls in the environment. *J. of Chrom*. 595, 1– 43.

Lazarov, B., Swinnen, R., Spruyt, M., Goelen, E., Stranger, M., Desmet, G., & Wauters, E. (2013). Optimisation steps of an innovative air sampling method for semi volatile organic compounds. *Atmospheric environment*, *79*, 780-786.

Leson, G., & Winer, A. M. (1991). Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emissions. *Journal of the Air & Waste Management Association*, *41*(8), 1045-1054.

Li, J., Zhang, G., Li, X. D., Qi, S. H., Liu, G. Q., & Peng, X. Z. (2006). Source seasonality of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a subtropical city, Guangzhou, South China. *Science of the Total Environment*, *355*(1-3), 145-155.

Liang, R., Zhao, Y., Su, Y., & Qin, W. (2015). Determination of hydroxylated polychlorinated biphenyls by offline solid-phase extraction-liquid chromatography–tandem mass spectrometry using a molecularly imprinted polymer as a sorbent for sample preconcentration. *Talanta*, *144*, 115-121.

Liu, X., Pawliszyn, R., Wang, L., & Pawliszyn, J. (2004). On-site monitoring of biogenic emissions from Eucalyptus dunnii leaves using membrane extraction with sorbent interface combined with a portable gas chromatograph system. *Analyst*, 129(1), 55-62.

Liu, Y. M., Shen, Y. P., Liang, H., Wang, Y., Luo, X. M., Shen, Z. J., Chen, X., & Yuan, W. (2011). A correlative study on Bisphenol A and recurrent spontaneous abortion. *Zhonghua yu fang yi xue za zhi [Chinese journal of preventive medicine]*, *45*(4), 344-349.

Lopez-Cervantes, J., & Paseiro-Losada, P. (2003). Determination of bisphenol A in, and its migration from, PVC stretch film used for food packaging. *Food Additives & Contaminants*, *20*(6), 596-606.

Ma, T. T., Christie, P., Luo, Y. M., & Teng, Y. (2013). Phthalate esters contamination in soil and plants on agricultural land near an electronic waste recycling site. Environmental Geochemistry and Health, 35(4), 465-476.

Martin, A. J. P., & Synge, R. M. (1941). A new form of chromatogram employing two liquid phases: A theory of chromatography. 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. *Biochemical Journal*, *35*(12), 1358.

Matsumoto, A., Kunugita, N., Kitagawa, K., Isse, T., Oyama, T., Foureman, G. L., Morita, M., & Kawamoto, T. (2003). Bisphenol A levels in human urine. *Environmental health perspectives*, *111*(1), 101-104.

Matsumoto, M., Hirata-Koizumi, M., & Ema, M. (2008). Potential adverse effects of phthalic acid esters on human health: a review of recent studies on reproduction. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, *50* (1), 37-49.

Meeker, J. D., & Ferguson, K. K. (2011). Relationship between urinary phthalate and bisphenol A concentrations and serum thyroid measures in US adults and adolescents from the National Health and Nutrition Examination Survey (NHANES) 2007-2008. *Environmental Health Perspectives*, 119(10), 1396.

Melzer, D., Rice, N. E., Lewis, C., Henley, W. E., & Galloway, T. S. (2010). Association of urinary bisphenol a concentration with heart disease: evidence from NHANES 2003/06. *PloS one*, *5*(1), e8673.

Menezes, H. C., Amorim, L. C., & Cardeal, Z. L. (2013). Sampling and analytical methods for determining VOC in air by biomonitoring human exposure. *Critical reviews in environmental science and technology*, *43*(1), 1-39.

Michalowicz, J. (2014). Bisphenol A-sources, toxicity and biotransformation. *Environ Toxicol Pharmacol*, 37(2), 738-758.

Migaszewski, Z. M., Gałuszka, A., & Pasławski, P. (2002). Polynuclear aromatic hydrocarbons, phenols, and trace metals in selected soil profiles and plant bioindicators in the Holy Cross Mountains, South-Central Poland. *Environment International*, *28*(4), 303-313.

Miller, L., Xu, X., Grgicak-Mannion, A., Brook, J., & Wheeler, A. (2012). Multi-season, multiyear concentrations and corelations amongst the BTEX group of VOCs in an urbanized industrial city. Atmospheric Environment, 61, 305-315.

Moreau-Guigon, E., Alliot, F., Gasperi, J., Blanchard, M., Teil, M. J., Mandin, C., & Chevreuil, M. (2016). Seasonal fate and gas/particle partitioning of semi-volatile organic compounds in indoor and outdoor air. Atmospheric environment, 147, 423-433.

Morley, M., & Pawliszyn, J. (2010). Membrane extraction with a sorbent interface and gas chromatography for the characterization of ethylene in humanbreath. *IeeeSens. J.* 10, 167–172.

Morrison, G. C., Weschler, C. J., Bekö, G., Koch, H. M., Salthammer, T., Schripp, T., & Clausen, G. (2016). Role of clothing in both accelerating and impeding dermal absorption of airborne SVOCs. *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, *26*(1), 113.

Mull, B., Horn, W., & Jann, O. (2015). Investigations on the emissions of biocides and PCBs under low volume conditions. *Chemosphere*, *118*, 65-71.

Munguia-Lopez, E. M., Peralta, E., Gonzalez-Leon, A., Vargas-Requena, C., & Soto-Valdez, H. (2002). Migration of bisphenol A (BPA) from epoxy can coatings to jalapeno peppers and an acid food simulant. *Journal of agricultural and food chemistry*, *50*(25), 7299-7302.

Naegeli, H., & Geacintov, N. E., (2005). Carcinogenic Effects Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. Mechanisms of Repair of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon-Induced DNA Damage. (pp. 211–258), Ed: A. Luch. Imperial College Pres. USA.

Naeth, M. A., & Wilkinson, S. R. (2008). Lichens as biomonitors of air quality around a diamond mine, Northwest Territories, Canada. *Journal of Environmental Quality*, 37(5), 1675-1684.

Nascimbene, J., Tretiach, M., Corana, F., Schiavo, F. L., Kodnik, D., Dainese, M., & Mannucci, B. (2014). Patterns of traffic polycyclic aromatic hydrocarbon pollution in mountain areas can be revealed by lichen biomonitoring: A case study in the Dolomites (Eastern Italian Alps). *Science of the Total Environment*, *475*, 90-96.

Ohura T., Amagaı T., Shen X., LI S., Zhang P., & Zhu L., 2009. Comparative Study on Indoor Air Quality in Japan and China: Characteristics of Residential Indoor and Outdoor VOCs. *Atmospheric Environment*, 43 (40): 6352-6359.

Olson, D. A., Hammond, D. A., Seila, R. L., Burke, J. M., & Norris, G. A. (2009). Spatial gradients and source apportionment of volatile organic compounds near roadways. *Atmospheric Environment*, 43, 5647-5653.

O'neill, H. J., Gordon, S. M., O'neill, M. H., Gibbons, R. D., & Szidon, J. P. (1988). A computerized classification technique for screening for the presence of breath biomarkers in lung cancer. *Clinical chemistry*, 34(8), 1613-1618.

Parra, M. A., González, L., Elustondo, D., Garrigó, J., Bermejo, R., & Santamaría, J. M.(2006). Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain. *Science of the Total Environment.* 370, 157-167.

Paterson, S., Mackay, D., & Gladman, A. (1991). A fugacity model of chemical uptake by plants from soil and air. *Chemosphere*, *23*(4), 539-565.

Pekey, B., & Yılmaz, H. (2011). The use of passive sampling to monitor spatial trends of volatile organic compounds (VOCs) at an industrial city of Turkey. *Microchemical Journal*, 97, 213-219.

Pekey, H., Pekey, B., Arslanbas, D., Bozkurt, Z., Dogan, G., & Tuncel, G. (2015). Source Identification of Volatile Organic Compounds and Particulate Matters in an Urban and Industrial Areas of Turkey. *Ekoloji Dergisi*, *24*(94).

Petrovic, M., & Barceló, D. (2013). Liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405: 5857–5858.

Phillips, M., Gleeson, K., Hughes, J. M. B., Greenberg, J., Cataneo, R. N., Baker, L., & McVay, W. P. (1999). Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study. The Lancet, 353(9168), 1930-1933.

Pinto, D. M., Blande, J. D., Souza, S. R., Nerg, A. M., & Holopainen, J. K. (2010). Plant volatile organic compounds (VOCs) in ozone (O 3) polluted atmospheres: the ecological effects. *Journal of Chemical Ecology*, 36(1), 22-34.

Platt, K. L., Pfeiffer, E., Petrovic, P., Friesel, H., Beermann, D., Hecker, E., & Oesch, F. (1990). Comparative tumorigenicity of picene and dibenz [a, h] anthracene in the mouse. *Carcinogenesis*, *11*(10), 1721-1726.

Preuss, R., Koch, H. M., & Angerer, J. (2005). Biological monitoring of the five major metabolites of di-(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP) in human urine using column-switching liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, *816*(1-2), 269-280.

Ras, M. R., Marcé, R. M., & Borrull, F. (2010). Volatile organic compounds in air at urban and industrial areas in the Tarragona region by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. *Environmental Monitoring and Assessment*, *161*(1-4), 389-402.

Ras, M. R., Marcé, R. M., & Borrull, F. (2009). Characterization of ozone precursor volatile organic compounds in urban atmospheres and around the petrochemical industry in the Tarragona region. *Science of the Total Environment*, 407, 4312- 4319.

Ribes, A., Carrera, G., Gallego, E., Roca, X., Berenguer, M. J., & Guardino, X. (2007). Development and validation of a method for air-quality and nuisance odors monitoring of volatile organic compounds using multi-sorbent adsorption and gas chromatography/mass spectrometry thermal desorption system. *Journal of Chromatography A*, *1140*(1-2), 44-55.

Roberts, J. W., Wallace, L. A., Camann, D. E., Dickey, P., Gilbert, S. G., Lewis, R. G., & Takaro, T. K. (2009). Monitoring and reducing exposure of infants to pollutants in house dust. In *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Vol 201* (pp. 1-39). Springer, Boston, MA.

Rogan, W. J., Gladen, B. C., McKinney, J. D., Carreras, N., Hardy, P., Thullen, J., Tingelstad, J., & Tully, M. (1986). Polychlorinated biphenyls (PCBs) and dichlorodiphenyl dichloroethene (DDE) in human milk: effects of maternal factors and previous lactation. *American journal of public health*, *76*(2), 172-177.

Roukos, J., Riffault, V., Locoge, N., & Plaisance, H. (2009). VOC in an urban and industrial harbor on the French North Sea coast during two contrasted meteorological situations. *Environmental Pollution*, 157, 3001-3009.

Rudel, R. A., & Perovich, L. J. (2009). Endocrine disrupting chemicals in indoor and outdoor air. *Atmospheric Environment*, 43(1), 170-181.

Rudel, R. A., Dodson, R. E., Perovich, L. J., Morello-Frosch, R., Camann, D. E., Zuniga, M. M., Yau, A. Y., Just, A.C. & Brody, J. G. (2010). Semivolatile endocrine-disrupting compounds in paired indoor and outdoor air in two northern California communities. Environmental science & technology, 44(17), 6583-6590.

Safe, S. H. (1994). Polychlorinated biphenyl. *Crit Rev. Toxicol*. 24, 87–149.

Schmidt, K., & Podmore, I. D. (2015). Solid phase microextraction (SPME) method development in analysis of volatile organic compounds (VOCS) as potential biomarkers of cancer. *Journal of Molecular Biomarker & Diagnosis*, 6 (6).

Schrlau, J. E., Geiser, L., Hageman, K. J., Landers, D. H., & Simonich, S. M. (2011). Comparison of lichen, conifer needles, passive air sampling devices, and snowpack as passive sampling media to measure semi-volatile organic compounds in remote atmospheres. *Environmental science & technology*, *45*(24), 10354-10361.

Segal, A., Górecki, T., Mussche, P., Lips, J., & Pawliszyn, J. (2000). Development of membrane extraction with a sorbent interface–micro gas chromatography system for field analysis. *Journal of Chromatography A*, *873*(1), 13-27.

Seven, Ü. (2006). Gıda Örneklerinde Aromatik Aminlerin Gaz Kromatografisi Kütle Spektrometresi (GC-MS) İle Tayinlerinde Katı Faz Ekstraksiyonu Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Shi, J., Deng, H. , Bai, Z., Kong, S. , Wang , X. , Hao, J. , Han, X., & Ninga, P. (2015). Emission and profile characteristic of volatile organic compounds emitted from coke production, iron smelt, heating station and power plant in Liaoning Province. China. *Science of the total Environment*, 515-516, 101-108.

Shukla, V., & Upreti, D. K. (2009). Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) accumulation in lichen, Phaeophyscia hispidula of DehraDun City, Garhwal Himalayas. *Environmental monitoring and assessment*, *149*(1-4), 1-7.

Simcik, M. F., Franz, T. P., Zhang, H., & Eisenreich, S.J., 1998. Gasparticle partitioning of PCBs and PAHs in the Chicago urban and adjacent coastal atmosphere: states of equilibrium. *Environmental Science and Technology*, 32, 251-257.

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 704).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 714).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 713).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 715).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 498).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 500).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 729).

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Enstrümantal analiz ilkeleri. Kılıç, E., Köseoğlu, F., & Yılmaz, H. (Çev.). Bilim Yayıncılık. (Beşinci Baskı., s. 732).

Sloof, J. E. (1993) Environmental lichenology biomonitoring trace element air pollution, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, The Netherlands.

Srivastava A., Joseph A. E., & Devotta S., 2006. Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Mumbai—India. *Atmospheric Environment*, 40 (2006): 892-903

Staples, C. A., Peterson, D. R., Parkerton, T. F., & Adams, W. J. (1997). The Environmental Fate of Phthalate Esters: a Literature Review. *Chemosphere*, 35(4), 667-749.

Sun, C., Leong, L. P., Barlow, P. J., Chan, S. H., & Bloodworth, B. C. (2006). Single laboratory validation of a method for the determination of bisphenol A, bisphenol A diglycidyl ether and its derivatives in canned foods by reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, *1129*(1), 145-148.

Teil, M. J., Blanchard, M., & Chevreuil, M. (2006). Atmospheric fate of phthalate esters in an urban area (Paris-France). Science of the Total Environment, 354(2-3), 212-223.

Thuren, A., & Larsson, P. (1990). Phthalate esters in the Swedish atmosphere. Environmental Science & Technology, 24(4), 554-559.

Tokat, Z. G. (2004). Ankara Bölgesi Likenlerinin Antimikrobiyal Aktiviteleri Yüksek Lisans Tezi. Ankara Üniversitesi. Ankara. Türkiye.

Toyo'oka, T., & Oshige, Y. (2000). Determination of alkylphenols in mineral water contained in PET bottles by liquid chromatography with coulometric detection. *Analytical Sciences*, *16*(10), 1071-1076.

Tsai, W. T. (2006). Human health risk on environmental exposure to Bisphenol-A: a review. *Journal of Environmental Science and Health Part C*, *24*(2), 225-255.

Upreti, D. K., & Patel, D. K. (2012). Rinodina sophodes (Ach.) Massal.: a bioaccumulator of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in Kanpur City, India. *Environmental monitoring and assessment*, *184*(1), 229-238.

US Department of Health and Human Services. (1995). Agency for toxic substances and disease registry. *Toxicological Profile for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs),(update) PB/95/264370. Atlanta: US Department of Health and Human Services*.

Van den Berg, M., Birnbaum, L., Bosveld, A. T., Brunström, B., Cook, P., Feeley, M., Giesy, J. P., Hanberg, A., Hasegawa, R., Kennedy, S. W., Kubiak, T., Larsen, J. C., Van Leeuwen, F. X., Liem, A. K., Nolt, C., Peterson, R. E., Poellinger, L., Safe, S., Schrenk, D., Tillitt, D., Tysklind, M., Younes, M., Waern, F., & Zacharewski, T. (1998). Toxic equivalency factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for humans and wildlife. *Environmental health perspectives*, *106*(12), 775-792.

Van der Wat, L., & Forbes, P. B. (2015). Lichens as biomonitors for organic air pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *64*, 165-172.

Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., & Welshons, W. V. (2007). Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive toxicology*, *24*(2), 139-177.

Varelis, P., & Balafas, D. (2000). Preparation of 4, 4′-(1-[2H6] methylethylidene) bis-[2, 3, 5, 6-2H4] phenol and its application to the measurement of bisphenol A in beverages by stable isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, *883*(1-2), 163-170.

Wadden, R. A. & Scheff, P. A. (1983). Indoor Air Pollution: Characterization, Prediction, Control. Wiley, NewYork, NY.

Wang, G., Kawamura, K., Zhao, X., Li, Q., Dai, Z., & Niu, H. (2007). Identification, abundance and seasonal variation of anthropogenic organic aerosols from a mega-city in China. Atmospheric Environment, 41(2), 407-416.

Wang, X. K., Guo, W. L., Meng, P. R., & Gan, J. A. (2002). Analysis of phthalate esters in air, soil and plants in plastic film greenhouse. Chinese Chemical Letters, 13(6), 557-560.

Wang, P., Wang, S. L., & Fan, C. Q. (2008). Atmospheric distribution of particulate-and gas-phase phthalic esters (PAEs) in a Metropolitan City, Nanjing, East China. Chemosphere, 72(10), 1567-1572.

Wang Y., Ren, X., Ji, D., Zhang, J., Sun, J., & Wu, F. (2012). Characterization of Volatile Organic Compounds in the Urban Area of Beijingfrom 2000 to 2007. *Journal of Environmental Sciences,* 24, 1, 95-101.

Welsch-Pausch, K., McLachlan, M. S., & Umlauf, G. (1995). Determination of the principal pathways of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans to Lolium multiflorum (Welsh Ray Grass). *Environmental science & technology*, *29*(4), 1090-1098.

Weschler, C. J., & Nazaroff, W. W. (2012). SVOC exposure indoors: fresh look at dermal pathways. *Indoor air*, 22(5), 356-377.

Weschler, C. J., Bekö, G., Koch, H. M., Salthammer, T., Schripp, T., Toftum, J., & Clausen, G. (2015). Transdermal uptake of diethyl phthalate and di (n-butyl) phthalate directly from air: experimental verification. *Environmental health perspectives*, *123*(10), 928.

Weschler, C. J., Salthammer, T., & Fromme, H. (2008). Partitioning of phthalates among the gas phase, airborne particles and settled dust in indoor environments. *Atmospheric Environment*, *42*(7), 1449-1460.

Wolstenholme, J. T., Rissman, E. F., & Connelly, J. J. (2011). The role of Bisphenol A in shaping the brain, epigenome and behavior. *Hormones and behavior*, *59*(3), 296-305.

Woolfenden, E. (2010). Sorbent-based sampling methods for volatile and semi-volatile organic compounds in air: Part 1: Sorbent-based air monitoring options. *Journal of Chromatography A*, 1217(16), 2674-2684.

Xie, Z., Selzer, J., Ebinghaus, R., Caba, A., & Ruck, W. (2006). Development and validation of a method for the determination of trace alkylphenols and phthalates in the atmosphere. *Analytica chimica acta*, 565(2), 198-207.

Xie, Z., Ebinghaus, R., Temme, C., Lohmann, R., Caba, A., & Ruck, W. (2007). Occurrence and Air-Sea Exchange of Phthalates in the Arctic. *Environmental Science & Technology*, 41(13), 4555-4560.

Xu, Y., & Zhang, J. (2011). Understanding SVOCs. *ASHRAE Journal*, 53(12):121-125.

Yavuz, M. (2010) Gölcük Tabiat Parkı Liken Florası Ve Isparta Hava Kirlilliğinin Likenlerle Derecelendirilmesi. Doktora tezi. Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Giresun'da doğdum. Lise öğrenimimi Halil Gürel Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 2004-2008 yılları arasında Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde öğrenim gördüm. 2015 senesinde Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Analitik Kimya Ana Bilim Dalında yüksek lisans eğitimime başladım. 2011-2013 tarihleri arasında Trakya Üniversitesi, Tıp Fakültesi Hastanesi, Merkez Laboratuvarı, Medikal Biyokimya; 2013-2016 tarihleri arasında Trakya Üniversitesi Teknoloji Araştırma Geliştirme Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde görev aldım. 2016 yılından bu yana Trakya Üniversitesi, Tıp Fakültesi Hastanesi, Merkez Laboratuvarı, Mikrobiyoloji Laboratuvarı'nda çalışmaktayım.